

а максимальная скорость тепловыделения — при более высоких значениях  $P_{\text{св}}^*$ , чем в случае ЭПС. Существенно, что, в то время как полимеризация ЭПК характеризуется наличием индукционного периода и дробным порядком реакции, полимеризация ЭПС подчиняется уравнению первого порядка с момента начала реакции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шерле А. И., Гусарова Е. Б., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г. // Высокомолек. соед. 1983. Т. 25. № 10. С. 783.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию  
12.07.91

УДК 541(64+14) : 539.199

© 1992 г. С. Ю. ГРЕБЕНКИН, Б. В. БОЛЬШАКОВ

### ПРОЯВЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТРИЦЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РЕАКЦИИ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Кинетическим методом посредством *цис*-*транс*-фотоизомеризации азокрасителей исследовано явление локальной релаксации в матрице ПММА, происходящей после получения реакционноспособных частиц фотолизом. Обнаружено, что это явление по-разному проявляется в изомеризации молекул различного размера и зависит от длины волны фотолизующего света.

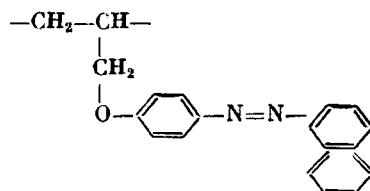
Ранее было обнаружено явление релаксации локального матричного окружения молекулы, участвующей в реакции *цис*-*транс*-фотоизомеризации [1]. Молекулы азокрасителя, растворенного в ПММА, первоначально находящиеся в форме *транс*-изомера, подвергали сравнительно кратковременному фотолизу светом с  $\lambda=405$  нм, тем самым осуществляя превращение *транс*-изомера в *цис*-изомер. Через некоторое время после фотолиза под воздействием света 546 нм проводили обратную реакцию *цис*-*транс*-изомеризации. Было установлено, что с увеличением темновой паузы между двумя фотолизами (под действием света с  $\lambda=405$  и 546 нм) квантовый выход *цис*-*транс*-изомеризации падает и выходит на стационарное значение за ~30 мин при  $-40\dots-70^\circ$ .

Представляет интерес выяснить, в какой степени этот процесс связан с перемещением зондовой молекулы по матрице, как зависит проявление локальной релаксации от размера изомеризующейся молекулы и длины волны света, используемого для *цис*-*транс*-изомеризации. Решению этих вопросов посвящена настоящая работа.

Исследован следующий ряд азокрасителей.

1. *n*-Азотолуол.
2. 1,1'-Азонафталин.
3. 1-Нафтил-*n*-азометоксибензол.

4. ПММА, в главную цепь которого входит звено



Методика эксперимента описана ранее в работе [1].

Эксперименты по обнаружению релаксации проводили по схеме: получение *цис*-изомера красителя фотолизом в течение 1–2 мин светом с  $\lambda = 365$  нм для азотолуола и 405 нм в остальных случаях; темновая выдержка; проведение реакции *цис-транс*-фотоизомеризации при облучении светом с длиной волны 436 или 546 нм.

В течение всего эксперимента температуру образца поддерживали постоянной, при этом термическая изомеризация была исключена. Заключение о наличии или отсутствии локальной релаксации матрицы после по-

Таблица 1

Проявление локальной релаксации в кинетике изомеризации азокрасителей

Азокраситель, №	$k_{\text{задерж}}/k^*_{\text{без задерж}}$ при температуре			$k_{\text{кон}}/k^*_{\text{нач}}$ при температуре $-74^\circ$
	$-43^\circ$	$-58^\circ$	$-74^\circ$	
1	1	—	1	0,80
2	—	0,85	—	0,25 **
3	0,80	—	0,90	0,20
4	0,87	—	0,95	0,20

\* Здесь и в табл. 2 точность значений  $\pm 0,03$ .

\*\* Значение получено при температуре  $-58^\circ$ .

лучения в ней *цис*-изомера азокрасителя делали на основании сопоставления начальных значений эффективных констант скорости *цис-транс*-фотоизомеризации, измеренных в первые 15 с фотолиза, за которые реакция проходила примерно наполовину. Сопоставление проводили для двух экспериментов: с минимально возможной при нашей методике темновой выдержкой — 15 с (впредь будем называть такой эксперимент экспериментом без выдержки) и с темновой выдержкой 30 мин.

В кинетике реакции релаксация проявлялась следующим образом: начальное значение эффективной константы скорости изомеризации в эксперименте с выдержкой было меньше, чем в эксперименте без выдержки.

Релаксация в экспериментах с азотолуолом не была обнаружена в диапазоне 95–255 К. В экспериментах с остальными тремя красителями релаксация проявляется, если *цис-транс*-изомеризацию вести под светом 546 нм. В отдельно проведенных экспериментах с азонафталином обнаружена релаксация также при фотолизе светом 578 нм, причем величина эффекта та же, что и при фотолизе светом 546 нм. В то же время ни в одном случае не удалось выявить релаксацию при фотолизе светом 436 нм.

Для количественного сопоставления в табл. 1 приведены отношения начальных значений эффективной константы скорости *цис-транс*-фотоизомеризации под светом 546 нм после временной задержки вслед за получением *цис*-изомера и без задержки. Следует заметить, что кинетические кривые изомеризации изученных соединений неэкспоненциальны. По

ходу реакции квантовый выход падает. Поэтому в табл. 1 также приведено отношение конечного значения эффективной константы скорости изомеризации (измеренного на глубине превращения 85%) к начальному (измеренному по первым 40% прореагировавших частиц), характеризующее степень отклонения кинетики от экспоненциальной.

