

На правах рукописи

Черкасова Анастасия Валерьевна

**РОЛЬ МАТРИЦЫ В ФОРМИРОВАНИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФОТОАКТИВНЫХ СИСТЕМ ПРИ ВВЕДЕНИИ ИНДОЛИНОВЫХ
СПИРОСОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА В ПОЛИМЕРЫ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ**

Специальность 02.00.21 –химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химической физики им. Н.Н.Семенова РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Соловьева Анна Борисовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Зеленецкий Александр Николаевич

кандидат химических наук
Паренаго Ольга Олеговна

Ведущая организация: Химический факультет Московского
государственного университета
им. М.В.Ломоносова

Защита состоится “ 18 ” ноября 2011 г. в 14 час. на заседании диссертационного совета Д 217.024.01 при ФГУП «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» по адресу: 105064, г. Москва, ул. Воронцово поле, д. 10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» по адресу: 103064, г. Москва, ул. Воронцово поле, д. 10.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 105064, г. Москва, ул. Воронцово поле, д. 10, ученому секретарю диссертационного совета Д 217.024.01 к.ф.-м.н. Лакееву С.Г.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 217.024.01
кандидат физико-математических наук



Лакеев С.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Создание композиций с наноразмерными органическими или неорганическими фотоактивными соединениями (ФАС) позволяет решать ряд задач, стоящих перед информационными технологиями, в частности, создавать среды оптической памяти и голографические материалы; устройства для обработки и передачи информации; использовать фотоактивные полимерные композиции в качестве трехмерных записывающих сред, в том числе, оптической памяти; изделий для защиты глаз человека от нежелательного воздействия яркого света и т.д.

Однако проблема введения, распределения и закрепления конфигурации нано- и субнаноразмерных частиц фотоактивного соединения в матрицах оптически прозрачного полимера пока не нашла удовлетворительного решения, хотя чрезвычайно важна для создания любых полимерных оптических материалов. Обычно для создания полимерных материалов оптического применения (защитных покрытий для видимого и УФ-диапазона, оптических фильтров, фотолюмицирующих и фотохромных пленок) используют предварительное диспергирование ФАС (в случае неорганических соединений) ультразвуковой обработкой в растворе полимера, либо сорастворение полимера и ФАС с последующим отливанием пленки на подходящей поверхности. Эти методы применимы лишь для растворимых полимерных матриц (поликарбонат, полиметилметакрилат). В случае плохо растворимых термопластов (полиэтилентерефталат, поливинилхлорид) или пространственно-сшитых систем (акрилаты, эпоксины) обычно используют пропитку готовой полимерной пленки раствором фотоактивного соединения или введение раствора ФАС на стадии отверждения (для сшитых систем). После удаления растворителя введенные ФАС в свободном объеме полимера образуют разноразмерные агрегаты. При этом введение органических ФАС в прозрачную полимерную матрицу ограничено предельной концентрацией растворения ФАС в полимере. Другой подход состоит в нанесении ФАС на поверхность наночастиц наполнителя с размерами 50 нм и меньше. Последующее введение таких модифицированных наночастиц в полимерные матрицы не уменьшает исходной оптической прозрачности этих матриц. Дисперсии наночастиц ФАС могут и непосредственно вводиться в объем набухающей в растворителе матрицы, для чего используют дифильные растворители, прежде всего, пиридин и его алкильные производные, которые хорошо адсорбируются на поверхности наночастиц и способствуют их совмещению с полимерной матрицей. Иногда для повышения совместимости с материалом матрицы предусматривается предварительная обработка наночастиц ПАВ. Однако все указанные методы не обеспечивают достаточно равномерного распределения дисперсии наночастиц ФАС в полимерных матрицах.

Цель данной работы – разработка принципов создания фотохромных полимерных материалов путем импрегнации полимеров ФАС в среде сверхкритической двуокиси углерода (СК-СО₂). Сверхкритический диоксид углерода, образующийся при превышении соответствующих значений температуры и давления в критической точке ($T_g = 31,1^\circ\text{C}$, $P_c = 7,38 \text{ МПа}$), в последние годы используется для импрегнации полимеров низкомолекулярными веществами и создания материалов с новыми свойствами. Главной характеристикой сверхкритической среды, обуславливающей ее пластифицирующие свойства, является возможность непрерывного изменения плотности при варьировании

давления. В этих условиях в полимерную матрицу могут вводиться не только молекулы или ассоциаты растворимого в СК-СО₂ соединения, но и более крупные растворимые наночастицы. При этом импрегнирование в среде СК-СО₂ не только позволяет устранить нежелательные эффекты, обусловленные влиянием растворителя на функциональные свойства ФАС, но и получить материалы с новыми фотохромными свойствами.

В качестве ФАС в работе были использованы индолиновые спиросоединения (ИСС) (спирооксазины и спиропираны), представляющие собой один из наиболее важных классов фотохромных соединений. Это связано с рядом обстоятельств, среди которых можно назвать: относительно простой синтез; большое разнесение полос поглощения исходной и фотоиндуцированной форм; высокую эффективность фотопревращений; высокую разрешающую способность; высокие коэффициенты экстинкции молекул фотоиндуцированной формы и возможность управления в широких пределах фотохромными параметрами системы.

В качестве матриц для получения фотохромных полимерных материалов в данной работе были использованы оптически прозрачные термопластичные полимеры, такие как полиметилметакрилат, полиэтилен, поликарбонат, а также пространственно-сшитые полимерные матрицы с трехмерной структурой на основе замещенных олигометакрилатов. Кроме того, в работе были использованы галогенсодержащие полимеры - поливинилхлорид (ПВХ) и фторопласт (Ф42).

Цель работы состояла в получении оптически прозрачных полимерных композиций на основе термопластичных и пространственно-сшитых полимерных матриц, содержащих фотохромные индолиновые спиросоединения (ИСС), в среде сверхкритического диоксида углерода и установлении зависимости функциональных свойств ИСС от структуры спиросоединений и химической природы полимерных матриц.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- определить условия СКФ импрегнации полимерных матриц индолиновыми спиросоединениями (установить оптимальные значения температуры, давления и времени СКФ импрегнации);
- выявить влияние условий процесса СКФ импрегнации на функциональные свойства индолиновых спиросоединений в полимерных матрицах;
- изучить кинетику темнового обесцвечивания окрашенных форм индолиновых спиросоединений, введенных в полимеры в условиях СКФ импрегнации и установить зависимость кинетических параметров темнового обесцвечивания от структуры спиросоединений и химической природы полимерных матриц;
- выявить особенности люминесцентных свойств композитных систем ИСС/полимер, полученных в процессе СКФ импрегнации.

Научная новизна работы:

Впервые импрегнацией в сверхкритическом диоксиде углерода получены образцы термопластичных полимеров и пространственно сшитых полиакрилатов, содержащие фотохромные индолиновые спиросоединения.

Установлено, что количество ИСС, вводимых в полимерные матрицы в условиях СК-СО₂, и кинетика темнового обесцвечивания окрашенных форм ИСС зависят от типа полимерной матрицы, ее состояния (высокоэластическое или стеклообразное), структуры самого спиросоединения, а также от условий процесса СКФ импрегнации.

Показано, что импрегнация в среде СК-СО₂ полимеров, имеющих в своем составе донорно-акцепторные группировки (ПК, ПВХ, Ф-42) индолиновыми спиросоединениями может приводить к конформационным перестройкам в молекулах фотохромов со стабилизацией в полимерных матрицах долгоживущих мероцианиновых форм ИСС с хиноидной или биполярной структурой.

Впервые в матрицах галогенсодержащих полимеров (ПВХ, Ф-42) обнаружены и охарактеризованы изомеры окрашенных форм ИСС, с максимумами поглощения, смещенными в фиолетовую область спектра на 75-150 нм образующиеся при СКФ импрегнации полимеров спирооксазинами.

Впервые обнаружена и исследована интенсивная фотолюминесценция окрашенных форм спиросоединений, введенных в галогенсодержащие полимерные матрицы в условиях СК-СО₂, не возникающая при других способах введения ИСС в полимерные матрицы.

Практическая значимость. Полученные данные могут быть использованы при создании оптически прозрачных полимерных композиций, содержащих фотоактивные соединения, в частности, при создании сред оптической памяти; устройств для обработки и передачи информации; защитных покрытий для видимого и УФ диапазона; оптических фильтров, фотолюминесцирующих и фотохромных пленок и т.д.

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетические закономерности процессов введения фотохромных спирооксазинов в полимерные матрицы в среде СК-СО₂ для линейных и сшитых полимерных матриц с разной плотностью сшивки.

2. Кинетические параметры процессов фотоокрашивания и темнового обесцвечивания индолиновых спирооксазинов, введенных в полимерные матрицы в среде СК-СО₂ для полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состоянии.

3. Параметры фотолюминесценции, возникающей у спирооксазинов в результате введения в среде СК-СО₂ в галоидсодержащие полимерные матрицы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов в материалах Международных и Российских симпозиумов и конференций. В совместных работах автор принимал участие в подготовке и проведении экспериментальных исследований, в обсуждении и компьютерной обработке полученных результатов, написании и подготовке работ к печати.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Международных и Российских симпозиумах и конференциях: симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2008); X, XI и XII научные конференции отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН (Москва, 2009, 2010, 2011); V и VI Международные научно-практические конференции «Сверхкритические флюиды» (Суздаль, 2009, Иркутск, 2011).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, описания результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 121 странице, содержит 42 рисунка, 10 таблиц и 170 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Глава 1. Литературный обзор.

В Литературном обзоре рассмотрены:

- современные представления о химической структуре и фотофизических свойствах индолиновых спиросоединений;
- факторы (структура спиросоединений, процессы ассоциации, природа полимерных матриц, тип связывания фотоактивных соединений с полимером, природа растворителя, люминесцентные свойства ИСС), определяющие функциональную активность фотохромных соединений в полимерных матрицах и в жидкой фазе;
- фотохромные полимерные материалы, полученные сополимеризацией или модификацией;
- физико-химические свойства сверхкритических сред, в частности, сверхкритического диоксида углерода.

По результатам анализа научно-технической литературы сформулированы основные задачи исследования.

