

ISSN 0023-1118

# ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

**KHIMICHESKIE VOLOKNA**  
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

41

2015

[www.khimvol.ru](http://www.khimvol.ru)

УДК 215:678.746.222

## РАЗРАБОТКА ФОТОХРОМНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

А.А. Коновалова, О.С. Крежевских, В.И. Лейман, И.И. Осовская

(Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров)

*Исследуется возможность и обсуждятся перспективы усиления фотохромного эффекта для создания полимерных композиций с улучшенными фотохромными характеристиками: фотостабильности, высокой светочувствительности, расширения рабочего диапазона длин волн и интенсивности потемнения.*

Внимание исследователей, работающих в области химии и физики полимерных материалов, привлекают проблемы дизайна и синтеза, управляемых на молекулярном и надмолекулярном уровнях под влиянием температуры, механического воздействия, облучения светом разной длины волны, приложения магнитного и электрического поля и т.д. Непрерывно возрастает поток публикаций, связанных с разработкой композиций с фотохромным эффектом — процессом обратимого изменения окраски под действием света определенной длины волны [1-4].

Полимерные оптические материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Одним из важных свойств полимеров является способность легко совмещаться с веществами, которые обладают ценными оптическими свойствами, но не могут быть использованы самостоятельно по комплексу физико-механических свойств [1]. Введением в полимер фотохромных органических добавок создают полимерные фотохромные материалы, прозрачность которых изменяется под действием света.

Фотохромные полимерные материалы можно получать как простым смешением полимера и фотохромной добавки, так и химическим введением фотохромных групп в полимер [2]. В основе обратимых фотопревращений веществ, сопровождающихся изменением спектров поглощения в видимой области, лежит физический или химический фотохромизм [3].

Физический фотохромизм обусловлен переходом атомов и молекул при поглощении света на конечное время (время жизни)

в электронно-возбужденные состояния, характеризующиеся новыми спектрами поглощения.

Химический фотохромизм связан с глубокими внутримолекулярными перестройками вещества под действием света, приводящими к временному образованию новых термодинамически нестабильных химических соединений [4].

При облучении полимеров светом определенной длины волны могут наблюдаться и другие фотохимические превращения, которые можно использовать для модификации полимерных пленок. Например, переход *транс*-формы полимера в *цис*-форму под действием света (фотоизомеризация) может сопровождаться значительным изменением спектров поглощения. Такие фотохромные полимеры, способные обратимо изменять свой цвет при освещении светом с определенной длиной волны, используют в качестве оптических фильтров, светочувствительных стекол, негативных фотографических материалов [5].

Наиболее эффективные фотохромные системы получены на основе пигментов: спиро- и нафтопиранов [6-11]. Нафтопиран обладает ценной способностью сохранения фотохромных свойств в различных полимерных матрицах. При этом полимерная матрица оказывает существенное влияние на характеристики фотохромных превращений. Изменяя ее свойства, можно управлять скоростью фотохромных переходов нафтопиранов и временем жизни метастабильного состояния. Для создания фотохромных полимерных композиций с улучшенными свойствами необходимо варьирование структуры как нафтопиранов, так и полимерных матриц [12].

Целью данного исследования является разработка методов усиления фотохромного эффекта для создания полимерных композиций с улучшенными фотохромными характеристиками: фотостабильности, высокой светочувствительности, расширения рабочего диапазона длин волн, более интенсивной окраски.

Полимерные матрицы должны обладать удовлетворительными физико-механическими показателями, высокой прозрачностью и совместимостью с фотохромными пигментами [13]. В работе в качестве полимерной матрицы использовали полистирол (ПС), один из полимеров, обладающих высокой оптической прозрачностью. Полистирол — жесткий, аморфный полимер с невысокой механической прочностью при растяжении и изгибе. Его физико-химические свойства определяются наличием фенольных групп, которые препятствуют упорядоченному расположению макромолекул и формированию кристаллических образований. Химические свойства полистирола обусловлены высокой реакционной способностью боковой винильной группы. Полистирол относится к группе весьма инертных пластмасс. Он стоек к действию щелочей и галогеноводородных кислот; нестойк к действию концентрированной азотной и ледяной уксусной кислоты. Термическая деструкция полистирола с заметной скоростью протекает при температуре выше 200 °С. Основным продуктом разложения является мономерный стирол.

