

В случае с гомодимерами гептилакрилата при замене звеньев стирола на звенья гептилакрилата наблюдается резкое уменьшение выхода димеров из данных тетрад. Этим объясняются низкие значения констант вероятности для гибридных димеров и их независимость от характера соседних мономерных звеньев. Поэтому выход гибридных димеров при пиролизе меньше теоретически рассчитанного (рис. 2).

Рассчитанные значения констант вероятности можно применять для расчета концентраций диад в сополимерах разного состава по выходам продуктов пиролиза по уравнениям (1)–(3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsuge S., Hiramitsu S., Horibe T., Yamaoka M., Takeuchi T. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 721.
2. Tsuge S., Kobayashi T., Sugimura Y., Nagaya T., Takeuchi T. Macromolecules, 1979, v. 12, № 5, p. 988.
3. Shimono T., Tanaka M., Shono T. J. Analyt. and Appl. Pyrol., 1979, v. 1, № 1, p. 77.
4. Okumoto T., Tsuge S., Yamamoto Y., Takeuchi T. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 376.
5. Okumoto T., Takeuchi T. Macromolecules, 1973, v. 6, № 6, p. 922.
6. Yamamoto Y., Tsuge S., Takeuchi T. Macromolecules, 1972, v. 5, № 3, p. 325.
7. Tsuge S., Okumoto T., Takeuchi T. Makromolek. Chem., 1969, B. 123, S. 123.
8. Kubat J., Zachoval J., Kabal J. Chem. prum., 1981, v. 31, № 8, p. 409.
9. Fineman M., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.

Поступила в редакцию
16.IV.1985

ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE OF HEPTYL ACRYLATE – STYRENE COPOLYMERS BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Gromova G. Ye., Lazaris A. Ya., Orlova Z. V., Shmuilovich S. M.

Summary

The possibility to use the method of pyrolysis gas chromatography for analysis of units distribution in heptyl acrylate – styrene copolymers is shown. The influence of monomer units on the formation of dimers during pyrolysis is evaluated.

УДК 541.64:532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ СОЕДИНЕНИЙ АНТРАЦЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ МЕТОДОМ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ РЕЛАКСОМЕТРИИ

Лашков Г. И., Вениаминов А. В., Ратнер О. Б.

Методика голографической релаксометрии применена к изучению кинетики диффузии молекул соединений антраценовой структуры в ПММА, пластифицированном дибутилфталатом. Исследована зависимость параметров диффузии от концентрации пластификатора. Установлена корреляция коэффициента диффузии и микротвердости полимера.

В кинетике протеканияphotoхимических превращений светочувствительных соединений, диспергированных в стеклах полимеров, проявляется своеобразие релаксационных процессов, присущих твердому полимерному телу. В связи с этим photoчувствительные соединения используют в качестве зондов в исследовании динамики локальных флюктуационных перестроек в полимере [1, 2] наряду с флуоресцентными [3], фосфоресцентными [4] и спиновыми [5] метками.

Photoхимические реакции осуществляются в условиях конкуренции с физическими процессами деградации электронного возбуждения молекул, поэтому photoхимические метки могут быть инструментом исследования релаксационных процессов в полимерах, завершающихся за времена жизни τ возбужденных состояний (для синглетных возбужденных состояний $\tau=10^{-6}\text{--}10^{-9}$ с; для триплетных в на-

сыщенном атмосферным кислородом полимере $\tau \leq 10^{-3}$ с). Использование фотохимически чувствительных меток по сравнению с люминесцентными индикаторами не расширяло, таким образом, информационных возможностей. С применением фотохимических, люминесцентных и спиновых меток изучали процессы, связанные с вращением зонда в твердом полимере.

С появлением метода голограммической релаксометрии (ГР) открылись возможности использования фотохимически чувствительных соединений для исследования существенно более медленно протекающего процесса в твердом теле — трансляционной диффузии [6, 7].

