

Н.В. Козак, Є.В. Лобко, Л.М. Перепелицина, В.Ф. Бабіч, Н.М. Харченко

ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНІВ, ЩО МІСТЯТЬ  $\beta$ -ДИКЕТОНАТ ЄВРОПІУ(3+)

Синтезовано лінійні та сітчасті поліуретани, що містять різну кількість координаційної сполуки європію (3+), введenu в полімер *in situ*. Досліджено поверхневі властивості та характер сегрегації металовмісних центрів на нееквівалентних поверхнях плівок полімеру, сформованих на межі розподілу полімер—повітря або полімер—підкладка. Встановлено, що концентрування неполярних груп макроланцюгів, які утворюють слабкі комплекси зі сполукою металу, на межі розподілу полімер—тефлон сприяє виділенню європійвмісних центрів та їх агрегації з формуванням мікрокристалічних областей на цій поверхні.

**ВСТУП.** В останні роки багато досліджень присвячено пошуку полімерних середовищ, здатних до акумулювання енергії випромінювання та сенсифікації центрів люмінесценції у різних діапазонах [1, 2]. У роботі [3] виявлено здатність поліуретанової матриці до підсилення люмінесценції координаційних сполук європію, іммобілізованих у полімері *in situ*. Варіювання хімічної та субмолекулярної структури полімерного середовища, а також вмісту комплексної сполуки, є шляхом для створення нових оптично активних матеріалів [2, 4]. Слід зауважити, що формування полімерної матриці у присутності координаційних сполук металів може впливати як на структуру, так і на властивості одержаних гібридних систем [5—9]. Вивчення особливостей фотолюмінесценції європійвмісних поліуретанів (ПУ) виявило суттєву відмінність локальної інтенсивності люмінесценції для поверхонь плівки, сформованих на різних межах розподілу: полімер—повітря або полімер—підкладка [10].

Поверхневі властивості полімерів і залежності функціональних властивостей та структури поверхневих шарів полімерів від межі розподілу фаз, на якій формується поверхня, розглядаються у значній кількості публікацій [11—17]. Зокрема, у роботах [14, 15] для лінійних сегментованих поліуретанів, одержаних реакційним формуванням, детально проаналізовано структуру поверхневих шарів у залежності від природи підкладки та довжини олігоетеру (ОТМГ). Вплив межі розподілу на поверхневі властивості та гемосумісність гепариновмісних поліуретансемікарбозидів показано у роботі [16]. Вплив координаційних сполук металів на поверхневі властивості лінійних і зшитих поліуретанів досліджено у роботах [8, 9]. У відомій нам літературі відсутні публікації щодо вивчення впливу межі розподілу на

поверхневі властивості та фотолюмінесценції поліуретанів з іммобілізованими координаційними комплексами європію.

Метою даної роботи було дослідження поверхневих властивостей поліуретанів різної топології (лінійних та сітчастих), сформованих у присутності хелатної сполуки 4f-металу — трет-бутил-фторпропіл-2,4-діонат європію(3+), залежно від межі розподілу, на якій відбувалось реакційне формування полімеру, та процентного вмісту модифікатора.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Лінійні та сітчасті ПУ отримували двостадійним способом [18]. На першій стадії взаємодією олігопропіленгліколю (ОПГ,  $M = 1000$ ) з толуїлендіізоціанатом (ТДІ — суміш 2,4- і 2,6-ізомерів у співвідношенні 80:20) одержували макродіізоціанат (МДІ) — лінійний олігомер (форполімер) з кінцевими реакційноздатними ізоціанатними групами.

Лінійні (ЛПУ) та сітчасті (СПУ) поліуретани отримували реакційним формуванням. ЛПУ одержували взаємодією описаного вище форполімеру та діетиленгліколю (ДЕГ), використаним як подовжувач ланцюга, сітчасті СПУ — взаємодією того ж форполімеру з триметилпропаном в якості зшивача.

Модифікування лінійних та сітчастих ПУ проводили шляхом введення в реакційну суміш на другій стадії (подовження або зшивання МДІ) трет-бутил-фторпропіл-2,4-діонату європію(3+) (надалі  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ ) у вигляді розчину в дихлорометані. Вміст  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  у синтезованих ЛПУ та СПУ складав 0,5, 1, 3 та 5 % мас.

