

УДК 541(64+14)

ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ¹

© 1998 г. В. Ф. Разумов, А. В. Веретенников, Т. П. Карпова, Л. Л. Гурьева,
Л. М. Богданова, Б. А. Розенберг

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 07.10.97 г.
Принята в печать 03.11.97 г.

Изучены реакции фотоизомеризации и фотоциклизации 1,2-ди(1-нафтил)этилена и 1,2-ди(2-нафтил)этилена в полистирольных и эпоксидных пленках, полученных в изотермических условиях, а также при дополнительном высокотемпературном доотверждении. Установлено, что ниже температуры стеклования кинетика фотоизомеризации становится полиэкспоненциальной, что связано с распределением фотоактивных молекул по реакционной способности, обусловленным, вероятно, различным характером локализации этих молекул в стеклообразной полимерной матрице. Обнаружен эффект "памяти матрицы", характеризующийся зависимостью квантового выхода фотоизомеризации от исходного изомерного состава молекул добавки.

ВВЕДЕНИЕ

Химические превращения ряда соединений в растворах низкомолекулярных органических растворителей под действием света, протекающие в широкой области температур, в том числе и ниже температуры стеклования раствора, достаточно хорошо изучены [1]. К таким фотопревращениям, в частности, относятся реакции *цис*-*транс*-фотоизомеризации и ряд реакций, связанных с внутримолекулярной перестройкой валентных связей (реакции фотоперегруппировки).

Одной из простейших фотохимических реакций подобного типа является фотоизомеризация стильбена и других диарилэтиленов (ДАЭ). Установлено, что выше температуры стеклования T_c раствора кинетика изомеризации описывается простой экспоненциальной зависимостью, тогда как ниже T_c кинетика реакций становится полиэкспоненциальной. Это дает основание предположить, что существует распределение фотоактивных молекул по реакционной способности, или, иными словами, последние располагаются в центрах, характеризующихся различным свободным объемом и значением микроскопической вязкости [1].

При изучении *транс*-*цис*-изомеризации ароматических азосоединений в полимерных матрицах было установлено, что в зависимости от температуры стеклования матрицы можно наблюдать как увеличение, так и уменьшение времени жизни *цис*-изомера [2]. В ряде случаев оказалось,

что время релаксации *цис*-изомера меньше в твердой полимерной матрице, чем в растворе. Это, по мнению авторов [2], связано с тем фактом, что молекулы *цис*-изомера, как более объемные, испытывают напряжения в матрице, которые и способствуют быстрой изомеризации *цис*-изомера. Установлено также, что при протекании реакции фотоизомеризации в растворах всегда устанавливается фоторавновесие, соответствующее условиям эксперимента, независимо от того, из какого фотоизомера был начат процесс, тогда как в низкомолекулярных стеклообразных матрицах начальное состояние молекулы играет решающую роль [3–5].

Многочисленные работы по изучению фотохимической активности ДАЭ показали, что существенное влияние на характер превращений оказывает релаксационное состояние среды, в которой проводится исследуемая реакция. Это позволяет использовать данные молекулы в качестве зондов для определения структуры и микрохарактеристик неупорядоченных твердых тел низкомолекулярных соединений. Значительно менее изучены особенности протекания фотохимических превращений в стеклообразных полимерных матрицах.

Цель настоящей работы – изучить фотохимическое поведение ДАЭ в стеклообразных полимерных матрицах и установить особенности этих реакций по сравнению с таковыми в низкомолекулярных стеклах.

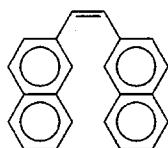
В качестве полимерных стекол были использованы линейный ПС и сетчатые полиэпоксиды, полученные поликонденсацией диэпоксидов с

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 358-96).

диаминами и анионной полимеризацией диэпоксидов под действием третичного амина. Кроме того, были использованы гетерофазные сетчатые полиэпоксиды, в которых дисперсная фаза образовывалась непосредственно в ходе отверждения, при этом фотоактивная добавка могла перераспределяться между образующимися фазами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовали фотохимические превращения *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-ди(1-нафтил)этоксигидрина (1N1N) и 1,2-ди(2-нафтил)этоксигидрина (2N2N) в тонких полимерных пленках:



цис-2N2N



цис-1N1N

Эксперименты проводили с ПС- и полиэпоксидными пленками, которые готовили следующим образом.

