

УДК 215:678.746.222

ВЛИЯНИЕ МАТРИЦ НА ФОТОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.И. Осовская, А.В. Смирнова, Г.Ю. Хамитова, В.И. Лейман

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург
Высшая школа технологии и энергетики

Исследуется возможность, и обсуждаются перспективы усиления фотохромного эффекта для создания композиций с улучшенными фотохромными характеристиками: фотостабильности, высокой светочувствительности, расширения рабочего диапазона длин волн и интенсивности потемнения. Рассматривается создание фотохромных композиций на основе матриц: полиметилметакрилата, поливинилацетата и полистирола, допированных пигментом нафтопираном.

Ключевые слова: *фотохромный эффект, полимерная матрица, УФ-спектроскопия, спектры поглощения, физико-химические свойства, нафтопираны.*

В последние годы возрастает интерес к полимерам с фотохромным эффектом – явления обратимого изменения строения молекул, их электронного состояния под действием света определенной длины волны, сопровождающееся изменением спектров поглощения в видимой области [1–4].

Получать фотохромные полимерные материалы можно либо химическим введением фотохромных групп в полимер, либо простым смешением полимера с фотохромной добавкой. Можно получить фотохромные полимерные материалы разных видов в зависимости от области их использования. Это могут быть: полимерные плёнки, жидкие растворы, тонкие аморфные и поликристаллические слои на гибкой или жёсткой подложке, полимолекулярные слои, монокристаллы, силикатные и полимерные стёкла. Наиболее эффективные фотохромные системы получены на основе специальных пигментов (спиро- и нафтопиранов), которые, будучи внедренными в полимерную матрицу, сообщают ей фотохромные свойства [5–8]. Нафтопираны обладают способностью сохранять фотохромные свойства в различных полимерных матрицах. Полимерная матрица оказывает большое влияние на характеристики фотохромных превращений. Изменяя свойства полимерной матрицы, можно управлять временем жизни её метастабильного состояния, тем самым регулируя скорости

окрашивания и релаксации в исходное состояние пигмента. Несмотря на большое количество публикаций по данному вопросу, как российских, так и зарубежных, в настоящее время нет четкого представления о влиянии матрицы на величину фотохромного эффекта [1–9].

В связи с этим целью данного исследования является сравнительный анализ влияния различных матриц (полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и поливинилацетата (ПВА)) на фотохромные характеристики. При этом большое значение имеют свойства и структура пигмента. На данном этапе нами был использован нафтопиран желтый. Характеристики исследуемых в работе полимерных матриц приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства ПММА, ПВА, ПС

Свойства	ПММА	ПС	ПВА
Показатель преломления при 20°C	1,48-1,49	1,59-1,60	1,49-1,53
Прозрачность, %	92	94	99
Плотность, г/см ³	1,18–1,19	1,05–1,10	1,19
Предел прочности при растяжении, МПа	55–110	30–50	20–50
Рабочий диапазон температур, °C	-50 – +80	-40 – +65	-35 – +60

Важную роль при составлении фотохромной композиции имеет растворитель, основными требованиями к которому являются его хорошая совместимость с матрицей и пигментом и время растворения. Предварительный выбор растворителей полимеров (ПС и ПММА) не дал хороших результатов в связи с длительным временем растворения. По этой причине оптимизацию выбора растворителей для данных полимеров проводили по методу Хансена [10]. Существует множество теорий растворимости: MOSCED, UNIFAC, Jouyban-Acree, Yalkowsy, MOD (Mobile Order and Disorder), параметры растворимости Гильдебранда. Параметр растворимости Гильдебранда показывает радиус-вектор вещества с известной длиной, но не показывает направления, в то время как параметры растворимости Хансена дают конечные координаты вектора, следовательно, указывают его направление. Каждое вещество имеет три параметра растворимости: составляющая дисперсионного взаимодействия dD , составляющая полярного взаимодействия dP и составляющие взаимодействия водородных связей dH , dD , dP , dH (справочные величины).

