

УДК 547:667.289

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

ВЛИЯНИЕ ДИИЗОЦИАНАТНОЙ КОМПОНЕНТЫ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИУРЕТАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНАЛЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Методом ЭПР с использованием нитроксильного парамагнитного зонда исследовано влияние красителей феноленового класса на подвижность макроцепей сшитых полиуретанов на основе олигооксипропиленгликоля с молекулярной массой 1000 и двух разных диизоцианатов — алифатического (гексаметилендиизоцианат) и ароматического (толуилендиизоцианат). Установлено, что при введении красителей в полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата происходит возрастание подвижности макроцепей и увеличение проницаемости полимера для зонда, а в полиуретане на основе толуилендиизоцианата введение красителей сопровождается подавлением подвижности макроцепей и, в основном, снижением проницаемости полимера для зонда. Это может быть связано с π - π -взаимодействием конденсированных колец красителей с ароматическими кольцами диизоцианатной компоненты.

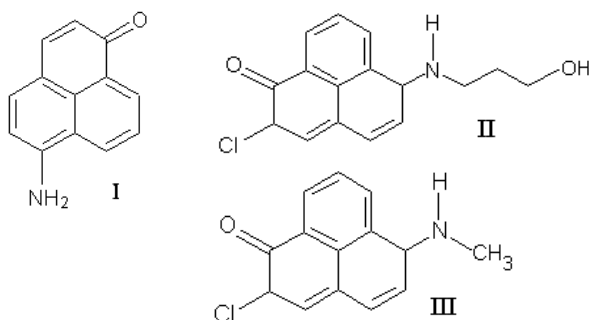
ВВЕДЕНИЕ. Одними из наиболее эффективных полимеров для их использования в качестве матриц в активных элементах лазеров на красителях являются полиуретаны благодаря увеличению фотостойкости введенных в них красителей и большего ресурса работы таких элементов [1–5]. С другой стороны, весьма важным представляется влияние красителей на процесс формирования, стабильность и свойства полимерных матриц. К настоящему времени достаточно детально изучено влияние различных красителей на формирование полиметилметакрилата (ПММА) и его производных [6–9]. Ранее нами [10, 11] подробно исследовано влияние красителей феноленового класса, молекулы которых содержат разные функциональные группы, на формирование полиуретанов разной природы и показано, что определяется оно как природой гибкого и жесткого блоков ПУ, так и геометрическим строением красителя, создающим стерические затруднения, а также способностью последних к химическому и/или межмолекулярному нековалентному взаимодействию. Помимо этого, изучение влияния природы олигоэфирного блока полиуретанов, содержащих эти же красители, на вращательную динамику нитроксильных парамагнитных зондов показало, что, варьируя природу, длину и функциональность олигоэфирной компоненты в сшитых полиуретанах на основе алифатического диизоцианата, можно регулировать динамические характеристики матрицы [12].

Для получения более полной картины о поведении таких систем представляло интерес провести подобные исследования, изменяя природу изоцианатной компоненты полиуретана. Настоящая работа посвящена изучению вращательной динамики стабильного радикала тетраметилпиперидиноксила (ТЕМПО) в исходных полиуретанах и полиуретанах, содержащих феноленовые красители, при замене в них алифатической на ароматическую компоненту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были пленки ПУ, не содержащие и содержащие краситель в количестве $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, синтезированные из форполимеров, на основе олигооксипропиленгликоля ММ 1000 (ОПГ) и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) или смеси 2,4-, 2,6-толуилендиизоцианата 65/35 (ТДИ), взятых в двукратном мольном избытке диизоцианата по отношению к олигогликолю, которые затем отверждали триметилолпропаном (ГМП). Окрашенные полиуретановые матрицы получали введением в реакционную смесь раствора красителей в очищенном и обезвоженном метилхлориде, на стадии формирования полимера. После тщательного перемешивания реакционную смесь вакуумировали для удаления пузырей воздуха и растворителя. Образцы отверждали на стеклянных подложках при 60 °С в течение 10–16 ч.

В качестве красителей выбраны три красителя феноленового класса: 6-аминофеналенон (Ph-160) (I), 2-хлор-6(3гидроксипропиламино)фе-

наленон-1 (Ph-510) (II) и 2-хлор-(3-метиламино)-феналенон-1 (Ph-439) (III). Их чистота составляла более 99.5 %, что определялось спектроскопическими и хроматографическими методами.



Парамагнитный зонд (пмз) в исследуемые пленки массой 50 мг вводили диффузией из насыщенных паров ТЕМПО при 40 °С в течение 2 ч в герметичной емкости, содержащей 1 мг нитроксильного радикала. После этого образцы сутки выдерживали при 20 °С в закрытых ампулах. Спектры ЭПР записывали в термостатируемом резонаторе трехсантиметрового радиоспектрометра РЕ-1306 при 25 °С. В качестве калибровочных образцов применяли дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) ($g=2.0036$) и ионы двухвалентного марганца в матрице MgO ($g=2.0015$) с аттестованной величиной расщепления компонент сверхтонкой структуры.

