

УДК 541(64+14):542.952

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ 4-АЗИДОАЗОБЕНЗОЛА¹

© 2003 г. Н. В. Зеленцова, Ю. Д. Семчиков, Н. А. Копылова, С. В. Зеленцов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 14.01.2002 г.

Принята в печать 05.08.2002 г.

Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии ДАК и 4-азидоазобензола приводит к получению полимера с преимущественным содержанием азобензольных фрагментов в *цис*-форме (72%). Полимер обладает фотохромными свойствами и повышенной термоокислительной стабильностью.

Развитие современных технологий привело к необходимости получения новых полимерных материалов, в частности прозрачных фотохромных композиций, пригодных для записи и хранения информации. Известно, что фотохромными свойствами обладают полимеры, содержащие азобензол и его аналоги [1–4]. Важным свойством таких систем является относительно высокая устойчивость фотохромных форм во времени. В случае азосоединений ее можно повысить, если они находятся не только в полимерной матрице, но и химически связаны с макромолекулами. Этого можно достичь, например, введением азобензольного фрагмента как заместителя в акриловый мономер [4].

До настоящего времени отсутствуют данные о прямом участии азидов в полимеризационном процессе в качестве возможных сомономеров или передатчиков цепи. Известно лишь, что они являются малоэффективными и высокотемпературными термоинициаторами полимеризации метилметакрилата (ММА), акрилонитрила и стирола [5–11].

Влияние органических азидов на состав и свойства получаемых полимеров, насколько известно авторам, не исследовалось.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33113) и Научной программы “Университеты России” (коды проектов УР.05.01.015, УР.05.01.033).

E-mail: zelen@ichem.unn.ru (Зеленцова Надежда Васильевна).

Цель настоящей работы – синтез ПММА, содержащего азофрагменты в основной цепи макромолекул, по реакции дублет-триплетной рекомбинации между растущими макрорадикалами и нитренами, образующимися при фотолизе азидов. Была исследована радикальная фотополимеризация MMA в присутствии 4-азидоазобензола (АБ), изучены особенности термораспада и фотохромные свойства синтезированного ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА сушили безводным сульфатом натрия, затем подвергали фракционной перегонке при атмосферном давлении. Содержание основного вещества по данным ГЖХ не менее 99.9%. В синтезе использовали свежеперегнанный мономер. Инициатор ДАК очищали перекристаллизацией из диэтилового эфира.

АБ получали диазотированием 4-аминоазобензола с последующей обработкой соли диазония водным раствором азода натрия. Методика синтеза и очистки азода описана в работе [12]. Чистый АБ представлял собой желтый порошок с $T_{\text{пл}} = 363$ К. Он хорошо растворялся в исследуемом мономере. УФ-спектр АБ имел максимум поглощения при 348 нм с коэффициентом экстинкции $\epsilon = 28\,800$ л/моль см, полосы поглощения в ИК-спектре при 2110, 2090, 1290 см⁻¹, что соответствует литературным данным [13].

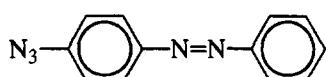
Фотополимеризацию проводили в ампулах-дилатометрах из молибденового стекла до 10%-ной конверсии при 25°C. Внутренний диаметр самой

широкой части дилатометра 0.4 см. Во время фотополимеризации дилатометр вращали вокруг своей оси. ДАК и АБ растворяли в мономере. Концентрация ДАК 5×10^{-3} , АБ – $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ моль/л. Смесь (5 мл) помещали в ампулу-дилатометр и облучали светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-400. Ампулы располагали в термостате на расстоянии 20 см от лампы. По окончании синтеза полимер выделяли и очищали трехкратным переосаждением из ацетона метанолом. По данным спектрофотометрического анализа, содержание азофрагментов в синтезированном полимере соответствовало 98.5%-ному превращению АБ.