Плівки відливали у тефлонові форми, заповнені осушеним аргоном, та вакуумували за температури 40 °С впродовж 3 год. Подальше твердження проводили протягом до 40 год для СПУ та до 70 год — для ЛПУ. Залишки розчинника вида-

ляли вакуумуванням одержаних плівок за кімнатної температури до досягнення зразками постійної ваги.

Одержані плівки є еластичними та прозорими. Механічні характеристики отриманих матеріалів мають значення, типові для сегментованих ПУ. Міцність на розрив і відносне подовження при розриві ЛПУ знаходяться в межах від 1.3 до 4.7 МПа, та від 1180 до 1429 % відповідно, при розриві СПУ — в межах від 1.8 до 3.4 МПа та від 343 до 512 %. Поверхня плівки на межі розподілу полімер—підкладка є матовою, на межі полімер—повітря — глянцевою. Модифікування ПУ координаційними сполуками європію не впливає на таку різницю вигляду поверхонь.

Визначення поверхневого натягу ( $\gamma_{\text{ТГ}}$ ) на різних поверхнях плівок ПУ визначали за величиною рівноважного кута змочування ( $\theta_p$ ) поверхні краплиною рідини з відомим поверхневим натягом ( $\gamma_{\text{рГ}}$ ) за Елтоном [19]:

$$\gamma_{\text{ТГ}} = 0.5\gamma_{\text{рГ}}(1 + \cos\theta_p).$$

Схематичне зображення векторів сил та кута змочування для краплі рідини на поверхні твердого тіла представлено на рис. 1, а. Для вимірювання рівноважного кута змочування  $\theta_p$  поверхонь плівок застосовували як рідину змочування етиленгліколь (ЕГ) та гліцерин (ГЛ). Значення поверхневого натягу використаних рідин на межі розподілу ЕГ—повітря та ГЛ—повітря складають:  $\gamma_{\text{ЕГ-пов}} = 48.36$  мН/м та  $\gamma_{\text{ГЛ-пов}} = 63.16$  мН/м.

Рівноважні кути змочування  $\theta_p$  вимірювали методом “крапля на пластину”, використовуючи горизонтальний мікроскоп МГ, оснащений об’єктивом 48 мм та 10-кратним окуляром з гоніометричною шкалою, яка дозволяє безпосередньо вимірювати крайовий кут змочування. Точність вимірювання кута змочування становить 0.5 кут-

вого градуса. Кількість зразків для усереднення дорівнювала 5. Вимірювання здійснювали при кімнатній температурі.

При визначенні поверхневого натягу плівки краплю рідини з відомим поверхневим натягом (гліцерин, етиленгліколь) наносили на поверхню плівки. Розтікання краплі під впливом сил міжфазного натягу по поверхні плівки відбувалось досить повільно. Кути досягали рівноважних значень за 2—5 хв. Кут змочування вимірювали через 5 хв після нанесення краплі. Потім розмір краплі збільшували, вносячи до неї невелику кількість тієї ж рідини, і ще раз вимірювали кут змочування. Процес збільшення краплі продовжували доти, доки значення рівноважного кута змочування не пройде через максимум. По максимальному значенню кута змочування розраховували поверхневий натяг плівки за наведеною вище формулою.

Візуальне порівняння поверхонь ПУ плівок, сформованих на межі розподілу полімер—повітря та полімер—підкладка проводили з використанням оптичної мікроскопії, оскільки послідовне фокусування оптичної системи на різних поверхнях плівки дозволяє одержати інформацію про характер структуроутворення полімеру на цих поверхнях. Мікрозображення плівок „на просвічування” були отримані з допомогою оптичного мікроскопа XY-B2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 і системою обробки зображення АМСАР/VIDCAP (Microsoft).

**РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.** У роботах [8, 9] досліджено вплив способу введення у полімер (наповнення, подовження макроланцюга, зшивання та ін.) координаційних комплексів перехідних металів на поверхневий натяг ЛПУ та СПУ, сформованих у їх присутності, за методом Вільгельмі [20]. За цією методикою поверхневий

