

УДК 541 (127+515+64):539.199

**ПРОЯВЛЕНИЕ β -РЕЛАКСАЦИИ В КИНЕТИКЕ
ФОТОИНИЦИРОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ**

Анисимов В. М., Мардалейшили И. Р., Зайцева Н. И.

Исследовали кинетику образования в ПММА стабилизированных полимерной матрицией свободных радикалов, инициированных при фотопревращении хлоридного комплекса железа. На кинетику образования радикалов влияет изменение структуры полимерной матрицы в температурной области β -релаксационного перехода. Выделены три элементарные стадии процесса релаксации структуры стеклообразной полимерной матрицы; предложена кинетическая модель процессов релаксации.

Релаксация структуры полимерных стекол как вблизи температуры стеклования T_c (α -релаксационный переход), так и при $T < T_c$ (в области β -перехода) широко исследуется с использованием различных экспериментальных методов [1–3]. Обсуждается природа этих явлений илагаются теоретические модели для их описания [4, 5]. В то же время накоплен большой массив экспериментальных данных, указывающий на определяющее влияние структуры полимерных матриц и релаксационных процессов (по крайней мере для $T < T_c$) на эффективность и кинетику многих химических реакций [6]. Так, исследована динамика изменения реакционной способности частиц в низкотемпературной области α -релаксационного перехода, обнаружено явление кинетической остановки в этом процессе, предложена модель, описывающая взаимосвязь химических и физических (релаксационных) процессов в полимерных стеклах [7–9].

В настоящей работе кинетику химической реакции использовали в качестве зонда на структуру полимерной матрицы. На примере фотохимической реакции инициирования хлоридным комплексом трехвалентного железа $[N(C_2H_5)_4]^+FeCl_4^-$ стабилизированных матрицей свободных радикалов в ПММА при 77 К исследовали влияние релаксационных переходов в температурной области β -релаксации на распределение примесных молекул по их реакционной способности. В результате выделены три стадии процесса релаксации структуры полимерной матрицы, описанные в рамках диффузионного механизма и включающие перераспределение кластеров n -дефектов по их размерам.

Образцы ПММА ($M=1,6 \cdot 10^5$) в виде пленок толщиной 20 мкм готовили из совместного раствора полимера и инициатора в метиленхлориде. Пленки ПММА с инициатором в концентрации $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг облучали при 77 К светом ртутной лампы ДРШ-1000, выделяя линию с $\lambda=365$ нм стандартными светофильтрами (интенсивность $3 \cdot 10^{16}$ квант/ $cm^2 \cdot s$). Методом ЭПР регистрировали стабилизированные матрицы свободные радикалы. Свободные радикалы в условиях облучения термо- и фотостабильны, и их концентрация количественно соответствует доле разрушенных молекул инициатора [10]. Эффективность образования стабилизированных радикалов определяется клеточным эффектом в акте инициирования [10].

При исследовании релаксационных процессов использовали закаленные образцы, полученные прогреванием при 345 К в течение 45 мин и затем быстро охлажденные до 77 К погружением в жидкий азот (согласно оценке, средняя скорость охлаждения $>10^3$ град/мин). Релаксацию наблюдали, отжигая образцы при различной температуре T_0 . Процедура отжига заключалась в выдерживании образцов различное время t_0 при T_0 и последующей повторной заморозке образцов до 77 К. Исследовали зависимость кинетики накопления свободных радикалов при 77 К от вре-