В работе исследованы основные физико-химические свойства полистирола. Плотность ПС, измеренная пикнометрическим методом, составляла 1.1 г/см<sup>3</sup>. Его молекулярная масса (*M*), определенная вискозиметрическим методом с использованием в качестве растворителя толуола, составила 57600. ПС легко деформируется при относительно невысокой температуре — 80 °С, его температура стеклования — 93 °С. Применение полистирола требует максимального снижения содержания в нем остаточного мономера [14]. Летучесть используемого в работе полистирола при 100 °С составляет 0.48%.

Растворяющую способность растворителей полистирола определяли по методу Хансена [15]. Существует множество теорий растворимости: MOSCED, UNIFAC, Jouyban-Acree, Yalkowsky, MOD (Mobile Order and Disorder) Гильдебранда. Параметр раствори-

Таблица 1. Параметры растворимости Хансена для полистирола и растворителей

Объект исследования	<i>dD</i>	<i>dP</i>	<i>dH</i>
Полистирол	17.5	6.1	4.1
<b>Растворители</b>			
Бензол	18.42	1.02	2.86
Толуол	17.99	1.43	2.04
Гексан	14.77	0	0
Ацетон	15.46	10.4	6.9
Метилэтилкетон (МЭК)	15.85	9	5.1
Диэтиловый эфир	14.38	2.9	5.1
Этилацетат	15.18	5.3	9.2
Бутилацетат	15.65	3.7	6.3
Хлороформ	17.64	3	4.24
Четыреххлористый углерод (ЧХУ)	17.64	0	0
<b>Смеси растворителей</b>			
Ацетон/ЧХУ	16.55	5.2	3.45
Толуол/МЭК	16.92	5.215	3.57
Гексан/этилацетат	14.975	2.65	4.6
МЭК/хлороформ	16.745	6	4.67
Бензол/бутилацетат	17.035	2.36	4.58

мости Гильдебранда отмечает радиус-вектор вещества с известной длиной волны, но не показывает направления, в то время как параметр растворимости Хансена дает конечные координаты вектора, следовательно, указывает его направление. Каждое вещество имеет три параметра растворимости: составляющая дисперсионного взаимодействия *dD*, составляющая полярного взаимодействия *dP* и составляющая взаимодействия водородных связей *dH*. Величины *dD*, *dP*, *dH* — справочные [16].

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*). Параметр *HSP* включает в себя параметр растворимости Гильдебранда. *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.1 приведены параметры растворимости Хансена, рассчитанные для полистирола.

По данным табл.1 построен трехмерный график растворяющей способности растворителей полистирола (рис.1).

Из растворов ПС и светочувствительных пигментов — желтого (образец № 1) и голубого (образец № 2) были получены пленки методом напыла. Полученные пленки тол-

Таблица 2. Оптическое пропускание пленок при максимальном потемнении при УФ-облучении

Пигмент	Коэффициент пропускания пленок, $T$	Длина волны измерения $\lambda$ , нм	Растворитель
Желтый	0.145	500	Ацетон + ЧХУ
Голубой	0.730	600	Ацетон + ЧХУ
Желтый + голубой	0.100	500	Ацетон + ЧХУ
Влияние растворителя			
Желтый	0.080	500	Толуол
Желтый	0.070	500	о-Ксилол

щиной 100 мкм прозрачны, без видимых дефектов, прочные. Были установлены оптимальные условия получения полимерной пленки: температура растворения 80 °С, концентрация раствора ПС 12%, концентрация пигментов 5%.

Для измерения фотохромных свойств пленки в качестве источника излучения использовали шаровую ртутную лампу сверхвысокого давления типа ДРШ-250, которая является мощным источником ультрафиолетового (УФ) излучения. Спектры поглощения пигментов, растворенных в ПС, измеряли на стандартном спектрофотометре «Specord M40». На спектрально-вычислительном комплексе исследовали кинетику изменения дополнительного поглощения на разных длинах волн ( $\lambda$ ) при УФ-облучении. Были измерены также спектры дополнительного поглощения пленок при УФ-облучении

Из табл.1 и рис.1 видно, что полистирол легко растворяется в собственном мономере, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, но не растворяется в низших спиртах, алифатических углеводородах, фенолах, простых эфирах.

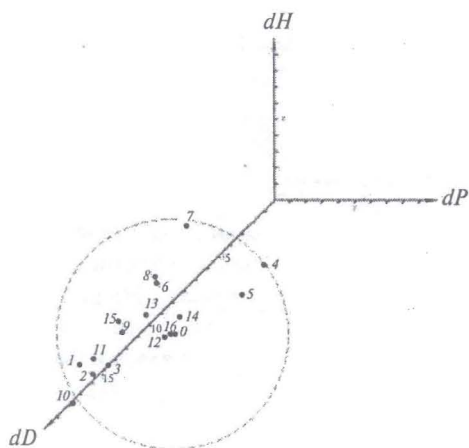


Рис. 1. Растворяющая способность растворителей полистирола.

