

УДК 668.8:678.744.319

ВЛИЯНИЕ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛО- И ФОТОСТОЙКОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

¹Корягина Е.Л., ²Маланичев И.В.

¹ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет»,

Казань, e-mail: kgeu@kgeu.ru;

²ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»,

Казань, e-mail: info@ksaba.ru

Исследовано влияние ряда родаминовых красителей на тепло- и фотостойкость сополимера 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата с бутилакрилатом. Теплостойкость оценивалась термомеханическим методом по значениям температур стеклования, текучести и интервала высокоэластичности. Показано, что наличие красителей в сополимере не снижает значения температур стеклования, текучести и интервала высокоэластичности. Не ухудшает теплостойкости. Фотостойкость окрашенных сополимеров исследовалась методом ИК-спектроскопии. За критерий фотостойкости принято относительное изменение оптической плотности полос поглощения, соответствующих колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп в процессе УФ-облучения, а также скорость распада сложноэфирных групп. Обнаружено, что и CH_2 , и сложноэфирные группы более устойчивы во всех окрашенных сополимерах, чем в сополимере без красителя. Устойчивость α - CH_3 -групп в окрашенных сополимерах не ниже, чем в неокрашенном. Фотостабилизирующее действие красителей в сополимере может быть обусловлено миграцией энергии возбуждения с молекул матрицы на молекулы красителей и связано с активной люминесценцией последних.

Ключевые слова: полифторалкилметакрилаты, теплостойкость, фотостойкость, ИК-спектроскопия

THE INFLUENCE OF THE RODAMINE DYES ON THE HEAT- AND PHOTOSTABILITY OF THE COPOLYMER OF FLUOROACRYLAMETACRYLATE

¹Koryagina E.L., ²Malanichev I.V.

¹Kazan State Power Engineering University, Kazan, e-mail: kgeu@kgeu.ru;

²Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, e-mail: info@ksaba.ru

The influence of some rodamine dyes on the heat and photostability of copolymer of 1,1,3-trihydroperfluoropropylmetacrylate with butylacrylate has been studied. The heat stability was estimated by thermomechanical method by values of temperature of vitrification, of temperature of fluidity and of interval of high elasticity. It was shown, that presence of dyes does not reduce the heat stability of the copolymers. Infrared spectroscopy was used to study photostability of the copolymers with dyes. The assignment for the absorption bands was made. It was determined the relative change of the optical density of the absorption band of valence vibration of CH_3 -groups and deformation vibration of CH_2 -groups during UV-irradiation. Also the rate of decomposition of ester groups was calculated. It was shown, that presence of dyes leads to more photostability of the copolymers. This effect can be explained by migration of excitation energy from copolymer matrix molecules to molecules dyes due to their active luminescence.

Keywords: polyfluoroacrylametacrylate, heat stability, photostability, infrared spectroscopy

Оптически прозрачные полимеры, окрашенные органическими генерирующими красителями, нашли применение в качестве активных сред лазеров на красителях [1], а также в качестве люминесцентных солнечных концентраторов [2]. Ранее была показана возможность использовать ряд сополимеров фторалкилметакрилатов, окрашенных родаминовыми красителями, в качестве активных сред лазеров на красителях [3] и в качестве люминесцентных солнечных концентраторов [4]. Были исследованы спектрально-люминесцентные характеристики и фотостойкость красителей в таких сополимерах, изучено влияние на эти характеристики состава сополимера и условий синтеза. Не менее важной является проблема влияния красителя на тепло- и фотостойкость сополимерной матрицы, поскольку именно эти характеристики являются определяющими для

успешной эксплуатации таких материалов в условиях воздействия различных внешних факторов. В то же время в литературе имеются лишь немногочисленные данные о влиянии красителей на свойства полиметилметакрилатов и сополимеров акрилатов. Противоречивы также литературные данные как о фотосенсибилизирующем действии красителей на полимерную матрицу [5], так и об их фотостабилизирующем действии [6].

