ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVI 1984 № 7

УДК 541(64+127):539.2

КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

Мардалейшвили И. Р., Кутыркин В. А., Карпухин О. Н., Анисимов В. М.

Исследована кинетика процессов релаксации примесных молекул по отношению к их фотоокислению в твердых полимерных матрицах. Показано, что релаксационные процессы при температурах ниже T_c претерпевают кинетическую остановку. Предложены количественные параметры – коэффициенты эффективности и заторможенности, позволяющие описывать кинетику релаксационных процессов.

Многие химические реакции в твердых телах, в частности в полимерах, протекают в условиях, когда кинетически проявляется неэквивалентность по реакционной способности участвующих в них молекул [1–3]. В этом случае кинетика химической реакции определяется, с одной стороны, функцией распределения молекул по их реакционной способности, а с другой – механизмом и эффективностью релаксационных процессов. Раздельное изучение этих двух факторов стало возможным с обнаружением явления кинетической неэквивалентности молекул в фотохимических реакциях [4–6].

В настоящей работе исследовали кинетику процессов релаксации примесных молекул ароматических углеводородов с конденсированными ядрами по их реакционной способности к фотоокислению в твердых полимерах при температуре ниже T_c. Основная часть работы выполнена на системе рубрен – ПММА. Исследовали также примесные молекулы антрацена и нафтацена, матрицы – ПС и поликарбонат (ПК). Обнаружили, что кинетика релаксационных процессов, как и кинетика многих химических реакций в твердых полимерах, носит ступенчатый характер. При достижении некоторой глубины превращения, определяемой температурой, эффективность релаксации резко падает, и наблюдается «кинетическая остановка процесса». Сделан вывод о неэквивалентности примесных молекул по отношению к процессам, изменяющим их реакционную способность,– о неэквивалентности молекул в релаксационных процессах. Предложены количественные параметры – коэффициенты эффективности и заторможенности, позволяющие описать кинетику протекания релаксационных процессов.

Образцы – пленки полимеров толщиной 20 мкм, содержащие необходимые добавки, готовили по методике, описанной в работе [5]. Перед использованием образцы прогревали в темноте при 90° в течение 20 мин. Облучение образцов проводили на воздухе при комнатной температуре светом ртутных ламп высокого давления ДРШ-1000, выделяя линии 435 и 365 нм наборами стеклянных светофильтров. Оптическая плотность образцов на длине волны действующего света не превышала 0,1, что позволяло считать интенсивность света постоянной по толщине образцов. За изменением концентрации добавок следили спектрофотометрически («Specord UV-VIS») и по интенсивности флуоресценции (прибор, аналогичный описанному в работе [7]). Отсутствие диффузионных ограничений по концентрации растворенного в образцах кислорода контролировали путем изменения интенсивности света в 10 раз при сохранении кинетики фотоокислительного процесса, определяемого дозой поглощенного света. Использованные в работе добавки очищали перекристаллизацией из этанола. Полимеры очищали переосаждением из раствора в бензоле этанолом. Метиленхлорид перед использованием перегоняли.

