

УДК 54-133, 541.65

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОМЕРОВ ДОЛГОЖИВУЩИХ «ОКРАШЕННЫХ» ФОРМ СПИРОАНТРООКСАЗИНА, ВВЕДЕННОГО В МАТРИЦУ ФТОРОПЛАСТА Ф-42 В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ТОЛУОЛА

¹А. В. Черкасова*, ¹Н. Н. Глаголев, ¹А. С. Копылов, ¹Т. С. Зархина,
²П. С. Тимашев, ^{2,3}В. Н. Багратишили, ¹А. Б. Соловьева

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики РАН
им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт проблем лазерных и информационных
технологий РАН, Троицк (Москва), Россия

³Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия

*anastasiya-cherk@mail.ru

Поступила в редакцию 29.08.2014 г.

Показано, что образование изомерных «окрашенных» мероцианиновых форм **B** и **B_x** индолинового спироантрооксазина (САО), вводимого в матрицу фторопласта Ф-42 из среды сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂), зависит от объемного содержания в этой среде толуола, играющего роль ароматического электронодонорного сорастворителя. Показано также, что наблюдаемые зависимости изменения содержания формирующихся в матрице фторопласта Ф-42 указанных форм вводимого фотохрома могут быть описаны в рамках схемы, отражающей кинетику перераспределения молекул САО между средой (СК-СО₂) и полимером. В этом случае «синюю» форму **B** формируют сольватированные толуолом молекулы САО, локализуясь у определенных фрагментов матрицы с образованием тройных комплексов САО/Ф-42/толуол. «Красная» форма **B_x** образуется при координации десольватированных молекул САО, входящих в матрицу из среды СК-СО₂, вблизи фрагментов матрицы Ф-42.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная импрегнация, сверхкритический диоксид углерода, термопластичные полимеры, фотохромные индолиновые спироисоединения, толуол, спектрофотометрия.

ВВЕДЕНИЕ

В наших работах [1—6] был обнаружен эффект долговременной стабилизации возбужденных форм ряда фотохромных индолиновых спирооксазинов (ИСО) после их введения в полимеры с использованием процесса сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации [7—11]. Показано, что в среде сверхкритического (СК) диоксида углерода молекулы спирооксазинов эффективно доставлялись в свободный объем полимера вследствие его набухания, а переход спирооксазина из исходной («неокрашенной») формы (**A**) в возбужденную («окрашенную») форму (**B**) происходил после сброса давления СО₂ в реакторе и выхода СО₂ из

Формирование изомеров долгоживущих «окрашенных» форм спироантрооксазина, введенного в матрицу фторопласта Ф-42 в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии толуола

объема полимера [2]. Такие долгоживущие (не релаксирующие в основное состояние) возбужденные формы ИСО в полимерных матрицах нам не удается получать при других методах (не использующих СКФ импрегнацию) введения спирооксазинов в полимеры. Возможность эффективной СКФ импрегнации полимеров молекулами ИСО, плохо растворимыми в СК-СО₂, мы связываем с ускоренным транспортом ИСО с помощью СКФ коллоидов [12].

Предлагаемый нами механизм образования высокостабильных возбужденных форм спирооксазинов обусловлен, прежде всего, их матричной иммобилизацией в объеме полимера вследствие «вынужденной» трансформации ИСО из неплоской (**A**) в плоскую форму (**B**) при уменьшении свободного объема полимера (после выхода из него СО₂). Кроме того, важную роль здесь играет донорно-акцепторное взаимодействие между полярными фрагментами спироединений и макромолекул матрицы полимера, приводящее к образованию межмолекулярных комплексов с переносом заряда [5, 6]. Наши исследования показали, что «окрашенные» возбужденные состояния могут образовываться в различных изомерных мероцианиновых формах **B** и **B_x**, имеющих в электронных спектрах поглощения (ЭСП) различные полосы поглощения в области 600 нм и 535 нм соответственно [3–6]. Более того, при добавлении в матрицу полимера электронно-донорных (ЭД) соединений (толуол, дибутилфталат) «окрашенные» формы **B** и **B_x** могут переходить друг в друга.

