

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТРИЦ В ЛАЗЕРНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Л. Ф. Косянчук^{1*}, М. С. Стратилат¹, Н. В. Бабкина¹,
Т. В. Безродная², Г. Я. Менжерес¹

УДК 543.422.4:678.664

¹ Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
02160, Киев, Харьковское шоссе, 48, Украина; e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

² Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

(Поступила 8 июня 2016)

Методами ИК спектроскопии и динамического механического анализа изучена фотоокислительная деструкция полиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата с олигоэфирной составляющей разной природы. Установлено, что в густосшитом полиуретане на основе простого олигоэфиртриола молекулярной массы 500 при фотоокислении наблюдается тенденция к увеличению плотности сшивки. Показана большая стабильность полиуретана, содержащего сложноэфирные группы, по сравнению с полиуретаном на основе простого олигоэфирдиола с близкой молекулярной массой.

Ключевые слова: полиуретан, ИК спектроскопия, фотоокислительная деструкция, простой и сложный олигоэфиры, динамический механический анализ.

The photo-oxidative degradation of polyurethanes based on hexamethylene diisocyanate with oligoether parts of different types has been investigated by means of IR-spectroscopy and dynamical mechanical analysis. High density cross linked polyurethane based on oligo-ether triol of molecular mass 500 has been found to possess a tendency to the crosslinking density growth under photooxidation. The polyurethane, containing ester groups has been shown to be more stable, compared to the polyurethane based on oligoether diol of similar molecular mass.

Keywords: polyurethane, IR-spectroscopy, photo-oxidative degradation, oligoether, oligoester, dynamical mechanical analysis.

Введение. Использование полимерных матриц в твердотельных лазерных элементах на органических красителях продиктовано рядом их преимуществ перед жидкими аналогами [1]. Одна из важных характеристик таких лазеров — стабильность красителя при облучении. Долговременность и эффективность генерационных свойств лазерных элементов во многом определяются физико-химическими свойствами полимерных матриц, в частности, их стойкостью к облучению [2]. Эффективными полимерами для этих целей оказались полиуретаны (ПУ) [3, 4]. В работах [5, 6] показано, что использование ПУ на основе алифатического диизоцианата (гексаметилендиизоцианата) приводит к значительному возрастанию фотостабильности красителей и стоксова сдвига — важного параметра для характеристики лазеров на органических красителях.

Фотоокислительные и фотохимические процессы в ПУ, определяющие стабильность материала, достаточно детально исследованы, например, в [7]. Однако представляется важным изучение стабильности и устойчивости к облучению ряда ПУ на основе алифатического и ароматического диизо-

THE INFLUENCE OF IRRADIATION ON STABILITY OF POLYURETHANE MATRICES IN LASER ELEMENTS

L. F. Kosyanchuk^{1*}, M. S. Stratilat¹, N. V. Babkina¹, T. V. Bezrodna², G. Ya. Menzheres¹ (¹ Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkovskoe Ave., Kyiv, 02160, Ukraine; e-mail: lkosyanchuk@ukr.net; ² Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine)

ИК спектры зарегистрированы с поверхности исходных и облученных пленок на фурье-спектрометре Tensor-37 (Bruker, Германия) в среднем ИК диапазоне с разрешением 4 см^{-1} с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Для более детального исследова-

ния облученных образцов ИК спектры зарегистрированы как с облучаемой, так и с необлучаемой стороны ПУ-пленки.

Пленки исходных и облученных ПУ-матриц исследованы методом ДМА на приборе TA Instruments DMA Q800 в режиме растяжения. Измерения тангенса механических потерь ($\text{tg}\delta$) и динамического модуля упругости (E') проведены в диапазоне температур $-80 \div +120$ °C в режиме вынужденных синусоидальных колебаний с частотой 10 Гц при скорости нагрева 2 °C/мин.

