

УДК 547:667.289

Л.Ф.Косянчук, М.С.Стратилат, Н.В.Козак, Т.Т.Годосийчук

ВЛИЯНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ФЕНОЛЕНОВОГО РЯДА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

Изучено влияние красителей феноленового ряда на кинетику формирования полиуретановых матриц, отличающихся природой, молекулярной массой и функциональностью олигоэфирного блока. Показано, что присутствие красителей незначительно сказывается на реакции уретанообразования. Вместе с тем наблюдаемые изменения обусловлены природой олигоэфирной составляющей полиуретана, функциональностью используемых красителей и стерическими эффектами в системе.

ВВЕДЕНИЕ. Применение различных полимеров в качестве матриц [1–4] для активных сред в твердотельных лазерных элементах обусловлено рядом их преимуществ по сравнению с жидкими аналогами [5]. При использовании полиуретана (ПУ) как матрицы, в которую были введены красители на стадии ее формирования, нами было показано ее значительное превосходство по фотостойкости, эффективности и ресурсу работы перед другими наиболее употребляемыми для этих целей полимерными материалами, в частности, полиметилметакрилатом [6] и полиуретанакрилатом [7]. С другой стороны, весьма важным представляется влияние красителя на процесс формирования, свойства и стабильность полимерных матриц. В настоящее время детально изучено влияние различных красителей на процесс формирования полиметилметакрилата и его производных. Так, в работах [8–11] показано, что присутствие в реакционной смеси жирорастворимых азокрасителей (темно-красный, красный-Ж, оранжевый, желтый-Ж) не приводит к появлению индукционных периодов, но скорость полимеризации метилметакрилата (ММА) снижается, то есть азокрасители являются слабыми ингибиторами процесса [12].

Наличие активных функциональных групп в структуре многих лазерных красителей (ксантонового, кумаринового, оксазинового рядов) придает специфический характер реакции полимеризации при иницировании пероксидными соединениями мономерной смеси ММА с этими красителями. Пероксидные инициаторы вызывают окислительные процессы, которые приводят к модификации красителя и его обесцвечиванию в процессе полимеризации. В работе [13]

показано, что введение в полимеризационную смесь даже незначительного количества $((1-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л) родамина 6Ж слегка замедляет скорость сополимеризации в начальной стадии процесса. Аналогичный эффект характерен для ММА с лазерными красителями [14]. В работе [15] при получении флуоресцирующего ПММА при полимеризации ММА в присутствии кумарина К-47 изучена кинетика распада дициклогексилпероксидкарбона (ЦПК) и бинарной системы ЦПК+К47 в массе. Показано, что кумарин образует с ЦПК иницирующий комплекс, который характеризуется высоким значением константы распада. Это предопределяет возрастание начальной и снижение максимальной скоростей полимеризации.

Обнаружено, что ряд катионных полиметиновых красителей способен весьма эффективно иницировать радикальную термopolymerизацию ММА в массе [16] и в растворе [17] без инициатора. На примере индополикарбонацианов одного структурного типа с разной длиной полиметиновой цепи установлено, что краситель с меньшей цепочкой ускоряет реакцию полимеризации ММА, а краситель с более длинной, наоборот, ингибирует ее.

В литературе работы по влиянию красителя на формирование полиуретанов отсутствуют, поэтому цель данного исследования — изучение такого влияния на кинетику формирования полиуретанов, различающихся природой, молекулярной массой и функциональностью олигоэфирного блока.

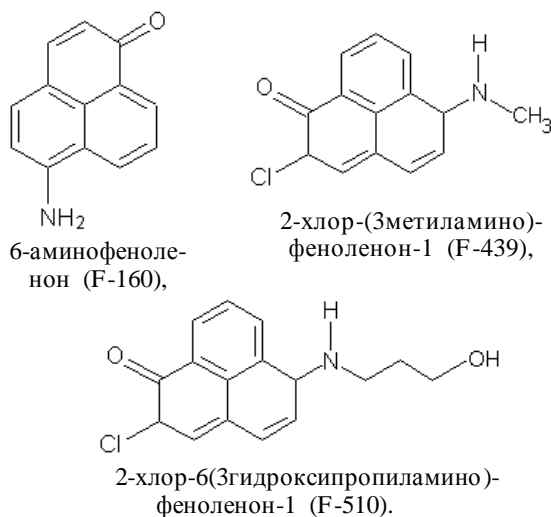
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были ПУ, не содержащие и содержащие краситель в количестве $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, синтезированные из форполимеров на основе гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и разных оли-

