

9. Емелин Е. А., Соколов Л. Б., Гитис С. С. В кн.: Синтез, анализ и структура органических соединений. Тула, 1976, вып. 7, с. 56.  
 10. Кальниш К. К., Федорова Е. Ф., Новожилова И. В., Беленъкий Б. Г., Котон М. Н. Докл. АН СССР, 1970, № 2, с. 364.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
3.IV.1985

УДК 541(14+64)

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОХРОМИЗМА ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНОВ, ВКЛЮЧЕННЫХ В ОСНОВНУЮ ЦЕПЬ ПОЛИЭФИРОВ

Арсенов В. Д., Мальцев С. Д.

Введение фотохромных индолиноспиропиранов в основную цепь полиэфиров приводит к замедлению термической реакции окрашенной формы, возникающей при УФ-облучении полимерных пленок [1]. Замедление реакции связано с дальнейшим ограничением подвижности молекул спиропирана по сравнению с молекулами, ковалентно-связанными в боковой цепи полимера. Повышенная термическая стабильность окрашенной формы наблюдается как в высокоэластическом состоянии полимера, где фотохромные свойства спиропиранов приближаются к таковым в растворе, так и в стеклообразном состоянии. В последнем случае термическая реакция определяется релаксационными свойствами полимера и протекает со скоростью, зависящей от строения полимера, размера фотохромной молекулы и от предварительной обработки полизэфирной пленки посредством отжига, ориентирования, фотооблучения выше  $T_c$  полимера и последующего замораживания до температуры ниже  $T_c$  [2-4].

В настоящей работе исследована возможность дальнейшей термической стабилизации окрашенной формы индолиноспиропирановых полизэфиров, а также рассмотрена реакция фотоокрашивания полизэфирных пленок, количественные данные для которой отсутствуют в литературе.

Исследовали пленки полизэфиров на основе дифенилолпропана, дихлорангидрида пимелиновой или адипиновой кислот и бисспиропирана (Ia, б) или моноспиропирана (IIa, б), полученные по методу межфазной поликонденсации [5, 6] в присутствии катализатора метилтрифенилfosfonийбромида (табл. 1). Пленки полизэфиров Ia, б и IIa, б сравнивали с модельными твердыми растворами бисспиропирана (Iв) или моноспиропирана (IIв) приведенной ниже формулы в полизэфирах на основе дифенилолпропана и дихлорангидрида пимелиновой (ПКД) или адипиновой кислоты (АКД). Изучены также растворы полизэфиров Ia и IIa в сопоставлении с растворами спиропиранов Iв и IIв в бензоле и метаноле при концентрации спиропирана (1-5) ·  $10^{-5}$  моль/л.

Таблица 1  
Характеристики полимеров

Полимер	Содержание фотохрома, мол. %	$T_c$ °	[n] *, дл/г
Ia	3,8	55 [5]	0,36
Iб	3,7	75-80 [5]	-
IIa	3,8	39	0,285
IIб	2,2	-	0,20
ПКД	-	60 [6]	0,45
АКД	-	85 [6]	0,30

\* При 25° в 1,1,2,2-тетрахлорэтане.

Таблица 2

**Фотохромные параметры пленок полиэфиров и модельных полимерных систем**

Образец	$\lambda_{\text{макс}}^*$ , нм	$k_3 \cdot 10^6$ , с <sup>-1</sup>	$D_3^{20}$ , %	$D_3^{70}$ , %	$\varphi_B^{20}$	$\varphi_B^{70}$
Ia	568	2,0	78	91	0,025	0,3
Ib + ПКД	577	2,4	33	77	0,15	0,4
Iб **	567	1,3	76	92	0,02	0,25
Iв + АКД **	574	2,7	24	80	0,15	0,5
IIa	559	6,8	49	70	0,2	0,3
IIb + ПКД	563	6,6	22	51	0,5	0,7
IIб **	556	3,2	66	78	0,1	0,3
IIв + АКД **	560	5,1	14	38	0,4	0,7
III + ПКД	559	2,8	46	83	—	—

\* После обесцвечивания в течение 60 сут.

\*\* Облучение при 90°.

