

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

***В. К. Беляков, Л. В. Невский, А. П. Пивоваров,
О. Г. Тараканов***

При изучении фотодеструкции полиуретанов нами было установлено, что они обладают яркой люминесценцией. Так как фотохимические процессы и люминесцентные свойства молекул тесно связаны между собой, то для понимания механизма деструкции полиуретанов на первой стадии, стадии возбуждения молекулы, мы сочли необходимым изучить спектры люминесценции полиуретанов и идентифицировать люминесцентные центры.

Экспериментальная часть

Спектры люминесценции изучали при -196° на установке, основой которой служил спектрофотометр СФД-2. Возбуждение спектров проводили ртутной линией 2652 Å, выделяемой монохроматором ЗМР-3. Для увеличения чувствительности спектрофотометра фотоэлемент, установленный в нем, был заменен фотоумножителем ФЭУ-19М.

Объектом исследования служили полиуретаны, синтезированные из толуилендиизоцианата (ТДИ), дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ), гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и этиленгликоля (ЭГ), диэтilenгликоля (ДЭГ), триэтilenгликоля (ТЭГ) и полиоксиiproшиленгликоля (ПОПГ). Кроме того, для сравнения был изучен ряд ароматических, арилалифатических и алифатических полимочевин.

Для уменьшения влияния примесей все полимеры синтезировали из мономеров, очищенных перегонкой в вакууме; полученные полимеры дважды переосаждали из растворов в диметилформамиде и сушили в течение 10 час. в вакууме при $100-110^{\circ}$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры люминесценции полиуретанов различного строения. Как видно из рисунка, во всех случаях спектр состоит из двух компонент, одна из которых лежит в УФ-области, а другая — в видимой. Грубое определение времени послесвечения τ показало, что в области коротковолновой полосы $\tau < 1$ сек. *, в области 4000—4300 Å $\tau \approx 3$ сек., а в области 4500—5000 Å $\tau \approx 10$ сек. По-видимому, первая компонента спектра связана с флуоресценцией, а вторая является суммарным сигналом быстрой ($\tau = 3$ сек.) и медленной ($\tau = 10$ сек.) фосфоресценции.

Так как в случае полиуретанов, полученных на основе алифатических диизоцианатов, спектры имеют вид, аналогичный спектрам полиуретанов, полученных на основе ароматических диизоцианатов, можно считать, что люминесценция полиуретанов обусловлена не бензольным кольцом (по крайней мере, не только им). Наиболее вероятно связать ее с наличием карбонильной группы. Возбуждение молекул полиуретана при поглощении кванта света реализуется за счет перехода неспаренных n -электронов кислородного атома карбонильной группы на разрыхляющую π^* -орбиту ($n \rightarrow \pi^*$ -переход — [1]).

При замене в молекуле полиуретана алифатического диизоцианата на ароматический энергия $n \rightarrow \pi^*$ -перехода снижается, что проявляется в смещении спектра люминесценции в область более длинных волн. Если бы влияние арильного радикала в молекуле полиуретана ограничивалось только индукционным, то замена алифатического диизоцианата на ароматический привела бы к сдвигу полос в коротковолновую область. Наблюдаемое смещение в длинноволновую область свидетельствует о наличии сопряжения между бензольным кольцом и карбонильной группой.

В алифатических полиуретанах карбонильная группа является единственной хромофорной группой (максимум поглощения 2850 Å) (рис. 2).

* Постоянная времени регистрирующей системы порядка 1 сек.

Наличие в этой области максимума в спектрах возбуждения доказывает, что в данном полимере люминесценция действительно связана с карбонильной группой. В ароматических полиуретанах поглощение обусловлено ароматическим кольцом (максимум поглощения в области 2500 Å) и карбонильной группой (максимум поглощения в области 2850 Å). В спектрах

возбуждения этих полимеров также имеются максимумы в области 2500 и 2850 Å. Следовательно, люминесценция ароматических полиуретанов связана как с карбонильной группой, так и с бензольным кольцом.

Характерно, что спектры возбуждения, снятые для обеих полос люминесценции, одинаковы. Это еще раз доказывает, что между карбонильной группой и бензольным кольцом осуществляется сопряжение, что сопровождается образованием единой системы уравнений энергии. Поэтому оба компонента в спектрах люминесценции связаны одновременно с обеими хромофорными группами. Это и обуславливает идентичность спектров возбуждения для обеих полос люминесценции.