Температуры стеклования (T_g) определены из температурных зависимостей механических потерь по положению максимума $\text{tg}\delta$. Для расчета молекулярной массы отрезков цепей между узлами сшивок (M_c) использовано уравнение:

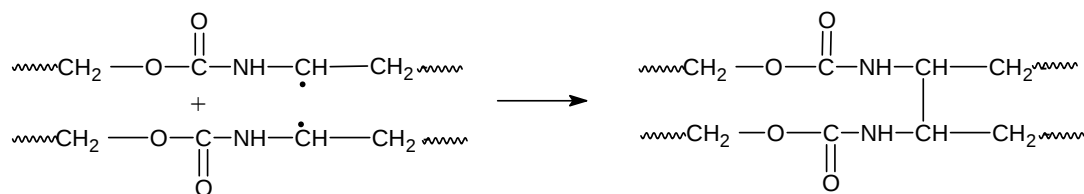
$$M_c = 3\rho RT/E_{BЭ},$$

где ρ — плотность полимера; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; $E_{BЭ}$ — равновесный модуль упругости в области плато высокоэластичности. Значение $E_{BЭ}$ определяли из температурных зависимостей динамического модуля упругости.

Результаты и их обсуждение. Фотохимические превращения происходят в полимере под действием излучения УФ ($180 < \lambda < 400$ нм) и видимого ($400 < \lambda < 700$ нм) диапазонов, если полимер содержит химические связи или группы, поглощающие свет в этих областях спектра (так называемые хромофорные группы). При поглощении фотона хромофорные группы переходят в возбужденное состояние, энергия которого может превысить энергию диссоциации химической связи. В этом случае связь диссоциирует с образованием радикалов, которые вызывают вторичные, так называемые темновые, фотохимические реакции распада, деполимеризации, изомеризации, передачи цепи и т. д. Следует иметь в виду, что возбужденные хромофорные группы могут дезактивироваться, поэтому квантовый выход (отношение числа квантов, вызвавших реакцию, к общему числу поглощенных квантов) обычно очень мал ($\sim 10^{-4}$).

Влияние облучения светом ртутной лампы на ПУ-матрицы оценивали по изменению ИК спектров НПВО, снятых с двух сторон пленки. Поскольку проходящие процессы фотоокислительной деструкции с необлучаемой стороны менее выражены, детальный анализ проведен для облученной стороны пленок. Воздействие облучения на структурные изменения в матрицах проанализировано на основании данных динамических механических измерений. Проанализируем каждую матрицу отдельно.

Для ПУ-1 следует ожидать, что вследствие меньшей M в ряду используемых олигоэфиров и его трехфункциональности величина отрезков между узлами сшивки M_c будет наименьшей. Согласно [7], в густосшитых системах окислительные процессы проходят значительно медленнее и, по-видимому, сопровождаются не только деструкцией, но и рекомбинацией макрорадикалов:



С этим могут быть связаны изменения вязкоупругих характеристик. На рис. 1, а приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ и E' для матрицы ПУ-1 до и после облучения. Исходная матрица ПУ-1 на основе ОПГ с $M = 500$ и ГМДИ имеет $T_g = 33$ °C, а ее облучение приводит к повышению T_g на 5 °C и уменьшению M_c (табл. 1). Это подтверждает возрастание плотности сшивок в облученной ПУ-1 матрице из-за рекомбинации макрорадикалов в процессе окисления.

Анализ ИК спектров свидетельствует о проходящих при облучении окислительных процессах в ПУ-1. ИК спектр исходной пленки содержит полосы, характерные для колебаний уретанового фрагмента $-(\text{NHCOO}-)$ макромолекул: амид I $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1695 см^{-1} , амид II $(\delta\text{NH}+\nu\text{CN})$ 1526 см^{-1} , наблюдается также полоса валентных колебаний 3330 см^{-1} NH-групп, связанных водородной связью [9] (рис. 1, б, спектр 1). После облучения в ИК спектре (спектр 2) наиболее выражены следующие изменения: полоса амид I уширяется, на низкочастотном “крыле” появляется низкоинтенсивная полоса 1614 см^{-1} ; возрастает интегральная интенсивность полосы валентных колебаний NH-групп при 3330 см^{-1} в основном за счет увеличения полуширины полосы, хотя ее максимум остается неизменным. Уширение

Т а б л и ц а 1. Характеристики релаксационного перехода (T_c , $\text{tg}\delta_{\text{max}}$) и значения M_c для полиуретановых матриц до и после облучения

Матрица	Облучение	T_c , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max}}$	M_c
ПУ-1	до	33	0.97	960
ПУ-1	после	38	1.14	920
ПУ-2	до	–12	0.61	3100
ПУ-3	до	–8	1.11	1800
ПУ-3	после	–5	0.97	1930

полосы, по-видимому, связано с перераспределением сетки водородных связей и возможным образованием новых ассоциатов как с меньшей, так и с большей энергией взаимодействия. В этой области поглощают и ОН-группы, которые могут накапливаться в системе за счет процессов окисления.