Как видно из табл. 1, имеется связь между видом кинетической кривой изомеризации и чувствительностью этой реакции к локальной релаксации. Если кинетика фотоизомеризации соединения близка к экспоненциальной, т. е. вероятность превращения слабо зависит от местоположения молекулы в матрице, то релаксация не обнаруживается. В противном случае она имеет место. Это соответствие, по-видимому, прямо свидетельствует еще раз о том, что неэкспоненциальность кинетики связана с различием в локальном окружении, а релаксация — это изменение во времени этого окружения. Можно отметить уменьшение эффекта релаксации с понижением температуры. Отсутствие эффекта при фотолизе светом 436 нм, на наш взгляд, указывает на наличие существенного разогрева локального окружения реагирующей молекулы в результате выделения в матрицу избыточной энергии фотона. На такую возможность указывали и ранее [2].

Наряду с изложенным выше были проделаны следующие эксперименты по обнаружению подстройки матрицы под конфигурацию зондовой молекулы красителя. Образец выдерживали в темноте при 85° в течение 1,5 ч. После такой процедуры все молекулы оказывались в транс-форме в

Таблица 2

Сопоставление начальных квантовых выходов в двух последовательно проведенных после отжига фотолизах

Азокраситель, №	$\kappa_2/\kappa_1$	
	436 нм	546 нм
1	—	0,85
3	0,85	0,85
4	0,93	0,93

результате термической изомеризации. Затем температуру понижали до 20°, облучали образец светом 405 нм (в случае красителей 2–4) или светом 365 нм (в случае азотолуола) и проводили цис-транс-изомеризацию светом 546 или 436 нм. После этого при той же температуре всю процедуру облучения повторяли, т. е. регистрировали несколько (обычно две-три) кинетических кривых подряд и сравнивали начальные значения эффективной константы скорости изомеризации, определенные по первым 15 с реакции. Результаты демонстрирует табл. 2, где приведены значения отношения начальной величины эффективной константы скорости изомеризации во втором фотолизе к таковой величине в первом. В третьем по порядку фотолизе уже не отмечается уменьшение квантового выхода реакции по сравнению со вторым фотолизом.

Видно, что первый по порядку фотолиз — самый быстропroteкающий и уменьшение скорости во втором фотолизе примерно одинаково для всех молекул. Обращает на себя внимание тот факт, что наименьшая разница результатов первого и второго фотолизов наблюдается у соединения 4. Аналогично и эффект релаксации, регистрируемый по этому соединению, минимален (табл. 1). Данное обстоятельство может указывать на то, что подстройка матрицы под реагирующую молекулу сопровождается встречной подстройкой молекулы (в результате движения ее как единого целого) под конфигурацию клетки. Отметим сходство этих данных с результатами работы [3], где отжиг при более высокой, чем та, при которой вели реак-

цию, температуре приводил к ускорению изомеризации. Из табл. 2 видно также, что уменьшение квантового выхода отмечено как при фотолизе светом 546 нм, так и при фотолизе светом с  $\lambda=436$  нм, т. е. эффект не зависит от длины волны света в отличие от результатов, изложенных в начале работы. По-видимому, это связано с тем, что за 1,5 ч отжига матрицы при  $85^\circ$  происходит существенно более глубокая подстройка матрицы под конфигурацию молекулы *транс*-изомера, чем за 0,5 ч выдержки образца при  $-43^\circ$ . И выделяющаяся в матрицу избыточная энергия фотона с длиной волны 436 нм, вызывающего реакцию, недостаточна для нивелировки эффекта.

Таким образом, на ряде азокрасителей, молекулы которых существенно различаются по своим размерам, зарегистрирована взаимная конформационная подстройка матрицы и молекулы красителя. Показано, что названная подстройка матрицы под *цис*-конформацию молекулы кинетически проявляется для тех молекул, кинетика *цис-транс*-изомеризации которых имеет сильно выраженный неэкспоненциальный вид, т. е. отражает неэквивалентность локального окружения реагирующих молекул. Обнаружено влияние диссипации энергии поглощенного при фотохимическом акте фотона на проявление локальной релаксации в кинетике *цис-транс*-фотоизомеризации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин С. Ю., Большаков Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1859.
2. Pergushov V. I., Bormot'ko O. N., Gurman V. S. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. № 2. P. 269.
3. Выстрицкая Е. В., Карпович Т. С., Карпухин О. Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 3. С. 632.

Институт химической кинетики и горения  
Сибирского отделения  
Российской академии наук,  
Новосибирск

Поступила в редакцию  
19.09.91

УДК 541(515+64):542.952

© 1992 г. В. А. КАМИНСКИЙ, В. А. ИВАНОВ, Е. Б. БРУН

#### О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ РЕАКЦИЙ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ ГЛУБОКОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Проведен теоретический анализ особенностей глубокой радикальной полимеризации в области максимальной скорости. Показано, что переход к режиму автоторможения полимеризации связан с изменением характера зависимости констант скорости реакции обрыва от длины радикальных цепей. В результате резкого снижения подвижности цепей с ростом степени конверсии увеличивается роль реакции роста цепи в сближении активных звеньев, приводящем к реакции обрыва. Приведены результаты расчета кинетических кривых, параметров автоускорения, зависимости коэффициента полидисперсности от конверсии на основе модели, описывающей область максимальной скорости полимеризации. Получены приближенные выражения, позволяющие определить положение максимума скорости полимеризации и его величину в зависимости от условий полимеризации.

Радикальная полимеризация многих мономеров имеет ряд особенностей, которые хотя и давно известны, продолжают привлекать внимание исследователей. К таким особенностям в первую очередь относится автоускорение полимеризации при увеличении конверсии мономера (гель-эффект).