Так как за люминесценцию полиуретанов ответственна карбонильная группа (свободная или сопряженная с бензольным кольцом), то следует ожидать, что при увеличении длины гликольного звена должна уменьшиться интенсивность люминесценции вследствие снижения концентрации карбонильных групп. Как видно из рис. 1, увеличение гликольной цепи от этиленгликоля до триэтиленгликоля действительно приводит к снижению интенсивности полосы 3300 Å. Однако в полиуретане на полиоксипропилендиоле интенсивность этой полосы возрастает, что, казалось бы, про-

Рис. 1. Спектры люминесценции шестиуретанов и полимочевин различного строения на основе:

1 — ТДИ и ПОПГ; 2 — ТДИ и ЭГ; 3 — ТДИ и ДЭГ; 4 — ТДИ и ТЭГ; 5 — ДФМДИ и ЭГ; 6 — ДФМДИ и ДЭГ; 7 — ДФМДИ и ТЭГ; 8 — ГМДИ и ЭГ; 9 — ГМДИ и ТЭГ; 10 — полимочевины из ДФМДИ и декаметилендиамина и 11 — ГМДИ и гексаметилендиамина

тиворечит сделанным выше утверждениям. Мы предположили, что исходный полиоксипропилендиол был несколько окисленным и уже содержал в своем составе карбонильные группы. Как показали измерения, это действительно имеет место. Отсутствие корреляции в интенсивностях полос 3300 и 4500 Å в спектрах полиуретанов различного строения связано с изменением вероятности синглет-триплетного перехода при изменении строения молекулы.

На рис. 1 для сравнения представлены спектры люминесценции некоторых из исследованных нами полимочевин. Как видно из рисунка, они подобны спектрам люминесценции полиуретанов. Для полимочевин

также характерно смещение полос в длинноволновую область при замене алифатического изоцианата ароматическим. Следовательно, и в полимочевинах имеет место сопряжение между карбонильной группой и бензольным

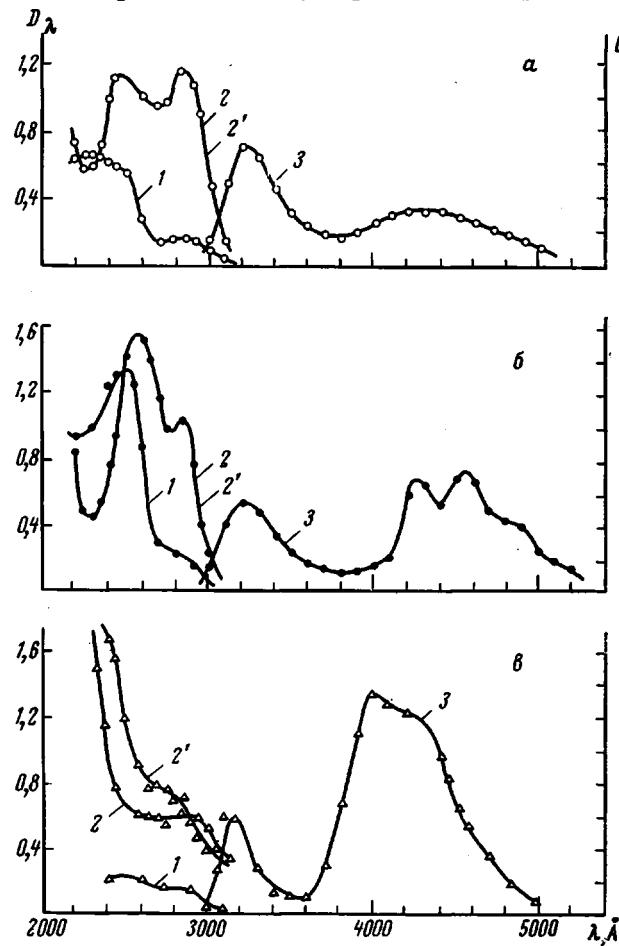


Рис. 2. Спектры поглощения (1), возбуждения (2) и люминесценции (3) полиуретанов различного строения на основе:

ТДИ и ТЭГ (а), ДФМДИ и ТЭГ (б) и ГМДИ и ТЭГ (в). 2,2' — спектры возбуждения для полос люминесценции 3400 и 4500 Å соответственно

кольцом. Учитывая строение полимочевин, можно считать, что эти данные являются еще одним подтверждением правильности сделанной нами идентификации люминесцентных центров в полиуретанах.

Выводы

1. Исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения полиуретанов различного строения.
2. Установлено, что центрами люминесценции являются карбонильные группы.
3. Показано наличие сопряжения между карбонильной группой и бензольным кольцом в ароматических полиуретанах и полимочевинах.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
28 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч.Н.Р. Ра о, Электронные спектры в химии, изд-во «Мир», 1964.