Значительное перераспределение интенсивности полос и их уширение наблюдаются в спектральном диапазоне 1000—1100 см^{-1} (рис. 1, б, спектр 2), где лежат частоты симметричных и асимметричных валентных колебаний простой эфирной связи [9]. После облучения сильно возрастает интенсивность компоненты с частотой 1068 см^{-1} , обусловленной асимметричными валентными колебаниями $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. Изменения в диапазоне 1000—1100 см^{-1} , по-видимому, связаны с появлением в результате облучения гидроперекисных (COOH) или спиртовых групп $\text{C}-\text{O}(\text{H})$, колебания связей $\text{C}-\text{O}$ которых лежат в области 1030—1050 см^{-1} [9]. Перекисные и гидроперекисные группы легко распадаются до свободных радикалов и активизируют окисление полимера. Взаимодействие образовавшихся свободных радикалов со звеньями цепей полимера может привести к двум противоположным явлениям — сшиванию цепей полимера (при малых концентрациях кислорода) и разложению (при высоких концентрациях кислорода) [7]. В нашем случае протекает реакция взаимодействия радикалов с кислородом, которая конкурирует с их рекомбинацией, инициируя при этом фотоокисление.

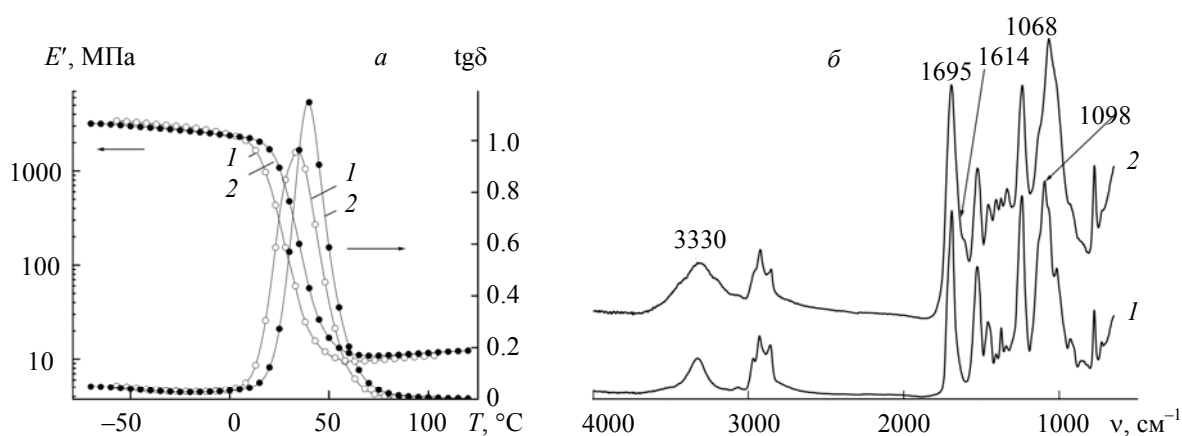


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$, E' (а) и ИК спектры (б) пленок ПУ-1 до облучения (1) и после облучения (2) (спектр снят с облучаемой поверхности)

В ПУ-2 олигоэфирной составляющей является бифункциональный ОПГ-1000 с большей M по сравнению с ПУ-1, вследствие чего матрица ПУ-2 имеет более низкую T_c и меньшую плотность сшивки (рис. 2, а, табл. 1). Это приводит к более глубоким деструктивным процессам в образце при одинаковой дозе облучения с ПУ-1. Как полагают авторы [7], в подобных системах свободнорадикальные реакции вызывают деструкцию полимера. После облучения пленка ПУ-2 становится настолько мягкой и рыхлой, что корректное измерение динамических механических показателей в режиме растяжения становится невозможным. ИК спектры облученного и необлученного ПУ-2 (рис. 2, б) отличаются только изменениями в частотном диапазоне 3550—3350 см^{-1} . Вследствие образования и наложения новой полосы при 3525 см^{-1} значительно увеличивается интегральная интенсивность. По-видимому, эти изменения связаны с накоплением ОН-групп в результате разрушения пленки. Гидроксильные группы, судя по положению максимума 3525 см^{-1} , слабо ассоциированы (рис. 2, б, спектр 2). Возможно, при облучении возникающие перекиси и гидроперекиси инициируют свободнорадикальные процессы с образованием фрагментов этого ПУ с концевыми ОН-группами.