гоэфиров: олигодиетиленигликольдиацината ММ-800 (ОДА-800) (сложный олигоэфирдиол), трехфункционального олигооксипропиленгликоля ММ-500 (ОПГ-500) (простой полиэфиртриол), бифункционального олигооксипропиленгликоля ММ-1000 (ОПГ-1000) (простой олигоэфирдиол), взятых в двукратном мольном избытке диизоцианата по отношению к олигогликолю, которые затем отверждали триметилпропаном (ТМП). Окрашенные полиуретановые матрицы получали введением в реакционную смесь раствора красителей в очищенном и обезвоженном метилхлориде на стадии формирования матриц. После тщательного перемешивания реакционную смесь вакуумировали для удаления пузырей воздуха и растворителя.

Кинетику процесса уретанообразования изучали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А. При обработке термограмм проводили титрование реакционной смеси для определения свободных NCO-групп по методу Стагга [18] в момент начала записи кривой тепловыделения и в конце записи. Таким образом определяли реперные точки кривых тепловыделения.

Эффективные константы скорости образования ПУ (K) определяли графически, в координатах уравнения второго порядка $\alpha/(1-\alpha)$ от t . Точность определения составляла 10 %.

В качестве красителей были выбраны три красителя феноленового ряда:



Их чистота составляла более 99,5 %, что определялось спектроскопическими и хроматографическими методами.

Электронные спектры растворов красителей в видимой области записывали в кварцевых кюветах (1 см) с использованием спектрофотометра Specord UV-Vis.

Моделирование пространственного строения молекул красителей проводили в рамках полупирического метода РМЗ с оптимизацией геометрии в модели сопряженных градиентов Флетчера–Ривса с точностью до 0.1 ккал/(моль·Å).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Выбор красителей феноленового ряда был обусловлен, во-первых, их доступностью, а во-вторых (это главная причина) отсутствием и наличием в их молекуле функциональных групп, способных взаимодействовать с изоцианатной составляющей с образованием мочевиной (F-160) и уретановой (F-510) групп. Такое взаимодействие детально изучено нами на примере красителя F-160 методами ЯМР¹³C-, ЯМР¹³C- и ИК-спектроскопии при проведении модельной реакции его с ГМДИ [19]. Кроме того, проведение экстракции этанолом (хорошим растворителем для этих красителей), содержащих F-160 полимерных образцов, не привело к их обесцвечиванию [20, 21], что в дальнейшем являлось тестом на оценку химического связывания молекул красителей с ПУ-матрицей. К сожалению, аналогичные исследования для двух других красителей не были проведены в связи со сложностью в их приобретении. При экстракции ПУ с F-510 не изменяли свою окраску, при этом этанол оставался бесцветным, и в его электронном спектре отсутствовали полосы поглощения, характерные для F-510. ПУ, содержащие F-439, полностью теряли свою изначально интенсивно красную окраску, а этанол окрашивался, что являлось доказательством химического связывания с F-510 ПУ и отсутствие такого в случае с F-439.

Следует отметить, что введение красителей на стадии формирования полиуретанов незначительно сказывается на кинетике образования последних, можно говорить только о тенденции наблюдаемых изменений. Однако, как будет показано ниже, влияние одних и тех же красителей на формирование разных ПУ-матриц различно, поэтому эти изменения было целесообразно проанализировать.

Влияние красителей на кинетику образования ПУ проиллюстрировано на примере их формирования на основе олигооксипропиленгликоля ММ500 (рис. 1).

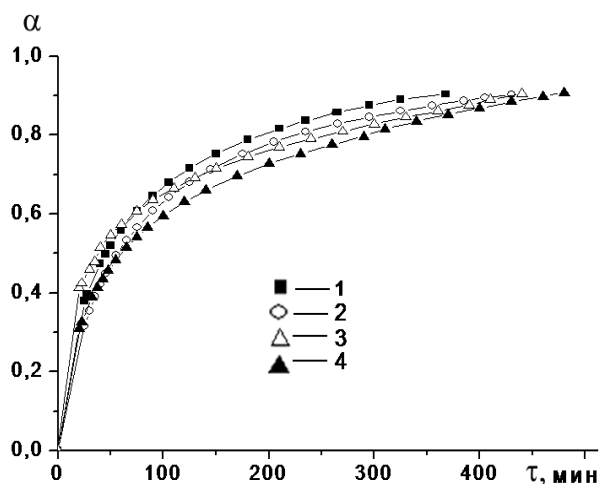


Рис. 1. Кинетические кривые образования чистого ПУ на основе ОПГ-500, ГМДИ, ТМП (1) и ПУ, содержащих F-160 (2), F-510 (3), F-439 (4).

