УДК 54-133, 541.65

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМЫ СПИРОАНТРООКСАЗИНА, ВВЕДЕННОГО В ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ИМПРЕГНАЦИИ

[1]А. В. Черкасова*, [1]Н. Н. Глаголев, [1]А. С. Копылов, [2]П. С. Тимашев, [1]А. Б. Соловьева, [2]В. Н. Баграташвили

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк (Москва), Россия*

*anastasiya-cherk@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2013 г.

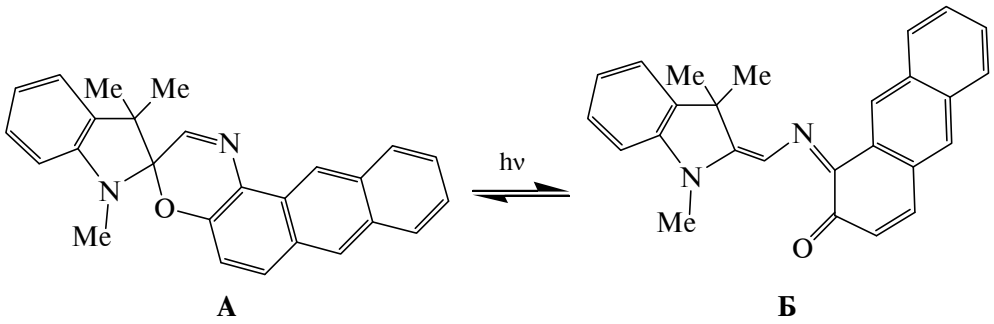
Установлено, что ароматические электронодонорные соединения (ЭДС) (толуол, дибутилфталат) в процессе сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации термопластов фотохромным спироантрооксазином (САО) могут менять его содержание и влиять на соотношение его окрашенных форм (**В** и $\mathbf{B_x}$) в матрицах термопластичных полимеров (поливинилхлорид, фторопласт Ф-42). Присутствие ЭДС в импрегнированных термопластах может стимулировать переход окрашенных форм САО друг в друга и увеличивать скорость процесса их «темнового» обесцвечивания.

Ключевые слова: фотохромизм, спиросоединения, СКФ-импрегнация, люминесценция, электронодонорные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритические флюиды, в первую очередь сверхкритический диоксид углерода (СК-CO_2), широко применяются для модификации высокомолекулярных соединений и придания им новых функциональных свойств [1, 2, 3] методом сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации. Ранее нами было показано [4, 5], что в процессе импрегнации поликарбоната (ПК) в среде СК-CO_2 спироантрооксазином (САО) в полимере стабилизируется окрашенная плоская форма **В** этого фотохрома с максимумом поглощения в области 600 нм. Известно, что окрашенная (мероцианиновая) форма **В** индолиновых спирооксазинов (ИСО) (время жизни формы **В** составляет менее 1 с в зависимости от природы растворителя) обычно образуется при их фотовозбуждении в растворе (рис. 1) или после введения их в неполярные полимерные матрицы [4, 5].

Оказалось также, что при СКФ импрегнировании галогенсодержащих полимеров — поливинилхлорида (ПВХ) и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42) спиросоединениями в среде СК-CO_2 в полимерной матрице стабилизируется изомер окрашенной формы В ИСО — форма B_x; для САО максимум полосы поглощения $\mathbf{B_x}$ соответствует длине волны 535 нм [6]. Формы САО



А **Б**

Рис. 1. Неокрашенная (**А**) и окрашенная (**Б**) формы САО

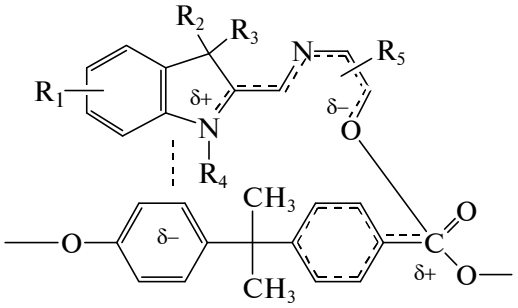


Рис. 2. Возможная структура межмолекулярных комплексов САО—ПК

В в ПК и $\mathbf{B_x}$ в ПВХ и Ф-42 отличались высокой стабильностью и не меняли своей конформации при термо- и фотовоздействии. Нами было выдвинуто предположение, что такая стабилизация мероцианиновых форм спиросоединений возникает благодаря донорно-акцепторному взаимодействию между полярными фрагментами спиросоединений и макромолекул матрицы, приводящему к образованию межмолекулярных комплексов с переносом заряда (рис. 2).

