

УДК 535.37

Поливиниловый спирт и эпоксидные полимеры с хромофорными группами в цепи: спектрально-люминесцентные свойства и флуоресцентный метод контроля за их синтезом

Т.С. Новикова¹, Т.В. Сахно¹, Н.Н. Барашков², И.В. Короткова¹, Ю.Э. Сахно¹, И.С. Иргибаетова³, А. Мантель³

¹Полтавское отделение академии наук технологической кибернетики Украины
86, Маршала Бирюзова, Полтава, 314039, Украина

²Micro-Tracers, Inc, Department of R&D
San Francisco, CA, 94124, United States

³Евразийский Национальный Университет им. Л.Н. Гумилева
Астана, Казахстан

Описан синтез поливинилового спирта (ПВС), содержащего нафталиновые и антраценовые звенья, а также эпоксидных полимеров (ЭП) с антраценовыми фрагментами в боковой цепи. Проведено их исследование методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и показана возможность использования флуоресцентного метода контроля за кинетикой полимераналогичных превращений по гидроксильным группам ПВС и процессов отверждения эпоксидных олигомеров в шитые ЭП.

Ключевые слова: кинетика, полимераналогичные превращения, хромофорные фрагменты, шитые полимеры, флуоресцентные метки.

В последние годы все большее распространение получают флуоресцентные методы контроля за протеканием реакций синтеза полимеров и химического превращения макромолекул [1–3]. В литературе представлен ряд работ, в которых показана возможность использования флуоресценции (непосредственно и путем использования флуоресцентных проб и меток) как эффективного метода контроля за процессами полимеризации [4, 5]. Наблюдение за такими параметрами спектров флуоресценции, как интенсивность полосы или соотношение интенсивностей нескольких полос является предпочтительным, поскольку в большинстве случаев они не зависят от интенсивности возбуждающего света, изменения области возбуждения, толщины образца и т. д. [6, 7]. Однако, есть много работ, в которых для контроля процессов полимеризации используют только интенсивность флуоресценции. Как известно, изменение интенсивности флуоресценции может произойти из-за повышения вязкости среды, которая ведет к уменьшению безызлучательной компоненты испускания и, следовательно, существенному увеличению квантового выхода флуоресценции [8]. Вторая возможная причина изменения интенсивности флуоресценции связана с химическими изменениями в структуре хромофора [9].

Однако, эти методы чувствительны к изменению некоторых внешних факторов, упомянутых выше. С другой стороны, существуют некоторые флуоресцентные группы типа производных диметиламинонафталинсульфоокислоты (ДАНС) [7, 10, 11], которые фиксируют заметное изменение полосы испускания флуоресценции в зависимости от полярности и/или жесткости среды (сольватохромизм). Поэтому спектральные проявления, наблюдаемые в спектрах испускания производных ДАНС, являются удобными фотофизическими параметрами, позволяющими контролировать изменения в полимерных системах, происходящие на молекулярном уровне. Примером таких изменений могут служить физико-химические изменения в процессе реакции, которые, в частности, позволяют разделить ее на стадии. Это представляется возможным только в том случае, когда один из компонентов стадии помечен флуоресцентной меткой [12].

Наиболее исследованными в настоящее время являются два метода для кинетических измерений, которые предполагают наблюдение за интенсивностью флуоресценции, или за временем ее жизни. Первый из них – это добавление низкомолекулярных люминофоров в реакционную полимеризующую смесь. Вторым методом состоит в том, что в процессе синтеза

люминофорные фрагменты вводятся в основную или в боковую полимерную цепь. В обоих случаях химическое связывание красителя с полимером приводит к повышению фотостойкости и увеличению ресурса используемых полимеров [13].

ПВС был выбран в качестве объекта исследования благодаря целому ряду ценных и специфических свойств, среди которых следует выделить стойкость к окислению, водорастворимость, нетоксичность, а также диапазон прозрачности от вакуумного ультрафиолета до инфракрасной области. Много работ посвящено исследованию флуоресценции различных органических молекул в матрице ПВС [14–16]. ЭП, среди которых полимеры на основе эпоксианового олигомера ЭД-20, также относятся к числу материалов с высоким светопропусканием [17]. Кроме того, они легко подвергаются модификации хромофорными фрагментами [18], а также солями и оксидами металлов [19]. Такая модификация может существенно изменять спектральные и физико-механические свойства ЭП.

