УДК 678.652:543.2

Лебедєв В.В., Кулініч П.В.

ПРОЗОРІ СВІТЛОЧУТЛИВІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ МЕЛАМІНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Вступ. В даний час полімерні матеріали знаходять широке розповсюдження практично в усіх сферах сучасної науки та промисловості. Однім з найбільш важливих напрямів використання полімерів та різних композицій на їх основі на їх основі є отримання прозорих матеріалів з люмінесцентними властивостями. Ці матеріали знайшли широке використання як у повсякденному житті людини, так і у високотехнологічних сферах промисловості. З них виготовляють світлочутливі вітрини та знаки, детектори різних типів енергії, світлопроводі деталі апаратів та механізмів, тощо. Досить важливе значення світлочутливі полімери знайшли в галузі енергозбереження та геологічних досліджень з метою пошуку високоефективних джерел енергії.

Широкого застосування як світлочутливі матеріали знайшли такі полімери як полі метилметакрилат та його кополімери, полістирол та їхні кополімери. Відомі також світлочутливі матеріали на основі вінілкарбазола, поліорганосилоксанів, епоксидів, вінілдіфеніла, вінілнафталіна, однак вони не знайшли застосування через їх погану розчинність, малу прозорість та низький світловий вихід.

Вживання полімерів як основи для отримання подібних матеріалів визначається їх здібністю до перетворення енергії електронного збудження в світлову, що обумовлюється наявністю в елементарній ланці полімеру кон'югованої π-електронної системи і прозорістю до світла власної люмінесценції.

На сьогоднішній день ведеться багато досліджень, які направлені на пошук нових прозорих полімерних основ для отримання світлочутливих матеріалів. Перспективним напрямком виглядає створення цих матеріалів на основі саме поліконденсаційних полімерів, при отриманні яких значно легше регулювати молекулярну масу, просторову будову, склад. Крім того, в порівнянні з полімеризаційними, поліконденсаційні полімери мають вищу термічну стійкість та довший термін експлуатації. В ряді робіт було показано, що досить перспективними матеріалами для отримання світлочутливих полімерів є меламіно-формальдегідні (МФ) олігомери та полімери на їх основі при їх модифікації сполуками різної природи [1-3]. Саме ці матеріали характеризуються інтенсивною люмінесценцією з квантовим виходом біля 3-5% в поєднанні с високою прозорістю.

Мета даної роботи – синтез прозорих світлочутливих меламіно-формальдегідних (МФ) олігомерів, модифікованих ароматичними сполуками та дослідження їх оптичних характеристик. Як модифікатори були досліджені біфункціональний фенол – дифенілолпропан і монофункціональний ароматичний амід – толуол сульфамід. Модифікацію МФ олігомерів здійснювали шляхом спільної конденсації меламіну, формальдегіду і вищевказаних модифікаторів.

Обговорення результатів. З даних таблиці 1, в якій представлені результати дослідження модифікованих МФ олігомерів на момент завершення стадії поліконденсації, видно, що із збільшенням вмісту модифікаторів спостерігається підвищення в'язкості і молекулярної маси МФ олігомерів.

Таблиця 1 - Залежність фізико-хімічних характеристик МФ олігомерів від природи і вмісту модифікатора*

МФ олігомер	**χ, %**	**z,%**	**Мм, г / моль**	**η, с**	**WT**	**SC, %**	**[ЕВ], [моль/кг]**	**[МВ], [моль/кг]**	**Т,%**
МФ олігомер (вихідний)	1,9	16,0	1300	15,62	2	77,1	0,488	0,115	89,0
МФ олігомер +0,5мас.%ДФП	1,5	15,0	1450	18,5	1,7	60	0,418	0,145	89,0
МФ олігомер + 1 мас. % ДФП	1,3	14,2	1690	21,56	1,0	45,6	0,36	0,21	88,0
МФ олігомер + 2 мас. % ДФП	1,2	13,5	2550	24,56	0,7	42	0,322	0,27	88,0
МФ олігомер + 0,5 мас. % ТСА	1,9	12,4	1600	27,1	0,8	69	0,517	0,23	91,0
МФ олігомер + 1 мас. % ТСА	1,9	10,1	2100	30,2	0,6	64	0,496	0,27	91,0
МФ олігомер + 2 мас. % ТСА	1,9	8,9	1650	22,3	1,5	72	0,483	0,305	91,0