ПС-пленка. В концентрированный раствор ПС в хлороформе вводили фотоактивное вещество. Пленку готовили медленным испарением растворителя при комнатной температуре в течение 1 суток. Для проведения дальнейших экспериментов пленку приклеивали к специальной рамке.

Полиэпоксидная пленка. В диглицидиловый эфир дифенилолпропана вводили фотоактивное вещество, которое растворяли при нагревании до 50°C. Затем вводили отвердитель диметилбензил-амин (ДМБА) или 4,4'-диаминодициклогексилметан (ДАДЦ). После дегазации в вакууме реакционную смесь заливали между двумя стеклянными пластинками, поверхность которых предварительно обрабатывали диметилдихлорсиланом для предотвращения адгезии. Отверждение пленок с ДМБА (полиэпоксидная пленка I) проводили по ступенчатому режиму в течение 7 ч при 70°C (конверсия при этом составляет 80%) и затем дополнительно 5 ч при 150°C. Пленки с ДАДЦ (полиэпоксидная пленка II) отверждали в течение 24 ч при 60°C и дополнительно 5 ч при 150°C. При этом в обоих случаях после высокотемпературной стадии, по данным ДСК и изотермической калориметрии, достигалось практическое полное расходование эпоксидных групп [6]. В некоторые образцы исходных реакционных сме-

ней вводили 3% полипропиленгликоль-бис-(толуилендиуретанэтиленакрилат) (ПБУА) с $\bar{M}_n = 2540$ и $\bar{M}_w = 3400$. В процессе отверждения происходило фазовое разделение, в результате чего добавка ПБУА образовывала в матрице микродисперсную фазу с размерами частиц 0.5–3 мкм (даные просвечивающей электронной микроскопии).

Таким способом были получены пленки толщиной 50–100 мкм и с концентрацией фотоактивной добавки порядка 10^{-2} – 10^{-3} моль/л; при этом оптическая плотность образцов в диапазоне длин волн 300–600 нм не превышала 0.5.

Облучение образцов проводили светом ртутной лампы ДРШ-250, при этом стандартными стеклянными фильтрами выделяли в соответствии с заданными условиями эксперимента ртутные линии 313, 366 или 436 нм. Для определения интенсивности света использовали болометр ПП-126.

В процессе облучения через определенные промежутки времени измеряли спектры поглощения полимерных пленок на спектрофотометре "Specord M-40". Обработку спектров поглощения, с помощью которой находили кинетические зависимости изменения концентраций фотоактивной добавки и продуктов реакции от времени облучения, проводили следующим образом.

Наблюдаемая оптическая плотность полимерной пленки, содержащей несколько веществ, на длине волны λ_k может быть представлена в виде

$$D(\lambda_k) = \sum_i \xi_i(\lambda_k) c_i l, \quad (1)$$

где $\xi_i(\lambda_k)$ – коэффициент экстинкции i -го компонента смеси на длине волны λ_k , c_i – концентрация i -го компонента, l – длина оптического пути. Концентрации c_i находили из решения системы линейных уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left\{ \sum_{k=1}^m \left[D(\lambda_k) - \sum_{i=1}^n \xi_i(\lambda_k) c_i l \right]^2 \right\} = 0 \quad (2)$$

Здесь n – количество компонентов в смеси, m – число экспериментальных точек в спектре поглощения.

Для определения спектров поглощения дигидропицена (ДГП), одного из продуктов внутримолекулярной циклизации *цис*-1N1N, потребовалась дополнительные эксперименты. Процесс получения спектра поглощения ДГП выглядит следующим образом. После нескольких минут облучения *цис*-1N1N линией 313 нм в системе присутствовали *цис*- и *транс*-изомеры 1N1N и