В настоящей работе методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии исследованы спектральные свойства полимеров – производных ПВС с люминофорными группами в боковой цепи, а также сшитых ЭП с антраценовыми фрагментами в основной цепи. Флуоресцентный метод использован для изучения кинетических закономерностей полимераналогичных превращений по гидроксильным группам ПВС, а также для контроля за процессами отверждения эпоксидных олигомеров в сшитые ЭП.

Методика эксперимента. Получение полимеров на основе ПВС проводили обработкой его раствора низкомолекулярными люминофорами: 1-нафталдегидом (полимер I) и 9-антраальдегидом (полимер II) по методикам [20]. Условия реакции: мольное соотношение ПВС и люминофора от 1000:1 до 1000:5 в среде *N,N*-диметилацетамида в присутствии *n*-толуолсульфонокислоты (5 % вес. к ПВС) при температуре 100–140 °С. Исходные низкомолекулярные люминофоры 1-нафталдегид и 9-антраальдегид получены из компании Сигма-Алдрич и использованы без дальнейшей очистки. Полученные растворы полимеров выливали в избыток ацетона, после перемешивания в среде ацетона в течение часа осадок полимера отфильтровывали и высушивали на воздухе в течение 6 часов. Высушенные полимеры перерастворяли в горячей воде и очищали с помощью трехкратного переосаждения водного раствора в избыток ацетона. После последнего переосаждения и тщательного высушивания в вакууме при температуре 50 °С (до постоянного веса) слегка желтые порошки полимеров использовали для изучения оптических свойств. Концентрацию хромофорных фрагментов в полимерах определяли спектрофотометрически по методике [21]. Все исследуемые полимеры растворимы в горячей

воде (при охлаждении до комнатной температуры остаются в растворе), амидных растворителях и диметилсульфоксиде. Пленки полимеров толщиной 5–50 мкм получали медленным испарением водных растворов на кварцевых подложках при температуре 70–80 °С в атмосфере азота и использовали для спектральных измерений.

Сшитые ЭП с антраценовыми фрагментами в цепи получали отверждением смеси эпоксианового олигомера ЭД-20 и глицидилового эфира 9-оксиантрацена (ГЭОА) под действием отвердителей типа диэтилентриамин (ДЭТА), фталевого (ФА) и метилтетрагидрофталевого (*m*-ТГФА) ангидридов по методике [22]. Глицидиловый эфир 9-оксиантрацена был получен обработкой 9-оксиантрацена с эпихлорогидрином по методике [23]. К олигомеру, в котором предварительно растворяли ГЭОА, взятый в количестве 0,1–10,0 % масс, добавляли стехиометрические количества отвердителей с последующим отверждением при температуре 70–90 °С (ДЭТА) или при ступенчатом подъеме температуры от 50 до 150 °С (*m*-ТГФА) и до 180 °С (ФА). Определение эпоксидного числа исходного олигомера и содержания эпоксидных групп в реакционной смеси в процессе отверждения проводили по методике [24]. Кинетику отверждения по величине тепловыделения исследовали на микрокалориметре ДАК-1-1 при температуре 90 °С. Для спектральных измерений использовали образцы полимеров в виде тонких слоев, помещенных между кварцевыми пластинками, или образцы в кварцевых кюветах толщиной 0,5 см, в которых непосредственно проводилось отверждение.

Спектры поглощения растворов и пленок полимеров I, II, а также ЭП регистрировали на спектрофотометрах “Perkin-Elmer 402” и “Shimadzu”, спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре MPF-44 Perkin-Elmer.

Результаты и их обсуждение.

