

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1976

УДК 541.64 : 543.952

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛ-
ПРОИЗВОДНОГО ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНА С ВИНИЛЬНЫМИ
МОНОМЕРАМИ**

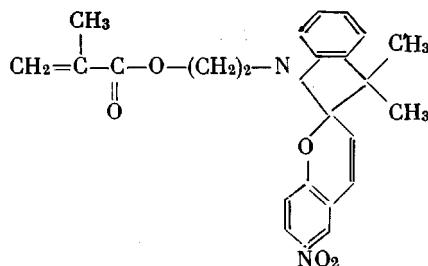
***В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин,
П. П. Кисилица***

Изучена радикальная сополимеризация фотохромного мономера 1-(β-метакрилоилоксистил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'[2H-1]-бензопирана) со стиролом, 2-винилнафталином, 9-винилантраценом, 4-винилпиридином, 1-метакрилоилоксиметил-*o*-карбораном, монометакриловым эфиrom этиленгликоля, акрилонитрилом, 2-метокси-5-метакрилоилоксибензальдегидом и N-ванилкарбазолом. Показано, что с увеличением содержания спиропирана в исходной смеси с винильными мономерами молекулярная масса сополимера уменьшается. С N-ванилкарбазолом спиропиран образует комплекс, который ингибитирует полимеризацию. Определены константы сополимеризации фотохрома со стиролом, 2-винилнафталином и 9-винилантраценом и значения Q (1,15) и e (-1,61), подтверждающие высокую активность спиропирана. Предположено, что высокое отрицательное значение e спиропирана связано с дополнительной подачей электронной плотности с индолиновой части спиропирана на двойную связь.

В связи с практической ценностью фотохромных систем в последние годы появился ряд работ по синтезу и изучению нового класса фоточувствительных материалов — полимеров, содержащих в главной или боковой цепях ковалентно связанные фотохромные группы [1]. Поведение таких макромолекулярных систем отличается от поведения низкомолекулярных аналогов (особенно заметно в случае полимеров, содержащих спиропирановые группы) [2—4], что объясняется специфическим влиянием полимерной цепи на фотохромные превращения спиропирановых звеньев.

Цель данной работы — изучение процесса сополимеризации N-метакрилоилоксистильного производного индолиноспиропирана с винильными мономерами, содержащими объемные электронодонорные, электроноакцепторные или гидроксилсодержащие заместители.

Полимеры, содержащие в боковых цепях спиропирановые звенья, получены гомополимеризацией или сополимеризацией 1-(β-метакрилоилоксистил)-3,3-диметил-6-нитроспиро(индолин-2,2'[2H-1]-бензопирана) (Ф)



со стиролом (Ст), 2-винилнафталином (ВН), 9-винилантраценом (ВАц), 4-винилпиридином (ВП), N-ванилкарбазолом (ВК), 1-метакрилоилоксиметил-*o*-карбораном (МК),

**Радикальная сополимеризация Φ (M_1) с винильными мономерами (M_2)
([АБН] = $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\Phi] = 0,01 - 0,12$ моль/л, $[M_2] = 0,3 - 3,1$ моль/г 70°)**

Полимер	Условия полимеризации *			Время, часы	Характеристики полимера **			
	M_1 мол. доли	M_2 мол. доли	растворитель		конверсия, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	m_1	m_2
							мол. доли	мол. доли
Гомополимер								
Φ	1,000	—	Бензол	9,5	69,7	1,6	1,000	—
Ст- Φ	0,091	0,909	»	8,0	38,1	3,5	0,143	0,857
»	0,047	0,953	»	8,0	39,3	8,2	0,083	0,917
»	0,024	0,976	»	9,5	33,0	9,9	0,045	0,955
»	0,012	0,988	»	14,3	33,4	3,8	0,028	0,972
»	0,012	0,988	»	1,0	5,1	—	0,029	0,971
»	0,012	0,988	»	3,0	12,2	—	0,028	0,972
»	0,012	0,988	»	7,0	28,3	4,8	0,028	0,972
»	0,012	0,988	»	21,0	42,1	5,2	0,026	0,974
»	0,012	0,988	»	30,0	48,4	4,1	0,023	0,977
ВН- Φ	0,015	0,985	»	11,0	57,2	2,7	0,009	0,991
»	0,044	0,956	»	14,0	57,5	2,8	0,021	0,979
ВАц- Φ	0,800	0,200	»	28,5	25,4	1,2	0,506	0,494
ВП- Φ	0,011	0,989	Нитрометан	3,0	48,2	5,3	0,021	0,979
»	0,11	0,989	Без растворителя	9,3	95,7	4,7	0,004	0,996
ВП- Φ (без инициатора, 150°)	0,11	0,989	То же	8,0	90,1	1,3	0,011	0,989
МК- Φ	0,018	0,987	Бензол	18,0	51,2	2,7	0,025	0,975
МЭЭ- Φ	0,024	0,976	Этанол	9,2	98,5	1,5	0,022	0,978
АН- Φ	0,023	0,977	ДМФ	3,5	60,0	1,6	0,039	0,961
»	0,015	0,985	»	5,0	77,0	1,7	0,020	0,980
МБ- Φ	0,038	0,962	Бензол	10,0	59,0	3,1	0,033	0,967
ВК- Φ	0,025	0,975	»	35,0	2,4	1,7	0,039	0,961