В этой связи целью данной работы является исследование влияния ряда родаминовых красителей на тепло- и фотостойкость сополимеров фторалкилметакрилатов.

Были исследованы сополимеры 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата (ФА) с бутилакрилатом (БА) (массовое соотношение исходных сомономеров составляло 95:5) с родаминовыми красителями родамином С хлоридом (РС), родамином

4С хлоридом (Р4С) и родамином 6Ж хлоридом (Р6Ж). Образцы для исследований синтезировали методом блочной радикальной сополимеризации. Введение красителей осуществлялось в процессе синтеза путем растворения в исходной мономерной смеси в концентрации $1,5\text{--}2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Термомеханические характеристики сополимеров были исследованы на установке для снятия термомеханических кривых системы Тейтельбаума [7] в режиме постоянного нагружения со скоростью подъема температуры $4^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуры стеклования (T_g) и текучести (T_f) определяли по пересечению касательных к начальным участкам перегибов термомеханических кривых. Для оценки фотодеструкции образцы были подвергнуты облучению полным нефилтрованным светом лампы ДРШ-1000. Фотостарение сополимеров оценивалось методом ИК-спектроскопии по изменению

оптической плотности ряда полос поглощения в процессе УФ-облучения. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре Spесord 75IR в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Для снятия ИК-спектров готовились пленки образцов из их концентрированных растворов толщиной $0,08\text{--}0,1$ мм на пластинке из бромистого калия. Оптические плотности полос поглощения рассчитывали по методу базисной линии.

Термомеханические характеристики были исследованы для образца без красителя и с тремя красителями. На примере красителя РС исследовалось влияние концентрации красителя на термомеханические характеристики. Также исследованы данные образцы после 50 часов УФ-облучения с целью определения влияния облучения на температуры стеклования (T_g), текучести (T_f) и интервала высокоэластичности ($T_f - T_g$) (табл. 1).

Таблица 1

Термомеханические характеристики сополимеров до и после УФ-облучения

Краситель	Концентрация красителя, моль/л	$T_g, ^\circ\text{C}$		$T_f, ^\circ\text{C}$		$T_f - T_g, ^\circ\text{C}$	
		До облучения	После облучения	До облучения	После облучения	До облучения	После облучения
РС	$1,8 \cdot 10^{-4}$	81	79	177	132	94	54
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	82	80	178	134	96	54
	$2,2 \cdot 10^{-4}$	82	79	179	135	97	56
Р6Ж	$2,0 \cdot 10^{-4}$	78	77	178	138	100	61
Р4С	$2,0 \cdot 10^{-4}$	79	78	178	137	99	59
Без красителя	82	78	175	132	93	54	

Как показывают данные таблицы, наличие красителей в сополимерах практически не приводит к снижению T_g , а, следовательно, и к уменьшению теплостойкости. Температура текучести окрашенных сополимеров, а также и интервал высокоэластичности несколько повышается, что связано с их большими молекулярными массами. Последнее может быть обусловлено показанным ранее замедляющим действием красителей на процесс сополимеризации [8] и более полным завершением процесса сополимеризации.

Воздействие УФ-облучения приводит к незначительному уменьшению T_g всех сополимеров и к существенному уменьшению T_f и интервала $T_f - T_g$, что вызвано процессами фотодеструкции и образованием более коротких цепей. В то же время кинетическая гибкость, которая характеризуется длиной сегмента и определяется температурой стеклования, остается практически неизменной. Наличие красителей в сополимерах не увеличивает их фотодеструкцию в процессе УФ-облучения.