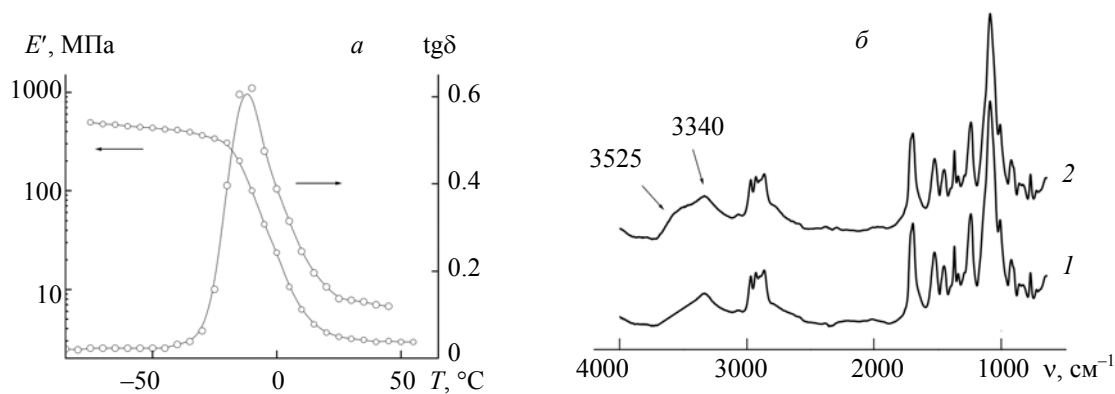


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$, E' (*a*) и ИК спектры (*б*) пленок ПУ-2 до облучения (1) и после облучения (2) (спектр снят с облучаемой поверхности)

Из рис. 3, *a* и табл. 1 следует, что облучение матрицы ПУ-3 на основе ГМДИ и ОДА с $M = 800$ не столь существенно отражается на вязкоупругих характеристиках, хотя и сохраняется тенденция повышения T_c и M_c .

При замене в ПУ простого олигоэфира на сложный целесообразно сравнивать ПУ-3 с ПУ-2, в которых олигоэфирные составляющие бифункциональны и близки по молекулярной массе. Как следует из данных ДМА, после облучения значения T_c и M_c для ПУ-3 изменяются мало (табл. 1), в то время как матрица ПУ-2 существенно подвержена деструкции. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [7], где показано, что физико-механические свойства ПУ на основе сложных полиэфи-ров под действием света изменяются в меньшей степени.

Проанализируем данные ИК спектроскопии. В ИК спектре исходной пленки ПУ-3 полоса амид I $\nu(\text{C}=\text{O})$ сложная, характеризует колебания как уретановой группы (1702 см^{-1}), так и группы сложного полиэфира (1720 см^{-1}) (рис. 3, *б*, спектр 1) [9]. К полосам, обусловленным колебаниями уретановой группы, относятся полоса амид II 1528 см^{-1} ($\delta \text{NH} + \nu \text{CN}$) и полоса 3330 см^{-1} (νNH -группы, связанные водородной связью). В области спектра $1080\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ лежат полосы валентных колебаний —C—O— и C—O—C— групп олигоэфирного фрагмента [9].