Данное исследование показало преимущества использования смесей растворителей. Установлена высокая растворяющая способность смесей по отношению к полистиролу. В частности, скорость протекания процесса растворения смеси ацетона с ЧХУ в 15 раз выше по сравнению с индивидуальными растворителями.

В табл.2 представлены результаты расчета коэффициента пропускания  $T$  при соответствующей длине волны зондирующего излучения для образцов № 1 и 2 и их смесей – образец № 3 ( $T = I/I_0$ , где  $I$  – интенсивность прошедшего сквозь пленку луча,  $I_0$  – интенсивность падающего луча).

Как видно из табл.2, максимальный фотохромный эффект (минимальное  $T$ ) в смеси растворителей у нафтопирана желтого с голубым – 0.100. При рассмотрении индивидуальных растворителей максимальный фотохромный эффект наблюдается в о-ксилоле для нафтопирана желтого.

На рис.2-5 приводятся экспериментальные данные по исследованию оптических свойств полученных пленок.

На рис.2 и 3 показаны спектры поглощения нафтопирана желтого (кривая 1), спектр дополнительного поглощения пленки при УФ-облучении (кривая 2) и кинетика изменения дополнительного поглощения

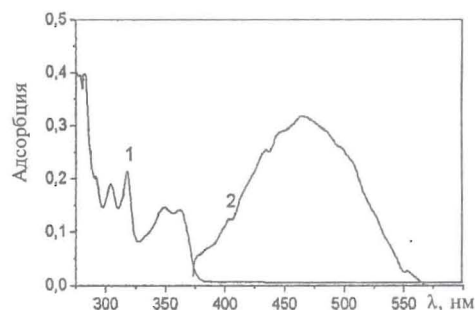


Рис. 2. Спектр поглощения желтого нафтопирана (1) и дополнительного поглощения (2) при УФ-облучении пленки № 1.

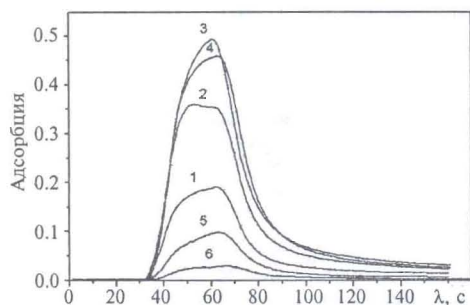


Рис. 3. Кинетика нарастания и релаксации дополнительного поглощения при УФ-облучении пленки № 1 (желтый) на различных длинах волн зондирующего излучения ( $\lambda$ , нм):

1 – 400; 2 – 425; 3 – 450; 4 – 500; 5 – 550; 6 – 575.

пленки № 1 с желтым нафтопираном при УФ-облучении для различных длин волн зондирующего излучения (кривые 1-6 рис.3).

Из рис.2 видно, что максимум собственного поглощения желтого нафтопирана находится в ультрафиолетовой области спектра и начинается при 375 нм. При УФ-облучении пленки № 1 (с желтым нафтопираном) возникает дополнительное поглощение в видимой области спектра с максимумом при 470 нм.

Из рис.3 следует, что при УФ-облучении вид кривой кинетики нарастания и релаксации дополнительного поглощения пленки № 1 слабо зависит от длины волны зондирующего излучения, отличие состоит только в величине максимального потемнения, которое составляет 0.5 при 450 нм (кривая 3).

На рис.4 показан спектр собственного поглощения голубого нафтопирана, который расположен в ультрафиолетовой области спектра и начинается при 425 нм. При УФ-облучении пленки № 2 (с голубым нафтопираном) возникает широкая полоса дополнительного поглощения в видимой области спектра с максимумом при 620 нм.

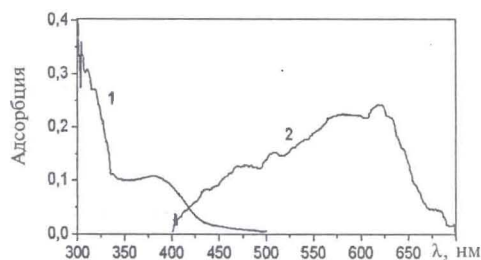


Рис. 4. Спектр поглощения (голубого) нафтопирана (1) и спектр дополнительного поглощения (2) при УФ-облучении пленки № 2.