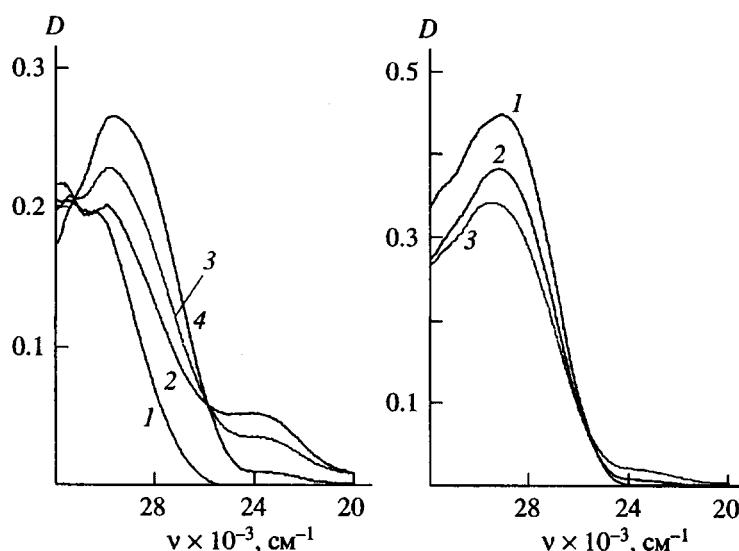


Рис. 1. Изменение спектров поглощения *цис*- (а) и *транс*-1N1N (б) в ПС-пленке при фотолизе. $\lambda_{ex}=313$ нм.
а: время 0 (1), 45 (2), 120 (3) и 630 с (4); б: время 0 (1), 210 (2) и 1170 с (3).

ДГП. Затем в раствор добавлялся йод, который окислял ДГП в пицен, спектр которого уже был известен. Йод, не израсходованный в ходе процесса, удаляли при помощи очищенной медной пластинки. Раскладывая суммарный спектр поглощения по трем компонентам (*цис*, *транс* и уже известный пицен), были найдены концентрации *цис*-*транс*-изомеров и пицена. Зная эти концентрации, можно было легко вычесть соответствующие спектры из смеси *цис*, *транс*, ДГП и получить спектр ДГП. Концентрация ДГП равнялась концентрации пицена.

При работе с полимерными матрицами спектры поглощения фотоактивных веществ, введенных в полимер, значительно изменяются, т.е. происходит заметный сдвиг по длине волн и несколько искажается сама форма спектра. Экспериментальное определение базисных спектров поглощения ДГП не представлялось возможным, поэтому указанные спектры были получены путем подгонки уже известных соответствующих спектров в растворах.

На основании полученных зависимостей концентраций от времени решалась обратная кинетическая задача и находились наблюдаемые константы скорости k_i соответствующих фотохимических реакций. В предположении малой оптической плотности на длине волны облучения квантовый выход инициируемых светом реакций определяли по формуле

$$\phi_i = k_i N_A \times 10^{-3} / I \epsilon_i 2.3, \quad (3)$$

где ϵ_i – коэффициент экстинкции, I – интенсивность падающего света, N_A – число Авогадро.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что в жидкых растворах ДАЭ в низкомолекулярных растворителях при облучении светом устанавливается динамическое равновесие



которое может нарушаться в присутствии кислорода воздуха или окислителей (I_2 , $FeCl_3$) за счет необратимого превращения ДГП в соответствующее конденсированное ароматическое соединение (Ацен). С увеличением вязкости среды квантовые выходы фотоциклизации и *транс*-*цис*-фотоизомеризации уменьшаются. Квантовый выход *цис*-*транс*-фотоизомеризации от вязкости среды не зависит, и эта реакция в стеклообразных растворах наблюдается при температуре жидкого азота и ниже [3]. Это связывают с тем, что благодаря стерическим затруднениям молекула *цис*-изомера имеет напряженную некопланарную структуру, и реакция *цис*-*транс*-изомеризации идет с уменьшением молекулярного объема [4].

В твердых полимерных матрицах фотохимическое поведение ДАЭ имеет ряд существенных особенностей по сравнению с жидкими и замороженными растворами. На рис. 1 представлены экспериментальные результаты изменения спектров поглощения в процессе облучения светом ($\lambda_{ex}=313$ нм) ПС-пленок с добавкой *транс*- (рис. 1б) и *цис*-изомеров 1N1N (рис. 1а).