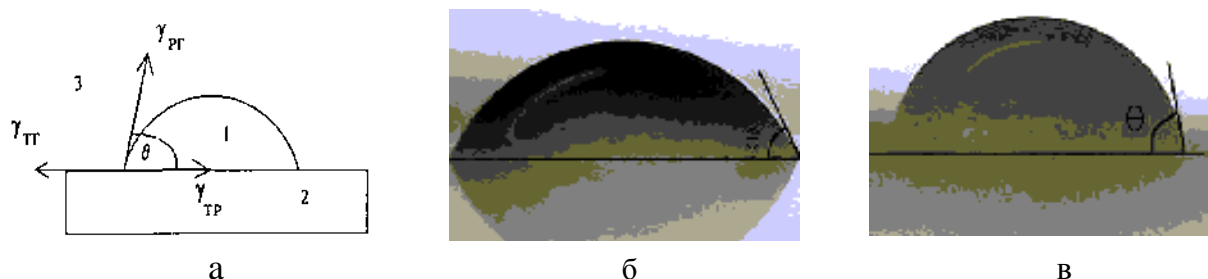


Рис. 1. Крапля рідини на поверхні твердого тіла: а — схематичне зображення краплі рідини та кута змочування на поверхні твердого тіла (стрілками відмічені вектори сил поверхневого натягу); б, в — мікрозображення краплі етиленгліколю на гляцевій та матовій поверхнях СПУ—1 % Еу відповідно.

Т а б л и ц я 1

Контактний кут змочування ( $\theta$ ) та поверхневий натяг плівок СПУ та ЛПУ (еталонна рідина — етиленгліколь,  $\gamma_{\text{ЕГ-пов}} = 48.36$  мН/м)

Вміст Eu(fod) <sub>3</sub> , %	$\theta$ , град		$\gamma_{\text{ЕГ-ПУ}}$ , мН/м		$\Delta\theta =$ $\theta_1 - \theta_2$ , град	$\Delta\gamma =$ $\gamma_1 - \gamma_2$ , мН/м
	$\theta_1$ , матова поверхня	$\theta_2$ , глянцева поверхня	$\gamma_1$ , матова поверхня	$\gamma_2$ , глянцева поверхня		
СПУ						
0	65	55	34.50	38.06	10	3.56
0.5	68	55	33.25	38.06	13	4.81
1	64	53	34.67	38.74	11	4.07
3	66	51	33.95	39.39	15	5.44
5	64	56	34.77	37.70	8	2.93
ЛПУ						
0	70	58	32.45	37.00	12	4.55
0.5	68	54	33.25	38.39	14	5.14
1	67.5	61	33.43	35.95*	6.5	2.52
3	73	67.5	31.25	33.43	5.5	2.18
5	74.5	59	30.64	36.63*	15.5	5.99

\* Вимірювання крайового кута проводили безпосередньо після нанесення краплі рідини на поверхню.

натяг вимірюється зважуванням меніску рідини змочування при зануренні в неї дослідного зразка, що не дозволяє диференціювати поверхневий натяг на різних поверхнях полімеру.

Щоб визначити різницю у величині поверхневого натягу на різних сторонах досліджуваних плівок, нами був використаний метод “крапля на пластину” [19], який залишається найбільш простим та зручним серед відомих та нових методів [12, 19].

Результати вимірювання контактного кута змочування з використанням етиленгліколю як еталонної речовини та розрахунку поверхневого натягу на глянцевій та матовій поверхнях плівок СПУ наведені в табл. 1. Мікрозображення краплі еталонної рідини (етиленгліколю) на нееквівалентних поверхнях СПУ—5 % Eu — наведено на рис. 1, б, в.

З результатів табл. 1 видно, що кут змочування на глянцевій поверхні на 8—15 градусів менший, порівняно з кутом змочування на матовій поверхні. Враховуючи точність визначення кута змочу-

вання, різниця його значень на різних поверхнях є значущою, а у ряді випадків — значною. Відповідно, і розрахована величина поверхневого натягу на глянцевих поверхнях плівки більша, ніж на матовій на 2.93—5.44 мН/м.

Як видно з одержаних даних, варіювання вмісту металовмісного модифікатора у СПУ від 0.5 до 5 % мас. практично не впливає на величину поверхневого кута змочування і знаходиться в межах похибки вимірювання.

Результати вимірювань контактних кутів змочування та розрахунку поверхневих натягів плівок ЛПУ з використанням як еталонної рідини етиленгліколю наведено в табл. 1.

Слід зауважити, що на глянцевій поверхні для деяких плівок ЛПУ (відмічених у табл. 1 знаком \*) не спостерігалося встановлення рівноважного кута змочування. Можливою причиною цього є набухання плівки в етиленгліколі, що може приводити до значного зростання похибки вимірювання для цих зразків. Тому для порівняння були проведені додаткові вимірювання рівноважного кута змочування ЛПУ з використанням як еталонної рідини гліцерину, результати яких наведені у табл. 2.

