

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ (МЕТ)АКРИЛАТОВ ДЛЯ ФОТОХРОМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ¹

© 2003 г. О. В. Каменева*, Л. А. Смирнова*, К. В. Кирьянов*,
А. Н. Маслов*, В. А. Барачевский**, А. П. Александров***, Н. М. Битюрин***

* Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

** Центр фотохимии Российской академии наук
117421 Москва, ул. Новаторов, 7а

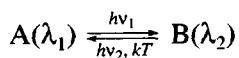
*** Институт прикладной физики Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Поступила в редакцию 03.12.2002 г.
Принята в печать 15.05.2003 г.

Методами абсорбционной спектроскопии, диэлектрической релаксации, термомеханики, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа охарактеризованы физические свойства и структура сополимеров метилметакрилата (ММА) с 2-этилгексилакрилатом и октилметакрилатом. Показано, что образцы сополимеров MMA с октилметакрилатом в широком диапазоне составов имеют оптическую прозрачность на уровне ПММА, но отличаются большим свободным объемом. Определены энталпии взаимодействия молекул фотохромных соединений класса спиропиранов с полимерным связующим на основе полученных сополимеров, указывающие на отсутствие специфического взаимодействия между компонентами системы. Изучена скорость фотохромных превращений молекул спиропирана в (ко)полимерных матрицах, которая существенно зависит от состава и структуры сополимера.

Интерес к фотохромным полимерным композициям связан с перспективами использования их в системах коммуникации, в частности в голограммической технике, системах регистрации и обработки оптической информации [1–7].

Фотохромные превращения любых веществ в общем виде выглядят как переход фотохромного соединения под действием кванта света $h\nu_1$ из состояния A в метастабильное состояние B:



В исходное состояние вещество возвращается либо спонтанно (за счет тепловой энергии kT), либо под действием света $h\nu_2$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-02-17745 и 02-03-32321) и комплексной программы РАН “Фемтосекундная оптика и физика сверхсильных лазерных полей”.

E-mail: Polym@ufp.appl.sci-nnov.ru (Смирнова Лариса Александровна).

Эти свойства легко проявляются в растворах и значительно труднее в полимерных матрицах, в которых фотохромные превращения, обусловленные, например, цис-транс-изомеризацией, испытывают стерические затруднения. При этом существенную роль играют природа и свойства полимерной среды. Изменяя ее характеристики, можно управлять скоростью фотохромных переходов фотохромных соединений и временем жизни метастабильного состояния B. Поэтому создание новых полимерных связующих, обеспечивающих высокие и регулируемые скорости превращений фотохромных соединений, является актуальной задачей.

К полимерным матрицам предъявляют жесткие требования, среди которых можно выделить удовлетворительные физико-механические свойства, высокую оптическую прозрачность, а также совместимость с фотохромными соединениями.

В настоящее время в качестве полимерных матриц фотохромных материалов широко использу-

зуют ПС, ПММА, полигидроксиэтилакрилат и метакрилаты. Среди них лидером является ПММА благодаря наибольшей оптической прозрачности и устойчивости к фотостарению. Известно, что (мет)акриловые полимеры уступают по оптической прозрачности лишь кварцевому стеклу и могут быть использованы в качестве оптически прозрачных сред, не поглощающих излучение вплоть до $\lambda = 290$ нм.

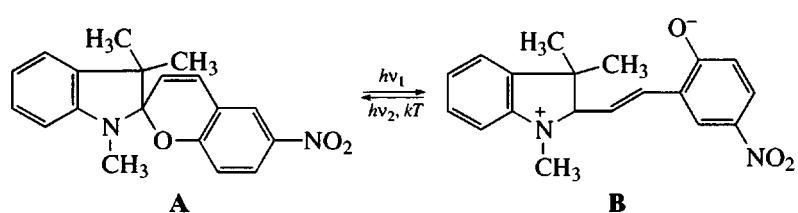
Полагаем, что перспективным на пути создания фотохромных композиций с улучшенными свойствами является переход к полимерным матрицам на основе сополимеров.

В связи с этим цель настоящей работы – получение новых полимерных матриц на основе сополимеров MMA с (мет)акрилатами с объемными заместителями для повышения скорости фотохромных превращений за счет увеличения свободного молекулярного объема и определение энталпийной составляющей совместимости полимерных матриц с фотохромными соединениями. Измерения последней позволяют судить о том, имеют ли место специфические взаимодействия молекул фотохромного соединения с макромолекулами полимерной матрицы. Эти взаимодействия могут существенно влиять на эффективность фотохромных превращений соединений, находящихся в полимерной матрице.

