

0- 803467

На правах рукописи

Ахметшина Алсу Исламовна

**ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА
ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРОВ АНИОННОЙ ПРИРОДЫ И
2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА**

Специальность 02.00.06 –Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

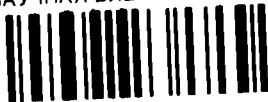
Казань - 2013

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

Официальные оппоненты: **Ключников Олег Романович**,
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный энергетический университет», кафедра энергообеспечения предприятий агропромышленного комплекса, профессор

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



852361

Фахрутдинова Венера Хафизовна,
кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», г. Нижний Новгород

Защита диссертации состоится «25» декабря 2013 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «КНИТУ» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.080.01

Автореферат разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Черезова Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из современных направлений развития химии и материаловедения является создание материалов с мезопористой структурой. Мезопористые полимеры используются в качестве носителей катализаторов, подложек для сенсоров, молекулярных фильтров, многофункциональных мембран, оптических материалов, прозрачных защитных систем. Полимерные мезопористые материалы получают методами золь-гель технологии, трекового травления, темплатного синтеза в мицеллах поверхностно-активных веществ, сублимационной сушки, обработки в сверхкритическом диоксиде углерода, в микроэмульсиях.

Существует возможность получения мезопористых полимерных материалов, основанная на особенностях микрофазового разделения блок-сополимеров. Термодинамическая несовместимость блок-сополимеров является движущей силой для процессов самоорганизации и упорядочения надмолекулярных структур. Структура конечного материала будет зависеть от химического строения и морфологии блок-сополимеров.

Перспективным подходом к созданию оптически прозрачных мезопористых полимеров оказался синтез блок-сополимеров путем полиприсоединения 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) к макроинициаторам анионной природы, представляющим собой калий-замещенные открыто-цепные аналоги краун-эфиров (поданды). Известной проблемой полиприсоединения изоцианатов является циклизация растущих цепей, предотвратить которую оказывается возможным путем стабилизации активного центра. Исследование реакционных условий и взаимодействий, приводящих к стабилизации активного центра полимеризации, является актуальной задачей. Так, ее решение позволяет путем регулирования надмолекулярной организации влиять на оптические, физико-механические и сорбционные свойства блок-сополимеров на основе изоцианатов и определять области их практического применения.

Цель работы заключается в установлении механизма формирования переходных пор в блок-сополимерах на основе макроинициаторов анионной природы и ТДИ, исследование их в качестве оптически прозрачной полимерной подложки для функциональных органических реагентов.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- установление реакционных условий, оказывающих влияние на особенности взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с макроинициаторами анионной природы;
- исследование влияния природы ароматических изоцианатов и молекулярной массы макроинициаторов на возможность формирования переходных пор;
- оценка сорбционной способности и прочностных свойств мезопористых полимеров, исследование их в качестве полимерной основы

лазерно-активных сред и в качестве подложки для оптических химических сенсоров определения ионов тяжелых металлов.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- установлено, что природа растворителя оказывает значительное влияние на возможность протекания конкурирующих реакций тримеризации и полиприсоединения 2,4-толуилендиизоцианата;

- показано, что в заданной полимеробразующей системе решающая роль в стабилизации О-полиизоцианатных блоков принадлежит мочевиным группам, образующимся путем вовлечения в реакционный процесс изоцианатных групп 2,4-толуилендиизоцианата *орто*-положения;

- установлено, что образование переходных пор обусловлено геометрией надмолекулярной структуры блок-сополимеров, участниками которой являются глобулы макроинициатора и сегрегированные О-полиизоцианатные блоки;

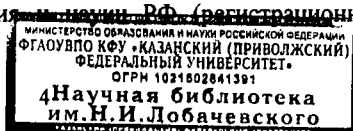
- показано, что органические хромофоры, введенные в полость переходных пор способны к реакциям комплексообразования с катионами тяжелых металлов, предельная определяемая концентрация металлов составила 10^{-5} г/л.

- установлено, что лучевая стойкость органических люминофоров в мезопористых полимерах растет с увеличением вклада в полимеризационный процесс О-полиизоцианатной составляющей.

Практическая ценность. Аналитические тест-методы, лежащие в основе экспресс анализа ионов тяжелых металлов, востребованы инженерными и исследовательскими компаниями, клинико-диагностическими лабораториями, так как большее внимание уделяется методам анализа, пригодным для использования непосредственно на месте отбора пробы. Такие методы должны обладать высокой чувствительностью и избирательностью в сочетании с простотой и дешевизной. Микролазеры перспективны во множестве областей, особенно в интегральной оптике и современной микроэлектронике.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 2, 6, 8 Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых (Санкт-Петербург, Россия, 2006, 2010, 2012); Международных конференциях молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» Кирпичниковские чтения (Казань, Россия, 2009, 2012); V конференции по полимерам и композитам (Искья, Италия, 2010); Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике (ICONO)/конференции по лазерам, их применению и технологиям (LAT) (Казань, Россия, 2010); V Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21 веку» (Москва, Россия, 2010); Европейском полимерном конгрессе (Пиза, Италия, 2013); 4-ом Азиатском симпозиуме по перспективным материалам (Тайвань, Тайбей, 2013).

Работа выполнялась при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки РФ (регистрационный номер



2.1.1/3540) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97022).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 10 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основных результатов и их обсуждение, выводов и списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 143 страницы, включая 8 таблиц, 109 рисунков, список использованных источников из 162 наименований.

Благодарности.

Автор выражает благодарность д.х.н. проф. Гумерову А.М., к.х.н., доценту Давлетбаеву Р.С. и к.х.н. Шарифуллину Р.Р. за помощь и консультации в выполнении и обсуждении работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили мезопористые полимерные материалы, полученные на основе 2,4-толулендиизоцианата и макроинициаторов анионной природы, представляющих собой блок-сополимеры оксида этилена и оксида пропилена и содержащих концевые калий-алкоголятные группы.

Для изучения химической структуры полимеров использовалась инфракрасная спектроскопия. Для исследования надмолекулярной структуры полимеров измерялись температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Морфология поверхности мезопористых полимеров исследовалась с использованием метода атомно-силовой микроскопии. Сорбционные свойства мезопористых полимеров исследовались путем измерения водопоглощения, влагопоглощения и анализа электронных спектров органических красителей.