З даних табл. 1, 2 видно, що для плівок ЛПУ і СПУ, незалежно від використаної у вимірюваннях рідини змочування, величина поверхневого натягу на глянцевій поверхні плівки (межа розпо-

Т а б л и ц я 2

Контактний кут змочування та поверхневий натяг плівок ЛПУ (еталонна рідина — гліцерин,  $\gamma_{\text{ГЛ-пов}} = 63.16$  мН/м)

Вміст Eu(fod) <sub>3</sub> , %	$\theta$ , град		$\gamma_{\text{ЕГ-ПУ}}$ , мН/м		$\Delta\theta =$ $\theta_1 - \theta_2$ , град	$\Delta\gamma =$ $\gamma_1 - \gamma_2$ , мН/м
	$\theta_1$ , матова поверхня	$\theta_2$ , глянцева поверхня	$\gamma_1$ , матова поверхня	$\gamma_2$ , глянцева поверхня		
0	87.5	76	32.96	39.22	11.5	6.26
0.5	91	80	31.03	37.15	11	6.12
1	91	86.5	31.03	33.51	4.5	2.48
3	95	90	28.82	31.58	5	2.76
5	91.5	88.5	30.75	32.41	3	1.66

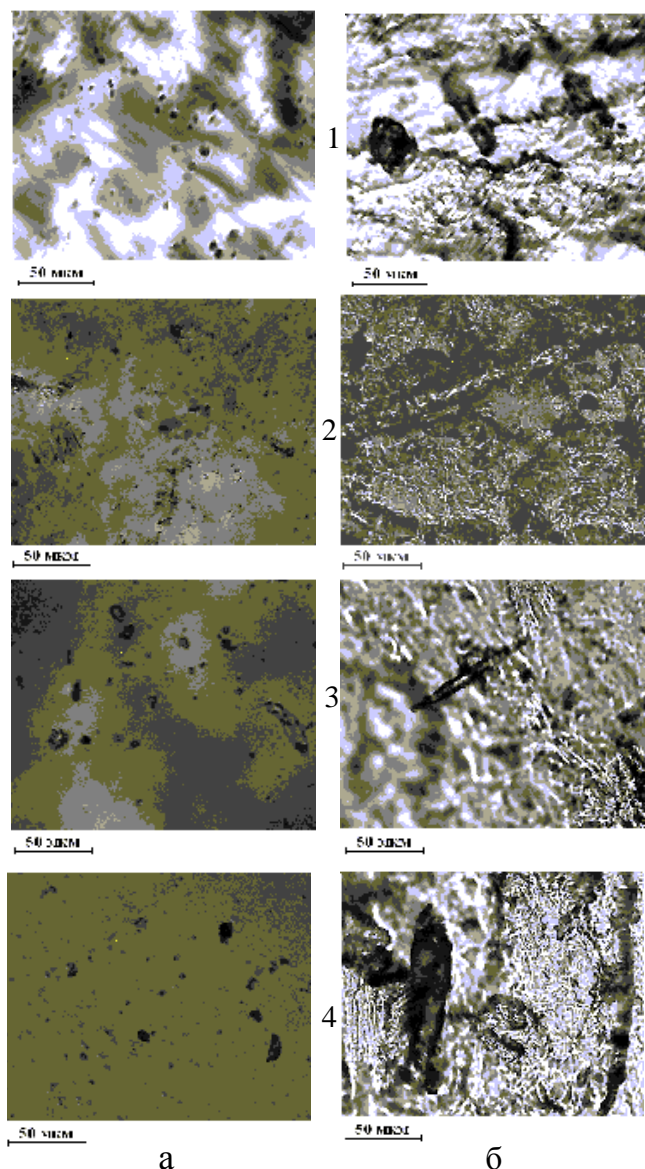


Рис. 2. Типові мікробібраження: глянцевої (а) та матової (б) поверхонь поліуретанів, модифікованих  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ : 1 – ЛПУ—1 % Eu; 2 – ЛПУ—5 % Eu; 3 – СПУ—1 % Eu; 4 – СПУ—5 % Eu.

