

Е.В.Лобко, Н.В.Козак, С.Б.Мешкова, П.Г.Дога, В.Н.Кокозей, Э.Н.Чигорин, В.В.Клепко
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСОМ
 $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ *

Исследованы люминесцентные свойства шитых полиуретанов с иммобилизованным *in situ* гетерополиядерным комплексом $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2L — продукт конденсации салицилового альдегида и моноэтаноламина). Показано увеличение интенсивности люминесценции комплекса, иммобилизованного в полиуретановой матрице и смещение области люминесценции из красной (740 нм для исходного комплекса) в голубую (445 нм для комплекса в полиуретановой матрице). Установлено улучшение прочностных характеристик полиуретановых сеток, модифицированных таким гетерополиядерным комплексом.

ВВЕДЕНИЕ. Комплексные соединения металлов являются активными модификаторами полимеров, которые широко используются в последнее время [1—4]. При реакционном формировании полимеров в присутствии координационных соединений металлов меняется характер структурирования системы вследствие процессов комплексообразования между функциональными группами полимера и центральным атомом [1, 2]. Применяя гетерополиядерные координационные соединения металлов для модификации полимеров, в частности полиуретанов, можно воздействовать на структурирование систем и улучшить ряд свойств таких полимерных материалов благодаря комплексному действию атомов металлов различной электронной конфигурации и влиянию природы лигандов [5, 6]. Модифицирование полиуретанов металлосодержащими низкомолекулярными соединениями, способными к люминесценции, дает возможность получать оптически активные эластичные, механически устойчивые материалы [6, 7].

В данной работе исследовано влияние иммобилизации гетерополиядерного комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ в матрице сетчатого полиуретана на люминесцентные и механические свойства металлосодержащих систем, а также на характер их термоокислительной деструкции и подвижность нитроксильного парамагнитного зонда, по сравнению с немодифицированным полиуретаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Реакцию формирования сетчатых полиуретанов (СПУ) осуществляли через стадию форполимера — макродиизоцианата (МДИ) на основе полипропиленгликоля (ППГ) ($M = 1000$) и толуилендиизоцианата (ТДИ) (смесь 2,4-/2,6-изомеров = 80/20), взятых в соотношении 1:2. Вакуумную сушку ППГ проводили при 120 °С на протяжении 3 ч. МДИ синтезировали при 90 °С в течение 1.5 ч.

ПУ шивали триметилпропаном (ТМП) (рис. 1). ТМП сушили вакуумированием при температуре 40—42 °С. Растворяли ТМП в МДИ на масляной бане при 63—64 °С в течение 20 мин. Соотношение МДИ:ТМП = 3:2.

Реакционную смесь отливали в тефлоновую форму, заполненную осушенным аргоном. Затем реакционную смесь в форме вакуумировали в течение 3 ч при температуре 40 °С. Далее выдерживали при атмосферном давлении и температуре 40 °С в течение примерно 80 ч. Остатки растворителя удаляли вакуумированием пленок до постоянной массы.

В качестве модификатора использовали комплекс $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), введенный в полиуретановую матрицу в количестве 0.5 и 1 % мас. (СПУ — 0.5 Co_4Fe_2 и СПУ — 1 Co_4Fe_2 соответственно). Модификаторы в СПУ вводили на стадии шивания в виде раствора в дихлорометане (CH_2Cl_2) (~5 мл). При перегонке CH_2Cl_2 отбирали фракцию с температурой кипения 40 °С.

* Работа выполнена при частичной поддержке ГФФИ Украины (проект Ф54.3/005).