В настоящей работе на примере исследования процесса внедрения молекул спироантрооксазина (САО) во фторопласт Ф-42 в среде СК-СО₂ при различных объемных концентрациях ЭД-соединения (толуола) в СКФ реакторе высокого давления анализируются условия формирования «синей» **B** и «красной» **B_x** возбужденных форм молекул спироантрооксазина и предложена простая кинетическая модель, качественно описывающая наблюдаемые закономерности изменения концентраций формирующихся в Ф-42 «окрашенных» **B** и **B_x** форм САО при вариации содержания толуола в реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотохромный индолиновый спироантрооксазин — 1',3',3'- trimetilspiro(индолин-2',3-3Н-антрацено[2,1-b][1,4])-оксазин — САО (рис. 1 *a*) вводили в среде СК-СО₂ в оптически прозрачный сополимер тетрафторэтилена (ТФЭ) с винилиден-фторидом (ВФ) — фторопласт Ф-42 (рис. 1 *б*) (марка В, производство Кирово-Чепецкого химического комбината, ГОСТ 25428-82). Содержание ТФЭ в Ф-42 составляет ~30 % мол., температура стеклования Ф-42 около –45 °С, мол. масса ~8,0 · 10⁴ дальтон. Навеска фотохрома в реакторе высокого давления составляла 0,015 г. Пленки Ф-42 отливали из раствора полимера в ацетоне на целлофановой

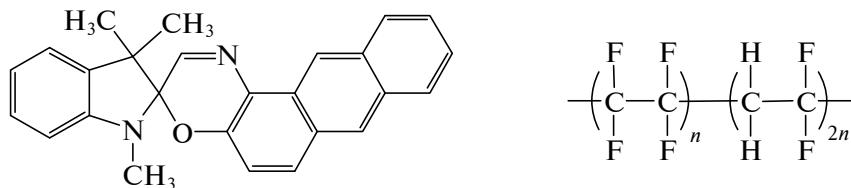


Рис. 1. Структурные формулы фотохромного индолинового спироантрооксазина:
а — САО ; б — фторполимера Ф-42

подложке. Толщину полимерных пленок варьировали от 90 до 120 мкм. В качестве ЭД-соединения использовали толуол. Отметим, что образец фторопласта Ф-42 при обычных условиях (комнатная температура, нормальное давление) слабо набухал в толуоле. Максимально вводимое в матрицу Ф-42 из среды СК-СО₂ при указанных режимах введения количество толуола составляло не более 2 % масс. Для получения однозначных результатов по кинетике формирования «окрашенных» мероцианиновых форм **B** и **B_x** САО, вводимого в матрицу фторопласта Ф-42 из среды СК-СО₂ в присутствии толуола, необходимо было проводить предварительную сольватацию молекул фотохрома толуолом. Поэтому до начала соответствующих экспериментов в реактор высокого давления (объем 60 см³) вводили толуол с растворенным в нем САО. Объем такого раствора толуола варьировали в экспериментах от 0 до 2,5 мл, что соответствовало мольным концентрациям в СК-СО₂ от 0 до 0,4 моль/л. Указанную максимальную величину концентрации толуола, вводимого в среду СК-СО₂, выбирали с целью достижения максимально возможного количества толуола, вводимого в условиях экспериментов в матрицу Ф-42.

Описание установки и методика СКФ импрегнации приведены в работах [5, 11]. Температура в реакторе в процессе СКФ импрегнации составляла 85–90 °C, давление — 18–20 МПа, время эксперимента — 30 мин. При необходимости осуществляли повторную СКФ обработку импрегнированных полимерных образцов в таких же условиях. Содержание введенного в матрицу спироединения определяли по интенсивности полосы поглощения исходной «неокрашенной» формы **A** в электронных спектрах поглощения раствора, полученного при растворении импрегнированной полимерной матрицы в органическом растворителе. В качестве растворителя для импрегнированных образцов (Ф-42/САО) использовали ацетон. Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре Cary 50 (Varian).