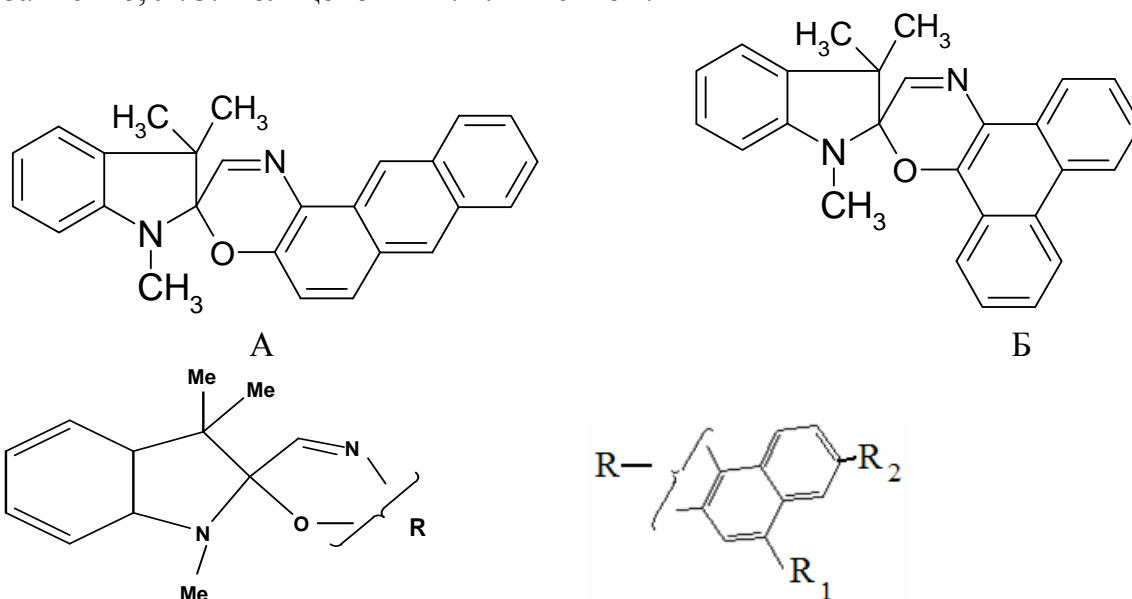
Глава 2. Методическая часть.

2.1. Объекты исследования.

2.1.1. Фотохромные индолиновые спиросоединения.

- 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметилспиро[3Н-антра[2,1-б][1,4]оксазин-3,2'-(2Н)-индол] (САО);
- 1,3-дигидро-1',3',3'-триметилспиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]-фенантро[2,1-б][1,4] оксазин] (СФО);
- 1,3-дигидро-1,3,3-триметилспиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]-нафто[2,1-б][1,4]оксазин] (СНО);
- 1,3-дигидро-1,3,3-триметил-8'-салицилиденимино-спиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]нафто[2,1-б][1,4]оксазин] (СНО-1);
- 1,3-дигидро-1,3,3-триметил-6'-(1-пиперидил)-спиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]-нафто[2,1-б][1,4]оксазин] (СНО-2);
- 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметил-5'-метокси-6-нитро-спиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индол] (СБП).

САО, СФО, СНО, СНО-1, СНО-2 и СБП (рис. 1) синтезированы в ИХФ РАН Н.Л. Зайченко, Л.С. Кольцовой и А.И. Шиенком.



$R_1, R_2 = H$

В

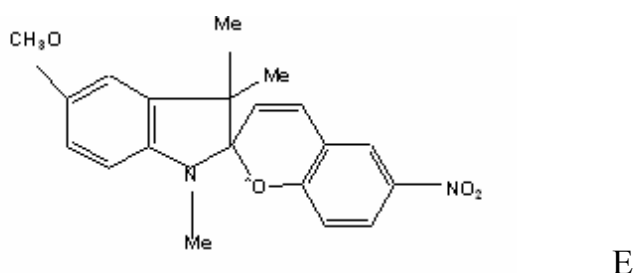
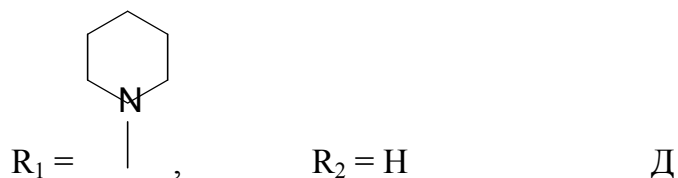
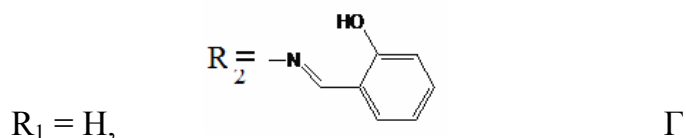


Рис. 1. Структурные формулы САО (А), СФО (Б), СНО (В), СНО-1 (Г), СНО-2 (Д) и СБП (Е).

2.1.2. Полимерные матрицы.

Термопластичные полимерные матрицы.

- Полиметилметакрилат, ПММА, с $M_w 5,0 \cdot 10^5$, $T_c +105^\circ C$ производства фирмы BASF (США);
- Полиэтилен низкой плотности, ПЭНП, с $M_w 4,0 \cdot 10^5$, $T_c -80^\circ C$ производства ООО «Полимерснаб» (Россия);
- Полипропилен, ПП, с $M_w 5,0 \cdot 10^5$, $T_c -10^\circ C$ производства ООО «Полимерснаб» (Россия);
- Поливинилхлорид, ПВХ, с $M_w 8,0 \cdot 10^4$, $T_c +83^\circ C$ производства ОАО «Саянскхимпласт» (Россия);
- Соплимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (мольное соотношение звеньев 2:1), Ф-42, с $M_w 8,0 \cdot 10^4$, $T_c -45^\circ C$ производства ОАО «КЧХК» (Россия);
- Поликарбонат, ПК, с $M_w \sim 3,0-5,0 \cdot 10^4$, $T_c +150^\circ C$ производства фирмы BASF (США).

Пространственно сшитые полимерные матрицы (рис. 2).

- Этоксилат диакрилата дифенилолпропана, БФЭА, с молекулярной массой межзвучного блока 529, производства фирмы Aldrich;
- Глицеролат диакрилата дифенилолпропана, БФГА, с молекулярной массой межзвучного блока 653, производства фирмы Aldrich;
- Олигокарбонатметакрилат, ОКМ-5, с молекулярной массой олигомерного блока 661;¹

¹ Олигокарбонатметакрилат и все олигоуретанметакрилаты синтезированы в ИХФ РАН В.Т. Шашковой, А.В. Котовой, И.А.Матвеевой и Б.И. Западским

- Олигоуретанметакрилат с молекулярной массой олигомерного блока 1927, ОУМ-1;
- Олигоуретанметакрилат с молекулярной массой олигомерного блока 1904, ОУМ-2;
- Олигоуретанметакрилат с молекулярной массой олигомерного блока 1892, ОУМ-3;
- Олигоуретанметакрилат с молекулярной массой олигомерного блока 2027, ОУМ-4.

Для расширения диапазона межузловых расстояний в полимерной матрице использовалась сополимеризация ОУМ-1 или ОУМ-4 с мономером – бутилметакрилатом (БМА) или бифункциональным диметакрилатом бутандиола (ДМБ). При сополимеризации монофункциональный БМА, образующий линейный полимер, увеличивает межузловое расстояние в трехмерной сетке из дифункционального ОУМ, тогда как сополимеризация ОУМ с бифункциональным ДМБ с небольшим радикалом между метакриловыми группами приводит к увеличению плотности поперечного сшивания сополимера.

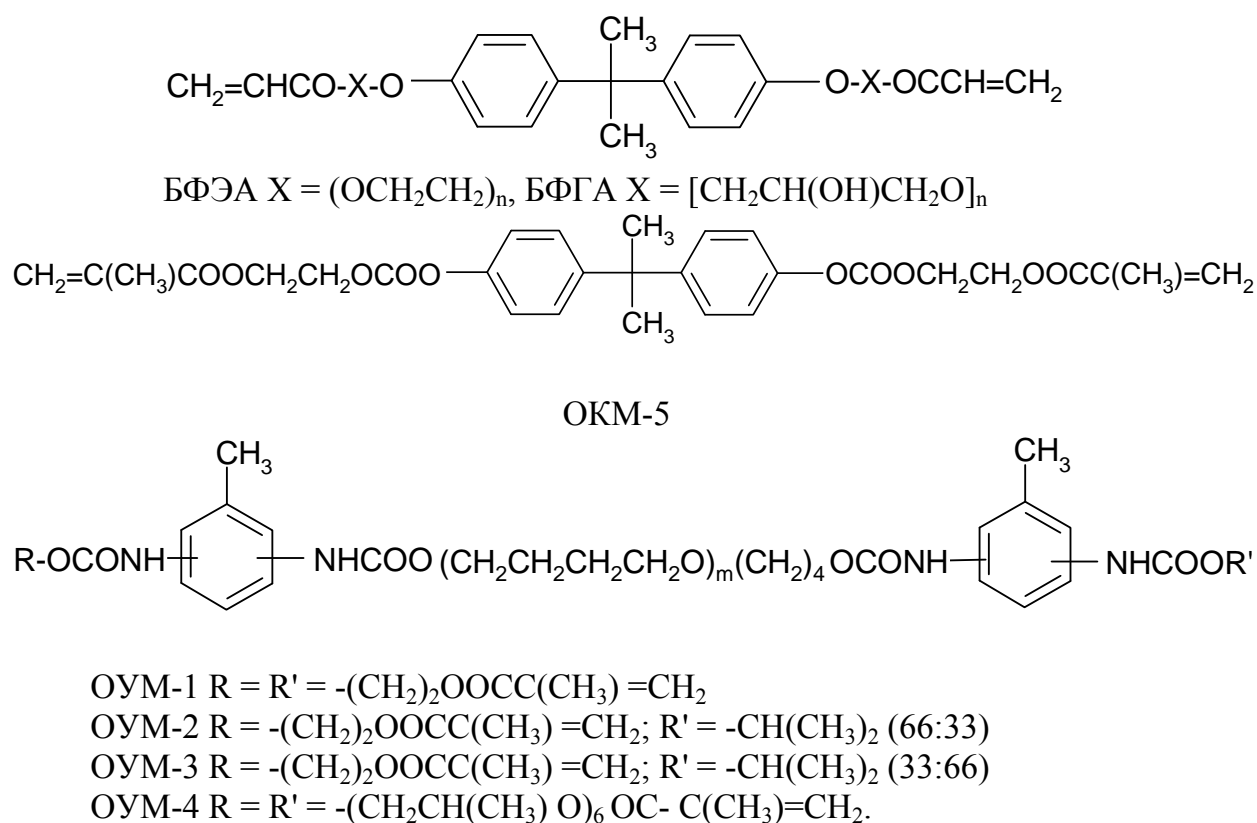


Рис. 2. Структурные формулы пространственно сшитых оптически прозрачных полимеров, а также мономеров БМА и ДМБ.

Определение степени поперечного сшивания в пространственно сшитых полимерных матрицах.

Эксперименты по определению плотности сетки в пространственно сшитых полимерных матрицах проводились Котовой А.В., Матвеевой И.А., Западинским Б.И. (ИХФ РАН). Для определения плотности сетки полимеров использовали метод набухания по Клаффу-Гледингу, в основу которого положена молекулярно-

кинетическая теория эластичности. Равновесный модуль эластичности E_∞ сетчатого материала определяется выражением:

$$E_\infty = g\nu kT = (g \rho_m RT)/M_c,$$

где g – постоянная, изменяющаяся от 1 до 3, ν – плотность сшивания, k – константа Больцмана, ρ_m – плотность материала, M_c – среднечисловая ММ отрезка цепи между узлами (поперечными связями) пространственной сетки.

M_c определяется как:

$$M_c = (g \rho_m RT) / E_\infty = (g A_0 \rho_m RT) / S h_0,$$

где A_0 – площадь поперечного сечения образца, h_0 – высота недеформированного ненабухшего образца, S – тангенс угла наклона прямой из зависимости величины деформации от нагрузки.