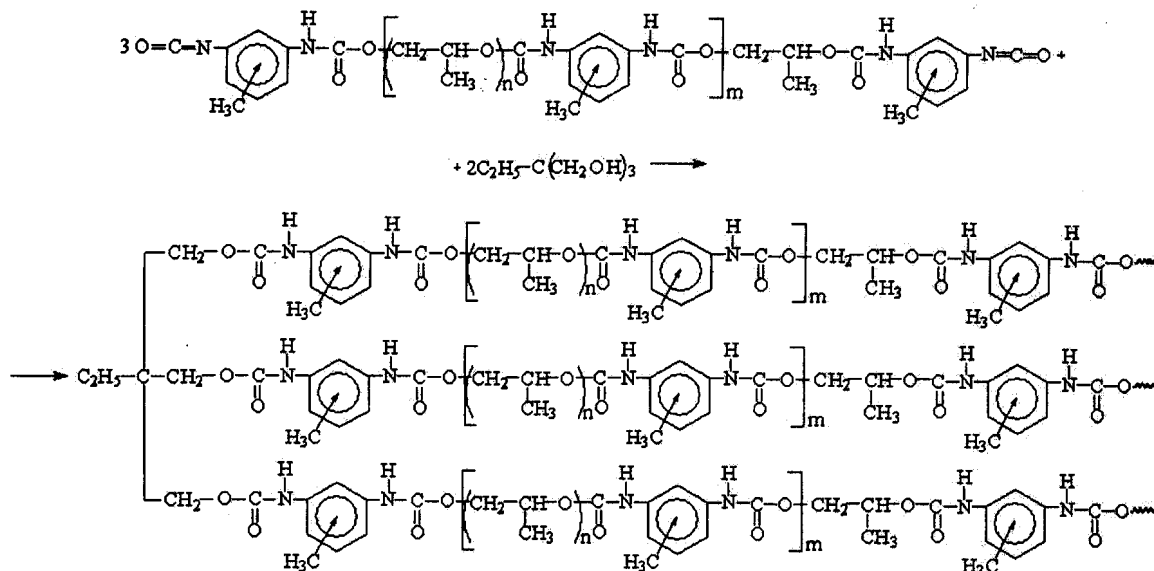


Рис. 1. Сшивание макродиизоцианата (МДИ) триметилпропаном (ТМП) с образованием полиуретановой сетки.

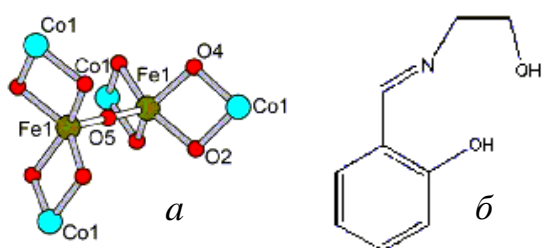


Рис. 2. Шарово-стержневое строение ядра комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_3] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), структурная формула хелатирующего лиганда H_2L (б).

Спектры люминесценции получали с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL 3-22, в котором источником возбуждения являлась ксеноновая лампа. Регистрацию спектров люминесценции твердого комплекса и металлосодержащих полиуретановых пленок осуществляли в диапазоне 375—800 нм.

Механические свойства исследовали согласно [8] на разрывной машине Р-50 с использованием гири 50 кг (нагрузка 0.5 кН). Скорость растяжения составляла 10 мм/мин.

Динамический ТГА-анализ выполняли с применением дериватографа Derivatograph Q-1500D system Paulik–Paulik–Erdey в интервале температур от 293 до 973 К в атмосфере воздуха при одновременном удалении газообразных продуктов деструкции. Скорость нагрева — 10 град/

мин. Начальная масса образцов — 50 мг. Образцы предварительно измельчали в условиях, минимизирующих механодеструкцию полимера. Температурные интервалы стадий разложения оценивали по дифференциальным кривым потери массы (ДТГ), учитывая тот факт, что площадь пика кривой ДТГ пропорциональна потере массы на соответствующей стадии, а степень разделения стадий на кривых ДТГ существенно превышает возможности интегральных кривых потери массы (ТГ) [9]. Тепловой эффект различных стадий разложения СПУ определяли по кривым ДТА.