Комплексный термический (совмещенный гравиметрический и количественный дифференциально-термический) анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 (NETTZCH). Навески образцов составляли 10–12 мг. Процесс деструкции полимеров проводили на воздухе при скорости потока газа 30 мл/мин и линейной скорости нагрева 10 °C/мин. Для получения величин тепловых эффектов процессов по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) проводилась специальная калибровка, позволяющая устанавливать связь между площадью пика ДТА и известной теплотой превращения (плавление металлов — In, Sn, Bi, Zn, Al) в определенных держателях (тиглях) и в потоке определенного газа в диапазоне температур, соответствующих интервалу протекания процесса термоокислительной деструкции исследуемого полимера. Изменения потери массы регистрировали с точностью до 10⁻³ мг, относительные погрешности измерения температуры и тепловых эффектов составляли ±2 % и ±3 % соответственно. Процесс описывали зависимостями потери массы (ТГ) и тепловых эффектов (*Q* (Дж/г)) от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 (а–г) представлены электронные спектры поглощения в диапазоне от 300 до 800 нм образцов Ф-42/САО, полученных при введении САО во фторопласт в среде СК-СО₂ в отсутствие толуола и при трех различных объемных концентрациях толуола в реакторе. Поскольку формирование спектров поглощения

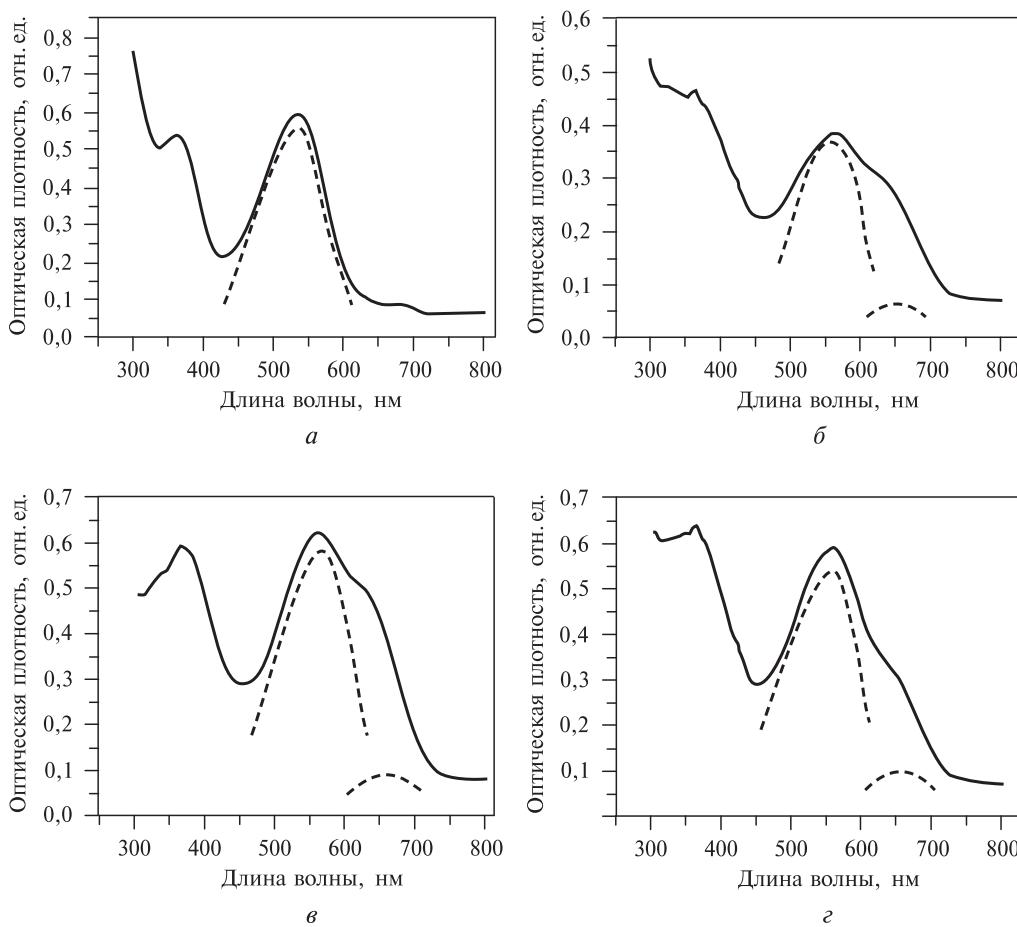


Рис. 2. Электронные спектры поглощения САО, введенного в Ф-42 в среде СК-СО₂ в отсутствие толуола (a) и при содержании толуола в реакторе, равном 0,06 моль/л (б), 0,16 моль/л (в) и 0,28 моль/л (г); пунктирные линии показывают положения полос для форм **B** и **B_x** САО, стабилизированных в образце Ф-42

