

## ЭФФЕКТ СТАБИЛИЗАЦИИ ОКРАШЕННОЙ ФОРМЫ ФОТОХРОМА СПИРООКСАЗИНОВОГО РЯДА В МАТРИЦЕ ПОЛИКАРБОНАТА

<sup>1</sup>Н. Н. Глаголев, <sup>1</sup>А. Б. Соловьева, <sup>1</sup>Б. И. Западинский, <sup>1</sup>А. В. Котова,  
<sup>2</sup>В. А. Барачевский, <sup>3</sup>П. С. Тимашев, <sup>3</sup>В. Н. Баграташвили

<sup>1</sup>Институт химической физики РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк  
Московской обл., Россия

Поступила в редакцию 22.02.2007 г.

В среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) осуществлена импрегнация ряда термопластичных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат и поликарбонат) фотохромом спирооксазинового ряда (САО), имеющим исходно стабильную невозбужденную форму (А), переходящую при фотовозбуждении в нестабильную (окрашенную) форму (Б). Обнаружено, что введение САО в поликарбонат (ПК), в отличие от других используемых полимеров, приводит к значительной стабилизации окрашенной формы. Время обесцвечивания САО после его фотовозбуждения в ПК (900 с) более чем на два порядка превышает соответствующее время для полипропилена. Более того, некоторая часть молекул САО (до 20 %) после сверхкритической импрегнации в ПК уже образуется в окрашенной форме, которая за время наблюдения (90 суток) вообще не обесцвечивается, т. е. является высокостабильной. Исследована зависимость количества САО, введенного с помощью СК-СО<sub>2</sub> в матрицы различных полимеров, от давления и температуры и показано, что по крайней мере некоторая часть молекул САО образуется в виде нанокристаллов с характерными размерами ~10 ÷ 20 нм. Обсуждаются механизмы эффекта стабилизации окрашенной формы САО в матрице поликарбоната.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** сверхкритическая импрегнация, спироантроксазин, термопласты.

### ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритические флюиды все более широко используются в различных химических процессах [1] и для функционализации различных материалов [1 — 4]. Сверхкритический диоксид углерода (СК-СО<sub>2</sub>) эффективно растворяет многие низкомолекулярные вещества и пластифицирует полимеры разной природы, что используется для введения в полимеры функционально-активных низкомолекулярных соединений.

В данном исследовании, направленном на получение новых полимерных фотохромных оптических материалов, впервые изучен процесс импрегнации из среды СК-СО<sub>2</sub> ряда термопластичных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат и поликарбонат) фотохромным соединением спирооксазинового ряда (САО). Обнаружено, что введение САО, который может существовать в стабильной невозбужденной форме и нестабильной фотовозбужден-

ной (окрашенной) форме, в поликарбонат (ПК) приводит к значительной стабилизации окрашенной формы САО. Обсуждаются возможные механизмы возникновения обнаруженного эффекта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прозрачных полимерных матриц использовали термопластичные полимеры: полиметилметакрилат (ПММА),  $M_w \approx 5 \cdot 10^5$ , полиэтилен низкой плотности (ПЭНП),  $M_w = 4 \cdot 10^5$ , полипропилен (ПП),  $M_w = 5 \cdot 10^5$  и поликарбонат (ПК) состава  $(-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OCO-)_n$ ,  $M_w \approx 3 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^4$ . Полимерные матрицы представляли собой пленки толщиной 120 мкм (ПЭНП, ПП и ПК) или пластинки толщиной 3 мм (ПММА, ПК). В качестве фотохромного соединения использовали 1',3',3'-триметилспиро(индолин-2',3-3Н-антрацено-[2,1-b] [1,4]оксазин (САО) [5].