Фотостойкость окрашенных сополимеров оценивалась методом ИК-спектроскопии, поскольку данный метод позволяет качественно и количественно определить структурные изменения сополимеров в процессе УФ-облучения. Были сняты ИК-спектры сополимера ФА-БА с красителями и без красителя до облучения и в процессе УФ-облучения. Отнесение полос поглощения необлученных образцов было произведено в соответствии с нашими более ранними работами [9] и в соответствии с [10]. Спектры поглощения всех исследуемых сополимеров имеют полосы поглощения, характерные для данного класса химических соединений: при 2960 см^{-1} (валентные асимметричные колебания CH_3 -групп); при 1745 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ групп); при 1462 см^{-1} (деформационные колебания CH_2 -групп); при 1260 и 1230 см^{-1} (валентные колебания сложноэфирных групп $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ соответственно в областях синдиотактического и изотактического строения); при 1100 см^{-1} (валентные колебания CF_2 -групп), а также ряд полос в области

1000–500 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям CH_2 -групп и CF_2 -групп и обертонам колебаний.

Воздействие УФ-облучения приводит к следующим изменениям в ИК-спектрах всех исследуемых сополимеров: уменьшается интенсивность полос поглощения при 2960 см^{-1} при 1462 см^{-1} , при 1462 см^{-1} , при 1260 см^{-1} и при 1230 см^{-1} ; незначительно расширяется полоса поглощения при 1745 см^{-1} ; появляются слабые полосы поглощения при 1640 и при 3640 см^{-1} , соответствующие поглощению двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и гидроксильных групп OH . Изменения в ИК-спектрах в процессе УФ-облучения свидетельствуют о протекании процессов фотодеструкции и фотоокисления, включающих в себя: гомолитический разрыв углерод-углеродной связи по закону случая; отщепление боковых сложноэфирных групп; расхождение α - CH_3 -групп; образование полимерных гидроперекисей.

Расходование CH_2 -групп в процессе облучения обусловлено разрывом основной цепи макромолекул, а также процессами фотоокисления. Скорость расходования CH_2 -групп представлена в виде зависимости относительного изменения оптической плотности D/D_0 от времени УФ-облучения (D_0 и D – соответственно оптическая плотность полосы до и после облучения) полосы поглощения колебаний при 1462 см^{-1} (рис. 1).

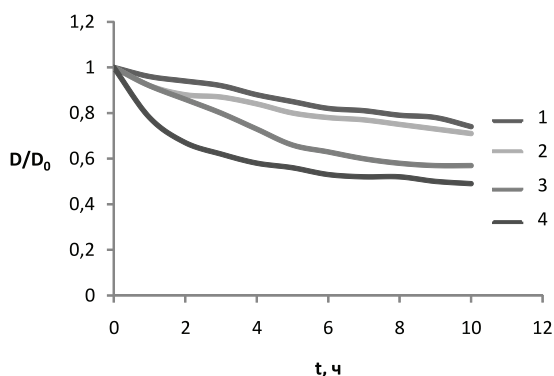


Рис. 1. Относительное изменение оптической плотности полосы поглощения при 1462 см^{-1} в процессе УФ-облучения в сополимере ФА-БА с красителями (концентрация всех красителей составляет $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 – РС; 2 – Р6Ж; 3 – Р4С; 4 – без красителя

Как видно из рисунка, скорость расходования CH_2 -групп во всех окрашенных сополимерах ниже, чем у сополимера без красителя. Наиболее устойчивы эти группы в сополимере с красителем РС, взятым в концентрации $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, наименее – в сополимере с красителем Р4С. Увеличе-

ние концентрации красителя РС в сополимере приводит к увеличению устойчивости CH_2 -групп (рис. 2).

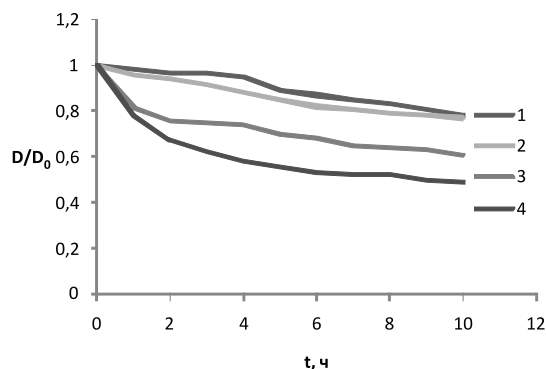


Рис. 2. Относительное изменение оптической плотности полосы поглощения при 1462 см^{-1} в процессе УФ-облучения в сополимере ФА-БА с красителем РС в концентрации (моль/л): 1 – $2,2 \cdot 10^{-4}$; 2 – $2,0 \cdot 10^{-4}$; 3 – $1,8 \cdot 10^{-4}$; 4 – без красителя

