

ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕРКАПТОБЕНЗИАЗОЛА НА ФОТОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ким А. А., Банк А. С., Аскаров М. А.

Включение светоабсорбирующих добавок в макромолекулярные цепи способствует пролонгированию действия первых, что имеет важное значение при эксплуатации полимерных материалов [1].

Ускорители вулканизации каучуков, такие, как тетраметилтиуроди-сульфид, 2-меркаптобензизазол, поглощая УФ-свет, способны замедлять фотодеструкцию полимеров [2].

Цель данной работы — исследование фотостарения сополимеров метилметакрилата (ММА) с насыщенными производными 2-меркаптобензизазола (МБТ), такими, как 2-винилтиобензизазол (ВТБТ), 3-винилбензизазолинтион (ВБТТ), β -2-тиобензизазолил этилметакрилат (ТБТЭМА).

Синтез и хроматографическую очистку ВТБТ, ВБТТ, ТБТЭМА и их насыщенных аналогов осуществляли по методикам [3—5]; сополимеризацию и очистку сополимеров проводили согласно [4, 5].

**Зависимость отношения квантовых выходов разрывов цепей
при облучении растворов полимеров в диоксане от их состава**

Полимер	Добавка, вес. %	$[\eta]$	i_f	s_0	s	Φ/Φ
В сополимерах						
ВТБТ	1,65	2,13	2,84	1,72	1,44	0,42
	2,86	1,85	4,96	1,42	1,10	0,26
	8,56	2,17	19,7	1,75	0,56	0,16
ВБТТ	0,44	1,76	1,54	1,38	0,55	1,63
	0,70	1,58	1,85	1,21	0,46	1,42
	0,90	1,46	2,22	1,10	0,24	2,06
ТБТЭМА	0,20	2,39	1,22	1,96	1,60	1,00
	1,60	2,23	2,90	1,82	0,57	1,08
	3,86	2,34	6,00	1,91	0,29	1,10
	5,80	2,17	8,60	1,63	0,19	1,00
В ПММА						
ПТБТ *	1,50	2,60	2,70	2,15	1,00	0,80
	3,00	2,66	5,10	2,20	0,73	0,58
ПБТТ *	0,50	2,75	1,62	2,25	1,26	1,10
	1,00	2,75	2,29	2,25	0,69	1,41
ТБТЭМК	3,00	2,38	5,00	1,95	0,34	1,15
	8,00	2,30	11,8	1,95	0,15	1,10
	11,3	2,40	18,5	2,03	0,10	1,10
БТТ-2	0,70	2,70	1,90	2,18	1,10	1,05
	1,20	2,80	2,74	2,32	0,89	0,95

* ПТБТ — 2-пропилтиобензизазол; ПБТТ — 3-пропилбензизазолинтион.

Примечание. s_0 , s — число разрывов макрочепи ПММА, сополимера или ПММА, содержащего добавку и имеющих характеристическую вязкость $[\eta]$ соответственно.

Пленки полимеров получали из их 2%-ных растворов в дихлорэтане на полированных стеклянных и кварцевых пластинках. Толщину пленок определяли на горизонтальном оптиметре ИКГ-1, погрешность измерения составляла $\pm 0,2 \text{ мкм}$.

Источником УФ-света служила бактерицидная лампа БУВ-30П, 80% излучения которой приходится на $\lambda = 254 \text{ нм}$ [6]. Интенсивность света измеряли ферриоксалатным методом [7]. Облучение растворов полимеров проводили в термостатированном (30°) вискозиметре, имеющем плоскопараллельные окна из плавленого кварца.

Для растворов с максимальной оптической плотностью (таблица) оптимальная скорость перемешивания составляла 150 об/мин . При этих условиях «градиент поглощенной дозы» по толщине кюветы выравнивается, и применение формулы (1) становится правомерным

$$s = ([\eta]_0 / [\eta])^{1/\alpha} - 1, \quad (1)$$

где s — число разрывов в одной среднечисленной макромолекуле; $[\eta]_0$, $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера до и после облучения; α — коэффициент в уравнении Штаудингера, равный для ПММА в бензole 0,73; в диоксане 0,76 [8, 9].

Отношение квантовых выходов разрывов для полимеров одинаковой молекулярной массы, но обладающих различной светопоглощающей способностью, находили по уравнению [10]

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{s_0}{s i_f} = \frac{s_0}{s} \cdot \frac{1 - 10^{-D}}{2,3 \cdot D}, \quad (2)$$

где i_f — коэффициент экранирования; D — оптическая плотность добавки на длине волны облучения.

Отношение Φ_0/Φ может, очевидно, характеризовать в некоторой степени механизм фотозащиты [10]. Так, если $\Phi_0/\Phi \approx 1$, то предпочтительным механизмом является экранирование, при $\Phi_0/\Phi < 1$ наблюдается сенсибилизация фотодеструкции и, наконец, если $\Phi_0/\Phi > 1$, возможно существование дополнительного механизма стабилизации.