ММ полимера определяли вискозиметрическим методом. УФ-спектры регистрировали в растворе толуола на спектрофотометре СФ-46. Деструкцию ПММА изучали термогравитометрическим методом на воздухе как при 250°C , так и в режиме линейного подъема температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследована фотополимеризация ММА в присутствии ДАК и органического азida следующего строения:



Хотя коэффициент экстинкции ДАК невелик (в бензоле при длине волны 347.5 нм $\epsilon = 14.7$ л/моль см), квантовый выход его распада при 366 нм равен 0.43 [14], поэтому ДАК использовали как фотоинициатор. Контрольные опыты

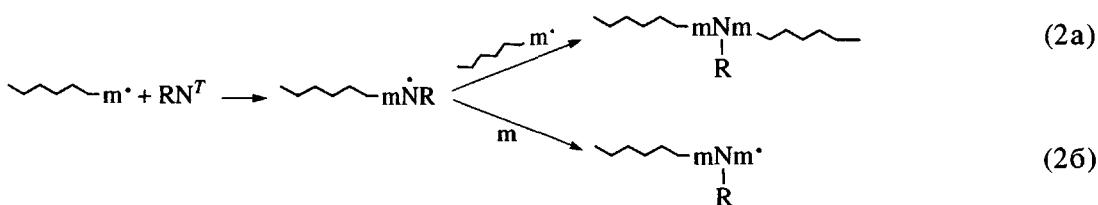
показали, что в отсутствие ДАК как с добавкой азida, так и без нее фотополимеризация MMA не протекала.

Из рис. 1 следует, что катализитические количества АБ оказывают слабое ингибирующее влияние на скорость фотополимеризации и ММ образующегося полимера. Симбатный характер обеих зависимостей, малая концентрация ДАК и АБ (недостаточная, чтобы произошло чисто фотофизическое ингибирование за счет экранирования молекул ДАК сильно поглощающими молекулами АБ), малость оптического пути (0.4 см) в ампулах-дилатометрах и перемешивание содержащимого ампул во время фотополимеризации не оставляют сомнений, что эффект не связан с изменением скорости инициирования. Рассчитанные значения константы передачи цепи на АБ составляли 0.01.

Известно, что органические азиды под действием тепла или УФ-света легко разлагаются [15-17] с образованием реакционноспособных бирадикалов – нитренов



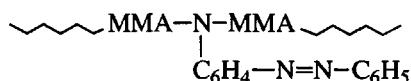
Символами “S” и “T” – обозначены синглетные и триплетные состояния молекул. Очевидно, что ингибирующее действие азida при фотополимеризации MMA связано с появлением в реакционной системе нитренов, легко реагирующих с первичными радикалами, радикалами роста (реакция (2)) и мономером (реакции (3), (4)):



Упомянутое выше симбатное изменение скорости и степени полимеризации (рис. 1) в присутствии АБ заставляет предположить, что ответственной за наблюдавшиеся эффекты является реакция (2). Об-

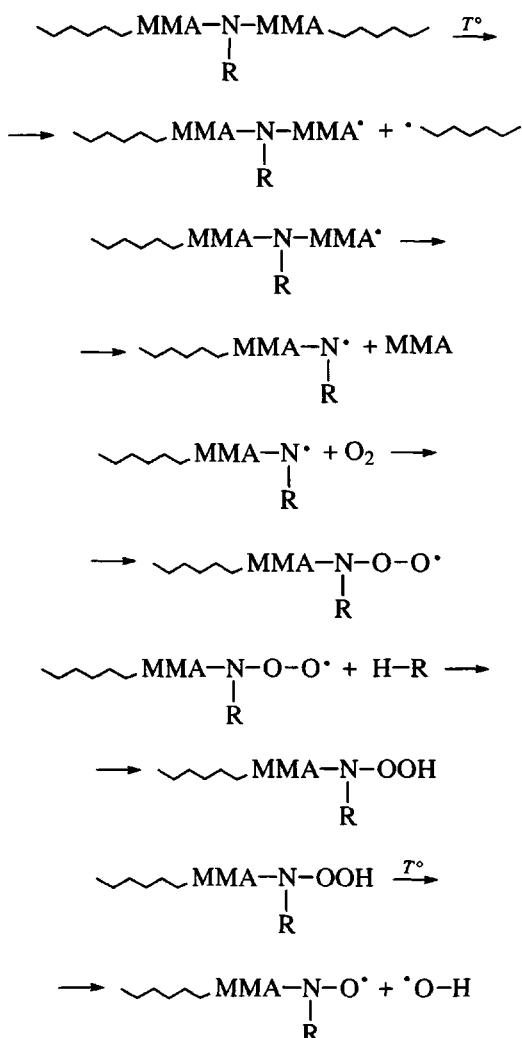
разовавшийся в ее результате иминный радикал имеет развитую систему сопряжения и малоактивен в реакции продолжения цепи (2b), однако легко вступает в реакцию обрыва (2a). В обоих слу-