Термическая стабильность полимеров изучалась методом термогравиметрического анализа. Физико-механические характеристики исследуемых полимеров определялись в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Генерационные свойства допированных люминофорами полимеров и степень фотораспада люминофоров исследовали при поперечной схеме возбуждения YAG-Nd лазером.

Качественное и количественное определение ионов тяжелых металлов путем комплексообразования с органическими хромофорами на мезопористой полимерной подложке проводилось с использованием метода электронной спектроскопии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование взаимодействия макроинициаторов анионной природы с 2,4-толуилендиизоцианатом

В работе исследована полимеробразующая система, где в качестве макроинициаторов были использованы блок-сополимеры оксида пропилена с оксидом этилена с ММ=4200 г/моль (ППЭГ-4202) и ММ=6000 г/моль (ППЭГ-6002), содержащие концевые гидроксильные и калий-алкоголятные группы. Реагентом, проявляющим способность к полиприсоединению по анионному механизму, явился 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ).

Ранее в работах Давлетбаевой И.М. с сотр. было установлено, что открыто-цепные аналоги краун-эфиров, представляющие собой блок-сополимеры окиси этилена и окиси пропилена и содержащие концевые калий-алкоголятные группы являются эффективными инициаторами раскрытия изоцианатных групп по термодинамически более устойчивой карбонильной группе. Предполагалось, что предпочтительной локализации отрицательного заряда на атоме кислорода растущей цепи в условиях анионной полимеризации способствует захват катиона металла полиэфирным фрагментом, выполняющим роль линейного поданда. Было показано, что рассматриваемое полиприсоединение протекает только при использовании ТДИ с вовлечением в реакционный процесс изоцианатных групп более активного *para*-положения (рисунок 1).

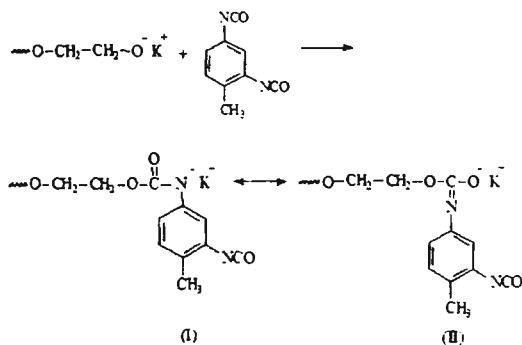


Рис. 1. Амбидентный характер анионного центра в реакции 2,4-толуилендиизоцианата с алкоголятами

Наряду с этой реакцией может происходить раскрытие изоцианатных групп по связи N=C с последующим формированием полиизоциануратов. Было, кроме того, установлено, что концевые О-полиизоцианатные звенья, образующиеся при взаимодействии алкоголятов с ароматическими изоцианатами способны инициировать раскрытие диметилсилоксановых циклов по анионному механизму. Было показано, что в этих полимерах могут

быть сформированы переходные (мезо-) поры. Вместе с тем, причина возникновения мезопор не была установлена.

Предварительные исследования, проведенные в процессе выполнения данной диссертационной работы, позволили установить, что такие реакционные условия как температура синтеза, природа растворителя, общее содержание исходных реагентов в реакционной среде и молекулярная масса макроинициатора являются основными факторами, определяющими возможность получения мезопористых полимеров без дополнительного использования октаметилциклотетрасилоксана.

Структура полимеров, синтезированных на основе ППЭГ-4202, ППЭГ-6002 и ТДИ в среде ацетона, толуола и этилацетата была исследована с использованием метода ИК-спектроскопии. Идентификацию химического строения полимеров проводили по наличию в спектре полос валентных колебаний групп $C=N$ и $C=O$ соответственно. Известно, что характеристическая полоса карбонильной группы в составе уретановой группы проявляется в области $1720-1735\text{ см}^{-1}$, карбонильной группы в составе изоцианурата определяется в областях $765, 1420$ и 1710 см^{-1} . Известно также, что группе $C=N$, входящей в состав О-полиизоцианатов, соответствуют колебания в области $1640-1690\text{ см}^{-1}$ и 1250 см^{-1} .

На рис. 2 и 3 приведены ИК-спектры полимеров, полученных на основе 1 моль макроинициатора (ППЭГ-4202 и ППЭГ-6002) и 15 моль ТДИ в среде растворителей различной природы. Оказалось, что интенсивность полос, проявляющихся в области 1410 и 1710 см^{-1} максимальна для полимеров, полученных в среде ацетона и толуола и минимальна при использовании в качестве растворителя этилацетата. Напротив, при взаимодействии ППЭГ-4202 и ППЭГ-6002 с ТДИ в среде этилацетата наблюдается появление полосы 1670 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи $C=N$, входящей в состав О-полиизоцианатных групп. При этом, интенсивность полос, проявляющихся в области 1410 и 1710 см^{-1} значительно понижается. На рис. 4 и 5 отражены зависимости изменения интенсивности полос поглощения в области 1410 см^{-1} и 1670 см^{-1} от содержания этилацетата в его смеси с толуолом.

Было обнаружено, что у полимеров, для которых характерно преимущественное формирование О-полиизоцианатных блоков, появляется плечо в области 1620 см^{-1} и полоса 1450 см^{-1} (рис. 2-3), обусловленные валентными колебаниями карбонила мочевинной группы. Вероятнее всего, мочевинные фрагменты являются одной из основных причин стабилизации О-полиизоцианатных блоков и в их формирование вовлекаются изоцианатные группы *орто*-положения ТДИ. В пользу этого свидетельствует то, что при использовании симметричного 4,4'-диизоцианатодифенилметана (МДИ) и монофункционального фенилизоцианата в аналогичных реакционных условиях образуются только полиизоцианураты.