* M_1 и M_2 — мольная доля фотохрома и сополимера в исходной смеси соответственно.
** m_1 и m_2 — мольная доля фотохрома и сополимера в сополимере соответственно.

2-метокси-5-метакрилоилоксибензальдегидом (МБ), акрилонитрилом (АН) и монометакриловым эфиром этиленгликоля (МЭЭ). В качестве инициатора использовали 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (АБН). Результаты приведены в таблице.

Спиропиран получен по ранее описанной методике [5]; Ст, ВН, ВП, ВК, АН перед использованием очищали обычными методами; МЭЭ синтезирован по методу [6]; МБ получен следующим образом. К 0,52 г (3,44 ммоль) 2-метокси-5-гидроксибензальдегида, полученного по способу [7], в 10 мл 10% NaOH (25 ммоль) при комнатной температуре по каплям прибавляли 1,2 мл (12,5 ммоль) хлорангидрида метакриловой кислоты. После перемешивания в течение 20 мин. выпавший осадок отфильтровывали, промывали до нейтральной реакции раствором NaHCO_3 и водой, высушивали в вакууме над CaCl_2 . Выход 0,68 г (93%). Белые иглы с $T_{\text{пл}} = 98 - 98,5^\circ$ (из этанола).

Найдено %: С, Н: 65,31, 5,39 соответственно. Вычислено, %: С, Н: 65,45, 5,45 соответственно.

ИК-спектр: 1725 ($\text{C}=\text{O}$), 1695 ($\text{C}-\text{H}$) и 1645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ тор). Полученные полимеры после трех-четырехкратного переосаждения в смеси осадитель — растворитель (1:9 по объему) и двукратного промывания на фильтре высушивали в вакууме до постоянной массы. Осадителем для сополимеров, в которых сомономерами были Ст, ВН, ВАц, МБ, АН, служил метанол или этанол абсолютируванные, для ВК — петролейный эфир, для МК и МЭЭ — гексан и для ВП — этилacetат.

Состав полимеров рассчитывали по данным ИК-, УФ-спектроскопии и элементного анализа по известным методам. Расчет констант сополимеризации проводили для системы Ст- Φ по дифференциальному уравнению Майо — Льюиса графическим методом и способом Файнемана — Росса — для ВН- Φ . Сополимеризацию ВАц с Φ проводили до глубоких степеней превращения, поэтому r_1 и r_2 определяли по интегральному уравнению состава полимеров. Величина погрешностей в значениях констант сополимеризации оценивали по размеру области пересечения прямых, построенных в координатах Ст и ВАц с Φ , и по методу наименьших квадратов для

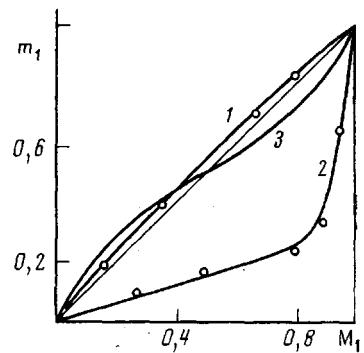
ВН — Ф. Значения Q и e для Φ определяли по уравнениям [8]

$$e_1 = e_2 \pm (\ln r_1 r_2)^{1/2} \quad \text{и} \quad Q_1 = \frac{Q_2}{r_2} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

\bar{M}_n измеряли по методу [9]. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord», ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20.

Все полученные по радикальной реакции сополимеры обладают фотохромными свойствами при комнатной температуре, что свидетельствует об устойчивости спиропирановой группировки к длительному воздействию температуры и радикалов АБН. Напротив, ионная сополимеризация приводит к полимерам, нечувствительным к УФ-свету. Зависимость выхода сополимера Ст — Φ от времени сополимеризации приведена в таблице. При совместной полимеризации ВАц и Φ обнаружено сильное замедление реакции при содержании в исходной смеси $VA \geq 0,5$ мол. доли. Образование сополимера не происходило за 40 час. полимеризации, если в исходной смеси было 0,98 мол. доли ВАц. Подобное поведение ВАц обнаружено ранее при сополимеризации со стиролом [10] и связано с сильным экранированием двойной связи антраценовым ядром. В серии опытов по сополимеризации ВК с Φ при различных составах мономерной смеси конверсия не превышала 5%, хотя гомополимеризация ВК в тех же условиях приводила к практически полному превращению мономера в гомополимер. В электронном спектре поглощения реакционной смеси ВК и Φ спустя 40 час. полимеризации появилась полоса поглощения с максимумом при 463 нм и плечом 483 нм. Исходная мономерная смесь в видимой области спектра поглощения не имела. Вероятно, в ходе реакции ВК с Φ происходит образование комплекса, который ингибирует сополимеризацию.

