

В. Н. Серова, Р. А. Идрисов, I. G. Temel

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОСТАРЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ ДИАЛЛИЛБЕНЗОФЕНОНА

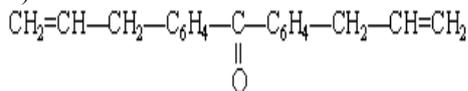
Ключевые слова: полиметилметакрилат, модификация, диаллилбензофенон, спектральный коэффициент пропускания, фотостабильность.

Проведена блочная радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии 0.005-1.500 мас. % диаллилбензофенона (ДАБФ) и установлено, что он входит в состав макромолекул полиметилметакрилата (ПММА). Изучено влияние данной модификации на спектральный коэффициент пропускания и кинетику фотохимического старения ПММА при облучении источником УФ-света. Показано, что фрагменты ДАБФ в ПММА проявляют свойства УФ-абсорберов. При этом роль ДАБФ как внутреннего фотостабилизатора полимера наблюдается лишь при концентрации 0.005-0.050 мас. %.

Keywords: polymethylmethacrylate, modification, diallylbenzophenone, spectral transparency factor, photostability.

The block radical polymerization of methylmethacrylate in the presence of 0.005-1.500 мас.%. diallylbenzophenone (DABP) was performed and has been found that DABP is included in the polymethylmethacrylate (PMMA) macromolecules. The effect of this modification on the spectral transparency factor and kinetics of photoaging of PMMA by UV-irradiation was studied. It has been found that DABP is UV-absorber. However, the role of DABP as the internal photostabilizers of polymer is observed only at concentrations of 0.05 - 0.005 wt%.

Ранее проведенные нами исследования показали, что фотостабильность сополиметакрилатов, можно повысить с помощью добавок арилзамещенных тиомочевины [1-4] Вместе с тем известно [5], что для фотостабилизации полимерных материалов широко применяются производные бензофенона. Современная же тенденция в области стабилизации полимеров состоит в использовании так называемых внутренних стабилизаторов, которые входят в состав макромолекулярных цепей [6]. Этот способ стабилизации более эффективен по сравнению с обычным введением стабилизаторов, так как позволяет предотвратить их потери из полимеров за счет улетучивания при переработке или диффузии в процессе эксплуатации. В этой связи в качестве химически связанных стабилизаторов следует использовать соединения, содержащие полимеризационноспособный винильный или аллильный радикал. Представляло интерес исследовать в этом отношении диаллилбензофенон (ДАБФ), синтезированный в Университете Ялова (Турция)



Цель настоящей работы – модификация полиметилметакрилата небольших количеств (ПММА) с помощью ДАБФ и изучение влияния данной модификации на оптические свойства и фотохимическое старение

Экспериментальная часть

В работе использовали метилметакрилат (ММА), имеющий показатель преломления 1.4130 и плотность 0.943 г·см⁻³. ММА очищался вакуумной перегонкой в колбе Арбузова при нагревании на водяной бане. В качестве инициатора реакции использовался динитрил азобисизомасляной кислоты (0.15 мас.%), который предварительно подвергался перекристаллизации.

Полимеризация ММА осуществлялась после предварительного растворения в нем ДАБФ. Реакция полимеризации проводилась при температуре 80°C. Полученный форполимер заливался в плоскопараллельные прямоугольные формы из силикатного стекла с прокладками из органического стекла толщиной 0.5 мм. Названные формы помещались в термощкаф, где выдерживались при температуре 45°C до полного затвердевания реакционной массы. Для проведения дополимеризации температуру повышали до 65°C, при которой формы выдерживали в течение 6 часов, а затем 2 часа при температуре 80°C и в течении 3 часов при температуре 90°C.

Спектральный коэффициент пропускания образцов измерялся на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн 230-700 нм.

Для изучения кинетики фотохимического старения образцы подвергались облучению интегральным светом ртутной лампы ДРТ-240, являющейся мощным источником ультрафиолетового света.