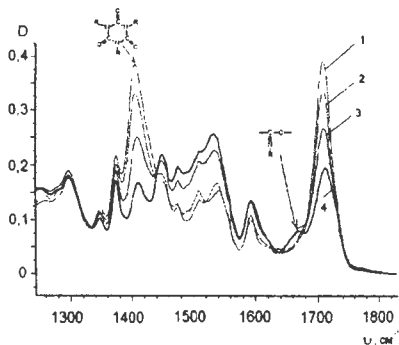


Рис. 2. ИК-спектры полимеров, полученных на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 в среде: 1 – ацетона, 2 – толуола, 3 – смеси толуола с этилацетатом при массовом соотношении 50:50, 4 – этилацетата

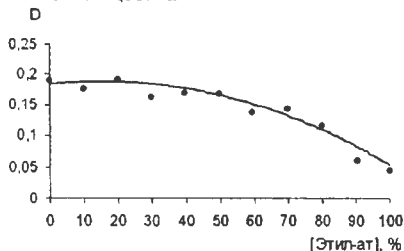


Рис. 4. Зависимость оптической плотности в области 1410 см^{-1} для полимеров, полученных на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 от содержания этилацетата в его смеси с толуолом

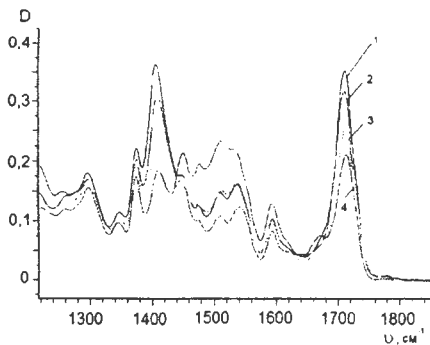


Рис. 3. ИК-спектры полимеров, полученных на основе [ППЭГ-6002]:[ТДИ]=1:15 в среде: 1 – ацетона, 2 – толуола, 3 – смеси толуола с этилацетатом при массовом соотношении 50:50, 4 – этилацетата

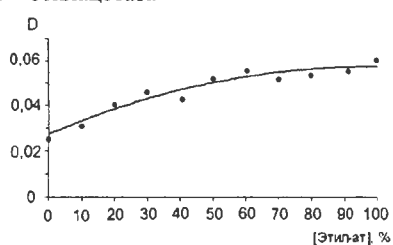


Рис. 5. Зависимость оптической плотности в области 1670 см^{-1} для полимеров, полученных на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 от содержания этилацетата в его смеси с толуолом

Было обнаружено, что у полимеров, для которых характерно преимущественное формирование О-полиизоцианатных блоков, появляется плечо в области 1620 см^{-1} и полоса 1450 см^{-1} (рис. 2-3), обусловленные валентными колебаниями карбонила мочевинной группы. Вероятнее всего, мочевинные фрагменты являются одной из основных причин стабилизации О-полиизоцианатных блоков и в их формирование вовлекаются изоцианатные группы *орто*-положения ТДИ. В пользу этого свидетельствует то, что при использовании симметричного 4,4'-диизоцианатодифенилметана (МДИ) и

монофункционального фенилизоцианата в аналогичных реакционных условиях образуются только полиизоцианураты.

Были рассчитаны эффективные константы начальной скорости реакции 1 моль ППЭГ-4202 с 15 моль ТДИ в различных средах (таблица 1) путем построения анаморфозы к кинетическим кривым в координатах необратимых реакций как первого, так и второго порядка.

Таблица 1. Эффективные константы начальной скорости реакции ($k_{эф}$) и конверсия изоцианатных групп в точке геля для полимеробразующей системы [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 в различных растворителях (T=55 °С, общая концентрация реагентов в растворе составляет 25 %)

Растворитель	$k_{эф}$	Конверсия N=C=O групп в точке геля, %
ацетон	0,0003 сек ⁻¹	35
толуол	0,0020 сек ⁻¹	48
смесь толуола с этилацетатом в массовом соотношении 20:80	0,0131 л/(моль·сек)	71
смесь толуола с этилацетатом в массовом соотношении 50:50	0,0253 л/(моль·сек)	72
этилацетат	0,0343 (л/моль·сек)	77

Было установлено, что при низкой конверсии изоцианатных групп в точке гелеобразования реакция подчиняется второму порядку. При высокой же конверсии NCO групп в точке геля реакция подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

Известно, что чем ниже конверсия изоцианатных групп при формировании сетчатой структуры (геля), тем выше доля разветвляющихся структур, роль которых в исследуемом случае выполняют полиизоцианураты. Увеличение же конверсии изоцианатных групп в точке гелеобразования, наоборот, свидетельствует о преимущественном формировании полиизоцианатных блоков. Оказалось, что в тех реакционных условиях, когда наблюдаются высокие значения констант скорости реакции и высокие конверсии в точке геля, образование полиизоцианатов ацетальной природы, установленное ИК-спектроскопически, является максимальным. Эти результаты коррелируют с литературными данными, согласно которым реакция тримеризации протекает в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка, а константа ее скорости значительно ниже константы скорости реакции полиприсоединения ТДИ.

Данные, полученные с использованием ИК-спектроскопии и кинетических исследований соотносятся также с результатами физико-механических испытаний. Так (рис. 6, 7), с увеличением содержания в реакционной среде этилацетата для синтезированных полимеров наблюдается

снижение разрушающего напряжения. Наиболее вероятной причиной падения прочности полимера является возрастание свободного объема полимера.

Об объеме, занимаемом пустотами в мезопористых полимерах судили по их водопоглощению, не сопровождающемуся изменением геометрических размеров образцов (рис. 8), и сорбции красителя родамина 6G (R6G) (рис. 9). Приведенные на рис. 8 и 9 зависимости коррелируют с закономерностями изменения прочности и интенсивности полос поглощения в ИК-области спектра и позволяют судить о том, что основной вклад в формирование переходных пор в полимере вносит О-полиизоцианатный блок.