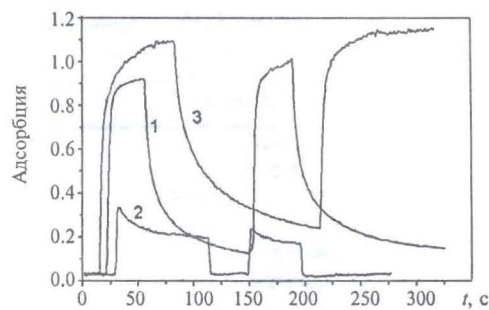


Рис. 5. Кинетика нарастания и релаксации дополнительного поглощения при УФ-облучении пленок № 1 (1), № 2 (2) и № 3 со смесью желтого и голубого нафтопирана (3): 1, 3 –  $\lambda = 500$  нм; 2 –  $\lambda = 600$  нм.

На рис.5 показаны сравнительные данные по кинетике нарастания и релаксации дополнительного поглощения при УФ-облучении пленок № 1 (кривая 1), № 2 (кривая 2) и № 3 со смесью желтого и голубого нафтопиранов (кривая 3). Наибольший эффект потемнения наблюдается у смеси нафтопиранов (кривая 3). Что же касается времени потемнения, то у голубого оно составляет 5 с, а у желтого и смеси нафтопиранов – 15 с. Время релаксации потемнения при выключении УФ-облучения у обоих нафтопиранов составляет десятки секунд.

Анализ зависимостей, приведенных на рис.2-5, показывает, что наибольшую скорость потемнения имеет образец № 2 (голубой, рис.5). Преимущества этого пигмента также состоят в большем поглощении УФ-излучения солнечных лучей (рис.4). Однако максимальный эффект потемнения достигается у образца № 3 (смесь желтого и голубого пигментов), который в три раза больше, чем у образца № 2 с голубым пигментом (рис.5).

– Исследования показали возможность создания фотохромных пленок на основе полистирола, допированного различными нафтопиранами. Показано, что более перспективным для внедрения в практику является нафтопиран желтый. Добавка к желтому нафтопирану голубого усиливает светочувствительность желтого нафтопирана.

– Обнаружено влияние на светочувствительность желтого нафтопирана типа растворителя. Исследование растворяющей способности растворителей по методу Хансена показало преимущества использования

смесей растворителей: толуол + МЭК, МЭК + хлороформ, ацетон + ЧХУ по сравнению с индивидуальными. В частности, смесь ацетона с ЧХУ, с точки зрения скорости процесса растворения, в 15 раз эффективнее, в то время как ЧХУ и ацетон полистирол не растворяют.

— Дальнейшие исследования для оптимизации технических характеристик фотохромной композиции мы видим в поиске возможных сенсibilизаторов, усиливающих светочувствительность нафтопиранов, а также в подготовке технологии внедрения фоточувствительных пленок в практику.

#### Библиографический список

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. — СПб.: Профессия, 2008. — 500 с.
2. Ермакова В.Д., Арсенов В.Д. и др. // Успехи химии. 1977. Т.46. № 2. — С.292-319.
3. Барачевский В.А. Фотохромизм и его применение. — М.: Химия, 1977. — 280 с.
4. Сафонов В.В. Фотохимия полимеров и красителей — СПб.: Научные основы и технологии, 2014. — 415 с.
5. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. и др. Технические свойства полимерных материалов. — СПб.: Профессия, 2003. — 382 с.
6. Dvornikov J.H., Rentzepis P.M. // Res. Chem. Intermed. 1996. V.22. № 2. — P.115.
7. Korytin A.L., Bityrin N.M. e.a. // Proc. SPIE. 1999. V.3402. — P.129.
8. Атабекян Л.С., Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 1996. Т.30. № 4. — С.289-294.
9. Nishizawa C., Kouno K. US 6986946 B2. Transparent synthetic resin laminate having photochromism.
10. Nishizawa C., Kouno K. US 20020006505 A1. Synthetic resin laminate having both polarization characteristic and photochromism characteristic.
11. Котова А.В. Пат. RU 2118977 С1. Фотохромные органические триплексы и способ их получения.
12. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. — СПб.: Научные основы и технологии. 2013. — 315 с.
13. Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б. Основы технологии полистирольных пластиков. — СПб.: Химия. 2005. — 272 с.
14. Учаева И.М., Дмитриенко Т.Г. Справочник физико-химических величин. — Саратов.: Профессия, 2009. — 285 с.
15. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Параметры растворимости Хансена для полистирола и растворителей. — Л.: Химия, 1986. — 208 с.
16. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справ. // Пер. с англ. 6-го изд. [Plastic Additives Handbook]. Под. ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. — СПб.: Профессия, 2010. — 1144 с.