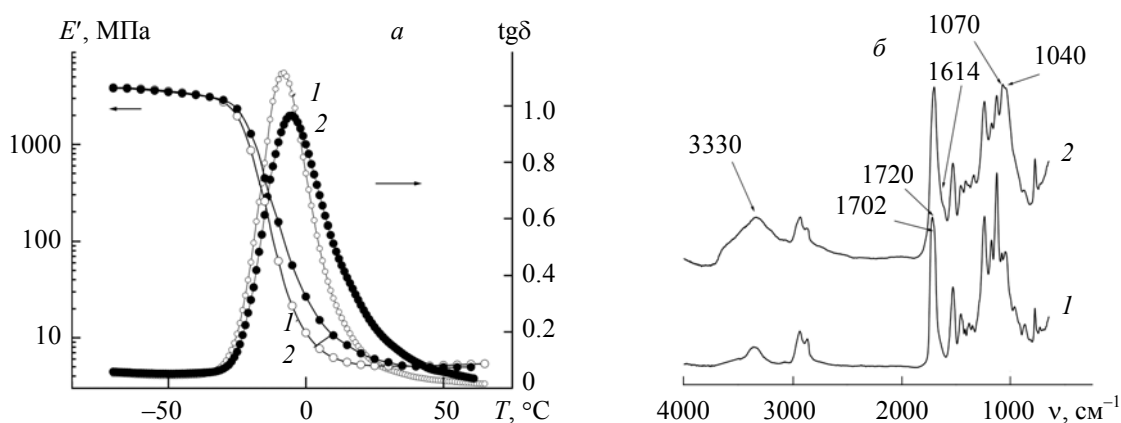


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$, E' (*a*) и ИК спектры (*б*) пленок ПУ-3 до облучения (1) и после облучения (2) (спектр снят с облучаемой поверхности)

В ИК спектрах облученных пленок (рис. 3, *б*, спектр 2) интенсивность карбонильной полосы при 1720 см^{-1} уменьшается. В спектре определяется в основном полоса амид I ($\nu\text{C}=\text{O}$) 1702 см^{-1} , характеризующая колебания уретанового фрагмента. Увеличивается также полуширина полосы за счет появления низкочастотного “плеча” с максимумом 1614 см^{-1} . Существенно возрастает интегральная интенсивность полосы 3330 см^{-1} (валентные колебания NH-групп). Это может указывать на перерас-

пределение сетки водородных связей, возможно, за счет появления в системе дополнительных протонодонорных ОН-групп. Существенные изменения наблюдаются в области валентных колебаний групп С–О–С (полосы поглощения 1126, 1175, 1079, 1048 см⁻¹). Появляются дополнительные полосы 1070 и 1040 см⁻¹. На основании проведенных исследований можно предположить, что такое облучение в первую очередь влияет на сложноэфирный фрагмент макромолекулы. Как и в случае ПУ-1, образуются гидроперекисные, возможно, карбоксильные либо спиртовые группы [9].

Заключение. Показано, что при выбранной дозе облучения светом ртутной лампы, приводящей к полной деградации феноленинов в полиуретанакрилате, во всех исследуемых полиуретанах проходят фотоокислительные процессы. При этом в густосшитом полиуретане на основе трехфункционального олиготриола ОПГ-500 в процессе фотоокисления имеет место тенденция к образованию более сшитой структуры. Более глубокие деструктивные процессы происходят в полиуретане на основе ОПГ-1000 по сравнению с полимером, содержащим сложноэфирные группы.

- [1] T. G. Pavlopoulos. Progress Quantum Electron., **26**, N 4-5 (2002) 193—224
- [2] M. D. Rahn, T. A. King. Appl. Opt., **34**, N 36 (1995) 8260—8271
- [3] С. В. Николаев, В. В. Пожар, М. И. Дзюбенко. Радіофізика та електроніка, **16**, № 2 (2011) 55—62
- [4] V. I. Bezrodnyi, A. M. Negryiko, G. V. Klishevich, M. S. Stratilat, L. F. Kosyanchuk, T. T. Todosiichuk. J. Polym. Res., **20**, N 9 (2013) 246 (1-8)
- [5] V. I. Bezrodnyi, M. S. Stratilat, L. F. Kosyanchuk, A. M. Negriyko, G. V. Klishevich, T. T. Todosiichuk. Funct. Mater., **22**, N 2 (2015) 212—218
- [6] L. F. Kosyanchuk, T. V. Bezrodna, M. S. Stratilat, G. Ya. Menzheres, N. V. Kozak, T. T. Todosiichuk. J. Polym. Res., **21**, N 10 (2014) 564 (1-7)
- [7] E. Fugimoto, K. Nakamura. Jpn. J. Polym. Sci. Technol., **51**, N 3 (1994) 612—618
- [8] В. И. Безродный, М. В. Бондар, Г. Ю. Козак, О. В. Пржонская, Е. А. Тихонов. ЖТФ, **50**, № 5 (1989) 711—727
- [9] Г. Г. Сучкова. Молекулярная структура, колебательные спектры, водородная связь и эффекты кооперативности в уретанах по данным квантово-химических расчетов и ИК спектроскопии, автореф. дис. канд. хим. наук, Казань (2010)