Измерения S проводили на образцах с исходными диаметром $d_0 = 7,5 \times 10^{-3}$ м и высотой $h_0 = 5 \times 10^{-3}$ м при 25°C , нагрузках 100-3000 г и деформациях, не превышающих 5% от h_0 . Образцы затем выдерживали в растворителе (ТГФ, ДМФА, толуол) до достижения предельной степени набухания при 25°C . Природа растворителя практически не влияет на измеряемую величину за исключением образцов полимеров на основе БФЭА и БФГА, не набухающих в толуоле и разрушающихся в ТГФ и ДМФА.

2.2. Методы получения полимерных композиций, содержащих ИСС.

2.2.1. Метод сверхкритической флюидной импрегнации.

На рисунке 3 представлена схема экспериментальной установки для проведения обработки материалов в среде СК- CO_2 . Основными элементами установки являются: камера высокого давления (реактор из нержавеющей стали объемом 60 см^3), ручной пресс высокого давления, оснащенный манометром и подключенный к баллону с CO_2 , система вентиля и капилляров, регулирующих давление в камере, а также электрический нагреватель, подключенный к терморегулятору.

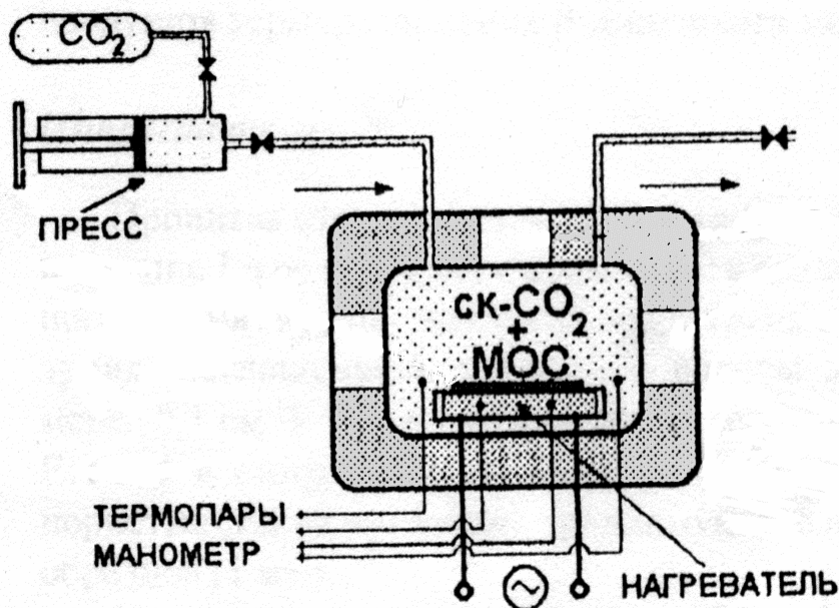


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для обработки материалов в СК- CO_2 .

Полимерные образцы (длина 10-30 мм, ширина 10-20 мм, толщина 120-500 мкм) и навеску фотохрома (15-125 мг) помещали в реактор высокого давления, заполняли камеру диоксидом углерода до 57-59 атм., затем, постепенно повышая температуру, реактор нагревали до 47-90⁰С, а давление доводили до 125-220атм. При таких условиях образцы выдерживали в реакторе 30 минут, затем реактор охлаждали до комнатной температуры и постепенно (в течение 5-10 минут) сбрасывали давление. Полноту выхода СО₂ определяли, контролируя вес образца (аналитические весы: Sartorius CPA, Германия).

2.2.2. Метод испарения растворителя из совместного раствора полимера и фотохрома.

При формировании фотохромных пленок методом испарения растворителя из совместного раствора полимера и фотохромного соединения сначала получали растворы полимеров (9% - 20%) в хлороформе, толуоле или тетрагидрофуране. Затем к полученным растворам полимеров добавляли растворы фотохромных индолиновых спиросоединений ($2,3 \cdot 10^{-3}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), тщательно перемешивали, полученную смесь полимера и фотохрома наносили на целлофановую подложку (поливом) и оставляли на воздухе до полного испарения растворителя. После испарения растворителя получали полимерные пленки (диаметр 15-20 мм, толщина 100-420 мкм) с введенными в них фотохромными индолиновыми спиросоединениями.

2.3. Анализ структуры и свойств полимерных композиций, содержащих ИСС, введенные в среде СК-СО₂.

2.3.1. Определение концентрации ИСС в полимерных матрицах.

Содержание индолиновых спиросоединений, введенных в полимерные матрицы ПЭНП, ПП, ПММА, ПК, оценивали по интенсивности одной из полос поглощения исходной неокрашенной формы А спиросоединений (427нм для САО, 376нм для СФО, 349нм для СНО, 364нм для СНО-1, 361нм для СНО-2 и 346нм для СБП) в электронных спектрах поглощения (ЭСП) ИСС в импрегнированных полимерных матрицах.

В случае органорастворимых ПВХ и Ф-42 количество введенных в полимерные матрицы ИСС определяли по интенсивности выше перечисленных полос поглощения исходной неокрашенной формы А спиросоединений в электронных спектрах поглощения растворов, полученных после растворения соответствующих импрегнированных полимерных пленок в ТГФ (для ПВХ) или в ацетоне (для образцов Ф-42).

Определение концентрации фотохромных соединений в матрицах пространственно сшитых полимеров проводили либо по интенсивности полосы поглощения исходной формы А фотохромов в ЭСП полимерных матриц (также как для ПЭНП, ПП, ПММА, ПК), либо в случае высоких концентраций ИСС проводили их экстракцию из пленок (ТГФ, ~20⁰С, 24 часа) с последующим ГПХ анализом раствора (система «Бриз» фирмы «Уотерс», УФ-детектор, элюент ТГФ, Ультрастирогель 100, 500 и 1000А, 1 мл/мин).

ЭСП фотохромных полимеров получали на спектрофотометрах GenesysTM-2 (ThermoSpectronic, США) и Cary 50 (Varian, Австралия).

Поскольку в условиях эксперимента процессу СКФ импрегнации подвергались (как было показано в ходе работы) только приповерхностные слои

полимерных образцов (глубиной от 60 до 150 мкм в зависимости от степени набухания полимера в СК-СО₂), то содержание ИСС в полимере рассчитывали на единицу поверхности (в моль/см²).

2.3.2. Анализ размеров частиц фотохромов, введенных в полимерные матрицы.

Анализ структуры и размеров частиц ИСС после введения в полимерные матрицы проводили на примере образцов SAO/ПК и SAO/ПММА с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализ проводили с использованием прибора LEO912 AB OMEGA (Карл Цейс, Германия, разрешение изображения 0,2-0,34 нм) с энергетическим фильтром, интегрированным непосредственно в оптическую систему электронного микроскопа. В качестве образцов использовали срезы указанных полимеров с толщиной 50-200 нм. Срезы получали при комнатной температуре с помощью микротомы Leica UltraCut (Leica, Германия) при использовании алмазного ножа. Полученные образцы крепили на медные 300 ячеечные ПЭМ - решетки (Ted Pella, Канада).

2.4. Методы исследования функциональных свойств ИСС.

2.4.1. Фотохромные свойства полимерных композиций, содержащих ИСС.

Исследование кинетики темнового обесцвечивания окрашенных форм спиросоединений, введенных в полимеры.

Были определены константы скорости процесса темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы ИСС, введенных в полимерные матрицы, в зависимости от способа введения спиросоединений и типа полимера.

Кинетику темнового обесцвечивания фотохромов, введенных в полимерные матрицы, исследовали после облучения полученных образцов излучением светодиодного источника света АФС мощностью 120 мВт, с длиной волны 365 нм в течение 60 секунд. Константы скорости процесса темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы В ИСС определяли по уменьшению оптической плотности D полосы поглощения формы В – λ_B . Полосы поглощения окрашенной формы В ИСС лежат в области 600 нм. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Были также определены времена полуобесцвечивания $\tau_{0,5}$ окрашенных форм ИСС в полимерных матрицах, характеризующие уменьшение интенсивности полосы поглощения окрашенной формы спиросоединений по сравнению с исходным состоянием (в начальный момент времени после фотовозбуждения) в 2 раза.

2.4.2. Люминесцентные свойства ИСС, введенных в полимерные матрицы.

Определяли положения максимумов полос люминесценции и полос возбуждения люминесценции индолиновых спиросоединений, а также значения приведенной интенсивности люминесценции этих спиросоединений в различных полимерных матрицах. Приведенная интенсивность J (отн. ед./моль) вводилась соотношением: $J=I/(C*S)$, где I – интенсивность люминесценции в относительных единицах; C – поверхностная концентрация импрегнированного фотохрома, моль/см²; S – площадь излучающей поверхности образца (в рассматриваемых случаях равна 0,012 см²).

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции полимерных образцов, содержащих индолиновые спиросоединения, регистрировали с помощью спектрофлуориметра «Cary Eclipse» фирмы «Varian» (Австралия). Длины волн возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{возб}}$ зависели как от типа полимерной матрицы, так и от структуры индолинового спиросоединения.

Глава 3. Функциональные свойства индолиновых спиросоединений, введенных в среде СК-СО₂ в термопластичные полимерные матрицы

3.1. Факторы, влияющие на содержание спиросоединений в термопластах в условиях СКФ импрегнации.

Важно отметить, что процесс СКФ импрегнации полимерных матриц индолиновыми спиросоединениями проводили в условиях избытка ИСС, т.е. предельное содержание вводимых в полимеры спиросоединений не лимитировалось их содержанием в реакционной системе.

3.1.1. Температура и давление СК-СО₂.

На рисунке 4 приведены зависимости концентрации САО, введенного в полимеры, от температуры СК-СО₂. Видно, что вне зависимости от природы термопластичной матрицы рост температуры импрегнации вызывает практически линейное увеличение содержания спирооксазинов в полимерах. Аналогичные зависимости были получены и для других спиросоединений.

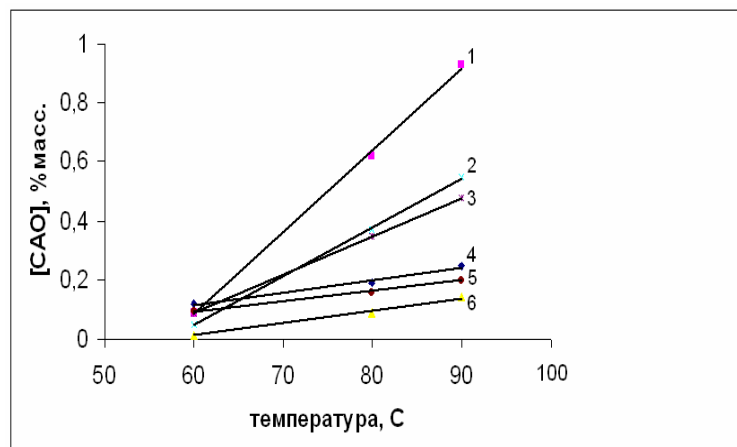


Рис. 4. Влияние температуры на содержание САО, введенного с помощью СК-СО₂ в пленки ПК (1), ПММА (2), ПВХ (3), ПЭНП (4), Ф-42 (5) и ПП (6). Условия импрегнации: давление 180 атм., температура 60⁰С - 90⁰С, время 30 мин.

