

УДК 541.64:532.72

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА НА ТЕРМОИЗОМЕРИЗАЦИЮ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

© 1994 г. В. В. Могильный, А. М. Лазарева

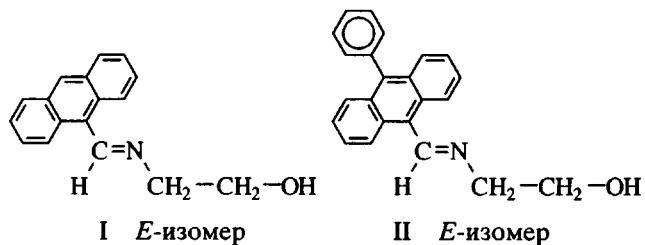
Белорусский государственный университет
220050 Минск, пр. Ф. Скорины, 4

Поступила в редакцию 13.01.94 г.

Исследована $Z \rightarrow E$ -термоизомеризация азометиновых соединений антраценового ряда в тонких пленках стеклообразного ПММА. Обнаружено стократное изменение скорости процесса, обусловленное толщиной пленок и условиями на их границах (наличие или отсутствие подложки и покровного слоя). Предложенная интерпретация основывается на предположении о возникающей при $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризации неравновесности материала и ее диффузионной релаксации, определяющей скорость $Z \rightarrow E$ -превращения. Рассчитанная из этих экспериментов величина коэффициента диффузии свободного объема ($1.3 \times 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$) согласуется с данными голограмических исследований.

Под действием оптического облучения происходит изменение объема и плотности фотохромных стеклообразных полимерных материалов, вызываемое, очевидно, изменением объема занимаемого изомеризующейся молекулой или фрагментом вместе с их ближайшим окружением [1]. Результатом этого является неравновесное по концентрации и распределению по размерам элементов свободного объема состояние материала, релаксация которого может идти диффузионным путем [2, 3]. Степень и характер возникающей неравновесности определяются изменением эффективного объема изомеризующихся центров и их концентрацией, которая для наблюдения макроскопических эффектов должна быть сравнима по величине с концентрацией кластеров флюктуационного свободного объема. Можно ожидать, что избыток либо недостаток последнего в неравновесном фотоизомеризованном материале скажется на скорости и кинетике обратной реакции термоизомеризации, влияние флюктуационного свободного объема на которую установлено экспериментально [4]. Существенную роль при этом могут играть условия релаксации, если ее скорость сравнима или значительно больше скорости термоизомеризации.

В настоящей работе исследовано влияние условий диффузии свободного объема в ПММА на скорость $Z \rightarrow E$ -термоизомеризации азометиновых соединений на основе антрацена: 9-антралиденаминоэтанола (I) и 9-(10-фенил)антралиденаминоэтанола (II).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПММА с $\bar{M}_n = 42.4 \times 10^4$, переносженный метанолом из раствора в диоксане при 333 К и высушенный до постоянной массы. Вязкость полимера измеряли на капиллярном вискозиметре в растворе хлорбензола при 293 ± 0.01 К, \bar{M}_n полимера рассчитывали из формулы $[\eta] = 4.59 \times 10^{-5} M^{0.8}$. Азометины I и II синтезировали из соответствующих альдегидов путем конденсации с моноэтаноламином [5]. Для приготовления пленок использовали 10 - 20%-ные растворы ПММА в хлорбензоле с добавлением 0.5 - 4.0 мол. % азометина от количества полимера. Образцы готовили поливом раствора на стеклянную подложку с последующей сушкой в течение 2 ч при комнатной температуре и 1 ч при 398 К. При этой же температуре герметизировали при необходимости свободную поверхность образцов, прижимая к ней нагретую до 398 К стеклянную подложку с нанесенным тонким слоем полибутилметакрилата (0.3 мкм). Толщину пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 с точностью ± 0.03 мкм.