Подвижность ТЕМПО в полимерных матрицах с различными диизоцианатными составляющими оценивали по величине времени корреляции вращения парамагнитного зонда τ в области быстрых движений ($10^{-11} \text{ с} < \tau < 10^{-9} \text{ с}$), который определяли из параметров спектра по формуле [13]:

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

где $H_{(+1)}$ — ширина компоненты в слабом поле в гауссах; $I_{(+1)}$, $I_{(-1)}$ — интенсивности компонент спектра в слабом и сильном поле соответственно (рис. 1, а).

Количественной характеристикой влияния типа красителя на способность зонда к диффузии в полимерную матрицу служило относительное значение интегральной интенсивности спектра ЭПР нитроксильных радикалов, характеризующее количество парамагнитных центров в ПУ, по сравнению с исходной матрицей.

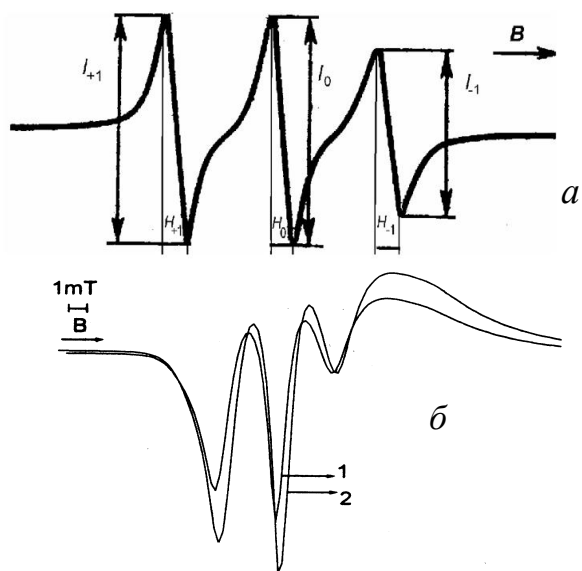


Рис. 1. Теоретический спектр ТЕМПО в области быстрых движений (а); спектры ЭПР ТЕМПО в ПУ-2 (б) на основе ОПГ1000, ТДИ, ТМП: в исходном (1) и в содержащем Ph-510 (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЭПР-спектры нитроксильных радикалов в ПУ, содержащих красители, и исходных ПУ подобны. Их ширина характерна для быстрой вращательной диффузии нитроксила в полимере. Согласно изучению температурной зависимости динамики ТЕМПО в различных ПУ несимметричная форма спектра, заметное увеличение интенсивности центральной компоненты и уширенные высокополевой и низкополевой компоненты спектров в ПУ являются результатом суперпозиции сигналов нитроксильных радикалов, находящихся в областях полимера с различной подвижностью [14]. На рис 1, б приведены типичные ЭПР-спектры ТЕМПО в исходном и содержащем краситель Ph-510 полиуретанах на основе ТДИ. Рассчитанные значения времени корреляции и относительной интегральной интенсивности спектров (I) сведены в таблицу, здесь же представлены и плотности (ρ) окрашенных и исходных полимеров.

Ранее [12] нами было показано, что ПУ на основе ОПГ-1000, ГМДИ, ТМП (ПУ-1) характеризуется наименьшей заторможенностью вращательной диффузии нитроксильных радикалов по сравнению с другими ПУ, отличающимися природой, молекулярной массой и функциональностью олигоэфирного блока, что соответствует наи-

Параметры вращательной динамики нитроксильных радикалов в полиуретанах

Образец	ρ , г/см ³	I , отн.ед.	$\tau \cdot 10^{-9}$, с
ПУ-1 (ОПГ, ГМДИ, ТМП)	1.09	1.00	17
ПУ-1 + Ph-160	1.09	2.47	11
ПУ-1 + Ph-510	1.08	1.39	14
ПУ-1 + Ph-439	1.08	1.68	13
ПУ-2 (ОПГ, ТДИ, ТМП)	1.12	1.00	22
ПУ-2 + Ph-160	1.13	0.69	26
ПУ-2 + Ph-510	1.13	0.65	28
ПУ-1 + Ph-439	1.13	1.09	27

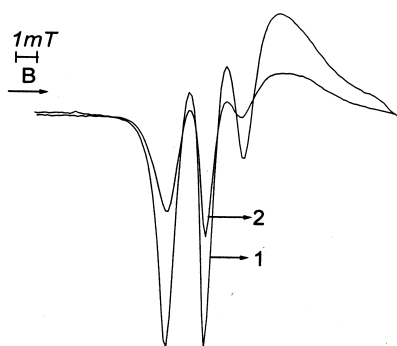


Рис. 2. Спектры ЭПР ТЕМПО в ПУ-1 на основе ОПГ 1000, ГМДИ, ТМП (1) и в ПУ-2 на основе ОПГ 1000, ТДИ, ТМП (2).

