

УДК 547:667.289

Влияние феноленоновых красителей на кинетику образования полиуретанов с разной природой диизоцианатного блока

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

Институт химии высокомолекулярных соединений Институт НАН
48, Харьковское шоссе, 02160, Киев, Украина

Изучено влияние красителей феноленонового ряда, содержащих разные функциональные группы, на кинетику формирования полиуретанов, отличающихся природой диизоцианатной компоненты (ароматической и алифатической). Показано, что, в основном, их введение приводит к замедлению реакции уретанообразования. Наблюдаемые изменения связаны как с пространственным строением молекул красителей, их способностью к химическому связыванию с образующимся полиуретаном, так и в случае диизоцианатной компоненты с ароматической природой, π - π -взаимодействием между ее ароматическими кольцами и конденсированными кольцами красителя. Заместители последних, которые значительно выходят из плоскости конденсированных колец, вызывают большие стерические затруднения, что способствуют замедлению реакции уретанообразования. Химическое связывание молекул красителей с полиуретановой матрицей по-разному влияет на прохождение реакции.

Ключевые слова: полиуретан, феноленоновые красители, константа скорости реакции, электронная спектроскопия.

Использование полиуретанов (ПУ) в качестве полимерной матрицы в твердотельном лазерном элементе на красителях показало его значительное преимущество перед остальными широко используемыми до настоящего времени полимерами благодаря увеличению фотостойкости введенных в них красителей и большому ресурсу работы таких элементов [1].

С другой стороны, влияние красителей на процесс формирования ПУ изучен недостаточно по сравнению с такими матрицами как ПММА и его производные [2–5]. Ранее нами проведены исследования кинетики образования ПУ, отличающихся природой, ММ и функциональностью олигоэфирного блока, в зависимости от введения в них разных красителей феноленонового ряда. Показано, что это влияние, хотя и незначительное, но различно и зависит от природы олигоэфирной составляющей ПУ и стерических эффектов красителя [6].

Настоящая работа посвящена изучению кинетики образования ряда ПУ, отличающихся природой диизоцианатного блока в зависимости от введения тех же красителей на стадии формирования ПУ.

Экспериментальная часть.

Объектами исследования были ПУ, не содержащие и содержащие в количестве $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л красители, синтезированные из форполимеров, на основе олигооксипропиленгликоля ММ 1000 и гексаметилендиизо-

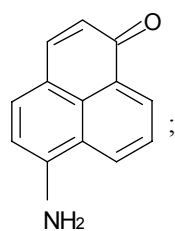
цианата (ГМДИ) или смеси 2,4-; 2,6-толуилендиизоцианата при соотношении компонентов, равном 65/35, взятых в двукратном мольном избытке диизоцианата по отношению к олигогликолю, которые затем отверждали триметилпропаном (ТМП). Окрашенные полиуретановые матрицы получали введением в реакционную смесь раствора 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. Для обработки термограмм проводили титрование реакционной смеси для определения свободных NCO-групп по методу Стагга [7] в момент начала записи кривой тепловыделения и в конце записи. Таким образом определяли реперные точки кривых тепловыделения.

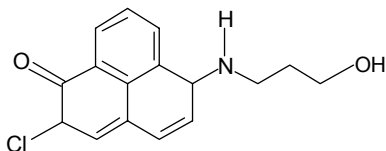
Эффективные константы скорости образования ПУ (k) определяли графически, в координатах уравнения второго порядка $\alpha/(1-\alpha)$ от t , где α – степень превращения изоцианатных групп. Точность определения составляла 10 %.

В качестве красителей были выбраны три из феноленонового ряда:

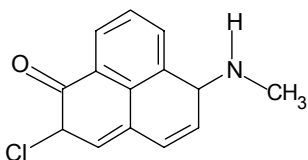
6-аминофеноленон (Ph-160):



2-хлор-6(3гидроксипропиламино)феналенон-1 (Ph-510):



и 2-хлор-(3метиламино)феналенон-1 (Ph-439).