Молекула САО (см. рис. 1) под действием УФ излучения переходит из исходной, неокрашенной формы (А) в окрашенную форму (Б) [5]. Форма А имеет полосу поглощения, лежащую в УФ области спектра, а форма Б поглощает свет в видимой области спектра (с  $\lambda_{max} = 607 \div 631$  нм в зависимости от свойств растворителя или матрицы [5]), что дает интенсивную голубую окраску образца. Фотохромизм САО обусловлен фотодиссоциацией в форме А по спиросвязи С-О с последующей *цис-транс*-изомеризацией и образованием формы В, характеризующейся плоской структурой и сопряжением  $\pi$ -электронов индолиновой и оксазиновой групп. Процесс темнового обесцвечивания (Б)  $\rightarrow$  (А) протекает в обратном порядке — *транс-цис*-изомеризация и замыкание оксазинового цикла (рис. 1) с характерным временем, составляющим в растворе  $< 1$  с.

В наших экспериментах введение молекул САО в образцы полимеров осуществлялось с помощью метода сверхкритической импрегнации с использованием диоксида углерода. Методика импрегнации и соответствующая экспериментальная установка описаны в [4]. Полимерные образцы и навеску САО (20 мг) помещали в реактор высокого давления, заполняли камеру  $CO_2$  до давления  $\sim 60$  атм, затем, постепенно повышая температуру, реактор нагревали до  $80 \div 90$  °С, а давление доводили до  $150 \div 220$  атм. При таких условиях образцы выдерживали в реакторе 30 мин, затем реактор охлаждали до комнатной температуры и постепенно (в течение  $5 \div 10$  мин) сбрасывали давление. Эксперименты проводили в интервале температур  $60 \div 90$  °С и давлений  $150 \div 220$  атм. Количество введенного в полиме-

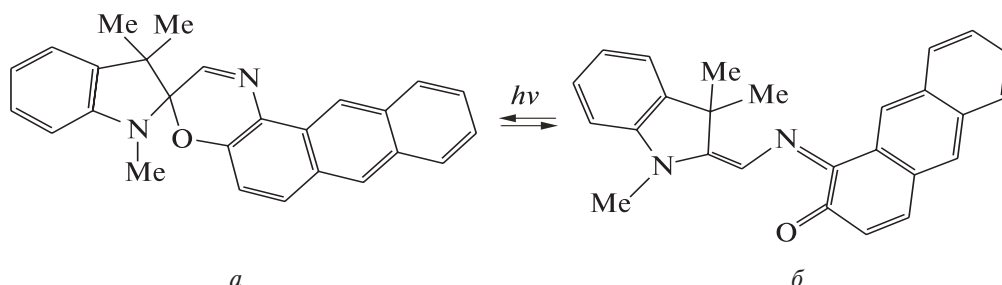
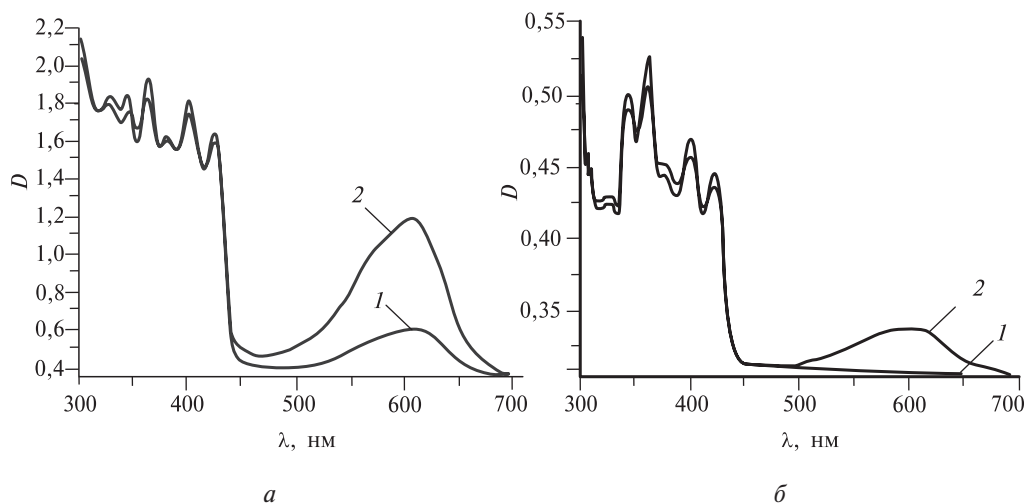