Известно [8, 9], что введение в полимерную цепь звеньев с объемными заместителями и увеличение длины боковой цепи (мет)акрилатов приводит к увеличению свободного объема, понижению плотности упаковки полимера и соответственно уменьшению стерических трудностей для проявления сегментальной подвижности макромолекул. Однако возможности роста свободного объема путем увеличения длины бокового заместителя мономерных звеньев ограничены из-за усиления гидрофобного взаимодействия между углеводородными звеньями заместителей, вследствие чего образуются упорядоченные структуры в полимере и понижается сегментальная подвижность макромолекул. Этот эффект характерен для полимеров, содержащих в боковой цепи более 10 атомов углерода [8].

Исходя из указанных противоположных тенденций, в качестве объектов исследования при сополимеризации с MMA были выбраны октилметакрилат (ОМА) и 2-этилгексилакрилат (ЭГА), которые могли бы способствовать увеличению свободного объема полимерной матрицы без образования кристаллических структур.

В качестве фотохромного вещества был использован нитрозамещенный индолиновый спиропиран, относящийся к классу соединений, испытывающих фотодиссоциацию связи C–O и последующую термическую *цис-транс*-изомеризацию:



Это обусловлено тем, что соединения класса спиропиранов отличаются от большинства других фотохромных соединений высоким цветовым контрастом исходной и фотоиндукционной форм, а также временем жизни последней, меняющимся в широких пределах. Кроме того, зависимости спектральных и кинетических свойств спиро соединений от природы заместителей позволяют надеяться на создание фотохромных полимерных систем с разнообразными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA перед использованием сушили CaH_2 в течение 24 ч, очищали вакуумной перегонкой, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 22^\circ \text{C}$ при остаточном давлении 1–2 мм рт.ст. Содержание основного вещества составляло 99.9%.

ЭГА и ОМА были предоставлены фирмой “РЕПЕР-НН” (Нижний Новгород); их применяли без дополнительной очистки. Содержание основного вещества 98.8%.

Растворители (бензол, толуол, ацетон, хлороформ) и осадители (метанол, диэтиловый эфир, гексан) квалификации ч. и х.ч. использовали без дополнительной очистки.

Инициатор ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из диэтилового эфира; $T_{\text{пл}} = 103.5^\circ\text{C}$.

В качестве фотохромного соединения выбрали спиропиран 1,3,3- trimetil-6'-нитроспиро[(2'Н,1'-бензопиран)-2,2'-индолин] – СПП, синтезированный по известной методике [10].

ПММА и сополимеры MMA–ЭГА и MMA–ОМА с различным содержанием второго компонента получали полимеризацией в массе и растворной полимеризацией в толуоле при 60°C и концентрации ДАК 1.2×10^{-2} моль/л до глубоких конверсий.

Полимерные пленки толщиной от 10 до 200 мкм получали методом полива из 15–20%-ных растворов (ко)полимеров в толуоле [11]. Пленки сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы, затем прогревали при 80°C в течение 5 ч в вакуум-сушильном шкафу.

Температуру стеклования полимеров измеряли на приборе “Вика”. Плотность сополимеров определяли в соответствии с методикой, описанной в [12].

ММ полимеров и сополимеров находили методом гель-хроматографии.

Диэлектрические свойства пленок толщиной 300 ± 20 мкм исследовали с помощью термосканирующего спектрометра дипольной релаксации при частоте 1 кГц в интервале $-150\dots+150^\circ\text{C}$ [9].

Топографию поверхности пленок сополимеров изучали методом сканирующей зондовой микроскопии с использованием атомно-силового микроскопа AFM-TMX-2100.

Рентгеновские дифракционные спектры пленок сополимеров снимали на дифрактометре ДРОН-4 ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение и графитовый монохроматор на отраженном пучке). Пленки накладывали на кювету из плавленого кварца. Регистрировали 2θ-спектр с шагом 0.1° в интервале от 5° до 30° .

Скорость фотохромных переходов фотоиндуцированной мероцианиновой формы В молекул спиропирана в основное состояние А в пленоч-

ных фотохромных композициях толщиной 200 мкм определяли на спектрофотометрах СФ-26 и “Hitachi-330” на длине волны, отвечающей максимуму полосы поглощения мероцианиновой формы, при температуре 298 К. Измерения проводили через 5 с после облучения исходной композиции УФ-светом, поглощаемым основной формой спиропирана СПП.