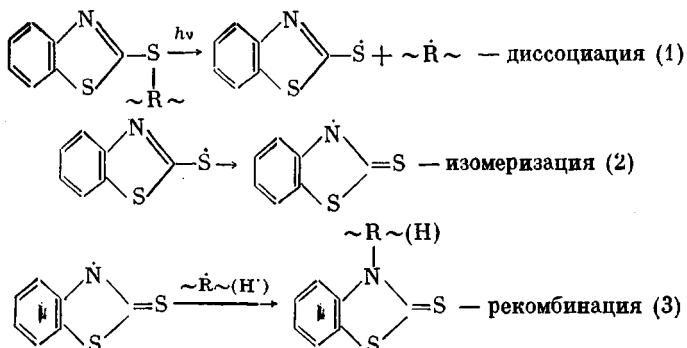
Облучение оптически «толстых» полимерных пленок приводит к значительному изменению ММР, что делает вычисление числа разрывов макроцепи некорректным [11].

На рис. 1 приведены данные, полученные при облучении оптически тонких ($D \leq 0,45$) полимерных пленок, что позволило вычислить число разрывов макроцепи согласно формуле (1).

Оценка отношения квантовых выходов разрывов, проведенная с учетом экранирующего действия второго сомономера, показывает, что звенья 2-винилтиобензтиазола способствуют фотодеструкции макромолекул ($\Phi_0/\Phi = 0,73$), в то время как звенья β -(2-тиобензтиазолил) этилметакрилата повышают фотостабильность полимера ($\Phi_0/\Phi \approx 2$).

Примечательно, что в тех же условиях фотостабильность ПММА, содержащего адекватное количество β -(2-тиобензтиазолил) этилового эфира изомасляной кислоты (ТБТЭМК), несколько ниже, чем сополимера: роль низкомолекулярной добавки сводится к экранированию полимера. По-видимому, это обусловлено лучшей совместимостью и более равномерным распределением сополимеризованных звеньев ТБТЭМА в полимерных цепях.

При облучении пленок сополимеров MMA с ВТБТ и ТБТЭМА обнаружено интересное явление, которое заключается в появлении нового поглощения с максимумом $\lambda = 330 \text{ нм}$ (рис. 2). Поглощение в этой области характерно для бензтиазолинтиона-2 (БТТ-2) и его производных [12]. С учетом этого реакции, протекающие при поглощении полимером УФ-света, можно представить следующим образом:



В схемы не включены реакции с участием окисленных состояний серы, которые, безусловно, имеют место, так как облучение проводится на воздухе [13].

Если при облучении имеют место реакции (1) — (3), облученная полимерная пленка должна обнаруживать остаточное поглощение после многократного переосаждения полимера из ацетона в метанол. Действительно, как видно из рис. 3, поглощение на $\lambda = 330 \text{ нм}$ частично сохраняется,

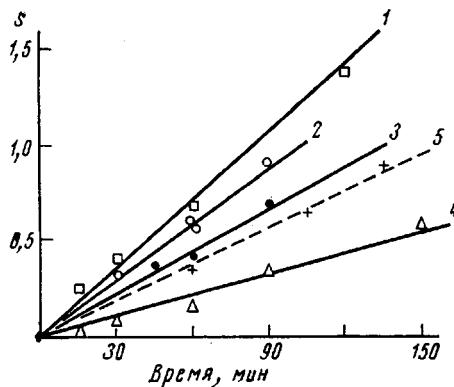


Рис. 1

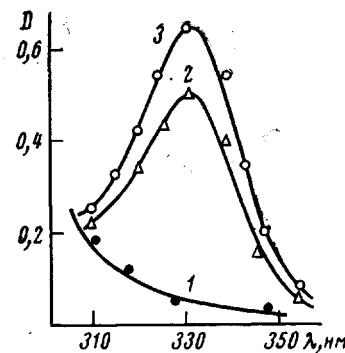


Рис. 3

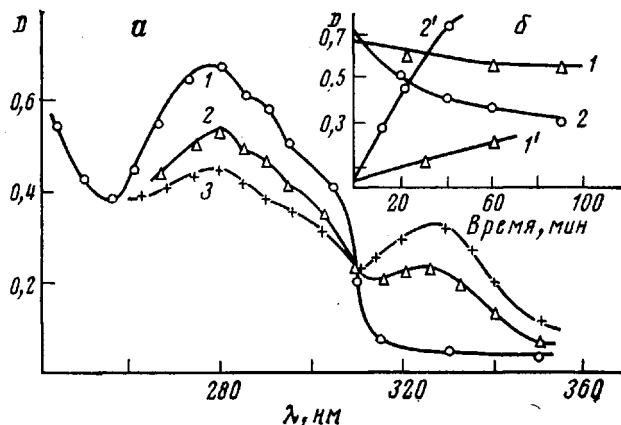


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость s от времени облучения УФ-светом ПММА (1), пленок сополимеров MMA с 0,7 ВТБТ (2), 0,23 ВБТГ (3), 0,7 ТБТЭМА (4) и пленки ПММА, содержащей 0,7 мол. % ТБТЭМК (5); толщина пленок 6 (1, 2, 4, 5) и 11 мкм (3); $D=0,45$ (2, 4), 0,40 (3) и 0,47 (5); $i_1=1,6$ (2, 4, 5) и 1,5 (3); $\lambda=254 \text{ нм}$