Одним из факторов, влияющих на стабильность форм **В** и $\mathbf{B_x}$, может являться наличие в реакционной системе дополнительных электронодонорных соединений (ЭДС), участвующих в образовании указанных межмолекулярных комплексов ИСО—макромолекула. Для проверки этого предположения в настоящей работе проведено спектроскопическое исследование процесса СКФ-импрегнации образцов ПК, ПВХ и Ф-42 молекулами спироантрооксазина в присутствии ряда ароматических и алифатических ЭДС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спироантрооксазин — 1',3'-дигидро-1',3',3'-триметилспиро[3Н-антра[2,1-b][1,4]оксазин-3,2'-(2Н)-индол] (в основном состоянии имеет структурную формулу **А**, изображенную на рис. 1) вводили в оптически прозрачные термопласты — поливинилхлорид (мол. масса $8{,}0 \cdot 10^4$, температура стеклования 82—85 °С), сополимер тетрафторэтилена (ТФЭ) с винилиденфторидом (ВФ) (Ф-42, содержание ТФЭ ~30 % мол., мол. масса ~$8{,}0 \cdot 10^4$, температура стеклования ~ – 45 °С) и поликарбонат (LEXAN 8010, SABIC Innovative Plastics, температура стеклования ~150 °С, мол. масса $4{,}0 \cdot 10^4$, толщина пленки 125 мкм). Полимерные пленки ПВХ и Ф-42

толщиной от 100 до 150 мкм отливали из раствора полимера в тетрагидрофуране (ТГФ) для ПВХ или ацетоне для Ф-42 на целлофановой подложке. В качестве электронодонорных добавок использовали различные растворители — толуол, хлороформ, диэтиловый эфир, дибутилфталат (ДБФ) и диоктилфталат (ДОФ) (квалификация — х.ч.), поставляемые ООО «ТД Химмед», Россия.

Спироантрооксазин вводили в полимерные пленки методом СКФ-импрегнации с помощью диоксида углерода на установке и по методике, описанным в [7, 8], при температуре 90 °С и давлении 16—17 МПа в течение 30 мин. Процесс СКФ экстракции осуществляли диоксидом углерода в той же установке, что и импрегнацию, при тех же условиях (30 мин при 90 °С и 16—17 МПа).

Содержание введенного в полимеры фотохрома определяли по интенсивности полосы поглощения (λ_A = 427 нм) исходной неокрашенной формы А САО в электронных спектрах поглощения растворов импрегнированных полимеров в ТГФ (для ПВХ), в ацетоне (для Ф-42) и в хлороформе (для ПК). Электронные спектры поглощения получали с помощью спектрофотометра Cary 50 (Varian, США).

Спектры люминесценции полимерных образцов получали с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse 800 (Varian,США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наши эксперименты показали, что наличие ароматических ЭДС (толуол, ДБФ и ДОФ) в процессе СКФ-импрегнации полимерных матриц спиросоединениями может не только менять содержание САО в полимерах (за счет пластифицирующего действия добавок на полимерные пленки), но и оказывать влияние на форму локализующегося в полимере спиросоединения. Что касается алифатических ЭДС, то они повышают содержание САО в полимерной матрице, не влияя на его форму.