Калориметрические измерения осуществляли в микрокалориметре ДАК1-1А типа Кальве. Конструкция калориметра и методики работы описаны в публикациях [13, 14]. Чувствительность его измерительных термобатарей не менее 0.12 В/Вт , дрейф чувствительной схемы – не более $0.75 \times 10^{-6} \text{ В/град}$, минимальная измеряемая мощность 10^{-6} Вт , максимальная – 0.3 Вт . Метрологические характеристики микрокалориметра проверены измерением стандартной энталпии растворения хлорида калия (х.ч.) в бидистиллированной воде. Среднее значение измеряемой величины при 298.15 K составило $17.80 \pm 0.30 \text{ кДж/моль}$ по 12 определениям. Соответствующее литературное значение равно $17.58 \pm 0.34 \text{ кДж/моль}$ [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы сополимеров MMA с ОМА и ЭГА с содержанием второго сомономера до 50 мол. %, по данным ГПХ, характеризовались унимодальным ММР (параметр распределения $M_w/M_n = 1.8$) и средними значениями M_w в пределах $(1.8\text{--}2.5) \times 10^5$. Как отмечено выше, полимерные матрицы для оптических целей должны иметь высокую оптическую прозрачность. Показано, что оптическая прозрачность пленок сополимеров MMA–ОМА остается на уровне значений, характерных для пленок той же толщины чистого ПММА, в то время как коэффициент светопропускания сополимеров MMA–ЭГА, начиная с содержания последнего 7 мол. %, достигает лишь 90% (рис. 1). При содержании звеньев ЭГА в сополимере выше 15 мол. % образцы визуально мутные.

Увеличение рассеяния света в пленках сополимеров MMA–ЭГА с ростом содержания последнего обусловлено, по-видимому, конверсионной неоднородностью состава макромолекул в образцах глубоких конверсий [16, 17]. Расчеты изменения мгновенного состава мономерной смеси с конверсией, выполненные по уравнению Мейера [18] и соответственно состава сополимера для си-

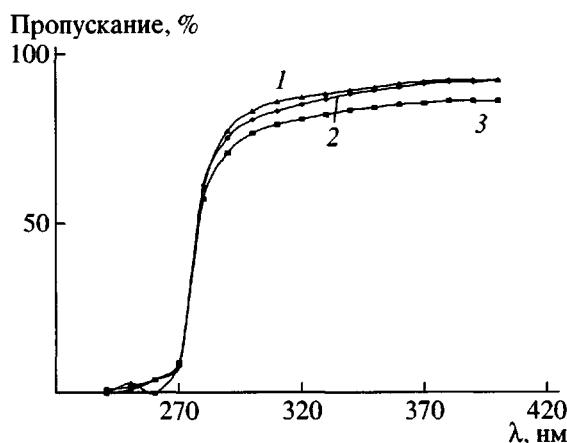


Рис. 1. Спектры пропускания пленок ПММА (1) и сополимеров MMA–ОМА (2), MMA–ЭГА (3). Содержание звеньев MMA 95 (2) и 90 мол. % (3). Толщина пленок 0.3 мм.

стемы MMA(f_1)–ОМА ($r_1 = 0.79$, $r_2 = 1.17$) и MMA(f_1)–ЭГА ($r_1 = 1.98$, $r_2 = 0.49$) [19] с содержанием в обоих случаях $f_1 = 80$ мол. % (рис. 2) показывают следующее. Для первой системы отклонения в составе фракций от начала процесса до его завершения (95%) не превышают 15 мол. %, т.е. образец глубокой конверсии является практически конверсионно однородным. Для второй системы различия в составе фракций достигают 65 мол. % и особенно значительными становятся начиная с конверсии 60%. Образец глубоких конверсий системы MMA–ЭГА можно рассматривать как твердую матрицу с распределенным в ней эластомерным компонентом с вытекающими отсюда различиями в конформационных характеристиках макромолекул этих фракций (фракции, содержащие 75–60 мол. % ЭГА) и соответственно неоднородностью структуры. Неоднородность структуры обуславливает оптическую неоднородность образцов.

Приведенные результаты показывают ограниченность возможностей получения полимерного связующего с большим свободным объемом за счет разветвленной структуры объемного заместителя ЭГА при одновременном сохранении высокой оптической прозрачности.