Рис. 1. Неокрашенная (а) и окрашенная (б) формы молекулы 1',3',3'-триметилспиро(индолин-2',3-3Н-антрацено-[2,1-b] [1,4]оксазин (САО)



**Рис. 2.** Электронный спектр поглощения пластинок ПК (а) и ПММА (б), содержащих САО, введенный в условиях СК-СО<sub>2</sub>. Условия введения САО: температура 90 °С, давление 180 атм, время 30 мин:

1 — исходные образцы, 2 — образцы после облучения (30 с) светом с длиной волны  $\lambda > 340$  нм (ДРШ-1000, фильтр БС-7)

ры САО оценивали по интенсивности полосы поглощения формы А с  $\lambda = 403$  нм в электронном спектре поглощения (рис. 2).

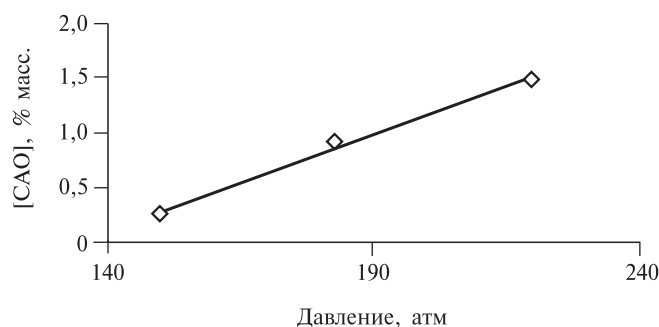
Электронные спектры поглощения полимерных образцов, импрегнированных САО, определяли с помощью спектрофотометра Genesys-2. Размеры наночастиц САО, образующихся в полимерах, определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп модели LEO 912 AB OMEGA).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

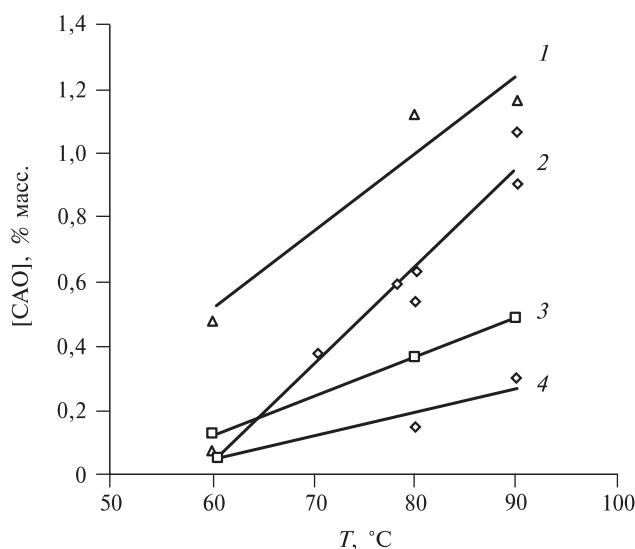
На рис. 3 приведены зависимости количества введенного в полимеры САО от давления (а) и температуры (б). Видно, что рост давления и температуры во всех случаях вызывает практически линейное увеличение содержания фотохрома в полимерной матрице. При этом в ПК и ПЭНП при 90 °С удавалось ввести примерно одинаковое количество САО, более чем в 2,5 раза превышающее количество САО, вводимого в ПП. Мы полагаем, что это связано с более высокой степенью кристалличности ПП (63 %) по сравнению с ПЭНП (30 %) и ПК (30 %), поскольку СК импрегнации подвергаются в основном аморфные области полимеров.

