

УДК 541(64+14):547.672

**РЕАКЦИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАСПАДА ДИМЕРОВ АНТРАЦЕНА  
В ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОПУСТОТ  
ТВЕРДОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Лаишов Г. И., Шацева Л. С., Козел С. П.,  
Шелехов Н. С.*

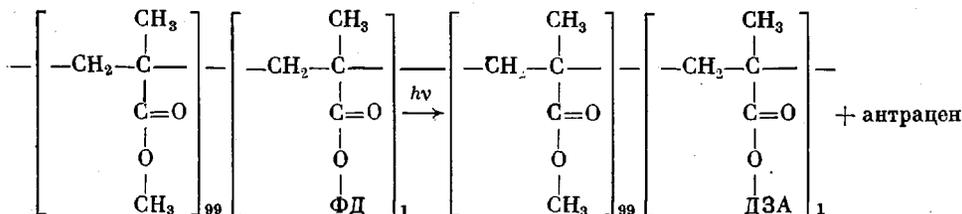
В мономолекулярной реакции фотохимического распада фотодимеров антрацена в пленках ПММА, сопровождающейся увеличением объема на  $37 \text{ \AA}^3$ , отчетливо проявляется эффект клетки. Эту реакцию использовали для исследования закономерностей функционирования флуктуирующего свободного объема в ПММА. Оценено абсолютное количество микрополостей размером  $37\text{--}700 \text{ \AA}^3$  в ПММА при  $77 \text{ K}$  и определены энергии активации их образования. Обсуждены типы движений в твердом ПММА, ответственные за создание полостей данных размеров.

Исследование микропористой структуры твердых полимерных тел (выяснение абсолютного количества и распределения микропустот по размерам, определение их подвижности) чрезвычайно существенно для понимания природы физических и химических процессов, происходящих в полимерах. Очевидно, что с полостями размером в несколько ангстрем связаны проводимость полимеров, эффект клетки, отчетливо проявляющийся в различного типа химических превращениях, диффузия в полимерах и сорбция [1, 2] малых молекул.

Исследование микропористой структуры твердого ПММА важно также в связи с тем, что этот полимер является распространенным полимером-носителем в различного рода светочувствительных композициях [3]. Как один из наиболее оптически прозрачных и доступных полимеров он широко используется в качестве среды в радиационно-химических и фотохимических экспериментах.

Кинетические особенности протекания химических превращений в твердом полимерном теле находят удовлетворительное объяснение в рамках модели свободного объема [4, 5], поэтому актуально выяснение закономерности в функционировании этого объема в пленках ПММА.

В качестве «внутриполимерного молекулярного зонда» были выбраны смешанные фотодимеры (ФД) антрацена, присоединенные ковалентными связями к боковым радикалам ПММА, как это показано на схеме



Меченый ФД-полимер использовали как добавку к исследуемому немеченому ПММА, из которого формировали слой. Этот прием позволил избежать разделения фаз при формировании полимерных пленок, и зонд ФД внедрялся во все структурные элементы аморфного полимера [6].

При облучении УФ-светом в полосе поглощения ФД распадается на два соединения — незамещенный антрацен и замещенный по 9,10-положению антрацен (ДЗА), ковалентно присоединенный к боковому радикалу полимера-носителя. Спектры поглощения продуктов развала ФД представлены на рис. 1.

Свойства полимера исследовали как путем анализа кинетики протекания мономолекулярной реакции фотолиза ФД, так и путем детального изучения диполь-дипольного взаимодействия, проявляющегося в спектрах люминесценции продуктов фотолиза. Описанный подход аналогичен исследованию твердого тела методом радикальных пар [7]. Система с ФД выгодно отличается тем, что продуктами фотолиза являются валентно-насыщенные соединения и динамика их взаимодействия не осложняется побочными химическими процессами в широком интервале температур.

Сополимер 9-метил-10-антриметилметакрилата с метилметакрилатом и ПММА получали полимеризацией соответствующих мономеров по свободнорадикальному механизму. Характеристические вязкости сополимера и ПММА, измеренные в вискозиметре Уббелодде в бензоле при 25°, составили соответственно 0,064 и 0,065 м<sup>3</sup>/кг. Значение  $M_w$  ПММА составило  $2,3 \cdot 10^5$ .