\bar{M}_n сополимеров со стиролом при одинаковом времени полимеризации заметно уменьшаются с увеличением содержания Φ в исходной смеси (таблица), что обусловлено реакцией обрыва и передачи цепи на фотохром. \bar{M}_n сополимеров зависит от способа получения. \bar{M}_n сополимеров ВП — Φ , полученных радикальной полимеризацией в растворе, блоке и термической полимеризацией в блоке соответственно уменьшается. Содержание Φ в сополимерах ВП — Φ , полученных в массе без инициатора или с инициатором, меньше соответственно в 5 и 2 раза, чем содержание Φ , вошедшего в полимер при радикальной сополимеризации в нитрометане (таблица). Перечисленные эффекты связаны с высокой вязкостью и местными перегревами реакционной массы при полимеризации в блоке. Из таблицы видно, что при сополимеризации Φ со Ст, ВП, МК, АН и ВК получены сополимеры, обогащенные фотохромом, а сополимеры ВН — Φ , МЭЭ — Φ и МБ обеднены. Значения констант сополимеризации Φ со Ст, ВН и ВАц, а также значения Q — e мономеров приведены ниже. Вычисленные значения Q_1 и e_1 для Φ равны 1,15 и —1,61 соответственно.



Кривые состава сополимеров с фотохромом M_1 : Ст (1), ВН (2), ВАц (3)

Мономер	Ст	ВН	ВАц
Q_2	1,00	1,25	0,90
e_2	-0,80	-0,38	-1,60
r_1	$0,85 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,06$
r_2	$0,73 \pm 0,08$	$5,50 \pm 0,94$	$0,48 \pm 0,08$
$r_1 r_2$	0,62	0,33	0,23

Найденные значения r_1 и r_2 предполагают, что независимо от состава исходной мономерной смеси образующийся сополимер Ст—Ф обогащен, а сополимер ВН—Ф обеднен фотохромом (рисунок, кривые 1 и 2 соответственно). Для системы ВАц—Ф $r_1=r_2$, кривая зависимости состава сополимера от состава исходной смеси имеет перегиб в точке, соответствующей эквимольной смеси мономеров (рисунок, кривая 3). По значениям относительных активностей в отношении к радикалу Ф мономеры располагаются в ряд ВН>ВАц>Ст>Ф. Произведения r_1r_2 уменьшаются в последовательности Ст>ВН>ВАц, показывая соответственно увеличение склонности к чередованию. Найденный порядок расположения мономеров находится в соответствие с литературными данными по значениям $Q-e$ для ВН и Ст и плохо согласуются со значениями $Q-e$ для ВАц. Возможно, это связано с недостатком самой схемы $Q-e$, которая плохо учитывает стерические факторы, влияющие на активность мономера. Данные по сополимеризации фотохрома с различными мономерами показывают, что объемная спиропирановая группа не оказывает заметных пространственных эффектов на винильную связь из-за значительного ее удаления. Поэтому активность Ф при сополимеризации определяется общей реакционностью Q и полярностью e фотохрома. Значение Q для спиропирана выше, чем у стирола, что указывает на меньшую резонансную стабилизацию фотохрома. Высокое отрицательное значение e фотохрома предполагает дополнительную подачу электронов с индолиновой части спиропирана на винильную связь.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. И. Станко и С. И. Бешенко за предоставление образцов 1-метакрилоилоксиметил-*o*-карборана и 9-винилантрацена.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Smets, Pure Appl. Chem., 30, 1, 1972.
2. P. H. Vandewijer, G. Smets, J. Polymer Sci., C 22, 231, 1968.
3. M. Kikuchi, T. Kakurai, T. Noguchi, Nippon Kagaku Kaishi, 8, 1323, 1972.
4. Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Е. Л. Зайцева, А. В. Мовшович, Высокомолек. соед., A16, 390, 1974.
5. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 452.
6. А. Н. Пудовик, Е. И. Кашеварова, Г. Л. Головенкин, Ж. органич. химии, 34, 3240, 1964.
7. D. V. Rao, R. Hamden, H. Ulrich. Пат. США 3652675; РЖХим, 1973, 1Н11ОП.
8. T. Alfrey, C. S. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
9. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
10. E. D. Bergmann, D. Katz, J. Chem. Soc., 1958, 3216.
11. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 605, 606, 610.