

УДК 541.64:535.31

ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ КРАСИТЕЛЕМ. ОПТИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 1994 г. А. В. Ткачев*, Д. Н. Киселев*, В. А. Тверской*, Э. И. Соборовер**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 30.11.93 г.

Синтезированы сополимеры MMA, *n*-бутил-, *трет*-бутил- и *n*-децилметакрилатов со стиролсульфонатом и метакрилатом бриллиантового зеленого. Установлено влияние алкильного заместителя и состава сополимера на оптические спектры поглощения. В присутствии амиака пленки сополимеров с иммобилизованным красителем обратимо обесцвечиваются. Рассчитаны коэффициенты диффузии амиака для сополимеров различного состава. В отличие от сополимеров спектры поглощения композиционных пленок, образованных путем механического смешения полиалкилметакрилата с оксалатом бриллиантового зеленого, изменяются во времени при облучении УФ- и видимым светом, в них не происходит полного восстановления окраски при десорбции амиака. Эти различия связаны с агрегацией красителя в композиционных пленках и выделением его в отдельную фазу.

Интерес к исследованию полимеров с химически связанными фрагментами красителей вызван их нелинейными оптическими свойствами [1], а также возможностью применения в качестве красителей для бумаги, кожи и дерева [2, 3] при создании термореактивных материалов для регистрации информации [4], pH-индикаторов и первичных датчиков оптико-химических сенсоров [5 - 8]. В этих работах отмечаются лучшие оптические и механические свойства полимеров с химически связанным красителем по сравнению с механическими смесями полимеров с красителем.

Существуют различные способы иммобилизации красителя в структуре макромолекулы [9]. Создание ковалентной связи между макромолекулой и красителем не всегда легко осуществимо и требует введения реакционноспособных групп в оба реагента. При иммобилизации красителя за счет специфической сольватации, водородных связей, гидрофобных взаимодействий образующиеся связи неустойчивы, и такого типа системы по свойствам больше напоминают простые смеси полимера с красителем. В сополимерах, содержащих ионные солевые группы, краситель может быть иммобилизован реакцией ионного обмена [10]. В такого типа полимерах краситель является противоионом и оказывается связанным с полимерной цепью за счет ионных связей и гидрофобных взаимодействий.

В настоящей работе описан синтез и изучены оптические и сорбционные свойства полиалкилметакрилатов, содержащих в своей структуре звенья стиролсульфо- или метакриловой кислот,

нейтрализованные катионами трифенилметанового красителя – бриллиантового зеленого (БЗ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры синтезировали обменной реакцией сополимеров MMA, *n*-бутил-, *трет*-бутил- и *n*-децилметакрилатов со стиролсульфонатом натрия или метакрилатом калия с оксалатом БЗ. Для этого к раствору сополимера стиролсульфоната натрия в ДМСО, а метакрилата калия – в метаноле при 50°C при интенсивном перемешивании добавляли оксалат БЗ (избыток 10 мол. % по отношению к ионным группам полимера). По окончании реакции раствор отфильтровывали от выпавшего осадка оксалата натрия (калия), а сополимеры с иммобилизованным красителем осаждали водой, ацетоном или их смесью в зависимости от состава сополимера. Во всех случаях достигали практически полного замещения противоиона.

Сополимеризацию алкилметакрилатов со стиролсульфонатом натрия проводили в ДМФА при 60°C и суммарной концентрации мономеров 0.52 моль/л, а с метакрилатом калия – в метаноле при 70°C при суммарной концентрации мономеров 1 моль/л. Полимеризацию метакрилата БЗ проводили в ДМФА при 60°C. Во всех случаях применяли инициатор ДАК. *Трет*-бутилметакрилат синтезировали из метакрилоилхлорида и *трет*-бутиanolа. Для этого к раствору *трет*-бутиanolа в смеси бензола с пиридином при 5°C при интенсивном перемешивании прикалывали метакрилоилхлорид, после чего реакцию вели при