Концентрация вводимых в полимерные матрицы ИСС линейно возрастала также с увеличением давления СК-СО₂.

Полученные закономерности $C=C(T, P)$ где C – концентрация САО в матрицах, T и P – температура и давление сверхкритического диоксида углерода, связаны как с ростом растворимости ИСС, так и с уменьшением плотности полимерных матриц при повышении температуры и давления среды.

3.1.2. Надмолекулярная структура полимера.

В табл.1 приведены величины концентраций спирооксазинов, введенных в термопластичные аморфно-кристаллические (ПММА, Ф-42, ПВХ, ПК, ПЭНП, ПП) полимеры, находящиеся в стеклообразном (ПММА, ПК) и высокоэластическом (Ф-42, ПВХ, ПЭНП, ПП) состояниях при одних и тех же условиях импрегнации.

Видно, что в ПК и ПММА фиксируется большее содержание фотохромов, чем в ПЭНП, Ф-42 и ПВХ. Очевидно, это связано с более плотной упаковкой макромолекул и, соответственно, меньшим свободным объемом линейных термопластов.

Известно, что содержание импрегнированного вещества в полимере после СКФ обработки зависит от растворимости импрегнируемого вещества в диоксиде углерода и в полимере, набухаемости полимера в СК-СО₂, времени СКФ импрегнации и т.д. При этом увеличение размеров и молекулярной массы индолиновых спиросоединений должно, при прочих равных условиях, приводить к уменьшению их растворимости как в СО₂, так и в полимерных матрицах, что и

объясняет экспериментально наблюдаемое уменьшение содержания ИСС в полимере с ростом молекулярной массы спиросоединений и размеров их молекул (смотри табл. 1). Как следует из таблицы 1, наиболее легко во все полимерные матрицы вводится незамещенный СНО, имеющий наименьшие размеры молекулы, а СНО-1, в нафталиновом цикле которого присутствует громоздкий заместитель, импрегнируется хуже всего.

Содержание импрегнированных в условиях СК-СО₂ молекул ИСС в полимере зависит также от фазового состояния полимерной матрицы. В частности, если температура, при которой осуществляется импрегнирование, выше температуры стеклования термопластов (в рассматриваемом случае – ПЭНП, ПП, ПВХ и Ф-42), то вводимое количество молекул ИСС определяется степенью кристалличности η и увеличивается с понижением степени кристалличности полимера, поскольку СКФ импрегнации подвергаются в основном аморфные области полимеров. Действительно, в ПП, кристалличность η которого составляет 63%, ИСС входят в гораздо меньшей степени, чем в ПЭНП ($\eta \sim 30\%$), Ф-42 и ПВХ ($\eta \sim 20\%$).

Содержание ИСС в полимерах, температура стеклования которых выше температуры СКФ импрегнации (в данном случае – ПК и ПММА), определяется, помимо выше перечисленных факторов, процессом релаксационной перестройки стеклообразной полимерной матрицы после сброса давления в реакторе. Эти процессы связаны со стерическим соответствием фрагментов свободного объема полимерной матрицы (формирующегося при такой релаксации) возможным конформациям растворенных в СК-СО₂ молекул ИСС. В этом случае важную роль играет и химическое сродство молекул ИСС к полимерной матрице. Как следует из приведенных в таблице 1 данных, меньшие значения концентраций импрегнированных в условиях СК-СО₂ в матрицу ПММА, нежели в матрицу ПК, достаточно «объемных» молекул индолиновых спиросоединений указывают на меньшие по характерным размерам величины свободного объема в релаксирующей матрице ПММА, чем в матрице ПК. При этом ароматические молекулы ИСС обладают большим химическим сродством к ароматическим звеньям ПК, нежели к алифатическим фрагментам цепи ПММА. Именно с указанными факторами мы связываем превышение концентраций импрегнированных молекул спиросоединений в матрице ПК по сравнению с матрицей ПММА.

3.2. Кинетика темного обесцвечивания окрашенных форм ИСС в термопластичных полимерных матрицах.

Фотохромизм исследуемых спиросоединений связан с переходом под действием УФ-излучения из исходной неокрашенной формы А, имеющей неплоскую структуру, в окрашенную мероцианиновую плоскую форму В (рис. 5).

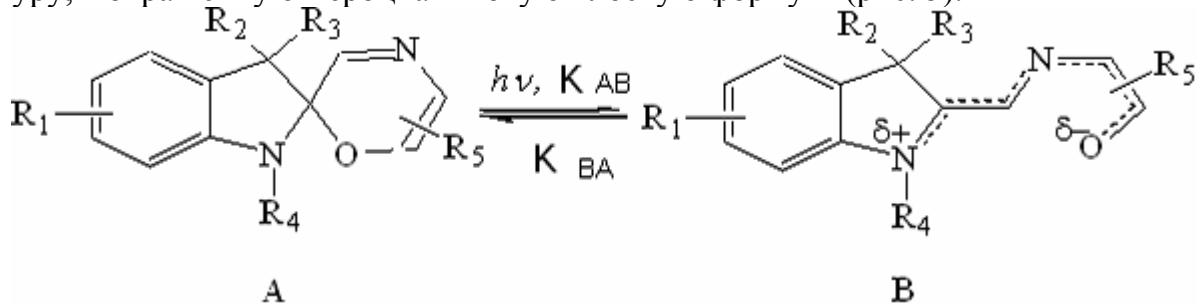


Рис. 5. Фотоиндуцируемый переход молекул ИСС из неокрашенной формы А в мероцианиновую форму В.

Фотохромные процессы, протекающие в растворах с высокими скоростями, благодаря тепловому движению молекул, характеризуются константами скорости k_{AB} (фотоокрашивание) и k_{BA} (темновое обесцвечивание). Введение фотохрома в полимерную матрицу приводит к существенному замедлению всех процессов из-за стерических препятствий реакциям изомеризации. В частности, в полимерных матрицах, температура стеклования которых выше температуры процесса СКФ импрегнации, реакция обесцвечивания окрашенной формы фотохромов не подчиняется кинетике первого порядка, а описывается в виде суммы независимо протекающих моноэкспоненциальных процессов:

$$D(t) = \sum a_i \cdot \exp(-k_i t),$$

где k_i – константа скорости отдельной реакции. Для удовлетворительного описания экспериментальных данных чаще всего хватает двух экспонент.

В данной работе показано, что кинетика темнового обесцвечивания окрашенной формы ИСС в матрице ПММА ($T_c = 105^\circ\text{C}$) подчиняется биэкспоненциальному закону и удовлетворительно описывается двумя константами скорости темнового обесцвечивания, величины которых различаются на 2 порядка (табл.1). При этом следует отметить, что в образце ПММА мероцианиновая форма В спиросоединений, за исключением СФО, возникала только после фотовозбуждения образца. В случае спирофенантрооксазина уже после процесса СКФ импрегнации в матрице ПММА наблюдалась окрашенная форма спиросоединения. По-видимому, это связано с тем, что СФО уже в исходном состоянии существует в двух формах – А и В, причем равновесие между исходной неокрашенной формой А и мероцианиновой формой В спирофенантрооксазина сдвинуто в сторону окрашенной формы В.

В матрице ПК ($T_c = 150^\circ\text{C}$), также как и в матрице ПММА, кинетика темнового обесцвечивания окрашенной формы ИСС описывается двумя константами скорости обесцвечивания k_1 и k_2 (табл.1). Кроме того, ИСС, за исключением незамещенного спиронафтооксазина, в матрице ПК уже после процесса СКФ импрегнации образуются как в неокрашенной форме А, так и в окрашенной мероцианиновой форме В. При этом времена полуобесцвечивания $\tau_{0,5}$ окрашенной формы В ИСС в матрице ПК практически во всех случаях превышают соответствующие времена полуобесцвечивания окрашенной формы ИСС в матрице ПММА, что указывает на эффект долговременной стабилизации окрашенной формы ИСС в матрице ПК, природа которого будет обсуждаться ниже (табл.1).

Как видно из табл.1, кинетика темнового обесцвечивания окрашенной формы ИСС, введенных в ПВХ ($T_c = 83^\circ\text{C}$), температуры стеклования которого ниже температуры СКФ импрегнации, также не подчиняется моноэкспоненциальному закону, а описывается биэкспоненциальной моделью. Можно полагать, что этот эффект связан с характерным свойством СК-СО₂, имеющего малое поверхностное натяжение, проникать в объем полимера и создавать в матрице новые области свободного объема (помимо существующих в обычных условиях).

Это способствует возникновению в полимерах, даже находящихся выше температуры стеклования, кинетически неэквивалентных областей, в которых могут локализоваться растворенные в СК-СО₂ молекулы ИСС. Кроме того, в матрице ПВХ после процесса СКФ импрегнации наряду с неокрашенной формой А и мероцианиновой формой В образуется изомер окрашенной формы В – В_x с максимумом поглощения в области 535 нм, природа образования которого будет обсуждаться ниже.

В матрице Ф-42 ($T_c = -45^{\circ}\text{C}$) индолиновые спиросоединения, за исключением незамещенного СНО, после процесса СКФ импрегнации существуют только в форме изомера окрашенной формы ИСС – В_x, поэтому процесс темнового обесцвечивания в этом случае не наблюдается. В случае СНО кинетика темнового обесцвечивания окрашенной формы спиросоединения описывается биэкспоненциальным законом, несмотря на то, что в условиях СКФ импрегнации матрица Ф-42 также находится выше температуры стеклования (табл.1). Биэкспоненциальное поведение кинетики темнового обесцвечивания для системы СНО/Ф-42 можно объяснить теми же факторами, что и в случае матрицы ПВХ.

Таблица 1. Концентрации ИСС, введенных в термопластичные полимерные матрицы в условиях СК-СО₂ (90⁰С, 180 атм., 30 мин.), кинетические параметры обесцвечивания окрашенной формы и положения максимумов полос поглощения форм А, В и В_x (λ_A , λ_B , λ_{Bx} , соответственно).

Полимер (толщина а, мм)	ИСС	$[\text{ИСС}]_{\text{макс}} \times 10^7$ моль/см ²	$\tau_{0,5}$, с	$k_1 \times 10^2$ с ⁻¹	$k_2 \times 10^4$ с ⁻¹	λ_A нм	λ_B нм	λ_{Bx} нм
ПММА $T_c = 105^{\circ}\text{C}$ С (0,15)	СНО	3,7	60	1,14	-	319, 349	601*	-
	САО	2,0	30	3,10	5,30	346, 364, 400, 427	604*	-
	САО**	0,5	1	1,02	-	346, 427	625	-
	СФО	2,2	300	0,71	1,13	343, 373	586	-
	СНО-1	0,9	300	2,32	8,17	322, 361	628*	-
	СНО-2	1,5	120	1,02	6,55	361	580*	-
	СБП	2,8	4800	0,23	1,02	316, 346	589*	-
ПК $T_c = 150^{\circ}\text{C}$ С (0,50)	СНО	6,7	300	1,31	3,30	319, 343	595*	-
	САО	2,9	900	0,29	1,10	325, 346, 364, 403, 427	610***	-
	СФО	2,5	300	0,43	3,38	343, 373	592***	-
	СНО-1	1,0	360	0,94	3,83	364	613***	-
	СНО-2	1,6	150	0,53	5,50	364	580***	-
	СБП	4,8	3600	0,15	0,82	316, 346	589***	-
ПВХ $T_c = 83^{\circ}\text{C}$ (0,23)	СНО	3,6	90	1,32	17,90	319, 343	601***	460
	САО	2,8	80	0,43	3,07	346, 364, 403, 427	604***	544нм (уш.)