чаях азофрагмент встроен в макромолекулярную цепь ПММА



Присутствие в цепи макромолекул таких фрагментов существенно влияет на термостойкость ПММА. При деструкции на воздухе они оказывают стабилизирующие влияние, ярко выраженное как при изотермическом проведении процесса, так и в условиях линейного подъема температуры (рис. 2).

Стабилизирующее действие азофрагментов при термоокислительной деструкции, вероятно, связано с образованием стабильных иминоксильных радикалов в присутствии кислорода



Ранее было показано [18], что термоокислительная деструкция ПММА инициируется гидро-перекисными группами, являющимися продукта-

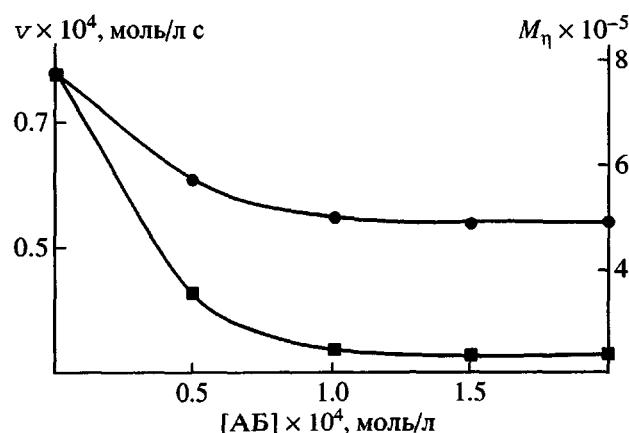


Рис. 1. Зависимость скорости фотополимеризации MMA (1) и ММ образующегося полимера (2) от концентрации 4-азидоазобензола. Условия синтеза: 25°C, [ДАК] = 5 × 10⁻³ моль/л, конверсия 10%.

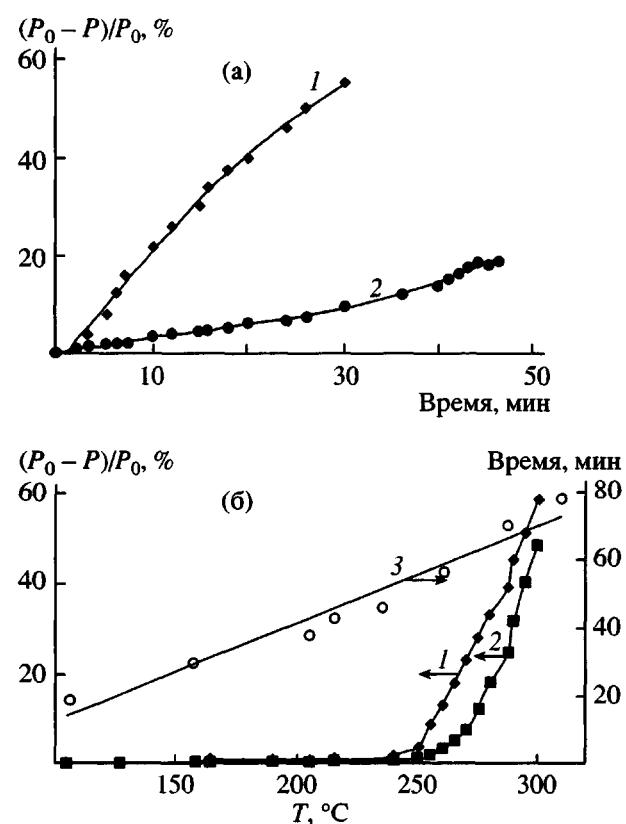


Рис. 2. Кривые термического распада ПММА на воздухе при 250°C (а) и в режиме линейного подъема температуры (б). [АБ] = 0 (1) и 10⁻⁴ моль/л (2). 3 – прямая подъема температуры. Условия синтеза: 25°C, [ДАК] = 5 × 10⁻³ моль/л, конверсия 10%, полимер переосажден.