Качественно картина изменения спектров очень похожа на ту, которая обычно наблюдается в жидких растворах. При облучении *цис*-1N1N (рис. 1а) быстро появляется длинноволновая полоса ДГП ($\nu \approx 24000 \text{ см}^{-1}$) и спектры имеют изобистическую точку $\nu \approx 31200 \text{ см}^{-1}$, примерно такую же, как и в растворах, которая обусловлена равенством в этой точке коэффициентов экстинкции трех соединений: ДГП, *цис*-1N1N и *транс*-1N1N. При облучении *транс*-1N1N (рис. 1б), как и в растворах, появляется полоса поглощения ДГП и квазизобистическая точка $\nu \approx 25500 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о том, что равновесие ДГП \rightleftharpoons *цис*-1N1N устанавливается намного быстрее, чем равновесие между *цис*- и *транс*-изомерами, поэтому отношение концентрации *цис*-изомера и ДГП остается постоянным. Однако изобистическая точка $\nu \approx 31200 \text{ см}^{-1}$, которая всегда имеется при облучении растворов *транс*-1N1N, на рис. 1б отсутствует. Это свидетельствует о том, что в твердой полимерной матрице конформации *цис*-изомера и(или) ДГП, которые получаются в результате фотопревращения *транс*-изомера, отличаются от соответствующих равновесных конформаций этих соединений в растворе. Аналогичная ситуация была ранее обнаружена при фотолизе *цис*-изомеров динафтилэтилена (ДНЭ) в этанольных стеклообразных растворах при 77 К [5], где *цис*-*транс*-фотоизомеризация и фотоциклизация отсутствуют. Облучение *цис*-изомеров в таких условиях приводит к их полному превращению в *транс*-изомеры, однако спектры поглощения и люминесценции полученных таким образом "неравновесных" *транс*-изомеров существенно отличаются от соответствующих спектров "равновесных" *транс*-ДНЭ. Размораживание и последующее замораживание фотолизованных растворов *цис*-ДНЭ приводит к образованию равновесной конформации *транс*-изомеров и к соответствующему изменению их спектров.

На рис. 2 показаны зависимости относительных концентраций ДГП, *цис*- и *транс*-изомеров от времени облучения для ПС-пленок с добавками *цис*-1N1N (рис. 2а) и *транс*-1N1N (рис. 2б). Видно, что фотостационарные значения концентраций изомеров существенно зависят от начального изомерного состояния добавки в полимерной пленке. Таким образом, исходя из того, что фотостационарное состояние определяется соотношениями

$$\frac{[T]_\infty}{[C]_\infty} = \frac{\epsilon_c(\lambda_{ex})\phi_{ct}}{\epsilon_t(\lambda_{ex})\phi_{tc}} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{ДГП}]_\infty}{[C]_\infty} = \frac{\epsilon_c(\lambda_{ex})\phi_{cd}}{\epsilon_d(\lambda_{ex})\phi_{dc}} \quad (4)$$

можно предположить, что либо квантовые выходы, либо коэффициенты экстинкции зависят от начального изомерного состава добавки. Такая зависимость может возникать из-за того, что в

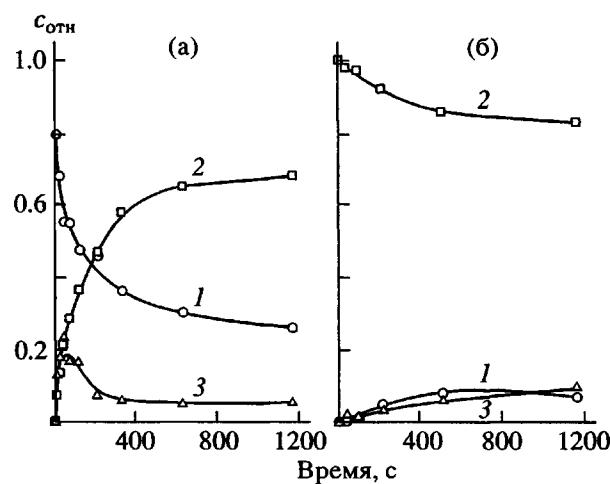


Рис. 2. Изменение относительной концентрации *цис*-1N1N (1), *транс*-1N1N (2) и ДГП в зависимости от времени облучения при фотолизе *цис*-1N1N (а) и *транс*-1N1N (б) в ПС-матрице. $\lambda_{ex} = 313 \text{ нм}$.

