

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541(14+64)

**ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ
НА ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 2020 г. В. П. Грачев^{a,*}, А. С. Джалмуханова^a, М. Л. Бубнова^a,
С. А. Курочкин^{a,b}, С. М. Алдошин^a

^a Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской обл., пр. Академика Семенова, 1, Россия

^b Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
105005 Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, Россия

*e-mail: grachov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 13.01.2020 г.

После доработки 13.02.2020 г.

Принята к публикации 19.03.2020 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа изучены термические и термомеханические свойства полиуретанов на основе изофорондиизоцианата и полифурита, сшитых различными отвердителями. На термограммах в интервале температур $-100...+150^{\circ}\text{C}$ наблюдаются два перехода. Первый переход при температуре ниже -60°C соответствует температуре стеклования мягких эфирных сегментов. Широкая область эндотермического характера (около 100°C), связана с плавлением кристаллоподобных упорядоченных структур, образующихся за счет сильных водородных связей между жесткими сегментами. Исследована взаимосвязь спектрально-кинетического поведения фотохромного соединения, введенного в полимерную матрицу, с изученными свойствами полиуретанов. Скорость фотохимических превращений ковалентно связанного с матрицей фотохромного соединения может зависеть от стадии процесса полимеризации, на которой оно вводится в полимер.

DOI: 10.31857/S230811392004004X

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы использования фотохромных материалов в различных областях техники, в частности для создания солнцезащитных средств, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от освещенности, а также устройств оптической памяти [1, 2], в значительной мере зависят от свойств полимерных матриц, в которых размещаются фотохромные соединения. В стеклообразных полимерных средах вследствие недостаточной молекулярной подвижности достижение высокой светочувствительности и приемлемой скорости термической релаксации фотохромных соединений является серьезной проблемой [3]. Повысить эффективность фотохромных превращений спиросоединений в стеклообразных полимерных матрицах, например на основе метилметакрилата (ММА), можно, вводя в полимер добавки эластомеров, находящихся при температуре эксплуатации материала в высокоэластическом состоянии (очаги с большим свободным объемом) [4, 5]. И, наконец, получить фотохромные материалы, характеризующиеся

высоким уровнем светочувствительности и скорости термической релаксации, можно, используя в качестве полимерной матрицы сами эластомеры, обладающие большим свободным объемом при температуре эксплуатации, в частности, полиуретаны [6–8].

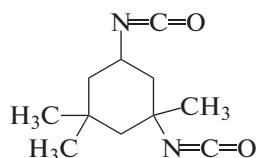
Известно, что наряду со свободным объемом на скорость фотохимических превращений оказывает существенное влияние взаимодействие молекулы фотохромного соединения (ФС) в закрытой спирановой и, особенно, в открытой мерроцианиновой форме с функциональными группами полимерной цепи [9, 10]. В работе [8] с целью снижения такого влияния полимерных цепей была предпринята попытка закрепления ФС на поверхности полиуретановой пленки путем обработки поверхности полимера с избыточным содержанием изоцианатных групп раствором ФС, функционализированного гидроксильными группами. Однако выяснилось, что полиуретановая пленка набухает в растворителе, ФС проникает в объем полимера и преимущественно там ковалентно связывается с полимерными молекулами.

В процессе исследования эффективности фотохимических превращений ковалентно связанного с полимерной матрицей спирооксазина в полиуретановых эластомерах, содержащих близкие по природе функциональные группы, нами была обнаружена сильная зависимость скорости обесцвечивания спирооксазина от природы сшивающего агента. В данной работе с целью выяснения причин такой зависимости сделана попытка проследить связь эффективности фотохимических превращений фотохромного соединения, введенного в полиуретаны, с термомеханическими характеристиками последних.

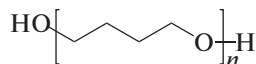
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

В работе использовали изофорондиизоцианат (ИФДИ)



фирмы "Aldrich"; чистота 98%, очищали перегонкой в вакууме при 90°C (10 мм. рт. ст.); полиурит



с $M = 1 \times 10^3$, содержание OH-групп 3.37 мас. %, определяли титриметрическим методом [11]; толуол (х.ч) перед использованием очищали по стандартным методикам [12]; ацетон (о.с.ч) дополнительно сушили молекулярными ситами марки А4: диэтилтолуолдиамин (смесь 80% 3,5-диэтил-2,4-толуолдиамина и 20% 3,5-диэтил-2,6-толуолдиамина) (Этакюр-100) фирмы "Albemarle"; триэтанолламин (трис-(2-гидроксиэтил)амин) Акционерного общества "ЭКОС-1" (ч); 1,4-бутандиол фирмы "Acros" (чистота 99%); 2,2-диметилпропановую кислоту (чистота 98%), триэтиламин (чистота 98%); 1,2-пропандиамин (чистота 99%), все – фирмы "Aldrich", использовали без дополнительной очистки.

Катализаторы

Дибутилдилауринат олова (чистота 95%), 1,4-диазобисцикло[2.2.2]октан (чистота 98%); пропиленоксид (чистота 98%), все – фирмы "Aldrich", использовали без дополнительной очистки.

Олигоизоцианурат (ОИЦ) – продукт частичной циклотримеризации ИФДИ с конверсией изоцианатных групп 30% получали по методике, описанной в работе [8].

Спирооксазин с гидроксильной группой 1,3-дигидро-9'-гидрокси-1,3,3-триметилспиро[2Н-ин-

дол-2,3'-[3Н]нафто[2,1-b] [1, 4]оксазин] (ФС-1) был синтезирован в ИХФ РАН [8].

Синтез полиуретанов

Для синтеза полиуретановых матриц выбрали изофорондиизоцианат [13, 14] и олигодиол – полиурит, который характеризуется высоким пропусканием в УФ-области выше 240 нм [15].

Синтез полимеров на основе полиурита, ИФДИ и сшивающих агентов

Синтез ПУ-НН. В стеклянную колбу с притертым шлифом помещали навеску полиурита (1 г, $n_{\text{OH}} = 2 \times 10^{-3}$ моль) и толуола (1 г), затем в этот раствор вводили катализатор уретанообразования дибутилдилауринат олова (0.016 г) и при перемешивании добавляли ИФДИ (1 г, $n_{\text{NCO}} = 9 \times 10^{-3}$ моль). Реакционную массу нагревали до температуры 55–65°C и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Затем в образовавшийся квази-преполимер с концевыми изоцианатными группами вводили удлинитель цепи 1,4-бутандиол (0.057 г, $n_{\text{OH}} = 1.26 \times 10^{-3}$ моль) и выдерживали при той же температуре еще 5 ч. Далее в реакционную массу добавляли навеску сшивающего агента Этакюр-100 с расчетом соблюдения мольного соотношения $[\text{NCO}] : [\text{NH}] = 1.5$ по отношению к оставшимся группам NCO. Реакционную массу перемешивали на магнитной мешалке при температуре 70°C в течение 30 мин. После этого раствор форполимера выливали на тефлоновую поверхность и отверждали при 70–80°C в течение 15–16 ч до полного израсходования групп NCO на вторичные реакции (биуретобразование, алофанатобразование и взаимодействие с атмосферной влагой). Отсутствие групп NCO в полиуретановой матрице устанавливали методом ИК-спектроскопии, используя приставку нарушенного полного внутреннего отражения.