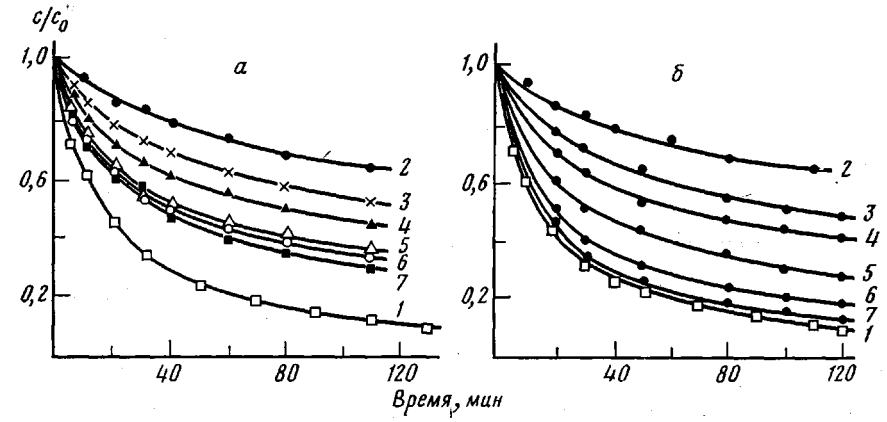

Рис. 1. Кинетические кривые фотоокисления рубрена в пленке ПММА (*а*) и кинетические кривые, рассчитанные по уравнению (5) (*б*). *а*: $\lambda_{обл}=435$ нм, $c=1{,}1\cdot10^{-3}$ моль/л, $P=90\%$; *1* – первичное окисление; *2–7* – вторичное окисление, 60°; время прогревания $\theta=0$ (*2*), 5 (*3*), 25 (*4*), 80 мин (*5*); 5 (*6*) и 18 ч (*7*); *б*: соотношение времен прогревания для кривых *3–7* $\theta_3:\theta_4:\theta_5:\theta_6:\theta_7=1:2:4:8:12$

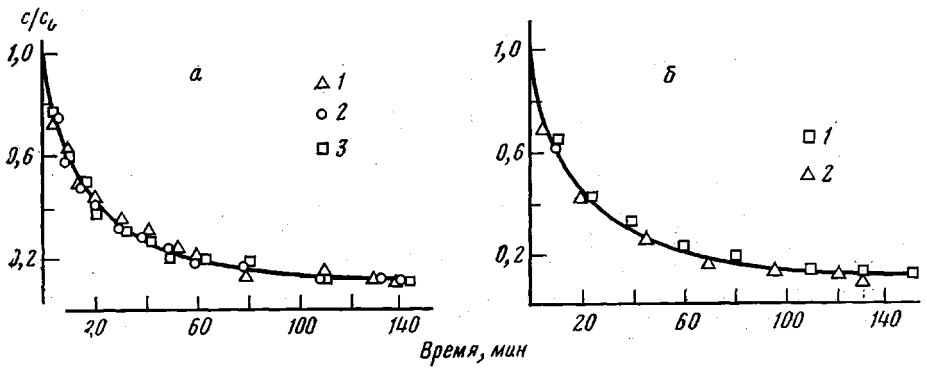

Рис. 2. Кинетические кривые фотоокисления рубрена в пленке ПММА: *а* – первичное фотоокисление после предварительного прогревания при 70 (*1*), 80 (*2*) и 90° (*3*) ($\theta=5$ (*1*, *2*) и 2 ч (*3*)); *б* – вторичное фотоокисление после прогревания при 90° ($\theta=2$ ч) (*1*) и последовательного прогревания при 90 ($\theta=2$ ч), а затем при 60° ($\theta=5$ ч) (*2*)

Фотоокисление исследованных добавок представляет собой хорошо изученную реакцию, идущую с участием синглетного кислорода [8, 9]. При достаточно малых концентрациях добавок (10^{-3} моль/л и менее) и достаточно больших концентрациях кислорода фотоокисление протекает по псевдомономолекулярному закону: кинетические кривые изменения относительного содержания рубрена в ходе его фотоокисления в ПММА совпадают при использовании различных начальных концентраций. При независимости кинетики фотоокисления от абсолютной концентрации вещества форма кинетической кривой расходования добавки характеризует форму исходного распределения частиц по их реакционной способности. Таким образом, кинетика процесса с учетом неэквивалентности окисляемых молекул по их реакционной способности может быть описана выражением

$$c(t)=\int_{\lambda}\rho_0(\lambda)e^{-\lambda t}\,d\lambda, \qquad (1)$$

где $c(t)$ – относительная концентрация окисляемых молекул, нормированная к единице в начальный момент времени; λ – их реакционная способность[1] при данном световом воздействии; $\rho_0(\lambda)$ – плотность функции распределения молекул по их реакционной способности в начальный момент времени.

[1] Реакционная способность определяется как вероятность вступления молекулы в реакцию в единицу времени.

