

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(14+64):539.199

СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ОЛИГОГЛИЦЕРИНЫ И ФОТОХРОМНЫЕ
КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. С. С. Голубков^{a,*}, О. В. Баранов^a,
Т. М. Валова^b, В. А. Барачевский^{b,c}, А. Ю. Гервальд^d

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^b Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук
119421 Москва, ул. Новаторов, 7А, Россия

^c Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме Российской академии наук
119333 Москва, ул. Вавилова, 44, Россия

^d МИРЭА Российский технологический университет
119571 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

*e-mail: GolSerg97@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.

После доработки 22.06.2020 г.

Принята к публикации 21.07.2020 г.

Получены новые фотохромные композиции на основе сверхразветвленного олигоглицерина, ковалентно связанного с сополимером метилметакрилата и малеинового ангидрида. При облучении таких композиций УФ-светом происходят обратимые фотоиндуцированные превращения между циклической спиропирановой и открытой мероциановой формами фотохромного спиропирана. Исследована кинетика темновой релаксации фотоиндуцированной мероцианиновой формы в исходное состояние соединения, заключенного в данной полимерной матрице. Показана эффективность использования разветвленных соединений с относительно низкой молекулярной массой для получения фотохромных полимеров с высокой скоростью темновой релаксации. Обнаружено резкое увеличение времени темновой релаксации полимерной композиции с высокомолекулярным олигоглицерином, введенным в полимерную матрицу.

DOI: 10.31857/S2308113921010034

Фотохромные соединения, обратимо изменяющие окраску и другие физико-химические свойства под действием света, приобретают все большую значимость для применения в инновационных разработках, в частности для изготовления светомодулирующих устройств с автоматическим обратимым изменением светопропускания в соответствии с освещенностью [1]. В большинстве случаев для изготовления фотохромных мате-

риалов этого назначения используют полимерные связующие. В состав материалов обычно входят фотохромные соединения из класса спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов) или хроменов в бесцветной форме А, которая под действием УФ-света испытывает диссоциацию связи –С–О– в пирановом фрагменте и последующую темновую *цис-транс*-изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой формы В [1]:

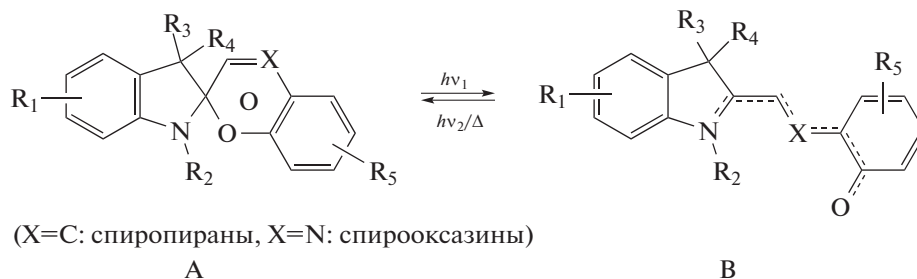


Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики фотохромных полимерных пленок

Образец	$\lambda_A^{\text{макс}}$, нм	$D_A^{\text{макс}}$	$\lambda_B^{\text{макс}}$, нм	$\Delta D_B^{\text{макс}}$	$\Delta D_B^{\text{макс}}/D_A^{\text{макс}}$	A_1/A_2	$k_1 \times 10^3, \text{c}^{-1}$	$k_2 \times 10^3, \text{c}^{-1}$
I	370	0.45	590	2.19	4.9	2.04	0.5	3.0
II	370	0.79	580	1.92	2.4	2.90	0.9	6.8
III	375	0.71	580	1.90	2.7	2.00	0.3	3.3

Примечание. $\lambda_A^{\text{макс}}$ и $\lambda_B^{\text{макс}}$ – длина волн максимумов полос поглощения исходной циклической (в ультрафиолетовой спектральной области) и фотоиндуцированной мероцианиновой формы (в видимой спектральной области) спиропирана; $D_A^{\text{макс}}$ и $\Delta D_B^{\text{макс}}$ – величина оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходной циклической формы и фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы спиропирана; A_1 и A_2 – предэкспоненциальные множители; k_1 и k_2 – константы скорости темновой релаксации фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропирана в исходную циклическую форму.

Возвращение в исходное состояние А осуществляется либо спонтанно, либо при облучении видимым светом, поглощаемым мероцианиновой формой В. Скорость реакции темнового обесцвечивания возрастает при нагревании фотохромной системы.