Были определены некоторые физические характеристики образцов сополимеров, которые непосредственно связаны со свободным объемом полимера: плотность, удельный объем и коэффициент термического расширения (таблица) [20,

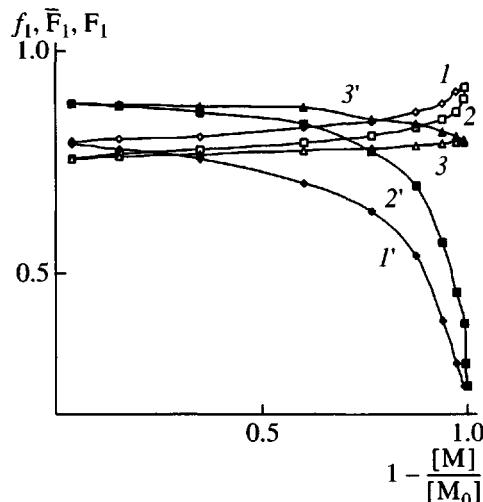


Рис. 2. Изменение состава мономерной смеси (1, 1'), мгновенного (2, 2') и среднего составов сополимера (3, 3') с конверсией при сополимеризации MMA с ОМА (1–3) и MMA с ЭГА (1'–3'). f_1 – мол. доля MMA в мономерной смеси, \bar{F}_1 , F_1 – в сополимерах. Для обеих систем f_1 (MMA) = = 0.8 мол. доли.

21]. Последние рассчитывали по уравнению Симхи–Бойера [22]

$$(\alpha_1 - \alpha_2) T_c = 0.113 \pm 0.003,$$

где T_c – температура стеклования, α_1 и α_2 – термические коэффициенты объемного расширения при температурах выше и ниже T_c .

Из таблицы видна четкая тенденция в увеличении свободного объема сополимеров по сравнению с ПММА, и тем больше, чем больше содержание звеньев сополимера с объемным заместителем – растет удельный объем и $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$.

Это подтверждается и результатами исследования структуры сополимеров диэлектрическим методом – изучения температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при постоянной частоте [8, 9]. На рис. 3 в качестве примера приведены температурные зависимости $\tan\delta$ образцов ПММА и сополимеров MMA с ОМА и ЭГА. Как видно, положение максимума $\tan\delta$ для сополимеров смещается в область более низких температур, что указывает на уменьшение стерических трудностей для проявления сегментальной подвижности. Кроме того, для сополимеров уже при содержании ОМА или ЭГА 1 мол. % наблюдается β -релаксационный переход, отсутствую-

Температура стеклования, объемные свойства образцов сополимеров и константы скорости термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы СПП в их пленках

Система	Состав сополимера, мол. % MMA	T_g , °C	Удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^3$	Константы скорости термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы СПП, $k \times 10^3$	
					k_1	k_2
MMA	100	117	0.8400	0.97	8.1	1.3
MMA-ЭГА	99	107	Не определяли	1.06	13.4	1.9
	95	105	Не определяли	1.08	12.6	1.9
MMA-ОМА	95	90	0.8903	1.26	17.5	2.3
	80	79.5	0.9298	1.42	14.5	2.0
	50	45	0.9583	2.51	4.1	1.0

щий в ПММА, что можно интерпретировать как увеличение свободного объема и соответственно возможности ориентационного движения боковых алкильных групп. Введение в сополимерное связующее СПП, заполняющего свободный объем, приводит к вырождению β -перехода.

Совокупность приведенных результатов показывает, что на основе сополимеров MMA и (мет)акрилатов с объемными заместителями можно получать полимерные связующие, обладающие потенциально рядом преимуществ перед ПММА-матрицей: следует ожидать более высоких скоростей фотохромных переходов и возможностей введения больших концентраций фотохромных соединений.

Для реализации этих преимуществ необходима информация о термодинамической совместимос-

ти СПП с сополимерным связующим, имеющим в структуре макромолекул объемные алкильные заместители.

В связи с этим в настоящей работе методом микрокалориметрии показано, что отсутствуют специфические взаимодействия между молекулами СПП и сополимера. Была определена энталпийная составляющая взаимодействия сополимера со СПП (ΔH_p^0) для фотохромной композиции, полученной на основе сополимера 80 мол. % MMA-20 мол. % ОМА и СПП, по уравнению

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 \quad (1)$$

Здесь ΔH_1^0 , ΔH_2^0 , ΔH_3^0 – энталпии растворения сополимера и фотохромной композиции в толуоле, а также спиропирана в толуольном растворе сополимера.

Зависимость значений энталпий растворения ΔH_3^0 фотохромных композиций в толуоле от содержания в них СПП носит сложный характер с минимумом $\Delta H_3^0 = -(1.93 \pm 0.05)$ кДж/моль повторяющегося звена фотохромной композиции (осново-мол) при соотношении числа осново-молей сополимера на моль СПП, равном 180 : 1 (рис. 4, кривая 2). Соответственно сложный вид имеют кривые 1 и 3 на рис. 4, построенные на основании рассчитанных по уравнению (1) данных по энталпии взаимодействия ΔH_p^0 полимерной матрицы той же основы со СПП при образовании из них фотохромной композиции в зависимости от содержания СПП.