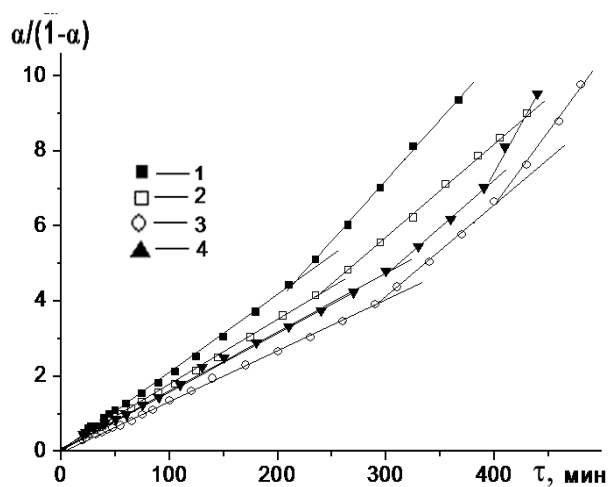


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования чистого ПУ (1) на основе ОПГ-500, ГМДИ, ТМП и ПУ, содержащих F-160 (2), F-510 (3), F-439 (4).

Рассмотрим влияние используемых феноленов на каждую ПУ-матрицу.

Сшитый ПУ на основе ОПГ-500, ГМДИ и ТМП. На рис. 2 приведены анаморфозы реакции второго порядка образования ПУ без и в присутствии разных феноленов. Как будет показано ниже, практически все анаморфозы кинетических кривых реакции ПУ-образования имеют излом с увеличением угла наклона, что подтверждает хорошо известный из литературы [22] факт об автокаталитическом характере реакции уретанообразования.

При введении красителей прослеживается тенденция к снижению скорости реакции образования ПУ и снижению констант скорости (рис. 2, таблица). Это может быть связано со стерическими эффектами как результат введения объемных молекул красителей в формирующуюся густосшитую структуру. При этом замедление реакции наблюдается в большей степени в присутствии красителей F-439 и F-510, молекулы которых, в отличие от F-160, имеют заместители, значительно выходящие из плоскости конденсированных колец (рис. 3), что может оказывать большие стерические затруднения. Как видно из рис. 3, максимальное искажение плоскостного строения наблюдается для F-510. Введение этого красителя наиболее замедляет реакцию. Кроме того, F-510 еще и химически связан с формируемой полимерной цепью, что способствует еще большему замедлению реакции.

Большая константа скорости реакции образования ПУ в присутствии красителя, при взаимодействии которого с макродиизоцианатом возникают мочевинные группы (F-160), по сравнению с F-510, образующего уретановые группы, согласуется с данными сравнения сокаталитической способности мочевины и уретана в реакции уретанообразования [23].

При изучении процесса формирования сшитого ПУ на основе ОПГ-500, ГМДИ и ТМП возникла сложность при получении прозрачных пленок: их можно было получить лишь при температуре отверждения ПУ 90 °С, в то время как остальные пленки — при 60 °С. Возможной причиной этого может быть разная растворимость ТМП в макродиизоцианате на основе различных олигогликолей. В данном случае реакция происходит в условиях, когда ТМП находится в расплавленном состоянии, что обеспечивает его гомогенное распределение в реакционной смеси.

Сшитый ПУ на основе ОПГ-1000, ГМДИ и ТМП. По результатам кинетических зависимостей процесса формирования сшитого ПУ на основе ОПГ-1000, ГМДИ и ТМП были построены анаморфозы второго порядка образования ПУ без и в присутствии разных феноленов, приведенные на рис. 4.