Вследствие фотоиндуцированного изменения длины и структуры молекулы процесс темновой релаксации мероцианиновой формы В в исходное состояние А зависит от пространственных затруднений. По этой причине темновая релаксация мероцианиновой формы спиросоединений в растворах осуществляется с большей скоростью, чем в полимерных слоях. Многочисленные работы посвящены исследованиям различных полимерных матриц для фотохромных соединений: кремнийорганических [2], полиметилметакрилатных [3–5], из волоконистых материалов [6, 7].

На основании анализа данных литературы можно сделать вывод, что для разработки светомодулирующих полимерных фотохромных материалов требуются полимерные матрицы с большим свободным молекулярным объемом. В таких матрицах скорость спонтанной релаксации мероцианиновой формы может увеличиться. Среди многих испытанных нами полимерных связующих наилучшие результаты были получены для фотохромных полимерных пленок на основе амидосодержащего акрилового сополимера АС-А [8].

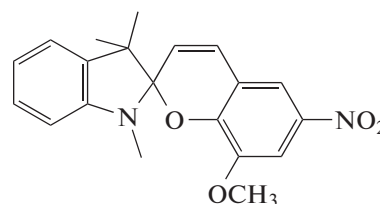
В последнее время растет интерес к использованию разветвленных полимеров в фотохимии [9, 10]. Полимеры разветвленного строения могут обеспечить получение большого свободного объема в полимерной матрице, который позволит повысить скорость темновой релаксации фотохромных спиросоединений. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка улучшения релаксационных свойств фотохромных полимерных материалов путем использования сверхразветвленных полимеров.

Для изготовления фотохромных полимерных покрытий был выбран метод получения полимер-

ной матрицы с хорошими оптическими свойствами на основе функциональных сополимеров метилметакрилата, модифицированных через ковалентное связывание сверхразветвленными олигоглицеринами.

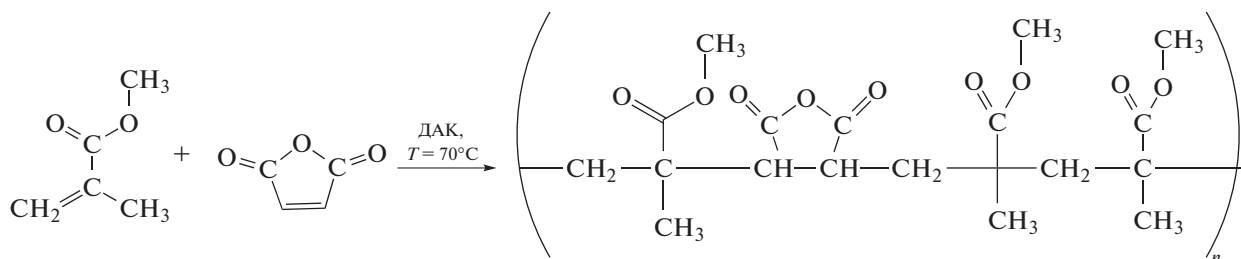
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельным фотохромным соединением служил коммерчески доступный спиропиран СП-1



Фотохромную пленку I (табл. 1) на основе амидосодержащего сополимера АС-А [11], которую использовали для сравнения, получали методом полива из раствора в смеси ацетонитрила и толуола. Приготовленные полимерные композиции наносили на кварцевые стекла методом полива, сушили при комнатной температуре в темном месте до полного испарения растворителя, а затем досушивали в сушильном шкафу при 60°C в течение 60 мин.