процессе отверждения полимера молекулы добавки занимают такие положения в матрице, которые являются наиболее выгодными с точки зрения их геометрической структуры. Для изомера, являющегося продуктом фотореакции, занимаемое им положение в матрице является "недобрым", так как оно соответствовало другому изомеру. Если такой "неравновесный" изомер поглотит квант света, то он с большой вероятностью вернется в исходную изомерную форму. Это означает, что, например, квантовый выход *транс*-*цис*-фотоизомеризации должен быть больше, когда исходное состояние молекулы добавки является *цис*-изомером, чем когда это состояние было *транс*-изомером.

По начальным участкам кинетических кривых (рис. 1) можно определить квантовый выход соответствующих реакций (таблица). Сравнение полученных значений для ПС-пленки с соответствующими значениями квантовых выходов реакций в гексане при комнатной температуре ($\Phi_{цис-транс} = 0.02$, $\Phi_{транс-цис} = 0.06$, $\Phi_{цис-ДГП} = 0.56$, $\Phi_{ДГП-цис} = 0.38$) показывает, что при переходе в полимерную матрицу квантовые выходы *транс*-*цис*-изомеризации и фотоциклизации значительно уменьшаются (на ~1 порядок), а квантовый выход *цис*-*транс*-изомеризации остается на том же уровне. Наблюдаемые изменения квантовой эффективности *транс*-*цис*-фотоизомеризации и фотоциклизации, по-видимому, связаны с увеличением вязкости среды.

Однако значения квантовых выходов, полученные по начальным участкам кинетических кривых, не согласуются с фотостационарными значениями концентраций ДГП, *транс*- и *цис*-изомеров.

Квантовый выход реакций изомеризации и *цис*-ДГП фотоциклизации для различных типов матриц и длин волн возбуждения

| Тип матрицы | $\lambda_{ex} = 313 \text{ нм}$ | $\lambda_{ex} = 365 \text{ нм}$ |
|---|--|---|
| Полиэпоксидная (I), после первой стадии отверждения | $\Phi_{\text{цис-ДГП}} = 0.03; \Phi_{\text{цис-транс}} = 0.05$ (<i>цис</i> -1N1N) $\Phi_{\text{цис-транс}} = 0.015, \Phi_{\text{транс-цис}} = 0.03$ (<i>цис</i> -2N2N) $\Phi_{\text{транс-цис}} = 0$ (<i>транс</i> -2N2N) | $\Phi_{\text{цис-ДГП}} = 0.18; \Phi_{\text{цис-транс}} = 0.05$ (<i>цис</i> -1N1N) $\Phi_{\text{цис-транс}} = 0.03, \Phi_{\text{транс-цис}} = 0.017$ (<i>цис</i> -2N2N) $\Phi_{\text{цис-транс}} = 0.12, \Phi_{\text{транс-цис}} = 0.001$ (<i>транс</i> -2N2N) |
| Гетерофазная полиэпоксидная (I) после первой стадии отверждения | $\Phi_{\text{цис-ДГП}} = 0.04; \Phi_{\text{цис-транс}} = 0.04$ (<i>цис</i> -1N1N) | $\Phi_{\text{цис-ДГП}} = 0.33; \Phi_{\text{цис-транс}} = 0.07$ (<i>цис</i> -1N1N) |
| Гетерофазная полиэпоксидная (I) полностью отверженная | $\Phi_{\text{цис-ДГП}} = 0.02; \Phi_{\text{цис-транс}} = 0.01$ (<i>цис</i> -1N1N) | $\Phi_{\text{цис-ДГП}} = 0.36; \Phi_{\text{цис-транс}} = 0.02$ (<i>цис</i> -1N1N) |
| Полистирольная | $\Phi_{\text{цис-ДГП}} = 0.18; \Phi_{\text{цис-транс}} = 0.10$ (<i>цис</i> -1N1N) $\Phi_{\text{транс-цис}} = 0.002$ (<i>транс</i>) | — |
| Полиэпоксидная (II) после первой стадии отверждения | — | $\Phi_{\text{цис-ДГП}} = 0.08; \Phi_{\text{цис-транс}} = 0.03$ (<i>цис</i> -1N1N) |

Примечание. В скобках указан изомер, изначально находившийся в матрице.