Существует математическая связь параметров растворимости Хансена и Гильдебранда, из которой можно рассчитать длину радиус-вектора $HSP^2 = dD^2 + dP^2 + dH^2$. Из этого уравнения находим параметр растворимости Хансена (HSP). HSP справедлив для

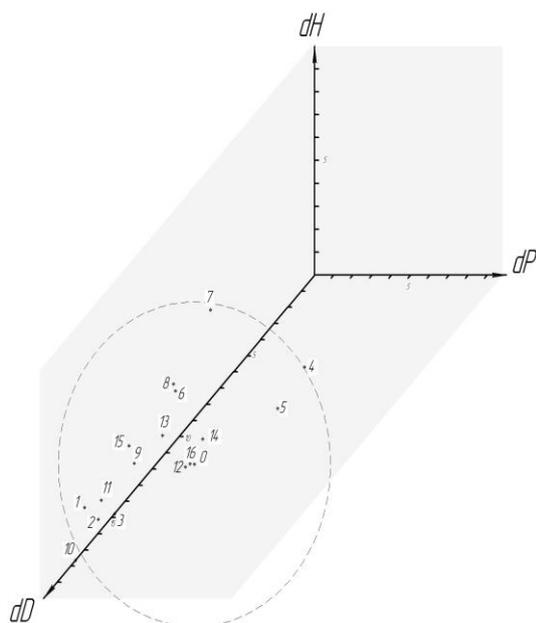
многокомпонентных систем. Причем, если смеси растворителей представляют трудности для изучения по другим теориям растворимости, то в HSP смесь растворителей учитывается простым сложением радиус-векторов. В табл. 2 приведены параметры растворимости Хансена, рассчитанные для исследуемых полимеров. По данным табл. 2 построен трехмерный график растворяющей способности растворителей полистирола (рис.1).

Таблица 2

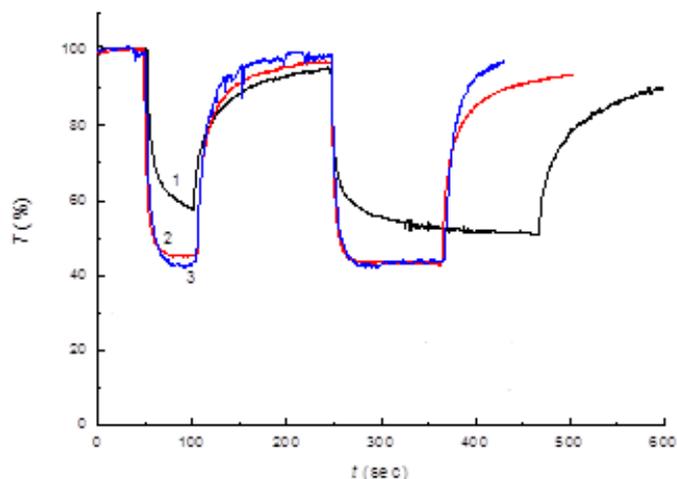
Параметры растворимости Хансена для полистирола и растворителей

№ п/п	Название	dD	dP	dH
0	Полистирол	17,5	6,1	4,1
Растворители				
1	Бензол	18,42	1,02	2,86
2	Толуол	17,99	1,43	2,04
3	Гексан	14,77	0	0
4	Ацетон	15,46	10,4	6,9
5	Метилэтилкетон	15,85	9	5,1
6	Диэтиловый спирт	14,38	2,9	5,1
7	Этилацетат	15,18	5,3	9,2
8	Бутилацетат	15,65	3,7	6,3
9	Хлороформ	17,64	3,06	4,24
10	ЧХУ	17,64	0	0
11	О-ксилол	17,56	1,28	2,57
Смеси растворителей				
12	Толуол/МЭК	16,92	5,215	3,57
13	Гексан/этилацетат	14,975	2,65	4,6
14	МЭК/хлороформ	16,745	6	4,67
15	Бутил/ацетат	17,035	2,36	4,58
16	Ацетон/ЧХУ	16,55	5,2	3,45

Исходя из графика, были выбраны растворители полистирола для проведения эксперимента, в ходе которого было установлено, что более оптимальным по времени является использование смеси растворителей ЧХУ – ацетон, в котором время растворения составило 4 мин., в то время, как в индивидуальных растворителях время растворения составляет более 60 мин. Таким же образом были определены растворители для полиметилметакрилата (ПММА) – это 1,2-дихлорэтан (время растворения 6 мин.) и смесь растворителей ацетон – хлороформ (время растворения 7 мин.). ПВА растворяется во всех исследуемых нами растворителях за несколько секунд, поэтому не было необходимости в применении метода Хансена.



Р и с . 1 . Растворяющая способность растворителей полистирола



Р и с . 2 . Кинетика потемнения и релаксации фотохромных плёнок на основе ПММА (1), ПС (2) и ПВА (3)

Значимым этапом данного исследования являлось установление оптимального содержания пигмента в полимерной композиции с целью получения максимального фотохромного эффекта. Для определения необходимой концентрации пигмента был проведён эксперимент с наложением двух фотохромных плёнок и их последующим УФ-облучением, в ходе которого было выяснено, что плёнка, содержащая 5% пигмента, полностью поглощает УФ-излучение, при этом вторая

плёнка остаётся прозрачной. На основании этого сделан вывод, что эффективная толщина рабочего слоя должна быть меньше толщины плёнки; для снижения нерабочей области можно уменьшить либо толщину плёнки, либо содержание пигмента, тем самым увеличив эффективную рабочую толщину. Целесообразно было уменьшить содержание пигмента в композиции. Исследования показали, что оптимальным содержанием пигмента в композиции является 2 % от массы полимера. Таким образом были установлены оптимальные условия получения пленок (табл. 3).

