

УДК 541(64+14)

**ФОТОХРОМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНОВ  
В ПЛЕНКАХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ**

*Любимов А. В., Ермакова В. Д., Кефели Т. Я.,  
Шашкова В. Т., Черкашин М. И., Берлин А. А.*

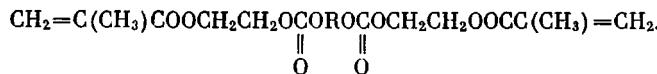
Проведено сравнительное изучение спектральных и фотохимических свойств, а также кинетических характеристик пленок сетчатых полимеров на основе олигокарбонатметакрилатов, содержащих индолиноспиропираны, ковалентносвязанные с макромолекулой, и полученных при полимеризации олигомеров с концевыми реакционноспособными группами в присутствии индолиноспиропирана, не содержащего полимеризационноспособных групп (матричные смеси). Кинетика темнового обесцвечивания фотохромных сополимеров в отличие от матричных смесей не подчиняется уравнению реакции первого порядка. Такое поведение связывается с наличием неэквивалентных позиций в сетках вследствие ее микронеоднородной надмолекулярной структуры, различающихся характером стерических препятствий для термического замыкания пиранового кольца. Низкие значения энергии активации темнового обесцвечивания индолиноспиропирана в пленках сополимеров подтверждают, что термические процессы зависят от релаксационных свойств сетчатого полимера. Показано, что эффективность фотоокрашивания пленок сетчатых фотохромных сополимеров не отличается от матричных смесей.

Развитие в последние годы работ по синтезу и изучению новых фотохромных материалов — полимеров, содержащих ковалентносвязанные с макромолекулой фотохромные группы, обусловлено возможностью управления характеристиками материала путем изменения структуры и ориентации полимера. В продолжении начатых исследований синтеза и свойств фотохромных сополимеров 1-( $\beta$ -метакрилоилоксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро-(индолин-2,2'[2H-1]-бензопирана) [1, 2] изучены фотохромные превращения пленок сетчатых полимеров на основе олигокарбонатметакрилатов с различной длиной и гибкостью олигомерного блока, содержащих индолиноспиропираны, ковалентносвязанные с олигомером. Для сравнения изучены пленки, полученные при полимеризации олигомеров с концевыми реакционноспособными группами в присутствии 1-( $\beta$ -изобутироилоксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро-(индолин-2,2'-(2H-1)-бензопирана) (матричные смеси).

Такая постановка задачи обусловлена, во-первых, отсутствием данных о фотохромном поведении химически связанных и диспергированных спиропиранов в сетчатых полимерах на основе олигокарбонатметакрилатов. Во-вторых, можно ожидать, что исследования фотохромизма спиропиранов в сетках может дать полезную информацию о структуре сетчатых полимеров.

Спиропираны 1-( $\beta$ -метакрилоилоксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро-(индолин-2,2'[2H-1]-бензопиран) ( $\Phi$ ), 1-( $\beta$ -изобутироилоксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро-(индолин-2,2'[2H-1]-бензопиран) ( $M$ ) получали как в работе [3].

В качестве сополимеров были использованы представители нового класса монокулярно-однородных полимеризационноспособных олигомеров с концевыми метакрилатными и карбонатными группами в олигомерном блоке общей формулы [4]:



Из числа соединений этого класса нами синтезированы и исследованы соединения с  $R=-(\text{CH}_2)_2-(\alpha,\omega\text{-бис-}(\text{метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси})\text{- этилен})$  (ОКМ-1) и с  $R=-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-(\alpha,\omega\text{-бис-}(\text{метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси})\text{- этилен-оксииэтилен})$  (ОКМ-2).

