

УДК 541.64.532.72.547.677.6

ДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ФЕНАНТРЕНХИНОНА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ (ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ)

© 1996 г. А. В. Вениаминов, Ю. Н. Седунов

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия, 12

Поступила в редакцию 03.10.94 г.

Измерены коэффициенты диффузии молекул фенантренхинона в ПММА в температурном диапазоне, охватывающем стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекущее состояния полимера. Метод измерения основан на отслеживании меняющихся характеристик фотоиндированных в толще исследуемого образца голограммических решеток. Для температур ниже 140°C данные получены из динамики дифракционной эффективности решеток, а для более высоких температур – из изменения ширины контура угловой селективности голограммы. Коэффициенты диффузии лежат в интервале 10^{-21} - 10^{-11} м²/с. Их температурная зависимость имеет изломы, соответствующие переходам полимера из одного состояния в другое; по ней рассчитаны энергии активации и параметры уравнения Вильямса–Ланделла–Ферри.

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие на светочувствительную систему интерференционным световым полем приводит к возникновению в результате фотохимических или фотофизических процессов периодического пространственного распределения компонент системы, отвечающего распределению интенсивности света. На такой периодической структуре (голограмме) свет дифрагирует как на дифракционной решетке, при этом эффективность дифракции определяется амплитудой пространственной модуляции оптических характеристик (главным образом, а в нашем случае исключительно, показателя преломления) [1]. Эта амплитуда меняется как при записи решетки, так и в постэкспозиционный период в результате химических реакций и транспортных процессов (диффузия, теплоперенос).

Наблюдение изменения дифракционной эффективности решетки, фотоиндированной в исследуемом материале, позволяет изучать процессы, приводящие к изменению решетки [2]. Выравнивание концентраций компонентов системы за счет их диффузионного перемешивания влечет за собой изменение амплитуды модуляции показателя преломления n_1 . Это изменение является тем более быстрым, чем меньше пространственный период голограммической решетки Λ , определяемый углом схождения интерферирующих пучков при записи 2θ и составляющий 0.2 - 20 мкм

$$n_1 = n_1^0 \exp(-4\pi^2 D t / \Lambda^2) \quad (1)$$

$$\Lambda = \lambda / (2 \sin \theta), \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии, t – время, λ – длина волны. Столь малый характерный размер

системы позволяет регистрировать чрезвычайно медленные диффузионные процессы, характеризуемые средним квадратичным смещением $\sqrt{2D}t$ порядка $\Lambda/10$ за время измерения, которое может быть от секунд до месяцев. С помощью голограммической методики была изучена диффузия молекул красителей в полимерах при температурах в области температуры стеклования T_g ($D = 10^{-13}$ - 10^{-18} м²/с) [3 - 7] и ниже, от температуры стеклования до комнатной ($D = 10^{-18}$ - 10^{-23} м²/с) [8 - 10]. В каждом отдельном случае измерениями охвачен диапазон температур не более нескольких десятков градусов. Медленная диффузия относительно больших молекул, объем которых близок к объему кинетического элемента полимера, продемонстрировала свойства, существенно отличные от известных свойств диффузии малых молекул (например, газов).

Цель настоящей работы – проведение голограммических измерений коэффициента диффузии органической молекулы в полимере в широком температурном диапазоне, охватывающем три состояния полимера – стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекущее. Желание провести измерения на одних и тех же исследуемых образцах как очень малых (10^{-21} м²/с), так и относительно больших (10^{-11} м²/с) коэффициентов диффузии заставила нас наряду с кратко описанной выше голограммической релаксационной методикой [10] разработать и использовать новую методику. Она также является голограммической и основана на наблюдении динамики угловой зависимости дифракционной эффективности, связанной с толщиной решетки [1].

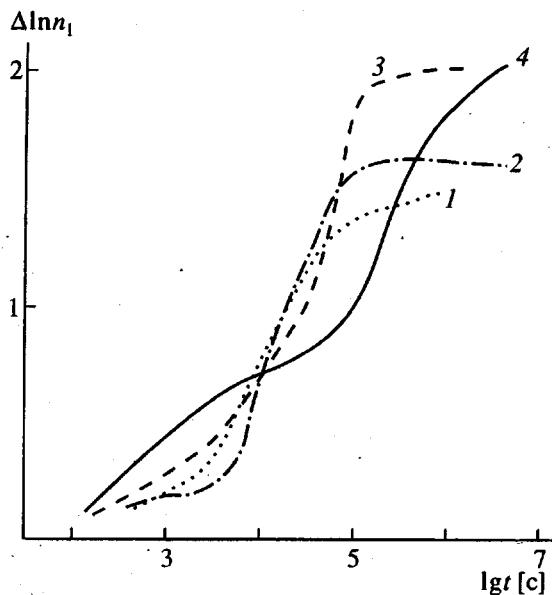


Рис. 1. Кинетика амплитуды модуляции показателя преломления решеток с пространственными периодами 0.2 (1), 0.35 (2), 0.7 (3) и 3 мкм (4) при 50°C.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве такового нами избрана система ПММА + фенантренхинон (ФХ). Подобно камфорохинону, диффузия которого изучалась в работе [6], и другим родственным соединениям, ФХ под действием облучения светом с длиной волны, соответствующей его длинноволновой полосе поглощения (максимум 405 нм) способен восстанавливаться, отщепляя атом водорода от молекулы растворителя (полимера) и образуя семихиноновый радикал [11]. В дальнейшем радикал может присоединиться к макромолекуле [12], что приведет к значительному изменению показателя преломления системы и позволит получить эффективные голограммы [9].