Следует отметить, что для этих систем скорость уретанообразования почти на порядок ниже, чем для систем на основе простого олигоэфиртриола, что обусловлено более низкой тем-

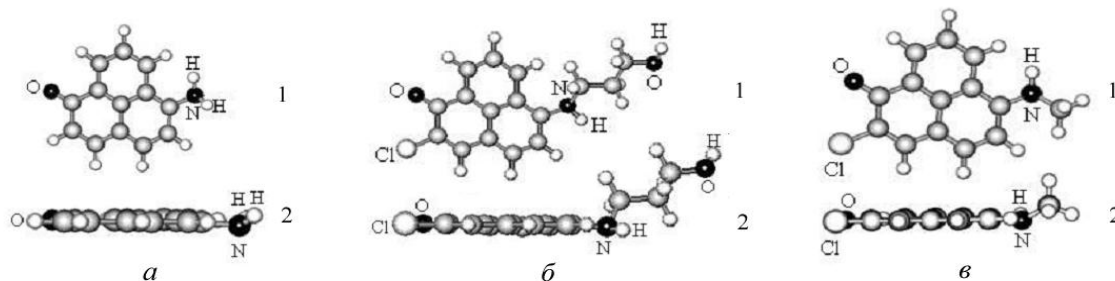


Рис. 3. Пространственное строение молекул красителей F 160 (а), F 510 (б), F 439 (в): 1 — проекция молекулы в плоскости конденсированных колец; 2 — в плоскости, перпендикулярной плоскости конденсированных колец.

пературой отверждения (60 °С). Тем не менее влияние красителей разного строения на формирование этого ПУ подобно описанному выше и также характеризуется незначительным снижением константы скорости реакции (таблица, рис. 4).

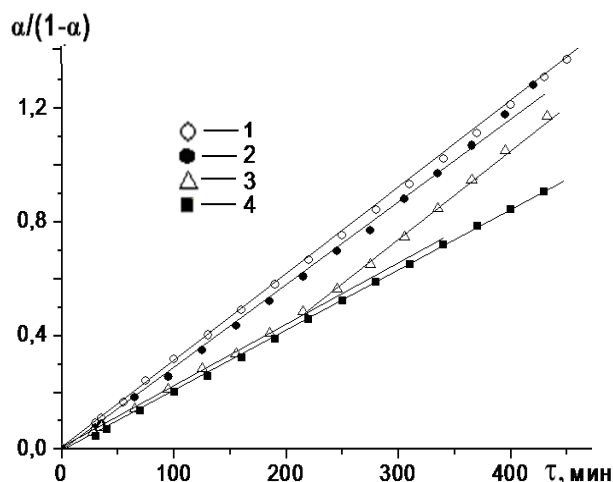


Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования чистого ПУ на основе ОПГ1000, ГМДИ, ТМП (1) и ПУ, содержащих F-160 (2), F-510 (3), F-439 (4).

Константы скорости реакции образования ПУ в отсутствие и в присутствии красителей ($k \cdot 10^{-4}$, л/моль⁻¹·с⁻¹)

Краситель	ОПГ500	ППГ1000	ОДА800
	ГМДИ, ТМП *		
—	2.47, 3.78	0.69	2.28, 3.07
F-160	2.12, 2.9	0.67, 0.84	2.79, 4.12
F-510	1.61, 2.93, 4.72	0.51, 0.73	2.35, 3.32, 5.09
F-439	1.98, 3.09, 6.02	0.5	2.84, 3.17

* Типы матриц.

При этом введение F-160 практически не оказывает влияния на кинетику образования, а F-510 при степени превращения 30 % начинает несколько ускорять формирование ПУ.

Логично предположить, что и в этой системе скорость реакции выше в присутствии красителя F-160, формирующего мочевиные группы, чем F-510, образующего уретановые группы при взаимодействии с NCO-группами.

Сшитый ПУ на основе ОДА-800, ГМДИ и ТМП. В отличие от систем, содержащих простые олигоэфирные блоки, при формировании сшитого ПУ на основе ОДА-800, ГМДИ и ТМП незначительный каталитический эффект наблюдается при введении F-160, несколько ниже в присутствии F-439. При введении красителя F-510 кинетические кривые образования ПУ практически совпадают с образованием чистого ПУ примерно до 70 % превращения, а далее в присутствии красителя константа скорости реакции растет (рис. 5, таблица).