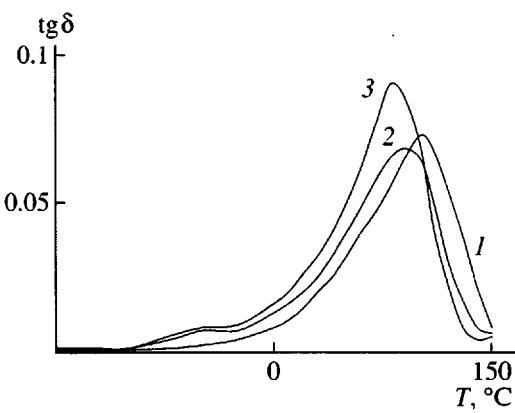


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ПММА (1), сополимеров MMA-ОМА (2) и MMA-ЭГА (3), содержащих 5 (2) и 10 мол. % MMA (3). Толщина пленок 0.3 мм, частота 1 кГц.

Из рис. 4 видно, что в изученной области составов фотохромной композиции энталпия взаимодействия молекул СПП с макромолекулами полимерной матрицы сополимера ΔH_p^0 по своей величине при расчете на осново-моль сополимера соответствует энергии разрыва межмолекулярных ван-дер-ваальсовых связей. В расчете на моль СПП величина ΔH_p^0 при малых концентрациях СПП лежит на уровне значений энталпий парообразования органических веществ подобного типа [23]. С повышением концентрации СПП в фотохромной композиции ΔH_p^0 резко падает до величины энергии разрыва межмолекулярных связей, достигая своего минимума при содержании СПП 12 мас. %, и в дальнейшем снова увеличивается пропорционально количеству СПП в фотохромной композиции, оставаясь на уровне межмолекулярных взаимодействий (~4 кДж/моль, рис. 4, кривая 1).

В области небольших концентраций (вплоть до соотношения 1 моль СПП на ~180 мономерных звеньев) молекулы спиропирана из-за их энергетического "равнодушия" к макромолекулам сополимера, и, следуя принципу возрастания энтропии, занимают свободный объем в полимерной матрице статистически равномерно по объему образующейся фотохромной композиции. В результате ослабляется межмолекулярное взаимодействие в полимерной матрице и затрачивается энергия на разрушение кристаллической решетки СПП. Этим обусловлена практически линейная зависимость энергии взаимодействия СПП с полимерной матрицей при образовании фотохромной композиции в расчете на моль СПП.

На ослабление взаимодействия между макромолекулами в фотохромной композиции указывает увеличение в 3–5 раз скорости растворения фотохромной композиции по сравнению с самой полимерной матрицей, о чем судили по экспериментальным кривым тепловыделения в ходе проводимых опытов. Указанное выше соотношение 180 звеньев на 1 моль СПП дает возможность определить количество микрополостей в сополимере 80 мол. % MMA–20 мол. % ОМА, а именно, одна микрополость приходится на ~180 осново-моль этой полимерной матрицы. По-видимому, указанные микрополости лежат на уровне надмолекулярной структуры сополимера. При введении мо-

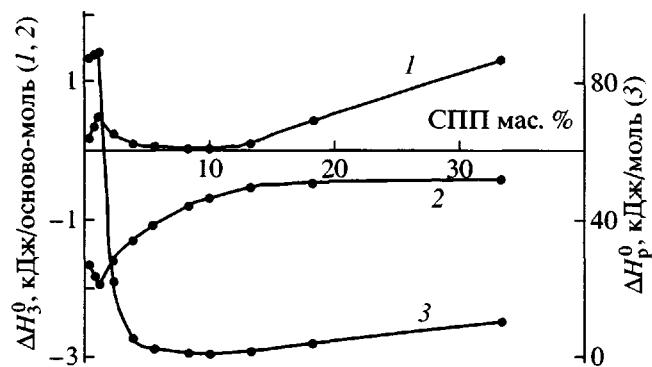


Рис. 4. Энталпия взаимодействия СПП с полимерной матрицей при образовании фотохромной композиции (1) и энталпия растворения фотохромной композиции ΔH_3^0 в зависимости от содержания СПП в расчете на осново-моль фотохромной композиции (2) и 1 моль СПП (3) при 298.15 К.