Таблица 3

Оптимальные условия получения пленок

полимерная матрица	Концентрация раствора, %	Концентрация пигментов, %	Температура растворения, °С	Смесь растворителей	Толщина пленки, мм	Время растворения, мин
ПММА	2	2	45	ацетон – хлороформ	0,6	7
ПС	12	2	80	ацетон – ЧХУ	0,7	1
ПВА	7	2	20	ЧХУ – МЭК*	0,7	0,5

*Выбор смеси растворителей ЧХУ-МЭК для ПВА обусловлен лучшим фотохромным эффектом по сравнению с мономерами.

Полученные плёнки исследовали на кинетику потемнения и релаксации (рис. 2.). Выявлено, что различные типы растворителей по-разному влияют как на внешний вид полученных пленок, так и на их фотохромные свойства. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что наибольший эффект потемнения наблюдается у плёнки, в которой в качестве матрицы использовали ПВА (3), показатель потемнения составляет 59 %, для ПС (2) – 57 %, для ПММА (1) – 42 %.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- исследования показали возможность создания фотохромных пленок на основе полистирола, полиметилметакрилата и поливинилацетата, допированных нафтопираном желтым. Лучший фотохромный эффект наблюдается у поливинилацетата в смеси растворителей МЭК–ЧХУ;
- обнаружено влияние на светочувствительность нафтопирана желтого типа растворителя. Исследование растворяющей способности по методу Хансена показало преимущество использования смеси растворителей по сравнению с индивидуальными;

- перспективы дальнейших исследований мы видим в раскрытии механизма взаимодействия компонентов и в замене дорогостоящего импортного нафтопирана отечественным пигментом.

Список литературы

1. Коновалова А.А., Крежевских О.С., Лейман В.И., Осовская И.И. // Химические волокна. 2015. № 4. С. 53–57
2. Sousa C.M., Berthet J., Delbaere S., Polónia A., Coelho P.J. // J. Org. Chem. 2015. V. 80, № 24. P. 12177–12181.
3. Varachevsky V.A. // J. Photochem. Photobiol. A. 2008. V. 196, № 2–3. P. 180–189.
4. В.А. Барачевский, А.О. Айт, М.М. Краюшкин, Б.И. Западинский, Н.Л. Зайченко, В.В. Кийко, Е.П. Гребенников, В.П. Грачев. С.М. Алдошин. Фотохромные материалы для инновационных технологий. // Материалы ежегод. Науч.-практ. Конф. «Инновации РАН – 2010» (Казань, 1–4 июня 2010 г.). Казань: Слово, 2010. С. 97–99.
5. Masahiro I. // Proc. Jpn. Acad. Ser. B. Phys. Biol. Sci. 2010. V. 86, № 5. P. 472–483.
6. Guo J., Liu L., Jia D., Guo M., Zhanga Zh., Songa X. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 3059–3064.
7. Albin A., Ya-Jun Liu, Fasani E., Bonchio M. / Royal Society of Chemistry. Photochemistry. 2012. V. 40. P. 322.
8. Сафонов В.В. Фотохимия полимеров и красителей СПб.: Научные основы и технологии, 2014. 415 с.
9. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография. СПб: Научные основы и технологии, 2011.
10. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. 208 с.

THE INFLUENCE OF MATRIX EFFECT ON PHOTOCROMIC POLYMER COMPOSITION

I.I. Osovskaya, A.V. Smirnova, G.Y. Khamitova, V.I. Leyman

St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
The Higher School of technology and power engineering

The aim of this study is the elaboration of methods to enhance the photochromic effect for producing polymer compositions with improved photochromic characteristics. In composition with the photochromic effect, the matrix is combined with some compounds (pigments), which can reversibly change the color under the light action.

Keywords: *the photochromic effect; physical and chemical properties; UV – spectroscopy; absorption spectra, polymer matrix.*

Об авторах:

ОСОВСКАЯ Ираида Ивановна – кандидат химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: iraosov@mail.ru

СМИРНОВА Анна Васильевна – студентка, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: mad.hatter840@gmail.com

ХАМИТОВА Гульфина Юнировна – студентка, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: gulfine@yandex.ru

ЛЕЙМАН Валерий Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: iraosov@mail.ru