Их чистота более 99,5 %, определялась спектроскопическими и хроматографическими методами.

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

Результаты исследования и их обсуждение.

Используемые красители феналенонового ряда характеризуются отсутствием и наличием в их молекуле функциональных групп, способных взаимодействовать с изоцианатной компонентой с образованием мочевиной (Ph-160) и уретановой (Ph-510)-групп.

Такое взаимодействие детально изучено методами ЯМР¹H-, ЯМР¹³C- и ИК-спектроскопии на примере модельной реакции красителя Ph-160 с ГМДИ [8]. Проведение экстракции содержащих Ph-160 полимерных образцов этанолом (хорошим растворителем для феналеноновых красителей) не привело к обесцвечиванию пленок [9, 10], что в дальнейшем служило тестом на химическое связывание молекул красителей Ph-510 и Ph-439 с ПУ-матрицей. Согласно результатам экстракции этанолом ПУ, содержащие Ph-510, не изменяли свою окраску при экстрагировании, при этом этанол оставался бесцветным, и в его электронном спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для Ph-510. ПУ, содержащие Ph-439, полностью теряли свою изначально интенсивную красную окраску, а этанол окрашивался. Это указывало на химическое связывание красителя с ПУ в первом случае и его отсутствие во втором.

При исследовании влияния присутствия красителей на формирование ПУ на основе ГМДИ и ТДИ

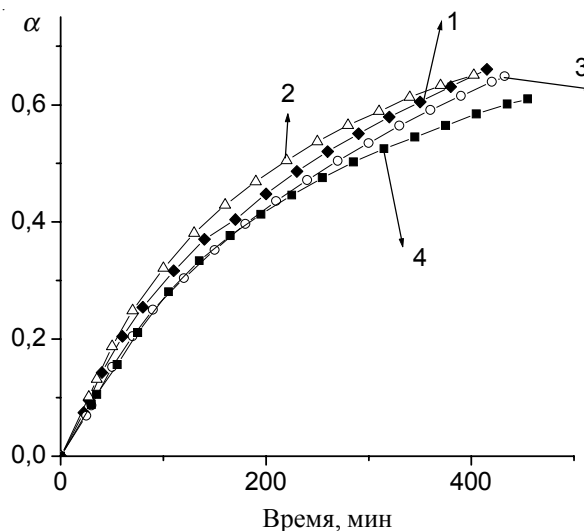


Рис. 1. Кинетические кривые образования ПУ(ТДИ) (1) и ПУ, содержащих Ph-439 (2), Ph-510 (3) и Ph-160 (4)

(ПУ (ГМДИ) и ПУ(ТДИ)) были выявлены незначительные изменения кинетики прохождения реакции, что показано на примере ПУ(ТДИ) (рис. 1). Поэтому следует говорить лишь о тенденции наблюдаемых изменений.

На рис. 2 и 3 приведены анаморфозы реакции 2-го порядка при образовании ПУ с фрагментами ГМДИ и ТДИ соответственно, а кинетические параметры реакций сведены в таблице.

Как можно видеть из данных рис. 2, 3 и таблицы, введение красителей сказывается на кинетике исследуемых ПУ следующим образом: красители в основном снижают константу скорости ПУ-образования. При этом, присутствие Ph-510 влияет на обе реакции одинаково. Введение Ph-160 практически не сказывается на величине константы скорости образования ПУ(ГМДИ), а реакцию ПУ(ТДИ) замедляет. В отличие от Ph-160