В частности, при введении САО в пленку Ф-42 в присутствии дибутилфталата он оказывается локализованным в матрице в нескольких формах: исходной неокрашенной **А**, «синей» **В** и «красной» $\mathbf{B_x}$ окрашенных формах (рис. 3 *а*). Поскольку

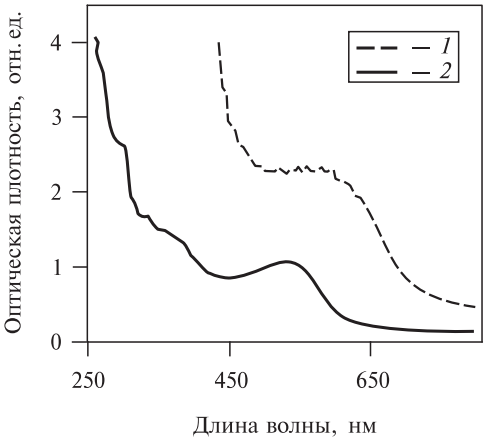


Рис. 3*а*. Спектры поглощения образца Ф-42/САО/ДБФ, полученного в среде СК-CO_2:
1 — сразу после получения образца; *2* — после экстракции

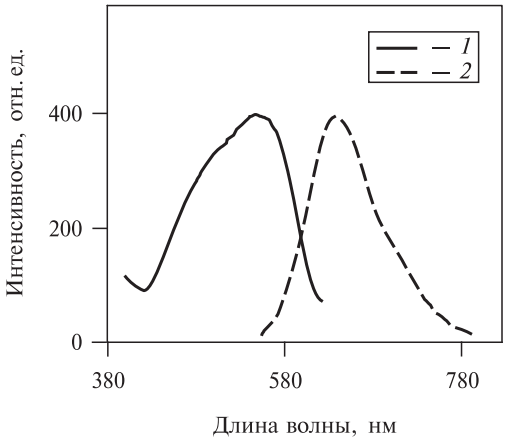


Рис. 3*б*. Спектр возбуждения люминесценции (*1*) и спектр люминесценции (*2*) окрашенной формы $\mathbf{B_x}$ САО, введенного в матрицу Ф-42 в присутствии ДБФ

на электронных спектрах поглощения образца полоса поглощения формы $\mathbf{B_x}$ (539 нм) выражена неотчетливо, наличие «красной» формы, обладающей фотолюминесценцией, было подтверждено соответствующим спектром флуоресценции (рис. 3*б*).

Иная ситуация реализуется при введении САО в образец Ф-42 в среде СК-CO_2 в присутствии толуола (0,5, 1,5 и 2,0 мл). В этом случае в полимере происходит стабилизация только формы $\mathbf{B_x}$, как это наблюдалось ранее при проведении импрегнации в отсутствие добавок (рис. 4*а*). Однако при введении в реактор 1,0 мл толуола САО в матрице Ф-42 локализуется как в «синей» окрашенной форме **В**, так и в «красной» форме $\mathbf{B_x}$ (рис. 4*б*). Этот эффект является воспроизводимым, хотя и не имеет в настоящее время объяснения.

При этом следует отметить, что положения максимумов полос форм **В** и $\mathbf{B_x}$ спирооксазинов, фиксируемые в разных матрицах, были различны вследствие их зависимости от полярности окружения. Известно, что чем менее полярно окружение фотохрома, тем в большей степени максимум полосы поглощения сдвинут в красную область [9]. Так, для формы **В** САО в ПК λ_{max} = 610 нм, в ПВХ — 590 нм,