Для оценки влияния модификаторов на молекулярную динамику и структуру СПУ исследовали вращательную подвижность нитроксильного парамагнитного зонда (ПМЗ) в полимере методом ЭПР. В качестве ПМЗ был использован стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил). Введение ТЕМПО в СПУ проводили путем его диффузии в полимерную матрицу из насыщенных паров при 40 °С в течение 2 ч. После этого образцы выдерживали при комнатной температуре в течение суток.

Спектры ЭПР записывали в термостатируемом резонаторе трехсантиметрового радиоспектрометра РЕ-1306. Калибровку проводили с использованием Mn^{2+} в матрице MgO ($g = 2.0015$).

Время корреляции вращения ТЕМПО рассчитывали по формуле [10]:

$$\tau = 6.65 \Delta H_{+1} (\sqrt{I_{+1}/I_{-1}} - 1) \cdot 10^{-10} \text{ с},$$

где ΔH_{+1} — ширина компоненты спектра ЭПР ТЕМПО в слабом поле; I_{+1}, I_{-1} — интенсивности компонент спектра в слабом и сильном полях соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 3 представлены спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции кристаллического гетерополиядерного комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, его раствора в ДМФА и пленок СПУ с различным содержанием комплекса.

В табл. 1 представлены основные характеристики люминесценции кристаллического комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, его раствора в ДМФА и в матрице СПУ.

Как видно из приведенных спектров, для исходного комплекса люминесценция наблюдается в красной области спектра при 740 нм. Сток-

сов сдвиг, являющийся важной характеристикой оптических свойств полупроводников [11], то есть смещение полос люминесценции относительно спектра возбуждения для твердого комплекса, составляет 377 нм (рис. 3,а). Все исследованные системы при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны 358—365 нм характеризуются достаточно интенсивной люминесценцией в голубой (коротковолновой) области видимого спектра при 445 нм. Малоинтенсивная полоса люминесценции присутствует также в длинноволновой видимой области спектра при 611 нм. В отличие от исходного комплекса Стоксов сдвиг для систем с участием растворителя или полимерной матрицы составляет до 80 нм.

Из полученных результатов (рис. 3, табл. 1) видно, что интенсивность люминесценции гетерополиядерного комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в твердом состоянии (рис. 3,а)