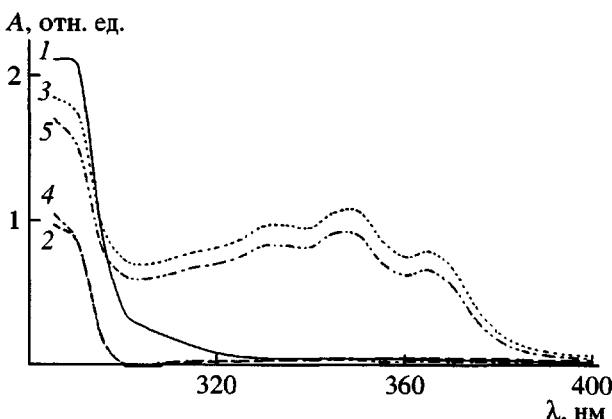


Рис. 3. Изменения УФ-спектров поглощения растворов синтезированного ПММА для исходного полимера (1); облученного раствора полимера, выдержанного при комнатной температуре в течение 14 суток (2); раствора полимера, облученного полным спектром ртутьно-кварцевой лампы ДРК-120 (3); раствора полимера, облученного через светофильтры УФС-6+БС-7 (4); раствора полимера, облученного через светофильтр ЖС-4 (5). Доза облучения во всех случаях 40 Дж/см². [ДАК] = 5 × 10⁻³, [АБ] = 10⁻⁴ моль/л.

ми окисления основной цепи. Их распад приводит к разрыву основной цепи и инициированию деполимеризации. Таким образом, роль иминоксильных радикалов может заключаться в обрыве кинетических цепей окисления и деполимеризации.

На рис. 3 показаны изменения оптической плотности A , наблюдаемые в УФ-спектрах погло-

коэффициенты экстинкции *транс*- (числитель) и *цис*-изомеров (знаменатель) 4-амино- и 4-азидоазобензола в бензole, определенные при различной длине волн

Длина волны	ϵ , л/моль см	
	4-аминоазобензол	4-азидоазобензол
254	4500/10310	5012/12020
320	24500/4680	28800/6200
330	19950/2860	37154/3800
350	18600/1120	28840/1380
365	6160/460	8128/690
405	250/1000	420/1660
436	320/1260	510/1905
450	335/986	414/1620

щения бензольных растворов ПММА, содержащего азобензольные фрагменты (кривая 1). При выдерживании синтезированного ПММА в течение 10–14 суток при комнатной температуре в темноте поглощение в области 290–320 нм уменьшалось, а поглощение в области 320–380 нм оставалось практически неизменным (кривая 2). При облучении такого раствора нефильтрованным светом ртутьно-кварцевой лампы высокого давления нарастает поглощение в области 320–380 нм (кривая 3). Наблюдаемые изменения обратимы: нагревание облученного раствора при 65°C в течение 1 ч или облучение раствора через два светофильтра УФС-6 и БС-7 (выделяющие свет с длиной волны 365 нм) приводят к уменьшению поглощения в области 320–380 нм (кривая 4). Последующее облучение раствора через светофильтр ЖС-10 (пропускающий свет с длиной волны 405 нм) вновь вызывает увеличение поглощения в указанной области (кривая 5). Подобные обратимые изменения можно осуществлять многократно. Описанные явления типичны для фотохромных материалов [19].

Обнаруженный фотохромизм можно объяснить, если предположить, что в ПММА азобензольные фрагменты имеют в основном *цис*-конформацию. Исходя из полученных спектров и данных таблицы, при помощи стандартных методов спектрофотометрического анализа [20] показано, что полимер, образующийся при фотополимеризации, содержал 72% азофрагментов в *цис*-форме, что больше уровня фотостационарного состояния, соответствующего 45% [1]. Близкое к фотостационарному значение 52% получено нами при облучении раствора ПММА, содержащего 4-аминоазобензол, УФ-светом с длиной волны 365 нм (условия облучения, аналогичные использованным в работе [1]). Принимая во внимание приведенные данные, а также сделанное предположение об образовании при фотополимеризации ПММА с включением азофрагментов преимущественно в *цис*-форме, наблюдаемые фотохромные изменения можно объяснить следующим образом.