в указанных интервалах длин волн может определяться наличием внедренных в Ф-42 молекул САО в **B** и **B_x** формах, необходимо было из общего спектра поглощения выделить вклады, соответствующие поглощению каждой из этих форм. Для этого было проведено разложение полученных в ходе работы электронных спектров поглощения образцов Ф-42/САО/толуол на составляющие полосы с максимумами поглощения в области длин волн $\lambda_{\max} = 650$ нм и $\lambda_{\max} = 535$ нм, характерные для форм **B** и **B_x** молекул САО соответственно. Следует отметить, что в случае рассматриваемой системы САО/Ф-42/толуол максимум полосы поглощения «окрашенной» формы **B** спироантооксазина значительно сдвигается в «красную» область спектра ($\lambda_{\max} = 650$ нм), очевидно, из-за достаточно высокой полярности матрицы фторполимера. Разложение спектров проводили с помощью программы PeakFit (производитель Seasolve) в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм, используя нормальное (гауссово) распределение. Вклады соответствующих составляющих в спектрах поглощения выделены на рис. 2 (a—г) пунктирными линиями.

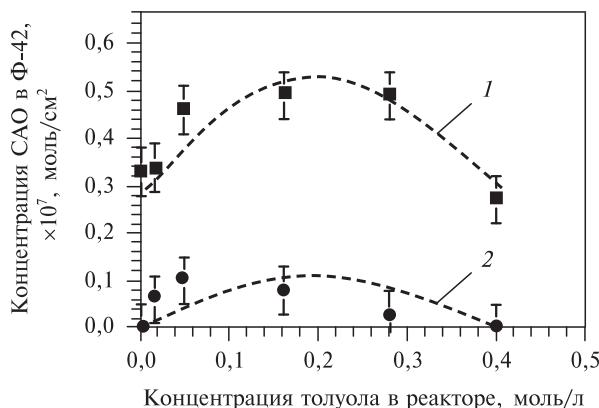


Рис. 3. Зависимость содержания форм \mathbf{B}_x (1) и \mathbf{B} (2) CAO в матрице Ф-42 после СКФ импрегнации от концентрации толуола в реакторе; пунктирные линии — расчет согласно приведенной ниже модели

В результате такого анализа были построены зависимости концентраций молекул CAO, локализованных в матрице Ф-42 в \mathbf{B} и \mathbf{B}_x формах, от объемной концентрации толуола C_T в реакторе высокого давления (рис. 3). Как следует из этих данных, при отсутствии толуола в среде СК- CO_2 в полимерной матрице Ф-42 стабилизировалась только форма \mathbf{B}_x фотохрома CAO (в соответствии с ранее полученным результатом [6]), а при варьировании содержания толуола в среде СК- CO_2 от 0,01 до 0,4 моль/л в матрице Ф-42 наряду с «красной» \mathbf{B}_x формой CAO локализовалась «синяя» форма \mathbf{B} . Содержания «окрашенных» форм \mathbf{B} и \mathbf{B}_x молекул CAO в образцах Ф-42 достигали максимальных значений при некоторых промежуточных значениях концентрации толуола.

Такие закономерности стабилизации разных «окрашенных» форм CAO во фторполимере могут быть связаны как со «встраиванием» молекул толуола в донорно-акцепторные комплексы CAO—полимер, на формирование которых указывает образование «красной» формы CAO в отсутствие в системе толуола, так и с возможным «встраиванием» молекул толуола в качестве «мостика» между фрагментами «окрашенной» формы спироосоединения и группировками макромолекул Ф-42. В последнем случае, как отмечалось выше, молекулы толуола сами по себе могут связываться с матрицей Ф-42.

Методом комплексного термического анализа были получены данные о термоокислительной деструкции фторполимера Ф-42, исходного и импрегнированного CAO в среде СК- CO_2 в присутствии и в отсутствие толуола. Были проанализированы значения базовых для термоокислительной деструкции параметров: $t_{\text{ппм}}$ — температура начала потери массы образца при термоокислительной деструкции; $t_{50\% \text{ пм}}$ — температура 50 % потери массы; Q (Дж/г) — величины тепловых эффектов процесса термоокислительной деструкции (таблица).