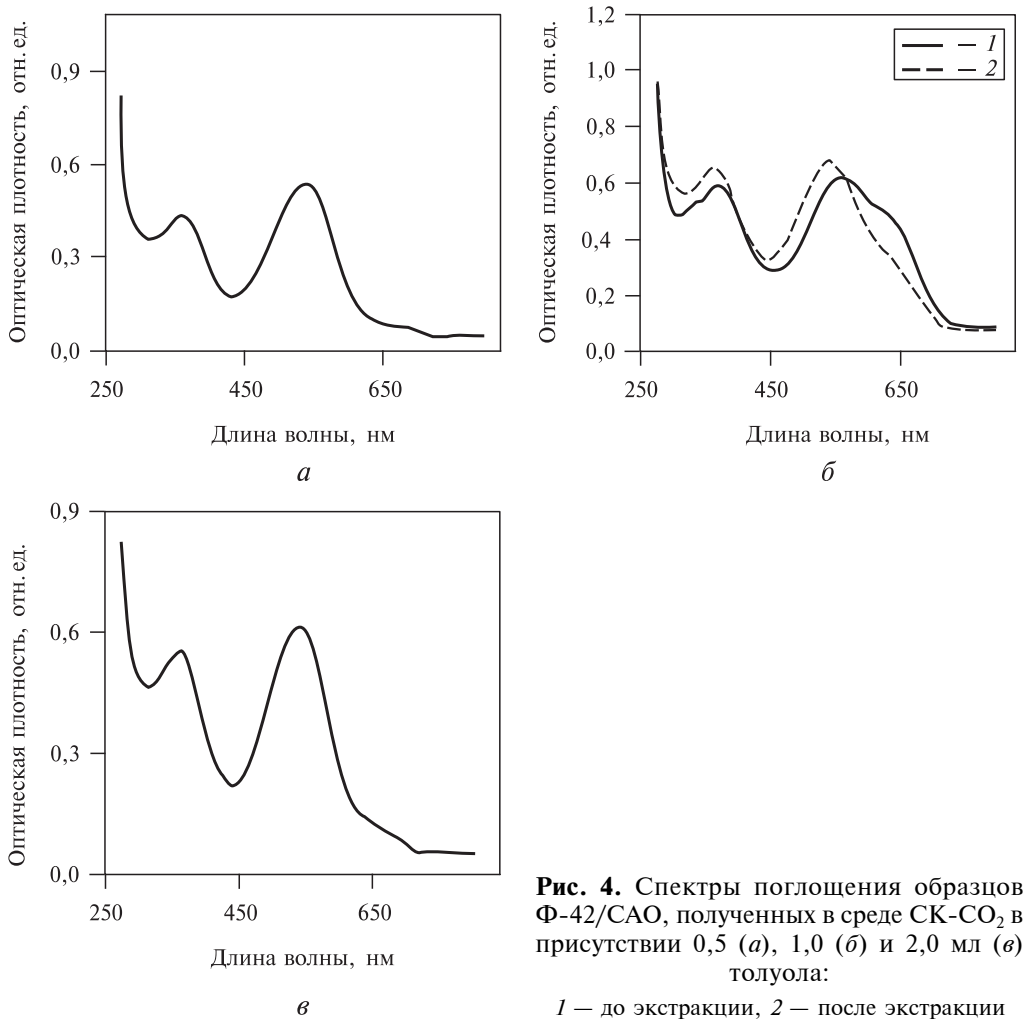


Рис. 4. Спектры поглощения образцов Ф-42/САО, полученных в среде СК-CO_2 в присутствии 0,5 (*а*), 1,0 (*б*) и 2,0 мл (*в*) толуола:

1 — до экстракции, *2* — после экстракции

а в Ф-42 в присутствии толуола — 630 нм. Для формы $\mathbf{B_x}$ САО в Ф-42 наблюдалась полоса поглощения с λ_{max} = 535 нм, в ПВХ наличие формы $\mathbf{B_x}$ определялось по появлению плеча в электронном спектре поглощения в области 545 нм и полосы люминесценции с λ_{max} = 600 нм.

После удаления ЭДС из образцов Ф-42/САО/ДБФ и Ф-42/САО/толуол экстракцией в среде СК-CO_2 форма **В** САО переходит в форму $\mathbf{B_x}$; при этом цвет образцов меняется с синего на красный (рис. 3*а*, кривая *2*; рис. 4*б*, кривая *2*). Таким образом, «синяя» форма **В** САО в образце Ф-42/САО/толуол обнаруживается только при определенном соотношении САО и толуола, что, возможно, связано со «встраиванием» молекул толуола в донорно-акцепторные комплексы спироантрооксазина с фрагментами макромолекул Ф-42 и ослаблением ион-дипольных связей между ними. Это приводит к образованию менее полярных межмолекулярных комплексов Ф-42—толуол—САО и появлению стабильной **В** формы. Действительно, как показано ранее [8], форма **В** может стабилизироваться в образцах ПК за счет образования π-π комплексов ароматических фрагментов молекул САО и соответствующих бисфенилольных группировок макромолекул ПК.