Рис. 2. Изменение оптической плотности пленок сополимеров при облучении УФ-светом с $\lambda=254 \text{ нм}$ на 280 (1, 2) и 330 нм (1', 2'):

a — пленка сополимера MMA с ТБТЭМА после 0 (1), 1 (2) и 2 час. облучения (3); b — кинетика изменения оптической плотности пленок сополимера MMA (1, 1') и с ВТБТ (2, 2')

Рис. 3. УФ-спектры сополимеров MMA с ТБТЭМА в хлороформе до облучения (1), после облучения и семикратного переосаждения из ацетона в метанол (2) и после 2 час. облучения (3)

что может служить доказательством «пришивания» радикалов БТТ-2 к полимеру. Уменьшение поглощения на $\lambda=330 \text{ нм}$ обусловлено вымыванием образовавшихся при облучении БТТ-2 и его цикломолекулярных производных. Факт образования БТТ-2 доказан хроматографически.

Облучение растворов сополимеров и ПММА в спектрально чистом диоксане происходит с квантовым выходом разрыва цепей значительно большим, чем в пленках, что находится в соответствии с данными, полученными ранее [9, 14].

Из результатов, полученных при облучении растворов полимеров и приведенных в таблице, видно, что роль сополимеризованных и низкомолекулярных добавок нивелируется и сводится к экранированию полимера. Исключение составляют сополимеры MMA с ВТБТ, для которых обнаружена сенсибилизация разрыва цепей.

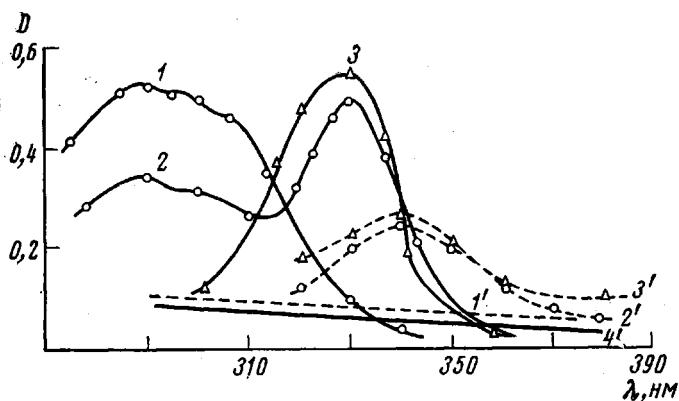


Рис. 4. УФ-спектры поглощения (1—3) и флуоресценции (1'—4') в диоксане:

1, 1' — ПТБТ до облучения; 2, 2' — ПТБТ после 0,5 час. облучения;
3, 3' — БТТ-2; 4' — спектр флуоресценции сополимера MMA с
ВТБТ после 0,5 час. облучения

Облучение растворов сополимеров MMA с тиоэфирами МБТ, по-видимому, также сопровождается образованием БТТ-2 и его производных. Для выяснения этого были исследованы спектры флуоресценции растворов сополимеров в диоксане в процессе облучения. Как видно из рис. 4, облучение сополимера не приводит к появлению флуоресценции, хотя в аналогичных условиях растворы ПТБТ обнаруживают ее в области с максимумом на $\lambda=340\text{ нм}$. В этой же области флуоресцирует БТТ-2 (рис. 4).

Следовательно, можно предположить, что облучение тиоэфира МБТ и сополимера MMA с ВТБТ приводит к образованию БТТ-2, однако флуоресценция последнего в растворе полимера в диоксане гасится.

Институт химии АН УзССР

Поступила в редакцию
30 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Терман, Л. С. Кочнева, Успехи химии, 41, 1876, 1972.
2. Г. А. Блох, Органические ускорители вулканизации каучуков, «Химия», 1969.
3. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1250.
4. А. А. Ким, А. С. Банк, Узб. химич. ж., 1975, № 4, 33.
5. А. А. Ким, Л. В. Завьялова, Н. К. Рожкова, А. С. Банк, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., B17, 324, 1975.
6. В. И. Гольденберг, Э. Ф. Вайнштейн, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A14, 1718, 1972.
7. С. Паркер, Фотолюминесценция растворов, «Мир», 1972.
8. R. B. Fox, L. G. Isaaks, S. Stokes, J. Polymer Sci., A1, 1079, 1963.
9. R. B. Fox, T. R. Price, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2373, 1967.
10. P. Hrdlovic, I. Lukac, I. Paska, J. Polymer Sci., C40, 57, 1973.
11. J. Flynn, J. Polymer Sci., 27, 83, 1958.
12. Г. Ф. Больщаков, В. С. Вагаго, Ф. А. Агрест, Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений, «Химия», 1969.
13. G. Scott, P. A. Shearn, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1329, 1969.
14. V. Y. Shlyapintokh, V. I. Gol'denberg, IUPAC International Conference Chemie Transformation Polymers, Bratislava, 1971, p. 29.