Например, из соотношения (4), учитывая, что коэффициенты экстинкции *транс*- и *цис*-изомеров 1N1N на длине волны возбуждения $\lambda_{ex} = 313 \text{ нм}$ примерно одинаковы, следует, что концентрация *транс*-изомера должна более чем в 50 раз превышать концентрацию *цис*-изомера при выходе на фотостационарное состояние, в то время как в эксперименте отношение концентраций *транс*- и *цис*-изомеров не превышает 2.5. Таким образом, чтобы объяснить наблюдаемое фотостационарное соотношение *транс*-*цис*-изомеров, нужно предположить, что в случае, если начальное состояние добавки 1N1N является *цис*-изомером, то значение $\Phi_{\text{транс-цис}} \sim 0.02$, в то время как (если эксперимент начинается с добавки *транс*-1N1N) $\Phi_{\text{транс-цис}} \approx 0.002$. Такую особенность реакции фотоизомеризации в стеклообразном полимере можно назвать эффектом “памяти матрицы”, когда квантовый выход одной и той же реакции определяется начальным составом молекул фотоактивной добавки.

Аналогичный эффект “памяти матрицы” рассматривался в работе [7] при изучении реакции изомеризации азосоединений в углеводородных стеклах при 77 К. Авторы обнаружили, что квантовый выход образования *цис*-изомера меняется в пределах от 0.3 до 0.7, в зависимости от того, ка-

кой именно изомер был исходно заморожен в среде. Данный факт означает, что равновесие реакции зависит от величины свободного объема, занимаемого исходной фотоактивной молекулой в стеклообразной матрице. В этой же работе было прямо показано, что квантовый выход реакций *транс*-*цис*- и *цис*-*транс*-изомеризации монотонно возрастает при увеличении суммарного свободного объема в матрице. Для реакции *транс*-*цис*-изомеризации такая зависимость выражена намного ярче, чем для реакции *цис*-*транс*-изомеризации [8].

Часть фотоактивных молекул может находиться в столь тесном окружении в матрице, что никакие их химические превращения становятся невозможными. В простейшем случае могут существовать молекулы, способные или неспособные к реакции. В действительности же в связи с наличием функции распределения локальной упаковки молекул в стеклообразной матрице [9], возможно существование распределения фотоактивных молекул по реакционной способности. В работе [10] была обнаружена зависимость квантового выхода фотоизомеризации азосоединений от длины волны облучения и было высказано предположение о том, что более энергоемкий (коротковолновый) фотон в большей степени

возмущает фотоактивную молекулу. Поэтому, например, *цис*-изомеры, получаемые при облучении светом с меньшей длиной волны, образуются в более неравновесной конфигурации и участвуют в обратной реакции с заметно большими константами скорости.

Как было отмечено выше, интерпретация кинетических данных осложняется из-за дисперсии молекул добавки по реакционной способности. По-видимому, только этим можно объяснить необычную кинетическую зависимость концентрации ДГП, которая имеет четко выраженный максимум на начальном участке. Анализируя кинетическую кривую изменения концентрации *цис*-1N1N (рис. 2а), можно заметить, что она имеет быструю и медленную составляющие, и сопоставляя ее с кривой накопления ДГП, можно предположить, что основной вклад в быструю составляющую кривой I на рис. 2а дает реакция фотополимеризации, начальный квантовый выход которой $\Phi_{цис-ДГП} = 0.18$. Предположим, что молекулы добавки *цис*-1N1N в процессе отверждения полимерной матрицы принимают два разных типа конформаций. Одна из них более копланарная, но стерически напряженная, характеризуется высоким квантовым выходом фотополимеризации, а другая, менее стерически напряженная, имеет большую вероятность фотоизомеризации, чем фотополимеризации. Обратный фотопроцесс ДГП → *цис* не приводит к образованию копланарного стерически напряженного *цис*-изомера; таким образом, на начальной стадии фотопревращения система характеризуется высоким квантовым выходом фотополимеризации, а по мере расходования конформационно напряженных *цис*-структур квантовая эффективность фотополимеризации уменьшается, и фотостационарное состояние системы определяется именно этим, более низким значением квантового выхода.