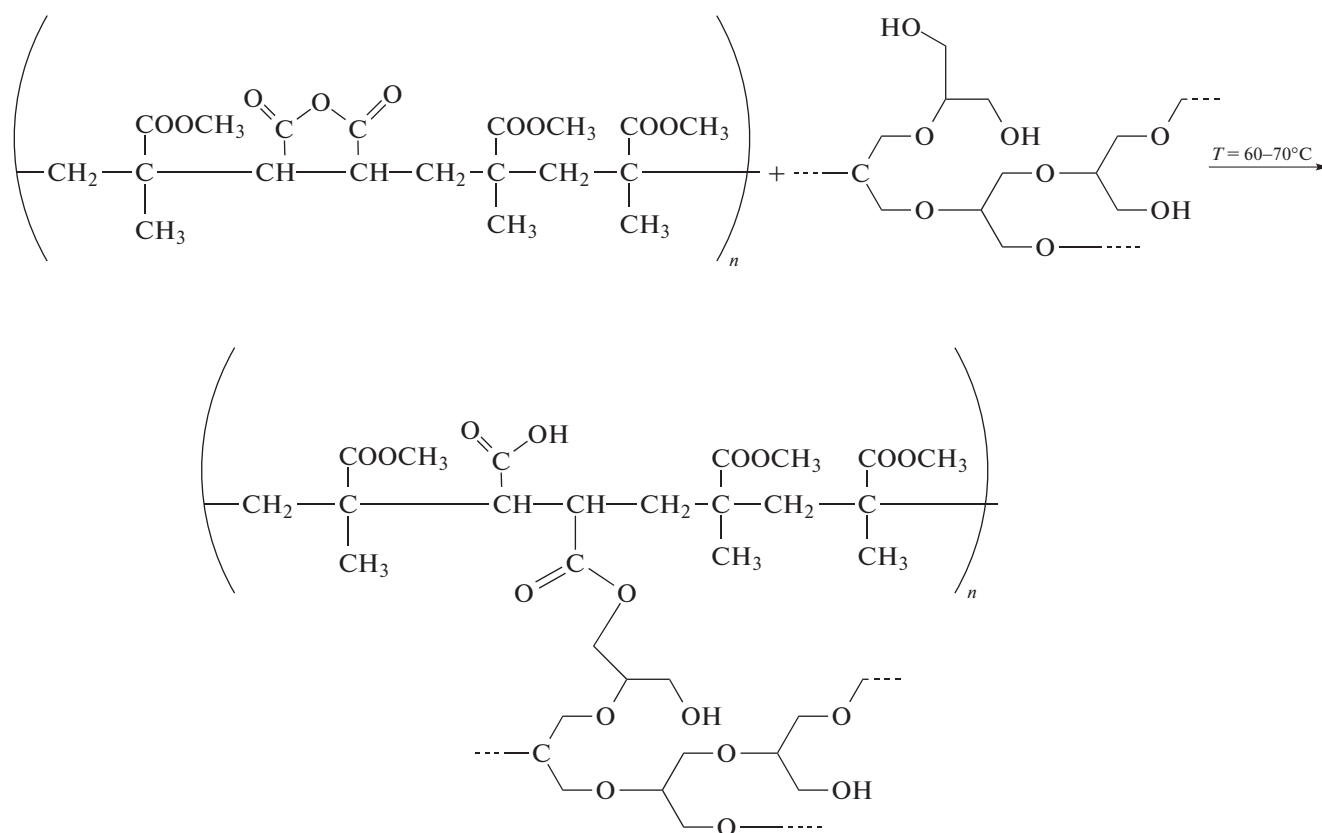
Для синтеза полимерных матриц на основе сверхразветвленных полимеров применяли малеиновый ангидрид (“Aldrich” 99%) (МА) без предварительной очистки, метилметакрилат (“Aldrich” 98%) (ММА), предварительно перегнанный для удаления стабилизатора, ДАК (“Aldrich” 99%). В качестве сверхразветвленных соединений использовали синтезированные ранее в Институте элементоорганических соединений РАН разветвленные олигоглицерины с $M = 650$ и 3.5×10^3 [12]. Синтезы проводили в соответствии со схемой



В колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 9 г (0.09 моля) ММА, в нем растворяли 0.98 г (0.01 моля) МА и 0.1 г ДАК. Смесь нагревали на водяной бане до 70°C при постоянном перемешивании. Реакцию проводили до затвердевания смеси. Полученный полимер растворяли в ТГФ и пересаждали в гексан.

Молекулярная масса полимерной матрицы составляла 5.5×10^4 , что позволяет создавать полимерные покрытия с оптимальными физико-химическими характеристиками. Соотношение в сополимере звеньев ММА : МА = 8 : 1.

Дальнейшую модификацию матрицы разветвленным соединением осуществляли по схеме



К раствору в ТГФ, содержащему 0.4 г сополимера ММА и МА, добавляли 0.216 г растворенного в ТГФ низкомолекулярного олигоглицерина ($M = 600$). Полученный раствор при постоянном перемешивании прогревали в течение 5 ч на водяной бане при 70°C. Затем из него отгоняли растворитель до высокой вязкости, с последующим пересаживанием в гексан для очистки от непрореагировавших компонентов. Из полученной полимерной матрицы готовили 10%-ный раствор в

ТГФ и наносили покрытия на стеклянную подложку.