комнатной температуре в течение 12 ч. Выделившийся осадок солянокислого пиридина отделяли на фильтре, раствор промывали водой, раствором едкого натра и снова водой до нейтральной реакции, после чего перегоняли при 66°C (57 мм рт. ст.). Метакрилоилхлорид получали из смеси метакриловой кислоты с бензоилхлоридом аналогично работе [11], отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 96 - 98^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.058$. Состав сополимеров на всех стадиях синтеза и их очистки контролировали элементным анализом, а также путем ИК- и электронной спектроскопии. ИК-спектры снимали в таблетках с КBr, на стеклах КBr и на германиевых пластинах на спектрофотометре UR-20. Оптические спектры пленок и растворов снимали на фотоколориметре КФК-3. Толщину пленок сополимеров измеряли с помощью профилометра "Talystep". Адсорбцию амиака исследовали на пленках полимеров, отлитых на кварцевые пластины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ближней УФ- и видимой областях спектра катионы БЗ имеют две интенсивные полосы поглощения, относящиеся к двум резонансным структурам с максимумами в области 430 (λ_1) и 630 нм (λ_2) [12]. Для обоих растворов сополимеров (со стиролсульфонатом и метакрилатом) положение максимумов этих полос практически одинаково, не зависит от состава сополимеров и совпадает с их положением в низкомолекулярных

красителях с различной силой противоионами от оксалата до стиролсульфоната и в гомополимере метакрилата БЗ. Напротив, состав сополимеров оказывает существенное влияние на относительное содержание этих резонансных структур, о чем можно судить по отношению оптических плотностей D_2/D_1 максимумов этих полос (табл. 1). Видно, что как в растворах, так и в пленках с увеличением содержания звеньев алкилметакрилата в сополимерах, т.е. с возрастанием гидрофобного окружения катиона красителя, величина D_2/D_1 уменьшается.

Аналогичный эффект наблюдается при уменьшении полярности растворителя в ряду метанол > изопропанол ~ ацетон. В пленках сополимеров роль растворителя БЗ выполняет сама макромолекула. В этом случае по сравнению с растворами наблюдается отрицательный сольватохромный эффект [13] за счет гидрофобного окружения катиона красителя, что приводит не только к уменьшению величин D_2/D_1 , но и батохромному смещению λ_2 на 7 - 17 нм.

Известно, что при взаимодействии с амиаком трифенилметановые красители обратимо обесцвечиваются вследствие образования псевдолейкооснования. Это позволяет использовать их в качестве индикаторных элементов на присутствие амиака [7]. Аналогичное обратимое обесцвечивание наблюдается и при взаимодействии с амиаком обоих типов сополимеров. Следует отметить, что обесцвечивание пленок сополимеров,

Таблица 1. Спектральные характеристики растворов и пленок сополимеров, содержащих БЗ

| Образец, № | Сополимер | | | D_2/D_1 | | |
|------------|--|--|-----------------|--------------|---------|--------|
| | алкильный замести- тель в метакрилате | содержание звеньев алкилметакрилата, мол. % | противоион | растворитель | раствор | пленки |
| 1 | Метил- | 52 | Метакрилат | Метанол | 5.06 | 2.86 |
| 2 | н-Бутил- | 46 | » | » | 5.28 | 1.35 |
| 3 | » | 74 | » | » | 4.55 | - |
| 4 | » | 96 | » | » | 4.25 | - |
| 5 | » | 96 | » | Изопропанол | 4.02 | - |
| 6 | » | 96 | » | Ацетон | 4.01 | - |
| 7 | Метил- | 50 | Стиролсульфонат | - | - | 2.72 |
| 8 | » | 88 | » | - | - | 2.92 |
| 9 | н-Бутил- | 36 | » | Метанол | 5.21 | 2.23 |
| 10 | » | 92 | » | » | 5.03 | 3.24 |
| 11 | трет-Бутил- | 90 | » | - | - | 3.98 |
| 12 | н-Децил- | 27 | » | Метанол | 5.12 | 2.74 |
| 13 | » | 72 | » | » | 4.92 | 2.73 |