	СФО	2,6	300	0,85	4,07	343, 376	595***	487нм (уш.)
	СНО-2	1,2	180	1,02	8,08	367	580***	550нм (уш.)
	СБП	3,1	1800	0,08	0,22	316, 346	586нм (уш.)	553
Ф-42 T _c =-45 ⁰ С (0,10)	СНО	2,1	45	7,65	40,21	316, 346	628*	478
	САО	0,6	-	-	-	-	-	352, 535
	СФО	0,5	-	-	-	-	-	487
	СНО-2	0,4	-	-	-	-	-	550
	СБП	2,0	-	-	-	-	-	457
ПЭНП T _c =-80 ⁰ С (0,50)	СНО	2,8	< 1	-	-	234, 316, 346	-	-
	САО	2,7	< 1	-	-	364, 403	-	-
	СФО	2,3	< 1	-	-	376	571	-
	СНО-1	0,8	< 1	-	-	364	-	-

T_c – температура стеклования полимерной матрицы.

* Форма В появлялась в результате фотовозбуждения образца.

** Пленка получена из раствора в хлороформе.

*** Форма В появлялась в результате СКФ импрегнации и фотовозбуждения.

Для ПЭНП (T_c=-80⁰С) константы скорости темного обесцвечивания окрашенной формы ИСС определить не удалось из-за большой скорости темного обесцвечивания. Время полуобесцвечивания окрашенной формы ИСС в этом случае составляло менее 1 секунды.

Следует отметить, что в матрицах ПММА и ПК окрашенная мероцианиновая форма В индолиновых спиросоединений, образующаяся под действием УФ излучения из неокрашенного спироциклического состояния А, сохраняется в течение длительного времени по сравнению с матрицей ПЭНП (τ_{0,5} для матриц ПК и ПММА составляет 30-4800 секунд, а τ_{0,5} для матрицы ПЭНП – менее 1 секунды). Естественно связывать возрастание характерного времени перехода В→А спиросоединений в стеклообразных полимерных матрицах с возможностью конформационной перестройки структуры молекул ИСС с образованием окрашенной формы во фрагментах свободного объема стеклообразного полимера, формирующегося после снятия давления в СК реакторе. При этом активационная перестройка «жесткого» окружения молекул ИСС, вызывающая релаксационный переход, происходит с характерными для стекол «замедленными» временами.

Кроме того, величина τ_{0,5} для САО, импрегнированного в ПММА в условиях СК-СО₂, в 30 раз больше величины τ_{0,5} для САО, введенного в ПММА путем отлива пленки из совместного раствора ПММА и САО в хлороформе (табл.1). Это указывает на важную роль неравновесной структуры окружения молекул САО, формирующейся при СК-СО₂ импрегнировании, в замедлении релаксационного перехода В→А.

3.3. Эффект долговременной стабилизации окрашенной формы ИСС в матрице ПК.

Неожиданным результатом оказалось наблюдение высокостабильной окрашенной формы индолиновых спиросоединений (за исключением СНО) в отсутствие возбуждающего света при СКФ импрегнации молекул ИСС в матрицу ПК: в СК реактор помещался образец ПК и фотохром в исходной форме А, а из реактора вынимали окрашенный образец ПК, содержащий импрегнированные молекулы ИСС частично в форме В. Тем самым в матрице ПК, сформировавшейся после введения в нее молекул ИСС в условиях СК-СО₂ и последующей релаксационной перестройки структуры ПК вследствие сброса давления в СК реакторе, жестко фиксируется плоская конформация мероцианиновой В-формы молекул ИСС.

Важно отметить, что содержание окрашенной формы спироантраоксазина в матрице ПК возрастает по мере последующей релаксации структуры ПК на воздухе и увеличивается уже после удаления образца из СК реактора еще в два раза в течение последующих 4-5 часов.

На рисунке 6 приведены зависимости изменения массы образца и отношения количества молекул в форме В к количеству молекул в форме А для САО, введенного в матрицу ПК, от времени после окончания процесса СКФ импрегнации. Из анализа данных зависимостей видно, что происходящее после окончания процесса СКФ импрегнации уменьшение массы образца САО/ПК вследствие диффузии СО₂ из матрицы полимера, сопровождается увеличением отношения оптической плотности полосы поглощения с $\lambda=610$ нм, соответствующей окрашенной форме В, к оптической плотности полосы поглощения с $\lambda=403$ нм, соответствующей неокрашенной форме А, для САО, введенного в матрицу ПК. Необходимо заметить, что при получении системы САО/ПК методом испарения растворителя из совместного раствора ПК и САО окрашенная форма САО в матрице ПК не образуется. При введении САО в полимеры, не имеющие ароматических фрагментов (даже с помощью СК-СО₂), окрашенная форма САО также не образуется.

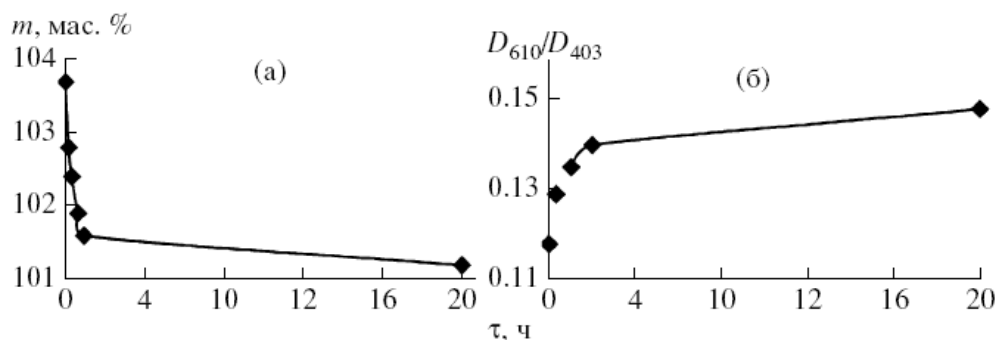


Рис. 6. Зависимость изменения массы (m) образца (а) и отношения количества молекул в форме В к количеству молекул в форме А для молекул САО, введенных в ПК (D_{610}/D_{403}) (б), от времени после окончания процесса СКФ импрегнации.

Одной из возможных причин стабилизации в матрице ПК образовавшейся в процессе импрегнации плоской мероцианиновой формы В молекул САО, содержащей ароматические фрагменты с системой сопряженных π связей, является образование донорно-акцепторных межмолекулярных комплексов типа комплексов с переносом заряда (КПЗ) между такими плоскими фрагментами формы В САО и

стерически подобными им бис-фенольными звеньями ПК (как уже говорилось, подобного явления не наблюдалось для спироафтооксазина, который вводился в матрицу ПК в неокрашенной форме). В таких комплексах, по-видимому, происходит частичное смещение электронной плотности с карбонильного кислорода формы В на карбонильный углерод в мономерном звене поликарбоната, с последующим ее перераспределением по всему КПЗ, что и стабилизирует плоское строение формы В. Сброс давления CO_2 приводит к значительному уменьшению свободного объема, что резко затрудняет переход САО из плоской мероцианиновой формы в неплоскую спироциклическую форму и способствует стабилизации формы В. Сделанное предположение о непосредственном взаимодействии электронных систем ароматических фрагментов ПК и молекул САО подтверждается тем, что после растворения импрегнированных спироантраоксазином образцов ПК в хлороформе окрашенная форма В переходит в неокрашенную форму А.

3.4. Формирование наночастиц спиросоединений в матрицах ПК и ПММА.

На рис. 7 приведены электронные микрофотографии ПК и ПММА, содержащих САО, введенный в условиях СК- CO_2 (условия импрегнации: 180 атм., 80°C , 30 минут). На изображениях видны образования, которые естественно связывать с частицами САО, нанокристаллическая природа которых подтверждается соответствующими дифрактограммами. В случае образцов ПК (рисунок 7 а) представленные на дифрактограммах концентрические окружности указывают на большое количество мелких (~2-5 нм) кристаллитов, более крупным наночастицам с размерами от 10 до 20 нм на дифрактограмме соответствует появление отдельных рефлексов. В то же время в ПММА, содержащем САО (условия введения те же, что и для ПК) (рисунок 7 б), удалось зафиксировать лишь отдельные области, содержащие небольшое количество наноагрегатов САО, с размерами от 2 до 7 нм.

Предполагается, что природа образования нанокристаллов фотохрома в матрице полимера, исследуемая методом ПЭМ, представляет самостоятельный интерес. Поскольку наночастицы образуются как в матрице ПК, так и в матрице ПММА, то эффект стабилизации окрашенной формы САО в ПК не связан напрямую с образованием в матрице ПК нанокристаллов САО. Естественно полагать, что в нанокристаллах САО, формирующихся при СКФ импрегнации в матрицах ПК и ПММА, молекулы САО находятся в неокрашенной форме А, тогда как формирование стабилизированной в матрице ПК окрашенной формы В спироантраоксазина обусловлено соответствием химической и пространственной структуры молекул САО фрагментам макромолекул ПК, обеспечивающим стабилизацию плоской формы В, возникающей после набухания ПК в среде СК- CO_2 и последующих конформационных перестроек фотохрома.