Сущность метода ГР состоит в записи на светочувствительном объекте голограммических дифракционных решеток и наблюдении во времени за их эволюцией. Метод может быть реализован в двух вариантах, представленных на рис. 1. На светочувствительном объекте О пучками когерентного света I_{ob} и I_{op} записывается

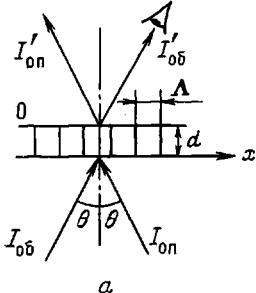


Рис. 1

Рис. 1. Схема записи и восстановления голограмм: I_{ob} — объектный пучок, I_{op} — опорный пучок, I_{sc} — пучок считывания

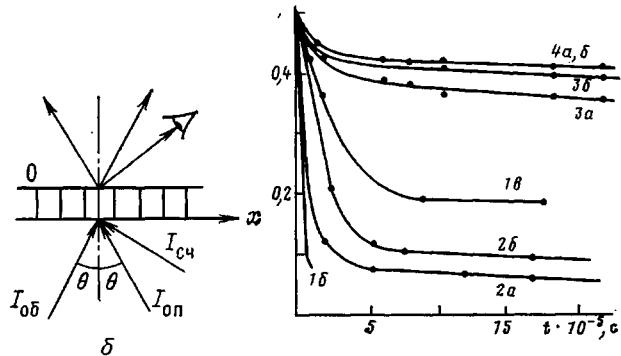


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости дифракционной эффективности голограмм от времени, прошедшего после записи для образцов с 15 (1), 12 (2), 8 (3) и 4% ДБФ (4), измеренные при $\lambda = 2235$ (a), 1209 (б) и 234 мм^{-1} (в)

дифракционная решетка с пространственным периодом Λ . Последний связан с длиной волны записывающего излучения λ , углом между нормалью к поверхности и направлением распространения света θ соотношением Брэгга [8]

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

Наличие пространственной модуляции концентрации исходных светочувствительных соединений и их продуктов с пространственным периодом Λ регистрировалось фотоприемником при перекрытии I_{ob} (рис. 1, a) по дифракции опорного пучка в направлении распространения объектного пучка. Дифракционная эффективность голограммы, измеряемая как отношение интенсивности светового потока I_{ob}' , дифрагированного в приемник, к I_{op} , зависит от характера спектральных измерений, сопровождающих фотохимический процесс [8], и убывает во времени вследствие диффузационного рассасывания пространственной периодической структуры.

В схеме рис. 1, б в дополнение к фотохимически активному источнику света I_{ob} , I_{op} с длиной волны λ_1 , использован источник (как правило, лазерный) излучения с длиной волны λ_2 , заводимого на голограмму в соответствии с условиями Брэгга (1). Преимущество этого варианта состоит в возможности непрерывного наблюдения за динамикой изменения дифракционной эффективности в процессе записи и после его прекращения. Схема рис. 1, б наиболее приемлема для работы с импульсными источниками записывающего когерентного излучения.

Текущая концентрация диффундирующего вещества $c(x, t)$ связана с начальной синусоидально распределенной в интерференционной картине концентрацией $c(x, 0)$ простым соотношением

$$c(x, t) = c(x, 0) \exp \left(-D \left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 t \right), \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии. Из формулы (2) следует, что методом ГР, варьируя временное разрешение аппаратуры и пространственный период Λ , можно измерять коэффициенты трансляционной диффузии от величин, характерных для жидкости (при $D = 10^{-9}$ м²/с, $\Lambda = 1$ мкм, $\tau_{ap} = 10^{-5}$ с), до крайне низких значений D .

Настоящая работа посвящена определению коэффициентов трансляционной диффузии молекул антраценовой структуры (А) в блочном ПММА, имеющих величины 10^{-18} — 10^{-23} м²/с, методом ГР. Она выполнена в развитие исследования подвиж-

ности А в ПММА путем использования индуктивно-резонансного переноса энергии [9].