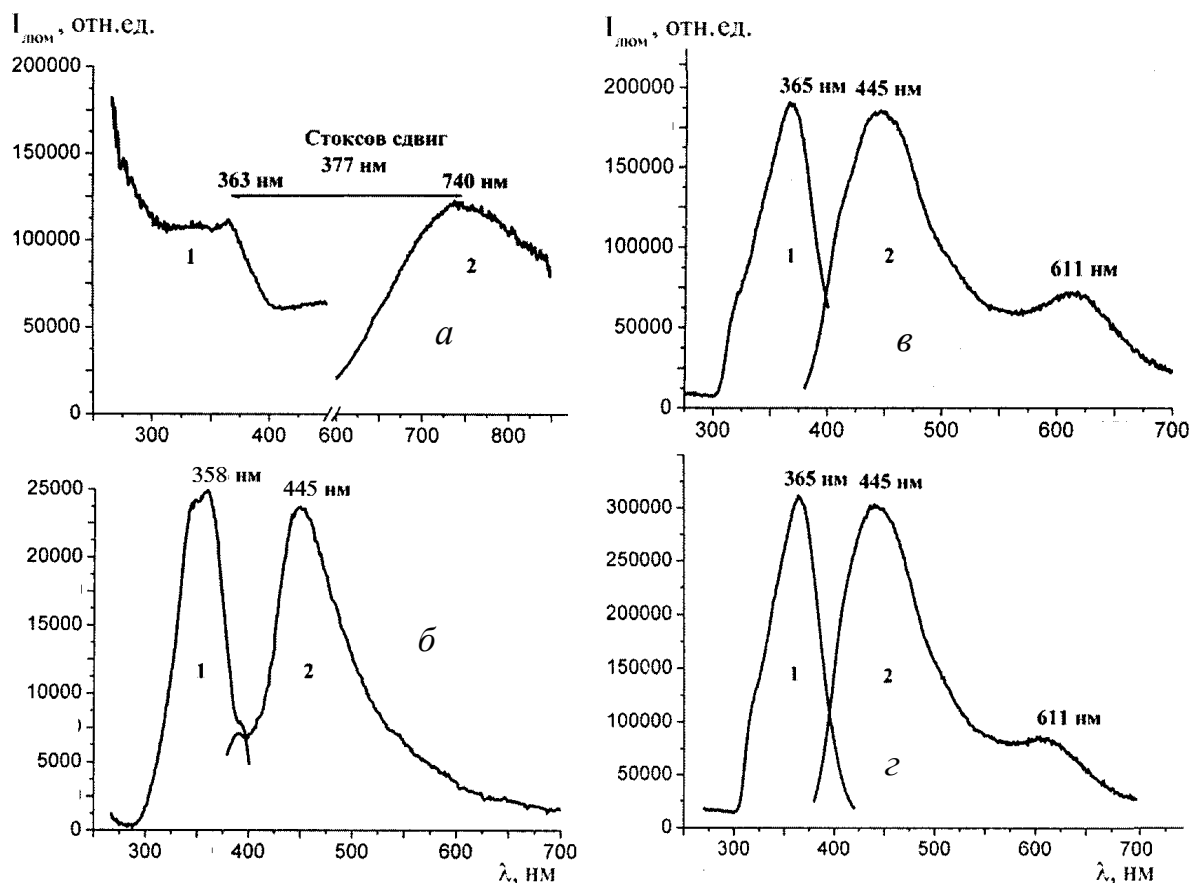


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (1) и спектры люминесценции (2) кристаллического комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8] \cdot 4\text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), его раствора в ДМФА (б), СПУ-0.5 Co_4Fe_2 (в) и СПУ-1 Co_4Fe_2 (г).

Т а б л и ц а 1

Люминесцентные характеристики комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{DMFA}\cdot \text{H}_2\text{O}$ в различном состоянии

Система	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$	$I_{\text{люм}} \cdot 10^3$, отн.ед.	Щель
	нм			
$[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{DMFA}\cdot \text{H}_2\text{O}$	365	740	115	12–12
$[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{DMFA}\cdot \text{H}_2\text{O}$ в ДМФА	358	445	25	7–7
СПУ–0.5 Co_4Fe_2	365	445	177	3–3
СПУ–1 Co_4Fe_2	365	445	300	3–3

Т а б л и ц а 2

Механические характеристики СПУ, модифицированных исследованным комплексом

Система	σ , МПа	ϵ_p , %	E , МПа
СПУ-0	4.9	243	0.34
СПУ–0.5 Co_4Fe_2	5.4	226	0.21
СПУ–1 Co_4Fe_2	6.8	207	0.24

меньше, чем его раствора в ДМФА и значительно меньше, чем в СПУ-матрице. Согласно литературным данным [12, 13], такое усиление интенсивности люминесценции в растворе и полимерной матрице можно связать со следующими факторами: уменьшение взаимного экранирования молекул комплекса для возбуждающего излучения, дополнительное внешнесферное координирование ионов металлов вследствие комплексообразования с донорными атомами полимера и передача фотовозбуждения от полимера на центры люминесценции. Учитывая большие изменения значения Стоксова сдвига, можно считать комплексообразование преобладающей причиной, которая вызывает усиление интенсивности люминесценции и ее спектрального смещения.

При увеличении содержания гетерополиядерного комплекса в СПУ интенсивность люминесценции пленки возрастает. В частности, при увеличении содержания комплекса от 0.5 до 1 % мас. интенсивность люминесценции СПУ при 445 нм растет на 123 отн.ед.