Синтез ПУ-ОН (схема 1). Полимер ПУ-ОН синтезировали аналогично ПУ-НН, но на стадии добавления сшивающего агента вместо Этакюр-100 вводили триэтанолламин с расчетом соблюдения мольного соотношения $[\text{NCO}] : [\text{OH}] = 1.5$ к остаточным группам NCO.

Синтез ПУ-ОИЦ (схема 2). В стеклянную колбу с притертым шлифом помещали навеску ОИЦ (0.40 г, $n_{\text{NCO}} = 0.0026$ моля), который растворяли в толуоле (0.6 г). Затем в этот раствор добавляли полиурит (0.89 г, $n_{\text{OH}} = 0.00178$ моля) и катализатор дибутилдилауринат олова (0.01 г). Далее реакционную массу выливали на тефлоновую поверхность и отверждали при 70–80°C в течение 15–16 ч до полного израсходования групп NCO на вторичные реакции.

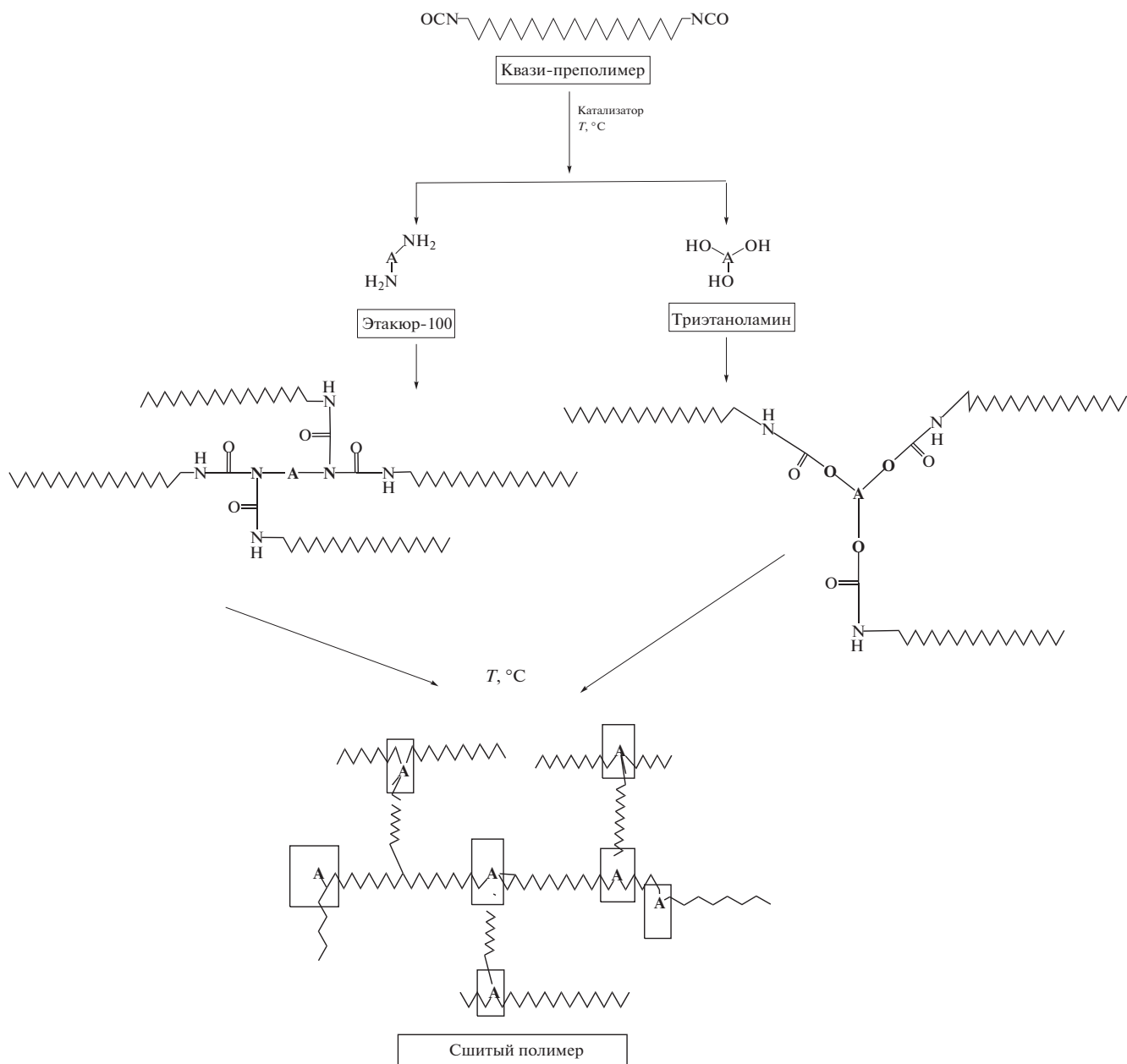


Схема 1

Синтез водорастворимых ПУ (ВРПУ). ПУ – гидрофобные полимеры, они не растворяются в воде. Введение в структуру ПУ гидрофилирующих агентов диаминов или диолов, содержащих сульфо- или карбоксильные группы, приводит к гидрофиллизации синтезируемого полимера. Наиболее часто используемым гидрофилирующим агентом является 2,2-диметилпропановая кислота [16, 17], в химической структуре которого присутствуют три функциональные группы с подвижным атомом водорода: две первичные гидроксильные и одна карбоксильная.

Синтез ВРПУ на основе ИФДИ, полифурита, 2,2-диметилпропановой кислоты и удлинителя цепи 1,2-пропандиамина проводили ацетоновым методом [18], предварительно нейтрализовав карбоксильные группы 2,2-диметилпропановой кислоты с помощью триэтиламина. На первой стадии получали гидрофиллированный макродиизоцианат при соотношении реакционноспособных групп $[\text{NCO}] : [\text{OH}] \sim 1.8$. В колбу с притертым шлифом помещали навески 2,2-диметилпропановую кислоту (1.15 г, $n_{\text{OH}} = 0.017$ моля, $n_{\text{COOH}} = 0.0085$ моля) и триэтиламин (0.88 г, $n_{\text{ТЭА}} = 0.0086$ моля). После растворения получен-