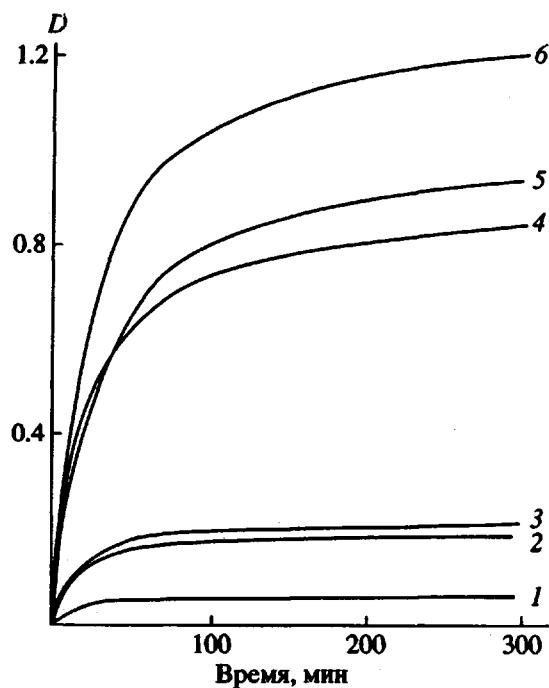


Рис. 1. Кинетика десорбции амиака из пленок сополимеров стиролсульфоната БЗ с ММА (1, 4), *n*-бутил- (2, 5) и *n*-декилметакрилатом (3, 6). Содержание звеньев стиролсульфоната 50 (1), 64 (2), 73 (3), 12 (4), 8 (5) и 27 моль. % (6).

имеющих первоначальную окраску от светло- до темно-зеленой, наступает практически мгновенно при помещении их над водным раствором, содержащим 25% амиака.

Как видно из рис. 1, скорость восстановления окраски сополимеров при удалении амиака

Таблица 2. Диффузионные характеристики сополимеров стиролсульфоната БЗ с алкилметакрилатами

| № образц. | Алкильный заместитель в метакрилате | Содержание звеньев метакрилата, моль. % | Толщина пленки, мкм | K , см ² /с |
|-----------|-------------------------------------|---|---------------------|--------------------------|
| 1 | Метил- | 50 | 0.15 | 1.68×10^{-15} |
| 2 | » | 88 | 0.35 | 5.20×10^{-14} |
| 3 | <i>n</i> -Бутил- | 36 | 0.20 | 2.52×10^{-14} |
| 4 | » | 92 | 0.45 | 3.08×10^{-13} |
| 5 | <i>tert</i> -Бутил- | 90 | 0.80 | 3.12×10^{-12} |
| 6* | » | 90 | 4.00 | 8.0×10^{-11} |
| 7 | <i>n</i> -Децил- | 27 | 0.28 | 1.24×10^{-14} |
| 8 | » | 73 | 0.45 | 2.48×10^{-13} |

* Противоион Na^+ замещен на БЗ лишь в 80% звеньев стиролсульфоната.

возрастает с увеличением содержания в них звеньев алкилметакрилата и увеличением длины цепи алкильной группы. При расчете коэффициента диффузии K амиака использовали приближенное уравнение, связывающее коэффициент диффузии с кинетикой сорбции (десорбции) в свободной пленке, [14]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Kt}{\delta^2} \right)^{0.5},$$

где M_t и M_∞ – количество сорбированного (десорбированного) вещества к моменту времени t и в стационарных условиях, δ – толщина образца. Учитывая, что для пленки на непроницаемой поверхности (стекло) диффузия пенетранта идет лишь со свободной поверхности, это уравнение можно переписать