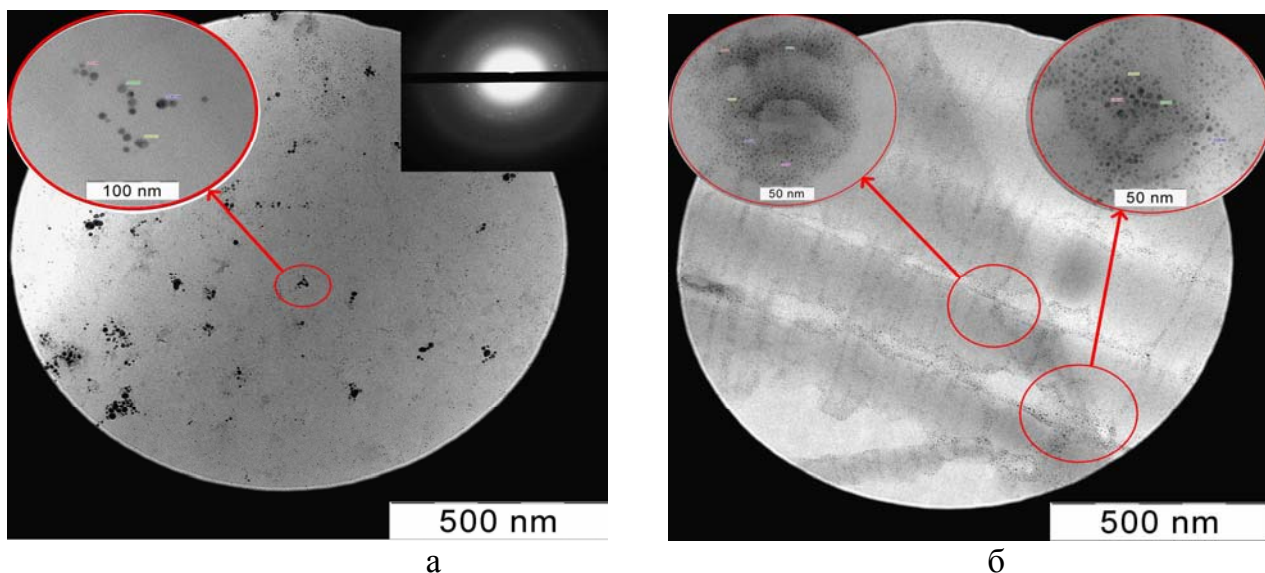


Рис. 7. Электронные микрофотографии пленок ПК (а) и ПММА (б), содержащих 0,6% масс. САО.

3.5. Стабилизация плоских мероцианиновых форм спиросоединений в галогенсодержащих термопластичных полимерных матрицах.

Как уже отмечалось, после окончания процесса СКФ импрегнации полимеров индолиновыми спиросоединениями имеет место стабилизация окрашенных форм В ИСС при введении их в матрицы ПК, ПВХ и Ф-42. При этом в матрице ПК, очевидно, фиксировалась окрашенная форма В, обычно образующаяся при фотовозбуждении спиросоединений в растворах или в инертных полимерных матрицах. В галогенсодержащих полимерах в результате СКФ импрегнации стабилизируется более поляризованный и энергонасыщенный изомер V_x с $\lambda_x \ll \lambda_B$.

Из литературных данных известно о существовании нескольких стереоизомеров окрашенной формы ИСС, структуры которых являются переходными между хиноидной и биполярной. В то же время прямых данных о структурах и спектральных параметрах стереоизомеров окрашенной формы спиросоединений, стабилизирующихся в тех или иных условиях, до настоящего времени нет.

Можно полагать, что одна из таких структур, V_{535} ($\lambda=535\text{nm}$), с большей энергией полосы поглощения, чем у окрашенной формы спиросоединений в ПК, и наблюдается при СКФ импрегнировании фторполимера Ф-42 (рис. 8 а) и частично ПВХ (рис. 8 б). В электронных спектрах поглощения САО, изолированного в матрице ПВХ, присутствуют полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра, характерные для неокрашенной формы А, и полоса поглощения окрашенной формы В ($\lambda=604\text{ nm}$), ранее наблюдаемая для САО, импрегнированного в матрицу ПК. Кроме того, в пленке ПВХ присутствует небольшое количество (около 2%) изомера окрашенной формы В (форма V_{535}). На наличие формы V_{535} указывает присутствие в электронном спектре поглощения пленки ПВХ слабо выраженного «плеча» в области 520-560 нм.

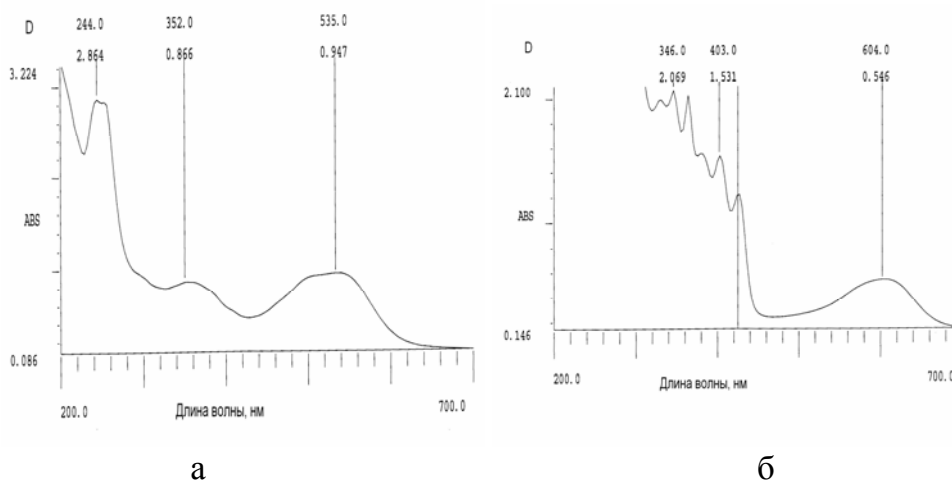


Рис. 8. Электронные спектры поглощения образцов САО/Ф-42 (а) и САО/ПВХ (б), полученных методом СКФ импрегнации в среде СК-СО₂.

Стабилизация формы V₅₃₅ в галогенсодержащих полимерах обусловлена, вероятно, (как и в случае стабилизации формы В в ПК) образованием донорно-акцепторных межмолекулярных комплексов между дипольными фрагментами окрашенной формы В САО и дипольными фрагментами макромолекул фторполимера и ПВХ.

Следует отметить, что разрушения молекул САО при СКФ импрегнации Ф-42 и ПВХ не происходило. При растворении образцов САО/Ф-42 и САО/ПВХ в органических растворителях фотохромные свойства молекул САО полностью сохранялись.

Глава 4. СКФ импрегнация пространственно сшитых полимерных матриц фотохромными спироантра- и спирофенантрооксазинами.

Особенностью импрегнации сетчатых полимеров в СК-СО₂ является существование для каждой такой матрицы равновесного значения концентрации фотохрома, определяемого термодинамическим сродством фотохрома к полимеру в тройной системе фотохром-полимер - (СК-СО₂), а также давлением и температурой. В одинаковых условиях импрегнации равновесное значение концентрации фотохрома зависит от степени поперечного сшивания и химической природы матрицы. В условиях, когда равновесие не достигнуто, определяемое в эксперименте значение концентрации фотохрома в полимере зависит от времени пребывания в СК-СО₂, т.е. от кинетических параметров процесса импрегнации.

4.1. Импрегнирование сетчатых гомополимеров.

В ходе работы было показано, что в жестких сетках (БФЭА, БФГА, ОКМ-5) максимально достижимая концентрация СФО невелика, но наличие кислородных мостиков –О– в полимерах БФЭА и ОКМ-5, повышающих гибкость молекулы, приводит к заметному увеличению эффективности импрегнации (табл.2).

Таблица 2. Влияние условий импрегнации на концентрацию фотохромов в сетчатых гомополимерах. (Навеска фотохрома – 15 мг).

№	Исходный олигомер	ММ звена ГПХ/ Набухание	[СФО], % масс.				[CAO]*, % масс.
			125 атм., 60 ⁰		180 атм. 30 мин		
			30 мин	90 мин	60 ⁰	90 ⁰	
1	БФЭА	529	0.100	0.104	0.098	0.480	0.15
2	БФГА	653	0.031	0.026	0.026	0.121	0.055
3	ОКМ-5	661/690	0.044	0.084	0.065	0.280	0.088
4	ОУМ-1	1927/2230	0.482	0.922	0.802	1.077	0.46
5	ОУМ-2	1904	0.800	1.068	0.989	1.472	0.23
6	ОУМ-3	1892	0.814	1.335	1.201	1.843	0.36
7	ОУМ-4	2027/2800	0.780	1.116	0.958	1.440	0.35

* 165 атм., 30 мин, 90⁰

Кроме того, наличие в молекуле БФЭА ароматических ядер (фрагмент бисфенола А) обеспечивает увеличение термодинамического сродства ароматического БФЭА и CAO (СФО), в состав которых входят конденсированные ароматические ядра. При этом сродство компонентов уменьшается, если олигомерный блок содержит помимо бисфенольных, гидроксильные группы (БФГА), что типично для смесей спиртов с ароматическими соединениями. Вследствие этого концентрации CAO и СФО значительно выше в матрице БФЭА по сравнению с матрицей БФГА (табл.2).

При исследовании зависимости содержания фотохромов в сшитых полимерных матрицах от условий импрегнации оказалось, что концентрация СФО практически не зависит от давления в системе и времени импрегнации для всех изученных образцов, но возрастает в 4-5 раз при увеличении температуры от 60⁰С до 90⁰С, по-видимому, вследствие увеличения свободного объема полимера.

В гибких сетках возрастание свободного объема определяет 10-кратное и более увеличение концентрации введенного в полимер СФО. Увеличению концентрации СФО способствует как рост молекулярной массы (ММ) олигомерного блока в акрилате (или длины поперечных сшивок), так и межузловое расстояние в сетке, и тем в большей степени, чем ниже функциональность исходного олигомера. Отличительной особенностью гибких сеток является также значительное повышение содержания СФО в полимере при увеличении давления в системе и времени процесса.

Подводя итог исследованию импрегнации гомополимеров фотохромными соединениями, можно заключить, что в пределах ММ олигомеров от 500 до 2500 общая направленность процесса прослеживается однозначно: чем больше межузловое расстояние в сетке и меньше жесткость олигомерного блока, тем более высокие концентрации фотохрома достигаются в одинаковых условиях процесса.

4.2. Импрегнирование сетчатых сополимеров.

Для детального анализа влияния размера ячейки сетки на максимально достижимую концентрацию фотохрома, вводимого в среде СК-СО₂, были использованы сополимеры ОУМ-1 и ОУМ-4 с БМА и ДМБ.

Для оценки плотности сетки сополимеров использовалась средняя молекулярная масса повторяющегося звена сополимера (среднее межузловое расстояние, $MM_{\text{звена}}$), представляющая собой условную величину, вычисленную из соотношения количества молей моно- или бифункционального мономера на 1 моль ОУМ при допущении статистического формирования трехмерной структуры

На рисунках 9 и 10 приведены данные по зависимости концентрации СФО в матрице от соотношения мономер/ОУМ и $MM_{\text{звена}}$.