На рис. 1 представлены спектры поглощения и флуоресценции пленок полимеров I и II. Сопоставление их со спектрами модельных соединений – оксиэфиров нафталина и антрацена показывает, что длинноволновое поглощение и флуоресценция полимеров

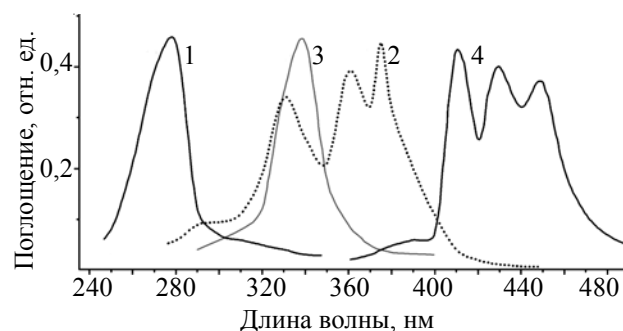


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) пленок полимеров I (1, 3) и II (2, 4)

Таблица 1. Спектральные характеристики пленок полимеров I, II и данные о составе полимеров

Тип полимера	Состав полимера		Свойства пленок	
	Мольное соотношение		λ_{max} поглощения	λ_{max} флуоресценции
	Из условий синтеза	По данным анализа		
I	1000 : 1,0	1000 : 0,7	288	340
I	1000 : 2,5	1000 : 2,2	289	341
I	1000 : 5,0	1000 : 4,1	288	343
II	1000 : 1,0	1000 : 0,8	344, 358, 377	410, 425, 452
II	1000 : 2,5	1000 : 2,1	343, 359, 375	411, 424, 450
II	1000 : 5,0	1000 : 4,3	342, 360, 378	409, 425, 449

целиком определяются характером соответствующих хромофорных звеньев. Спектральные характеристики пленок полимеров представлены в табл. 1.

Образование полимеров I и II при взаимодействии ПВС с 1-нафталальдегидом и 9-антральдегидом представляет интерес с точки зрения использования флуоресцентных методов для контроля за кинетикой такого взаимодействия. Если полимеры I и II обладают интенсивной флуоресценцией (табл. 1), то исходные 1-нафталальдегид и 9-антральдегид не флуоресцируют в среде полярных растворителей вследствие инверсии $S_{1\pi^*}$ - и $T_{1\pi^*}$ -уровней. Как известно, для 1- и 2-нафталальдегидов, имеющих низшее S_1^* -состояние $n\pi^*$ -типа, а низшее T_0 -состояние $\pi\pi^*$ -типа флуоресценции не наблюдается. Молекулы такого типа, вследствие быстротекущего процесса интеркомбинационной конверсии между электронными состояниями разного типа (константа скорости процесса 10^{10} – 10^{11} с⁻¹), могут иметь только длительную флуоресценцию [25]. Изменению относительного положения $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней энергии и появлению флуоресценции может способствовать химическое сшивание с полимерной матрицей. Поэтому наблюдение за разграничением флуоресценции реакционных растворов ПВС

и 1-нафталальдегида (или 9-антральдегида) может дать количественную информацию о кинетике образования полимеров I и II (рис. 2).

Используя зависимость интенсивности флуоресценции от степени превращения 1-нафталальдегида и 9-антральдегида в полимеры I и II, можно определить константу скорости k реакции второго порядка по уравнению:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k \cdot \tau, \quad (1)$$

где: a и b – концентрации 1-нафталальдегида (или 9-антральдегида) и ПВС в исходном растворе соответственно; x – текущая концентрация 1-нафталальдегида (или 9-антральдегида) к моменту времени τ .

Установлено, что в случае использования 9-антральдегида при малых степенях превращения процесс хорошо описывается данным уравнением, и рассчитанные по начальным участкам кинетических кривых значения k при температуре 100, 120 и 140 °C составляют $0,83 \cdot 10^{-3}$, $1,47 \cdot 10^{-3}$ и $2,41 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) соответственно. Энергия активации реакции взаимодействия ПВС и 9-антральдегида, вычисленная из этих данных, составляет $8,0 \pm 1,0$ ккал/моль.