Сделанные выводы подтверждаются результатами, полученными при СКФ-импрегнации образцов ПВХ спироантрооксазином в присутствии ДБФ и толуола. ДБФ, имеющий менее выраженные электронодонорные свойства, чем толуол, практически не влиял на форму САО, введенного в образцы ПВХ, увеличивая только его содержание в матрице. Однако СКФ-импрегнация образцов ПВХ молекулами САО в присутствии толуола приводила к полному исчезновению формы B_x при введении в реактор более 1,5 мл толуола (рис. 5). Следует отметить, что введение САО в образцы ПВХ при отсутствии добавок ЭДС приводило к стабилизации в матрице форм **А**, **В** и $\mathbf{B_x}$.

Как видно из рис. 5, введение в реактор более 1,5 мл толуола приводит к полному исчезновению формы B_x в ПВХ, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности люминесценции образца (т.е. формы $\mathbf{B_x}$) при увеличении концентрации толуола. При этом толуол и ДБФ не влияли на форму, в которой САО локализуется в ПК при его СКФ-импрегнации, увеличивая только содержание САО в матрице. Это хорошо согласуется с выводами об ароматическом характере межмолекулярного комплекса САО(**В**)—ПК.

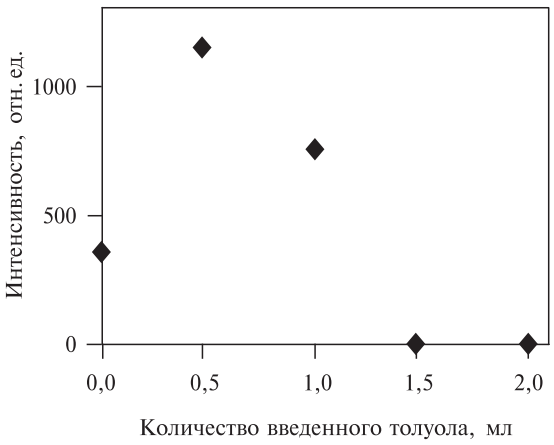


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции окрашенной формы $\mathbf{B_x}$ САО в матрице ПВХ от концентрации толуола в системе

Различия в характере влияния добавок ароматических ЭДС на формы САО, локализующиеся при СКФ-импрегнации Ф-42, ПВХ и ПК в среде СК-CO_2, возможно, связаны с разной прочностью связей в комплексах ИСО—полимер, образующихся благодаря взаимодействию функциональных группировок полимерных молекул с фрагментами спиросоединений в процессе релаксации макромолекулярной структуры после удаления диоксида углерода, что приводит, как

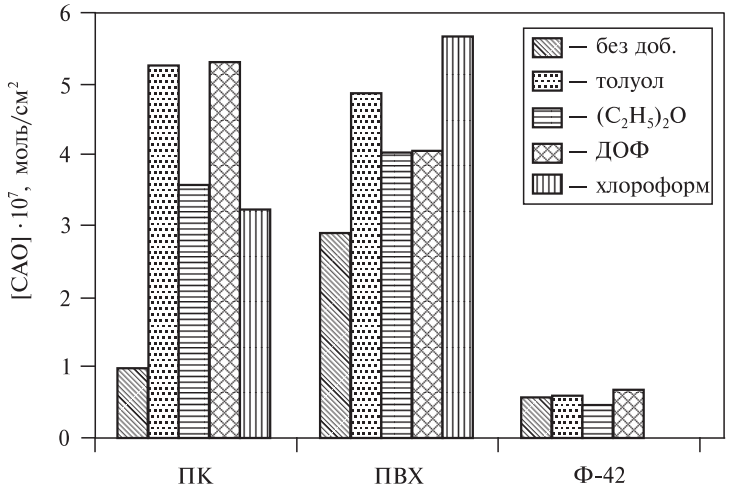


Рис. 6. Влияние электронодонорных соединений на содержание САО в полимерах

предполагается, к стабилизации стерически более выгодной мероцианиновой формы **В** (нестабильной в обычных условиях) в матрицах разной природы.