Схема исследования кинетики релаксационных процессов, использованная в работе, заключалась в следующем. Образцы предварительно облучали при комнатной температуре (в этом случае эффективность релаксационных процессов незначительна) до достижения определенной степени превращения P окисляемых молекул (первичное фотоокисление, время облучения t_p). При этом создавалось распределение молекул, характеризующееся плотностью

$$\rho(\lambda) = \frac{\rho_0(\lambda)\, e^{-\lambda t_p}}{\int\limits_{\lambda} \rho_0(\lambda)\, e^{-\lambda t_p}\, d\lambda}, \qquad (2)$$

обогащенное по сравнению с исходным молекулами с малой реакционной способностью. Затем термоактивировали систему, т. е. активировали релаксационные процессы путем прогревания образцов в темноте при заданной температуре T различное время θ. Распределение, полученное в результате, зондировали, проводя вторичное фотоокисление (время τ). Последовательность изменения функций распределения молекул по их реакционной способности в ходе исследования представлена ниже

$$\rho_0(\lambda) \xrightarrow{\text{первичное фотоокисление}} \frac{\rho_0(\lambda)\, e^{-\lambda t_p}}{\int\limits_{\lambda} \rho_0(\lambda)\, e^{-\lambda t_p}\, d\lambda} \xrightarrow{\text{релаксация, прогревание}} \rho(\lambda, \theta, T) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{зондирование, вторичное фотоокисление}} c(\tau, \theta, T) = \int\limits_{\lambda} \rho(\lambda, \theta, T)\, e^{-\lambda\tau} d\lambda$$

При такой схеме исследования разделены во времени три режима процесса. На первом этапе (время t_p) идет только фотохимический процесс, изменяющий исходное распределение молекул по их реакционной способности; температура комнатная, релаксационных процессов нет. На втором этапе (время θ) при температуре T идут только релаксационные процессы, восстанавливающие разрушенное исходное распределение; химических превращений нет. На третьем этапе (время τ) вновь идут только фотохимические процессы, по кинетике зондируется форма распределения частиц по реакционной способности, возникшая на первых двух этапах; температура комнатная, релаксационные процессы отсутствуют.

На рис. 1, *а* представлены серии кинетических кривых вторичного фотоокисления рубрена в ПММА (первичное фотоокисление проводили до степени превращения P=90%) для температуры темнового прогревания, равной 60°. Каждой кинетической кривой соответствует определенное время прогревания в темновых условиях. Кривая *1* соответствует кинетике первичного фотоокисления $c_0(\tau)$, т. е. характеризует ненарушенное, исходное распределение молекул. Кривая *2* соответствует кинетике вторичного фотоокисления нетермоактивированного образца $c_н(\tau)$. Как видно из рисунка, наиболее эффективно релаксация проходит при малых временах прогревания, затем наблюдается замедление процесса. При температурах прогревания 80 и 90° наблюдаются качественно аналогичные закономерности, увеличивается лишь предельно достижимая глубина протекания релаксационных процессов. Простейшее объяснение обнаруженного явления состоит в возможном различии равновесных распределений молекул, достигаемых при разных температурах.

Результаты проверки этой гипотезы приведены на рис. 2. Здесь представлены кинетические кривые фотоокисления исходных образцов, предварительно прогретых в темноте продолжительное время при различных температурах (рис. 2, *а*). На рис. 2, *б* сравниваются кинетические кривые фотоокисления образцов, предварительно окисленных до 90% превращения и активированных в одном случае при 90°, а в другом— последовательно активированных при 90°, а затем в течение 5 ч при 60°. Хорошее совпадение всех экспериментальных зависимостей позволяет

сделать вывод о том, что равновесное распределение окисляемых молекул не зависит от температуры в исследованном интервале и совпадает с исходным $\rho_0(\lambda)$, а наблюдаемое торможение релаксационных процессов носит кинетический характер.

Введем некоторые количественные характеристики исследуемых релаксационных процессов. Предположим вначале, что все молекулы имеют равную вероятность изменить свою реакционную способность в единицу времени r и в результате этого акта приобретают реакционную способность λ с вероятностью $q(\lambda)$. Соответственно для кинетики релаксационных процессов можно записать

$$\frac{\partial\rho(\lambda,\theta)}{\partial\theta}=-r\rho(\lambda,\theta)+q(\lambda)r\int\limits_{\lambda}\rho(\lambda,\theta)\,d\lambda, \tag{3}$$

где

$$\int\limits_{\lambda}\rho(\lambda,\theta)\,d\lambda=1.$$

В этом случае исходя из неравновесного распределения с плотностью, определяемой выражением (2), для кинетики релаксационных процессов имеем

$$\rho(\lambda,\theta)=\frac{\rho_0(\lambda)e^{-\lambda t_p}}{\int\limits_{\lambda}\rho_0(\lambda)e^{-\lambda t_p}\,d\lambda}e^{-r\theta}+\rho_0(\lambda)(1-e^{-r\theta})\qquad \rho_0(\lambda)=q(\lambda) \tag{4}$$