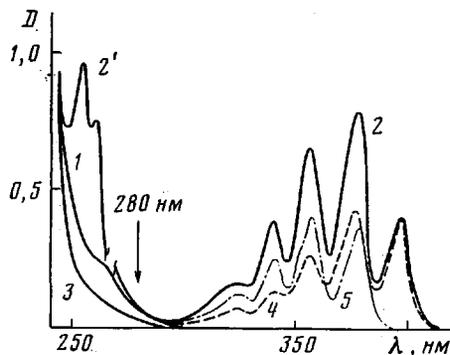


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения слоя, содержащего ФД антрацена ( $c_{\text{ФД}}=9 \cdot 10^{-3}$  М,  $l=5 \cdot 10^{-5}$  м), до (1) и после облучения светом с  $\lambda=280$  нм при 293 К (2, 2'); слоя ПММА ( $l=5 \cdot 10^{-5}$  м) (3), содержащего ДЗА ( $c_{\text{ДЗА}}=9 \cdot 10^{-3}$  М,  $l=5 \cdot 10^{-5}$  м) (4); слоя, содержащего антрацен ( $c_a=9 \cdot 10^{-3}$  М,  $l=5 \cdot 10^{-5}$  м) (5); 2' – кривая 2 увеличена в 10 раз

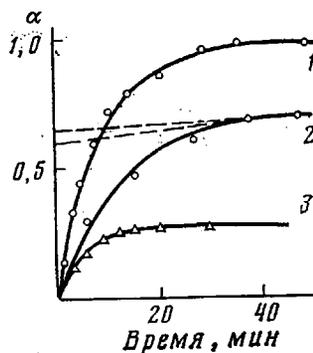


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика фотохимического распада ФД при разных температурах опыта, измеренная по текущей концентрации пар антрацена и ДЗА, отнесенной к концентрации пар антрацена и ДЗА при полном распаде ФД при 293 К (1), 245 К (2) и 77 К (3)

Меченый ФД-сополимер получали фотохимической смешанной димеризацией в растворе толуола [8] дизамещенного антрацена на полимере и незамещенного антрацена. Сополимер и немеченый ПММА в весовом отношении 1:3 растворяли в диоксане. Пленки, получающиеся в результате свободного испарения растворителя при комнатной температуре, имели толщину  $\sim 100$  мкм. Перед измерениями пленки подвергали «старению» в течение полугода при комнатной температуре (ускорить процесс не представлялось возможным, так как ФД разрушаются при повышенной температуре). Мольная доля ФД-содержащих звеньев в смеси полимеров в исследуемых объектах 0,001.

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре «Сару-17». Фотохимические и люминесцентные измерения проводили на установке с двумя монохроматорами МДР-2. В качестве источника фотохимически активного и возбуждающего люминесценцию света использовали лампу ДКСШ-200. Спектр люминесценции записывали с помощью ФЭУ-79 на самописце.

Низкотемпературные измерения проводили либо в кварцевом дьюаре (при 77 К), либо в металлическом криостате (в интервале температур 77–293 К) с кварцевыми окнами. Температуру последнего задавали соответствующими хладагентами (азот, кислород, сухой лед) и скоростью их непрерывной откачки.

Облучение светом с длиной волны  $\lambda=280$  нм при комнатной температуре приводит к исчерпывающему фотолизу ФД, внедренных в полимерную матрицу. Этот процесс – моноэкспоненциальный. В результате облучения образуется эквимольная смесь антрацена и ДЗА, что доказывает идентичность спектра поглощения продуктов фотолиза (рис. 1, кривая 2) сумме спектров поглощения ДЗА (рис. 1, кривая 4) и антрацена (рис. 1, кривая 5). Предельно достижимая величина оптической плотности в области длинноволнового поглощения антраценовых соединений (300–400 нм) близка величине, рассчитанной исходя из известного мольного содержания ФД и толщины объектов.

Квантовый выход распада ФД  $\phi_p$  составляет величину 0,6.