* ДФП - дифенілолпропан, ТСА - толуолсульфамід, χ - вміст вільного формальдегіду, z - вміст метилольних груп, Мм - молекулярна маса, n - показник заломлення, η - в'язкість, WT - водне число (число помутніння), SC - вміст сухих речовин, [ЕВ] - концентрація діметиленетерних містків, [МВ] - концентрація метиленових містків, Т - коефіцієнт світлопропускання.

Максимальне підвищення молекулярної маси характерно для МФ олігомерів, модифікованих дифенілолпропаном, а мінімальне - толуолсульфамідом. При цьому у випадку толуол сульфаміду підвищення молекулярної маси спостерігається лише до вмісту 1% мас., при подальшому збільшені його вмісту молекулярна маса знижується, що, на нашу думку, пов’язане з надлишком модифікатору по відношенню до олігомера. Для всіх модифікованих МФ олігомерів, за винятком модифікації толуолсульфамідом, було характерним зменшення вмісту метилольних груп і вільного формальдегіду. Варто відзначити, що при модифікації толуолсульфамідом також спостерігається зниження вмісту метилольних груп, причому його значення мінімально в порівнянні з іншими МФ олігомерами, в той час, як вміст вільного формальдегіду залишається незмінним за будь яким вмісті модифікатора.

Такі закономірності в зміні вищевказаних характеристик МФ олігомерів, на нашу думку, пов'язані з різною природою досліджуваних модифікаторів: толуолсульфамід, який є монофункціональною сполукою, з хімічної точки зору виконує роль блокіратора метилольних груп та процесу їх зшивання, в той час як дифенілолпропан, що представляє собою біфункціональну сполуку, виступає кореагентом процесу зшивання метилольних сполук.

При вивченні впливу досліджуваних модифікаторів на вміст містікових груп і їх співвідношення в МФ олігомерів, можна відзначити, що при модифікації спостерігається зменшення співвідношення диметиленетерних до метиленових місткових груп. Спостерігається також збільшення загального вмісту місткових груп у МФ олігомерів при модифікації толуолсульфамідом, в той час як при модифікації дифенілолпропаном характерно зворотна тенденція.

При узагальненні результатів дослідження стадії поліконденсації модифікованих МФ олігомерів, також було відзначено, що з точки зору оптичних характеристик, найкращий результат показали МФ олігомери модифіковані толуолсульфамідом, при модифікації якого практично не відбувається забарвлення і не знижується коефіцієнт світлопропускання, який становить 91%.

У таблиці 2 наведені результати дослідження стадії зневоднення модифікованих МФ олігомерів, в яких визначали величину молекулярної маси, ступеня зшивання, вміст вільного формальдегіду і коефіцієнт світлопропускання. При порівняльному аналізі основних характеристик модифікованих МФ олігомерів бачимо, що на момент закінчення стадії зневоднення при модифікації дифенілопропаном спостерігається значне підвищення молекулярної маси і ступеня зшивання, тоді як при модифікації толуолсульфамідом зміна даних показників було менш інтенсивно. Останнє обумовлене протилежній роллю модифікаторів: перший - кореагент зшивання, а толуолсульфамід - блокує цей процес.

Таблиця 2 – Основні характеристики модифікованих МФ олігомерів після стадії зневоднення

Показник	Вихідний МФ олігомер	ДФП			ТСА		
		0,5	1	2	0,5	1	2
χ, %	1,9	1,5	1,0	0,9	1,9	1,4	1,0
γ, %	12,5	16,5	18,5	24	9	6	4
Мм, грамм/моль	1300	2670	3630	4600	2000	1900	1850
Т, %	87,5	81,0	78,0	75,0	91,0	90,0	89,0

У МФ олігомерів, модифікованих дифенілолпропаном, спостерігалося легке забарвлення в жовтий колір, внаслідок чого їх коефіцієнти світлопропускання знижувався до значень 75-81%. Оптичні характеристики МФ олігомерів, модифікованих толуолсульфамідом практично не змінювалися і коливалися в діапазоні 89-91%.