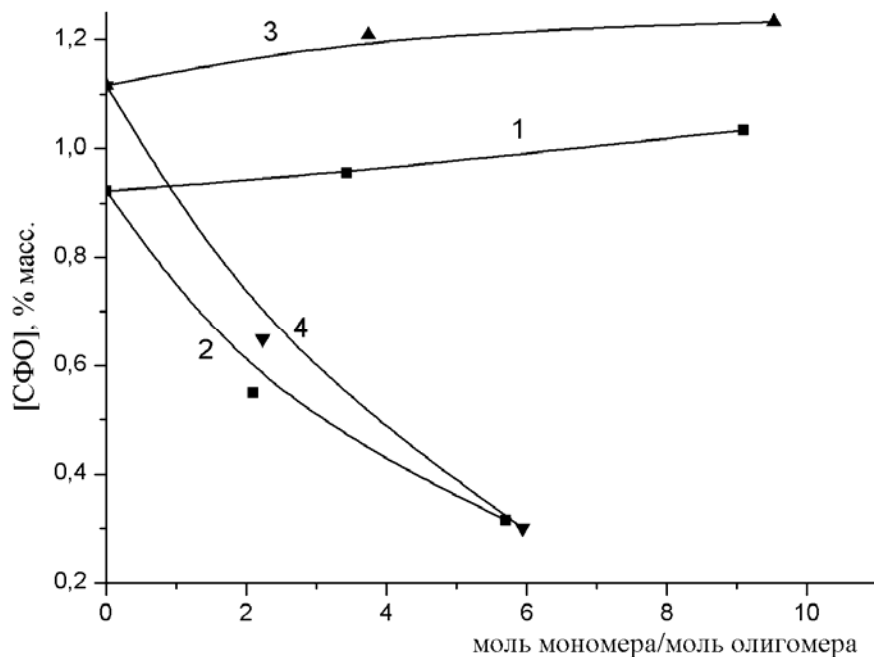


Рис. 9. Влияние концентрации БМА (1, 3) и ДМБ (2, 4) в исходной системе на импрегнацию СФО в сополимеры ОУМ-1 (1, 2) и ОУМ-4 (3, 4). Условия импрегнации: навеска СФО – 15 мг, 135 атм., 60⁰С, 90 минут.

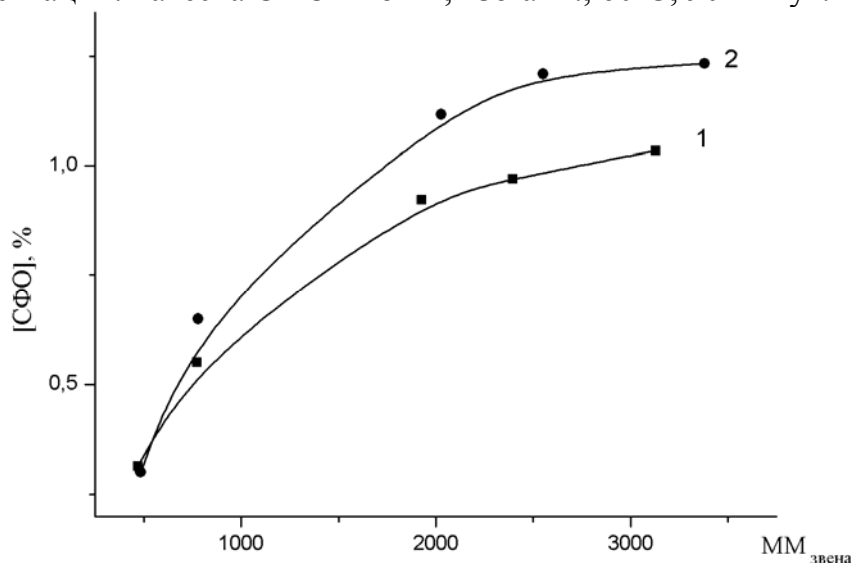


Рис. 10. Зависимость концентрации СФО, импрегнированного в сополимеры ОУМ-1 (1) и ОУМ-4 (2), от $MM_{\text{звена}}$ (СФО 15 мг, 135 атм., 60⁰С, 90 минут).

Из данных рисунков 9 и 10 видно, что с увеличением среднего межузлового расстояния в сетчатом полимере повышается концентрация импрегнированного фотохрома. Дополнительным подтверждением сказанному являются более высокие значения концентрации СФО в сополимерах ОУМ-4, в которых исходный олигомер имеет более высокую молекулярную массу, чем ОУМ-1. В области $MM_{звена} \approx 2500-3000$ концентрация СФО стремится к предельной величине, значение которой уже мало меняется при дальнейшем увеличении межузлового расстояния.

Важно отметить, что импрегнация жестких сеток, также как линейных термопластов, происходит только в приповерхностные слои пленки, а в эластичных сетках фотохром распределяется по всему объему пленки.

Были получены зависимости концентрации ИСС в полимере (на примере СФО) от $MM_{звена}$ при варьировании температуры и давления импрегнации.

Показано, что наибольшее влияние на концентрацию импрегнированного в полимер фотохрома при прочих равных условиях оказывает температура процесса. Как и в гомополимерах, в сополимерах ОУМ-БМА и ОУМ-ДМБ при увеличении температуры концентрация СФО возрастает независимо от плотности сетки. Этот эффект оказывается тем выше, чем ниже плотность поперечного сшивания. Так, в редкосшитых сополимерах на основе смесей ОУМ-4-БМА при температуре импрегнации $\geq 90^{\circ}C$ концентрация фотохрома в полимере оказывается практически пропорциональной величине межузлового расстояния в сетчатом полимере. Очевидно, что при увеличении температуры импрегнации растет термодинамическое сродство фотохрома к полимеру, свободный объем полимера и подвижность кинетических сегментов его цепей. Эти факторы, действуя в совокупности, обеспечивают во всем диапазоне $MM_{звена}$ увеличение концентрации введенного в полимер фотохрома.

Увеличение давления в системе от 125 до 180 атм. сопровождается увеличением в 1,2-1,5 раза концентрации фотохрома, введенного в сополимер на основе ОУМ-1. Исключение составляет область $MM_{звена} = 600-700$ с высокой степенью поперечного сшивания, где давление при импрегнации практически не влияет на концентрацию фотохрома в полимере.

Из данных рисунка 11 видно, что при увеличении времени контакта полимера с раствором фотохрома в СК-СО₂ наблюдается увеличение концентрации фотохрома, введенного в сополимер на основе ОУМ-1, но до некоторого предела. Так, существует значение времени импрегнации (~100 минут), выше которого концентрация СФО в полимерах практически не меняется и зависит только от межузлового расстояния в матрице.

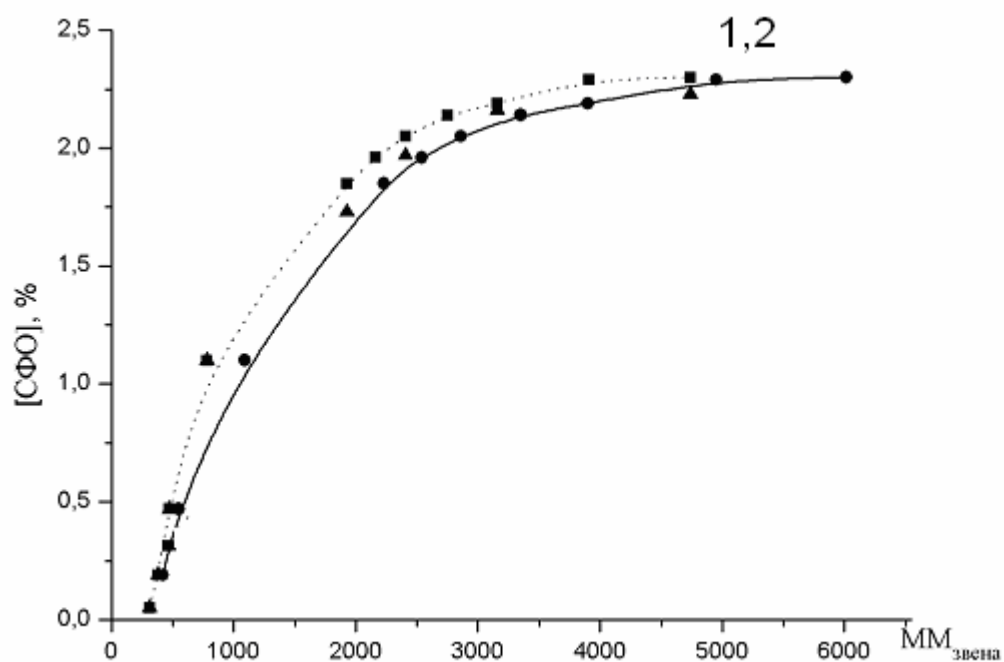


Рис. 11. Влияние времени импрегнирования на зависимость концентрации СФО в сополимерах ОУМ-1 от $MM_{звена}$: 100 мин. (1), 210 мин. (2) (пунктир – расчетные данные). ($48^{\circ}C-60^{\circ}C$, 120-135 атм.).

Следует отметить, что кинетика темнового обесцвечивания ИСС в пространственно сшитых полимерных матрицах, также как и в случае термопластов, удовлетворительно описывается биэкспоненциальной зависимостью с двумя константами скорости темнового обесцвечивания k_1 и k_2 (табл. 3). То есть молекулы фотохрома в пространственно сшитых полимерах локализуются в различных областях полимерной матрицы, отличающихся характером стерических затруднений для протекания реакции замыкания оксазинового (пиранового) цикла, также как и в термопластичных полимерных матрицах.

Таблица 3. Концентрация САО, введенного в образцы пространственно сшитых полимеров в условиях СК-СО₂, и кинетические параметры обесцвечивания его окрашенной формы. Условия импрегнации: температура $90^{\circ}C$, давление 180 атм., время 30 минут.

Полимерная матрица	$[CAO] \cdot 10^7$, моль/см ²	$k_1 \cdot 10^2$, с ⁻¹	$k_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	a/b	$\tau_{0,5}$, с
БФГА	0,72	0,35	3,07	1,469	300
БФЭА	3,43	0,53	2,65	0,677	720
ОКМ-5	1,72	1,49	19,4	1,953	60

В матрицах олигоуретанметакрилатов кинетику темнового обесцвечивания окрашенных форм ИСС зафиксировать не удалось из-за высокой скорости темнового обесцвечивания, при этом величина $\tau_{0,5}$ для матриц ОУМ составляла менее 5 секунд.

Полученные в ходе работы данные показывают, что межзловое расстояние в сетке в любых условиях импрегнации является определяющим фактором для достижения высоких концентраций фотохрома в матрице.

Глава 5. Люминесцентные свойства мероцианиновых форм ИСС в полимерных матрицах.

Известно, что форма А индолиновых спиросоединений обладает фотолюминесценцией, положение полос которой не зависит от длины волны возбуждающего излучения. Кроме того, в литературе описана флуоресценция формы В спиробензопирана в широком диапазоне температур (77-300 К). Однако фотолюминесценция формы В спирооксазинов в растворах и полимерных матрицах практически не исследована.

В то же время при СКФ импрегнации индолиновых спиросоединений в галогенсодержащие полимерные матрицы обнаруживается интенсивная фотолюминесценция долгоживущих изомерных форм V_x в красной области спектра с $\lambda_{\text{люм.}} \sim 600$ нм. Следует отметить, что мероцианиновые формы В спиросоединений в матрицах ПММА, ПП, ПК, ПЭНП и пространственно сшитых полимеров фотолюминесценцией не обладали.

На рисунке 12 приведен типичный спектр возбуждения люминесценции и спектр люминесценции для замещенного спиронафтооксазина (СНО-2), СКФ-иммобилизованного в матрице полимера Ф-42.