Таблица 2. Состав и некоторые свойства сшитых ЭП с антраценовыми звеньями в цепи

№ п/п	Состав		T_c , °C	$\lambda_{max}^{полг}$, нм	$\lambda_{max}^{фл}$, нм
	Отвердитель	ГЭОА, % масс.			
1	ДЭТА	0,1	65	342, 366, 380	402, 426, 446
2		0,5	62	345, 367, 378	404, 426, 444
3		1,0	60	344, 368, 379	405, 426, 447
4		3,0	53	342, 367, 377	402, 425, 446
5		5,0	45	341, 369, 378	403, 426, 448
6		10,0	38	342, 367, 378	404, 425, 445
7	м-ТГФА	0,5	103	340, 370, 379	405, 425, 446
8		3,0	95	339, 369, 375	403, 424, 447
9		5,0	83	341, 372, 378	404, 426, 445
10	ФА	0,5	163	341, 368, 375	405, 426, 448
11		3,0	151	342, 367, 374	403, 427, 446
12		5,0	139	340, 369, 376	402, 425, 447
13	ДЭТА	-	67	до 330	440*
14	м-ТГФА	-	105	до 330	435*
15	ФА	-	169	до 330	435*

* – слабое примесное свечение.

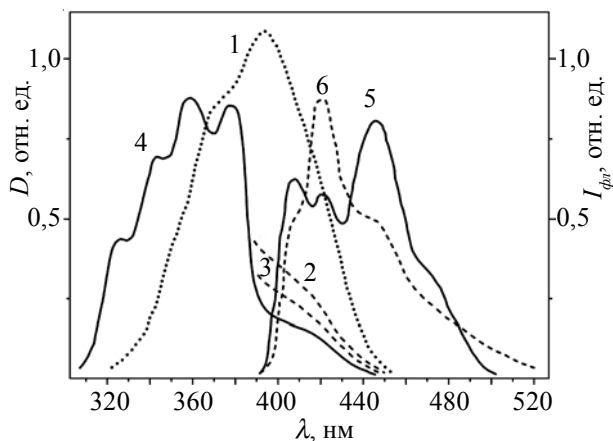


Рис. 2. Спектры поглощения (1–4) и флуоресценции (5) реакционных растворов ПВС и 9-антральдегида (раствор в N,N-диметилацетамиде, разбавление в 100 раз) исходного (1) и прогретого при температуре 140 °С: 20 (2); 30 (3) и 50 мин (4, 5); спектр флуоресценции пленки полимера IV (6)

В табл. 2 представлены состав, спектральные характеристики и значения температуры стеклования (T_g) антраценосодержащих сшитых ЭП. Как следует из данных термомеханических испытаний, образцы сшитых полимеров, полученные в присутствии 0,5–10,0 % масс. монофункционального глицидилового эфира, обладают более низкими значениями T_g (на 2–30 °С в зависимости от концентрации ГЭОА и типа отвердителя), чем образцы немодифицированных полимеров аналогичной природы. Значительное снижение значений T_g полимеров, отвержденных в присутствии 5,0 и 10,0 % масс. ГЭОА, объясняется меньшей плотностью сшивок в таких образцах [26].

Испытания отвержденных ЭП с антраценовыми группами в цепи на воздействие различными органическими растворителями показали, что все они являются нерастворимыми материалами. Кроме того, экстракция кипящим этанолом в течение 6 ч не приводит к заметному вымыванию антраценовых производных из сшитых полимеров. Для сравнения проводили экстракцию в тех же условиях низкомолекулярной добавки из модельной системы – твердого 3 %-го раствора антрацена в отвержденной эпоксидной смоле, предварительно измельченной в мелкодисперсный порошок. Обработка кипящим этанолом в течение 6 ч гарантировала 98 %-ное вымывание антрацена в последнем случае. По результатам экстракции сделан вывод о полноте химического связывания ГЭОА.

В отличие от немодифицированных сшитых ЭП (табл. 2), не обладающих интенсивным поглощением при $\lambda < 330$ нм и имеющих слабое примесное свечение с $\lambda_{max} = 435–440$ нм, антраценосодержащие полимеры характеризуются спектрами с хорошо разрешенной колебательной структурой в области с $\lambda_{полг} = 340–380$ нм и $\lambda_{фл} = 402–448$ нм. Сравнительное исследование

спектральных характеристик ГЭОА и ЭП с антраценовыми фрагментами в цепи показало их близкое сходство вне зависимости от природы отвердителя, из которого следует, что за длинноволновые полосы поглощения и испускания ответственны электронные переходы в антраценовых ядрах.