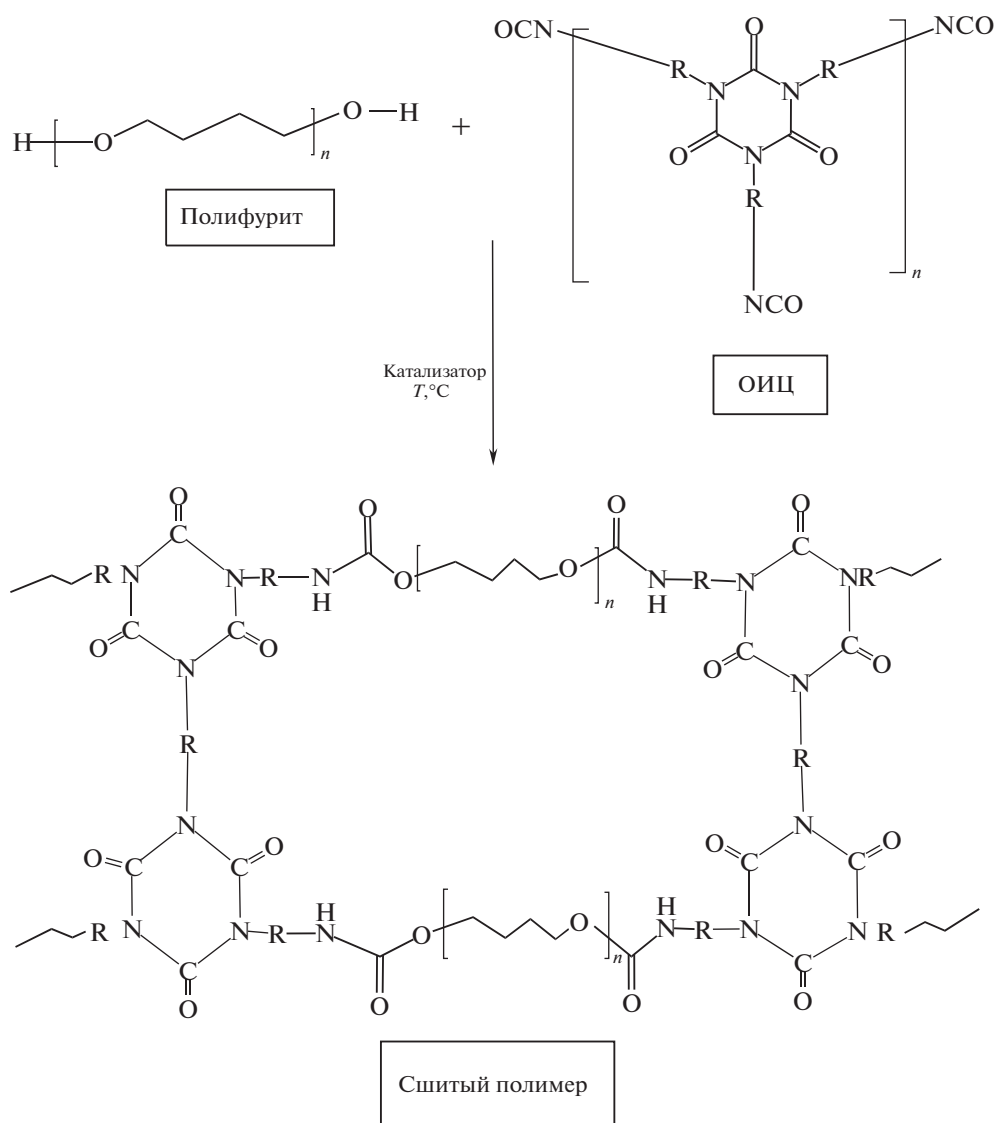


Схема 2

ной соли в 2 мл ацетона, предварительно осушенного над молекулярными ситами, в колбу вносили навеску полифурита (11.42 г, $n_{\text{OH}} = 0.023$ моля) и растворяли при постоянном перемешивании при 55°C . Затем в систему добавляли ИФДИ (8.0 г, $n_{\text{NCO}} = 0.072$ моля) и 0.02 г катализатора дибутилдилаурината олова. Реакция уретанообразования протекала в течение 4 ч при 55°C и постоянном перемешивании. Контроль над степенью завершенности реакции ИФДИ с полифуритом и определение количества свободных групп NCO осуществляли титриметрическим методом [19].

На второй стадии синтеза ВРПУ осуществляли удлинение цепи и одновременное диспергирование ПУ. Расчетное количество удлинителя цепи 1,2-пропандиамина ($[\text{NH}_2] : [\text{NCO}] \sim 1$ по отношению к остаточным группам NCO), растворен-

ного в дистиллированной воде, вводили в реакционную массу. Процесс удлинения проводили при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. Завершение стадии удлинения цепи контролировали по исчезновению полосы поглощения NCO-группы в ИК-спектрах реакционной массы. Пленки ВРПУ получали методом полива. На гладкую поверхность тефлоновой подложки наносили дисперсию ВРПУ. По истечении 2 ч при комнатной температуре на подложке образовывалась прозрачная пленка, которую помещали в сушильный шкаф ($T = 60^\circ\text{C}$) на 5 ч, затем еще 3 ч образец досушивали в вакуумном шкафу при 50°C .

Массовую долю нелетучих веществ в дисперсии (сухой остаток) определяли методом грави-

метрического анализа. Сухой остаток в дисперсии составлял 25%.

Получение фотохромных пленок путем обработки поверхности частично отвержденных полиуретановых пленок раствором ФС-1

Синтез ПУ-НН-1 [8]. В стеклянную колбу с притертым шлифом помещали навеску полифурита (1 г, $[\text{ОН}] = 2 \times 10^{-3}$ моль) и толуола (1 г), затем в этот раствор вводили катализатор уретанообразования дибутилдилауринат олова (0.016 г) и при перемешивании прикапывали ИФДИ (1 г, $[\text{NCO}] = 9 \times 10^{-3}$ моль). Реакционную массу нагревали до температуры 55–65°C и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Затем в эту массу вводили удлинитель цепи 1,4-бутандиол (0.036 г, $[\text{ОН}] = 0.8 \times 10^{-3}$ моль) и выдерживали при той же температуре еще 1 ч. Далее в реакционную массу добавляли сшивающий агент Этакюр-100 (0.04 г, $[\text{NH}_2] = 0.46 \times 10^{-3}$ моль) и нагревали до температуры 55–65°C на магнитной мешалке в течение 1 ч.

В качестве подложки для получения фотохромных полимерных пленок использовали оптическую поликарбонатную пленку толщиной 200 мкм. На поверхность поликарбонатной пленки наливали раствор квази-преполимера ПУ-NCO в толуоле и выдерживали при 80°C в течение 10 мин. Фотохромные соединения наносили на поверхность ПУ-NCO из раствора. Растворителем служила смесь гептан : ацетон в соотношении 2.5 : 1.0. После обработки поверхности раствором фотохромного соединения пленки выдерживали при 80°C в течение 14 ч до полного удаления растворителя, что проверяли периодическим взвешиванием в процессе сушки. Толщина полиуретанового покрытия на подложке составляла 10–20 мкм.

Синтез ПУ-ОН-1 [8]. Процедура получения фотохромной пленки ПУ-ОН-1 аналогична процедуре получения ПУ-НН-1, но на стадии добавления сшивающего агента вместо Этакюр-100 вводили триэтанолламин (0.023 г, $[\text{ОН}] = 0.46 \times 10^{-3}$ моль).

Синтез ПУ-ОИЦ-1 [8]. В стеклянную колбу с притертым шлифом помещали навеску ОИЦ–ИФДИ и растворяли в толуоле (2 мл). Навеску для каждого ОИЦ рассчитывали так, чтобы содержание групп NCO было равно 16×10^{-3} моль. Затем в этот раствор добавляли предварительно растворенную в толуоле (20 мл) навеску полифурита (4 г, $[\text{ОН}] = 8 \times 10^{-3}$ моль) и катализатора дибутилдилаурината олова (0.02 г). Чтобы исключить преждевременное гелеобразование толуольный раствор ОИЦ и раствор полифурита смешивали непосредственно перед нанесением на поверхность подложки. Сушку с преполимеризацией поли-

мерного слоя, обработку поверхности раствором ФС-1 и дальнейшую температурную обработку проводили аналогично ПУ-НН-1.