Образцы вакуумировали до остаточного давления 100 Па и облучали светом лампы ДКСШ-1000 через интерференционные светофильтры. Экспонирование в отсутствие атмосферного кислорода исключает побочные процессы окисления в антраценовой группе. Длина волн активирующего света (405 и 425 нм для соединений I и II) соответствовала длинноволновому крылу поглощения E-изомеров (рис. 1, кривые 1 и 2), начальная оптическая плотность для них не превышала 0.2. Z-изомеры практически не поглощают излучение данных длин волн (рис. 1, кривые 1' и 2'). Степень $E \rightarrow Z$ -конверсии после экспонирования составляла не менее 90 - 95%. Долю Z-изомера, не подвергшегося $Z \rightarrow E$ термическому превращению, рассчитывали по формуле

$$\alpha_Z = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{A_i^{v_i} - A_\infty^{v_i}}{A_0^{v_i} - A_\infty^{v_i}} \right|,$$

где $A_i^{v_i}$, $A_0^{v_i}$, $A_\infty^{v_i}$ – оптическая плотность образца на частоте v_i в данный момент времени, непосредственно после экспонирования и после полной $Z \rightarrow E$ -релаксации соответственно; n – число частот спектра, по которым определяли степень превращения. $Z \rightarrow E$ -изомеризацию осуществляли при 293 К, спектры электронного поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord M-40".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены зависимости $\ln \alpha_Z$ от времени для пленок разной толщины и при различных условиях на границах. Линейность полученных зависимостей указывает на постоянство константы скорости процесса в широком диапазоне для данного образца, в то время как от образца к образцу она изменяется на 2 порядка. Скорость темновой реакции минимальна ($k = (4.8 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) для пленки, находящейся между двумя стеклянными пластинками, и максимальна ($k = (5.8 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) для пленки, отделенной от подложки и имеющей свободными обе границы раздела (рис. 2, кривые 1 и 8). Скорость реакции заметно уменьшается с ростом толщины пленок как для соединения I (кривые 3, 4, 6), так и для соединения II (кривые 2, 5, 7). Таким образом, расстояние до границ и граничные условия являются факторами, определяющими величину скорости термоизомеризации.

Обращает на себя внимание экспоненциальный характер кинетики превращения, сохраняющийся несмотря на стократное изменение скорости реакции. Этот эффект можно рассматривать как естественное следствие мономолекулярности реакции. Однако в твердых стеклообразных полимерах для подобного рода превращений характерны более сложные кинетические кривые [4].

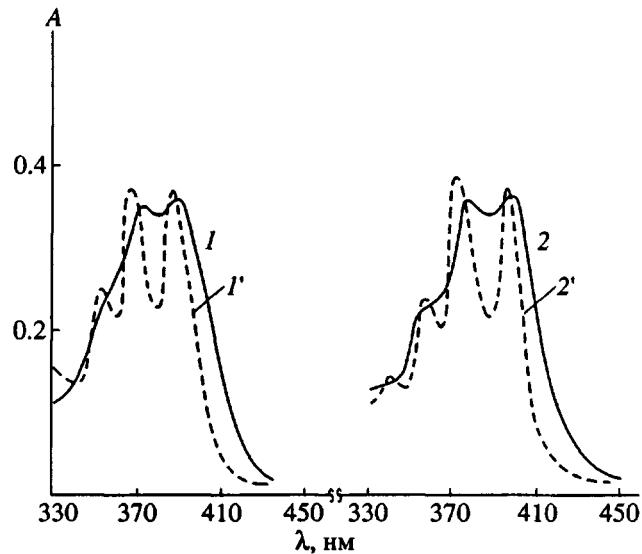


Рис. 1. Спектры электронного поглощения азометинов I и II. 1, 2 – E-изомеры, 1', 2' – Z-изомеры.