Соответственно получаемые в результате зондирования наборы кинетических кривых должны иметь вид

$$c(\tau,\theta)=c_{\text{н}}(\tau)e^{-r\theta}+c_0(\tau)(1-e^{-r\theta}) \tag{5}$$

Доля неактивированных молекул $S=e^{-r\theta}$ к моменту времени θ в соответствии с уравнением (5) определяется выражением

$$S=e^{-r\theta}=\frac{c(\tau,\theta)-c_0(\tau)}{c_{\text{н}}(\tau)-c_0(\tau)}\qquad \ln S=-r\theta \tag{6}$$

Функция $1-S$ количественно определяет степень протекания релаксационных процессов.

Таким образом, рассматриваемая модель «эквивалентных» по отношению к процессам релаксации частиц позволяет строго количественно характеризовать кинетику релаксационных процессов одним параметром — временем релаксации r^{-1}. Однако подобный подход не позволяет описать экспериментальный материал, в частности наблюдаемую кинетическую остановку релаксации. Экспериментальные зависимости приближаются к кинетической кривой $c_0(\tau)$ значительно медленнее, чем того требует уравнение (3), решение которого представлено на рис. 1, *б*. Количественно это замедление иллюстрирует рис. 3, из которого видно, что полулогарифмическая анаморфоза зависимости (6) нелинейна, как того требует уравнение (3). Нелинейность зависимости указывает на необходимость учитывать неэквивалентность молекул в релаксационных процессах.

Разобьем все молекулы на ансамбли по вероятности изменения реакционной способности r. Будем считать, что в каждом ансамбле справедливы соотношения (3)—(6). Пусть $g(r)$ — доля частиц с данным значением r. В этом случае выражения (5) и (6) можно переписать в виде

$$c(\tau,\theta)=c_{\text{н}}(\tau)\int\limits_{r}e^{-r\theta}g(r)\,dr+c_0(\tau)\left(1-\int\limits_{r}g(r)e^{-r\theta}\,dr\right)$$

$$S(\tau,\theta)=\frac{c(\tau,\theta)-c_0(\tau)}{c_{\text{н}}(\tau)-c_0(\tau)}=\int\limits_{r}g(r)e^{-r\theta}\,dr, \tag{7}$$

которое, как и выражение (6), должно выполняться при любом τ. Дейст-

вительно, в пределах ошибки эксперимента удается синтезировать экспериментально полученные кинетические зависимости, исходя из $c_0(\tau)$ и $c_н(\tau)$. Отметим сразу, что полученный результат не позволяет полностью исключить возможность определенной корреляции в распределении частиц по λ и r, что может проявиться при увеличении точности или специальной постановке эксперимента [6].

Таким образом, как и в предыдущем случае, кинетику релаксационных процессов можно характеризовать степенью восстановления равновесного распределения $1-S$. Введем количественные параметры, опреде-

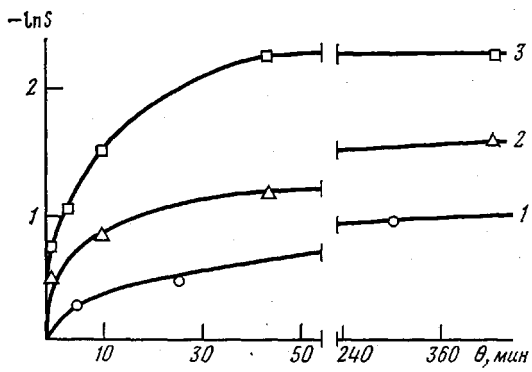

Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы функции S. Температура прогревания образцов 60 (*1*), 80 (*2*) и 90° (*3*)

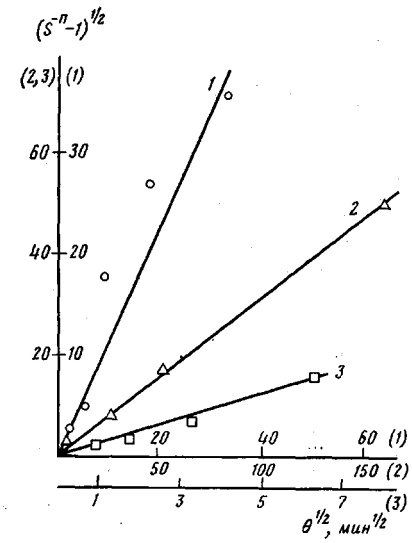

Рис. 4. Обработка зависимости S от θ в координатах уравнения (8) при 60 (*1*), 80 (*2*), 90° (*3*)