Диски ПММА толщиной 1 мм получали путем полимеризации в массе между стеклянными пластинаами. Смеси, содержащие мономер, 20 вес. % ПММА и 0,1 вес. % ДАК, полимеризовали в режиме, используемом при получении стекол ПММА [10]. ММ полимеров, определенная на вискозиметре типа Уббелоде, составила величину $(1,0-2,0) \cdot 10^6$.

В качестве пенетранта использовали соединение антраценовой структуры с мольным объемом $2,91 \cdot 10^5$ $\text{мм}^3/\text{моль}$. Для сравнения отметим, что мольный объем незамещенного антрацена, вычисленный по инкрементам объема, приведенным в работе [11], составлял $2,32 \cdot 10^5$ $\text{мм}^3/\text{моль}$.

При использовании соединения А в качестве фотохимически чувствительного зонда его вводили при полимеризации в количестве 3 вес. %.

Пластификацию ПММА осуществляли введением в полимеризующуюся смесь дигидрофталата (ДБФ) в количестве 4–15 вес. %.

Микротвердость полимеров Н измеряли на микротвердомере ПМТ-3, в соответствии с работой [12] при величине нагрузки $9,8 \cdot 10^{-2}$ Н и времени ее действия 10 с.

Для придания материалу механической жесткости, требуемой в длительном (месяцы) голографическом эксперименте, полимерные диски наклеивали на пластины силикатного стекла толщиной 5 мм.

В работе использован эффект фазовой записи (изменения показателя преломления полимера), имеющий место при сенсибилизированном фотоокислении антраценовых соединений [13, 14]. Эксперименты поставлены в соответствии со схемой рис. 1, а. Исследуемый образец помещали в интерференционное поле двух плоских волн света гелий-неонового лазера ЛГ-38 с $\lambda=0,533$ мкм. Распределение интенсивности света в этом поле является гармоническим по x

$$I=I_0 \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{\Lambda} \right),$$

где $I=I_{\text{оп}}=I_{\text{об}}$. Под действием света происходило сенсибилизированное окисление А кислородом, и распределение концентрации А c^A и его перекиси AO_2 c^* соответствовало распределению интенсивности

$$\begin{aligned} c^A &= c_0^A - c_1 \cos \frac{2\pi x}{\Lambda} \\ c^* &= c_0^* + c_1 \cos \frac{2\pi x}{\Lambda}, \end{aligned} \tag{3}$$

где c_1 – амплитуда модуляции концентрации продукта.

Вследствие различия поляризуемости молекул А α^A и AO_2 α^* распределение концентрации (3) задает гармоническое распределение показателя преломления вдоль x с амплитудой модуляции n_1 : $n_1 = (\alpha^* - \alpha^A)c_1$.

Таким образом, на исследуемом образце записывалась фазовая голограмма двух плоских волн, дифракционная эффективность которой ξ определялась амплитудой модуляции показателя преломления n_1 [8, 13]

$$\xi = \sin^2 \frac{\pi d n_1}{\lambda \cos \theta}, \tag{4}$$

где d – геометрическая толщина слоя.

Химически нестабильный фотооксид AO_2 претерпевает темновые превращения с константой скорости k . При этом возникают продукты с поляризуемостью молекул α . Одновременно в голограмме наблюдается диффузия А, АО и продукта химического превращения фотооксида с коэффициентом D , которую можно считать одномерной, поскольку градиент концентрации возникает лишь вдоль оси x (рис. 1, а).