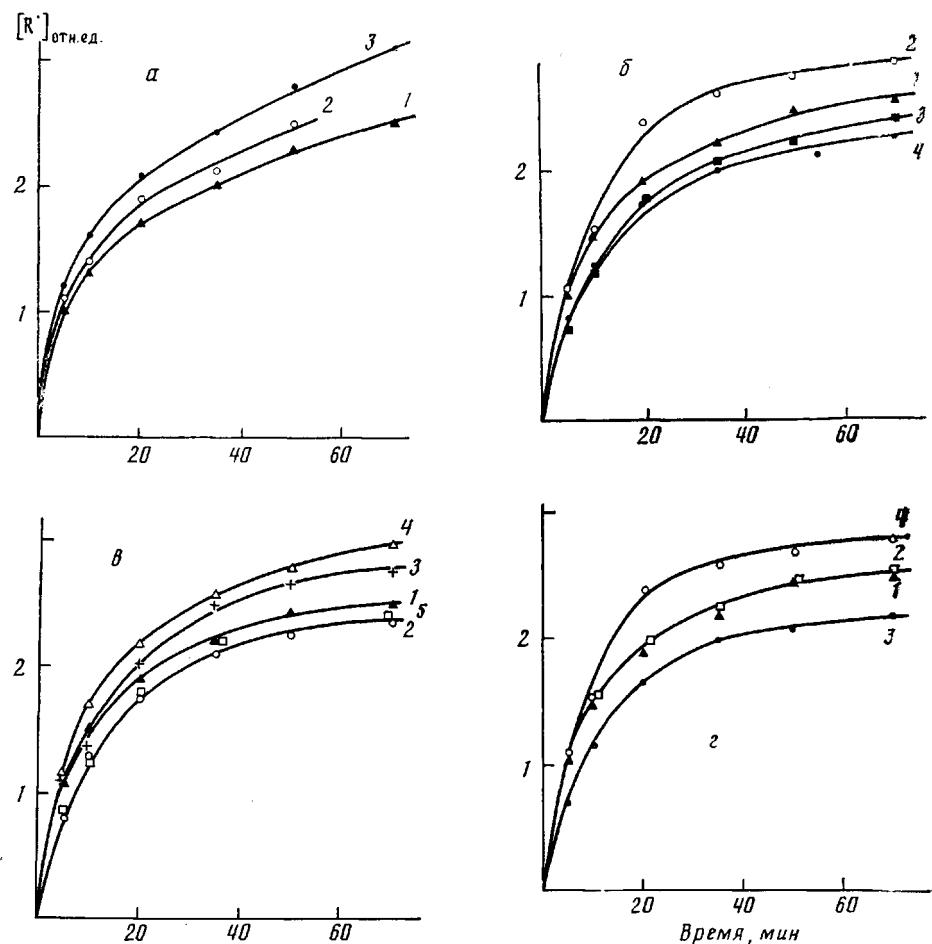
мени и температуры отжига. При 77 К релаксацию не наблюдали; независимо от времени выдержки образцов при 77 К получали воспроизведимую кинетику накопления радикалов.

Как показано в работе [10], фотоинициирование комплексом $[N(C_2H_5)_4^+FeCl_4^-]$ свободных радикалов в ПММА при 77 К происходит в условиях кинетической неэквивалентности реагирующих молекул, что свидетельствует о структурной чувствительности процесса. В связи с этим кинетику химической реакции характеризовали начальными скоростями накопления свободных радикалов — средней реакционной способностью молекул инициатора по исходному распределению (эффективности процесса), а в случае совпадения значений начальных скоростей — степенью превращения (концентраций свободных радикалов) на достаточно глубоких стадиях протекания процесса. Увеличение глубины превращения при равных значениях начальных скоростей указывает на уменьшение эффективной ширины распределения молекул инициатора по их реакционной способности.

В результате проведения первичной обработки образцов, т. е. закалки, наблюдали (рисунок, а, кривые 1–3) увеличение эффективности фотоинициирования свободных радикалов (начальной скорости процесса) с увеличением длительности и температуры предварительного прогревания по отношению к эффективности реакции в образцах, выдержаных в темновых условиях при комнатной температуре более года. Известно, что закалка полимерных образцов приводит к образованию структур, пересыщенных свободным объемом [3]. Соответственно, стабилизация матрицей свободных радикалов протекает более эффективно в менее плотных областях полимерной матрицы, что может быть связано с давлением процесса клеточной рекомбинации в областях с более рыхлой упаковкой полимерных цепей.

Отжиг образцов приводит к изменению кинетики фотоинициирования свободных радикалов в системе. На рисунке, б приведены кинетические кривые образования свободных радикалов в образцах, отожженных различное время при $T_o=293$ К. Как видно, на начальной стадии процессов релаксации (кривая 2) начальная скорость фотоинициирования практически не изменяется, так же как практически не меняется за это время при толщине образцов 20 мкм суммарная величина свободного объема системы (данные физических измерений [5]). В то же время на отожженных образцах по отношению к исходным увеличивается глубина превращения по ходу процесса, т. е. изменяется функция распределения частиц (уменьшается эффективная ширина распределения) по их реакционной способности. Таким образом, на начальной стадии отжига происходят релаксационные изменения структуры полимерной матрицы при сохранении суммарного количества свободного объема образцов. Увеличение продолжительности отжига (кривые 3, 4) приводит к уменьшению суммарного свободного объема и, как следствие, к уменьшению эффективности химической реакции (начальной скорости процесса). Можно сказать, что на начальной стадии отжига происходит перераспределение кластеров *n*-дефектов по размерам, причем эффективная ширина распределения в ходе релаксации уменьшается.