Модификация полиуретана комплексом $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{DMFA}\cdot \text{H}_2\text{O}$, помимо приобретения люминесцентных свойств, приводит к заметному изменению его механических характери-

стик. В табл. 2 приведены значения механических показателей для СПУ, модифицированных исследованным комплексом, введенным в разных количествах. Из таблицы видно, что прочность на разрыв (σ) СПУ–1 Co_4Fe_2 выше на 1.9 МПа, чем для СПУ-0. Модуль Юнга (E) для СПУ–1 Co_4Fe_2 в 1.4 раза меньше, чем для СПУ-0. При этом удлинение при разрыве (ϵ_p) для СПУ–1 Co_4Fe_2 на 36 % меньше, чем для СПУ-0, что обусловлено увеличением жесткости системы, ко-

торую придают ей ионы железа в комплексе $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{DMFA}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

При увеличении концентрации $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{DMFA}\cdot \text{H}_2\text{O}$ в СПУ от 0.5 до 1 % мас. σ повышается на 0.8 МПа, модуль Юнга — на 0.036 МПа, однако ϵ_p при этом уменьшается на 19 %. Последнее свидетельствует о росте жесткости системы с увеличением количества модификатора.

На возрастание жесткости СПУ при введении гетерополиядерного модификатора указывает также анализ вращения нитроксильного парамагнитного зонда в матрице СПУ. Время корреляции вращения ПМЗ ТЕМПО в СПУ, модифицированных исследованным комплексом, приведено ниже:

Система	СПУ-0	СПУ–0.5 Co_4Fe_2	СПУ–1 Co_4Fe_2
$\tau \cdot 10^{-10}$, с	45	64	66

Увеличение времени корреляции для вращательной диффузии ТЕМПО в модифицированных СПУ, по сравнению с немодифицированным указывает на уменьшение подвижности полимерного окружения зонда, как следствие более плотной упаковки СПУ в присутствии модификатора. При этом наибольшее уплотнение системы происходит для СПУ, модифицированных 1 % мас. гетерополиядерного комплекса $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{L})_8]\cdot 4\text{DMFA}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Влияние модифицирования на характер термоокислительной деструкции СПУ заключается в незначительном изменении характерных температур стадий разложения и величины потерь массы на различных стадиях (табл. 3). Наибольшим отличием кривых ТГА модифицированных СПУ есть присутствие коксового остатка, появление которого можно связать с образованием оксидов металлов.

Т а б л и ц а 3

Термические характеристики СПУ, модифицированных исследованным комплексом

Система	II стадия				III стадия			
	Потеря массы, %	$T_{п} - T_{к}$	$T_{макс}$	ΔT	Потеря массы, %	$T_{п} - T_{к}$	$T_{макс}$	ΔT
°C		°C						
СПУ-0	34	205–320	275	115	77	250–385	355	135
СПУ-0.5Co ₄ Fe ₂	21	185–340	285	155	62	250–390	350	140
СПУ-1Co ₄ Fe ₂	39	195–310	280	115	59	250–385	345	135

Из приведенных в табл. 3 величин температуры начала и конца интенсивных стадий разложения, потери массы на момент достижения максимальной скорости разложения на стадии и соответствующей ей температуры видно, что термоокислительная деструкция как СПУ-0, так и модифицированных СПУ является многостадийным процессом.

Эндотермическая стадия потери массы (0.6—1 %) в интервале температур 30—100 °C может быть вызвана удалением молекул растворителя. Вторую стадию средней скорости потери массы СПУ, в области температур 185—340 °C, принято считать обусловленной разложением уретановых связей. Третья стадия быстрой потери массы в температурном интервале 250—400 °C, которая сопровождается интенсивным тепловыделением, характерна для окислительной деструкции карбамидных связей и окисления продуктов деструкции СПУ. Процессы, происходящие в интервале температур 400—600 °C (высокотемпературная стадия), чаще всего связывают с выгоранием углеродного каркаса.