лекул СПП сверх указанного числа микрополостей, происходит простое накопление, т.е. "конденсация" молекул СПП, что сопровождается выделением энергии и резким уменьшением теплопоглощения при образовании фотохромной композиции (рис. 4). Однако при содержании СПП 12 мас. % или при заполнении каждой микрополости в среднем девятью молекулами СПП, что отвечает соотношению 20 осново-молей сополимера на 1 моль СПП, происходит, по-видимому, внедрение молекул СПП в молекулярную структуру путем солюбилизации углеводородных хвостов; это сопровождается увеличением теплопоглощения при образовании фотохромной композиции (рис. 4, кривые 2 и 3).

Краткое резюме по результатам термодинамических измерений сводится к следующему: отсутствуют специфические взаимодействия СПП с полимерной матрицей на основе (мет)акрилатов. Молекулы СПП при малых концентрациях статистически равномерно распределяются в свободном объеме полимерной матрицы; полимерное связующее в фотохромной композиции характеризуется резким понижением межцепного взаимодействия; при высоких концентрациях СПП появляется энергетическая неэквивалентность "посадочных мест" молекул фотохрома в объеме полимерной матрицы [24, 25].

Было изучено влияние природы и свойств полимерной матрицы на скорость фотохромных превращений спиропирана. Для этого фотохром-

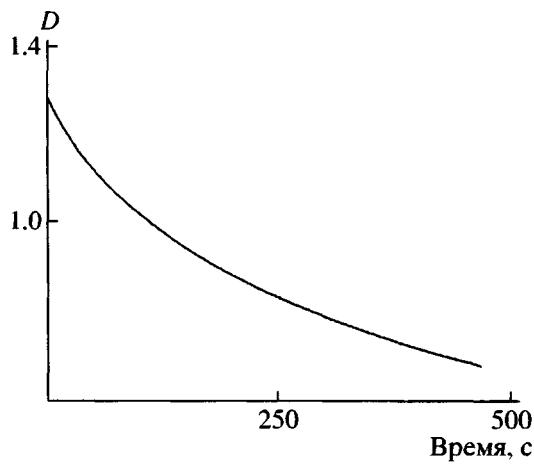


Рис. 5. Кривая изменения со временем оптической плотности фотохромной композиции на основе сополимера MMA–ОМА после облучения УФ-светом в течение 30 с. Содержание звеньев ОМА 20 мол. %.

ную композицию в виде пленки толщиной 200–300 мкм облучали в течение 30 с ртутной лампой ДРТ-300 при длине волны, отвечающей максимуму поглощения основной формы спиропирана. Через 5 с после окончания облучения измеряли во времени изменение оптической плотности пленки D , которая соответствует изменению концентрации с метастабильной (окрашенной) формы СПП в соответствии с $D = \varepsilon l c$, где ε и l – коэффициент экстинкции и толщина пленки соответственно. Измерения проводили на длине волны 580 нм, отвечающей максимуму поглощения мероцианиновой формы фотохромного соединения. Типичная кинетическая кривая приведена на рис. 5.

Оказалось, что в изученном диапазоне концентраций СПП и составов сополимеров процесс обесцвечивания пленок не описывается экспоненциальной зависимостью реакции первого порядка в отличие от поведения спиропирана в растворе [21–23]. С хорошим приближением (коэффициент корреляции 0.99) все полученные кривые аппроксимируются суперпозицией двух экспонент, соответствующих двум мономолекулярным процессам с существенно отличающимися константами скорости k_1 и k_2 (таблица). Константы скоростей рассчитывали, используя специальную программу. Ряд авторов [24, 25] считает, что причина сложной зависимости темнового процесса возвращения молекул спиропирана из метастабильного состояния в основное в полимерной матрице обусловлена неоднороднос-

тью надмолекулярной структуры полимера, которая определяет различия в “степени свободы” изомеризации молекул СПП. При этом неоднородность полимерной матрицы существенно зависит от состава сополимера и проявляется как в значениях констант скоростей фотохромных переходов, так и в доле молекул фотохромных соединений, характеризующихся “быстрым” и “медленным” процессом.

Например, для сополимеров MMA–ОМА, содержащих 1 и 20 мол. % звеньев ОМА, доля молекул релаксирующих с константой k_1 повышается с 0.4 до 0.6 соответственно. При введении в цепи ПММА до 5 мол. % ОМА и ЭГА константы скоростей фотохромных переходов возрастают в 1.5–2 раза по сравнению с ПММА вследствие увеличения свободного объема. Однако при содержании ОМА в сополимере ~20 мол. % наблюдается некоторое понижение константы k_1 вследствие появления упорядоченных структур слоевого типа (рис. 6б), которые отсутствуют в ПММА (рис. 6а) и в пленках с низким содержанием ОМА. Это видно при сравнении топографии поверхности пленок, полученных методом сканирующей атомно-силовой микроскопии. Размеры отдельных первичных элементов этих структур следующие: ширина ~25 нм, длина ~60 нм и высота ~0.8–1 нм. Последняя величина близка к размерам углеводородного октильного радикала; это дает основания полагать, что выступы над поверхностью пленки сформированы боковыми заместителями звеньев ОМА. При введении в сополимер СПП его молекулы первоначально занимают свободный объем, а затем внедряются в углеводородные хвосты заместителей макромолекул, раздвигая их. Слоевая структура становится более ровной по всему полю, что видно при сравнении поверхности соответствующих пленок (рис. 6б и 6в). Данные атомно-силовой микроскопии согласуются с результатами термодинамических исследований.