Фотохромные пленки получали путем введения ФС-1 в исходную реакционную систему. С целью ковалентного закрепления ФС-1 в объеме полимера были изготовлены пленки ПУ-НН-2, ПУ-ОН-2, ПУ-ОИЦ-2 и ВРПУ-2, в которых раствор ФС-1 вводили в исходную реакционную систему. Фотохромные пленки, в которых ФС-1 не связан ковалентно с полимером, получали следующим образом. Пленки ПУ-НН-3, ПУ-ОН-3, ПУ-ОИЦ-3 и ВРПУ-3 были получены путем нанесения на поверхность полностью отвержденных и высушенных пленок ПУ-НН, ПУ-ОН, ПУ-ОИЦ и ВРПУ раствора ФС-1 в ацетоне ($\omega_{\text{ФС-1}} \sim 3.1$ мас. %).

Методы исследования

ИК-спектры регистрировали на FT-IR спектрометре “Alpha” (“Bruker”) с алмазной приставкой НПВО. Условия регистрации: диапазон от 4000 до 900 см^{-1} , разрешение 2 см^{-1} , количество сканов – 16.

Вязкоупругие свойства полученных полимерных пленок исследовали методом динамического механического анализа с использованием прибора DMA 242 C (фирмы “Netzsch-Gerätebau GmbH”, Германия) в режиме одноосного растяжения на пленочных образцах с рабочей длиной 10 мм, шириной 3 мм и толщиной ~0.2–0.3 мм при непрерывном сканировании температуры от –170 до +170°C со скоростью 2 град/мин в атмосфере гелия. К образцам прикладывалась синусоидальная осциллирующая сила, позволяющая развить амплитуду деформации до 30 мкм, при пяти фиксированных частотах 0.1, 1, 5 и 10 Гц. Температуру релаксационных переходов определяли по положению максимумов температурных зависимостей тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и точек перегиба на кривых динамического модуля упругости E' .

Термический анализ образцов ПУ проводили, используя дифференциальный сканирующий калориметр “Mettler Toledo DSC822e”.

Спектры поглощения в диапазоне 300–700 нм регистрировали на спектрометре “Ocean Optics HR 2000” в режиме автоматического сканирования через заданные промежутки времени.

Облучение образцов с ФС-1 проводили с использованием газоразрядной ртутной лампы низкого давления “Philips PL-S 9W”, внутренняя стенка которой покрыта люминофором, испускающим УФ-свет в диапазоне 340–390 нм с максимумом при 355 нм. Для поиска глобального минимума при оптимизации параметров биекспоненциального уравнения полихронной кинетики

Таблица 1. Анализ данных ДСК (скорость нагревания 10 град/мин)

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p,$ Дж/г К	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл},$ Дж/г
ПУ-НН	-65.5	0.286	81.0	-6.80
ПУ-ОН	-68.1	0.355	72.7	-10.98
ПУ-ОИЦ	-62.3	0.688	71.3	-3.30
ВРПУ	-66.9	0.445	84.7	-19.58

обесцвечивания фотохромных пленок после УФ-облучения кинетические кривые обрабатывали с помощью пакета Wolfram Mathematica 6.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании ранее проведенных исследований [8] в качестве полимерных матриц для оценки влияния их термомеханических характеристик на скорость фотохимических превращений введенного в эти матрицы спирооксазина были выбраны полиуретаны близкого состава, сшитые (отвержденные) тремя различными разветвителями (триэтаноламин, Этакюр-100 и ОИЦ) с функциональностью, равной трем и более. Кроме того, был исследован специально синтезированный водоразбавляемый полиуретан как перспективная экологичная матрица для создания полимерных фотохромных пленочных материалов.

Термомеханическое поведение исследуемых полиуретанов

Данные ДСК-анализа синтезированных полиуретанов представлены в табл. 1. У всех образцов

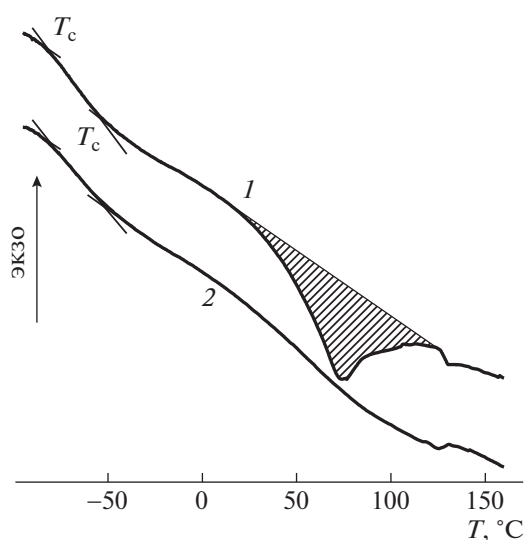


Рис. 1. Термограмма нагревания ПУ-ОН со скоростью 10 град./мин. 1 – первое нагревание, 2 – второе нагревание.

наблюдаются два температурных перехода. В качестве примера на рис. 1 приведены термограммы образца ПУ-ОН. Первый переход, с температурой ниже -60°C , соответствующий T_c мягких эфирных сегментов, и широкая область эндотермического характера, относящаяся, видимо, к плавлению кристаллоподобных структур, образованных жесткими уретановыми фрагментами.

Для подтверждения предположения о наличии кристаллических структур были сняты кривые ДСК на образце ПУ-ОН при разной скорости нагревания. Известно, что с увеличением скорости нагревания наблюдаемая температура плавления кристаллических полимеров растет [20]. На рис. 2 представлены результаты эксперимента, из которого следует, что в интервале скоростей 5–40 град/мин $T_{пл}$ возрастает с 70.0 до 81.6°C , и это подтверждает существование кристаллических структур. Трудно представить кристаллические структуры с дальним порядком, образованные громоздкими уретановыми фрагментами на основе ИФДИ. Наличие эндотермического пика, как отмечено в обзоре [21], может быть обусловлено не только присутствием кристаллической фазы, но и упорядоченными структурами, состоящими из жестких уретановых фрагментов, скрепленных сильными водородными связями.

При повторном проведении анализа ДСК на том же образце область плавления на термограммах исчезает (рис. 1, кривая 2). Необходимо подчеркнуть, что если повторный анализ на том же образце проводится через 15 дней, то на термограмме опять появляется более узкий эндотермический пик, смещенный на 15°C в область более низких температур по сравнению с исходным. Смещение эндотермического пика в область по-

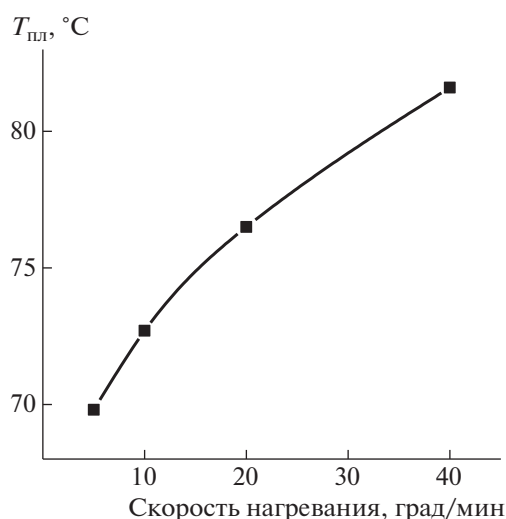


Рис. 2. Изменение регистрируемой методом ДСК величины $T_{пл}$ ПУ-ОН от скорости нагревания.