Расходование CH_3 -групп также оценивалось по относительному изменению оптической плотности полосы поглощения при 2960 см^{-1} , значение которого представлено в табл. 2.

У сополимера с красителями РС и Р6Ж скорость расходования CH_3 -групп меньше, чем у неокрашенного, у сополимера с красителем Р4С – практически такая же. Изменение концентрации красителя РС не влияет на устойчивость CH_3 -групп

Изменение оптической плотности полосы поглощения при 1260 см^{-1} использовали в качестве количественной характеристики фотопревращения сложноэфирных групп $\text{C}-\text{C}-\text{O}$. Было показано, что оптическая плотность этой полосы уменьшается линейно со временем. В соответствии с методикой, изложенной в [11], изменение оптической плотности данной полосы может быть описано уравнением вида $D = D_0 - At$, где D – текущая оптическая плотность, а D_0 – оптическая плотность в начальный момент времени. Скорость деструкции характеризуется величиной $\omega = A/D_0$. Значения A и D_0 определялись по методу наименьших квадратов. Значения A , D_0 и ω представлены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что сложноэфирные группы более устойчивы во всех окрашенных сополимерах, наиболее выражен этот эффект у сополимера с красителем Р6Ж, наименее – у сополимера с красителем Р4С. Зависимости устойчивости групп $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ от концентрации красителя РС не выявлено.

Таблица 2

Относительное изменение оптической плотности полосы поглощения при 2960 см⁻¹ в сополимерах в процессе УФ-облучения

Краситель	Концентрация красителя, моль/л	D/D ₀ за время t, ч					
		0	2	4	6	8	10
РС	1,8·10 ⁻⁴	1,00	0,93	0,90	0,87	0,85	0,83
	2,0·10 ⁻⁴	1,00	0,97	0,95	0,92	0,88	0,86
	2,2·10 ⁻⁴	1,00	0,84	0,81	0,79	0,78	0,76
Р6Ж	2,0·10 ⁻⁴	1,00	0,95	0,86	0,79	0,77	0,75
Р4С	2,0·10 ⁻⁴	1,00	0,96	0,84	0,78	0,75	0,73
Без красителя	1,00	0,95	0,83	0,76	0,74	0,73	

Таблица 3

Скорости расщепления сложноэфирных групп в сополимере ФА-БА с красителями и без красителя

Краситель	Концентрация красителя, моль/л	A·10 ²	D ₀	A/D ₀ ·10 ²
РС	1,8·10 ⁻⁴	2,04	0,32	6,38
	2,0·10 ⁻⁴	3,70	0,83	4,46
	2,2·10 ⁻⁴	2,16	0,42	5,14
Р6Ж	2,0·10 ⁻⁴	3,86	1,00	3,86
Р4С	2,0·10 ⁻⁴	6,00	0,84	7,14
Без красителя	10,30	0,92	11,19	

Таким образом, и термомеханические, и ИК-спектроскопические исследования показывают, что наличие родаминовых красителей в сополимере ФА-БА не уменьшает его теплостойкость и приводит к его фотостабилизации. Такое фотостабилизирующее действие красителей может быть обусловлено миграцией энергии возбуждения от молекул матрицы к молекулам люминесцентного красителя по механизму излучательного переноса энергии за счет активной люминесценции последнего.