На примере эпоксидных олигомеров, отвержденных диэтилентриамином в присутствии 0,1–10,0 % масс. ГЭОА, найдено, что интенсивность флуоресценции в области основного максимума при $\lambda = 426$ нм зависит от концентрации антраценовых фрагментов. Наибольшая интенсивность отмечена в случае 0,5 %-го содержания ГЭОА, а при увеличении концентрации люминофорных звеньев наблюдается уменьшение интенсивности свечения, связываемое нами с концентрационным тушением флуоресценции.

В литературе описаны попытки использования флуоресцентных методов для контроля за скоростью отверждения эпоксидных олигомеров ароматическими диаминами [4, 6]. В настоящей работе для контроля за отверждением олигомера ЭД-20 в присутствии 0,5–10,0 % масс. ГЭОА стехиометрическим количеством диэтилентриамина использовали возрастание интенсивности флуоресценции с $\lambda_{max} = 426$ нм. Предварительно было показано, что вид спектра флуоресценции практически не зависит от концентрации ГЭОА в отверждаемой смеси и глубины отверждения. Эффект увеличения интенсивности основной полосы в спектре испускания антраценовых фрагментов по мере их связывания в полимерную цепь, по видимому, следует объяснить более жестким закреплением флуоресцентных центров в полимерной матрице и, следовательно, уменьшением безызлучательно растрачиваемой энергии электронного возбуждения [27].

На рис. 3 приведены зависимости прироста интенсивностей флуоресценции реакционных смесей ЭД-20 и ГЭОА, отвержденных триэтиламино и

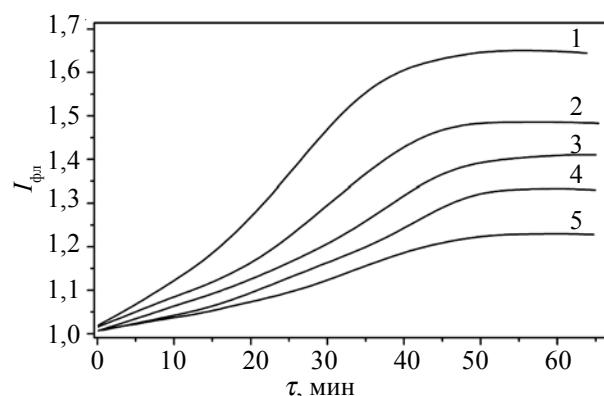


Рис. 3. Зависимости относительного прироста интенсивности флуоресценции реакционных смесей ЭД-20 + ГЭОА + ДЭТА при температуре 90 °С от продолжительности реакции при содержании ГЭОА 0,5 (1); 1,0 (2); 3,0 (3); 5,0 (4) и 10,0 % масс. (5)

Таблица 3. Кинетические параметры реакции отверждения ЭД-20 с добавкой ГЭОА стехиометрическим количеством ДЭТА при температуре 90 °С

№ п/п	Содержание ГЭОА, % масс.	$k_1 \cdot 10^2$, л/(моль·мин)		$\alpha_{\text{пред.}}$, %	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹
		Флуоресцентный метод	Калориметрический метод		
1	0	2,41*	2,58	95	9,0
2	1	2,87	2,98	96	9,7
3	3	3,14	3,27	96	11,1
4	5	3,45	3,60	97	13,1
5	10	4,09	4,23	99	16,4

отличающихся концентрацией монофункционального глицидилового эфира, от времени реакции. Видно, что по мере увеличения концентрации ГЭОА происходит резкое замедление возрастания интенсивности флуоресценции ($I_{\text{фл}}$). Причиной этого, по-видимому, являются, как сильное тушение флуоресценции, проявляющееся при концентрации ГЭОА 3 % масс. и выше, так и понижение скорости образования трехмерных сшитых структур, приводящих к меньшей вязкости реакционной среды.