Совокупность термохимических и диффузионных процессов в голограмме описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^A}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c^A}{\partial x^2}, \quad c^A|_{t=0} = c_0^A - c_1 \cos \frac{2\pi x}{\Lambda} \\ \frac{\partial c^*}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c^*}{\partial x^2} - kc^*, \quad c^*|_{t=0} = c_0^* + c_1 \cos \frac{2\pi x}{\Lambda} \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + kc^*, \quad c|_{t=0} = 0 \end{aligned} \tag{5}$$

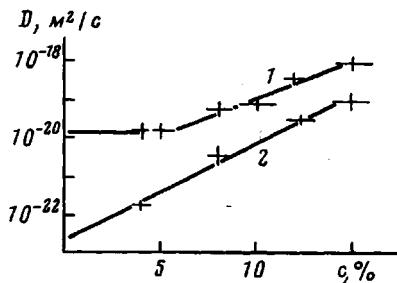


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости коэффициентов диффузии D_1 (1) и D_2 (2) от концентрации ДБФ

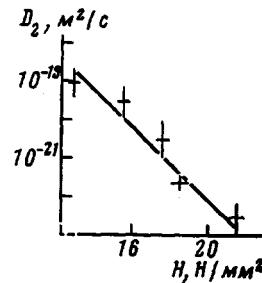


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии молекул соединения А в ПММА от его микротвердости

Решение системы уравнений (5) с учетом поляризуемостей α , α^* и α^A приводит к выражению, описывающему изменение во времени амплитуды модуляции показателя преломления

$$n_1 = c_1(\alpha - \alpha^A + (\alpha^* - \alpha) \exp(-kt)) \exp\left(-\frac{4\pi^2 D t}{\Lambda^2}\right) \quad (6)$$

и для относительной скорости изменения n_1

$$\frac{\partial n_1}{n_1 \partial t} = \frac{4\pi^2 D}{\Lambda^2} - \frac{k(\alpha^* - \alpha) \exp(-kt)}{\alpha - \alpha^A + (\alpha^* - \alpha) \exp(-kt)} \quad (7)$$

Изменение во времени величины амплитуды модуляции показателя преломления определяется путем периодического измерения величины ζ в схеме рис. 1, а (без объектного луча) с помощью формулы, непосредственно вытекающей из выражения (4)

$$n_1 = \frac{\lambda \cos \theta}{\pi \alpha} \arcsin \sqrt{\zeta} \quad (8)$$

Гологramмы записывали до величины дифракционной эффективности $\zeta=0,5$, что, согласно формуле (4), соответствовало максимальной чувствительности ζ к изменениям n_1 .

На каждом из исследуемых образцов при разных значениях угла падения θ (рис. 1, а), равных $2^\circ 30'$, $22^\circ 30'$, 45° , записывали три решетки с пространственной частотой 234 , 1209 , 2235 мм^{-1} (им соответствовал пространственный период Λ , равный $4,27$; $0,83$ и $0,45$ $\mu\text{мкм}$).

По окончании записи ($t=0$) периодически измеряли ζ каждой из решеток в свете гелий-неонового лазера. По результатам этих измерений (рис. 2), используя формулу (8), вычисляли n_1 и относительную скорость изменения n_1 , т. е. $\partial n_1 / n_1 \partial t$. Далее, учитывая линейность зависимости $\partial n_1 / n_1 \partial t$ от квадрата пространственной частоты решетки $1/\Lambda^2$, полученные для разных пространственных частот данные обрабатывали по методу наименьших квадратов и определяли эффективный коэффициент диффузии.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что диффузионный процесс в полимере не может быть описан единственным коэффициентом диффузии. Результаты удовлетворительно обрабатываются с использованием двух коэффициентов

Параметры диффузии молекул А-соединения * и микротвердость ПММА

[ДБФ], вес. %/моль/л	H , Н/мм ²	β	$D_1 \cdot 10^{20}$	$D_2 \cdot 10^{21}$
			$\text{м}^2/\text{с}$	$\text{м}^2/\text{с}$
15/0,6	126,0	0,85	89 ± 4	100 ± 50
12/0,5	151	—	43 ± 8	30 ± 9
8/0,3	172	0,14	$4,8 \pm 0,4$	$4,0 \pm 2,0$
4/0,2	206	$0,02 \pm 0,01$	$1,7 \pm 0,7$	$0,20 \pm 0,03$
0	221	0,025	$1,5 \pm 0,5$	$0,03 \pm 0,01$

* Температура опыта 292—296 К.