Особенностью системы со сложноэфирной гликолевой компонентой является возрастание константы скорости реакции в присутствии красителя F-160 (рис. 5, таблица). Для выяснения особенности взаимодействия этого красителя с функциональными группами реакционной смеси записаны электронные спектры в видимой области его растворов в различных растворителях, моделирующих разные функциональные группы реакционной смеси: ДМФА (—C(O)—N(H)—), изопропанол (OH—), моноэтиловый эфир этиленгликоля (—C—O—C—, OH—), этилацетат (—C(O)O—). Как видно из рис. 6, спектры поглощения всех растворов характеризуются интенсивной несимметричной полосой с максимумом в области от 20000 до 18500 см⁻¹. Изменение положения максимума и формы полосы поглощения молекулы красителя F-160

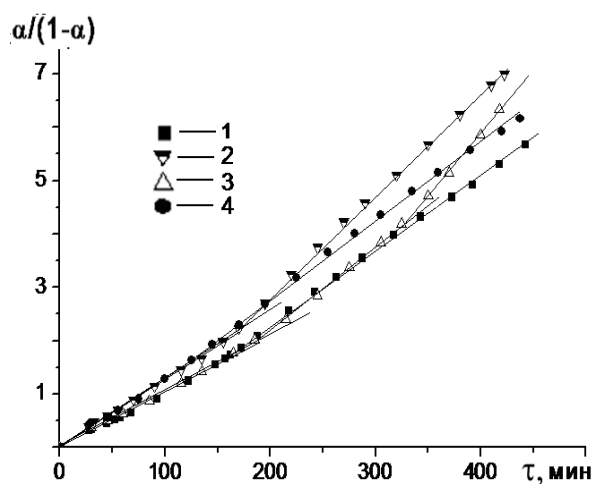


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования чистого ПУ на основе ОДА800, ГМДИ, ТМП (1) и ПУ, содержащих F-160 (2), F-510 (3), F-439 (4).

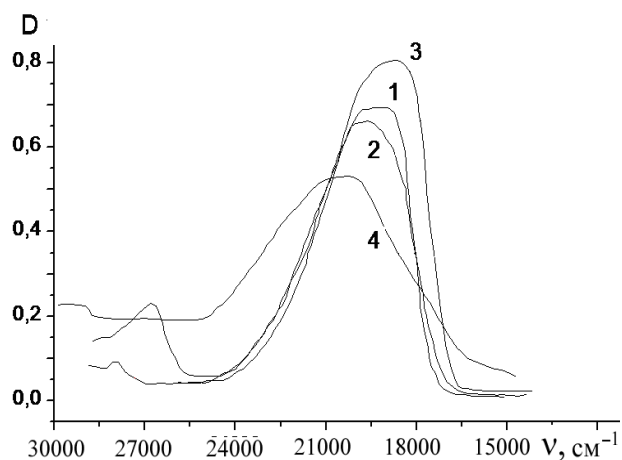


Рис. 6. Электронные спектры поглощения растворов F-160 ($0.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в моноэтиловом эфире этиленгликоля (1), диметилформамиде (2), изопропанол (3), этилацетате (4).

в различных средах указывает на различный характер его взаимодействия с молекулами растворителей. Форма полосы поглощения значительно отличается для растворов 1–3. При этом заметное bathochromное смещение максимума (18.671 см^{-1}), наблюдаемое на спектре 3, может указывать на наибольшую энергию связывания красителя с OH-содержащим растворителем. Наиболее существенное искажение формы полосы поглощения (уширение и проявление

“плеча” на низкочастотном склоне) наблюдается в случае присутствия в растворе сложноэфирных групп (спектр 4). Гипсохромный сдвиг максимума поглощения при 20500 см^{-1} соответствует меньшей энергии связывания F160 со сложноэфирной группой. Таким взаимодействием можно объяснить отличие систем, содержащих сложноэфирные группы, от ранее описанных.

Поскольку сложноэфирная группа присутствует только в данной матрице, а уретановые, гидроксильные и простые эфирные связи — во всех полиуретановых системах, можно предположить, что особенности протекания реакции в системе зависят от характера взаимодействия F-160 со сложноэфирной олигосоставляющей ПУ. Детальный анализ механизма такого взаимодействия является предметом дальнейшего изучения.