С целью установления связи между скоростью расходования эпоксидных групп и скоростью разгорания ($I_{\text{фл}}^{\text{тек}}$) параллельно с регистрацией спектров флуоресценции определялся эпоксидный эквивалент [Э] отверждаемой реакционной смеси. На начальных стадиях отверждения в диапазоне температур 70–90 °С обнаружена удовлетворительная корреляция между этими величинами, и по текущему значению $I_{\text{фл}}^{\text{тек}}$ удастся определить текущую концентрацию эпоксидных групп, связанную со скоростью реакции отверждения уравнением второго порядка [28]:

$$v = -\frac{dC_э}{dt} = k_1 \cdot C_э \cdot C_{\text{NH}}, \quad (2)$$

где: $C_э$ и C_{NH} – текущие концентрации эпоксидных и аминогрупп.

На более поздних стадиях отверждения скорость возрастания $I_{\text{фл}}^{\text{тек}}$ постепенно замедляется, и кинетические кривые на рис. 3 достигают предельного значения. Причем при концентрации ГЭОА 3–10 % масс. запределование наступает уже при 20–40 %-ном возрастании $I_{\text{фл}}^{\text{тек}}$, что снижает чувствительность используемой флуоресцентной методики.

В табл. 3 представлены значения констант скорости k_1 , определенных флуоресцентным методом по уравнению (2) для реакционных систем, отличающихся исходным содержанием монофункционального эпоксипроизводного. Здесь же, для сравнения, приведены значения k_1 , определенные по кривым тепловыделения (на начальных стадиях отверждения, рис. 4), а также предельные глубины превращения ($\alpha_{\text{пред.}}$), рассчитанные по площади под кривыми тепловыделения при температуре 90 °С (точность измерения $\pm 0,5$ %). Видно, что при увеличении содержания ГЭОА в исходной смеси возрастает значение как констант k_1 , так

и $\alpha_{\text{пред.}}$, что связывается нами с уменьшением диффузионных ограничений, происходящим с понижением плотностей шивки в образующемся сетчатом полимере. Из данных табл. 3 следует удовлетворительная корреляция между значениями констант k_1 , определенными двумя независимыми методами. Измерение констант скорости при температурах 70, 80 и 90 °С позволило определить энергию активации реакции отверждения, которая составила 10,9 ккал/моль. При глубинах превращения 70–95 % кинетика отверждения перестает описываться уравнением (2), что свидетельствует о более сложном механизме отверждения, включающем реакцию эпоксидных групп не только с аминогруппами ДЭТА, но и с гидроксильными группами образующегося сетчатого полимера. Суммарная скорость реакции в этих условиях описывается уравнением:

$$v = -\frac{dC_э}{dt} = k_1 \cdot C_э \cdot C_{\text{NH}} + k_2 \cdot C_э, \quad (3)$$

где первый член соответствует расходу функциональных групп по второму порядку, а второй – по первому порядку за счет реакции эпоксид + гидроксил [28]. Первая реакция преобладает в начале процесса, а вторая – на более глубоких стадиях. В табл. 3 приведены значения констант скорости k_2 , определенных по тепловыделению (рис. 4) для глубоких степеней превращения, величина которых также возрастает с повышением концентрации ГЭОА в исходной смеси.

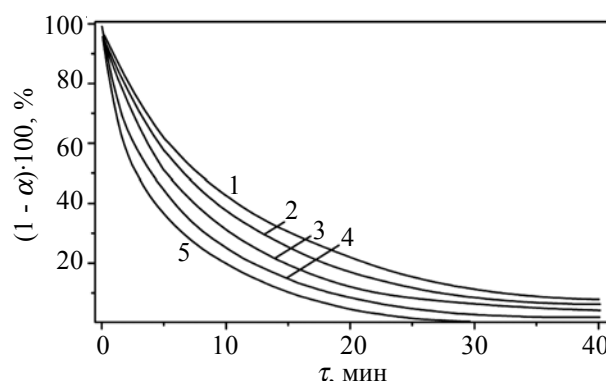


Рис. 4. Кинетические кривые реакции отверждения смесей ЭД-20 + ГЭОА + ДЭТА при температуре 90 °С (по данным тепловыделения) при содержании ГЭОА 0 (1); 1,0 (2); 3,0 (3); 5,0 (4) и 10,0 % масс. (5)

Таким образом, результаты измерения скорости отверждения флуоресцентным методом хорошо коррелируют с кинетическими параметрами, полученными традиционными методами, причем на ранних стадиях отверждения флуоресцентные измерения характеризуются повышенной точностью вследствие высокой чувствительности таких методов.