Образец фотохромного покрытия II (табл. 1) на основе описанной полимерной матрицы получали по приведенной выше методике с добавлением фотохромного спиропирана СП-1. Покрытие отливали из 10%-ного раствора полимера в ТГФ и высушивали в темноте до полного высыхания.

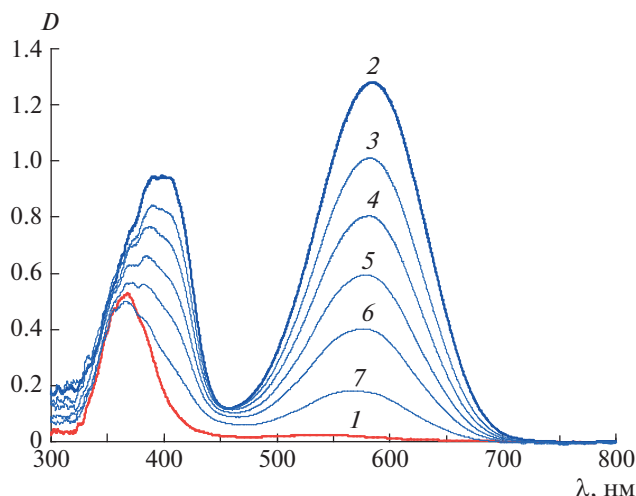


Рис. 1. Спектры поглощения полимерного образца I до облучения (1), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2) и в процессе последующей темновой релаксации (3–7).

Образец III (табл. 1) получали, следующим образом: 0.6 г сополимера ММА и МА растворяли в 3 мл ДМФА и к нему приливали 0.33 г олигоглицерина с $M = 3.5 \times 10^3$, растворенного в 4 мл ДМФА. Смесь выдерживали на водяной бане при температуре 80°C при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 5 ч. По завершении раствор полимера заливали в диализный мешок (размер пор 22–24 КДа) для удаления непрореагировавшего олигоглицерина. Диализ проводили при постоянном перемешивании 2 дня. Полученный после диализа раствор полимерной матрицы использовали для отливки покрытий, предварительно определив содержание полимера в нем. Пленки высушивали в сушильном шкафу в течение 1 суток при 75°C .

Концентрация фотохромного соединения СП-1 во всех фотохромных полимерных пленках составляла 3 мас. % от массы сухого полимера.

Спектрально-кинетические исследования образцов изготовленных фотохромных полимерных пленок проводили на спектрофотометре “Ocean Optics USB2000” и кинетической установке, созданной на его основе.

Фотохромные превращения осуществляли под действием излучения ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-8 фирмы “Namamatsu”. Для фотоокрашивания пленок использовали светофильтр УФС-1, выделяющий УФ-свет из излучения осветителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено фотоиндуцированное и спонтанное изменение спектров поглощения фо-

тохромного спиропирана СП-1 в пленке на основе сверхразветвленного полимера (образец II). В исходном спектре поглощения циклической формы спиропирана наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 370 нм (кривая 1). Под действием УФ-излучения в видимой области появляется новая полоса поглощения при 580 нм (кривая 2), интенсивность которой после выключения света понижается вследствие темновой релаксации фотоиндуцированного мероцианинового изомера в исходную циклическую форму (кривые 3–7). Аналогичные фотоиндуцированные спектральные изменения наблюдаются и для остальных исследованных фотохромных пленок (табл. 1). Следует, однако, отметить, что фотохромная пленка на основе сополимера АС-А обладает большей чувствительностью к УФ-излучению, оцениваемой по соотношению $\Delta D_{\text{В}}^{\text{макс}} / D_{\text{А}}^{\text{макс}}$.

Кинетика темнового спонтанного обесцвечивания спиропирана СП-1 во всех исследованных полимерных матрицах хорошо описывается двухэкспоненциальной кривой, обусловленной, как известно [13], дисперсионным характером процесса темновой релаксации мероцианиновой формы спиропирана СП-1. Наличие двух констант скоростей связано со структурной неоднородностью (различным свободным объемом) полимерной матрицы, окружающей фотохромную молекулу. Из рис. 2 и табл. 1 следует, что скорость темновой релаксации для фотохромной пленки II выше, чем для фотохромных покрытий III и I. Резкое замедление темновой релаксации мероцианиновой формы спиропирана СП-1, наблюдаемое для образцов III, можно объяснить увеличением доли поперечных сшивок в полимерной матрице, приводящей к пространственным затруднениям превращения мероцианиновой формы в исходное соединение спиропирана. Исходя из этого, можно сделать вывод о влиянии пространственной сетки на кинетику темновой релаксации фотохромных соединений спиропиранового типа.