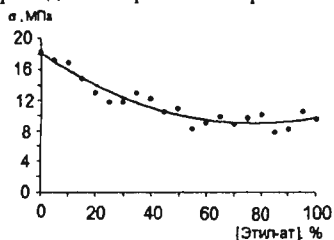


Рис. 6. Зависимость разрушающего напряжения для полимеров, полученных на основе [ППЭГ-4202]: [ТДИ]=1:15 от содержания этилацетата в его смеси с толуолом

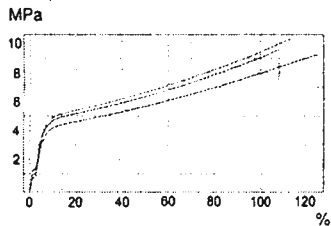


Рис. 7. Кривые «напряжение – деформация» для полимера на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15, синтезированного в среде этилацетата

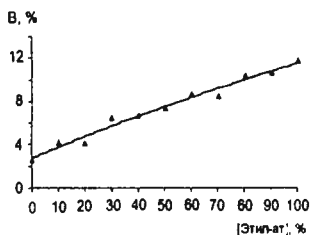


Рис. 8. Водопоглощение (В,%) полимеров, полученных на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 при различной массовой доле этилацетата в его смеси с толуолом

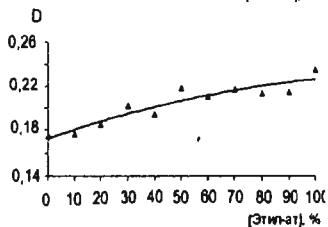
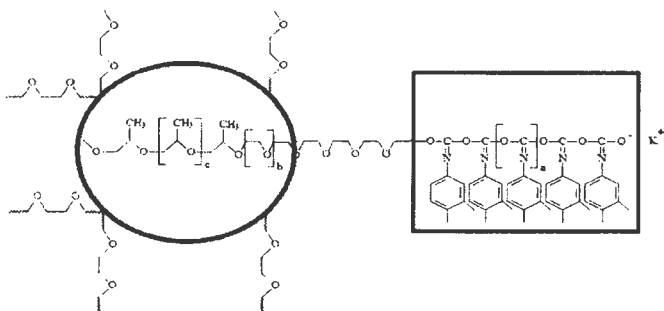
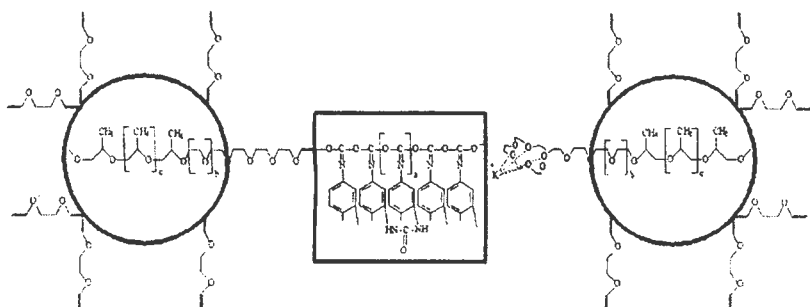


Рис. 9. Оптическая плотность (D) полосы при $\lambda=530$ нм для спектра поглощения родамина 6G, адсорбированного в полимерах, полученных на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 при различной массовой доле этилацетата в его смеси с толуолом

Для исследования надмолекулярной структуры мезопористых полимеров методом диэлектрических потерь были использованы образцы, полученные на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 в среде толуола, этилацетата и смеси этих растворителей.



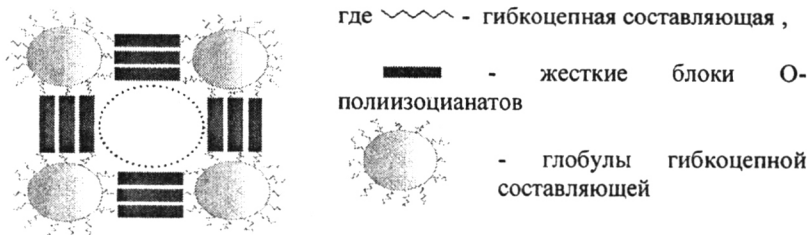
О-полиизоцианатные блоки стабилизируются за счет взаимодействия концевых оксанионов с ионами калия, захваченными внутренней полостью поданда. Таким образом, глобулы макроинициатора представляют собой калий-замещенные открыто-цепные аналоги краун-эфиров и проявляют как функции инициаторов раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей, так и стабилизаторов образующихся О-полиизоцианатных блоков. Как было установлено, природа растворителя оказывает значительное влияние на возможность захвата ионов калия внутренней полостью поданда, соответственно на константу диссоциации калий-алкоголятных групп и скорость инициированного раскрытия изоцианатных групп.



Вместе с тем, основной причиной стабилизации О-полиизоцианатных блоков является мочевины, сформированная с участием изоцианатных групп *орто*-положения. Следует учитывать, что образование мочевины протекает со значительно меньшей скоростью в сравнении со скоростью полимеризации. Вследствие связывания соседних О-полиизоцианатных звеньев мочевиной становятся возможными не только существование О-полиизоцианатных блоков в компланарной *транс*-конфигурации, но и их сегрегация за счет особенностей межмолекулярных квазициклических водородных связей с участием мочевины.

В конечном итоге глобулы гибкой полиэфирной составляющей и ассоциаты жесткого О-полиизоцианатного блока приобретают строгую

многомерную геометрию в пространстве, результатом чего является ячеистая структура с пустотами аналогичная сотам.



Было сделано предположение, что возможность формирования ячеистой геометрии надмолекулярной структуры предопределяется не только природой, но и размерами макроинициатора. Так, изменение размеров макромолекул и соответственно макромолекулярного клубка должно привести к изменению степени полимеризации 2,4-толуилендиизоцианата для сохранения необходимой геометрии надмолекулярной структуры полимера. Действительно, было установлено, что при использовании в качестве макроинициатора ППЭГ-4202 наибольшую сорбционную емкость проявляет полимер, полученный при мольном соотношении [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 (рис. 11). При использовании же более высокомолекулярного ППЭГ-6002 это соотношение достигает [ППЭГ-6002]:[ТДИ]=1:18 (рис. 12).