При выдерживании в течение длительного времени при комнатной температуре или нагревании при 65°C образуется ПММА, содержащий азофрагменты преимущественно в *цис*-форме. Его поглощение в области 320–380 нм мало. Облучение раствора такого полимера нефильтрованным светом ртутьно-кварцевой лампы приво-

дит к увеличению поглощения в этой области вследствие перехода части азофрагментов в *транс*-форму (согласно данным таблицы, коэффициент экстинкции азобензольных хромофоров в данной области для *транс*-изомера выше, чем для *цис*-изомера). Сделанное предположение о том, что при фотополимеризации MMA азобензольные фрагменты накапливаются в *цис*-форме, подтверждается также изменениями в УФ-спектрах растворов ПММА, облученных светом с различной длиной волн. Так, поскольку при 365 нм поглощение *транс*-изомера значительно превосходит поглощение *цис*-изомера, облучение в этой области приводит к увеличению содержания *цис*-изомера, и, как следствие, к уменьшению поглощения (рис. 3, кривая 4). С другой стороны, поскольку при 405 нм коэффициент экстинкции *цис*-изомера выше, облучение в этой области вызывает уменьшение содержания *цис*-формы и увеличение поглощения в области 320–380 нм (рис. 3, кривая 5).

Обнаруженное явление преимущественного включения в макромолекулярную цепь ПММА азобензольных фрагментов в *цис*-форме можно объяснить следующим образом. В условиях ограниченной подвижности окружение фотоизомеризующихся фрагментов способствует избирательной стабилизации *цис*-изомера. Последнее согласуется с работой [3], в которой методом фотоакустической калориметрии показано, что изменение объема при *транс* → *цис*-фотоизомеризации азобензола равно $-3 \pm 5 \text{ см}^3/\text{моль}$. Известно [4, 19], что скорость и квантовый выход *транс* → *цис*-изомеризации азобензольных фрагментов контролируется величиной свободного объема. Для изомеризации она должна быть не менее $7.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ [21]. Поэтому в условиях ограниченной подвижности азобензольные фрагменты с большей вероятностью образуются в *цис*-форме. Согласно работе [22], вероятность протекания реакции пропорциональна

$$\exp(-\gamma \Delta V_R / \Delta V_f),$$

где γ – постоянная, близкая к 1.0; ΔV_R – изменение объема в ходе реакции; ΔV_f – величина свободного объема, необходимого для осуществления реакции. Следовательно, вероятность образования *цис*-изомера в 1.5 раза больше, чем *транс*-изомера.

Кроме того, изучено изменение УФ-спектров ПММА от количества циклов повторных фото-

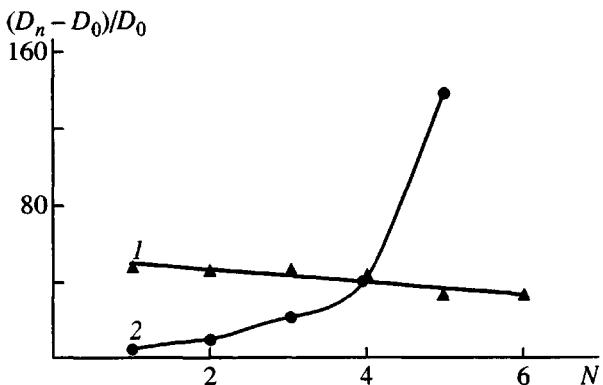


Рис. 4. Зависимость отношения оптической плотности раствора ПММА с 4-аминоазобензолом (1) и ПММА с азобензольными фрагментами (2) при повторных фотохромных превращениях. N – номер цикла. Концентрация азобензольных фрагментов, присоединенных к макромолекуле ПММА, равна 10^{-4} моль/л.