Отметим, что САО, исходно находящийся в форме А, в процессе импрегнации ПК (в отличие от других полимеров) в условиях СК-СО<sub>2</sub>, очевидно, претерпевает частичный переход в открытую окрашенную форму Б. Об этом свидетельствуют как вид образца ПК, имеющий, в отличие от образцов других полимеров, интенсивную голубую окраску (рис. 4а, образец 1), так и спектры поглощения образцов ПММА и ПК, полученные в темновых условиях и после облучения (рис. 2а и 2б соответственно). Оказалось, что после окончания про-

**Эффект стабилизации окрашенной формы  
фотохрома спирооксазинового ряда в матрице поликарбоната**



*a*



*б*

**Рис. 3.** Влияние давления (*a*) и температуры (*б*) на количество САО, введенного с помощью СК-СО<sub>2</sub> в пленки ПЭНП (1), ПК (2), ПП (3) и ПММА (4). Условия импрегнации: *a* — температура 90 °С, время 30 мин; *б* — давление 180÷200 атм, время 30 мин

цесса импрегнации до 10 % общего количества введенного в ПК САО находится в образце полимера в форме Б (рис. 2 *a*, кривая 1). В то же время, в случае ПЭНП (рис. 2 *б*, кривая 1) после окончания процесса импрегнации окрашенная форма Б САО вообще не образуется. В случае ПК при более высокой температуре импрегнации (90 °С) содержание окрашенной формы САО в ПК увеличивается уже после окончания процесса в 2 ÷ 3 раза в течение 4 ÷ 5 часов и составляет до 20 % введенного САО. Образцы ПК, содержащие САО в форме Б (наряду с формой А), не меняют окраску в течение более чем 90 дней (максимальное время наблюдения).

Были проведены эксперименты по фотовозбуждению САО, введенного методом СК импрегнации в различные полимерные матрицы. Оказалось, что для

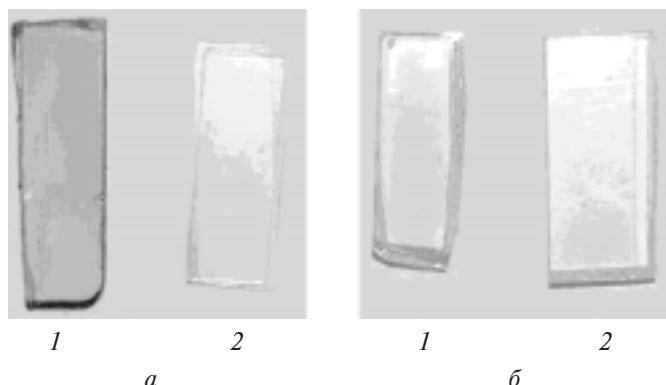


Рис. 4. Образцы ПК (а) и ПЭНП (б) после (1) и до (2) введения САО в среде СК-СО<sub>2</sub>

образцов ПП и ПЭНП окрашенная форма Б достаточно быстро переходит в исходную форму А (таблица). В то же время, для импрегнированных образцов ПК временная стабильность фотовозбужденных САО почти в 200 раз больше, чем для САО в матрице ПП, и время темнового обесцвечивания формы Б составляет 900 с. Важно отметить, что после темнового обесцвечивания фотовозбужденных САО в ПК по-прежнему в матрице остается до 10 % формы Б, которая в дальнейшем не переходит в форму А.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) нами было обнаружено образование нанокристаллитов САО после их введения в ПК методом СК импрегнации. На рис. 5 представлена ПЭМ микрофотография пленки ПК, содержащей САО, а также дифрактограмма этого же образца. Из представленных данных следует, что частицы САО, введенные в полимерные пленки в среде СК-СО<sub>2</sub>, хотя бы частично существуют в матрице в виде кристаллов с размерами  $\sim 10 \div 20$  нм.