Как следует из данных таблицы, введение CAO в образец Ф-42 в среде СК- CO_2 в отсутствие толуола, приводящее к стабилизации в матрице изомера «окрашенной» формы \mathbf{B}_x , заметно сдвигает все указанные температурные параметры в высокотемпературную область (образец 4 в таблице). Тем самым, мероцианиновая форма \mathbf{B}_x CAO, стабилизирующаяся в полимерной матрице благодаря образованию комплексных связей с фрагментами полимерной цепи, ингибирует процесс термоокислительной деструкции. В то же время, отсутствие практического влияния на кинетику процесса термоокислительной деструкции полимера формы \mathbf{B} , стабильно существующей в матрице в присутствии толуола, указывает, очевидно, на слабую (через молекулы толуола) связь с макромолекулами фторопласта

Формирование изомеров долгоживущих «окрашенных» форм спироантрооксазина, введенного в матрицу фторопласта Ф-42 в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии толуола

Таблица

Параметры процесса термоокислительной деструкции на воздухе образцов фторопласта Ф-42 (режим СКФ импрегнации: 85–90 °C; 18–20 МПа; 30 мин)

№ образца	Образец	$t_{\text{ппм}}$, °C	$t_{50\% \text{ пм}}$, °C	$Q_{\text{экзо}}$, Дж/г
1	Ф-42	430	473	1360
2	Ф-42/СК-СО ₂	435	475	1381
3	Ф-42/СК-СО ₂ /толуол	435	477	1418
4	Ф-42/СК-СО ₂ /САО	464	489	1015
5	Ф-42/СК-СО ₂ /САО/0,2 мл толуола	460	488	803
6	Ф-42/СК-СО ₂ /САО/1,0 мл толуола	436	470	1903

(ср. данные по образцам 6 и 1 в таблице). Следует отметить также, что непосредственное воздействие СК-СО₂ на Ф-42 в отсутствие и в присутствии толуола (ср. данные по образцам 2 и 3 в таблице) практически не изменяет параметры термоокислительной деструкции фторопласта.

На основе полученных данных мы предлагаем простую схему процесса внедрения САО в полимерную матрицу в присутствии электронно-донорных соединений (рис. 4), отражающую кинетику распределения молекул САО между средой СК-СО₂ и матрицей фторополимера при условиях стабилизации в матрице Ф-42 двух «окрашенных» форм **B** и **B_x** молекул фотохрома.

Полагалось, что молекулы САО, сольватированные толуолом, в среде СК-СО₂ взаимодействуют с полимерной матрицей. Далее могут реализовываться два процесса: либо ассоциаты САО/толуол сохраняются в полимере, локализуясь у определен-

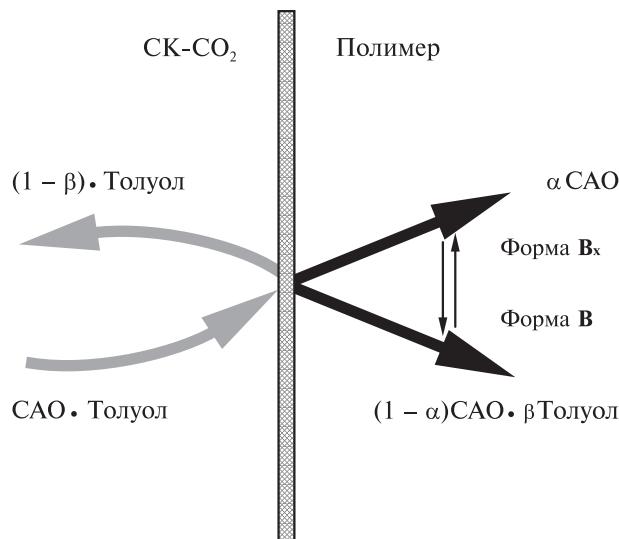


Рис. 4. Схема образования «окрашенных» форм **B** и **B_x** спироантооксазина в матрице Ф-42 при СКФ импрегнации в присутствии толуола

ных фрагментов матрицы с образованием тройных комплексов САО/Ф-42/толуол со стабилизированной «синей» формой **B**, либо происходит десольватация молекул спироантрооксазина и фотохром стабилизируется в матрице в «красной» форме **B_x**. В последнем случае молекулы толуола играют роль транспортного агента для переноса молекул САО из среды СК-СО₂ в матрицу Ф-42. В общем случае можно полагать, что между формами **B** и **B_x** в матрице фторполимера реализуется динамическое равновесие и оба изомера могут переходить друг в друга при условии отрыва или связывания молекул толуола с фрагментами полимерной матрицы. В представленной на рис. 4 схеме этого процесса через α обозначена относительная доля молекул САО, локализованных в матрице Ф-42 в форме **B_x**, а через β — относительная доля молекул толуола, локализованных в полимере.