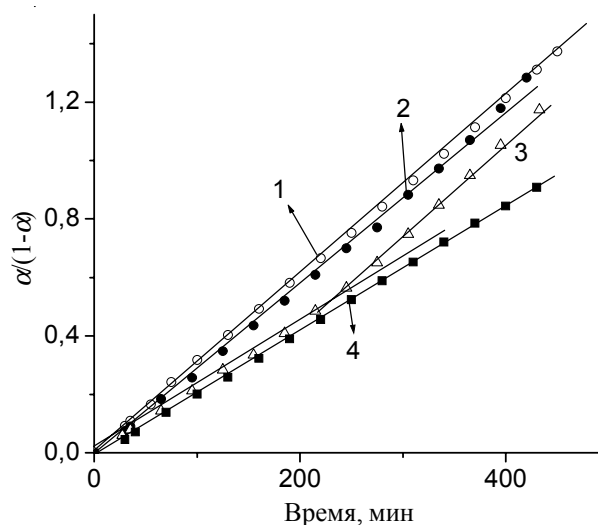


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования чистого ПУ(ГМДИ) (1) и ПУ, содержащих Ph-160 (2), Ph-510 (3) и Ph-439 (4)

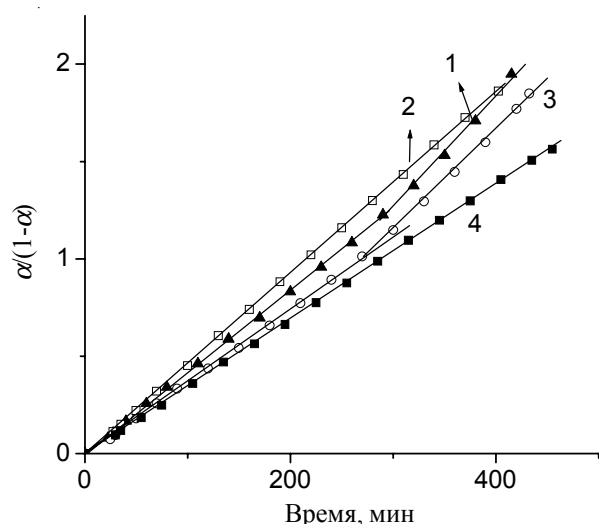


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования чистого ПУ(ТДИ) (1) и ПУ, содержащих Ph-160 (2), Ph-510 (3), Ph-439 (4)

введение Ph-439 замедляет реакцию образования ПУ (ГМДИ) и незначительно ускоряет образование ПУ (ТДИ).

Снижение скорости реакции ПУ(ГМДИ) при введении красителей можно связать со стерическими затруднениями, вызванными введенными объемными молекулами красителей. Замедление реакции ПУ(ГМДИ) наблюдается в большей степени в присутствии красителей Ph-439 и Ph-510, молекулы которых, в отличие от Ph-160, имеют заместители, значительно выходящие из плоскости конденсированных колец. Наибольшее замедление реакции наблюдается при введении Ph-510, для которого, согласно [6], характерно максимальное искажение плоскостного строения. Химическая связь Ph-510 с формируемой полимерной цепью усиливает влияние стерических затруднений и способствует еще большему замедлению реакции.

В присутствии красителя Ph-160, при взаимодействии которого с макродиизоцианатом возникают мочевинные группы, и Ph-510, образующего уретановые группы, наблюдается возрастание константы скорости реакции ПУ-образования, что обусловлено

Таблица. Кинетические параметры реакции образования ПУ в отсутствие и присутствии красителей

Красители	Константы скорости реакции ($K \cdot 10^4$), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	
	ПУ(ГМДИ)	ПУ(ТДИ)
–	0,69	1,01 1,37
Ph-160	0,67 0,84	0,96
Ph-510	0,51 0,73	0,89 1,23
Ph- 439	0,50	1,10

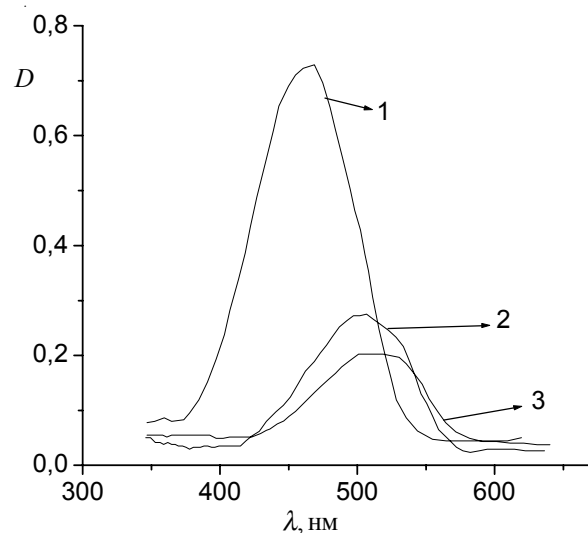


Рис. 4. Электронные спектры поглощения $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л растворов Ph-160 (1), Ph-439 (2), Ph-510 (3)

