

Г. И. ЛАШКОВ, М. Г. КРАКОВЯК, Н. С. ШЕЛЕХОВ,
Л. С. ШАЦЕВА, С. С. СКОРОХОДОВ

ВНУТРИЦЕПНАЯ ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ ХРОМОФОРНЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 26 IX 1973)

Среди фотофизических явлений, отражающих взаимодействие хромофорных групп в цепях макромолекул, известны и интенсивно исследуются процессы образования эксимеров, а также безызлучательный перенос энергии по синглетным и триплетным уровням⁽¹⁾. В настоящей работе сообщается о результатах изучения эффекта внутрицепной фотодимеризации хромофоров, находящихся в боковых группах макромолекул.

В качестве хромофора, присоединенного к полимерным цепям, выбран антрацен (A), реакции фотодимеризации которого в жидких растворах хорошо известны⁽²⁾. Димеризация A происходит в результате встречи возбужденной в синглетном состоянии молекулы A* с A и образования переходного комплекса с параллельным расположением плоскостей молекул и максимальным сближением мезоуглеродных атомов⁽³⁾. Учитывая стереоспецифичность реакций фотодимеризации, при выборе химической структуры макромолекул мы остановились на присоединении A к главным цепям с помощью гибких ацилоксиметиленовых групп (см. табл. 1). Их подвижность должна была способствовать реализации благоприятных для

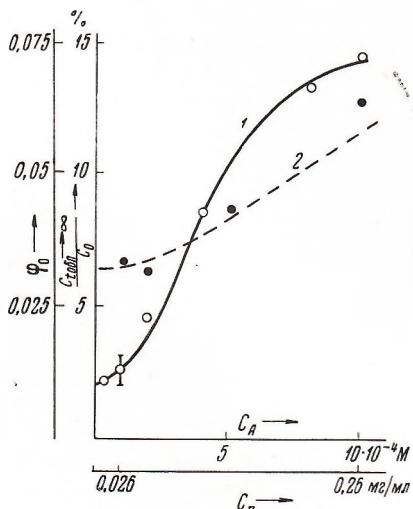


Рис. 1. Концентрационная зависимость величины начального квантового выхода фотодимеризации Φ_0 (1) и предельно достижимого при фотодимеризации остаточного количества групп $C_{t \rightarrow \infty}/C_0$ (2) в поли-9-антрилметилметакрилате (табл. 1 полимер 1) в обескислорожденном растворе в диоксане при 293° К. C_A — рабочая концентрация C_0 антраценовых хромофоров, C_n — рабочая концентрация полимера

фотодимеризации ориентаций A* и A. Была исследована реакционноспособность в ходе фотопроцесса для трех типов полимерных структур: с хромофорной группой в каждом звене (табл. 1, полимер 1), со статистическим распределением (полимер 2) и с парным распределением хромофорных групп по длине полимерной цепи (полимеры 3, 4 и 5). Оказалось, что реакция фотодимеризации может быть осуществлена для всех исследованных полимеров.

Кинетику исчезновения антраценовых ядер измеряли при облучении светом с длиной волны λ 365 м μ обескислорожденных растворов полимеров

Таблица 1

Квантовые выходы внутрицепной димеризации в обескислорожденных растворах антракенсодержащих полимеров в диоксане при 293° К

| №№ п.п. | Химическое строение полимера * | Концентрация полимера в растворе, мг/мл | Квантовый выход фотодимеризации Φ_0 |
|---------|---|---|--|
| 1 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{A} \end{array} \right]_m$ | 0,03 | 0,01 |
| 2 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{A} \end{array} \right]_m$ $m/n \approx 1/13$ | 0,17 | 0,015 |
| 3 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{C=O} \\ \quad \\ \text{C=O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{A} \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_m$ $m/n \approx 1/20$ | 0,23 | 0,01 |
| 4 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{C=O} \\ \quad \\ \text{C=O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array} \right]_m$ $m/n \approx 1/16$ | 0,14 | 0,03 |
| 5 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \\ \text{O=C} \quad \text{C=O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array} \right]_m$ $m/n \approx 1/30$ | 0,12 | 0,03 |
| 6 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O=C} \quad \text{C=O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array}$ | 0,025 $(0,5 \cdot 10^{-4} M)$ | 0,0045 |

* А-9-антрил. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ (25° С, диоксан): для № 1 — 0,08 дл/г, для №№ 2—5 (исходные сополимеры метилметакрилата с непредельными кислотами) — от 0,5 до 1,5 дл/г.