Результаты и их обсуждение

В состав молекулы ДАБФ входят две аллильные группы. Поэтому можно было предположить, что ДАБФ является соединением, способным к совместной полимеризации с ММА. Для подтверждения этого изучалась растворимость синтезированных полимерных образцов в известных органических растворителях. Эксперименты показали, что в отличие от контрольного (не модифицированного) ПММА модифицированный полимер способен лишь к набуханию в диоксане и диметилформамиде. Это может являться косвенным доказательством сополимеризации ММА с ДАБФ.

На рис. 1 показан спектральный коэффициент пропускания (τ) образцов контрольного ПММА и модифицированного при использовании ДАБФ в количестве от 0.005 до 1.500 мас. %.

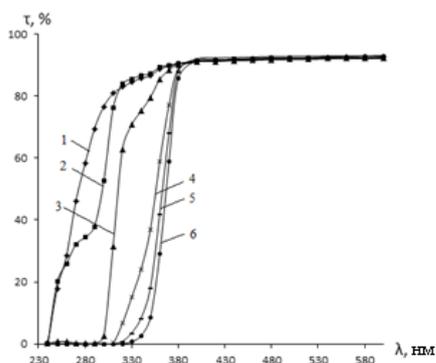


Рис. 1 - Спектральный коэффициент пропускания контрольного и модифицированного ПММА. Содержание ДАБФ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.005; 3 – 0.050; 4 – 0.500; 5 – 1.000; 6 – 1.500

Из полученных экспериментальных данных следует, что даже незначительная концентрация фрагментов ДАБФ в полимере (0.005 мас. %) оказывает заметное влияние на его светопропускание, а именно: значение τ уменьшается в широком диапазоне длин волн (λ) и особенно в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Это вызвано поглощением света хромофорной системой ДАБФ, в которую входят два бензольных кольца, соединенных карбонильной группой. При увеличении концентрации ДАБФ в полимере на несколько порядков (до 1.500 мас. %) поглощение света существенно возрастает, что приводит к смещению границы отрезания спектральной кривой в область более длинных волн – вплоть до $\lambda = 330$ нм - так называемому батохромному сдвигу.

Следовательно, ДАБФ в составе макромолекул ПММА проявляет свойства УФ-абсорбера, и это делает его потенциальным внутренним фотостабилизатором полимера, защищающим от фотохимического старения по механизму экранирования [10].

В качестве примера фотохимического старения на рис. 2 показано изменение спектрального коэффициента τ контрольного ПММА в процессе его УФ-облучения.

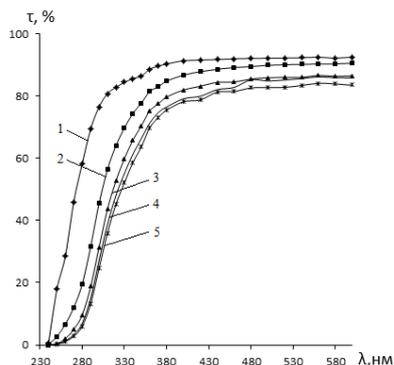


Рис. 2 - Изменение спектрального коэффициента пропускания контрольного ПММА в процессе его УФ-облучения. Продолжительность облучения, час: 1- 00; 2- 7; 3-14; 4- 21; 5- 28

Как видно, фотостабилизирующее влияние модификации на ПММА наблюдается в случае использования ДАБФ только в незначительных количе-

ствах – 0.005 и 0.05 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации фрагментов ДАБФ в полимере приводит к снижению его фотохимической стабильности – значение τ_t/τ_0 в УФ-области спектра заметно уменьшается. Вместе с тем следует отметить, что при всех концентрациях ДАБФ значение коэффициента τ модифицированного ПММА в видимой области спектра остается более стабильным, чем в случае контрольного полимера. Это иллюстрирует зависимость τ_t/τ_0 от продолжительности УФ-облучения образцов (t), полученная при $\lambda = 550$ нм, которая отражает кинетику фотостарения контрольного и модифицированного ПММА (рис. 4). Выявленный эффект является важным для получения окрашенных органических стекол, в том числе, и при использовании оптических люминофоров [6].

