

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 80оС. 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 45оС до полного затвердевания реакционной массы. Для проведения дополимеризации температуру повышали до 65оС, при которой формы выдерживали в течение 6 часов, а затем 2 часа при температуре 80оС и в течении 3 часов при температуре 90оС. 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: 100; 27; 3-14; 421; 528. Как видно, фотостабилизирующее влияние модификации на ПММА наблюдается в случае использования ДАБФ только в незначительных количествах – 0.005 и 0.05 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации фрагментов ДАБФ в полимере приводит к снижению его фотохимической стабильности – значение t_t/t_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 t_t/t_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. t_t/t_0 , где t_0 и t_t – это коэффициент пропускания образцов соответственно до и после УФ-облучения. Чем больше величина этого отношения, тем больше фотостабильность полимера. Зависимость t_t/t_0 от λ , полученная для

контрольного и модифицированного ПММА, приведена на рис. 3. Рис. 3
Зависимость t_t/t_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 t_t/t_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