каталитическим влиянием мочевины и уретана. При этом большее значение константы скорости реакции в присутствии Ph-160 по сравнению с Ph-510 согласуется с данными работы [11] о сокаталитической способности мочевины и уретана в реакции уретанообразования.

При изменении природы диизоцианатной компоненты с алифатической на ароматическую помимо стерических факторов необходимо учитывать влияние π - π взаимодействия красителей с ТДИ. Это нековалентное взаимодействие, вызываемое межмолекулярным перекрыванием p -орбиталей в системах с ароматическим кольцом ПУ и сопряженными кольцами красителя, проявляется наиболее сильно.

Молекулы красителя Ph-160 имеют плоское строение [6], вследствие чего этот краситель может подойти к бензольному кольцу макродиизоцианата на расстояние, оптимальное для реализации π - π взаимодействия при параллельном расположении ароматических колец. Из литературы известно, что такое расположение ароматических колец (т.н. параллельный стэкинг) существенно повышает стабильность молекулярной структуры [12]. Подобное взаимодействие может привести к снижению подвижности макродиизоцианата и как результат – наблюдаемое снижение скорости ПУ-образования.

В системах, содержащих объемные неплоские молекулы Ph-439 и Ph-510, из-за стерических факторов такие взаимодействия будут, по-видимому, затруднены, что и приведет к меньшему влиянию этих красителей на скорость реакции. Косвенным подтверждением такого предположения может служить отличие электронного спектра красителя Ph-160 в толуоле – растворителе, моделирующем ароматические фрагменты ПУ на основе ТДИ (рис. 4), от электронных спектров Ph-439 и Ph-510.

Из рис. 4 видно, что спектры поглощения всех рассмотренных красителей характеризуются широкой

несимметричной полосой с максимумом в области от 465 до 515 нм. Для Ph-160 наблюдается значительный гипсохромный сдвиг полосы поглощения в синюю область в толуоле, тогда как положения полос поглощения Ph-439 и Ph-510 в этом растворителе близки и находятся в более длинноволновой области.

Несколько большее значение константы скорости реакции уретанообразования в присутствии хлорсодержащего Ph-439 по сравнению с Ph-510 (рис. 3) можно, по-видимому, связать с его слабым каталитическим действием по аналогии с данными [13], где наблюдалось слабое каталитическое действие на рост ПУ-цепи хлорсодержащих соединений, в частности *n*-нитробензоилхлорида.

Таким образом, при анализе влияния различных

феналеноновых красителей на формирование ПУ необходимо учитывать как геометрическое строение красителя, способное создавать стерические затруднения, так и возможность невалентных взаимодействий красителя с диизоцианатной компонентой реакционной смеси, снижающих подвижность реагента. Химическое связывание различных красителей с ПУ-цепью, сопровождающееся образованием функциональных групп различной каталитической активности по отношению к реакции уретанообразования (уретановые и мочевиновые) различным образом способно промотировать формирование ПУ. С другой стороны химическое связывание красителя с цепью ПУ снижает подвижность как реагента, так и красителя.