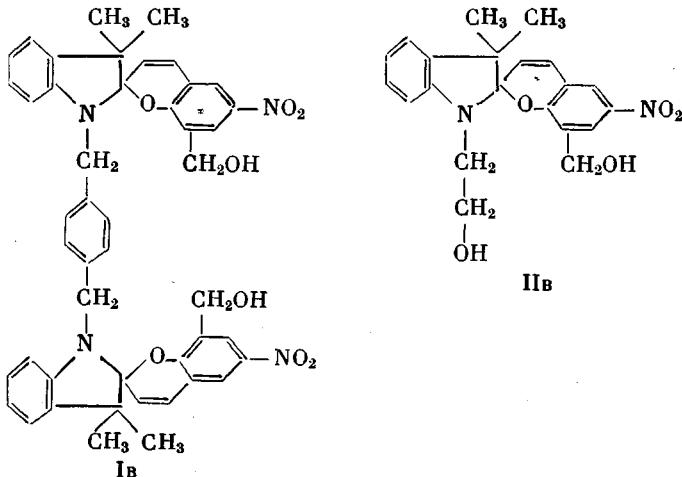
Таблица 3

**Влияние длительности УФ-облучения  $t$  на кинетику термической реакции при комнатной температуре**

Образец	$t$ , мин (20°)	$D_1$ , %	$D_2$ , %	$D_3$ , %	$t$ , мин (70°)	$D_2$ , %	$D_3$ , %
Ia	0,25	54	16	30	0,25	14	86
	21	—	32	68	2	9	91
	255	—	22	78	5	8	92
Iб *	0,5	43	16	41	0,1	10	90
	30	—	35	67	1,5	9	91
	276	—	24	76	3,5	8	92

\* Облучение при 90°. Для полиэфира Ia  $k_1=4,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_2=3,6 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, для полиэфира Iб  $k_1=3,0 \cdot 10^{-4}$  и  $k_2=3,2 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>.

Бисспиропиран Iв (т. пл. 163–164°) получали по методу [5]. Моноспиропиран IIв синтезировали путем кипчания эквимольных количеств 5-нитро-3-оксиметилсалцилолового альдегида и 1-(β-оксизтил)-3,3-диметил-2-метилениндолина в МЭК. После очистки на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (бензол : ацетон=2:1) выход составлял 71%, т. пл. 88–90°.



Изучали также 7%-ный твердый раствор в матрице ПКД гомополимера 1'-(β-метакрилоилоксиэтил)-3',3'-диметил-6-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолина] (III) с  $M_n=1600$ , полученного по методу [7].

Полимерные пленки толщиной 3–20 мкм готовили из раствора в бензole с последующим высыпыванием на воздухе в течение 10 сут. Фотоиндуцированные спек-

тры поглощения, кинетику фотоокрашивания пленок и растворов, кинетику обесцвечивания последних измеряли на приборах «Specord UV-Vis» и «VSU-2P» с дополнительным монохроматором ДМР-4. Кинетику обесцвечивания пленок регистрировали до уровня 30–90% конверсии на приборе СФ-16 при комнатной температуре. УФ-облучение проводили в термостатируемом держателе лампой ДРШ-500 с комбинацией светофильтров БС-7 и УФС-6. Интенсивность света с  $\lambda=365$  нм, измеренная термоэлементом РТН-30, составляла 1 мВт/см<sup>2</sup>. Облученные при повышенной температуре пленки охлаждали до 15–20° в течение 5–10 с. Ошибка в величине константы термической реакции в растворе составляла не более 5, в пленке – 30%, в измерении вклада медленной составляющей реакции – 5% и в измерении квантового выхода – 25%.

Кинетические кривые термического обесцвечивания при комнатной температуре пленок полиэфиров Ia, б и IIa, б и их модельных твердых растворов Ib+ПКД, Ib+АКД, IIb+ПКД, IIb+АКД соответственно, а также пленки III+ПКД, облученных ниже и выше  $T_c$  полимера, характеризуются наличием быстрого и медленного участков. Медленный участок описывается кинетикой первого порядка с константой скорости  $k_3$  и вкладом в процесс обесцвечивания, равным  $D_3$ . Найдено, что константа  $k_3$  не зависит от температуры, при которой проводили облучение образца. Значение  $k_3$  и  $D_3$  приведены в табл. 2, в которой верхний индекс у  $D_3$  и  $\varphi_b$  обозначает температуру образца при УФ-облучении.