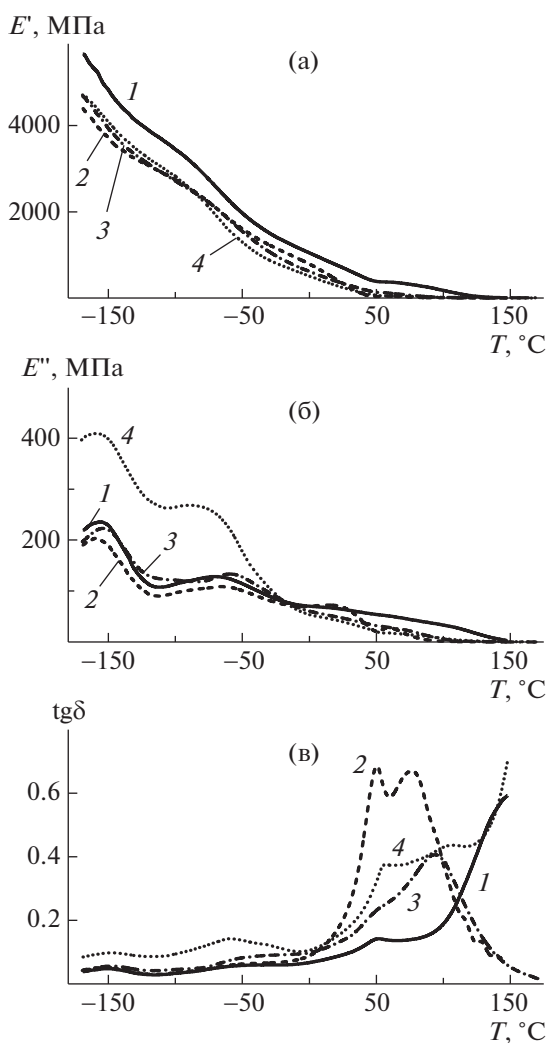


Рис. 3. Температурные зависимости динамических механических модуля упругости E' (а), модуля потерь E'' (б) и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (в) для ПУ-НН (1), ПУ-ОН (2), ПУ-ОИЦ (3) и ВРПУ (4) при частоте 1 Гц.

ниженных температур можно объяснить тем, что после разрушения кристаллитов в результате плавления в процессе хранения полимера восстановление кристаллической фазы и упорядоченных доменов начинается с образования структур с малой энергией взаимодействия. Такие структуры будут иметь пониженную $T_{\text{пл}}$. Широкая область температур (около 100°C), в которой проявляется наблюдаемый эндо-эффект (рис. 1, кривая 1), указывает на то, что в синтезированных образцах существует набор упорядоченных образований, отличающихся размером и энергией взаимодействия, с разной $T_{\text{пл}}$. Результатом неоднородности является также нелинейная зависимость $T_{\text{пл}}$ от скорости нагревания (рис. 2).

Такие фазовые переходы с сильно отличающимися температурами T_c и $T_{\text{пл}}$ характерны для линейных и сегментированных полиуретанов, когда жесткий блок ПУ не совместим с мягким сегментом, что приводит к микрофазовому расщеплению в полимере [21].

Сравнение термограмм полиуретанов близкого состава, сшитых тремя различными разветвителями ПУ-НН, ПУ-ОН и ПУ-ОИЦ (табл. 1), показало, что $T_{\text{пл}}$ для ПУ-ОИЦ ниже, чем для других ПУ, что указывает на более низкую энергию взаимодействия жестких блоков в этом полимере, поскольку в нем отсутствуют фрагменты 1,4-бутандиола, способствующие образованию кристаллических структур. Кроме того, причиной слабого взаимодействия может быть существование громоздких изоциануратных циклов, препятствующих упаковке линейной части полимера. Следует отметить высокую величину $T_{\text{пл}}$ ВРПУ, что может быть обусловлено его линейной структурой. Отсутствие узлов сшивки не мешает межмолекулярному взаимодействию, а наличие ионных сегментов, таких как триэтиламмониевая соль ДМПА в структуре полимера, приводят к возникновению водородных связей разного типа, в том числе с высокой энергией взаимодействия, и соответственно к росту $T_{\text{пл}}$.

Особенности термического поведения синтезированных полиуретанов, а также их вязкоупругие свойства исследованы методом динамического механического анализа. На рис. 3 представлены температурные зависимости динамических модулей упругости E' и потерь E'' для синтезированных полиуретанов. Видно, что для всех полимеров наблюдается практически одна и та же картина. Динамический модуль упругости достаточно интенсивно падает при увеличении температуры от -170 до ~50°C. Поскольку существует прямая пропорциональность между модулем упругости и концентрацией узлов эффективной несущей сетки, можно предположить, что уже с самого начала сканирования с ростом температуры от -170°C в исследованных образцах происходит "размораживание" различных видов сначала мелкомасштабного, а затем и крупномасштабного движения участков полимерной цепи, как следствие разрушения узлов физической сетки, приводящее к соответствующему падению модуля упругости. При этом в температурном интервале -170...+150°C на кривых можно выделить три перехода, температура которых имеет тенденцию к повышению с увеличением частоты воздействия от 0.1 до 10 Гц. В табл. 2 приведены температуры переходов, определенные по перегибу на кривых $E' = f(T)$ и по максимумам на темпера-

Таблица 2. Термические и вязкоупругие характеристики полимерных пленок, полученные методом ДМА при частоте 1 Гц

Образец	$E'_{-110^{\circ}\text{C}}$, МПа	$E'_{20^{\circ}\text{C}}$, МПа	$E''_{20^{\circ}\text{C}}$, МПа	T_1 , °C (по E'')	T_2 , °C		T_3 , °C (по $\text{tg}\delta$)
					(по E')	(по E'')	
ПУ-НН	3600	730	65	-156	-68	-65	55
ПУ-ОН	2700	410	65	-160	-67	-66	51/76
ПУ-ОИЦ	2910	390	50	-156	-61	-60	~53/93
ВРПУ	2930	290	45	-159	-69	-87	58/~110

турных зависимостях модуля E'' и $\text{tg}\delta$, а также значения модулей упругости и потерь при комнатной температуре и в стеклообразном состоянии, при температуре на 20–30°C ниже температур начала стеклования, определенных как точка пересечения двух касательных к кривой модуля упругости.

Температура второго перехода T_2 (табл. 2) хорошо совпадает с T_c , определенной методом ДСК, которая связана с расстекловыванием мягких микродоменов, образованных полифуритными фрагментами полимерной цепи. Видно, что появление сегментальной подвижности полифуритных фрагментов происходит при одинаковых температурах независимо от химической структуры других фрагментов полиуретанов за исключением ПУ-ОИЦ, у которого температура стеклования выше на 6–8°C. По-видимому, олигомеры частично циклотримеризованного ИФДИ, имеющих жесткую полициклическую структуру, формируют в полимере компактные жесткие фазы, которые через водородные связи и межмолекулярное взаимодействие полярных уретановых групп затормаживают сегментальную подвижность полифуритных фрагментов в ПУ-ОИЦ.