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Kt}{l^2} \right)^{0.5}$$

(l – толщина пленки на подложке). Количество десорбированного из образца амиака пропорционально увеличению оптической плотности

$$M_t = k \Delta D,$$

где k – коэффициент пропорциональности, учитывающий коэффициент экстинкции красителя, толщину образца и эквивалентность взаимодействия амиака с красителем. Тогда уравнение кинетики сорбции может быть преобразовано

$$\frac{\Delta D_t}{D_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Kt}{l^2} \right)^{0.5}.$$

Здесь D_0 – оптическая плотность образца после полного удаления амиака. Графическим решением этого уравнения с использованием данных по кинетике десорбции (рис. 1) найдены коэффициенты диффузии амиака (табл. 2). Хорошо прослеживается влияние природы алкильного заместителя в алкилметакрилате и состава сополимера на коэффициенты диффузии амиака. Как и в случае диффузии простых газов (кислород, азот и другие) в полимерах [5], коэффициент диффузии амиака возрастает с увеличением длины алкильного радикала и замене линейного *n*-бутильного заместителя на разветвленный *tert*-бутильный. Увеличение содержания ионных групп в полимере приводит к росту его влагосодержания, вследствие чего коэффициент диффузии водорастворимых газов должен возрастать, как это имеет место при диффузии углекислого газа в ионитовых мембранных [16]. С другой стороны, при увеличении концентрации ионных групп в полимере растет межмолекулярное электростатическое взаимодействие макромолекул, приводящее к уменьшению коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ.



Рис. 2. Зависимость величины D_2/D_1 от состава композиционных пленок. 1 – ПММА, 2 – ПБМА, 3 – ПДМА.

Из табл. 2 видно, что при увеличении содержания ионных групп в сополимерах коэффициент диффузии аммиака снижается. Интересно, что сополимер, в котором лишь в части сульфокислотных групп противоион Na^+ замещен на объемный противоион БЗ (образец 6), имеет более высокий коэффициент диффузии аммиака нежели его полностью замещенный аналог (образец 5).

В отличие от рассмотренных выше сополимеров с иммобилизованным красителем в композициях полиалкилметакрилата с красителем происходит агрегация последнего и выделение его в отдельную фазу, наблюдающуюся с помощью оптического микроскопа. Степень агрегации красителя возрастает по мере снижения температуры стеклования полиметакрилата при переходе от композиций ПММА к поли-*n*-бутилме-

такрилату (ПБМА) и полидецилметакрилату (ПДМА). Это подтверждается сравнением величин D_2/D_1 для композиций с разной концентрацией красителя (рис. 2). Величина D_2/D_1 характеризует соотношение двух резонансных структур красителя и, как обсуждалось, зависит от полярности окружения. Видно, что с повышением содержания красителя в композициях данная величина приближается к значению для поликристаллической пленки БЗ. Однако если для композиций с ПММА и ПБМА это отношение уменьшается с увеличением содержания красителя, то в композициях с ПДМА оно увеличивается во всем диапазоне составов. Характер изменения величин D_2/D_1 в зависимости от природы полиметакрилата отражает влияние на указанную величину гидрофобной сольватации полимером.

Следует отметить, что в отличие от сополимеров с иммобилизованным красителем спектр поглощения композиционных пленок, как и оксала-та БЗ, изменяется при облучении УФ- и видимым светом на воздухе. Так, их первоначальный зеленый цвет изменяется сначала на желтый, а после старения на свету в течение 1 сут они полностью обесцвечиваются.

При взаимодействии с аммиаком оптическая плотность композиционных пленок уменьшается вплоть до полного обесцвечивания. Однако полного восстановления оптической плотности после удаления аммиака, как это имеет место в пленках из сополимеров в иммобилизованным красителем, не происходит. Из табл. 3 видно, что начальная скорость восстановления окраски при десорбции аммиака и его коэффициент диффузии увеличиваются с ростом содержания красителя в композиции и при переходе от композиций на основе ПММА к ПБМА и ПДМА. В последнем случае начальная скорость десорбции аммиака не зависит от состава композиции. Характерно, что наибольшая скорость десорбции наблюдалась для поликристаллической пленки красителя. Эти результаты понятны, если учесть увеличивающуюся степень агрегации красителя и его выпотевание на поверхность пленки при уменьшении температуры стеклования полимера.