Образцы готовили в виде пленок толщиной 100 или 200 мкм путем испарения растворителя из раствора ПММА и ФХ в ДХ. Для придания образцам необходимой в голограммических экспериментах жесткости, пленки запрессовывали между обкладками из ПММА толщиной 4 мм, полученными блочной полимеризацией (методика близка к описанной в работе [8]); для приготовления растворов использовали такие же блоки ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для измерения коэффициента диффузии молекул ФХ при относительно низких температурах (менее 140°C) применяли голограммический релаксационный метод. Исследуемый образец помешали в область пересечения двух плоских когерентных световых пучков, полученных делением

по амплитуде центральной части расширенного пучка аргонового лазера (длина волны 514 нм, что соответствует длинноволновому краю поглощения ФХ). Запись голограммической решетки в исследуемом образце производили после выдерживания его на установке в течение 30 мин для механической и термической релаксации; оптическая схема защищена от вибраций и воздушных потоков. Немедленно после экспонирования начинали регистрацию кинетики дифракционной эффективности. Для этого образец устанавливали в параллельном пучке гелий-неонового лазера (633 нм) на врачающийся столик, который снабжен приводом от шагового двигателя и служит для нахождения угла освещения решетки, соответствующего максимальной эффективности дифракции (угол Брэгга), а также для снятия угловой зависимости эффективности. Прошедший через голограммическую решетку в толще образца свет попадал на фотодиод, фототок которого измеряли с помощью цифрового микроамперметра. Дифракционную эффективность решетки определяли как $\eta = 1 - I_{\min}/I_{\max}$, где I_{\min} и I_{\max} – соответственно минимальный (при соблюдении условия Брэгга) и максимальный (при отсутствии дифракции) фототок. Поскольку восстанавливающий свет не поглощается ФХ, дифракция обусловлена фотоиндуцированными изменениями показателя преломления (фазовая решетка).

Полученные в эксперименте кинетические кривые дифракционной эффективности, соответствующие различным пространственным периодам решеток, показаны на рис. 1. Наблюдавшаяся в эксперименте дифракция света обусловлена его взаимодействием по меньшей мере с двумя противофазными распределениями: распределением исходного вещества (ФХ) и распределением фотопродуктов (возбужденного ФХ, радикалов, фенантреновых структур в боковых цепях макромолекул.) Кинетические кривые разделяются на несколько последовательных участков, поскольку стадии процесса идут с существенно различными скоростями [10].

1. Изменение рефракции, связанное с присоединением к полимерным цепям фотоиндуцированных семихиноновых радикалов. Диффузионное усреднение их концентрации приводит к тому, что на этом этапе решетки испытывают тем большее (и более быстрое) изменение эффективности, чем больше их период. Длительность стадии естественно близка к времени жизни радикалов.

2. Падение модуляции концентрации молекул ФХ, не претерпевших фотопревращения, вследствие их диффузионного перемешивания. Распределение фотопродукта, химически связанныго с макромолекулами и в силу этого практически неподвижного, по крайней мере в масштабах, сравнимых с периодом решетки Λ , неизменно.

Таблица 1. Результаты измерений коэффициента диффузии ФХ при 20 - 125°C по скорости релаксации голограммических решеток

Температура T , °C	Пространственный период λ , мкм	Время измерения t , с	Константа скорости k , с ⁻¹	Коэффициент диффузии D , м ² /с
20	0.2 - 3	3×10^7	$5 \times 10^{-9} - 9 \times 10^{-7}$	10^{-21}
50	0.2 - 3	2×10^6	$6 \times 10^{-7} - 10^{-4}$	1.1×10^{-19}
75	0.35 - 3	10^6	$4 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-4}$	8×10^{-19}
95	0.7	7×10^3	2.2×10^{-4}	2.4×10^{-18}
110	0.7 - 3	10^4	$1.5 \times 10^{-4} - 3.5 \times 10^{-3}$	4×10^{-17}
125	6.3	3×10^3	3.2×10^{-4}	3.2×10^{-18}

Процесс идет до полного выравнивания концентрации ФХ тем быстрее, чем меньше Λ . Сопоставление кинетических кривых, соответствующих различным пространственным периодам, показывает, что изменение эффективности обусловлено исключительно диффузией ФХ (константа скорости обратно пропорциональна Λ^2). Именно на этой стадии происходит измерение D – коэффициента диффузии ФХ:

$$D = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2 \frac{\partial \ln(n_1(\infty) - n_1(t))}{\partial t}},$$

где $n_1(t)$ – текущая амплитуда модуляции показателя преломления, $n_1(\infty)$ – она же по достижении стабильного значения.