Литература

1. Bezrodnyi V.I., Negryiko A.M., Klishevich G.V., Stratilat M.S., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T. // J. Polym. Reserch. – 2013. – **20**, N 8. – Article:246. – P. 1-8.
2. Гундер О.А., Тицкая В.Д., Малиновская С.А. и др. // Сборник научных трудов «Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества». - Харьков: ВНИИ монокристаллов. – 1986. – № 16. – С. 79-98.
3. Пузин Ю.И., Егоров А.Е., Хатченко Е.А., Кириллов Г.А., Кудашев Р.Х., Крайкин В.А. // Высокомолекуляр. соединения. – 2000. – **42**, № 9. – С. 1461-1471.
4. Vojinovic V.B., Konstantinova T.N. // Dye and Pigments. – 1996. – **32**, N 3. – P. 151-157.
5. Тицкая В.Д., Костенко И.Н., Скрипкина В.Т. // Укр. хим. журн. – 1996. – **62**, № 3/4. – С. 124-128.
6. Косянчук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В., Тодосийчук Т.Т. // Укр. хим. журн. - 2015. - **81**, № 1. - С. 56-61.
7. Stagg H.E. // Analyst. – 1946. – **71**, N 849. – P. 557-559.
8. Косянчук Л.Ф., Трачевский В.В., Стратилат М.С., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я. // Укр. хим. журн. – 2014. – **80**, № 7-8. – С. 124-128
9. Стратилат М.С., Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т., Козак Н.В., Менжерес Г.Я., Безродная Т.В. // Полимер. журн. – 2014. – **36**, № 3. – С. 245-250
10. Kosyanchuk L.F., Bezrodna T.V., Stratilat M.S., Menzheres G.Ya., Kozak N.V., Todosiichuk T.T. // J. Polym. Research. – 2014. – **21**, N 10. – Article:564. - P. 1-7.
11. Низельский Ю.Н., Козак Н.В., Лунатова Т.Э. // Укр. хим. журн. – 1987. – **53**, № 7. – С. 772-777.
12. Luo R., Gilson H.S.R., Potter M.J., Gilson M.K. // Biophysical J. – 2001. – **80**. – P. 140–148.
13. Райт П., Камминг Ф. Полиуретановые эластомеры. – Ленинград: Химия, 1973. – 304 с.

Поступила в редакцию 2 марта 2015 г.

Вплив феноленонових барвників на кінетику утворення поліуретанів з різною природою діізоціанатного блоку

Л.Ф. Косянчук, М.С. Стратілат, Н.В. Козак, **Т.Т. Тодосійчук**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, 02160, Київ, Україна

Вивчено вплив барвників феноленонового ряду, що містять різні функціональні групи, на кінетику формування поліуретанів, що відрізняються природою діізоціанатної компоненти (ароматичної й аліфатичної). Показано, що, в основному, їх введення призводить до уповільнення реакції утворення поліуретану. Спостережувані зміни пов'язані як з просторовою будовою молекул барвників, їх здатністю до хімічного зв'язування з поліуретаном, що утворюється, так і у випадку діізоціанатної компоненти з ароматичною природою, π - π -взаємодією між її ароматичними кільцями і конденсованими кільцями барвника. Замісники останніх, які значно виходять з площини конденсованих кілець, викликають великі стеричні ускладнення, що сприяють уповільненню реакції уретаноутворення. Хімічне зв'язування молекул барвників з поліуретановою матрицею по-різному впливає на перебіг реакції.

Ключові слова: поліуретан, феноленонові барвники, константа швидкості реакції, електронна спектроскопія.

The influence of the phenalene dyes on the kinetics of the polyurethanes formation with different nature of the diisocyanate unit

L.F. Kosyanchuk, M.S. Stratilat, N.V. Kozak, **T.T. Todosiichuk**

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The influence of phenalene dyes containing different functional groups on the kinetics of polyurethane matrices formation was studied. The polyurethanes differ in nature of diisocyanate components (aromatic and aliphatic). It was shown that their introduction mainly leads to slower the reaction of urethane formation. The observed changes are due to: the spatial structure of the dye molecules, their ability to chemical bonding with formed polyurethane; in the case of an aromatic diisocyanate component with the nature of π - π interaction between its aromatic rings and dye fused rings. Dyes substituents, which are not located in the plane of a condensed ring, cause large steric hindrance, which slows the reaction of urethane formation. The chemical bonding of the dye molecules with a polyurethane matrix differently affect the reaction.

Keywords: polyurethane, phenalene dyes, the reaction rate constant, electron spectroscopy.