Облучение светом 280 нм при 77 К (рис. 2, кривая 3) приводит к кинетической остановке процесса после быстрого распада  $1/4$  части от имеющихся в пленке ФД. Следующую  $1/4$  часть от оставшихся неразрушенных ФД можно перевести в антрацен и ДЗА, если пленку после первого облучения при 77 К нагреть до комнатной температуры и вновь заморозить до 77 К. Последующим повторением циклов (облучение 280 нм при 77 К — нагревание до комнатной температуры — замораживание до 77 К — облучение светом с  $\lambda=280$  нм при 77 К) можно, вероятно, достичь исчерпывающего распада ФД (экспериментальные условия позволили транс-

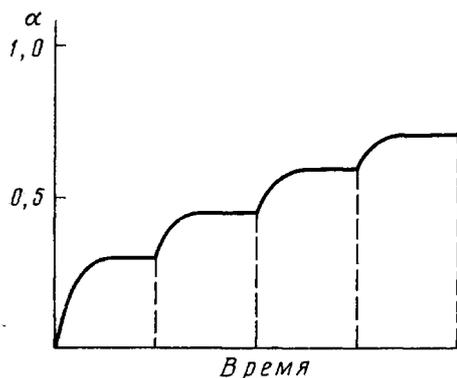


Рис. 3

Рис. 3. Циклы фотолиза ФД (длительностью по 40 мин) при 77 К, разделенные нагреванием образца до комнатной температуры с повторным замораживанием

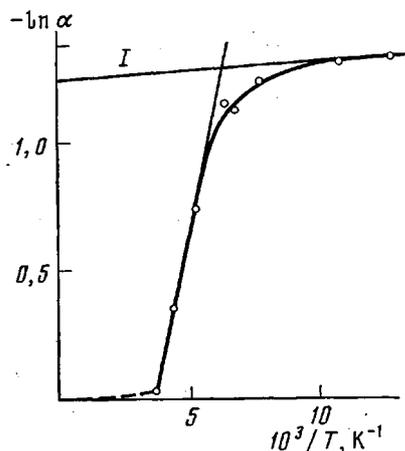


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость доли ФД, склонных к фотолизу. Асимптота I соответствует 170 К

формировать только 70% от имеющихся ФД) (рис. 3). Доля имеющихся ФД, склонных к фотолизу при 77 К, составляет  $0,24 \pm 0,04$ .

Существенно, что обработка кривой распада ФД при 77 К с учетом лишь склонных к фотолизу ФД приводит к той же, что и при комнатной температуре, величине квантового выхода  $\phi_p = 0,6$ .

При промежуточных температурах облучения (рис. 2, кривая 2) не наблюдалось четко выраженного эффекта кинетической остановки процесса. Кривые распада ФД имеют «быстрые» и «медленные» участки. Графическим экстраполированием к оси ординат нетрудно оценить в первом приближении вклад «быстрых» участков в процесс распада. Определенные таким образом величины  $\alpha$  для различных температур были использованы для построения зависимости  $-\ln \alpha = f(T^{-1})$  (рис. 4). Из этой зависимости следует, что термический процесс, определяющий долю ФД, склонных к «мгновенному» распаду под действием света, характеризуется двумя эффективными энергиями активации:  $E_1 = 1,3$  кДж/моль (в низкотемпературной области) и  $E_2 = 38$  кДж/моль (в высокотемпературной области). Температурная граница областей лежит в области 170 К.

С помощью анализа спектров люминесценции, измеренных при 77 К, осуществлено разделение по состояниям антраценовых пар, образовавшихся в результате фотолиза ФД при 77 К.

На рис. 5 представлен спектр люминесценции, возбуждаемый светом с длиной волны 358 нм и измеренный сразу после облучения пленок светом 280 нм, и этих же пленок, размороженных до комнатной температуры и вновь помещенных в жидкий азот. В первом спектре, соответствующем излучению пар, возникшем и анализируемому при 77 К при возбуждении в области суммарного поглощения антрацена и ДЗА, практически полностью отсутствует излучение антрацена ( $\lambda_{\max} = 380$  нм). Спектр люминесценции состоит из излучения низкоэнергетичного партнера по паре ДЗА

и бесструктурной полосы люминесценции эксимерподобных центров. Повторное измерение спектров при 77 К после размораживания пленок приводит к десятикратному увеличению выхода люминесценции антрацена и ДЗА. На рис. 5 (кривая 1) по высокоэнергетичной полосе излучения ДЗА ( $\lambda_{\text{макс}}=400$  нм) с учетом спектра его люминесценции, измеренного в тех же условиях на эталонной пленке с ДЗА, можно оценить долю пар  $\beta$ , фотолизируемых при 77 К, в которых люминесценция ДЗА тушится близкорасположенным антраценом. Она составляет  $0,95 \pm 0,01$ .