в диоксане при температуре 293° К. Квантовый выход фотопреакции не изменялся при интенсивностях действующего света $(0,6-6) \cdot 10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$. Спектры поглощения облученных полимеров были подобны спектру поглощения фотодимеров (D) антрацена.

Величины квантовых выходов фотодимеризации в начале облучения растворов φ_0 приведены в табл. 1. Концентрационная зависимость величины φ_0 и предельно достижимой в фотопроцессе степени обеднения растворов антраценовыми ядрами $C_{\text{тобл} \rightarrow \infty}/C$ представлена для полимера 1 на рис. 1. Оба параметра сильно зависят от рабочей концентрации C_0 полиме-

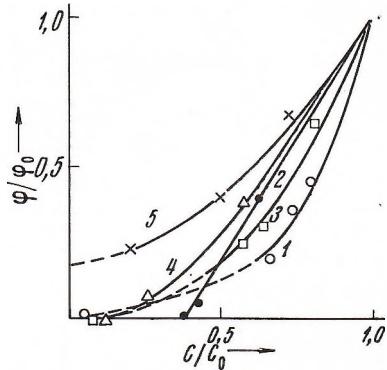


Рис. 2. Зависимость величины квантового выхода фотодимеризации от доли антраценовых групп C/C_0 , оставшейся в полимерах при их облучении светом 365 мкм в обескислорожденных диоксановых растворах при 293° К. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1. Рабочие концентрации C_0 указаны там же

ра, являясь чувствительным тестом межцепных взаимодействий. Выход на плато представленных зависимостей при $C_0 \leq 0,026$ мг/мл свидетельствует о том, что при малых C_0 фотохимический процесс обусловлен преимущественно реакциями внутрицепной димеризации.

Исследование кинетики фотодимеризации при малых C_0 показало, что квантовые выходы внутрицепной димеризации резко уменьшаются по мере расходования антраценовых ядер в макромолекулах. На рис. 2 представлены зависимости квантовых выходов фотодимеризации φ , нормированных к выходу в начале облучения φ_0 , от текущей концентрации антраценовых ядер C , отнесенной к их концентрации в начале облучения C_0 . Вид зависимостей $\varphi/\varphi_0 = f(C/C_0)$ можно было бы объяснить, предполагая взаимодействие лишь близко расположенных по цепи молекул A^* и A . В этом случае необходимо учитывать следующий ряд причин, вызывающих снижение квантового выхода димеризации в ходе фотопроцесса: 1) уменьшение внутримолекулярной подвижности макромолекул по мере накопления циклов, включающих часть главной цепи, ацилоксиметиленовые мостики и D; 2) структурная и композиционная неоднородность цепей. Преимущественное расходование в фотопроцессе наиболее чувствительных пар хромофоров может быть обусловлено локализацией на последних энергии электронного возбуждения, мигрирующей вдоль полимерных цепей; 3) образование структур типа ADADDADD с разъединенными группами A при фотопревращении макромолекул типа 1 (табл. 1). В случае со-полимеров статистический вес таких структур является функцией как микроблочности так и микротактичности.

Сопоставление фоточувствительности исследованных полимеров и простейшей модели, представляющей пару химически связанных антраценовых групп (табл. 1, соединение № 6), свидетельствует о том, что встраивание последней в полимерную цепь резко увеличивает склонность хромофоров к фотодимеризации. Вероятно, этот эффект обусловлен уменьшением числа возможных конформеров модельной структуры в полимерной цепи и ростом статистического веса благоприятных для димеризации ориентаций. Нельзя, однако, исключать из рассмотрения эффект, связанный с взаимодействием удаленных по цепи хромофорных групп (эффект дальнодействия).

Результаты исследования реакции фотодимеризации присоединенных к макромолекулам хромофорных групп дают основание полагать, что эта реакция может быть использована в качестве чувствительного индикатора для изучения некоторых физико-химических свойств полимеров. При этом, исследуя параметры реакции по мере исчерпания исходных хромофоров, можно получать не только обобщенную, но и дифференцированную характеристику различающихся по реакционной способности хромофорных групп.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность В. А. Ермолову и А. С. Черкасову за постоянный интерес к работе и полезную дискуссию по ее результатам.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
17 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. B. Fox, J. Pure and Appl. Chem., 30, 87 (1972). ² А. С. Черкасов,
В сборн. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 244. ³ J. B. Birks, Photo-
physics of Aromatic Molecules, London, 1970.