ляющие эффективность и кинетику процессов релаксации. Оценку искомых параметров проводили путем аппроксимации экспериментальных зависимостей S от θ аналитическими выражениями вида

$$S=(1+nQ_0\theta)^{-1/n} \tag{8}$$

Зависимость вида (8) охватывает широкий класс монотонно падающих функций: от экспоненциальной при $n\to 0$, до зависимостей, применяемых обычно для описания кинетики химических реакций в режиме кинетической остановки (интерполяция среднего участка кинетической кривой функцией $\sim \ln t$) при $n\to\infty$. В этом случае

$$Q_0=\left.\frac{\partial S(\tau,\theta)}{\partial\theta}\right|_{\theta=0}=\int_r rg(r)\,dr \tag{9}$$

является средней вероятностью изменения реакционной способности молекул и может быть интерпретирована как параметр, определяющий эффективность релаксационных процессов, в то время как n — параметр, характеризующий их заторможенность. Так, при $S=0{,}5$ относительная скорость протекания релаксационного процесса уменьшается в $n+1$ раз.

Обработка зависимостей S от θ для системы рубрен — ПММА в соответствии с уравнением (8) представлены на рис. 4. Найденные значения Q_0 и параметра заторможенности n приведены в таблице.

Как видно из таблицы, с приближением к T_c полимера наблюдается естественное увеличение эффективности и уменьшение коэффициента

Эффективность Q_0, заторможенность n и время релаксации молекул рубрена ψ по их реакционной способности в полимерах

Полимер	T°	Q_0, с$^{-1}$	n	ψ, ч
ПММА	60	$2{,}8\cdot10^{-3}$	7	15,5
	80	$2\cdot10^{-2}$	5	0,5
	90	$4\cdot10^{-2}$	2,5	0,03
ПС	60	$<10^{-5}$	–	–
	80	$1{,}7\cdot10^{-4}$	3,5	15,8
	90	10^{-2}	2	0,1
ПК	70	$5\cdot10^{-4}$	8	207
	80	$8{,}3\cdot10^{-3}$	5	10
	90	$2{,}5\cdot10^{-3}$	2,5	0,5

заторможенности релаксационных процессов, причем при переходе через T_c логично предположить стремление $n\to0$, т. е. протекание релаксационных процессов в условиях эквивалентности примесных молекул. В таблице приведены также значения времен релаксации ψ, определенные как время достижения степени протекания релаксационных процессов, равной $1-1/e$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Карпухин О. Н.* Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1119.
2. *Лебедев Я. С.* Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 6, с. 1367.
3. *Михайлов А. И., Большаков А. И., Лебедев Я. С., Гольданский В. И.* Физика твердого тела, 1972, т. 14, № 4, с. 1172.
4. *Анисимов В. М., Карпухин О. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 8, с. 1914.
5. *Анисимов В. М., Маттуччи А. М., Карпухин О. Н.* Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 828.
6. *Савинов Е. Н., Анисимов В. М., Карпухин О. Н.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 834.
7. *Анисимов В. М., Жучкова Т. Н., Карпухин О. Н., Кринский И. В., Петухов С. М., Хохлов А. А.* Приборы и техника эксперимента, 1974, № 5, с. 154.
8. *Wayne R. P.* Advances Photochem., 1969, v. 7, № 3, p. 311.
9. *Young R., Wekrly K., Martin R.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 22, p. 5774.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 27.I.1983

KINETICS OF RELAXATION OF IMPURITY MOLECULES FOLLOWING THEIR REACTIVITY IN SOLID POLYMERS

Mardaleishvili I. R., Kutyrkin V. A., Karpukhin O. N., Anisimov V. M.

Summary

The kinetics of processes of relaxation of impurity molecules in solid polymer matrices has been studied using photooxidation method. The kinetic stop of relaxational processes at temperatures below T_g is shown. The quantitative parameters – coefficients of efficiency and retardation permitting to describe the kinetics of relaxational processes are proposed.