большей подвижности в нем макроцепей.

При анализе проницаемости полиуретанов для низкомолекулярных соединений количественной характеристикой влияния природы и/или строения изоцианатной компоненты на способность молекулы нитроксильного радикала к диффузии в полимер может служить относительная интегральная интенсивность (I) спектра ЭПР нитроксильных радикалов, которая пропорциональна количеству парамагнитных центров в образце.

Исходя из строения использованных алифатического $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ и ароматического $\text{OCN}-\text{Ph}(\text{CH}_3)-\text{NCO}$ диизоцианатов, можно ожидать для ПУ на основе ТДИ (ПУ-2) большей жесткости и плотности, чем для ПУ-1. С этим предположением согласуются рассчитанные значения времени корреляции τ , характеризующие заторможенность вращения зонда в ПУ (таблица). Они указывают на меньшую подвижность макроцепей для всех полиуретанов на основе ТДИ

по сравнению с любым из рассмотренных ПУ на основе ГМДИ. Кроме того, согласно полученным данным, способность к диффузии ТЕМПО в ПУ-1 в 2.14 раза выше, чем в ПУ-2 (рис. 2). Это свидетельствует о существенно более плотной упаковке макроцепей в полиуретане на основе ТДИ.

Введение красителей по-разному сказывается как на динамических характеристиках рассматриваемых ПУ-систем, так и на их проницаемости для диффузии нитроксильных радикалов. Для ПУ-1 при введении красителей наблюдается рост интегральной интенсивности спектра нитроксильных радикалов, тогда как в ПУ-2, содержащем фрагменты ТДИ, в присутствии красителей эта величина снижается. Иными словами, при введении красителей диффузия радикалов в ПУ-1 облегчается, а в ПУ-2 затруднена. Исключением является краситель Ph-439, введение которого сопровождается незначительным разрыхлением окрашенного полиуретана на основе ТДИ по сравнению с исходным (рис. 3).

Разрыхление матрицы ПУ-1 в присутствии красителей может быть обусловлено тем, что большие, объемные молекулы красителей препятствуют более плотной упаковке цепей. Наблюдающееся при этом увеличение подвижности полимерных цепей ПУ-1 можно связать с экранированием уретановых групп молекулами красителей и ослаблением водородного связывания гликолевой компоненты [12].

Снижение подвижности макроцепей в ПУ-2 в присутствии красителей, вероятно, связано с усилением $\pi-\pi$ -взаимодействия конденсированных

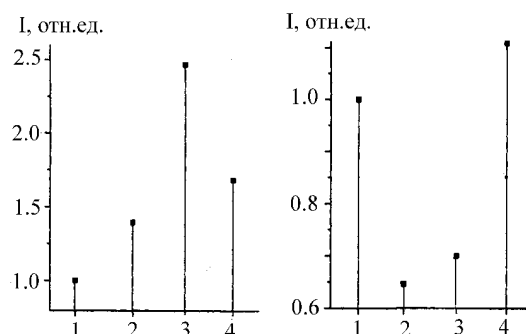


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности спектров нитроксильных радикалов в ПУ-1 на основе ОПГ 1000, ГМДИ, ТМП (а): в исходном (1) и в содержащем красители Ph-510 (2), Ph-160 (3), Ph-439 (4); в ПУ-2 на основе ОПГ 1000, ТДИ, ТМП (б): в исходном (1) и в содержащем Ph-510 (2), Ph-160 (3), Ph-439 (4).

колец красителей с ароматическими кольцами диизоцианатной компоненты при параллельном расположении колец, что существенно стабилизирует молекулярную структуру [15], снижая ее подвижность. При этом химическое связывание с ПУ-2 красителей Ph-160 и Ph-510 приводит к уплотнению матрицы и снижению ее проницаемости для нитроксильных радикалов в отличие от химически несвязанного красителя Ph-439, в присутствии которого способность к диффузии зонда примерно такая же, как и у исходного ПУ-2 (таблица, рис. 3).

Следует отметить, что полученные данные по проницаемости допированного красителями и не допированного ПУ-2 для низкомолекулярных соединений согласуются с результатами, полученными при исследовании кинетики образования этих полиуретанов [11], в которых красители Ph-160 и Ph-510 замедляли реакцию, а в присутствии Ph-439 наблюдалась близость скоростей образования окрашенного и исходного ПУ-2.