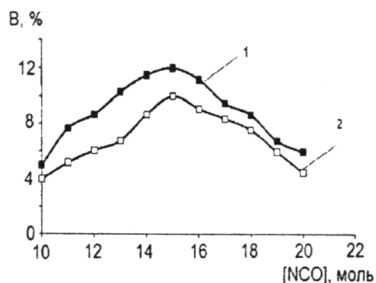


Рис. 11. Зависимости водопоглощения полимеров на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:Х, синтезированных в среде этилацетата при температуре 1 – 55°C, 2 – 25°C от мольного содержания ТДИ в полимеробразующей системе

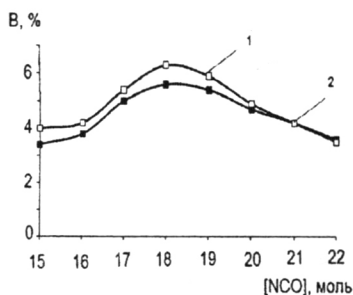


Рис. 12. Зависимости водопоглощения полимеров на основе [ППЭГ-6002]:[ТДИ]=1:Х, синтезированных в среде этилацетата при температуре 1 – 55 °С, 2 – 25 °С от мольного содержания ТДИ в полимеробразующей системе

Вместе с тем, при использовании ППЭГ-6002 сорбционная емкость полимера уменьшается. Наиболее возможной причиной этого обстоятельства является уменьшение вероятности сохранения геометрии надмолекулярной организации при увеличении размеров глобул гибкоцепной составляющей и, соответственно, формирования переходных пор. Следует отметить, что согласно установленному механизму формирования мезопор, сорбционная емкость исследуемых полимеров обусловлена не размерами пор (заданными геометрией надмолекулярной структуры), а вероятностью их формирования.

Дополнительная информация о порообразовании в исследуемых полимерах была получена с использованием атомно-силовой микроскопии и влагопоглощения. С использованием этих методов было установлено, что средний размер пор составляет 70 нм.

Наличие пустот в мезопористом полимере явилось посылкой для иммобилизации органических хромофоров на полимерном носителе. Исследование процессов сорбции хромофоров в полимерах представляет интерес в связи с возможностью получения лазерно-активных сред и сенсоров для фотометрического и люминесцентного определения катионов тяжелых металлов.

2. Исследование полимеров в качестве твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров

Научный и практический интерес представляло исследовать мезопористые полимеры в качестве твердотельных лазерно-активных сред. Было проведено сравнительное исследование фотофизических характеристик мезопористых и непористых полимеров, допированных органическими люминофорами родамином 6G (R6G), родамином В (RB) и 4-дицианометилтен-2-метил-6-(p-диметил-аминостирил)-4Н-пираном (DCM). Структурные формулы данных органических люминофоров приведены на рисунке 13.

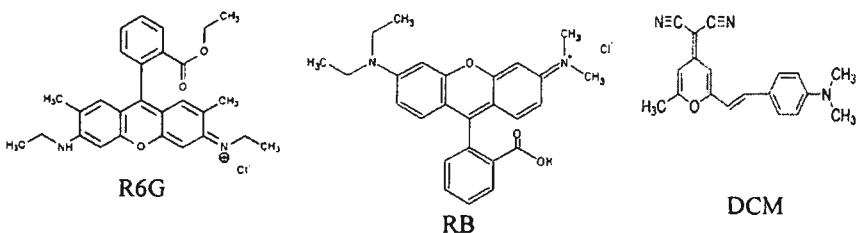


Рис. 13. Химическое строение органических люминофоров

При мощности излучения накачки 25 МВт/см² полуширина спектра вынужденного излучения R6G в мезопористом полимере составила 5 нм. Полуширина спектра спонтанного излучения (люминесценции) составила 20 нм (рис. 14).

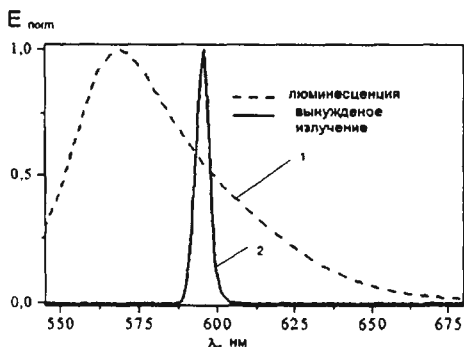


Рис. 14. Спектры спонтанного (1) и вынужденного излучения (2) мезопористого полимерного образца, допированного родамином 6G

Наиболее распространенным полимерным материалом для введения генерирующих красителей является полиметилметакрилат. В связи с этим для сравнения ресурса работы активных элементов на основе мезопористых полимеров с известными полимерными подложками был выбран полиметилметакрилат. При низких энергиях накачки ($12,5 \text{ МВт/см}^2$) фотостабильность R6G в мезопористой полимерной матрице составила 115000 импульсов, а при высоких энергиях (25 МВт/см^2) достигла 60000 импульсов (рисунки 15 и 16). Для сравнения следует отметить, что молекулы родамина 6G в мезопористых полимерах, полученных на основе ППЭГ-4202, ТДИ и октаметилтетрациклосилоксана проявили значительно меньший ресурс работы, который составил 10000 импульсов.

Для образца на основе ПММА, активированного красителем родамин 6G (рис. 15), ресурс работы оказался значительно более низким по сравнению с исследованными мезопористыми полимерами и составил около 300 импульсов при плотности излучения накачки 25 МВт/см^2 .

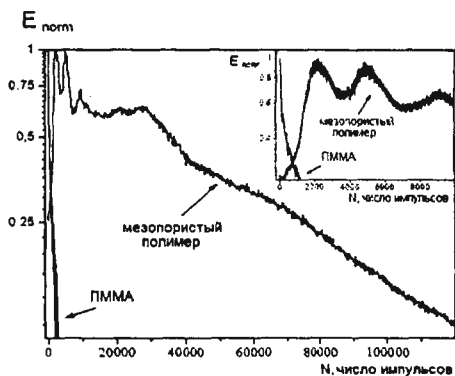


Рис. 15. Зависимости энергии вынужденного излучения от числа импульсов для мезопористого полимера на основе [ППЭГ-4202]: [ТДИ]=1:15, синтезированного в смеси этилацетата и толуола (объемное соотношение 50:50) (1), и ПММА (2), допированных R6G при энергии накачки 25 МВт/см^2