Исходя из представленной схемы процесса СКФ импрегнации фторполимера молекулами САО в присутствии толуола, можно записать уравнения баланса для содержания форм **B_x** и **B** молекул САО в матрице Ф-42, отражающие динамику переноса молекул САО из среды СК-СО₂ в матрицу Ф-42 и обратно — из матрицы Ф-42 в среду СК-СО₂. При этом следует иметь в виду, что определение толщины слоя полимера, на которую молекулы САО могли проникать в условиях проводимых экспериментов в матрицу Ф-42, было связано с рядом методических трудностей. Поэтому пока обратим внимание лишь на возможность качественного описания зависимостей поверхностных концентраций форм **B_x** и **B** молекул САО, вводимых в объем матрицы Ф-42, от объемной концентрации толуола в среде СК-СО₂. В стационарном случае эти уравнения приобретают вид:

$$\frac{d\bar{c}_R}{dt} = k_1 C_S + k_{1T} C_{ST} \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0}\right) - k_2 \bar{c}_R + k_{21} \bar{c}_G - k_{12} \bar{c}_R \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0}\right) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d\bar{c}_G}{dt} = k_{3T} C_{ST} \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0}\right) - k_4 \bar{c}_G - k_{21} \bar{c}_G + k_{12} \bar{c}_R \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0}\right) = 0, \quad (2)$$

где \bar{c}_R — поверхностная концентрация молекул САО в Ф-42 в **B_x** форме; \bar{c}_G — поверхностная концентрация молекул САО в Ф-42 в **B** («синей» **G**) форме; C_S — концентрация молекул САО в СК-СО₂; C_{ST} — концентрация молекул САО, связанных (взаимодействующих) с толуолом, в СК-СО₂; \bar{c}_T — поверхностная концентрация молекул толуола в Ф-42; \bar{c}_T^0 — максимально возможная поверхностная концентрация молекул толуола в Ф-42; k_1 — константа скорости формирования **B_x** формы САО в Ф-42; k_{1T} — константа скорости формирования **B_x** формы САО в Ф-42 в присутствии толуола; k_{3T} — константа скорости формирования **B** формы САО в Ф-42; k_2 — константа скорости обратного перехода молекулы САО из **B_x** формы в **B** форму в СК-СО₂; k_4 — константа скорости обратного перехода молекулы САО из **B** формы в **B_x** форму в СК-СО₂; k_{12} — константа скорости перехода **B_x** формы САО в **B** форму САО в Ф-42; k_{21} — константа скорости обратного перехода **B** формы САО в **B_x** форму САО в Ф-42.

В уравнениях (1) и (2) логистический фактор $\bar{c}_T \left(1 - \bar{c}_T / \bar{c}_T^0\right)$ показывает, что в каждом акте с участием молекул толуола (внедрение в матрицу полимера вместе с молекулами САО при переходе **B_x** формы в **B** форму САО и обратно) количество передаваемых молекул толуола при малых концентрациях \bar{c}_T пропорционально величине концентрации, а при больших — ограничено (из-за предель-

Формирование изомеров долгоживущих «окрашенных» форм спироантрооксазина, введенного в матрицу фторопласта Ф-42 в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии толуола

но малого набухания матрицы Ф-42 в толуоле). Чем больше молекул толуола отрывается от молекул САО (при $\bar{c}_T/\bar{c}_T^0 > 0,5$), тем ниже вероятность перехода из «красной» \mathbf{B}_x формы САО в «синюю» форму \mathbf{B} ; она падает до нуля при \bar{c}_T/\bar{c}_T^0 , стремящемся к единице.