ділу полімер—повітря) більша, ніж на матовій поверхні плівки (межа розподілу полімер—підкладка). Відмінністю поверхневих властивостей ЛПУ від зшитих полімерів є залежність поверхневого натягу від вмісту  $\beta$ -дикетонату європію. При зміні вмісту металовмісної сполуки в межах від 0.5 до 3 % мас. відбувається монотонне зменшення поверхневого натягу лінійного полімеру з обох боків.

Відомо, що більш полярні речовини мають

більшу поверхневу енергію та поверхневий натяг [22, 23]. Згідно з вимірюваннями величини поверхневого натягу СПУ і ЛПУ, глянцева поверхня характеризується більшою концентрацією полярних фрагментів макроланцюгів, тоді як на матовій поверхні концентруються менш полярні групи.

Порівняння особливостей глянцевої та матової поверхонь ПУ плівок з використанням оптичної мікроскопії також вказує на відмінності будови цих поверхонь.

На рис. 2 наведено типові мікробібраження глянцевої (а) та матової (б) поверхонь плівок європейських ПУ. Видно, що на матовій поверхні поліуретанів як сітчастої, так і лінійної будови із вмістом 1 та 5 % мас.  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  знаходяться кристалічні утворення, середній розмір яких залежить від кількості модифікатора.

Середній розмір кристалів на матових поверхнях для ЛПУ складає від 50 до 200 мкм, а для СПУ — від 50 до 100 мкм. Кількість і розмір таких кристалів зростає зі збільшенням вмісту  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  у поліуретані. Середній розмір кристалів на глянцевої поверхні складає для ЛПУ від 5 до 20 мкм, а для СПУ — від 10 до 15 мкм. На глянцевої поверхні ПУ кристалізація є значно слабшою.

Особливості формування металовмісних мікрокристалічних областей у сегментованих поліуретанах з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками 3d-металів обговорювались у роботі [5]. В ній сегрегацію металовмісних центрів пов'язують з гнучкою компонентою ПУ, враховуючи два наступних чинники. По-перше, олігоєфірний макроліганд сполуки металу, координаційно іммобілізованої у ПУ, характеризується достатньо великою рухливістю за нормальних умов ( $T_{\text{кімн}} > T_{\text{скл}}$ ). По-друге, він утворює нестійкі комплекси з модифікатором, у порівнянні з жорсткою (полярною) компонентою ПУ або з іншою координаційною сполукою металу.

Одержані для ЛПУ та СПУ, сформованих у присутності координаційної сполуки 4f-металу європію, результати узгоджуються із запропонованим у роботі [5] поясненням. Концентрування неполярних груп макроланцюгів на матовій поверхні (згідно з вимірюваннями поверхневого натягу), які утворюють слабкі комплекси зі сполукою металу, сприятиме сегрегації європейських центрів та їх агрегації з формуванням мікрокристалічних областей на цій поверхні. На користь такого твердження свідчить і більший розмір та/

або кількість кристалічних утворень (згідно з мікроскопічними даними) на матовій поверхні поліуретанів у порівнянні з глянцевою поверхнею.

Рухливістю олігоєфірного макроліганду можна пояснити вплив на імовірність взаємодії модифікатор—модифікатор також і топологічної будови ПУ (лінійна або сітчаста), яка зумовлює різні кінетичні умови організації надмолекулярної структури.

Формування металовмісних мікрочастінок на матовій поверхні не можна пов'язати з гравіметричним виділенням металовмісного модифікатора під час утворення ПУ-плівок, оскільки молекули модифікатора є координаційно іммобілізованими у поліуретані [5, 7, 8] за рахунок комплексоутворення. Крім того, формування мікрочастінок також і в об'ємі аналогічних ПУ, модифікованих хелатами тривалентних перехідних металів, фіксують СЕМ-мікрображення крихкого поперечного зламу таких ПУ [5]. При цьому слід зауважити, що для використаної ПУ-матриці (на основі ОПГ та ТДІ) кристалотворення не є характерним і формування мікрочастінок зумовлене металовмісними центрами структури.

Таким чином, дослідження поверхневих властивостей лінійних і зшитих поліуретанів, що містять  $\beta$ -дикетонат європію(3+), свідчать про вплив межі розподілу на поверхневі властивості ПУ. На матовій та гляцевій поверхнях ступінь сегрегації кристалічних мікрочастінок і питома вільна поверхнева енергія суттєво відрізняються.