Более детально релаксационные процессы перестройки структуры полимерной матрицы в условиях сохранения суммарного свободного объема удалось наблюдать, проводя отжиг образцов при более низкой T_o (203 К), растянув тем самым временной масштаб рассматриваемого явления. Полученные результаты представлены на рисунке, в. Как видно, в этом случае на начальной стадии протекания релаксационных процессов (кривая 2) наблюдается уменьшение начальной скорости фотохимической реакции. На более глубоких стадиях релаксации (кривые 3, 4) начальная скорость возвращается к исходному значению, а глубина превращения увеличивается по отношению к исходным неотожженным образцам (кривая 1), что аналогично результатам, полученным при $T_o=-293$ К. При дальнейшем прогревании (кривая 5) наблюдается падение начальной скорости реакции, связанное с уменьшением в системе обще-



Кинетика накопления радикалов при 77 К в закаленных (а) и отожженных при температуре отжига T_0 образцах (б–г), прогретых предварительно при 350 (а) и 345 К (б–г). а: длительность предварительного прогревания $t'=0$ (1), 15 (2) и 45 мин (3); б: $t'=45$ мин, $T_0=293$ К, $t_0=0$ (1), 5 (2) и 60 мин (3), 68 ч (4); в: $t'=45$ мин, $T_0=203$ К, $t_0=0$ (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4) и 300 мин (5); г: $t'=45$ мин, $t_0=5$ мин, $T_0=203$ К (2), 247 (3) и 293 К (4); 1 – закаленный образец

го свободного объема вследствие его диффузии на поверхность. Приведенные данные указывают на неэлементарность релаксационных процессов перестройки структуры полимерной матрицы на стадии перераспределения кластеров n -дефектов по размерам. На начальной стадии это перераспределение сопровождается уменьшением активного по отношению к химической реакции свободного объема системы.

Изменение реакционной способности частиц при переходе в твердую фазу связывают, как правило, с изменением подвижности среды [6, 11]. Соответственно уменьшение активного по отношению к химической реакции свободного объема системы представляется логичным связать с тем, что перераспределение кластеров n -дефектов по размерам происходит посредством элементов флуктуаций плотности, размер которых меньше объема активации молекулярных движений в полимерной матрице.

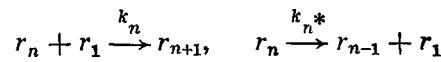
Таким образом, проведенное исследование позволило выделить три стадии процесса релаксации структуры полимерной матрицы в области β -релаксационного перехода. Первая – распад кластеров n -дефектов, кинетически неустойчивых при исходном неравновесном для данной температуры распределении по размерам, путем выщепления элементов флуктуации плотности, размер которых меньше объема активации молекулярных движений в полимерной матрице. Следствие – уменьшение

эффективности (т. е. начальной скорости) химической реакции. Вторая — формирование нового распределения кластеров n -дефектов по их размерам, характерного для данной температуры (с уменьшением температуры эффективная ширина распределения уменьшается). Следствие — эффективность химической реакции восстанавливается до исходной, но изменяется вид кинетических зависимостей, по отношению к исходным увеличивается глубина превращения по ходу процесса. И третья — релаксация суммарного свободного объема вследствие диффузии подвижных элементов флюктуации плотности на поверхности образцов (определенный процесс при толщине <1 мм [5]), что приводит к изменению эффективности химической реакции.

На рисунке, 2 представлены кинетические кривые накопления свободных радикалов в образцах, отожженных в течение одинакового времени (5 мин) при разных температурах. Как видно, при наиболее низкой из исследованных температур влияние релаксационных процессов на кинетику фотохимической реакции незначительно (кривая 2). Увеличение T_c до 247 К приводит к уменьшению эффективности процесса (кривая 3) — уменьшению активного свободного объема системы. Та же продолжительность отжига при 293 К (кривая 4) приводит к уменьшению эффективной ширины распределения при начальной скорости процесса, совпадающей с исходной (сформировано новое распределение кластеров n -дефектов по размерам).