Касаясь возможного механизма наблюдаемой в данной работе резкой стабилизации окрашенной формы фотохрома САО при его введении в поликарбонат из среды СК-СО<sub>2</sub>, отметим следующее. Использование СК-СО<sub>2</sub> для получения

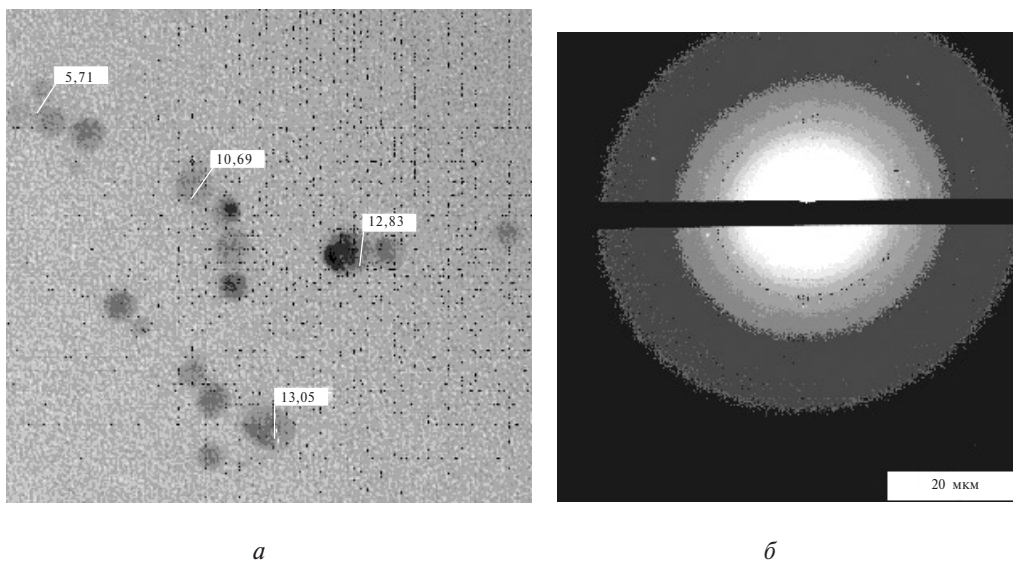
Таблица

**Времена процесса темнового обесцвечивания САО в полимерных образцах различного типа**

Условия введения САО: температура 90 °С, давление 180 атм, время 30 мин, толщина пленки 0,12 мм

№	Полимер	[САО], % масс.	$\tau$ , с
1	ПП	0,4	5
2	ПЭНП	1,2	< 5
3	П	0,9	900
4	ПММА	0,2	—*

\* Определить не удалось из-за быстрого обесцвечивания



**Рис. 5.** Электронная микрофотография пленки ПК, содержащей 0,59 % масс. САО, (а) и дифрактограмма той же пленки (б)

стабильной формы Б при введении САО в полимер является, видимо, принципиальным. При других способах введения окрашенная форма САО в ПК не стабилизируется. При введении САО в полимеры, не имеющие полифениленовых фрагментов (даже с помощью СК-СО<sub>2</sub>), окрашенная форма САО также не стабилизируется. Мы полагаем, что благодаря пластификации и набуханию ПК в СК-СО<sub>2</sub> обеспечивается высокая подвижность САО в свободном объеме между макромолекулами ПК, и электронная система сопряженных  $\pi$ -связей молекулы САО может подойти непосредственно к электронной подсистеме полифениленовых фрагментов ПК и образовать с ней  $\pi$ - $\pi$  комплекс. Сброс давления СО<sub>2</sub> приводит к значительному уменьшению свободного объема, что резко затрудняет переход САО из плоской конфигурации (форма Б) в неплоскую (форма А) и способствует стабилизации формы Б. Сделанное предположение о непосредственном взаимодействии электронных систем полифениленовых фрагментов и молекул САО подтверждается тем, что после растворения импрегнированных САО образцов ПК в хлороформе окрашенная форма Б быстро переходит в неокрашенную форму А.

Дальнейшие исследования должны показать, в какой степени эффект стабилизации окрашенной формы в ПК может быть связан с образованием в матрице ПК  $\pi$ - $\pi$  комплексов с участием полифениленовых фрагментов, а также — какова роль наноразмерных кристаллов САО, обнаруженных нами методом ПЭМ, и каков механизм образования этих нанокристаллов.