хромных изменений (рис. 4). Видно, что, если для раствора ПММА с 4-аминоазобензолом размах в значениях оптической плотности практически неизменен (кривая 1), то для раствора ПММА с азобензольными фрагментами указанный размах возрастает с увеличением номера цикла облучение-выдержка в темноте (кривая 2). Такое увеличение может быть следствием своеобразной “оптической памяти” фотохромной системы. Аналогичное явление наблюдали в работе [23] для пленок ПММА, содержащих азосоединения в виде низкомолекулярного соединения. Авторы предположили, что при облучении УФ-светом полимерной матрицы происходит ее локальный “разогрев”, и скорость изомеризации повышается.

Объяснить обнаруженный эффект можно, исходя из предположения о том, что за время между двумя последовательными циклами система не успевает релаксировать таким образом, чтобы величина свободного объема в месте расположения азобензольных фрагментов достигла равновесного значения. В пользу этого предположения свидетельствует, в частности, недостижимость фотостационарного состояния для азобензольных фрагментов, входящих в цепь макромолекулы, в отличие от растворов ПММА, содержащих 4-аминоазобензол. Постепенно величина неотрелаксированного свободного объема возрастает, что приводит к увеличению размаха в величинах оптической плотности при росте числа циклов *цис*-*транс*- и *транс*-*цис*-изомеризации.

Таким образом, фотополимеризацию мономеров в присутствии ДАК и ароматического азида можно использовать для получения материалов с повышенной термостойкостью и фотохромных материалов с большим откликом на возбуждающее излучение. Следует подчеркнуть, что в выбранных нами условиях полимеризации возможно образование прозрачных блоков органического стекла с фотохромными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин С.Ю., Большаков Б.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 5. С. 857.
2. Yoshii K., Yamashita T., Machida S., Horie K., Itoh M., Nishida F., Morino S. // J. Non-Crystalline Solids. 1999. V. 246. № 1. P. 90.
3. Takeshita K., Hitota N., Terazima M. // J. Photochem. and Photobiol. A. 2000. V. 134. № 1. P. 103.
4. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // J. Photochem. and Photobiol. A. 2001. V. 138. № 2. P. 261.
5. Imoto M., Nakaya T. // J. Macromol. Chem. C. 1972. V. 7. № 1. P. 1.
6. Desmer O.C., Edmison M.T. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 1. P. 70.
7. Imoto M., Takemoto K., Fujita R. // Makromol. Chem. 1967. B. 100. S. 249.
8. Takemoto K., Maki Y. // Bull. Polytech. Inst. Jassy, Sect. 2. Chemie. 1970. V. 16. № 1. P. 205.
9. Tsunoda T., Yamaoka T., Tamari S. Pat. 4365049 USA. 1982.
10. Franz J.E., Dietrich M.W., Henshall A., Osuch C. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 2847.
11. Takemoto K. // Makromol. Chem. 1968. B. 112. S. 116.
12. The Chemistry of the Azido Group / Ed. by Patai S. London; New York; Sydney; Toronto: Interscience, 1971.
13. Зеленцов С.В., Олейник А.В., Каракина Л.Н. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 1. С. 339.
14. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
15. Будыка М.Ф., Кантор М.М., Алфимов М.В. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 1. С. 48.
16. Грицан Н.П., Притчина Е.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 5. С. 500.
17. Barden W.T., Gritsan N.P., Hadad C.M., Karney W.L., Kemnitz C.R., Platz M.S. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. № 11. P. 765.
18. Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Терман Л.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 198.
19. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
20. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975.
21. Viktor J.G., Torkelson J.M. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 4. P. 2241.
22. Зеленцов С.В., Зеленцева Н.В., Олейник А.В. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 4. С. 358.
23. Grebenkin S.Yu., Bol'shakov B.V. // J. Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 122. P. 205.

Photopolymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of 4-Azidoazobenzene

N. V. Zelentsova, Yu. D. Semchikov, N. A. Kopylova, and S. V. Zelentsov

Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—The photopolymerization of methyl methacrylate in the presence of AIBN and 4-azidoazobenzene was studied. It was shown that the resulting polymer contains predominantly *cis*-azobenzene fragments (72%). The polymer exhibits photochromic properties and an enhanced thermooxidative stability.