При дальнейшем увеличении в сополимере содержания звеньев мономера с объемными заместителями появляются области кристалличности, о чем свидетельствуют данные рентгенографического анализа пленок различного состава (рис. 7). Для сополимера MMA–ОМА эквимольного состава (кривая 3) на фоне аморфного гало появляются рефлексы кристаллических структур в об-

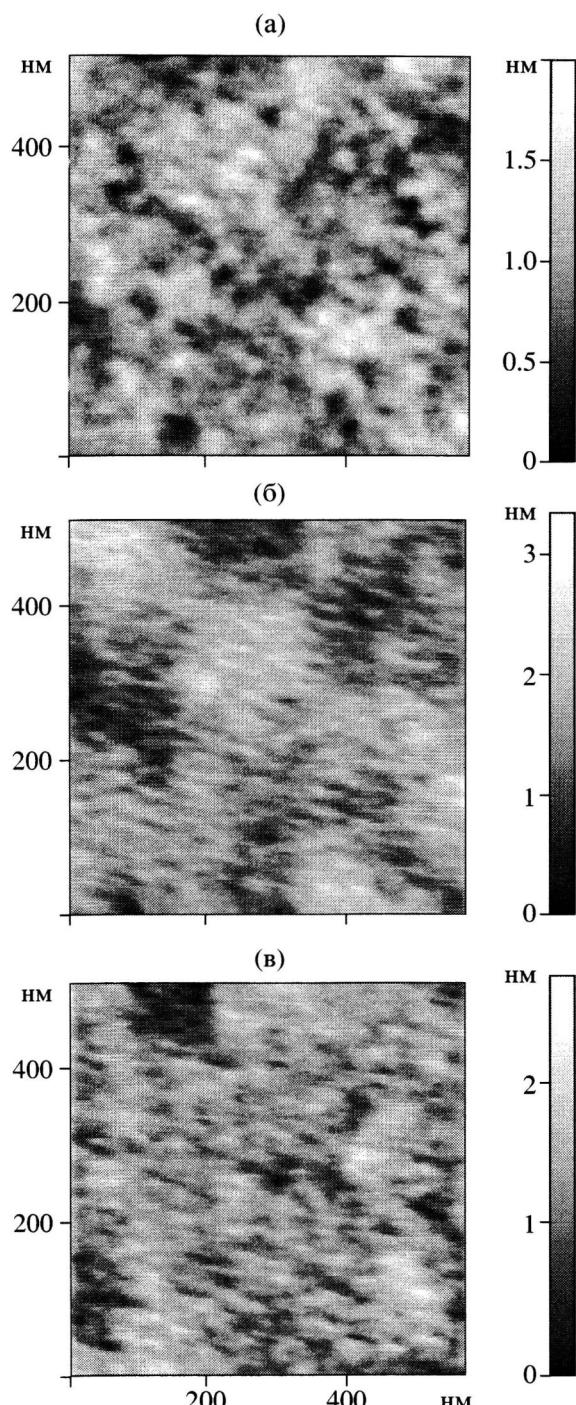


Рис. 6. Топографии поверхности полимерных пленок ПММА (а) и сополимеров MMA–OMA (б, в). Содержание ОМА 20 мол. %. Содержание СПП 0 (а, б) и 2 мас. % (в).

ласти $2\theta = 17^\circ$, которые отсутствуют в сополимерах с меньшим содержанием звеньев ОМА (кривые 1 и 2). Более плотная упаковка цепей приводит к резкому понижению констант скоростей фотохромного перехода молекул СПП.