## ВЫВОДЫ

1. При исследовании импрегнации с помощью СК-СО<sub>2</sub> ряда термопластичных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат и поликарбонат) фотохромом спирооксазинового ряда (САО), который может существовать в ста-

бильной невозбужденной форме и нестабильной фотовозбужденной (окрашенной) форме, обнаружено, что введение SAO в поликарбонат (ПК), в отличие от других исследованных полимеров, приводит к значительной стабилизации окрашенной формы.

2. Время обесцвечивания SAO после его фотовозбуждения в ПК (900 с) более чем на два порядка превышает соответствующее время для полипропилена. Более того, некоторая часть молекул SAO (до 20 %) после сверхкритической импрегнации переходит в окрашенную форму уже в ПК. При этом окрашенная форма за время наблюдения (90 суток) не обесцвечивается, т. е. является высокостабильной.

3. Показано, что по крайней мере часть молекул SAO, введенного с помощью СК-CO<sub>2</sub> в полимерную матрицу, образуется в виде кристаллов с характерными размерами ~10 ÷ 20 нм.

4. Обнаруженный эффект высокой стабильности окрашенной формы SAO, введенных в ПК методом СК импрегнации, связывается нами с непосредственным взаимодействием электронных подсистем сопряженных  $\pi$ -связей молекулы SAO и полифениленовых фрагментов ПК.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят В. К. Попова и С. С. Абрамчука за помощь в подготовке экспериментов и С. Ф. Тимашева за плодотворные дискуссии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков М., Баграташвили В. Н. Российский химический журнал. 1999. Т. XLIII. № 2. С. 93.
2. Баграташвили В. Н., Заворотный Ю. С., Попов В. К., Рыбалтовский А. О., Цылина С. И., Чернов П. В. Перспективные материалы. 2002. № 1. С. 35.
3. Said-Galiyev E., Nikitin L., Vinokur R., Gallyatov M., Kurykin M., Petrova O., Lokshin B., Volkov I., Khokhlov A., Schumburg K. Industrial and Engineering Chem. Research. 2000. Vol. 39. P. 4891.
4. 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. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 13.
5. Власенко Т. Я., Зайченко Н. Л., Любимов А. В., Маревцев В. С., Черкашин М. И. Изв. АН СССР. Сер. «Химия». 1990. № 7. С. 1521.

---

---

### EFFECT OF STABILIZATION OF COLORED FORM OF SPIROXAZIN PHOTOCHROME IN POLYCARBONATE MATRIX

<sup>1</sup>N.N. Glagolev, <sup>1</sup>A.B. Solovieva, <sup>1</sup>B.I. Zapadinskii, <sup>1</sup>A.V. Kotova,  
<sup>2</sup>V.A. Barachevskii, <sup>3</sup>P.S. Timashev, <sup>3</sup>V.N. Bagratashvili

<sup>1</sup>Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Center of Photochemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Institute of Laser and Information Technologies RAS, Troitsk, Moscow Region, Russia

The impregnation of several thermoplastic polymers (polyethylene, polypropylene, polymethylmethacrylate, polycarbonate) with spiroxazin photochrome (SAO) having

***Эффект стабилизации окрашенной формы  
фотохрома спирооксазинового ряда в матрице поликарбоната***

---

a stable unexcited form A, and photoexcited (colored) form B, was performed in supercritical CO<sub>2</sub>. It is found that, unlike other polymers under study, the supercritical fluid impregnation of polycarbonate (PC) with SAO causes the dramatic stabilization of its colored form B. The bleaching time of SAO in PC after its photoexcitation (900 c) is two orders of magnitude higher than that in polypropylene. Moreover, after supercritical fluid impregnation of PC up to 20 % of SAO is originally formed in colored form, which is not bleachable for 90 days (the whole period of observation), i.e. is extremely stable. The temperature and pressure effects on SAO concentration in different polymer matrixes were measured. At least some part of SAO incorporated into the polymeric matrix forms nanocrystals of ~10 ÷ 20 nm size. Possible mechanisms of the observed effect of the colored SAO form stabilization in the polycarbonate matrix are discussed.

**Key words:** supercritical fluid impregnation, spiroantroxazin, thermoplastic polymers.

---

---