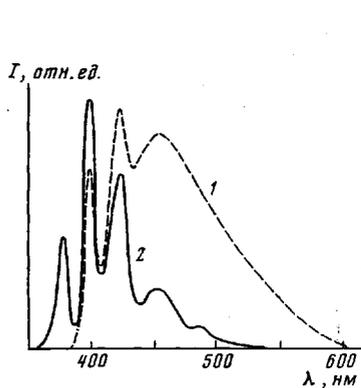


Рис. 5

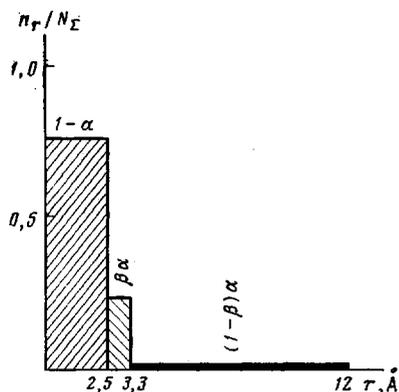


Рис. 6

Рис. 5. Спектры люминесценции продуктов фотолиза ФД при 77 К сразу после фотолиза (1) и после нагревания до комнатной температуры и повторного замораживания (2) (масштаб кривой 2 увеличен в 10 раз)

Рис. 6. Распределение  $n_r/n_L$  микропустот по размерам в твердом ПММА

Приведенные выше данные показывают, что при 77 К весь ансамбль ФД можно разделить на три группы: нераспадающиеся ФД (их доля  $(1-\alpha)$  составляет  $76 \pm 4\%$  от всех ФД); ФД, дающие при фотолизе пары с полным тушением излучения ДЗА (доля их равна  $\beta\alpha$ , что составляет  $23 \pm 4\%$  от всех ФД); ФД, дающие при фотолизе пары с частичным тушением люминесценции антрацена (доля их равна  $(1-\beta)\alpha$ , что составляет  $1 \pm 0,5\%$  от всех ФД).

Значения  $\phi_p$  ФД, измеренного нами в полимере при комнатной температуре, не отличаются от  $\phi_p$  в растворе. Более того, при 77 К доля ФД в полимере  $\alpha$  пребывает в состоянии, допускающем реализацию фотопроцесса с той же квантовой эффективностью. Обсудим природу этого состояния.

Допустим, что квант фотолизирующего света поглотился произвольно выбранной молекулой ФД. Очевидно, что фотолиз осуществится в том случае, если рассматриваемая молекула оказалась в клетке, размер которой достаточно велик, чтобы взамен ФД вместить пару антрацена и ДЗА. И, вероятно, дифференциация молекул ФД по реакционной способности отражает распределение по размерам микропустот полимера. Четкая кинетическая остановка процесса фотолиза при 77 К свидетельствует о том, что перераспределение микропустот по объему полимера за время проведения фотореакции не происходит.

Итак, величина  $\alpha$  (доля склонных к фотораспаду ФД) соответствует доле микропустот с размером больше критического объема распада ФД  $V_p$ , который в данном случае равен объему, занимаемому парой антрацена и ДЗА с сэндвичевым расположением плоскостей молекул, удаленных на расстояние  $2,5-2,6$  Å, равное сумме ван-дер-ваальсовых радиусов касающихся атомов  $V_p = V_{\text{А+ДЗА}}$ . Для реализации пары антрацена и ДЗА при фотолизе ФД необходим дополнительный объем  $\Delta V_p = V_{\text{А+ДЗА}} - V_{\text{ФД}}$ . Используя значения инкрементов объема атомов и атомных групп, приведенные в работе [9], выбрав в качестве ДЗА 9,10-диметилантрацен и учи-

тывая структурно-химические данные для ФД, приведенные в работе [10], получим  $\Delta V_p \cong 37 \text{ \AA}^3$ .

Дополнительный объем указанных размеров допускает изменение расстояния между мезоатомами углерода компонентов пары от 1,6 до 2,6  $\text{\AA}$  и разворот каждого ароматического фрагмента ФД на  $23^\circ$  в плоскость антраценового хромофора.