Выводы:

1. Взаимодействием ПВС с 1-нафтальдегидом и 9-антральдегидом синтезированы производные ПВС с фрагментами нафталина и антрацена в боковой цепи и исследованы спектры поглощения и флуоресценции полученных полимеров.

2. На примере реакции ПВС с 9-антральдегидом, проводимой в среде N,N-диметилацетамида при температуре 100–140 °С, показана возможность флуорес-

центного мониторинга для оценки констант скорости и энергии активации процесса.

3. Отверждением смеси эпоксидианового олигомера ЭД-20 и глицидилового эфира 9-оксиантрацена под действием отвердителей типа диэтилентриамин, фталевого и метилтетрагидрофталевого ангидридов получены сшитые ЭП с антраценовыми фрагментами в цепи, исследованы их температура стеклования и спектрально-люминесцентные свойства.

4. На примере реакции отверждением смеси олигомера ЭД-20 и глицидилового эфира 9-оксиантрацена под действием диэтилентриамин при температуре 70–90 °С показана возможность количественного определения констант скорости и энергии активации процесса флуоресцентным методом.

Литература

1. *Hakala K., Vatanparast R., Li S., Peinado C., Bosch P., Catalina F., Lemmetyinen H.* // *Macromolecules.* – 2000. – 33. – P. 5954–5959.
2. *Barja B. C., Chesta C., Atvars T. D. Z., Aramendna P. F.* // *J. Phys. Chem. Part B.* – 2005. – 109. – P. 16180–16187.
3. *Youzhi Eugene Xu, Chong Sook Paik Sung* // *Macromolecules.* – 2002. – 35. – P. 9044–9048.
4. *Mikes F., Gonzalez-Benito J., Llido J.B.* // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* – 2004. – 42. – P. 64–78.
5. *Olmos D., Aznar A.J., Gonzalez-Benito J.* // *Polym. Test.* – 2005. – 24. – P.275–283.
6. *Mikes F., Baselga J., Paz-Abuin S.* // *Eur. Polym. J.* – 2002. – 38. – P. 2393–2404.
7. *Quirin J.C., Torkelson J.M.* // *Polymer.* – 2003. – 44. – P. 423–432.
8. *Loutfy R.O.* // *Macromolecules.* – 1981. – 14. – P. 270–275.
9. *Sun X.D., Sung C.S.P.* // *Macromolecules.* – 1996. – 29. – P. 3198–3202.
10. *Olmos D., Aznar A.J., Baselga J., Gonzalez-Benito J.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – 267. – P. 117–126.
11. *Martin O., Baselga J.* // *J. Mater. Proces. Technol.* – 2003. – 143–144. – P.851–855.
12. *Olmos D., Gonzalez-Benito J.* // *Colloid Polym. Sci.* – 2006. – 284. – P.654–667.
13. *Гриньов Б.В., Сахно Т.В., Сенчишин В.Г.* Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери. – Харків: Інститут монокристалів, 2003. – 575 с.
14. *Wang B., Guan X., Hu Y., Su Z.* // *Polym. Adv. Technol.* – 2007. – 18, N 7. – P. 529–534.
15. *Kaputskaya I., Ermilov E., Tannert S., Roder B., Gorbatshevich S.* // *J. Lumin.* – 2006. – 121, N 1. – P. 75–87.
16. *Bahadir N. Gacal, Banu Koz, Burcin Gacal, Baris Kiskan, Matem Erdogan, Yusuf Yagci* // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2009. – 47. – P. 1317–1326.
17. *Михальчук В.М.* Структурная модификация оптически прозрачных густосетчатых эпоксидных полимеров // Дис. ... д-ра хим. наук. – Донецк: Донецкий гос. ун-т, 1999. – 319 с.
18. *Liu L., Barashkov N.N., Novikova T.S., Palsule C., Gangopadhyay S., Borst W.* // *Appl. Spectr.* – 1996. – 50, N 12. – P. 1545–1552.
19. *Штомпель В.И., Демченко В.Л., Виленский В.А., Керча Ю.Ю.* // *Полімер. журн.* – 2008. – 30, № 3. – С. 233–238.
20. *Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Семенова Л.И.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 1986. – 45, № 2. – С. 331–337.
21. *Барашков Н.Н., Рыбакова Н.В., Нурмухаметов Р.Н.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* – 1984. – 26, № 5. – С. 356–360.
22. *Ли Г., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. – Москва, 1973. – 217 с.
23. *Барашков Н.Н., Горбунов Л.А., Александров В.Н., Гетманчук Ю.П.* // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 1989. – 51. – С. 709–713.
24. *Крылова Л.П., Шемякина Г.И., Подосиновичева О.И.* // *Лакокрасоч. материалы и их применение.* – 1966. – № 1. – С. 80–81.
25. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. – Москва: Химия, 1984. – 336 с.
26. *Дадали А.А., Пономарева Т.И., Смирнов Ю.Н. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения.* – 1979. – 21, № 5. – С. 1084–1088.
27. *Гундер О.А., Петрова И.В.* // *Изв. АН СССР. Сер. физич.* – 1972. – 36, № 5. – С. 1134–1139.
28. *Маркевич М.А., Новиков Д.Д., Тарасов А.И. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения.* – 1985. – 27, № 6. – С. 1229–1235.