Модифицирование СПУ исследуемым полигетероядерным комплексом ведет к снижению температуры начала II стадии разложения при одновременном росте температуры максимальной скорости разложения на этой стадии. На III стадии термоокислительной деструкции наблюдается уменьшение потери массы и понижение температуры максимальной скорости разложения на 5 °C. Следует отметить, что при разложении СПУ-0 коксовый остаток отсутствует, а при модификации комплексом [Co₄Fe₂O(L)₈]·4ДМФА·Н₂O в количестве 0.5 и 1 % коксовый остаток составляет 2.3 и 4 % соответственно, что связано с разложением исследованного комплекса.

ВЫВОДЫ. Таким образом, введение *in situ* гетерополядерного комплекса [Co₄Fe₂O(L)₈]·4ДМФА·Н₂O в сетчатые полиуретаны приводит к приобретению модифицированными полиуретанами люминесцентных свойств. При этом наблюдается рост интенсивности люминесценции комплекса и смещение области люминесценции от красной (740 нм) к голубой (445 нм). Выявлено повышение прочностных характеристик сетчатых полиуретанов, модифицированных исследованным комплексом, и заметный рост жесткости системы с увеличением количества модификатора. Незначительное влияние модифицирования на характер термоокислительной деструкции СПУ свидетельствует о том, что исследованный комплекс не является катализатором термического разложения полимера.

РЕЗЮМЕ. Досліджено люмінесцентні властивості зшитих поліуретанів з іммобілізованим *in situ* гетерополядерним комплексом [Co₄Fe₂O(L)₈]·4ДМФА·Н₂O (Н₂L — продукт конденсації саліцилового альдегіду і моноетаноламіну). Показано збільшення інтенсивності люмінесценції комплексу, іммобілізованого в поліуретановій матриці та зміщення області люмінесценції від червоної (740 нм для вихідного комплексу) в блакитну (445 нм для комплексу в поліуретановій матриці). Встановлено покращення міцнісних характеристик поліуретанових сіток, модифікованих таким гетерополядерним комплексом.

SUMMARY. The luminescence properties of cross-linked polyurethanes with immobilized *in situ* polyheteronuclear complex [Co₄Fe₂O(L)₈]·4DMF·H₂O was investigated. It was shown, that luminescence intensity of the complex immobilized in polyurethane matrix increases. The influence of polyurethane matrix results in luminescence shift from the red region (740 nm for solid complex)

to blue region (445 nm for modified polyurethane matrix). The improvement of mechanical properties of modified polyurethanes was established.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nizelskii Yu., Kozak N.* // J. Macromol. Sci.-2006. -Pt B. -**46**, № 1. -P. 97—110.
2. *Kozak N., Nizelskii Y., Mnikh N. et al.* // Macromol. Symp. -2006. -**243**, № 1. -P. 243—262.
3. *Jayakumar R., Nanjundan S., Prabaharan M.* // Reactive & Functional Polymers. -2006. -**6**, № 3. -P. 299—314.
4. *Moroì G.* // Macromol. Symp. -2009. -**279**, № 1. -P. 29—40.
5. *Низельський Ю.Н., Козак Н.В., Кленко В.В. и др.* // Физ. конденс. высокомолекуляр. систем. -2007. -Вып. 12. -С. 48—57.
6. *Лобко Е.В., Козак Н.В., Мешкова С.Б. и др.* // Полимер. журн. -2010. -№ 5. -С. 410—415.
7. *Лобко Е.В., Козак Н.В., Мешкова С.Б. и др.* // Физикохимия полимеров: синтез, свойства, применение. -2011. -Вып. 17. -С. 57—62.
8. *ГОСТ 14236-81.* Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. -М.: Гос. ком. по стандартам, 1981.
9. *Омельченко С.И.* Новые методы получения и исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1978.
10. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
11. *Барашков Н.Н., Гундер О.А.* Флуоресцирующие полимеры. -М.: Химия, 1987.
12. *Kozak N., Lobko E.* // Polyurethanes. -Croatia: In-Tech, 2012. -Ch. 4. -P. 51—78.
13. *Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В.* Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. -Киев: Наук. думка, 1989.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 04.04.2014