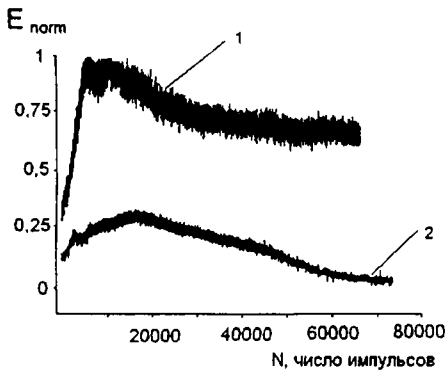


Рис. 16. Зависимости энергии вынужденного излучения от числа импульсов для мезопористого полимера на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15, синтезированного в этилацетате, энергия накачки 25 МВт/см² (1) и 12,5 МВт/см² (2)

Для изучения фотостабильности органических люминофоров, иммобилизованных в мезопористые полимеры, наряду с красителями ксантенового ряда (R6G), были исследованы спектрально-люминесцентные свойства и ресурс работы красителя мероцианиновой природы (DCM). Согласно приведенной на рисунке 17 зависимости энергии вынужденного излучения ресурс работы красителя DCM, адсорбированного полимером на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15, синтезированного в среде этилацетата, составил 20000 и 9000 импульсов при плотности накачки $W=12,5$ МВт/см² и 25 МВт/см² соответственно. Полуширина спектра генерации для данного образца составила 4 нм (рис. 18), а в спектре флуоресценции наряду с максимумом интенсивности при длине волны 604 нм проявляется плечо в области 665 нм.

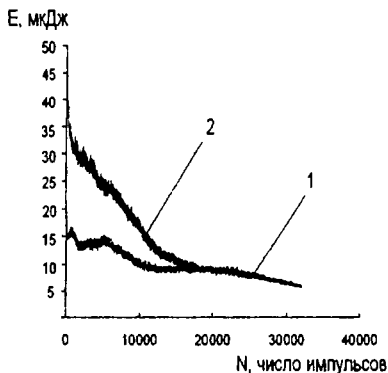


Рис. 17. Зависимости энергии вынужденного излучения от числа импульсов возбуждения для DCM, адсорбированного в образцах полимера на основе [ППЭГ-4202]: [ТДИ]=1:15, синтезированного в среде этилацетата; $W=1$ – 12,5 МВт/см² и 2 – 25 МВт/см²

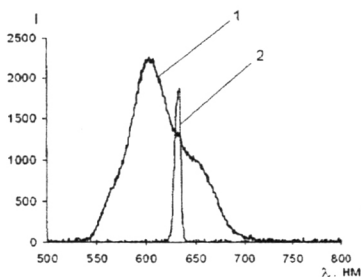


Рис. 18. Спектры спонтанного (1) и вынужденного (2) излучения DCM, адсорбированного полимером на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15, синтезированного в среде этилацетата

3. Мезопористые полимеры в качестве основы для оптических химических сенсоров

Органические хромофоры селективно реагируют с ионами многих металлов, образуя интенсивно окрашенные хелатные комплексы. Реакции комплексообразования органических хромофоров и определяемого иона, сопровождающиеся изменением цвета реакционной системы, являются основой химических тест-методов на катионы металлов (рис. 19). Данные реакции проводят в жидких растворах или на твердотельной подложке.

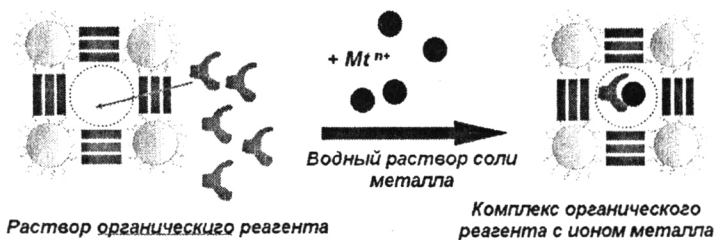


Рис. 19. Схема реакции комплексообразования органического хромофора с катионами металлов

В данной работе в качестве реагентов были использованы 1-(2-пиридилazo)-2-нафтол (PAN) и арсеназо III, в качестве аналитов — водорастворимые соли меди CuSO_4 , кобальта CoCl_2 и лантана LaCl_3 .

Органические реагенты арсеназо III и PAN имеют химическое строение, показанное на рис. 20.

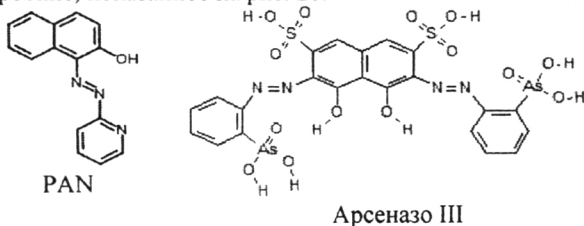


Рис. 20. Химическое строение органических хромофоров

Иммобилизацию органического реагента PAN на мезопористых носителях проводили путем его сорбции из раствора в этаноле. Было установлено, что электронный спектр PAN на полимерном носителе не претерпел существенных изменений по сравнению со спектром его раствора (рис. 21). Для определения пределов чувствительности реакций комплексообразования органического реагента с катионами металлов, был приготовлен ряд растворов с концентрациями солей 10^{-1} г/л, 10^{-2} , 10^{-3} г/л, 10^{-4} г/л и 10^{-5} г/л. Полимерные носители, модифицированные органическим реагентом, выдерживались в растворах соответствующей соли в течение часа.

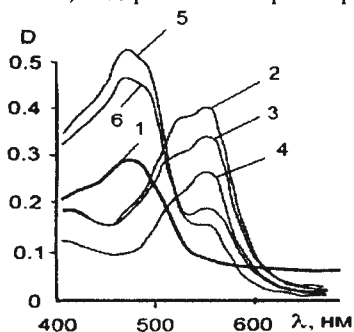


Рис. 21. Электронные спектры PAN (1) и комплекса PAN с Cu, введенных в мезопористый полимер на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 путем сорбции из водного раствора, $[CuSO_4] = 10^{-1}$ г/л (2), 10^{-2} г/л (3), 10^{-3} г/л (4), 10^{-4} г/л (5), 10^{-5} г/л (6)