Список литературы

- Жильцов В.И. Исследование характеристик перестраиваемого лазера на красителях в твердой матрице ЛКИ-301 / В.И. Жильцов, А.Г. Климашина, В.И. Мнускин // Журнал прикладной спектроскопии. – 1986. – Т. 46, № 1. – С. 35–39.
- Барашков Н.Н. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе / Н.Н. Барашков, Т.В. Сахно. – М.: Химия, 1992. – 77 с.
- Корягина Е.Л. Влияние химической структуры полимерной матрицы на стойкость введенного в нее лазерного красителя к воздействию внешних факторов / Е.Л. Корягина, В.П. Архиреев // Оптика атмосферы и океана. – 1998. – № 2–3. – С. 194–197.
- Корягина Е.Л. Оптические полимерные материалы для люминесцентных солнечных концентраторов // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2012. – № 1. – С. 18–23.
- Мардаleyshvili I.P. Кинетика фотоиницирования родамином бЖ образования свободных радикалов в ПММА при 77 К / И.Р. Мардаleyshvili, Е.Я. Давыдов, В.М. Анисимов // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Т. 32Б, № 1. – С. 27–31.
- О механизме стабилизирующего действия дисперсных красителей на фотодеструкцию полиамида / Н.В. Лысун [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1998. – Т. 30 Б, № 1. – С. 39–44.
- Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 232 с.
- Корягина Е.Л. Влияние родаминовых красителей на кинетические параметры сополимеризации 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата / Е.Л. Корягина, В.П. Архиреев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2004. – № 8. – С. 166–167.
- Корягина Е.Л. Фотостойкость (со)полимеров фторалкилметакрилатов // Пластические массы. – 1996. – № 2. – С. 39–41.

10. ИК-спектроскопическое изучение полифторалкил(мет)акрилатов, используемых в волоконной оптике / П.М. Пахомов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1995. – № 37 А, № 2. – С. 223–229.

11. Гольденберг В.Н. Влияние светостабилизаторов на разрушение эфирных групп при облучении пленок ПММА УФ-светом / В.Н. Гольденберг, Э.Ф. Вайнштейн, В.Я. Шляпноток // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т.14А, № 8. – С. 1718–1727.

References

- Zhilthov V.I., Klimashina A.G., Mnutkin V.I., Journal of Applied Spectroscopy, 1986, Vol.46, no1, pp. 35–39.
- Barshkov N.N., Sakhno T.V. Opticheskiprozrachnyepolimeryimaterialynaikhosnove (Optically transparent polymers and materials on their basis), Moscow, 1992, 77 p.
- Koraygina E.L., Arkhireev V.P. Optics of the atmosphere and ocean, 1998, no 2–3, pp. 194–197.
- Koraygina E.L., Vestnic of Kazan State Power University, 2012, no 1, pp. 18–23
- Mardaleyshvili I.R., Davydov E.Y., Anisimov V.N. Polymer Science, 1990, Ser. B, Vol. 32, no1, pp. 27–31.
- Lysun N.V., Anisimov V.M., Anisimova O.M., Krichevskii G.E., Polymer Science, 1998, Ser. A, Vol. 30, no 1, pp. 39–44.
- Teytelbaum B.Ya. Termomekhanichesky analiz polimerov (Thermomechanical analysis of polymers), Moscow, 1979, 232 p.
- Koraygina E.L., Arkhireev V.P., Izv. Vuzov. Chemistry and Chemical Technology, 2004, no 8, pp. 166–167.
- Koraygina E.L., International Polymer and Technology, 1996, no 2, pp. 39–41.
- Pakhomov P.M., Yakovleva O.E., Perepelitsa N.M., Khizhnyak S.D., Polymer Science, 1995, Ser.A, Vol.37, no 2, pp. 223–229.
- Goldenberg V.N., Vaynshteyn I.F., Shlyapintokh V., Ya., Polymer Science, 1972, Ser. A, Vol.14, no 8, pp. 1718–1727.

Рецензенты:

Сироткин О.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой МВТМ, ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань;

Старостина И.А., д.х.н., профессор кафедры физики, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.

Работа поступила в редакцию 17.04.2013.