

УДК 541.64 : 543.422.7 : 539.199

© 1991 г. С. Ю. Гребенкин, Б. В. Большаков

**ВРЕМЯ ЖИЗНИ КОНФИГУРАЦИИ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ЗОНДА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ
ПРИ — 73°**

Исследована кинетика *цис*-*транс*-фотоизомеризации азокрасителя нафталин-1-азо-*n*-метоксибензола в матрице ПММА при различных интенсивностях фотолизующего света. По влиянию на кинетику изомеризации обнаружен процесс перестройки локального матричного окружения молекул красителя, обусловленный наличием подвижности молекул матрицы.

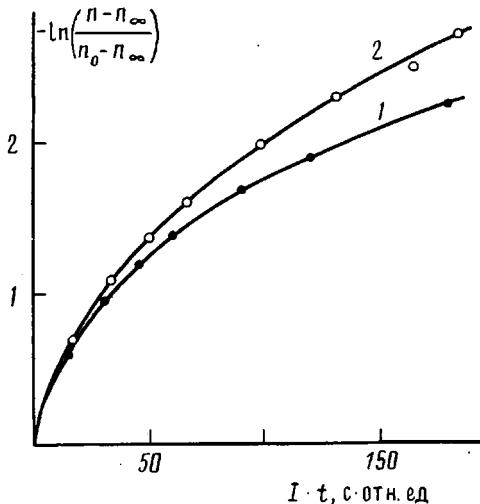
При полной однородности аморфного вещества в среднем каждая область характеризуется своим значением среднего свободного объема и подвижности частиц. В ПММА характерный размер, на котором проявляется такая неоднородность составляет, по-видимому, несколько десятков ангстрем. На основании результатов ДСК и релаксационных измерений считается, что при температуре ниже T_c аморфное тело представляет собой замороженную структуру, в которой укладка основной цепи, а вместе с ней и характеристики неоднородности, сохраняются [1]. Однако экспериментально вопрос о том, какова частота молекулярных перегруппировок при $T < T_c$, изучен мало.

В работе [2] показано, что «полихронность», *цис*-*транс*-фотоизомеризация нафталин-1-азо-*n*-метоксибензола в ПММА обусловлена различием локальных свойств матрицы в местах расположения молекул красителя. Используя это обстоятельство, можно попытаться оценить время жизни локальной структуры матрицы вблизи молекулы — зонда, и тем самым прояснить поставленный выше вопрос.

Методика эксперимента описана в работе [2]. Исследовали фотоизомеризацию нафталин-1-азо-*n*-метоксибензола из *цис*- в *транс*-форму при —73° (термический путь реакции исключен) и провели сравнение кинетических кривых реакции под действием света различной интенсивности (0,055 и 1 отн. ед.). Фотопревращение начинали спустя 30 мин после получения *цис*-изомера. За это время заканчиваются релаксационные процессы, вызванные получением в твердой матрице молекул *цис*-изомера [3].

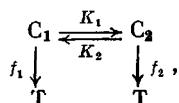
Результаты эксперимента приведены на рисунке и находят объяснение в следующей модели. По ходу реакции сначала реагируют наиболее реакционноспособные частицы, окружение которых благоприятствует процессу изомеризации. Оставшиеся менее реакционноспособные частицы в результате перестройки локального окружения могут перейти в разряд более реакционноспособных. Процесс перестройки протекает довольно медленно, но при значительном уменьшении интенсивности света заметная часть молекул успевает менять свое матричное окружение на более благоприятное для изомеризации раньше, чем пройдет сама изомеризация, что и приводит к увеличению квантового выхода.

Для получения оценки константы скорости перестройки локального окружения использовали полихроматическую модель в ее упрощенном виде, а именно: считали, что молекулы азокрасителя разбиты всего по двум ансамблям, каждому из которых соответствует свое значение квантового выхода. В результате процесса перестройки молекулы могут переходить из одного ансамбля в другой. Соответствующая кинетическая схе-



Кинетические кривые цис-транс-фотоизомеризации при значениях интенсивности света 1 (1) и 0,055 отн. ед. интенсивности (2)

ма имеет вид



где C_1 , C_2 — обозначения ансамблей молекул реагента (цис-изомер); T — обозначение молекул транс-изомера; K_1 , K_2 — соответствующие константы скорости перестройки локального окружения молекул цис-изомера; f_1 , f_2 — соответствующие значения вероятности цис-транс-фотоизомеризации в единицу времени.

Решая соответствующую этой кинетической схеме систему дифференциальных уравнений, можно получить для концентрации молекул транс-изомера временную зависимость в виде

$$\frac{[T] - [T]_\infty}{[T]_0 - [T]_\infty} = 1 - A \exp(-pt) - (1 - A) \exp(-qt), \quad (1)$$

где с учетом малости скоростей перестройки относительно скоростей изомеризации (K_1 , K_2 , $\ll f_1, f_2$) имеем

$$p = K_1 + f_1$$

$$q = K_2 + f_2$$

Здесь f_1 и f_2 пропорциональны интенсивности фотолизующего света.

Экспериментальные кинетические кривые аппроксимировали по методу наименьших квадратов формулой (1). Из сравнения величин p при различных интенсивностях фотолизующего света при -73° получено $K_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.

Диффузия частиц красителя по замороженной структуре могла бы объяснить смену их окружения при неизменной упаковке среды. Однако независимое движение молекул-зондов и элементов структуры матрицы ввиду большого размера первых вряд ли возможно. Как известно, вращение гораздо более мелких парамагнитных зондов отражает динамику частиц матрицы [4].

Описанные выше результаты могли бы быть объяснены в предположении об ориентационной природе кинетической неэквивалентности реагирующих частиц. Ориентированные различным образом в пространстве, молекулы имеют разную вероятность поглощения фотона, которая определяется углом между дипольным моментом соответствующего электронного

перехода и плоскостью поляризации фотолизующего света. Наличие медленного вращения молекул красителя в матрице при уменьшении интенсивности света проявилось бы в свою очередь в увеличении квантового выхода. Для проверки этой гипотезы образец облучали попеременно в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Сравнение с данными эксперимента, в котором облучение вели лишь в одном направлении, показало, что ориентационная неэквивалентность является пренебрежимо малой и не может объяснить расхождения кривых 1 и 2 на рисунке.

Таким образом, в состоянии равновесия локальная структура ПММА даже при низких температурах, по-видимому, не остается неизменной. Равновесная функция распределения по каким-либо структурным особенностям отражает только число данных структур, но не их пространственное распределение, которое непрерывно меняется. Исследованию были подвергнуты только области полимера, которые непосредственно включают в себя молекулу низкомолекулярного вещества. Не исключено, что малое значение времени перестройки, полученное в настоящей работе, связано с этим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
2. Гребенкин С. Ю., Большаков Б. В. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 7. С. 936.
3. Гребенкин С. Ю., Большаков Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9.
4. Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М. // Успехи химии и физики полимеров. М., 1973. С. 31.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР

Поступила в печать
21.09.90

S. Yu. Grebenkin, B. V. Bol'shakov

LIFE TIME OF THE CONFIGURATION OF LOCAL SURROUNDING OF THE MOLECULAR PROBE IN POLYMETHYL METHACRYLATE AT -73°

Summary

Kinetics of *cis-trans* photoisomerization of 2-naphthylazo-*p*-anizole in the PMMA matrix has been studied for various intensities of photolysing light. The rearrangement of the local matrix surrounding of dye molecules related with mobility of matrix molecules was detected from its effect on the kinetics of isomerization.