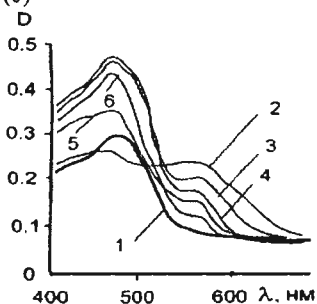


Рис. 23. Электронные спектры PAN (1) и комплекса PAN с Co, введенного в мезопористый полимер на основе [ППЭГ-4202]:[ТДИ]=1:15 путем сорбции из водного раствора, $[CoCl_2] = 10^{-1}$ г/л (2), 10^{-2} г/л (3), 10^{-3} г/л (4), 10^{-4} г/л (5), 10^{-5} г/л (6)

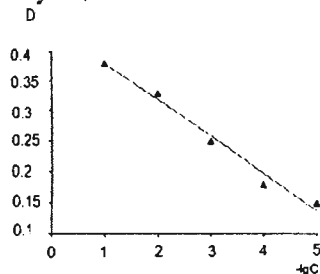


Рис. 22. Калибровочная кривая для комплекса Cu - PAN в мезопористом полимере

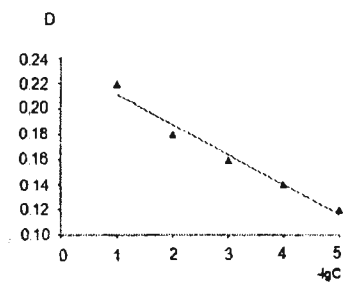


Рис. 24. Калибровочная кривая для комплекса Co - PAN в мезопористом полимере

Комплексы меди и PAN окрашивали полимер в красный цвет, комплекс кобальта и PAN — в сиреневый. Значение λ_{max} комплексов PAN с металлами при переходе его из раствора в мезопористые полимеры не изменилось.

Анализ спектров поглощения, представленных на рис. 21 и 23, позволил установить, что 1-(2-пиридилazo)-2-нафтол в мезопористых полимерах способен к взаимодействию с ионами тяжелых металлов. Высота характеристической полосы комплекса PAN – металл зависит от концентрации металла в растворе, что позволяет проводить не только качественный, но и количественный анализ содержания металлов. Чувствительность реакции комплексообразования PAN и анализируемых ионов металлов на твердых носителях составила 10^{-5} г/л.

Основной особенностью реагента арсеназо III является его способность образовывать с ионами некоторых металлов очень прочные внутрикомплексные соединения. Хорошая контрастность комплексов и большие значения молярного коэффициента поглощения порядка $4,5 \cdot 10^4$ вместе с возможностью достигать больших разбавлений без диссоциации комплексов обеспечивает высокую чувствительность реакций — до 0,01 мкг/мл. Максимум электронного спектра арсеназо III соответствует длине волны 540 нм. Из литературных данных известно, что спектры поглощения комплекса лантана с арсеназо III имеют максимум при длине волны 665 нм.

На рисунке 25 приведены электронные спектры мезопористого полимера, модифицированного хромофором арсеназо III и его комплексом с La(III). Спектр не претерпел существенных изменений по сравнению со спектром водного раствора арсеназо III.

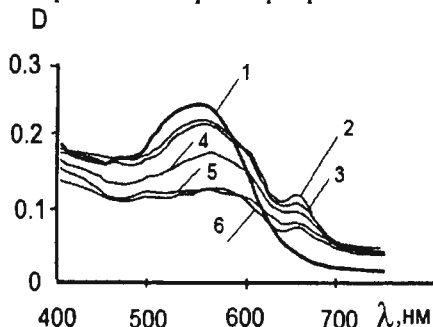


Рис. 25. Электронные спектры арсеназо III (1) и комплекса арсеназо III с La(III) в мезопористом полимере, $[LaCl_3 \cdot 7H_2O] = 10^{-1}$ г/л (2), 10^{-2} г/л (3), 10^{-3} г/л (4), 10^{-4} г/л (5), 10^{-5} г/л (6)

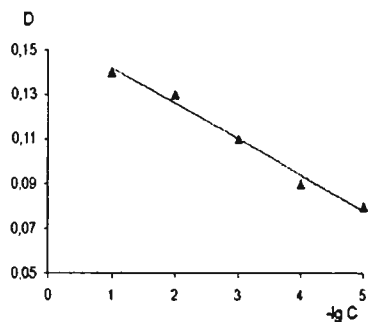


Рис. 26. Калибровочная кривая для комплекса La-арсеназо III в мезопористом полимере

Модифицированные пленки были исследованы в качестве аналитического сенсора для обнаружения ионов лантана. На рисунке 25 приведены электронные спектры, соответствующие комплексу арсеназо III с лантаном. Установлено, что комплекс арсеназо III с лантаном, иммобилизованный на полимере, имеет явно выраженные характерные полосы на электронных спектрах. Наблюдается появление полос в области 605 и 665 нм.

Для полимерной матрицы, модифицированной арсеназо III, был определен предел чувствительности по отношению к ионам лантана. Предельная концентрация, при которой происходит обнаружение ионов металла составила 10^{-5} г/л (рис. 26).

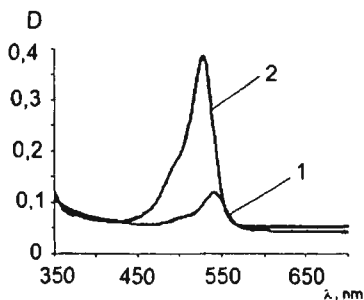


Рис. 27. Электронные спектры раствора родамина 6G (1) с концентрацией $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л в этаноле и родамина 6G, иммобилизованного в мезопористый полимер (2). Толщина кюветы составила 0,1 см, толщина полимерного образца равна 0,1 см.

По-видимому, высокой аналитической эффективности органических реагентов в мезопористых полимерах способствует их концентрирование в полости переходных пор (рис. 27). Так, концентрация красителя в полимере превысила концентрацию в исходном растворе в 3 раза. Данное обстоятельство указывает на протекание процессов интенсивной адсорбции родамина 6G в пустотах полимера.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Путем полиприсоединения 2,4-толуилендиизоцианата к макроинициаторам анионной природы получены оптически прозрачные мезопористые блок-сополимеры с регулируемой сорбционной емкостью.