Найденная величина  $k_3$  является минимальной, а величина  $D_3$  – максимальной из известных значений для долгоживущего состояния полиэфиров, равных по данным работ [2–4]  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  с<sup>-1</sup> и 30–70% соответственно. Предельная стабилизация фотоиндуцированной окрашенной формы в пленках полиэфиров достигается выбором оптимальной продолжительности облучения. В табл. 2 приведенные значения  $k_3$  и  $D_3$  получены при продолжительности засветки образца, позволяющей достигать фотостационарного значения оптической плотности. Зависимость величины  $D_3$  от продолжительности облучения представлена в табл. 3. Как видно, долгоживущее состояние накапливается при облучении. Одновременно происходит уменьшение вклада состояний с константами  $k_1$  и  $k_2$  быстрого участка кинетической кривой. Известно [1], что быстрый участок можно представить в виде суммы параллельных реакций первого порядка, а всю кинетику обесцвечивания описать уравнением

$$D = \sum_{i=3} D_i \exp(-k_i t),$$

где  $D_i$  – вклад составляющей обесцвечивания с константой  $k_i$ . Значения  $k_1$  и  $k_2$  для полиэфиров Ia и Ib даны в табл. 3.

Долгоживущее состояние с константой  $k_3$ , которое накапливается при фотооблучении или в процессе термической реакции вследствие исчезновения быстрых состояний, характеризуется гипсохромно сдвинутым спектром поглощения (табл. 4). Аналогичный спектральный сдвиг для более быстрого состояния, по-видимому, состояния с константой  $k_2$ , наблюдался ранее [4]. Найденная кинетическая зависимость от продолжитель-

Таблица 4  
Сдвиг фотоиндуцированного спектра поглощения полимеров в процессе фото- и термической реакции

Образец	Продолжительность облучения, мин (20°)	$\lambda_{\max}$ , нм	Продолжительность термической реакции *	$\lambda_{\max}$ , нм
Ia	0,1	581	20 с	571
	56	572	50 сут	568
Ib + АКД	0,1	583	18 с	579
	53	579	65 сут	574

\* Облучение при 70–90° до достижения фотостационарной оптической плотности.

ности облучения согласуется с литературными данными [8], полученными при изучении твердых растворов индолиноспиропиранов в ПС.

Возникновению долгоживущего состояния с константой  $k_3$  способствуют те же факторы, что и приведенные для состояния с  $k=10^{-5}-10^{-7} \text{ с}^{-1}$  [2–4]. Такими факторами, согласно табл. 2, являются следующие: ковалентное связывание фотохромной молекулы в макроцепи, что следует из сравнения поведения полизифиров с их модельными полимерными системами; введение в полимер объемных фотохромов типа бисспиропирановых молекул Iв или тетрамера спиропирана III по сравнению с моноспиропирановыми молекулами типа Iв; использование в качестве макроцепей более жестких макромолекул на основе адипиновой кислоты (полизифы Iб, IIб, полимерные смеси АКД) по сравнению с полимерами пимелиновой кислоты (Iа, IIа, смеси ПКД); возникновению долгоживущего состояния способствует УФ-облучение выше  $T_c$  полимера.

Влияние размера спиропирана и того обстоятельства, что он присоединен к макроцепи, подтверждается также данными о термической реакции в растворе при 21°, которая протекает как для полизифиров, так и для модельных спиропиранов по первому порядку. Фотоиндуцированная форма полизифиров Iа и IIа в бензольном растворе с  $\lambda_{\max}=600, 570$  (плечо) нм и константой скорости  $k$ , равной соответственно  $1,7 \cdot 10^{-2}$  и  $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , обесцвечивается медленнее фотоформы их модельных спиропиранов Iв ( $\lambda_{\max}=600, 570$  (плечо) нм,  $k=3,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) и IIв ( $\lambda_{\max}=590, 560$  (плечо) нм,  $k=5,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ). В метаноле для Iв и IIв  $\lambda_{\max}$  равен 550 и 540 нм, а  $k=8,4 \cdot 10^{-3}$  и  $0,41 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . В растворе такое влияние связано с возрастанием стерических препятствий изомеризации фотохрома.

Влияние ковалентного присоединения фотохрома к макроцепи, размера фотохромной молекулы, жесткости полимерной цепи и температуры облучения проявляется и в значении квантового выхода фотоокрашивания полимерных пленок  $\Phi_B$  (табл. 2), определенного по методу [9]. При этом между параметрами термической реакции и квантовым выходом фотопреакции наблюдается корреляция, заключающаяся в том, что с ограничением подвижности фотохрома эффективность термической и фотохимической реакции заметно падает.