Другое возможное альтернативное объяснение падения концентрации ДГП в процессе фотополимеризации могло быть связано с реакцией фотодегидрирования циклопродукта кислородом воздуха. В этом случае в спектре поглощения должна была бы проявиться характерная структура, соответствующая продукту бимолекулярной реакции окисления — пицену ($v \approx 30500 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon = 21000$ и $v \approx 33200 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon = 30500$), которая не была обнаружена в экспериментах.

Эксперименты по изучению фотохимических превращений ДАЭ в эпоксидной полимерной матрице проводили с несколькими типами пленок, отличающихся по составу и способу приготовления.

При фотополимеризации 2N2N в эпоксидной пленке независимо от длины волны облучения (313 и 365 нм) и от начального изомерного состояния добавки

(*цис*- или *транс*-изомер) образования ДГП не наблюдается. В случае облучения пленок *цис*- и *транс*-изомеров светом с длиной волны 365 нм имеет место обратимая реакция фотоизомеризации, а на длине волны 313 нм превращения происходят только в пленке, изначально содержащей *цис*-изомер. В таблице приведен квантовый выход реакций изомеризации. Значения квантовых выходов сильно различаются для пленок *цис*- и *транс*-изомеров. Другими словами, в эпоксидной пленке (как и в ПС) квантовый выход реакции зависит от "предыстории" образца, т.е. проявляется описанный выше эффект "памяти матрицы". Для *транс*-*цис*-изомеризации этот эффект выражен намного ярче, что подтверждает предположение о большей величине свободного объема, приходящегося на молекулу *цис*-изомера в твердой матрице. Зависимость квантового выхода от длины волны облучения можно объяснить наличием конформеров и(или) структурной неоднородностью, которая определяет распределение молекул по реакционной способности.

При фотополимеризации пленок всех типов (с добавкой ПБУА и без нее), содержащих *цис*-изомер 1N1N, имеет место *цис*-*транс*-изомеризация и образование ДГП. Картина характерных изменений спектров поглощения *цис*-изомера 1N1N в процессе фотополимеризации в эпоксидной пленке качественно совпадает с ранее наблюдавшимся в случае ПС-матрицы. На рис. 3а представлены кинетические кривые, полученные при облучении эпоксидной пленки с добавкой *цис*-1N1N. Обращает на себя внимание наличие двух участков на кинетических кривых *цис*- и *транс*-изомеров: быстрого начального (0–100 с) и медленного (100–1200 с). Это можно отнести к наличию в эпоксидной матрице по крайней мере двух типов фотоактивных молекул, значительно отличающихся по реакционной способности не только относительно реакции фотополимеризации (как это было в ПС-пленке), но и относительно реакции *цис*-*транс*-изомеризации. Интересно, что концентрация ДГП в процессе облучения так же, как и в ПС-пленке проходит через максимум, причем такая закономерность наблюдается для всех типов исследованных эпоксидных пленок, содержащих *цис*-изомер.

При фотополимеризации двухфазной системы (с добавкой ПБУА) нет явно выраженных быстрой и медленной стадий реакций (рис. 3б). По-видимому, это связано с тем, что при фазовом разделении в процессе полимеризации молекулы добавки в основном попадают в каучукообразную дисперсную фазу (см. ниже), часть их остается в матричной фазе и действует как пластификатор, способствуя большему сглаживанию функции распределения молекул добавки по реакционной способности. Дополнительная термическая обработка такой

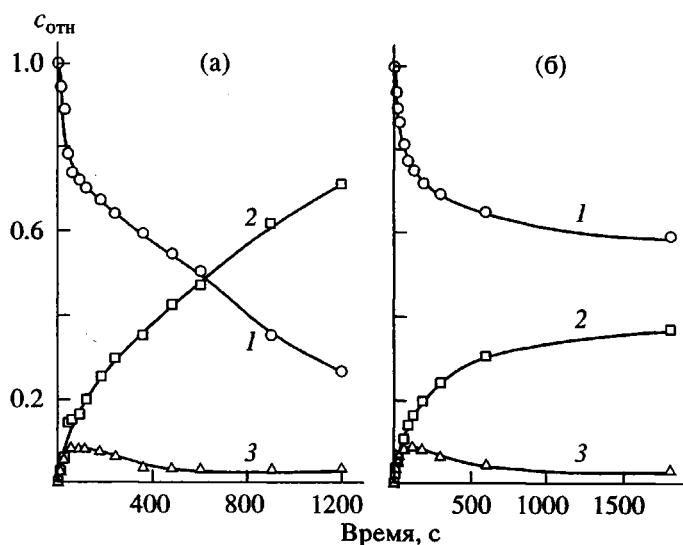


Рис. 3. Изменение относительной концентрации *цис*-1N1N (1), *транс*-1N1N (2) и ДГП (3) в зависимости от времени облучения при фотолизе *цис*-1N1N в гомо- (а) и гетерофазной (б) полизэпоксидной пленке. $\lambda_{ex} = 313$ нм.