Рассмотренные закономерности протекания процессов релаксации структуры полимерной матрицы в области β -релаксационного перехода хорошо согласуются с активно развивающимися в настоящее время представлениями о диффузионном механизме процессов релаксации в стеклообразных полимерных матрицах [12], при принятии следующего принципиального допущения: достаточной подвижностью обладают лишь некоторые относительно малые по размеру кластеры дефектов — кинетические элементы свободного объема, которые являются переносчиками свободного объема в системе. Флюктуации плотности большого размера по своему пространственному расположению в полимере стабильны. Распределение кластеров по размерам носит динамический характер и определяется вероятностями распада кластеров определенного размера с выщеплением кинетических элементов свободного объема и образования кластеров при рекомбинации кинетических элементов с кластером на единицу меньшего ранга.

Процессы β -релаксации в полимерных стеклах в условиях сохранения суммарного свободного объема можно представить следующей кинетической схемой



и описать системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dr_n}{dt} &= k_{n-1}r_1r_{n-1} + k_{n+1}^*r_{n+1} - k_n^*r_n - k_nr_1r_n, \quad n = 2, 3, \dots \\ \frac{dr_1}{dt} &= \sum_{n=2}^{\infty} k_n^*r_n - r_1 \sum_{n=1}^{\infty} k_nr_n + k_2^*r_2 - k_1r_1^2 \\ &\quad \sum_{n=1}^{\infty} nr_n = A, \end{aligned}$$

где r_n — концентрация кластеров n -го ранга; r_1 — концентрация кинетических элементов свободного объема; k_n , k_n^* — константы скорости процессов образования и гибели кластеров n -го ранга; A — суммарный свободный объем системы.

Предложенное математическое описание процессов структурной релаксации стекол ниже T_c отражает наблюдаемые особенности процесса в естественных допущениях о том, что энергия активации распада кластеров монотонно увеличивается с уменьшением их размера и до-

стигает максимального значения для константы, определяющей перемещение кинетических элементов свободного объема k_1 . В этом случае с увеличением температуры распределение кластеров по их размерам обогащается кластерами большего размера, а кинетика релаксационных процессов после температурного скачка к более низким температурам характеризуется на начальном этапе обогащением системы кинетическими элементами свободного объема и последующим заполнением создаваемого распределения со стороны кластеров низших рангов.

Важным следствием принятого для описания экспериментальных результатов положения, в соответствии с которым свободный объем переносится посредством кинетических элементов, является то, что протекание процессов релаксации структуры в области β -релаксационного перехода практически не затрагивает топологию деффектности полимерной матрицы — пространственного распределения кластеров по объему системы. Это положение согласуется с данными работы [7], свидетельствующими о стабильности состояния реагирующих частиц при выдерживании полимерных образцов, в частности образцов ПММА при комнатной температуре.

Таким образом, релаксация структуры стеклообразной полимерной матрицы в температурной области β -релаксационного перехода изменяет распределение примесных молекул фотоинициатора (хлоридного комплекса железа) по их реакционной способности. Кинетика изменения средней реакционной способности молекул фотоинициатора не может быть описана зависимостью, монотонно стремящейся к равновесному значению эффективности процесса при данной температуре, а носит экстремальный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Готлиб Ю. Я. Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бартенева Г. М. Л., 1972.
2. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М., 1968.
3. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных систем. М., 1982.
4. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
5. Ростиашвили В. Г., Нехода А. Р., Иржак В. И. Флуктуационная теория релаксации и динамических свойств аморфных полимеров в области стеклования. Черноголовка, 1985. 24 с.
6. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982.
7. Мардалешвили И. Р., Карпухин О. Н., Кутыркин В. А., Анисимов В. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1513.
8. Анисимов В. М., Карпухин О. Н., Овчинников А. А., Онищук В. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 2. С. 360.
9. Савинов Е. Н., Анисимов В. М., Карпухин О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 11. С. 834.
10. Pokholok T. V., Zaitseva N. Y., Pariysky G. B., Toptigin D. Ya. // Polymer Photochemistry. 1982. № 2. Р. 429.
11. Пудов В. С., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 15. № 5. С. 1110.
12. Curro Y. G., Lagasse R. R., Simha R. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. Р. 1621.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30. XII. 1986

MANIFESTATION OF β -RELAXATION IN KINETICS OF PHOTONINITIATION OF FREE RADICALS IN POLYMETHYL METHACRYLATE

Anisimov V. M., Mardaleishvili I. R., Zaitseva N. I.

Summary

Kinetics of formation of free radicals initiated by phototransformation of iron chloride complex and stabilized by PMMA matrix has been studied. The effect of the change of the structure of the polymer matrix in the temperature range of β -relaxation was shown. Three elementary stages of relaxation of the structure of the glassy polymer matrix were determined and the kinetic model of the relaxation processes was proposed.