Таким образом, в полиуретанах на основе алифатического (ГМДИ) и ароматического (ТДИ) диизоцианатов влияние красителей на динамические характеристики ПУ противоположно. Если их введение в ПУ-1 приводит к возрастанию подвижности макроцепей и увеличению проницаемости полимера для нитроксильных радикалов, то в ПУ-2 наблюдается подавление подвижности макроцепей и, в основном, снижение проницаемости для радикалов. Для ПУ-1 преобладает влияние стерических факторов — большое, объемное геометрическое строение молекул красителя. В ПУ-2 основным фактором является усиление π - π -взаимодействия конденсированных колец красителей с ароматическими кольцами диизоцианатной компоненты, которое усиливается химическим связыванием реакционноспособных красителей с ПУ.

Полученные данные о подвижности макроцепей ПУ хорошо согласуются с таковыми по эластичности и, следовательно, лучевой прочности полиуретанов. Влияние этих параметров на фотофизические свойства введенных в ПУ красителей является предметом дальнейших исследований.

РЕЗЮМЕ. Методом ЕПР з використанням нітроксильного парамагнітного зонду досліджено вплив

барвників феноленового класу на рухливість макроланцюгів зшитих поліуретанів на основі олігооксіпропіленгліколю молекулярною масою 1000 і двох різних діізоціанатів аліфатичного (гексаметилендіізоціанат) та ароматичного (толуїлендіізоціанат). Встановлено, що при введенні барвників у поліуретан на основі гексаметилендіізоціанату відбувається зростання рухливості макроланцюга і збільшення проникності полімеру для зонду, а в поліуретані на основі толуїлендіізоціанату спостерігається зменшення рухливості макроланцюга і, в основному, зниження проникності для зонду. Це може бути пов'язано з посиленням π - π -взаємодії конденсованих кілець барвників з ароматичними кільцями діізоціанатної компоненти.

SUMMARY. The influence of phenalene dyes on the mobility of macrochains of crosslinked polyurethanes based on oligo(oxypropylene glycol) (MM1000) and various diisocyanates: aliphatic diisocyanate (hexamethylene diisocyanate) and aromatic (toluene diisocyanate) was studied using EPR method with nitroxyl paramagnetic probe. It was found that introduction of phenalene dyes into the polyurethane based on hexamethylene diisocyanate leads to increasing of mobility of macrochains as well as to increasing of the polymer permeability for probe. In polyurethane based on toluene diisocyanate macrochains mobility suppression is observed in the presence of phenalene dyes and in most cases the polymer permeability decreases. This may be due to π - π -interaction between dyes condensed rings and diisocyanate aromatic rings.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И. // Радиофизика та електроніка. -2011. -**16**, № 2. -С. 55—62.
2. Безродный В.И., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. и др. // Квант. електроніка. -1982. -**9**, № 12. -С. 2455—2464.
3. Безродный В.И., Ищенко А.А. // Там же. -2000. -**30**, № 12. -С. 1043—1048.
4. Bezrodnyi V.I., Negryiko A.M., Klishevich G.V. et al. // J. Polym. Res. -2013. -**20**, № 8. -P. 1—8.
5. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И., Дорошенко А.О. // Квант. електроніка. -2009. -**39**, № 9. -С. 789—792.
6. Гундер О.А., Тицкая В.Д., Малиновская С.А. и др. // Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества. -1986. -№ 16. -С. 79—98.
7. Пузин Ю.И., Егоров А.Е. и др. // Высокомолекуляр. соединения. -2000. -**42**, № 9. -С. 1461—1471.
8. Vojinovic V.B., Konstantinova T.N. // Dye and Pigments. -1996. -**32**, № 3. -P. 151—157.
9. Тицкая В.Д., Костенко И.Н., Скрипкина В.Т. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 4. -С. 124—128.
10. Косяничук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В., Тодосийчук Т.Т. // Там же. -2015. -**81**, № 1. -С. 56—61.

11. *Косянчук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В, Тодосийчук Т.Т.* // Полимер. журн. -2015. -**37**, № 2. -С. 121—126.
12. *Косянчук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В, Тодосийчук Т.Т.* // Там же. -2015. -**37**, № 3. -С. 246—253.
13. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
14. *Kozak N., Lobko Eu.* Bottom-up Nanostructured Segmented Polyurethanes with Immobilized in situ Transition and Rear-Earth Metal Coordination Compounds. Polymer Topology — Structure and Properties Relationship in Polyurethanes / Eds. F.Zafar and E.Sharmin. -Croatia: InTech, 2012. -Ch. 4. -P. 51—78.
15. *Luo R., Gilson H. S.R, Potter M.J., Gilson M.K.* // Biophys. J. -2001. -**80**. -P. 140—148.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 07.04.2015