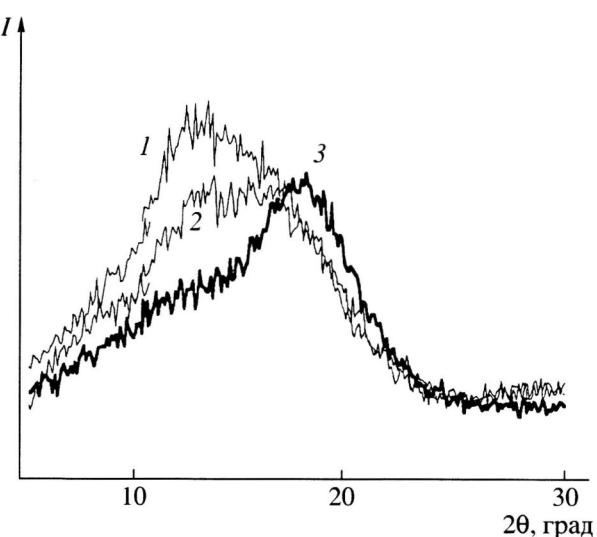


Рис. 7. Рентгеновские дифракционные спектры пленок сополимеров MMA–OMA, содержащих 95 (1), 80 (2) и 50 мол. % MMA (3).

Результаты настоящей работы показывают, что сополимеры MMA с ОМА в широком диапазоне составов по оптической прозрачности не уступают ПММА, но характеризуются большим свободным объемом, что открывает возможности использования их в качестве эффективного полимерного связующего в композициях для оптических целей.

Варьируя состав, а соответственно и структуру сополимеров, можно управлять скоростью фотохромных переходов молекул фотохромных соединений в полимерных матрицах и получать композиции с высоким содержанием фотохромных соединений.

В свою очередь явно выраженная зависимость скорости релаксационных переходов молекул фотохромного соединения от структуры (ко)полимера показывает, что введение СПП в полимерную матрицу с последующим анализом кинетики фотохромного превращения можно использовать в качестве метода структурного тестирования полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лашков Г.И. Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1978. Т. 19. С. 100.
- Korytin A.I., Bityurin N.M., Alexandrov A.P., Babina N.A., Smirnova L.A., Sergeev A.M. // Optical Memory and Neural Networks. 1998. V. 7. № 1. С. 11.

3. Takeshi Koda, Atsushi Obara, Toshiyuki Watanabe, Seiso Miyata // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 2. C. 638.
4. Mark D. Pahn, David P. West, John D. Shakos // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 2. C. 627.
5. Ken Kuriki, Takeyuki Kobayashi, Nana Imai, Toshiniko Tamura, Susumu Nishihara, Yukihisa Nishizawa, Akihiro Tagaya, Yasuhiro Koike // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 3. C. 331.
6. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
7. Барачевский В.А. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1996. Т. 41. № 3. С. 55.
8. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
9. Современные физические методы исследования полимеров / Под ред. Слонимского Г.Л. М.: Химия, 1982.
10. Bertelson R.C. // *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* / Ed. by Crano J.C., Gudlielmetti R.J. 1999. V. 1. P. 11.
11. Серенсон У., Кемпбелл Т. Препаративные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Рабек Л. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
13. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Гермер Ю.Э. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 533.
14. Кальве Э., Пратт А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
16. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.; Л.: Наука, 1951.
17. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.; Л.: Наука, 1964.
18. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
19. Greenly R.Z. // *J. Macromol. Sci. A*. 1980. V. 14. № 4. Р. 445.
20. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
21. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978.
22. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Под ред. Малкина. А.Я. М.: Химия, 1976.
23. Рекомендации IUPAC // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. V. 13. № 7. Р. 603.
24. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.А. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
25. Вишков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1746.

Structure and Properties of a Polymeric Binder Based on (Meth)Acrylate Copolymers for Photochromic Compositions

O. V. Kameneva*, L. A. Smirnova*, K. V. Kir'yanov*, A. N. Maslov*,
V. A. Barachevskii**, A. P. Aleksandrov***, and N. M. Bityurin***

*Lobachevskii State University,

pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences,

ul. Novatorov 7a, Moscow, 117421 Russia

***Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences,

ul. Ul'yanova 46, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—The methods of absorption spectroscopy, dielectric relaxation, thermomechanics, atomic force microscopy, and X-ray diffraction analysis were used to characterize the physical properties and structure of methyl methacrylate copolymers with 2-ethylhexyl acrylate and octyl methacrylate. It was demonstrated that methyl methacrylate-octyl methacrylate copolymers within a wide composition range possess an optical transparency at the same level as that of poly(methyl methacrylate) but have a larger free volume. The enthalpies of interaction between photochromic compounds of the spiropyran class and a polymeric binder based on the resultant copolymers were determined indicating the absence of specific interaction between the system components. The rates of photochromic transformations of spiropyran molecules in (co)polymeric matrices were studied; they were found to significantly depend on the composition and structure of the copolymer.