Таким образом, впервые разработана методика получения фотохромных полимерных композиций на основе матриц, содержащих сверхразветвленные олигоглицерины, которые обеспечивают увеличение скорости темновой релаксации фотоиндуцированной формы спиро соединений в исходное состояние по сравнению с ранее разработанной и используемой на практике полимерной матрицей на основе сополимера АС-А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по программе ПРАН № 14 (в части получения и характеристики образцов фотохромных покрытий) и по Государственному заданию Федерального научно-исследова-

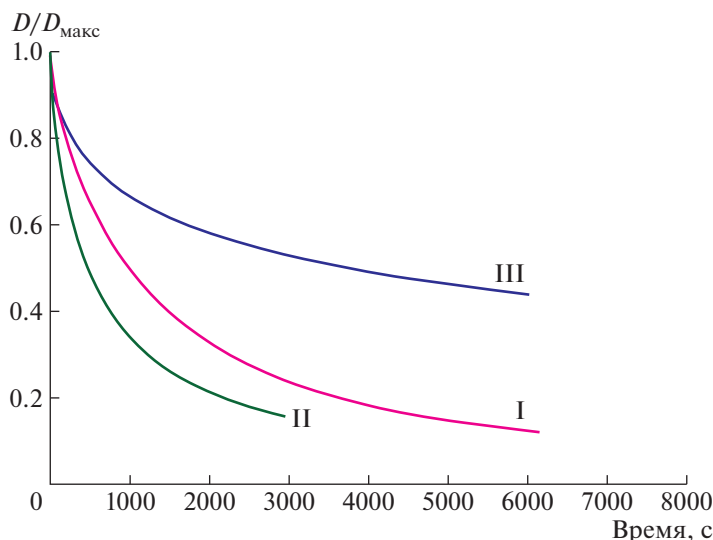


Рис. 2. Нормированные кинетические кривые темного спонтанного обесцвечивания фотоиндуцированной окрашенной формы спиропирана СП-1 в сополимере АС-А (I) и в полимерных покрытиях на основе сверхразветвленных полиглицеринов (II, III).

тельского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук (в части исследования фотохромных превращений).

Полученные сополимеры на основе ММА и олигоглицеринов были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / Ed. by H. Tian, J. Zhang. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016.
2. Rodlovskaya E.N., Izmailov B.A., Vasnev V.A., Komarova L.I., Luiksaar S.I., Krayushkin M.M., Barachevskii V.A., Kobeleva O.I., Valova T.V. // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 5–6. P. 352.
3. Mutoh K., Kobayashi Y., Abe J. // Dyes Pigments. 2017. V. 137. P. 307.
4. Feczko T., Varga O., Kovacs M., Vidoczy T., Vancina B. // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 222. P. 293.
5. Rego J.K.M.A., Nascimento J.H.O., Agrwal P., Melo T.J.A., Costa M.C.B., Ito E.I. // Dyes Pigments. 2017. V. 142. P. 350.
6. Cheng T., Lin T., Brady R., Wang X. // Fibers Polymers. 2008. V. 9. № 3. P. 301.
7. Nechwatal A., Kosan B., Nicolai M. // AATCC Rev. 2013. V. 13. № 1. P. 51.
8. Барачевский В.А., Айт А.О., Горелик А.М., Валова Т.М., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Грачев В.П., Алдошин С.М. // Рос. хим. журн. 2016. Т. 60. № 4. С. 24.
9. Zhu Z., Li Z., Tan Y., Li Z., Li Q., Zeng Q., Ye C., Qin J. // Polymer. 2006. V. 47. P. 7881.
10. Wu W., Huang L., Xiao L., Huang X., Tang R., Ye C., Qin J., Li Z. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 6520.
11. Сополимер АКТУ 2216-009-95611404-2006. <http://www.viragkzn.ru/pages/akrilovye-sopolimery-dlya-industrialnykh-krasok.html>
12. Frey H., Haag R. // Revs Molec. Biotechnol. 2002. V. 90. P. 257.
13. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Ed. by J.C. Crano, R.J. Gugliemetti. New York: Kluwer Acad./Plenum Publ., 1999. V. 2.