Таблица 3. Десорбция аммиака из композиций краситель-полиалкилметакрилат

| Образец, № | Содержание красителя, % | Поли-алкил-метакрилат | Начальная скорость восстановления окраски $v_0 \times 10^4, \text{с}^{-1}$ | Толщина слоя, мкм | $K \times 10^{13}, \text{см}^2/\text{с}$ |
|------------|-------------------------|-----------------------|--|-------------------|--|
| 1 | 100 | – | 80.0 | – | – |
| 2 | 21 | ПММА | 5.1 | 0.75 | 6.16 |
| 3 | 61 | » | 6.0 | 0.4 | 7.16 |
| 4 | 69 | » | 13.0 | 0.3 | 8.00 |
| 5 | 16 | ПБМА | 0.67 | 1.6 | 1.48 |
| 6 | 45 | » | 6.0 | 0.6 | 8.16 |
| 7 | 63 | » | 14.0 | 0.8 | 38.12 |
| 8 | 11 | ПДМА | 17.8 | – | – |
| 9 | 34 | » | 17.8 | – | – |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayden L.M., Sauter G.F., Ore F.R., Passilas P.L., Hoover J.M., Lindsay G.A. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 2. P. 456.
2. Takashi Sh., Noriaki E., Tetsuo T., Yasuhiro O. Пат. 4623689 США // РЖХим. 1987. № 14Y132П.
3. Ясухиро О., Коси А., Ясухиро С. Заявка 61-203107 Япония // РЖХим. 1987. № 17C398П.
4. Hubertus P. Открытая заявка 3337296 ФРГ // РЖХим. 1986. № 11Y180П.
5. Безруков С.В. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 7. С. 1348.

6. Beswick R., Pitt C. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1988. V. 124. № 1. P. 146.
7. Janata J. // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. № 12. P. 196.
8. Optical Fiber Sensors: Principles and Components / Ed. by Dakin J., Culshaw B. Boston; London: Artech House, 1988. V. 1, 2.
9. Guthrie J.T. // *Rev. Progr. Color and Relat. Top.* 1990. V. 20. P. 40.
10. Pal M.K., Ghosh T.C. // *Makromol. Chem.* 1991. V. 192. № 2. S. 467.
11. Тураев А.С., Наджимутдинов Ш., Таипулатов Ю.Т., Усманов Х.У. // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 311. № 4. С. 913.
12. Бородкин В.Ф. Химия красителей. М.: Химия, 1981. С. 248.
13. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.
14. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980.
15. Morgan P.W. // *Ind. Eng. Chem.* 1953. V. 45. № 10. P. 2298.
16. Тверской В.А., Шевлякова Н.В., Бузин А.В., Пебалк А.В., Пебалк Д.В., Серебряков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 700.

Polymethacrylates Containing Immobilized Dye. Optical and Sorptional Properties

A. V. Tkachev*, D. N. Kiselev*, V. A. Tverskoi*, and E. I. Soborover**

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

**Research Institute of Chemistry, Nizhnii Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – Copolymers of MMA, *n*-butyl-, *tert*-butyl-, and *n*-decyl methacrylates with styrenesulfone and methacrylate of Brilliant Green were synthesized. The effect of alkyl substituents and copolymer composition on optical absorbance spectra was studied. In the presence of ammonia, the copolymer films containing immobilized dye were shown to experience reversible decolorization. For the copolymers with different composition, diffusion coefficients of ammonia were calculated. In contrast to the copolymers, the absorbance spectra of the composite films obtained by mechanical mixing of poly(alkyl methacrylates) with Brilliant Green oxalate appear to change with time under UV and visible light irradiation, and no complete recovery of their color upon ammonia desorption was observed. Such difference was accounted for by aggregation of dye molecules in the composite films and their separation into individual phase.