Оценим теперь величину дополнительного критического объема тушения  $\Delta V_t$  для полостей, в которых оказывается часть  $\beta$  от антрацена и ДЗА, возникающих при низкотемпературном фотолизе.

Из экспериментальных и теоретических работ, обобщенных в монографии [11], известно, что причина концентрационного тушения антраценовых соединений — образование эксимеров. Типичное для эксимеров ароматических молекул равновесное расстояние между плоскостями возбужденного и невозбужденного партнеров в сэндвичевой конфигурации 3,3  $\text{\AA}$ . Тогда объем тушения  $V_t$  равен объему, занимаемому парой антрацена и ДЗА с сэндвичевым расположением плоскостей, удаленных друг от друга на расстояние 3,3  $\text{\AA}$  и дополнительный критический объем тушения  $\Delta V_t = V_t - V_{\text{ФД}}$ , что составляет величину 53  $\text{\AA}^3$ .

Оценим далее максимальный размер полостей в ПММА при 77 К. Выше отмечалось, что 1% ФД распадается с образованием пар, в которых люминесценция антрацена частично потушена. В этих парах наблюдается люминесценция ДЗА (рис. 5, кривая 1), а люминесценция антрацена (регистрируемая по коротковолновому максимуму с  $\lambda_{\text{макс}} = 380 \text{ нм}$ ) сильно ослаблена. Это связано, вероятно, с эффективным переносом возбуждения с антрацена на ДЗА. Согласно теории индуктивно-резонансного переноса энергии [12], тушение донора определяется формулой

$$\frac{q_A}{q_{0A}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_0}{r}\right)^6},$$

где  $q_A$  и  $q_{0A}$  — квантовый выход люминесценции донора с тушителем и без тушителя соответственно;  $R_0$  — критическое расстояние переноса энергии. Для антрацена и ДЗА с параллельным расположением осцилляторов электронного перехода  $R_0 = 25 \text{ \AA}$ . Величина  $r$  — это расстояние между донором и акцептором.

Отсюда

$$r = \frac{R_0}{\sqrt[6]{\frac{q_{0A}}{q_A} - 1}}$$

В наших экспериментальных условиях на фоне коротковолнового свечения ДЗА и фоновой люминесценции исследуемого полимера можно достоверно регистрировать люминесценцию антрацена, ослабленную в 100 раз по сравнению с ожидаемой (без переноса энергии). Поскольку в фотолизуемом при 77 К образце не обнаружено излучения антрацена, то  $q_{0A}/q_A > 100$  и  $r < 12 \text{ \AA}$ . Тогда  $\Delta V_{\text{макс}} = V_{\text{макс}} - V_{\text{ФД}} < 700 \text{ \AA}^3$ .

Полученное на основании вышеизложенного распределение микрополостей по размерам в пленках ПММА при 77 К представлено на рис. 6. Оно имеет дискретный вид, и возможно, что в дальнейшем путем спектральных  $\tau$ -метрических измерений и анализом гипохромных эффектов по полосе II антраценового поглощения [13] будет детализировано более строгой теоретической обработкой.

Оценим абсолютное количество микрополостей в ПММА при 77 К, используя распределение, приведенное на рис. 6. Для этого нужно задать величину объемной доли флуктуирующего объема. Если рассматривать полимер как замороженную при температуре стеклования  $T_c$  жидкость, то флуктуирующий объем должен быть адекватен свободному объему, измеренному при  $T_c$ . Известно [14], что доля свободного объема  $f$  при  $T_c$  для большинства полимеров составляет 0,025. Если рассматривать флук-

тулирующий объем как разность между удельным объемом аморфного ПММА с типичной величиной  $V_A=0,855 \text{ м}^3/\text{кг}$  [15] и удельным объемом полимера при плотной для аморфных полимеров упаковке  $V_n=0,775 \text{ м}^3/\text{кг}$  [15], то  $f^{293} = \frac{V_A - V_n}{V_A} = 0,1$ . Используя данные измерений линейного