Зависимость свойств полимерных пленок от подвижности макромолекул, а следовательно, и фотохрома, иллюстрируется их поведением выше и ниже  $T_c$  полимера (табл. 2). При температуре выше  $T_c$ , когда реализуется сегментальная подвижность полимера, эффективность фотоокрашивания является высокой, и УФ-облучение приводит к максимальной перестройке структуры полизифира. Перестройка осуществляется вследствие перехода бесцветной спиропирановой формы фотохрома в термодинамически менее выгодную, но более копланарную окрашенную мероцианиновую форму. Образовавшаяся новая неравновесная структура полизифира (после ее перевода в состояние стекла) имеет меньший, чем в высокоеэластическом состоянии, свободный объем, недостаточный для осуществления термической реакции. Термический переход в такой структуре происходит в результате релаксации макромолекул.

Величина вынужденной при УФ-облучении сегментальной перестройки полизифира определяется вкладом составляющей  $D_3$  в термическую реакцию, а эффективность перестройки — квантовым выходом фотоокрашивания  $\Phi_B$ . Величина  $k_3$  характеризует скорость релаксации сегментов полизифира и отражает индивидуальные свойства полимерных и фотохромных молекул.

Параметры составляющей быстрого участка обесцвечивания, наблюдающегося также в термической реакции после облучения выше  $T_c$  (табл. 3), отражают, по-видимому, характеристики перестроенных на уровне меньшего, чем сегмент, участков макромолекулы.

Как видно из табл. 2, ниже  $T_c$  эффективность фотопреакции из-за ограничения подвижности макромолекул является низкой, но воздействие УФ-

света также приводит к размораживанию сегментов и перестройке полимера. Перестройка осуществляется в результате преобразования избытка световой энергии, поглощенной фотохромом, в тепло, которое рассеивается в полимерное микроокружение спиропирана.

Расположение фотохромных молекул в различном микроокружении, реализующемся вследствие перестройки макроцепей, приводит к сдвигу максимума фотоиндуцированного поглощения в процессе фото- и термической реакции (табл. 4). Подобный гипсохромный сдвиг полосы поглощения, обусловленный изменением свободного объема полимера, наблюдался для ионоидных красителей в матрице ПВА при переводе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние [10].

Проведенные исследования показывают, что образование долгоживущего состояния в полиэфирах, отличающихся относительно невысокой  $T_c$ , связано с реализацией сегментальной подвижности полимера в процессе УФ-облучения и замораживанием таковой после прекращения воздействия света. Непосредственное участие в сегментальном движении объемного спиропирана способствует возникновению долгоживущего состояния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Smets G. Advances Polymer Sci., 1983, v. 50, p. 17.
2. Smets G., Evans G. Pure Appl. Chem. Macromolec. Chem., 1973, v. 8, p. 357.
3. Smets G., Thoen J., Aerts A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, v. 51, p. 119.
4. Smets G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 10, p. 2223.
5. Smets G., Evans G. Pat. 2342273 (BDR).—Printed in Chem. Abstrs., 1974, v. 80, 151220.
6. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 302.
7. Арсенов В. Д., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 12, с. 2489.
8. Арсенов В. Д., Черкашин М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 6, с. 1268.
9. Арсенов В. Д., Паршуткин А. А., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 47.
10. Feller K-H., Fassler D. In: 12th Europ. Conf. Macromolec. Phys. «Molec. Mobiliti Polymer Systems». Leipzig: Oberlungwitz, 1981, p. 208.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов  
и красителей

Поступила в редакцию  
8.IV.1985

УДК 541.64:547.538.141

#### О ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФОРМЫ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСИЛОКСАНА

Шушунова Н. Ю., Хватова Н. Л., Емельянов Д. Н.,  
Семчиков Ю. Д.

Известно [1–4], что усиление отверженных компаундов на основе полисилоксанов достигается путем образования в них дисперсий полимеров в результате полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров, преимущественно стирола. Максимальный эффект усиления полисилоксанов наблюдали при анизотропной стержнеподобной форме частиц наполнителя. Однако влияние условий полимеризации на особенности формообразования частиц полимерных дисперсий не выявлено.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению условий синтеза полимерных дисперсий, приводящего к образованию анизотропных стержнеподобных частиц и влиянию формы последних на реологию конечной композиции.