пленки не изменяет характер кинетических кривых.

При облучении эпоксидной пленки *транс*-1N1N светом с длиной волны 365 или 313 нм спектр поглощения практически не меняется, т.е. концентрация остается постоянной. Для двухфазной системы наблюдается значительное уменьшение интенсивности спектра без изменения его формы, что соответствует изменению концентрации *транс*-изомера на ~40%. Аналогичные изменения имеют место и в пленках, подвергнутых термической обработке. Можно предположить, что эти изменения обусловлены бимолекулярной реакцией фотодимеризации с образованием циклобутанового димера. Действительно, локальная концентрация *транс*-1N1N в частицах дисперсной фазы при фазовом разделении может достигать величины 10^{-2} моль/л. При таких концентрациях вполне можно ожидать, что реакция димеризации будет конкурировать с реакцией *транс*-*цис*-изомеризации. Такое поведение *транс*-1N1N при высоких концентрациях наблюдалось в гидрозолях [12].

Квантовый выход для пленок *цис*-1N1N, рассчитанный по начальным участкам кинетических кривых, представлен в таблице. Следует отметить, что квантовый выход *цис*-*транс*-изомеризации меняется незначительно при переходе от одного типа матрицы к другому и при изменении длины волны возбуждающего света. Что касается квантовых выходов реакции фотоциклизации, то они почти на порядок большие при облучении светом с $\lambda_{ex} = 365$ нм, чем $\lambda_{ex} = 313$ нм. Это можно связать с тем, что в длинноволновый край погло-

щения *цис*-изомера больший вклад дают более копланарные конформации молекулы. Эти конформации являются наиболее реакционноспособными с точки зрения образования циклопродукта.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что выбранные фотоактивные соединения (1N1N и 2N2N) являются структурно-чувствительными, т.е. их фотохимическое поведение зависит от состояния полимерной матрицы. В дальнейшем с помощью фотоактивных добавок предполагается более детально изучить процесс фазового разделения в отверждающейся эпоксидной матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 430.
2. Saltiel J., Megarity E.D. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 2742.
3. Филиппов П.Г., Разумов В.Ф., Рачинский А.Г., Альфимов М.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 2. С. 434.
4. Gergiou D., Muszkat K.A., Fischer E. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 12.
5. Alfimov M.V., Razumov V.F., Rachinsky A.G., Listvan V.N., Scheck Yu.B. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 101. P. 593.
6. Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 591.

7. *Pergushov V.I., Bormot'ko O.N., Gurman V.S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 51. P. 269.
8. *Doolittle A.K.* // *J. Appl. Phys.* 1951. V. 22. P. 1471.
9. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. С. 190.
10. *Гребенкин С.Ю.* Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Институт химической кинетики и горения СО РАН, 1992.
11. *Rachinsky A.G., Razumov V.F.* // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 219. P. 421.

Photoisomerization and Photocyclization of Diarylethylenes in Polymer Matrices

**V. F. Razumov, A. V. Veretennikov, T. P. Karpova, L. L. Gur'eva,
L. M. Bogdanova, and B. A. Rozenberg**

*Institute of the Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The photoisomerization and photocyclization reactions of 1,2-di(1-naphthyl)ethylene and 1,2-di(2-naphthyl)ethylene in polystyrene and epoxide films obtained under isothermal conditions and by additional high-temperature hardening were studied. The kinetics of photoisomerization was shown to become polyexponential below the glass transition temperature. This was accounted for by the distribution of photoactive molecules with respect to reactivity, which was possibly caused by the various character of localization of these molecules in the glassy polymer matrix. The effect of “matrix memory,” characterized by the dependence of the photoisomerization quantum yield on the starting isomer composition of the additive molecules, was discovered.