Следует также отметить, что температура стеклования синтезированных ПУ, определенная по перегибу на кривых модуля упругости E' и по пику на кривых модуля механических потерь E'' , имеет близкие значения.

Ближайший к температуре стеклования низкотемпературный переход T_1 относят к β -переходу. Его природа в полимерах до сих пор вызывает вопросы [22, 23]. Например, низкотемпературный переход в полиуретанах на основе полиэфиров связывают с локальным движением групп $(-\text{CH}_2-)_4\text{O}$ [23]. Как видно из табл. 2, β -переход в синтезированных полиуретанах наблюдается при $T = -158 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Высокотемпературный переход, характеризующийся температурой T_3 , как следует из ДСК-измерений, обусловлен плавлением кристаллических структур, образующихся за счет сильных водородных связей между жесткими сегментами. В случае ПУ-ОН, ПУ-ОИЦ и ВРПУ высокотемпературный переход (рис. 3в) имеет сложный мультиплетный характер, что свидетельствует в пользу предположения о наличии в этих полимерах набора кристаллических образований.

Модуль упругости E' представляет собой меру жесткости вязкоупругого материала и характеризует ту часть механической работы, которая накапливается в образце в виде упругой энергии и обратимо возвращается при разгрузке. Как видно на рис. 3а, в исследованном температурном диапазоне пленка ПУ-НН имеет самый большой модуль E' . Значения модуля E' остальных трех полиуретановых пленок в стеклообразном состоянии различаются несущественно, а при $T = 20^{\circ}\text{C}$, когда все полимеры находятся в высокоэластическом состоянии, уменьшаются в ряду ПУ-ОН–ПУ-ОИЦ–ВРПУ. Модуль механических потерь E'' пропорционален работе, которая необратимо рассеивается в материале в виде тепла в каждом цикле нагружение–разгружение. В области отрицательных температур для ВРПУ наблюдаемая величина модуля E'' намного больше, чем для других ПУ (рис. 3б). В области положительных температур модули механических потерь синтезированных ПУ выравниваются, и при комнатной температуре полиуретановая пленка ВРПУ имеет уже самый низкий модуль E'' . При этом, как видно из табл. 2, для ПУ-ОН, ПУ-ОИЦ и ВРПУ при 20°C более высокому модулю E' соответствует больший модуль E'' , тогда как для ПУ-НН при большем модуле E' в 1.8 раза по сравнению с ПУ-ОН, модули E'' одинаковы. Иными словами, при комнатной температуре способность обратимо запасать механическую энергию у полимера ПУ-НН значительно выше по сравне-

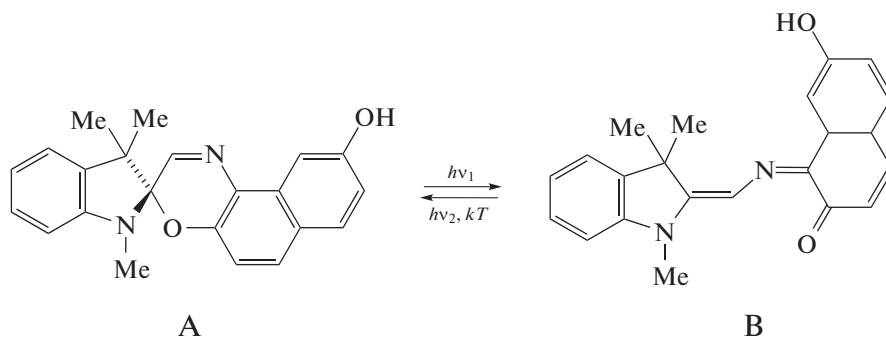


Схема 3

нию с ПУ-ОН при одинаковой способности рассеивать механическую энергию, характеризующую демпфирующие свойства материала.

Таким образом, синтезированные ПУ отличаются модулем упругости в высокоэластическом состоянии, наличием кристаллоподобных образований разной химической природы, а также расположением фотохромных групп, которое определяется введением ФС-1 на разных стадиях получения фотохромных полимерных пленок.

Фотохромные превращения ФС-1 в полиуретановых матрицах

Под действием УФ-облучения спирооксазин из бесцветной закрытой формы А переходит в окрашенную мероцианиновую форму В, а поглощение видимого света или тепла приводит к обратной реакции (схема 3).

Максимум полосы поглощения неактивированной формы ФС-1 в полиуретане находится в области длины волн менее 360 нм. При облучении полимеров УФ-светом (300–360 нм) соединение ФС-1 проявляет фотохромные свойства. В спектрах появляется поглощение в интервале длины волн 500–650 нм, характерное для формы В (рис. 4).

Кинетические кривые обесцвечивания фотохромных пленок (ниспадающий участок кривой на рис. 5), как правило, не описываются моноэкспоненциальной зависимостью по причине распределения фотохромных соединений в областях с различной молекулярной подвижностью, поэтому кинетические параметры фотохромных превращений мероцианиновой формы В в форму А определяли в приближении биэкспоненциальной зависимости по уравнению

$$D = \varepsilon l (A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}),$$

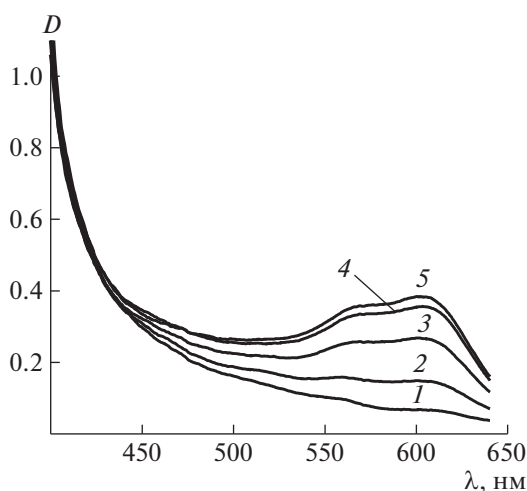


Рис. 4. Спектры поглощения ПУ-пленки, содержащей ФС-1, после облучения УФ-светом в течение 0 (1), 20 (2), 40 (3), 70 (4) и 100 с (5).

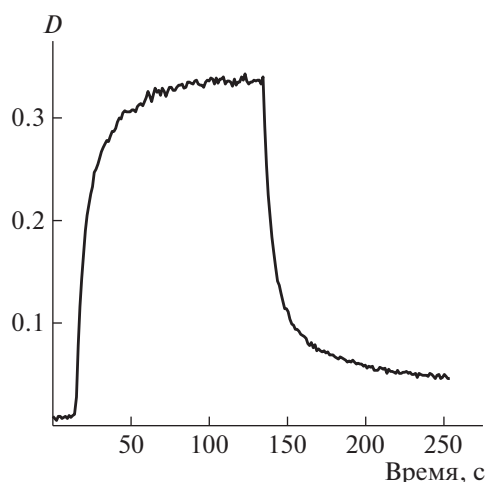


Рис. 5. Кинетические кривые процессов фотоактивации под действием УФ-света и темновой релаксации ФС-1 в полиуретане. $\lambda = 600$ нм.