Поступила в редакцию 6 января 2011 г.

Полівініловий спирт і епоксидні полімери з хромофорними групами у ланцюзі: спектрально-люмінесцентні властивості та флуоресцентний метод контролю за їх синтезом

T.S. Novikova¹, T.V. Sakhno¹, M.M. Barashkov², I.V. Korotkova¹, Yu.E. Sakhno¹, I.S. Irgibaeva³, A. Mantel³

¹Полтавське відділення академії наук технологічної кібернетики України

86, Маршала Бірюзова, Полтава, 314039, Україна

²Micro-Tracers, Inc, Department of R&D

San Francisco, CA, 94124, United States

³Євразійський Національний Університет ім. Л.М. Гумільова

Астана, Казахстан

Описано синтез полівінілового спирту (ПВС), який містить нафталінові та антраценові ланки, а також епоксидних полімерів (ЕП) з антраценовими ланками у боковому ланцюзі. Виконано їх дослідження методами абсорбційної та люмінесцентної спектроскопії і показано можливість використання флуоресцентного методу контролю за кінетикою полімераналогічних перетворень за гідроксильними групами ПВС та процесів отвердження епоксидних олігомерів у зшиті ЕП.

Ключові слова: кінетика, полімер аналогічні перетворення, хромофорні фрагменти, зшиті полімери, флуоресцентні мітки.

Poly(vinyl alcohol) and epoxy polymers with chromophoric units in a chain: spectral- luminescent properties and fluorescence method for monitoring of their synthesis

T. S. Novikova¹, T. V. Sakhno¹, N. N. Barashkov², I. V. Korotkova¹, Yu. Sakhno¹, I. S. Irgibaeva³, A. Mantel³

¹Academy of science of technological cybernetics of the Ukraine Poltava Department

86, Marshala Biruzova, Poltava, 36039, Ukraine

²Micro-Tracers, Inc, Department of R&D

San Francisco, CA, 94124, United States

³L.N.Gumilyov's Eurasian National University Department of Chemistry

Astana, 010008, Kazakhstan

The paper presents the synthesis of the poly(vinyl alcohol) which contain naphthalenes and anthracene units in a chain and epoxy polymers with anthracene units in a side chain. It is carried out their research by methods of the absorptive and luminescent spectroscopy and it was shown the possibility of using the fluorescence method for monitoring the kinetic of polymeranalogical transformation on hydroxyl groups of PVA and polymerization process of epoxides oligomers to cross-linked EP.

Key words: kinetics, polymeranalogical transformation, chromophoric fragments, cross-linked polymers, fluorescence label.