Полимеризацию проводили между двумя стеклами при  $55^\circ$  в течение 3 час., в качестве инициатора использовали дициклогексилпероксидикарбонат. Толщина пленок составляла  $100-130 \mu\text{m}$ . Электронные спектры поглощения снимали на приборе «Specord UV Vis». Облучение образцов проводили ртутной лампой ДРШ-1000 через интерференционный фильтр 333  $\text{nm}$  непосредственно в кюветной камере прибора. Образцы термостатировали посредством специального кюветодержателя. Интенсивность падающего света при 333  $\text{nm}$ , равную  $(0,6-1,0) \cdot 10^{-6} \text{ Энштейн}/\text{л}\cdot\text{сек}$ ,

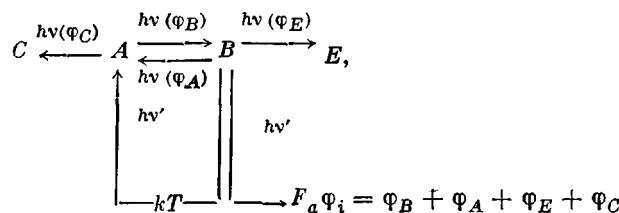
Таблица 1

**Фотохимические параметры реакций окрашивания и разложения  
пленок сетчатых полимеров и матричных смесей**

Опыт, №	Сомономер	Содержание фотохрома, %	$\lambda_{\max}$ окрашенной формы, $\text{nm}$	$\Phi_i$	$\Phi_B$	$\Phi_C$
1	ОКМ-1	0,17	587	0,88	0,3	0,37
2	ОКМ-2	0,15	587	0,76	0,21	0,30
3	ОКМ-1	0,17	578	0,84	0,20	0,27
4	ОКМ-2	0,17	578	0,68	0,14	0,20

измеряли с помощью 2,4-дитретбутилбензохинондиазида в растворе метанола. Содержание соединения  $\Phi$ , химически связанного с макромолекулой, определяли спектральным методом по полосе поглощения окрашенной формы ( $\lambda_{\max} \approx 580 \text{ nm}$ ) после экстракции пленок ацетоном в течение 48 час. Оптическая плотность  $D_{580}$  пленок сополимеров не изменялась после экстракции, а в матричных смесях уменьшалась в зависимости от исходной концентрации спиропирана в 5–8 раз за 48 час. Значение энергии активации реакции темнового обесцвечивания определяли по уравнению Аррениуса в интервале температур от 18 до  $56^\circ$ . Степень полимеризации олигомеров, определенная методом ИК-спектроскопии [5], составляла 80–85%.

При УФ-облучении пленок сополимеров  $\Phi$  с ОКМ-1 и ОКМ-2 и матричных смесей в видимой области появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная переходом бесцветной формы спиропирана в мероцианиновую. Положение  $\lambda_{\max}$  (табл. 1) полосы поглощения мероцианиновой формы не зависит от концентрации фотохрома в полимере. В матричных смесях наблюдается гипсохромное смещение по сравнению с сополимерами. Это показывает, что взаимодействие фотохромных соединений со средой в сополимерах и матричной смеси неодинаково. Квантовые выходы фотоокрашивания  $\Phi_B$ , фоторазложения  $\Phi_C$ , а также суммарный квантовый выход  $\Phi_i$  фотохимических реакций под действием УФ-света определяли по начальному участку по схеме



где  $k$  – константа Больцмана.

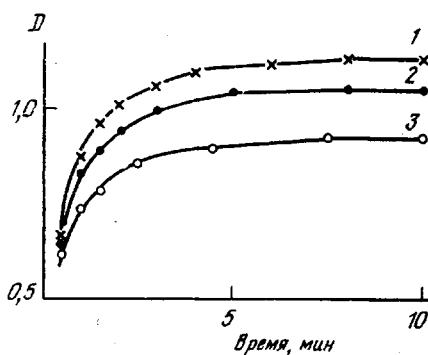


Рис. 1

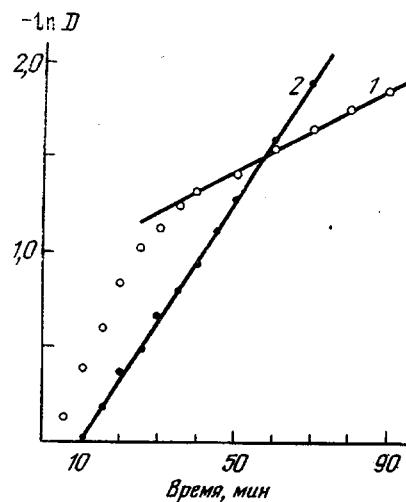


Рис. 2

Рис. 1. Уменьшение оптической плотности окрашенной формы после первого (1), второго (2) и третьего (3) циклов облучения сополимера OKM-1 со спиропираном

Рис. 2. Кинетические кривые реакции темнового обесцвечивания пленки сополимера OKM-1 с 1-(β-метакрилоилоксистил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]-бензопираном) (1) и пленки 1-(β-изобутироилоксистил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]-бензопирана), диспергированного в сетчатом полимере на основе OKM-1 (2)

Границные значения квантовых выходов, характеризующие быстрые процессы, развивающиеся в пленке, определены по уравнениям, приведенным в работах [2] и [6] (табл. 1).