Подальші дослідження були спрямовані на вивчення основних закономірностей стадії затвердження модифікованих МФ олігомерів.

На момент закінчення стадії затвердження ступінь зшивання МФ полімерів при вмісті модифікатора в 0,5% мас. становила: толуолсульфамід - 68%, дифенілолпропан - 75.5%. Останнє підтверджує наше припущення про протилежні ролі з точки зору процесу зшивання досліджуваних модифікаторів.

При збільшенні вмісту модифікаторів до 1,0 мас.% на момент закінчення стадії затвердження ступінь зшивання МФ полімерів становила: толуолсульфамід - 65%, дифенілолпропан - 77.3%. При вмісті модифікаторів 2,0 мас.% на момент закінчення стадії затвердження ступінь зшивання МФ полімерів становила: толуолсульфамід - 59%, дифенілолпропан – 82%.

На рис. 1 представлені ІЧ-спектри вихідного і модифікованих МФ полімерів з 1% вмістом ароматичних сполук.

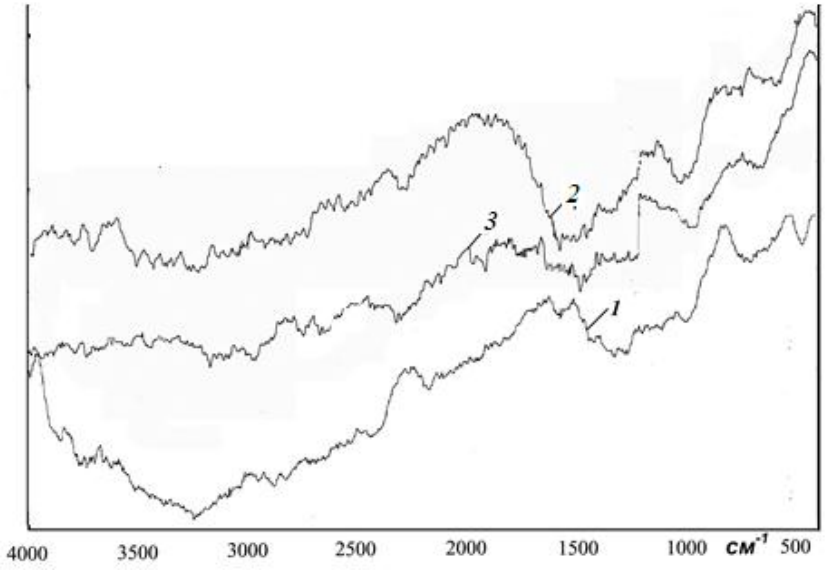

Рисунок - ІЧ-спектри: вихідного (1) та МФ полімерів, модифікованих 1% мас.: дифенілолпропаном - 2; толуолсульфамідом - 3.

Серед найбільш характерних змін, які спостерігаються в ІЧ-спектрах модифікованих МФ полімерів, можна відзначити зменшення інтенсивності смуги поглинання при 3000-3500 $см^{-1}$, яка відповідає НО-групам води, метилольних сполук і застосовуваних модифікаторів. На нашу думку це пов'язано з тим, що досліджувані модифікатори вступають у взаємодію з МФ олігомером саме по гідроксильним групам. В ІЧ-спектрах модифікованих МФ полімерів спостерігається також збільшення числа і інтенсивності смуг поглинання в області 1450-1650 $см^{-1}$, які рівною мірою відповідають тріазиновим і бензольним кільцям.

У таблиці 3 наведені основні фізичні показники модифікованих МФ полімерів, з яких видно, що з підвищенням вмісту модифікаторів знижується густина і водопоглинання зразків.