Как уже отмечалось, присутствие ЭДС может влиять и на содержание САО в полимерах. Так, при импрегнации ПК и ПВХ в среде СК-CO_2 в присутствии ДБФ и толуола наблюдалось увеличение концентрации САО в полимерных матрицах в 1,2—5 раз по сравнению с образцами, полученными в отсутствие добавок (рис. 6). Это, очевидно, связано с дополнительным пластифицирующим действием указанных соединений на ПК и ПВХ. Однако добавки ЭДС не влияли на содержание САО в образцах Ф-42. Действительно, после завершения процесса импрегнации полимеров спирооксазинами в присутствии ДБФ и толуола вес образца ПК увеличивался на 10—14 %, а вес образца Ф-42 практически не изменялся.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при введении в среде СК-CO_2 спироантрооксазина в полимеры, содержащие функциональные донорно-акцепторные группы, в присутствии низкомолекулярных ароматических электронодонорных добавок (толуол, дибутилфталат) в матрицах полимеров могут образовываться окрашенные формы фотохромов с полосами поглощения, различающимися на 80—90 нм.

При введении САО в полимерные матрицы в среде СК-CO_2 в присутствии ЭДС наблюдается увеличение скорости процесса «темнового» обесцвечивания его окрашенных форм по сравнению с образцами, полученными в отсутствие добавок. Вероятно, это связано с увеличением свободного объема полимерных пленок при проведении импрегнации в среде СК-CO_2 в присутствии пластифицирующих ЭД-добавок. Действительно, после удаления из образцов полимер/фотохром остаточного количества ЭДС вакуумированием и экстракцией в среде СК-CO_2 наблюдается уменьшение скорости «темнового» обесцвечивания окрашенных форм спиросоединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-31926 мол_а, № 11-03-12-074 офи-м, № 13-03-00429).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kazarian S.G.* Polymer Science. Ser. C. 2000. Vol. 42. Is. 1. P. 78.
2. *Naylor A., Timashev P.S., Solovieva A.B., Erina N.A., Kotova S., Busby A.J., Popov V.K., Howdle S.M.* Adv. Materials. 2008. Vol. 20. Is. 3. P. 575.
3. *Popov V.K., Bagratashvili V.N., Krotova L.I., Rybaltovskii A.O., Smith D.C., Timashev P.S., Yang J., Zavorotnii Y.S., Howdle S.M.* Green Chem. 2011. Vol. 13. Is. 10. P. 2696.
4. *Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Западинский Б.И., Котова А.В., Барачевский В.А., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н.* СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 1. С. 78.
5. *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., Баграташвили В.Н.* ЖФХ. 2009. Т. 83. № 5. С. 985.
6. *Arnold G.* Z. Naturforschung. 1967. Vol. 22b. P. 1228.
7. *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.
8. *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.
9. *Маревцев В.С.* Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2001.

EFFECTS OF ELECTRON-DONOR COMPOUNDS ON ELECTRON STATES OF SPIROANTROOXAZINE INCORPORATED INTO THERMOPLASTIC POLYMERS BY SUPERCRITICAL FLUID IMPREGNATION

[1]A.V. Cherkasova, [1]N.N. Glagolev, [1]A.S. Kopilov, [2]P.S. Timashev, [1]A.B. Solovieva, [2]V.N. Bagratashvili

[1]*Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia*
[2]*Institute of Laser and Information Technologies RAS, Troitsk (Moscow), Russia*

Aromatic electron-donor compounds (EDC) (such as toluene and dibutyl phthalate) are found to affect the content of photochromic spiroantrooxazine (SAO) and to control the ratio of its colored forms (**B** and $\mathbf{B_x}$) introduced into thermoplastic polymeric matrixes (e.g. polyvinylchloride and F-42 fluoroplast) using the supercritical fluid impregnation (SCFI). The presence of EDC in impregnated polymers induces the reciprocal transformations of the SAO colored form **B** and $\mathbf{B_x}$ and increases the rate their «dark» bleaching.

K e y w o r d s: photochromism, spirocompounds, SCF impregnation, luminescence, electron-donor compounds.