В опытах 3 и 4 использовали матричные смеси. Ошибка в определении  $\Phi_s$ ,  $\Phi_b$ ,  $\Phi_c$  составила 20%. Величины  $\Phi_b$  не зависят от длины и гибкости олигомерного блока, а также от того, связан ли химически спиропиран с полимерной сеткой или диспергирован в ней. Квантовый выход побочной реакции разложения  $\Phi_c$  в пленках сетчатых полимеров и сополимеров незначительно отличается от  $\Phi_c$  для линейных сополимеров спиропиранов и значительно выше, чем  $\Phi_c$  для модельного спиропирана в растворе толуола (значение  $\Phi_c$  для соединения M в толуоле равно 0,009 [2]). Оптическая плотность окрашенной формы в фотостационарном состоянии пленок сетчатых полимеров уменьшается после каждого цикла облучения (рис. 1). Равенство значений квантовых выходов фотоокрашивания для спиропиранов, химически связанных с полимером и диспергированных в нем, свидетельствует о том, что на эффективность фотоокрашивания не влияет химическое связывание фотохрома с макромолекулой. В отличие от матричных смесей кинетические кривые реакций темнового обесцвечивания пленок сополимеров на начальном участке отклоняются от прямолинейной логарифмической зависимости, характерной для реакций первого порядка (рис. 2).

Предполагая, что при «больших» временах обесцвечивания происходит только одна реакция первого порядка, кинетические кривые начального участка разложили на две составляющие, каждая из которых удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка.

В этом случае изменение оптической плотности полосы  $\lambda_{\max}$  описывается уравнением

$$D = a \exp(-k_1 t) + b \exp(-k_2 t), \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — вклады в оптическую плотность спиропиранов, обесцвечивающихся с константами  $k_1$  и  $k_2$  соответственно.

Таблица 2

## Спектральные и кинетические свойства пленок сетчатых полимеров и матричных смесей

Опыт, №	Сомономер	Содержание $\Phi$ , %	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^4$	$E_1$	$E_2$
			сек <sup>-1</sup>		ккал/моль	
1	OKM-1	0,17	1,65	1,51	4,0	5,0
2		0,26	1,58	1,43	3,8	3,8
3		2,00	1,29	1,27	8,4	4,0
4	OKM-2	0,45	1,73	2,01	5,1	9,5
5		0,66	1,50	1,57	4,7	9,5
6		2,05	1,47	1,26	4,2	7,1
7 *	OKM-1	1,98	—	4,06	—	22,5
8.*	OKM-2	2,07	—	4,44	—	21,0

\* В опыте использовали матричные смеси.

Полученные значения констант скоростей быстрого  $k_1$  и медленного  $k_2$  обесцвечивания сополимеров отличаются на порядок (табл. 2). Величины  $k_1$  и  $k_2$  в сополимерах OKM-1 и OKM-2 мало зависят от структуры и длины олигомерного блока. Кинетика темнового обесцвечивания фотохрома в матричной смеси при временном разрешении более одной минуты подчиняется уравнению реакции первого порядка при концентрации фотохрома  $\leq 2\%$ , а константа скорости в 3–4 раза больше, чем медленная константа  $k_2$  для сополимеров.

Ранее методом импульсной спектроскопии было показано [7], что при возбуждении в пленках фотохромных сополимеров образуются стереоизомеры окрашенной формы, однако вследствие эффектов, связанных с химическим введением фотохрома в макромолекулу, и высокой вязкости полимерной пленки они обесцвечиваются с близкими скоростями и поэтому не могут быть причиной аномального кинетического поведения сополимеров.