2. Показано, что в основе процессов, обуславливающих увеличение сорбционной емкости полимеров, лежит преобладание реакции полиприсоединения над реакцией тримеризации изоцианатных групп. Установлено, что на возможность протекания конкурирующих реакций оказывает влияние природа растворителя.

3. Установлено, что образование мочевины с участием изоцианатных групп *орто*-положения 2,4-толуилендиизоцианата является одним из основных факторов стабилизации О-полиизоцианатных блоков. Показано, что

формирование переходных пор обусловлено ячеистой геометрией надмолекулярной организации блок-сополимеров.

4. Показано, что мезопористая структура полимера обеспечивает возможность иммобилизации органических хромофоров в мезопористые полимеры. Установлено, что адсорбция органических функциональных соединений сопровождается концентрированием их в полимерной матрице.

5. На основе мезопористых полимеров, допированных органическими люминофорами, получены полимерные лазерно-активные среды, обладающие высокой лучевой стабильностью. Установлены закономерности увеличения фотохимической стойкости органических люминофоров в мезопористых полимерах.

6. Проведены качественные реакции органических хромофоров арсеназо III, PAN и феназо с катионами металлов на мезопористом полимерном носителе. Показано, что чувствительность реакций комплексообразования металлов и хромофоров на мезопористой полимерной подложке составила 10^{-5} г/л.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций:

1. Ахметшина, А.И. Исследование допирования полиуретансилоксановых полимеров 6G / А.И. Ахметшина, И.М. Давлетбаева, Р.И. Крикуненко, Д.М. Габдуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 12 – С. 442-445.
2. Давлетбаева, И.М. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства родамина 6G в полиуретансилоксановых полимерах / И.М. Давлетбаева, А.И. Ахметшина, А.М. Гумеров, Т.Н. Копылова, Л.Г. Самсонова, Н.А. Зулина // Высокомолекулярные соединения. – 2011. - Т. 53. – № 7 – С. 1054-1058.
3. Ахметшина, А.И. Исследование влияния природы макроинициатора на сорбционные свойства полиэфиризоциануратов / А.И. Ахметшина, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева, Р.И. Крикуненко // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 19 – С. 125-130.
4. Давлетбаев, Р.С. Исследование особенностей взаимодействия макроинициаторов анионной природы с 2,4-толулендиизоцианатом / Р.С. Давлетбаев, А.И. Ахметшина, Д.Н. Авдеева, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 20 – С. 131-133.
5. Давлетбаев, Р.С. Исследование сорбционных свойств мезопористых полимеров / Р.С. Давлетбаев, А.И. Ахметшина, А.П. Тупиков, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 4 – С. 158-159.
6. Давлетбаев, Р.С. Влияние природы растворителя на механизм реакции макроинициаторов анионной природы с ароматическими изоцианатами / Р.С.

Давлетбаев, А.И. Ахметшина, А.М. Гумеров, Р.Р. Шарифуллин, И.М. Давлетбаева // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 35 – № 9 – С. 9-13.

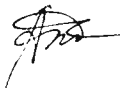
Тезисы докладов на научных конференциях:

7. Ахметшина, А.И. Исследование сополимеризации ароматических изоцианатов с органоциклосилоксанами / А.И. Ахметшина, И.М. Давлетбаева, В.Ф. Шкодич // Тезисы 4 Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 43.
8. Ахметшина, А.И. Синтез и исследование мезопористых полимерных материалов / А.И. Ахметшина, А.Ф. Галаяудинова, И.М. Давлетбаева, В.Ф. Шкодич, А.М. Гумеров // Тезисы 8 Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V кирпичниковские чтения. – Казань. – 2009. – С. 119.
9. Ахметшина, А.И. Изучение люминесцентных и генерационных свойств полимеров, допированных родамином 6G / А.И. Ахметшина, И.М. Давлетбаева, Т.Н. Копылова, Л.Г. Самсонова // Тезисы 6 Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2010. – С. 105.
10. Ахметшина, А.И. Полимеризация органоциклосилоксанов, активированная ароматическими изоцианатами на макроинициаторе / А.И. Ахметшина, А.Ф. Галаяудинова, А.М. Гумеров // Тезисы V Всеросс. Каргинской конференции «Наука о полимерах 21 веку». – Москва. – 2010. – С. 56.
11. Akhmetshina, A.I. Luminescent Polymer Materials on the Basis of Aromatic Isocyanates and Open-chain Analogues of Crown Ethers / A.I. Akhmetshina, I.M. Davletbaeva, A.M. Gumerov // Materials of The 5th Conference on " Times of Polymers (TOP) & Composites". – Ischia. – 2010. – P. 246.
12. Samsonova, L.G. Stimulated emission of laser dyes in polysiloxaneurethane polymers / L.G. Samsonova, T.N. Kopylova, N.A. Zulina, I.M. Davletbaeva, A.I. Akhmetshina // Materials of The International conference on coherent and nonlinear optics (ICONO)/Conference of lasers, application, and technologies (LAT). – Kazan. – 2010. – P. 67.
13. Ахметшина, А.И. Имобилизация органических люминофоров в мезопористые полимеры и исследование их спектрально-люминесцентных свойств / А.И. Ахметшина, И.М. Давлетбаева // Тезисы 8 Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2012. – С. 106.
14. Ахметшина, А.И. Синтез и исследование мезопористых полимерных материалов / А.И. Ахметшина, И.М. Давлетбаева, Р.И. Крикуненко, А.А. Жирнова // Тезисы школы-конференции «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений». – Казань. – 2012. – С. 64.
15. Gumerov, A.M. Synthesis of optically transparent mesoporous polymer by polyaddition of monomers activated by ionic macroinitiators / A.M. Gumerov, A.I.

Akhmetshina, R.S. Davletbaev // Materials of The European Polymer Congress. – Piza, Italia. – 2013. – P. 377.

16. Davletbaeva, I.M. Supramolecular Architecture of Polymers as the Basis of Obtaining Mesoporous Polymers / I.M. Davletbaeva, A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev, A.I. Akhmetshina // Materials of The 4th Asian Symposium on Advanced Materials/ - Taipei, Taiwan. – 2013. - P.86.

Сонскатель



А.И. Ахметшина

Заказ № 269

Тираж 100 экз

Офсетная лаборатория КНИТУ

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

102