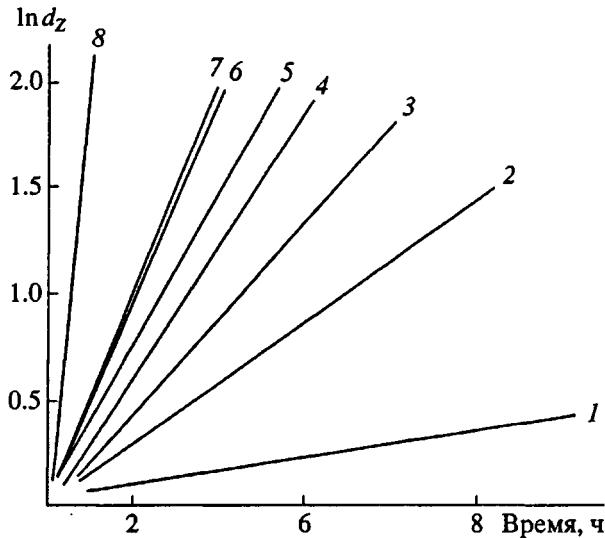


Рис. 2. Зависимость степени термоизомеризации (293 К) азометинов от времени. 1 – пленка с азометином I под покровным слоем, $l = 1.2 \text{ мкм}$; 2, 5, 7 – пленка на подложке с азометином II, $l = 3.0 (2); 2.3 (5) \text{ и } 0.75 \text{ мкм} (7)$; 3, 4, 6 – пленка на подложке с азометином I, $l = 3.7 (3); 2.8 (4) \text{ и } 0.8 \text{ мкм} (6)$; 8 – пленка без подложки с азометином I, $l = 0.9 \text{ мкм}$.

Предположение о диффузионной природе наблюдавшегося масштабного эффекта (изменения скорости превращения с толщиной, возникающие при качественном анализе экспериментальных результатов) подтверждается линейным видом зависимости $k(l^{-2})$ для пленок на подложке (рис. 3, кривая 1) и сравнением с аналогичной

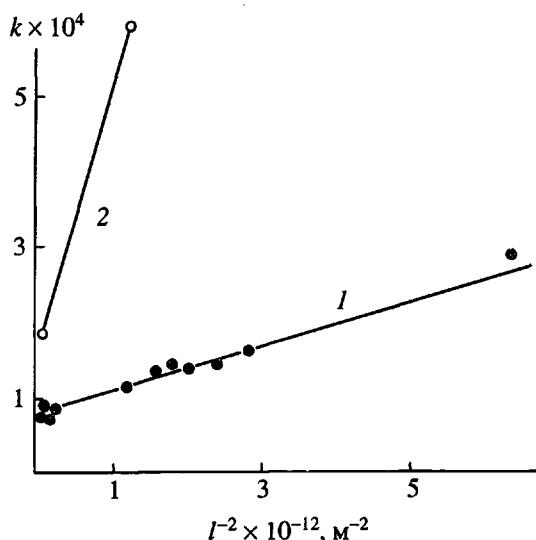


Рис. 3. Зависимость констант скоростей $Z \rightarrow E$ -изомеризации азометинов I и II в ПММА (293 К) от l^{-2} . 1 – пленки на подложке, 2 – пленки без подложки.

зависимостью для свободных пленок (кривая 2). Наблюдаемое поведение констант скорости процесса допускает интерпретацию, основанную на диффузионной релаксации структуры материала, возникшей в процессе фотоизомеризации, если предположить, что степень $Z \rightarrow E$ -превращения пропорциональна степени релаксации свободного объема. Это находит феноменологическое подтверждение в обнаруживаемой крайне низкой скорости процесса в пленках, диффузионная релаксация которых затруднена покровным слоем (рис. 2, кривая 1), и, как будет показано ниже, в линейном характере зависимости $k(l^{-2})$.