коэффициента расширения для ПММА в интервале температур 120–320 К [16], можно оценить объемное сжатие  $\Delta V_T$  ПММА при замораживании до 77 К. Величина  $\Delta V_T/V_A$  оказалась равной 0,028. Тогда замороженный флуктуирующий объем составит величину

$$f^{77} = f^{293} - \frac{\Delta V_T}{V_A} = 0,07$$

Таким образом, объемная доля  $f^{77}$  замороженных при 77 К полостей находится в интервале 0,025–0,07. Отсюда можно осуществить нормировку распределения, приведенного на рис. 6, используя формулу

$$f^{77} = \frac{N_z}{V_A} \left( \sum \Delta V_i \Delta n_i \right)$$

Абсолютное число пар  $N_z$  в  $1 \text{ м}^3$  ПММА при 77 К равно  $(5-13) \cdot 10^{26}$ . Таким образом, формирование полостей указанных размеров и их функционирование в твердом аморфном полимере определяется кинетическими единицами длиной в 5–10 звеньев полимерной цепи, что соизмеримо с длиной кинетического сегмента ПММА в растворе [17].

С повышением температуры средний размер микропустот в ПММА увеличивается. Об этом свидетельствует рост доли  $\alpha$ , склонных к фотолузу ФД. Энергия активации образования дырок размером  $\Delta V_p$  составляет величину  $E_1=1,3 \text{ кДж/моль}$  (в диапазоне 77–170 К) и  $E_2=38 \text{ кДж/моль}$  (в диапазоне 170–293 К). Согласно работе [18], энергии  $E_1$  можно отнести к размораживанию колебаний боковых групп полимера. При температурах выше 170 К наблюдается включение нового типа движений, приводящего к осреднению по состояниям всех внедренных в полимер ФД. Убедительное доказательство осреднения ФД по состояниям при комнатной температуре — данные по фотолузу ФД при 77 К с последующим разогреванием до комнатной температуры, приведенные на рис. 3. С эффектом осреднения за время проведения эксперимента мы связываем и медленные части кинетических кривых фотолуза при промежуточных температурах. Скорость осреднения зависит от температуры опыта, а значение энергии активации  $E_2=38 \text{ кДж/моль}$  при  $T>170 \text{ К}$  следует отнести к размораживанию движений больших кинетических единиц, включающих, очевидно, и части цепей главных валентностей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Аскадский А. А., Цилипоткина М. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1346.
2. Тагер А. А., Цилипоткина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 152.
3. Лашков Г. И. Усп. научной фотографии, 1978, т. 19, с. 100.
4. Бурштейн А. И. Успехи химии, 1978, т. 48, № 2, с. 214.
5. Лебедев Я. С., Бурштейн А. И. В кн.: Тез. докл. VI Всес. совещ. «Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле». Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1975.
6. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.
7. Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1018.
8. Черкасов А. С. В кн.: Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970, с. 244.
9. Кугайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
10. Ehrenberg M. Acta crystallographica, 1966, v. 20, № 2, p. 177.
11. Birks J. V. Photophysics of aromatic molecules. L.—N. Y.—Sydney—Toronto: Wiley—Interscience, 1970. 704 p.
12. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
13. Козел С. П., Лашков Г. И., Шелехов Н. С., Краковяк М. Г. Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, вып. 5, с. 890.

14. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
15. Середа Ю. С., Штаркман В. П., Аршаков С. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 6, с. 1358.
16. Waxler R. M., Horowitz D., Feldman A. Appl. Optic, 1979, v. 18, № 1, p. 101.
17. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 944.
18. Guillet J. E. Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 7, p. 482.

Государственный оптический  
институт им. С. И. Вавилова

Поступила в редакцию  
15.V.1982

**REACTION OF PHOTOCHEMICAL DECAY OF ANTHRACENE DIMERS  
IN THE STUDY OF MICROVOIDS IN SOLID POLYMETHYL  
METHACRYLATE**

*Lashkov G. I., Shatseva L. S., Kozel S. P., Shelekhov N. S.*

S u m m a r y

In monomolecular reaction of photochemical decay of anthracene photodimers in PMMA films accompanied by  $37 \text{ \AA}^3$  increase of the volume the cage effect is observed. This reaction is used for the study of regularities of fluctuation of free volume in PMMA. The absolute amount of microvoids of the  $37\text{-}700 \text{ \AA}^3$  size in PMMA at 77 K has been evaluated and activation energies of their formation have been found. The types of motion in solid PMMA being responsible for the creation of voids of given size are discussed.