Простые выкладки позволяют получить из системы уравнений (1) и (2) выражения для концентраций $\bar{c}_R(\bar{c}_T)$ и $\bar{c}_G(\bar{c}_T)$ форм \mathbf{B}_x и \mathbf{B} молекул САО в матрице Ф-42, соответственно, в зависимости от доли \bar{c}_T/\bar{c}_T^0 молекул толуола в пленке фторполимера:

$$\bar{c}_R \left(\bar{c}_T / \bar{c}_T^0 \right) = \frac{k_1 C_S + \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \right) \left(k_{1T} + \frac{k_{21} k_{3T}}{k_4 + k_{21}} \right) C_{ST}}{k_2 + \frac{k_{12} k_4}{k_4 + k_{21}} \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \right)}; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_G \left(\bar{c}_T / \bar{c}_T^0 \right) = & \frac{\frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \right)}{(k_4 + k_{21}) \left[k_2 + k_{12} \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \right) \right]} \\ & \cdot \left\{ k_1 k_{12} C_S + k_2 k_{3T} C_{ST} + k_{12} \left[k_4 + k_{1T} + \frac{k_{21} k_{3T}}{k_4 + k_{21}} \right] \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \left(1 - \frac{\bar{c}_T}{\bar{c}_T^0} \right) C_{ST} \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для сопоставления выражений (3) и (4) с представленными на рис. 3 экспериментально полученными зависимостями поверхностных концентраций молекул САО в \mathbf{B}_x и в \mathbf{B} формах от концентраций молекул толуола в СК-СО₂ необходимо знать, как от концентрации молекул толуола в СК-СО₂ зависит количество (поверхностная концентрация) входящего в Ф-42 толуола. К сожалению, необходимая информация не могла быть получена из-за перекрытия спектров поглощения молекул САО и толуола. Поэтому можно было убедиться лишь в качественном соответствии выражений (3) и (4) зависимостям поверхностных концентраций форм \mathbf{B}_x и \mathbf{B} молекул САО, введенных в объем матрицы Ф-42, от поверхностной концентрации входящего в Ф-42 толуола, основываясь на предположении о линейной взаимосвязи такой поверхностной концентрации и объемной концентрации толуола в среде СК-СО₂. На такое качественное соответствие указывает, прежде всего, сам факт наличия максимума в зависимостях на рис. 3 при относительно близких значениях концентрации толуола в реакторе. Согласно (3) и (4) максимальные значения обеих зависимостей достигаются при $\bar{c}_T/\bar{c}_T^0 = 0,5$. Сами рассчитанные максимальные значения, как следует из эксперимента, согласно уравнениям (5) и (6) равны

$$\bar{c}_R(0,5) = \frac{k_1 C_S + 0,25 \left(k_{1T} + \frac{k_{21} k_{3T}}{k_4 + k_{21}} \right) C_{ST}}{k_2 + \frac{0,25 k_{12} k_4}{k_4 + k_{21}}} = 0,5 \text{ моль/см}^2; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_G(0,5) &= \frac{0,25 \cdot \left[k_1 k_{12} C_S + k_2 k_{3T} C_{ST} + 0,25 k_{12} \left(k_4 + k_{1T} + \frac{k_{21} k_{3T}}{k_4 + k_{21}} \right) C_{ST} \right]}{(k_4 + k_{21})(k_2 + 0,25 - k_{12})} = \\ &= 0,12 \text{ моль/см}^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Последующий качественный анализ можно связать с нижерассчитанными значениями производных в области малых и предельно допустимых значений концентраций:

$$\bar{c}_T^0 \frac{d\bar{c}_R}{d\bar{c}_T} \xrightarrow{\bar{c}_T \rightarrow 0} \frac{(k_{1T} k_4 + k_{1T} k_{21} + k_{21} k_{3T}) k_2 C_{ST} - k_1 k_{12} k_4 C_S}{k_4 + k_{21}}; \quad (7)$$

$$\bar{c}_T^0 \frac{d\bar{c}_G}{d\bar{c}_T} \xrightarrow{\bar{c}_T \rightarrow 0} \frac{k_2 k_{3T} C_{ST} + k_1 k_{12} C_S}{k_2 (k_4 + k_{21})}. \quad (8)$$