где ϵ – коэффициент экстинкции, l – длина оптического пути (толщина пленки), A_1 и A_2 – начальные концентрации мероцианиновой формы В после облучения УФ-светом, k_1 и k_2 – константы скорости быстрой и медленной реакции превращения мероцианиновой формы В в форму А.

Результаты исследований спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений ФС-1 в различных полиуретановых матрицах приведены в табл. 3.

Фотохромные пленки ПУ-НН-1, ПУ-ОН-1, ПУ-ОИЦ-1 были получены путем обработки поверхности соответствующего недоотвержденного полиуретанового форполимера с избыточными изоцианатными группами раствором ФС-1, содержащего гидроксильную группу [8]. Дальнейшее прогревание при 80°C в течение 14 ч обеспечивало полное удаление растворителя, которое контролировалось периодическим взвешиванием, и ковалентное присоединение ФС-1, как предполагалось, к приповерхностным изоцианатным группам полимерной матрицы.

Из анализа спектрально-кинетических характеристик следует, что самая низкая скорость фотохимических превращений наблюдается в образце ПУ-ОИЦ-1, отвержденном олигомерами циклотримеризованного ИФДИ. Обе константы в биэкспоненциальном уравнении, описывающем процесс обесцвечивания пленок существенно ниже, чем константы для образцов ПУ-НН-1 и ПУ-ОН-1, в которых ФС-1 также ковалентно связан с остаточными группами NCO. При этом отношение предэкспоненциальных множителей, отражающих вклад быстрого и медленного процессов, в образце ПУ-ОИЦ-1 меньше единицы, в то время как в других образцах вклад быстрого процесса доминирует. Учитывая, что вклад быстрого и медленного процесса отражает распределение ФС в областях с высокой и низкой молекулярной подвижностью, в образце ПУ-ОИЦ-1 фотохром ФС-1 локализован преимущественно в областях с сильно ограниченной подвижностью. По-видимому, в данном случае большая часть ФС-1 ковалентно связана со сшитой полимерной матрицей через фрагменты циклотримеризованного ИФДИ, распределенные по полимерной цепи, поскольку олигомеры циклотримеризованного ИФДИ содержат три и более групп NCO. В случае ПУ-НН-1 и ПУ-ОН-1 используется ИФДИ, фрагмент которого с одной непрореагировавшей группой NCO всегда располагается на конце полимерной цепи. При обработке поверхности подсушенного полимера раствором ФС-1 процесс набухания преимущественно происходит в области с повышенной молекулярной по-

движностью, и ковалентно связанный ФС-1 локализуется именно в этих областях. В образцах ПУ-ОН-1 и ПУ-НН-1 константы биэкспоненциального уравнения имеют близкие значения, в результате чего времена $\tau_{1/2}$, за которые в 2 раза снижается максимальная оптическая плотность в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы в темноте, практически совпадают.

В образцах ПУ-НН-2, ПУ-ОН-2, ПУ-ОИЦ-2, ВРПУ-2 гидроксилсодержащий спирооксазин вводился в исходную реакционную систему, и ковалентное присоединение его к молекулам полимера проходило в процессе образования полиуретана, поэтому ФС-1 равномерно распределен в областях с повышенной и пониженной молекулярной подвижностью. Следовательно, по сравнению с образцами ПУ-НН-1 и ПУ-ОН-1 константа k_1 для пленок ПУ-НН-2 и ПУ-ОН-2 в ~ 1.2 раза меньше, и вклад быстрого процесса уменьшается (см. значения A_1/A_2 в табл. 3). При получении ПУ-НН-1 и ПУ-ОН-1 диффузия ФС-1 к концевым фрагментам ИФДИ, располагающихся в густо сшитых областях отверждающегося полиуретана, ограничена, поэтому ковалентно связанные фрагменты ФС-1 в данных пленках располагаются преимущественно в слабо сшитых областях с более высокой молекулярной подвижностью.

Неожиданным является результат кинетического исследования образца ПУ-ОИЦ-2, в котором k_1 и k_2 оказались даже выше, чем в ПУ-ОН-2 и ПУ-НН-2. Причина низких скоростей фотохимических превращений в образце ПУ-ОИЦ-1, заключается, видимо, в способе его получения. ОИЦ – продукт частичной циклотримеризации ИФДИ с конверсией 30%, т.е. значительная часть ИФДИ остается в исходной форме. Реакционную массу, состоящая из ОИЦ, полифурита, катализатора дибутилдилаурината олова и толуола, выливали на тефлоновую подложку и выдерживали при 80°C в течение 10 мин. В процессе термической обработки наряду с сушкой проходил процесс преполимеризации и частичного отверждения, где в реакцию уретанообразования вступали в первую очередь низкомолекулярные продукты благодаря повышенной диффузии, а избыток изоцианатных групп оставался преимущественно на циклических компонентах ОИЦ (тримерах, тетрамерах и более высокомолекулярных продуктах). И когда на поверхность такой пленки наливали раствор ФС-1, фотохромное соединение с гидроксильной группой ковалентно связывалось с изоцианатными группами, принадлежащими циклическим компонентам ОИЦ.

Таблица 3. Спектрально-кинетические характеристики образцов фотохромных полимерных пленок

Образец	$\lambda_A^{\text{макс}} (D_A)$, нм	$\lambda_B^{\text{макс}} (\Delta D_B^{\text{фот}})$, нм	$\Delta D_B^{\text{фот}} / D_A$	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$	A_1/A_2	$\tau_{1/2}, \text{с}$
ПУ-НН-1*	347 (2.31)	600 (0.062)	0.027	0.127	0.005	2.7	8.5
ПУ-ОН-1*	343 (1.70)	600 (0.107)	0.063	0.123	0.006	3.3	8.6
ПУ-ОИЦ-1*	347 (2.20)	600 (0.046)	0.021	0.029	0.001	0.5	210
ПУ-НН-2*	347 (2.30)	600 (0.070)	0.030	0.106	0.004	2.2	10.3
ПУ-ОН-2*	346 (1.82)	600 (0.054)	0.030	0.104	0.002	1.8	12.0
ПУ-ОИЦ-2	342 (1.64)	600 (0.290)	0.175	0.121	0.011	5.2	7.0
ВРПУ-2	360 (2.04)	600 (0.050)	0.025	0.222	0.008	8.9	4.1
ПУ-НН-3	344 (2.30)	600 (0.330)	0.140	0.157	0.008	2.8	8.1
ПУ-ОН-3	344 (2.25)	600 (0.150)	0.065	0.174	0.007	3.8	5.7
ПУ-ОИЦ-3	344 (1.83)	600 (0.140)	0.075	0.201	0.014	6.3	3.5
ВРПУ-3	354 (2.20)	600 (0.110)	0.050	0.284	0.012	6.9	3.1

Примечание. $\lambda_A^{\text{макс}}$ и $\lambda_B^{\text{макс}}$ — длина волн максимумов полос поглощения исходной А и фотоиндуцированной В формы; $\Delta D_B^{\text{фот}}$ — фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы В; $\tau_{1/2}$ — время, за которое оптическая плотность в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы В снижается в два раза в темноте.

* Данные по кинетике обесцвечивания взяты из работы [8].