Если число актов $Z \rightarrow E$ -термоизомеризации определяется количеством поступившего в слой свободного объема, то $\alpha_Z = 1 - Q_t/Q_\infty$, где Q_t и Q_∞ – количества свободного объема, поступившего в слой к моменту t и в течение всего времени релаксации соответственно. Временная зависимость количества диффузанта, поступившего в слой, описывается функцией, представляющей бесконечную сумму экспоненциальных членов с сильно различающимися показателями. Поэтому с некоторого момента эта зависимость может считаться моноэкспоненциальной [6]

$$\alpha_Z = 1 - \frac{Q_t}{Q_\infty} \sim e^{-Bt/l^2}, \quad t > t_0. \quad (1)$$

При этом $B = \pi^2 D / 4$ для пленок на подложке и $B = \pi^2 D$ – для пленок, отделенных от подложки, где D – коэффициент диффузии свободного объема.

Согласно формуле (1) $k = \pi^2 D / 4l^2$ в первом случае и $k = \pi^2 D / l^2$ во втором. Это объясняет форму экспериментальных кинетических кривых и

предполагает линейную зависимость константы скорости процесса от l^{-2} , а также ее четырехкратное увеличение при удалении подложки. Экспериментально наблюдался трех-пятикратный рост константы при удалении подложки (рис. 3, кривая 2). По данным рис. 3 коэффициент диффузии $D = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, что на 3 порядка ниже, чем при релаксации свежеприготовленных эпоксидных полимерных слоев [2], однако хорошо соответствует времени темнового усиления голограммических дифракционных решеток, которое наблюдалось в подобных материалах [7] и интерпретировалось как результат диффузии свободного объема [8].

Оценку коэффициента диффузии можно провести, используя соотношение $4\pi^2 D t / \Lambda^2 \sim 1$ и данные работы [7]: время усиления голограмм $t \approx 7 \times 10^2 \text{ с}$, пространственный период голограммических решеток $\Lambda = 0.4 - 0.8 \text{ мкм}$, в результате $D \sim (0.6 - 2.4) \times 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$. Хорошее совпадение параметров диффузионного процесса, измеренных в столь различных условиях, служит важным доводом в пользу предлагаемой модели масштабного эффекта. Низкое значение D может быть следствием малых концентраций свободного объема и относительно больших, превышающих средний, размеров эффективных кластеров, способных вызвать термоизомеризацию.

Таким образом, экспериментально обнаружена сильная зависимость скорости $Z \rightarrow E$ -изомеризации азометиновых соединений в тонких полимерных пленках от толщины образцов и условий на их границах. Предложена феноменологическая модель, учитывающая основные черты явления и базирующуюся на предположении о том, что процесс термоизомеризации фотохромного полимерного материала в тонких пленках определяется релаксацией объема по диффузионному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 371.
- Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
- Rosenberg B.A., Irzhak V.I., Bogdanova L.M. // Prog. in Colloid and Polymer Science. 1989. V. 80. № 1. P. 187.
- Victor J.A., Torkelson J.M. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2241.
- Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 472.
- Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев.: Наукова думка, 1981. С. 85.
- Могильный В.В., Сидоренко М.М., Станкевич А.И. // Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 1. 1991. № 2. С. 21.
- Грицай Ю.В., Могильный В.В. // Тез. докл. II междунар. симпоз. "Физические принципы и методы оптической обработки информации". Гродно, 1993. С. 18.

The Effect of the Diffusion of Free Volume on Thermal Isomerization of Azomethines in Vitreous Polymer Films

V. V. Mogil'nyi and A. M. Lazareva

Belarus' State University, pr. F. Skoriny 4, Minsk, 220050 Belarus'

Abstract – Thermal $Z \rightarrow E$ isomerization of azomethine derivatives of anthracene in thin films of poly(methyl methacrylate) is studied. It was discovered that the rate of the process can experience hundred-fold changes caused by the changes in film thickness and boundary conditions at the film surfaces (presence or absence of cover and substrate). An interpretation of the phenomenon is proposed, which is based on the assumption that in the course of $E \rightarrow Z$ photoinduced isomerization, the material becomes nonequilibrium one, and this nonequilibrium relaxes by diffusion, which governs the rate of $Z \rightarrow E$ transition. The diffusion constant of free volume ($1.3 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) determined in these experiments well agrees with the data of holographic measurements.