Появление одного максимума полосы поглощения окрашенной формы (в области 580 нм), а также исчезновение спектра со скоростью, постоянной по всему контуру полосы, подтверждает, что отклонение кинетики реакции термического обесцвечивания от закона первого порядка не может быть вызвано присутствием различных стереоизомеров окрашенной формы. Наличие двух констант скоростей термического обесцвечивания в сополимерах связано с существованием неэквивалентных позиций в сетках и отражает ее структурную неоднородность. Известно [5, 8], что для трехмерных полимеров на основе олигоэфиракрилатов характерна микронеоднородная структура, но у полимеров, полученных из OKM-1 с жесткими олигомерными блоками, морфологическая картина проявляется в виде анизодиаметрических элементов, а на основе олигомеров OKM-2 с гибкой цепью образуются полимеры с глобулярной структурой.

Из приведенных данных видно, что влияние микронеоднородности сетки на реакции темнового обесцвечивания проявляется только при химическом связывании соединения  $\Phi$  с олигомером.

В случае сополимеров  $\Phi$  значение энергий активации  $E_a$  реакции термического обесцвечивания значительно ниже.

Величина  $E_a$  сегментальной подвижности олигомерных блоков, определенная в работе [9], имеет значения 6–8 ккал/моль. Близкие к этому значения  $E_a$  термического обесцвечивания соединения  $\Phi$  в сополимерах свидетельствуют о том, что обесцвечивание спиропирановых групп, химически связанных с пространственной сеткой, является реакцией контроли-

Таблица 3

Зависимость коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (1) от содержания спиропирана и температуры

Опыт, №	Сомономер	Содержание, $\Phi$ , %	$T, ^\circ\text{C}$	$a, \%$	$b, \%$	Опыт, №	Сомономер	Содержание, $\Phi$ , %	$T, ^\circ\text{C}$	$a, \%$	$b, \%$
1	ОКМ-1	0,17	22	11,2	88,8	4	ОКМ-2	0,15	22	27,5	72,5
			29	38,5	61,5				29	32,7	67,3
			36	59,0	41,0				36	47,4	52,6
2	ОКМ-1	0,26	21	21,5	78,5	5	ОКМ-2	1,80	18	19,0	81,0
			33	50,8	49,2				38	47,0	53,0
			43	72,0	28,0				52	60,4	39,6
3	ОКМ-1	2,04	30	47,4	52,6	6	ОКМ-2	2,05	23	45,0	55,0
			36	62,5	37,5				35	56,4	43,6
			40	71,0	29,0				48	67,2	32,8

руемой релаксационными процессами в олигомерных блоках сетчатых полимеров.

Поскольку суммарная скорость процесса определяется наиболее медленной реакцией, то в случае термического обесцвечивания химически связанного соединения  $\Phi$  релаксация сетчатой макромолекулы является более медленной, чем изомеризация и замыкание пиранового кольца.

Согласно существующим ныне представлениям о механизме сеткообразования [8] и микронеоднородной структуре сетки, фотохромные звенья могут находиться в фрагментах, которые отличаются плотностью упаковки. Photoхромные звенья будут наиболее подвижны в областях разрыхления (межглобулярное пространство), которые характеризуются более высокой константой скорости термического обесцвечивания. Увеличение содержания фотохрома при сополимеризации с олигоэфириакрилатами, так же как и введение модифицирующих добавок приводит к увеличению структурной микронеоднородности сетки и доли быстрой константы (табл. 3). Другая часть фотохромных звеньев, располагаясь в местах с более упорядоченной структурой (сетчатые трехмерные агрегаты), характеризуется более низкой константой скорости реакции термического обесцвечивания  $k_2$ .

Увеличение содержания спиропирана в сетках сополимера ОКМ-1 с фотохромом по-разному влияет на процессы быстрого и медленного темнового обесцвечивания.