Таблиця 3 - Залежність фізичних характеристик МФ полімерів від природи і змісту модифікатора *

МФ полімер	**ρ, кг/м^3**	**W, %**	**$\sigma_в$, МПа**	**a, кДж/м^2**	**γ, %**	**T, %**
МФ полімер (вихідний)	1,402	4	50	4,68	73	89
МФ полімер + 0,5 мас. % ДФП	1,415	4,015	70	7,0	75,5	84
МФ полімер + 1 мас. % ДФП	1,4263	3,85	85	7,7	77,3	77
МФ полімер + 2 мас. % ДФП	1,4395	3,5	100	11	82	72
МФ полімер + 0,5 мас. % ТСА	1,3800	3,0	21,2	6,1	68	91
МФ полімер + 1 мас. % ТСА	1,3750	2,7	18,7	5,5	65	90
МФ полімер + 2 мас. % ТСА	1,3700	2,2	15,5	5,9	59	89

* ρ - густина; W - водопоглинання; $\sigma_в$ - руйнівне навантаження при вигині; а - ударна в'язкість; γ - ступінь зшивання, Т - коефіцієнт світлопропускання.

Варто відзначити, що при модифікації толуолсульфамідом спостерігається підвищення коефіцієнта світлопропускання, який досягає максимального значення (Т = 90%) при вмісті 1% мас. При цьому об'ємна довжина загасання світла зразків МФ полімерів, модифікованих 1% мас. толуолсульфамідом становить 25-30 см.

Для МФ полімерів, модифікованих дифенілолпропаном, було характерним слабке пожовтіння із збільшенням вмісту модифікатора, що призводило до падіння коефіцієнта світлопропускання зразків на їх основі до 72-84%.

Висновки. Таким чином, проведені дослідження фізико-хімічних закономірностей процесу отримання формальдегідних полімерів з підвищеними спектрально-люмінесцентними характеристиками. Досліджено фізико-хімічні закономірності процесу отримання МФ полімерів, модифікованих ароматичними сполуками: дифенілолпропаном і толуолсульфамідом. Показано, що модифікація меламіно-формальдегідних полімерів толуолсульфамідом при його вмісті 1% мас. дозволяє отримати прозорий полімерний матеріал з коефіцієнтом світлопропускання 90% і BAL 20-25 см.

Література

1. Авраменко В.Л., Лебедєв В.В., Сенчишин В.Г., Тицька В.Д. Прозорі меламіноальдегідні полімери для виготовлення пластмасових сцинтиляторів. Дослідження процесу // Хімічна промисловість України.–Київ:ВАТ«Укрхімпроект».–2006.–№4.–с.5–7.

2. Лебедєв В.В., Авраменко В.Л. Меламіноформальдегідні смоли. Дослідження впливу гідроксилвмісних модифікаторів // Хімічна промисловість України.–Київ:ВАТ«Укрхімпроект».–2007.–№2.–с.48–51.

3. Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Суров Ю.Н. Исследование меламиноформальдегидных полимеров для сцинтилляционной техники методами ИК- и УФ-спектроскопии // Вісник Харківського національного університету ім.В.Н. Каразіна.–Харків.–2007.–№770.–Вип. 15(38).–с.225–231.

УДК 678.652:543.2

Лебедев В.В., Кулинич П.В.

ПРОЗРАЧНЫЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЛАМИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В данной работе проведены исследования по синтезу модифицированных меламино-формальдегидных олигомеров высокой прозрачности и светочувствительными свойствами. Показано, что модификация толуолсульфамидом позволяет получить полимеры с коэффициентом светопропускания порядка 90% и BAL 20-25 см.

Lebedev V.V., Kylinich P.V.

TRANSPARENT LIGHT-SENSITIVE POLYMER MATERIALS BASED ON MODIFIED MELAMINE-FORMALDEHYDE OLIGOMERS

In this paper we studied the synthesis of modified melamine-formaldehyde oligomers of high transparency and light-sensitive properties. It is shown that the modification for toluolsulfamide allows polymers with light transmission of 90% and BAL 20-25 cm