За критерий фотохимического старения полимера было принято относительное изменение коэффициента пропускания, найденное при постоянном значении длины волны λ , т.е. τ_t/τ_0 , где τ_0 и τ_t – это коэффициент пропускания образцов соответственно до и после УФ-облучения. Чем больше величина этого отношения, тем больше фотостабильность полимера.

Зависимость τ_t/τ_0 от λ , полученная для контрольного и модифицированного ПММА, приведена на рис. 3.

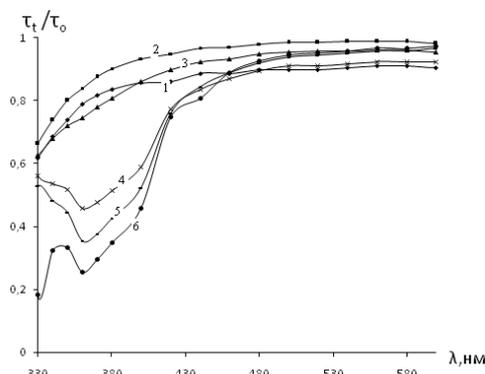


Рис. 3 - Зависимость τ_t/τ_0 от длины волны, полученная для контрольного и модифицированного. Содержание ДАБФ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.005; 3 – 0.050; 4 – 0.500; 5 – 1.000; 6 – 1.500. Продолжительность УФ-облучения образцов - 28 часов

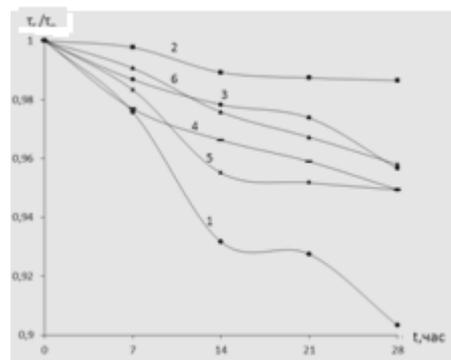


Рис. 4 - Зависимость τ_t/τ_0 от продолжительности УФ-облучения образцов, полученная при $\lambda = 550$ нм для контрольного и модифицированного ПММА. Содержание ДАБФ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.005; 3 – 0.050; 4 – 0.500; 5 – 1.000; 6 – 1.500

Литература

1. Серова, В.Н. Особенности фотостарения сополимера ММА с МАК, допированного лазерными красителями и дифенилтиомочевинной / В.Н. Серова, В.В. Чирков, В.И. Морозов и др. // Высокомолекулярные соединения.-1999.- Сер.А - Т.41. - №9.-С.1409-1415.
2. Серова, В.Н. Влияние модификации сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты добавками арилзамещенных тиазолилтиосеми - карбазида на его фотохимическую стабильность / В.Н. Серова, Н.А. Жукова, В.А. Мамедов, Р.А. Идрисов // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2010. - № 10. - С. 191-194.
3. Серова, В.Н. Влияние функционализированных производных тиомочевины и тиазола на спектральный коэффициент пропускания полиметилметакрилата и сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой / В.Н. Серова, Р.А. Идрисов // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. № 13. С. 112-115.
4. Серова В.Н., Идрисов Р.А., Наумов А.К., Ловчев А.В. Спектрально-флуоресцентные характеристики родамина бЖ в модифицированных (со)полиметакрилатных матрицах. /ВЕСТНИК – 2012. - Т. 15, С. 111-113.
5. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. - М.: Мир, 1978. – 675 с.
6. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы: монография. – СПб: Научные основы и технологии, 2011. – 382 с.

© **В. Н. Серова** – д.х.н., проф. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, vnserova@rambler.ru; **Р. А. Идрисов** – асп. той же кафедры; **I. G. Temel** – ассистент профессор университета Ялова (Турция).