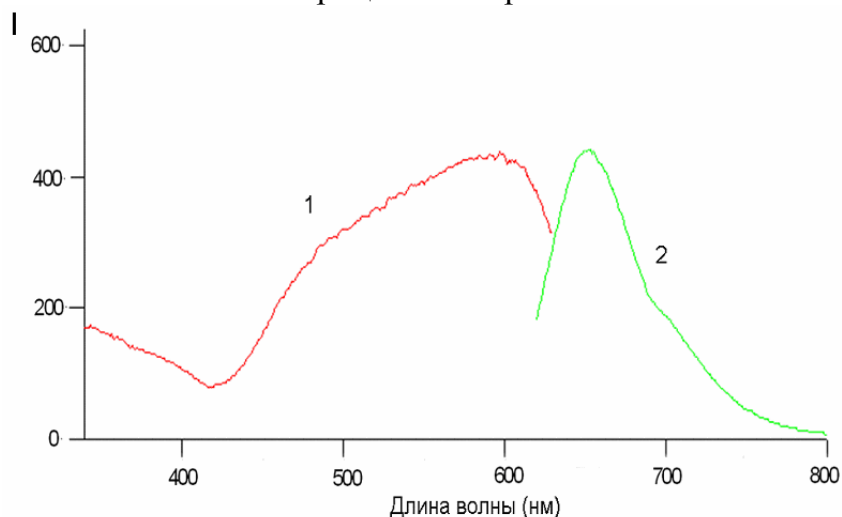


Рис. 12. Спектр возбуждения люминесценции (1) и спектр люминесценции (2) замещенного спиронафтооксазина СНО-2, введенного в образец Ф-42.

Следует отметить, что максимумы фотолюминесценции форм V_x всех изученных ИСС сдвинуты в красную область спектра по сравнению с максимумами фотолюминесценции формы А, поскольку полосы возбуждения люминесценции формы V_x также расположены в более длинноволновой области спектра, чем у формы А.

Ранее возникновение фотолюминесценции спиросоединений наблюдалось для солей спиронафтооксазинов и трифторуксусной кислоты в органических растворителях. Этот результат был подтвержден и нашим исследованием при наблюдении фотолюминесценции соли формы В спироантраоксазина с трифторуксусной кислотой. Однако спектр люминесценции этой соли ($\lambda_{\text{люм.}}=673$ нм, $\lambda_{\text{возб.}}=536$ нм) не соответствует спектру люминесценции САО в матрице Ф-42. Кроме того, электронные спектры поглощения соли формы В спироантраоксазина с трифторуксусной кислотой и САО, введенного в матрицу Ф-42 методом СКФ импрегнации, тоже не совпадают (рис. 13).

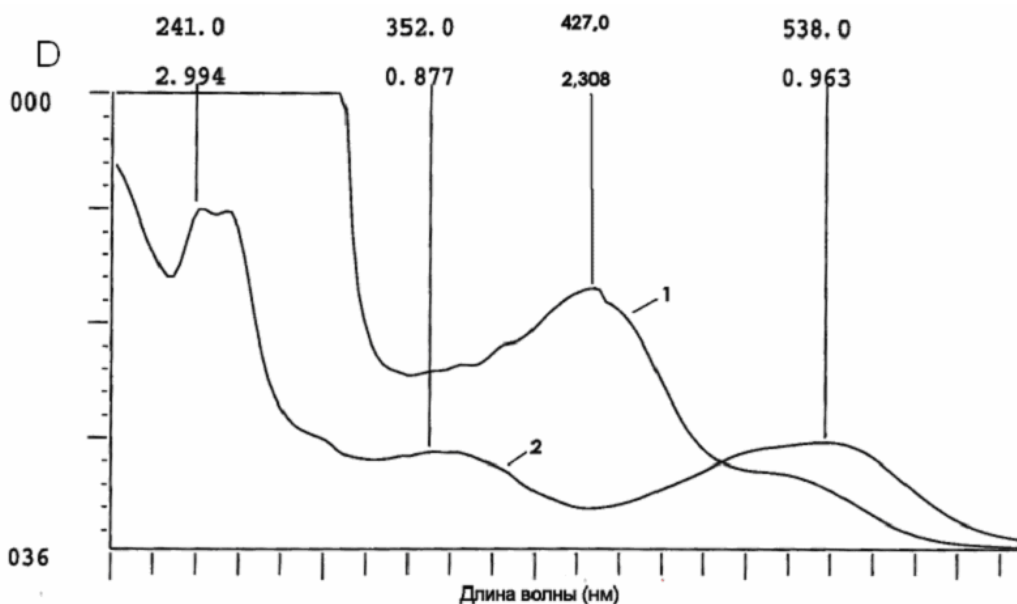


Рис. 13. Электронные спектры поглощения соли $\text{CF}_3\text{COO}^- \text{CAO} (\text{B})^+$ (1) и CAO , введенного в матрицу Ф-42 с помощью СК- CO_2 (2).

Действительно, все поляризованные V_x изомеры формы В спиросоединений, образующиеся в результате СКФ импрегнации в матрицах фторполимеров и ПВХ, не являются солевыми производными мероцианиновой формы В спиросоединений типа ИСС (В) $\text{H}^+ \text{X}^-$. Поэтому при СКФ импрегнации полимеров спиросоединениями стереоизомеры ИСС, формирующиеся в матрицах галогензамещенных полимеров, образуют иной тип центров, обладающих интенсивной люминесценцией в красной области спектра.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом импрегнации в сверхкритическом диоксиде углерода получены образцы термопластичных полимеров и пространственно сшитых полиакрилатов, содержащие фотохромные индолиновые спиросоединения.

2. Установлено, что концентрация ИСС, вводимых в полимерные матрицы в условиях СК- CO_2 и кинетика темнового обесцвечивания окрашенных форм ИСС зависят от типа полимерной матрицы, ее состояния (высокоэластическое или стеклообразное), структуры спиросоединения, а также условий процесса СКФ импрегнации, что позволяет варьировать в широком интервале скорость обесцвечивания окрашенной формы спиросоединений в полимерных матрицах. Для пространственно сшитых полимеров количество введенных в них ИСС зависит также от величины межузлового блока полимерной матрицы.

3. Показано, что импрегнация в среде СК- CO_2 полимеров, имеющих в своем составе донорно-акцепторные группировки (ПК, ПВХ, Ф-42) индолиновыми спиросоединениями может приводить к конформационным перестройкам в молекулах фотохромов со стабилизацией в полимерных матрицах долгоживущих мероцианиновых форм ИСС с хиноидной или биполярной структурой.

4. При введении индолиновых спиросоединений в матрицы галогенсодержащих полимеров (ПВХ, Ф-42) в условиях СК- CO_2 впервые были обнаружены изомеры окрашенных форм ИСС с максимумами поглощения, смещенными в фиолетовую область спектра на 75-150 нм.

5. Методами ПЭМ и спектрофотометрии показано, что основная часть импрегнированных молекул спиросоединений локализуется в матрице ПК как в виде

нанокристаллических образований с характерными размерами ~ 10-20 нм, так и в виде отдельных молекул, частично переходящих при последующей релаксации матрицы в окрашенную форму.

6. Обнаружена и исследована интенсивная фотолюминесценция окрашенных форм спиросоединений, введенных в галогенсодержащие полимерные матрицы методом СКФ импрегнации, не наблюдавшаяся ранее при других способах введения ИСС в полимерные матрицы.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Н.Н.Глаголев, А.Б.Соловьева, А.В.Черкасова, В.П.Мельников, В.Н.Баграташвили, А.Я.Ляпунов, П.С.Тимашев, А.В.Котова, Б.И.Западинский. Особенности фотовозбужденного состояния спироантрооксазина, введенного во фторполимер в условиях сверхкритической импрегнации. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. Т.5. №1. С. 73-78.
2. А. В. Котова, Н. Н. Глаголев, И. А. Матвеева, А. В. Черкасова, В. Т. Шашкова, Л. А. Певцова, Б. И. Западинский, А. Б. Соловьева, В. Н. Баграташвили. Влияние параметров сшитой полиакриловой матрицы на процесс её импрегнирования фотоактивными соединениями в сверхкритических флюидных средах. ВМС, Серия А. 2010. Т.52. №5. С. 805-814.
3. Баграташвили В.Н., Соловьева А.Б., Глаголев Н.Н., Черкасова А.В, Андреева И.В., Тимашев П.С. Образование фотолюминесцирующих долгоживущих мероцианиновых форм спиросоединений при их матричной иммобилизации в полимерах с помощью сверхкритического диоксида углерода. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т.6. №2. С. 49-64.

Тезисы докладов:

1. Зархина Т.С., Глаголев Н.Н., Черкасова А.В., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н. Влияние обработки в среде сверхкритического диоксида углерода на термическую стабильность термопластов.// Аннотации докладов симпозиума Современная химическая физика, Туапсе 2008, с. 57.
2. Котова А.В., Матвеева И.А., Глаголев Н.Н., Черкасова А.В., Шашкова В.Т., Певцова Л.А., Соловьева А.Б., Западинский Б.И., Баграташвили В.Н. Влияние плотности сетки акриловых матриц на процесс импрегнирования фотохромных соединений в сверхкритических флюидных средах. // Сборник тезисов научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов, Москва 2009, с.139.
3. Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Зархина Т.С., Котова А.В., Западинский Б.И., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Соловьева А.Б. Влияние полимерной матрицы на эффективность импрегнации и свойства индолиновых спирооксазинов, введенных в термопласты в среде сверхкритической двуокиси углерода. // Сборник тезисов научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов, Москва 2009, с.166.
4. Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Зархина Т.С., Котова А.В., Западинский Б.И., Баграташвили В.Н., Соловьева А.Б. Факторы, определяющие эффективность импрегнации термопластов спирооксазинами в сверхкритическом диоксиде углерода, и свойства получаемых фотохромных материалов. Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции Сверхкритические флюиды, г. Суздаль 15-18 сентября 2009 г., с.106.

5. Котова А.В., Глаголев Н.Н., Матвеева И.А., Черкасова А.В., Шашкова В.Т., Певцова Л.А., Соловьева А.Б., Западинский Б.И., Баграташвили В.Н. Влияние условий процесса на эффективность импрегнирования акриловых матриц фотохромными соединениями в сверхкритических флюидных средах. // Сборник трудов XI ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов, Москва 2010, с.120.
6. Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Мельников В.П., Ляпунов А.Я., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Котова А.В., Западинский Б.И., Баграташвили В.Н. Влияние химической структуры полимерной матрицы на функциональные свойства спироантрооксазина, введенного в полимер в среде сверхкритического диоксида углерода. // Сборник трудов XI ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов, Москва 2010, с.130.
7. А.В. Черкасова, Н.Н. Глаголев, Н.Л. Зайченко, Л.С. Кольцова, А.И. Шиенок, В.П. Мельников, А.Б. Соловьева. Образование фотолуминесцирующих долгоживущих мероцианиновых форм спиросоединений при их иммобилизации в полимерах с помощью сверхкритического диоксида углерода. // Сборник трудов XII ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов, Москва 2011, с.98.
8. А.Б.Соловьева, Н.Н.Глаголев, А.В.Черкасова, С.Ф.Тимашев, В.Н.Баграташвили. Функциональные свойства фотохромных спиросоединений, введенных в полимерные матрицы в среде СК-CO₂.// Сборник трудов VI Научно-практической конференции с международным участием, Иркутск, 2011, с.20.