Поверхневі властивості європієвмісних СПУ практично не залежать від вмісту  $\beta$ -дикетонату металу в полімерній матриці, тоді як ступінь сегрегації металовмісних мікрочастінок зростає зі збільшенням вмісту модифікатора. Цим можна пояснити відмінності локальної інтенсивності фотолюмінесценції для поверхонь європієвмісних поліуретанів, сформованих на різних межах розподілу полімер—повітря або полімер—підкладка.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовані лінійні і сітчасті поліуретани, що містять різне кількість координаційного європію(3+), введенного в полімер *in situ*. Досліджено поверхнові властивості та характер сегрегації металосодержащих центрів на нееквівалентних поверхнях плівок полімера, сформованих на границі розділу полімер—повітря або полімер—підкладка. Установлено, що концентрування неполярних груп макроцепей, які формують

слабые комплексы с соединением металла на границе раздела полимер—тефлон способствует выделению европийсодержащих центров и их агрегации с образованием микрокристаллических областей на этой поверхности.

**SUMMARY.** Linear and cross-linked polyurethanes have been synthesized with various content of coordination complex of europium(3+) immobilized in PU matrix *in situ*. The polyurethane surface properties were analyzed as well as peculiarities of metal-containing centres segregation at non-equivalent surfaces of polymer film, formed at the polymer—air or polymer—support boundary. It has been found, that the concentration of non-polar groups of macrochains, which form weak complexes with metal compounds at the boundary polymer—tetrafluoroethylene, favours segregation of europium containing centres and their aggregation in microcrystals.

1. Koppe M., Neugebauer H., Sariciftci N.S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -2002. -385. -P. 221—231.
2. Петушков А.А., Шилов С.М., Пузык М.В. и др. // Письма в журн. теорет. физики. -2006. -32, № 9. -С. 65—70.
3. Лобко С.В., Козак Н.В., Скакун Ю.В., Низельський Ю.М. // Международ. симп. "Нанофотоника", Ужгород. -2008. -С-45.
4. Moynihan S., Van Deun R., Binnemans K. et al. // Optical materials. -2007. -29. -P. 1798—1808.
5. Nizelskii Yu., Kozak N. // Macromolecular Sci. Pt. B: Phys. -2006. -46. -P. 97—110.
6. Савельев Ю.В. // Доп. НАН України. -1999. -№ 8. -С. 137—140.
7. Давлетбаева И.М., Рахматуллина А.П., Куртичников П.А., Кузаев А.И. // Высокомолекуляр. соединения. -1998. -40, № 4. -С. 667—672.
8. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V. et al. // J. Polymer. mater. -1997. -P. 265—268.
9. Липатов Ю.С., Козак Н.В., Низельський Ю.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1999. -41, № 8. -С. 1308—1315.
10. Лобко С.В., Козак Н.В., Перепелицина Л.М. та ін. // 36. тез Всеукр. конф. за участю іноземних вчених „Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні”. -Київ, 2009. -С. 219—220.
11. Tavara H., Gitiafroz R., Hair M.L., Newmann A.W. // J. Adhesion. -2004. -80. -P. 705—725.
12. Xing P., Bousmina M., Rodrigue D. et al. // Macromolecules. -2000. -33. -P. 8020—8034.
13. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. -М.: Химия, 1991.
14. Алексеева Т.Т., Липатова Т.Э. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 6. -С. 324—628.
15. Липатова Т.Э., Алексеева Т.Т., Шилов В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1987. -29, № 4. -С. 955—960.
16. Карпова І.Л., Васильченко Д.В., Файнерман А.Е., Липатова Т.Е. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. Геол.,

- хім., біол. науки. -1987. -№ 11. -С. 39—41.
17. Jones R.A., Keddie J.I., Cory R.A. // Polymers at the boundary. Int. symp., Lviv. -1994. -Р. 114.
18. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов / Пер. с англ. -М.: Химия, 1968.
19. Elton G.A. // J. Chem. Phys. -1951. -**19**, № 8. -Р. 1066.
20. Файнерман А.Е. // Методика измерения поверхностного натяжения жидкостей (растворов) и краевых углов смачивания на твердых поверхностях № ГСССД М 53-88 от 21.07. 1988 г.
21. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. -М.: Химия, 1984.
22. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Ред. А.А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. -Л.: Химия, 1984.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ  
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
НАН України, Київ

Надійшла 09.12.2009