диффузии D_1 и D_2 , и формула (6) должна быть преобразована к виду

$$n_1 = (\alpha - \alpha^A + (\alpha^* - \alpha) \exp(-kt)) \cdot \left(\beta \exp\left(-\frac{4\pi^2 D t}{\Lambda^2}\right) + (1-\beta) \exp\left(-\frac{4\pi^2 D t}{\Lambda^2}\right) \right),$$

где β – весовой коэффициент. Измеренные параметры β , D_1 и D_2 диффузии в ПММА разных модификаций представлены в таблице.

Для ПММА без пластифицирующих добавок и с глубиной конверсии мономера в полимере (определенной методом ГЖХ) не менее 99% диффузия А описывается практически одним коэффициентом D величиной $3 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$. Лишь 2,5% диффузионного рассасывания голограмм происходит с коэффициентом диффузии на три порядка больше, а именно $1,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$.

В ПММА с ДБФ увеличивается средняя по объему стекла подвижность А-соединения при отчетливой дифференциации молекул А по диффузионным свойствам (например, для образца с 4 вес.% ДБФ D_1 отличается от D_2 на два порядка). С увеличением содержания ДБФ растет доля β более подвижных диффундирующих центров. Характер изменения диффузионных параметров с концентрацией ДБФ приведен на рис. 3.

Зависимость, связывающая коэффициент диффузии и микротвердость H полимерных объектов, представлена на рис. 4. Она удовлетворительно линеаризуется в координатах $\lg D - H$. Поиск такого рода корреляции основан на достоверно установленной линейной связи микротвердости с логарифмом вязкости η органических и неорганических стекол, что находит удовлетворительное объяснение как в рамках концепции свободного объема, так и активационной теории вязкости [15]. Учитывая далее, что в уравнении Стокса – Эйнштейна D линейно зависит от величины, обратной η , нетрудно видеть, что $D = \text{const}_1 \exp(\text{const}_2 H)$.

Авторы признательны В. Л. Ермолаеву за плодотворную дискуссию по результатам работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolarik J. Advances Polymer Sci., 1982, v. 46, p. 119.
2. Lavrik N. J., North A. M. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 4, p. 345.
3. Песчанская Н. Н., Пугаев Г. С., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 8, с. 2424.
4. Guillet J. E. Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 7, p. 482.
5. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 359 с.
6. Seufert W. D., O'Brien R. N. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 5, p. 829.
7. Miles D. C., Lamb P. D., Rhel K. W., Jonson Ch. S. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, № 24, p. 4815.
8. Кольер Р., Берхарт К., Лин Л. Оптическая голограмма. М.: Мир, 1973. 685 с.
9. Лашков Г. И., Козел С. П., Шацева Л. С., Шелехов Н. С. Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, № 5, с. 883.
10. Марей О., Томка М. Акриловые полимеры. М.: Химия, 1966, с. 53.
11. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
12. Бессонов М. И., Кувшинский Е. В. Завод. лаб., 1962, № 4, с. 504.
13. Лашков Г. И. В кн.: Несеребряные фотографические процессы/Под ред. Картузянского А. Л. Л.: Химия, 1984, с. 130.
14. Лашков Г. И., Бодунов Е. Н. Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, № 6, с. 1126.
15. Сандитов Д. С., Баргенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 230 с.

Государственный оптический
институт им. С. И. Вавилова

Поступила в редакцию
5.V.1985

STUDY OF DIFFUSION OF ANTHRACENE COMPOUNDS IN POLYMETHYL METHACRYLATE BY HOLOGRAPHIC RELAXOMETRY METHOD

Lashkov G. I., Veniaminov A. V., Ratner O. B.

Summary

The technique of holographic relaxometry (relaxational spectroscopy) has been applied to the study of kinetics of diffusion of molecules of anthracene compounds in PMMA plasticized with dibutyl phthalate. The dependence of diffusion parameters on the concentration of the plasticizer was studied. The correlation between the coefficient of diffusion and microhardness of the polymer was found.