Таким образом, кинетика уретанообразования в присутствии красителей различной функциональности зависит от природы олигоэфирной составляющей ПУ и стерических эффектов красителя — наблюдается тенденция к ускорению или замедлению реакции. Как и следовало ожидать, для всех рассматриваемых уретанов наблюдается автокаталитический характер реакции, независимо от природы гликолевой компоненты. Некоторое ускорение реакции ПУ образования в присутствии F-160 в системе со сложноэфирной гликолевой составляющей можно связать с особенностями их взаимодействия.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив барвників феноленового ряду на кінетику формування поліуретанових матриць, що відрізняються природою, молекулярною масою і функціональністю олігоэфірного блоку. Показано, що присутність барвників не суттєво позначається на реакції утворення поліуретану. Разом з тим спостерігаються зміни, зумовлені природою олігоэфірної складової поліуретану, функціональністю використаних барвників і стеричними ефектами в системі.

SUMMARY. The influence of the phenalenone dyes on the kinetics of polyurethane matrices formation, which differ by nature, molecular weight and functionality of polyurethane components was studied. It was shown that the presence of dyes made a little effect on the reaction of urethane formation. However, the observed changes were due to the nature of the polyurethane component, functionality of used dyes and steric effects that occur in the system.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Солодова Т.А. и др. // Квантовая электроника. -2014. -**44**, №3. -С.
2. Cerdan L., Martinez-Martinez, V., Garcia-Moreno I. et al. // Adv. Optical Mater. -2013. -**1**, № 12. -P. 984—990.
3. Perez-Ojeda M.E., Martin V., Costela A. et al. // Appl Phys B. -2012. -**106**, № 4. -P. 911—914.
4. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И., Дорошенко А.О. // Квант. электроника. -2009. -**39**, № 9. -С. 789—792.
5. Pavlopoulos T.G. // Progress in Quantum Electronics. -2002. -**26**, № 4—5. -P. 193—224.
6. Gromov D. A., Dyutaev K.M., Manenkov A.A. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. -1995. -**2**. -P. 1028—1031.
7. Безродный В.И., Бондар М.В., Пржонская О.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1990. -**54**, № 8. -С. 1476—1483.
8. Гундер О.А., Тицкая В.Д., Малиновская С.А. и др. // Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества. -1986. -№ 16. -С. 79—98.
9. Пузин Ю.И. Егоров А.Е. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -2000. -**42**, № 9. -С. 1461—1471.
10. Vojinovic V.B., Konstantinova T.N. // Dye and Pigments. -1996. -**32**, № 3. -P. 151—157.
11. Тицкая В.Д., Костенко И.Н., Скрипкина В.Т. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 3—4. -С. 124—128.
12. Тицкая В.Д., Костенко И.Н., Власов В.Г. // Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества. -1988. -№ 22. -С. 61—66.
13. Родченкова В.В., Цогоева С.Л., Муравьева Т.М. и др. // Оптика и спектроскопия. -1986. -**60**, № 1. -С. 57—59.
14. Giffin S.M., McKinnie I.T., Wadsorth W.J. et al. // Opt. Commun. -1999. -**161**, № 1—3. -P. 163—170.
15. Колегов В.И., Когтева М.А., Мальшева Л.И., Муравьева Т.М. // Высокомолекуляр. соединения. -1993. -**35**, № 3. -С. 130—134.
16. Муравьева Т.М., Ищенко А.А., Горохова И.Е. и др. // Журн. прикл. химии. -1991. -**64**, № 2. -С. 2520—2524.
17. Grabchuk G.P., Kolendo A.Yu. Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. // Ibid. -2008. -**497**. -P. 76(408)—83(415).
18. Stagg H.E. // Analyst. -1946. -**71**, № 849. -P. 557—559.
19. Косянчук Л.Ф., Трачевский В.В., Стратилат М.С. и др. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 7—8. -С. 124—128.
20. Стратилат М.С., Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т. и др. // Полимер. журн. -2014. -**36**. -№ 3. -С. 245—250.
21. Kosyanchuk L.F., Bezrodna T.V., Stratilat M.S. et al. // J. Polym. Research. -2014. -**21**, № 10. -P. 1—7.
22. Лупатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
23. Низельский Ю.Н., Козак Н.В., Лупатова Т.Э. // Укр. хим. журн. -1987. -**53**, №7. -С. 772—777.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 23.10.2014