Значение  $E_a$  темнового обесцвечивания с быстрой константой  $E_1$  сополимеров  $\Phi$  с ОКМ-1 возрастает с увеличением содержания соединения  $\Phi$ , а с медленной константой  $E_2$  меняется незначительно. Увеличение  $E_1$  с ростом содержания соединения  $\Phi$  связано, по-видимому, с взаимодействием молекул спиропирана между собой, находящихся в межглобулярных областях. Подобное взаимодействие окрашенной и бесцветной форм, приводящее к образованию комплексов с переносом заряда или ассоциатов, наблюдалось ранее [11] для гомополимера индолиноспиропирана и линейных сополимеров с высоким содержанием спиропирана. Это взаимодействие значительно менее ярко выражено для фотохромов, находящихся в местах с более упорядоченной структурой (образования глобулярного типа). Поэтому значение  $E_2$  с ростом содержания спиропирана меняется незначительно. С увеличением длины и гибкости олигомерного блока (сополимеры с ОКМ-2) величины  $E_1$  и  $E_2$  практически не зависят от содержания фотохрома в полимерных сетках в пределах изученных концентраций.

Значение  $E_a$  термического обесцвечивания отверженных матричных смесей значительно выше, чем для сополимеров и равно таковой для растворов спиропирана [2].

По-видимому, при полимеризации олигомеров с концевыми реакционноспособными группами в присутствии соединения  $\Phi$ , не содержащего полимеризационноспособных групп, последний в процессе сеткообразования мигрирует в места наибольшего разрыхления — межглобуллярное пространство.

Реакция термического обесцвечивания фотохромов, находящихся в эквивалентных позициях, является реакцией первого порядка. В этом случае кинетика реакций темнового обесцвечивания контролируется процессами изомеризации и замыкания пиранового кольца и величина  $E_a$  не зависит от структуры и подвижности полимерной матрицы.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что вследствие влияния морфологии сетчатого полимера на кинетику темнового обесцвечивания бензопиранов, химически связанных с полимерной цепью, последние можно использовать в качестве индикаторов микронаоднородности трехмерных полимеров.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
1 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2489.
2. В. Д. Арсенов, А. А. Паршукин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Высокомолек. соед., А19, 47, 1977.
3. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 452.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. М. Стронгин, Н. Л. Маршавина, Ю. М. Альтшулер, Б. И. Коломазов, А. В. Ефимов, А. А. Бодрова, А. Г. Ефимов, Авт. свид. 215497, 1966; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
5. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Л. М. Крылова, Н. Г. Тараксина, Высокомолек. соед., А18, 432, 1976.
6. Н. С. Карадаш, В. А. Кронгауз, Е. Л. Зайцева, А. В. Мовшович, Высокомолек. соед., А16, 390, 1974.
7. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, Г. М. Чернов, В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2492.
8. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Н. Г. Тараксина, Л. М. Крылова, Высокомолек. соед., А18, 2542, 1976.
9. А. А. Берлин, С. М. Киреева, Ю. М. Сивергин, Деп. ВИНТИ № 1650-47, 1962.
10. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 531, 1976.
11. А. Д. Гришина, Г. М. Чернов, В. Д. Ермакова, Высокомолек. соед., А18, 2192, 1976.

#### PHOTOCROME TRANSFORMATIONS OF INDOLINOSPIROPYRANES IN THE FILMS OF CROSSLINKED POLYMERS BASED ON OLIGOCARBONATE METHACRYLATES

Lubimov A. V., Ermakova V. D., Kefeli T. Ya.,  
Shashkova V. T., Cherkashin M. I., Berlin A. A.

#### Summary

A comparative study of spectral and photochemical properties is carried out, as well as of the kinetic characteristics of the films of crosslinked polymers based on oligocarbonate methacrylates containing indolinospipyranes, which are covalently linked with a macromolecule and are obtained by the polymerization of oligomers with

the terminal reactive groups in the presence of indolinospiropyrane noncontaining polymerizable groups (the matrix mixtures). The kinetics of the discoloration in darkness of photochrome copolymers in distinct from the matrix mixtures does not submit to the equation of the first order reaction. Such a behavior is related to the presence of non-equivalent positions in crosslinks due to its micrononuniform supermolecular structure. These differ in the character of steric obstacles for the thermal closure of pyranic ring. Low values of the activation energy of the discoloration in darkness of indolinospiropyrane in the copolymer films prove that thermal processes depend on relaxation properties of crosslinked polymer. It is shown that the photocoloration efficiency of crosslinked photochrome copolymer films does not differ from the matrix mixtures.

---