В результате локализация ФС-1 происходила в основном в областях с пониженной молекулярной подвижностью. Когда ФС-1 ввели в исходную реакционную систему (образец ПУ-ОИЦ-2) с большим количеством мономерного ИФДИ, фотохромное соединение равномерно распределилось в полимерной матрице и оказалось главным образом на концах полимерной цепи в областях с повышенной молекулярной подвижностью, объем которых в полимере существенно больше. Соответственно возросли скорости фотохимических превращений спирооксазина.

В образце ВРПУ-2 константы биэкспоненциального уравнения k_1 и k_2 в ~ 2 раза выше, чем в образцах ПУ-ОН-2 и ПУ-НН-2. К тому же преимущественная локализация ФС-1 в областях с высокой молекулярной подвижностью ($A_1/A_2 = 8.9$) приводит к уменьшению $\tau_{1/2}$ до 4.5 с.

И, наконец, в образцах ПУ-НН-3, ПУ-ОН-3, ПУ-ОИЦ-3, ВРПУ-3, где фотохромное соединение вводилось в предварительно полностью отвержденную матрицу без свободных групп NCO, нет ковалентного связывания ФС-1 с полимерной матрицей и фотохромное соединение сво-

бодно распределено в объеме полимера. Во всех образцах константы фотохимических превращений свободно распределенного ФС-1 превышают константы в образцах с ковалентно связанным спирооксазином. Здесь мы наблюдаем хорошую корреляцию спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений ФС-1 с жесткостью полимерных матриц, которая характеризуется модулем упругости $E'_{20^\circ\text{C}}$ при 20°C — температуре, при которой снимались спектрально-кинетические характеристики фотохромных полимеров. С уменьшением $E'_{20^\circ\text{C}}$ в ряду ПУ-НН-3—ПУ-ОН-3—ПУ-ОИЦ-3—ВРПУ-3 константа быстрого процесса k_1 увеличивается от 0.157 до 0.284 с^{-1} .

Также с уменьшением $E'_{20^\circ\text{C}}$ увеличивается отношение A_1/A_2 с 2.8 до 6.9, т.е. с уменьшением жесткости изменяется распределение ФС-1 в областях с высокой и низкой молекулярной подвижностью. Велика вероятность, что соотношение концентраций таких областей в исследуемых полимерах соответствует распределению ФС-1, тогда отношение предэкспонент должно отвечать соотношению мягких и жестких блоков в полиурета-

не, которое коррелирует с измеряемым модулем упругости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДСК изучены образцы полиуретанов, сшитых различными отвердителями. На всех термограммах наблюдается два температурных перехода, соответствующих температуре стеклования T_c мягких эфирных сегментов, и широкая область эндотермического характера, отвечающая плавлению как кристаллической фазы, так и упорядоченных структур, состоящих из жестких уретановых фрагментов, скрепленных сильными водородными связями. При увеличении скорости нагревания в интервале 5–40 град/мин температура плавления повышается с 70 до 81.6°C, что подтверждает наличие кристаллической фазы в полимере.

Исследование полиуретанов методом ДМА показало, что используемые в качестве полимерной матрицы для фотохромного спирооксазина полиуретаны имеют как минимум три температурных перехода: β -переход при $\sim -158^\circ\text{C}$, α -переход, температура которого совпадает с T_c , определенной методом ДСК, и высокотемпературный мультиплетный переход, обусловленный наличием кристаллических образований разного типа. При комнатной температуре модуль упругости полиуретанов уменьшается в ряду ПУ-НН–ПУ-ОН–ПУ-ОИЦ–ВРПУ.

Исследовано спектрально-кинетическое поведение функционализированного гидроксильной группой фотохромного соединения, введенного в полимерные матрицы полиуретанов. При ковалентном связывании ФС-1 с матрицей по изоцианатным группам скорость фотохимических превращений зависит от способа введения ФС-1. В полиуретанах, отвержденных триэтаноламином и диэтилтолуолдиамином, введение ФС-1 в частично отвержденную матрицу, приводит к увеличению константы быстрого процесса k_1 в 1.2 раза по сравнению с введением его в исходную реакционную систему. При использовании в качестве отверждающего агента олигоизоцианурата, содержащего полифункциональные компоненты, константа быстрого процесса обесцвечивания ФС-1, вводимого в частично отвержденную матрицу, в 20 раз меньше, чем в случае введения его в исходную реакционную систему. При свободном распределении ФС-1 в объеме полностью отвержденного полимера скорости фотохимических превращений коррелируют с модулем упругости полимерной матрицы.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИПХФ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4) при частичной финансовой поддержке Программы президиума РАН П-14.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Авторы выражают благодарность Н.Л. Зайченко за предоставленное для работы фотохромное соединение, Г.В. Малкову и Д.В. Анохину за помощь в интерпретации данных ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koda T., Obara A., Watanabe T., Miyata S. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 2. С. 638.
2. Kuriki K., Kobayashi T., Imai N., Tamura T., Nishihara S., Nishizawa Yu., Koike A. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 3. С. 331.
3. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
4. Грачев В.П., Бакова Г.М., Курмаз С.В., Махонина Л.И., Юрьева Е.А., Алдошин С.М. // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53. № 9. С. 1648.
5. Грачев В.П., Бакова Г.М., Алдошин С.М., Махонина Л.И., Горелик А.М., Юрьева Е.А., Барачевский В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1446.
6. Yan Zheng, Xingyuan Zhang, Junpei Li // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2015. V. 52. P. 942.
7. Bao L., Sun J., Li Q. // J. Polym. Res. 2014. V. 21. № 11. P. 575.
8. Грачев В.П., Джалмуханова А.С., Юрьева Е.А., Курочкин С.А., Барачевский В.А., Горелик А.М., Зайченко Н.Л., Алдошин С.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2018. № 3. С. 535.
9. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Королев Г.В., Грачев В.П., Алдошин С.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 2. С. 191.
10. Jeng-Shyong Lin // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. P. 1693.
11. Тарасов А.Е., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Горбунова М.А., Бадамшина Э.Р. // Журн. прикл. спектроскопии. 2017. Т. 84. № 2. С. 186.
12. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Technique of Organic Chemistry. New York: Intersci. Publ., 1955. V. VII.
13. Jiang X., Li J., Ding M., Tan H., Ling Q., Zhong Y., Fu Q. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 5. P. 1838.
14. Karpov S.V., Lodygina V.P., Komratova V.V., Dzhal-mukhanova A.S., Malkov G.V., Badamshina E.R. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 3. P. 319.
15. Eur. Pat. 0,990,625.
16. Li J., Zheng W., Zeng W., Zhang D., Peng X. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 307. P. 255.

17. *Yang J.J., Yang W.L., Wu Q.Y., Zhang J.N., Wu M.Y.* // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 915–916. P. 742.
18. *Zhou X., Li Y., Fang C., Li S., Cheng Y., Lei W., Meng X.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. V. 31. № 7. P. 708.
19. ASTM D2572-97 “Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers”, 2010.
20. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 142.
21. *Kror I P.* // *Progr. Mater. Sci.* 2007. V. 52. P. 915.
22. *Аржаков М.С.* Релаксационные явления в полимерах, Accent Graphics Communications, Montreal, 2018.
23. *Wang C.B., Cooper S.L.* // *Macromolecules.* 1983. V. 16. № 5. P. 775.