При этом важно подчеркнуть, что при $\bar{c}_T \rightarrow \bar{c}_T^0$ обе производные, входящие в левые части (7) и (8), имеют одинаковые значения, но знаки их противоположны. Качественно такое соответствие проявляется и в приводимых на рис. 3 зависимостях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, СКФ импрегнация образцов фторопласта Ф-42 молекулами спироантрооксазина в присутствии толуола (как сорасторителя, выступающего в качестве ароматического соединения — донора электронов) приводит к образованию долгоживущих изомерных «окрашенных» мероцианиновых форм **В** и **В_x**. «Синяя» форма **В** представлена сольватированными толуолом молекулами САО, локализующимися у определенных фрагментов матрицы с образованием тройных комплексов САО/Ф-42/толуол. «Красная» форма **В_x** образуется при координации вблизи фрагментов матрицы Ф-42 десольватированных молекул САО, переходящих в матрицу из среды СК-СО₂. Относительные концентрации этих форм зависят от содержания толуола, вводимого в СКФ реактор. Наблюдаемые зависимости концентраций этих форм САО от содержания толуола удовлетворительно описываются в рамках схемы, отражающей кинетику перераспределения молекул САО между средой СК-СО₂ и полимером.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-33-00017 (в части спектроскопического исследования возбужденных форм спирооксазинов в полимерах) и Российского фонда фундаментальных исследований, грант 13-03-12029 офи-м (в части теоретического моделирования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Западинский Б.И., Котова А.В., Барачевский В.А., Тимашев П.С., Багратишили В.Н. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 1. С. 78.
2. Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Котова А.В., Шашкова В.Т., Западинский Б.И., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Тимашев П.С., Багратишили В.Н. Ж. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 1.

Формирование изомеров долгоживущих «окрашенных» форм спироантрооксазина, введенного в матрицу фторопласта Ф-42 в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии толуола

3. Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Черкасова А.В., Мельников В.П., Баграташвили В.Н., Ляпунов А.Я., Тимашев П.С., Котова А.В., Западинский Б.И. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 73.
 4. Котова А.В., Глаголев Н.Н., Матвеева И.А., Черкасова А.В., Шашкова В.Т., Певцова Л.А., Западинский Б.И., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н. ВМС. 2010. Т. 52. № 5. С. 805.
 5. Баграташвили В.Н., Соловьева А.Б., Глаголев Н.Н., Черкасова А.В., Андреева И.В., Тимашев П.С. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 2. С. 49.
 6. Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Копылов А.С., Тимашев П.С., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 1. С. 48.
 7. Поляков М., Баграташвили В.Н. Российский хим. журнал. 1999. Т. XLIII. № 2. С. 93.
 8. Cooper A.I.J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 207.
 9. Kazarian S.G. Polymer Science. Ser. C. 2000. Vol. 42. No. 1. P. 78.
 10. Баграташвили В.Н., Заворотный Ю.С., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Цыпина С.И., Чернов П.В. Перспективные материалы. 2002. № 1. С. 35.
 11. Свиридова А.А., Соловьева А.Б., Рыбалтовский А.О., Тимофеева В.А., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Глаголев Н.Н., Зархина Т.С., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 2. С. 13.
 12. Баграташвили В.Н. Тезисы докладов VII научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Зеленоградск, Калининградская обл. 2013. С. 8.
-

FORMING OF LONG-LIVING «COLORED» SPIROANTROOXAZINE ISOMERS INCORPORATED INTO FLUOROPLAST F-42 MATRIX IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

**¹A. V. Cherkasova, ¹N. N. Glagolev, ¹A. S. Kopylov, ¹T. S. Zarkhina,
²P. S. Timashев, ^{2,3}V. N. Bagratashvili, ¹A. B. Solovieva**

¹Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

²Institute of Laser and Information Technologies RAS, Troitsk (Moscow), Russia

³Lomonosov Moscow State University, Chemical department, Moscow, Russia

It is demonstrated that the generation of isomer «colored» merocyanine forms **B** and **B_x** of the indoline spiroantrooxazine (SAO), which was introduced into fluoroplast F-42 matrix from supercritical carbon dioxide (SC-CO₂), depends on the volume content of toluene. Toluene in this medium serves as aromatic electron-donating co-solvent. It is shown that the observed ratios of spiroantrooxazine forms content can be described in the framework of kinetic scheme that assumes the SAO molecules relocation between two phases — SC-CO₂ and polymer. The «blue» **B** form is represented by SAO molecules solvated by toluene and localized near certain matrix fragments. Id est, this form is a part of atriple SAO/F-42/toluene complex. The formation of the «red» colored **B_x** form is due to the coordination of non-solvated SAO molecules penetrating into the matrix from SC-CO₂ in the nearest environment of matrix F-42 polymer fragments.

Key words: supercritical fluid impregnation, supercritical carbon dioxide, thermoplastic polymers, photochrome indoline spirocompounds, toluene, spectrophotometry.