3. Практическое отсутствие изменений распределения концентраций. Объемная дифракционная решетка обусловлена стабильной пространственной модуляцией концентрации фenantреновых структур, присоединенных к макромолекулам.

Измерение D по динамике эффективности решетки при 20°C проводилось при пространственных периодах от 0.2 до 3 мкм и потребовало длительных наблюдений кинетики – от двух недель до года. Увеличение скорости диффузии с ростом температуры дало возможность сократить длительность эксперимента до нескольких дней, часов и даже минут, но при температурах 100°C и выше потребовало записи решеток с большим пространственным периодом – до 20 мкм (результаты измерений приведены в табл. 1). Для измерения D при высоких температурах мы наблюдали не за самой дифракционной эффективностью, изменение которой зависит от пространственного периода решетки (микронных размеров), а за ее угловой зависимостью, связанной с иным характерным размером системы, а именно толщиной решетки, которая для наших образцов имеет порядок 0.1 - 1 мм.

При нагревании образца, представляющего собой исходно слой ПММА толщиной l с молеку-

лами ФХ, сжатый между двумя обкладками из того же полимера (толщиной гораздо более l), молекулы ФХ диффундируют в обкладки. Динамика их пространственного распределения по толщине описывается решением одномерного уравнения диффузии Фика при П-образном начальном условии $C = C_0$ при $-l/2 < x < l/2$, $C = 0$ при прочих x , приведенным в работе [13]

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{l-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{l+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (3)$$

Расширяющиеся по мере протекания диффузии распределения молекул ФХ, рассчитанные по формуле (3), показаны на рис. 2а. В случае слабой решетки (с эффективностью не более 30%) угловая зависимость эффективности $f(\theta)$ описывается квадратом фурье-преобразования пространственного распределения силы решетки (или концентрации) [14]

$$f(\theta) = \frac{\left| \int_{-\infty}^{\infty} C(x) \exp(i\theta x) dx \right|^2}{\left| \int_{-\infty}^{\infty} C(x) dx \right|^2} \quad (4)$$

Как показывает расчет, угловая зависимость эффективности решетки, записанной на материале с распределением, измененным вследствие диффузии, отлична от характерной для материала с исходным П-образным распределением (рис. 2б). При этом существует однозначное соответствие между величиной $Q = Dt/l^2$ и угловой зависимостью эффективности $f(\theta)$, характеризуемой, например, полушириной контура ω . Знание функции $\omega(Q)/\omega_0$ (рис. 3), где ω_0 относится к исходному распределению, позволяет при известных исходной толщине светочувствительного слоя l и времени t диффузии молекул ФХ из него в обкладки, экспериментально измеренному значению ω поставить вполне определенный коэффициент диффузии D .

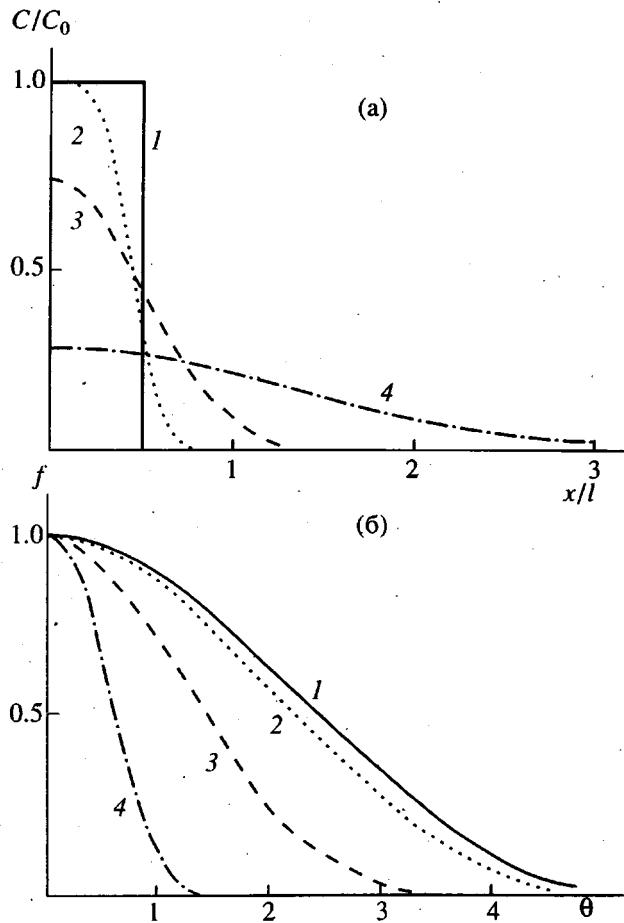


Рис. 2. Расчетные распределения центров чувствительности (молекул ФХ) на различных этапах диффузионного процесса (а) и соответствующие угловые зависимости эффективности (б); $Dt/l^2 = 0$ (1), 0.01 (2), 0.1 (3) и 1 (4).

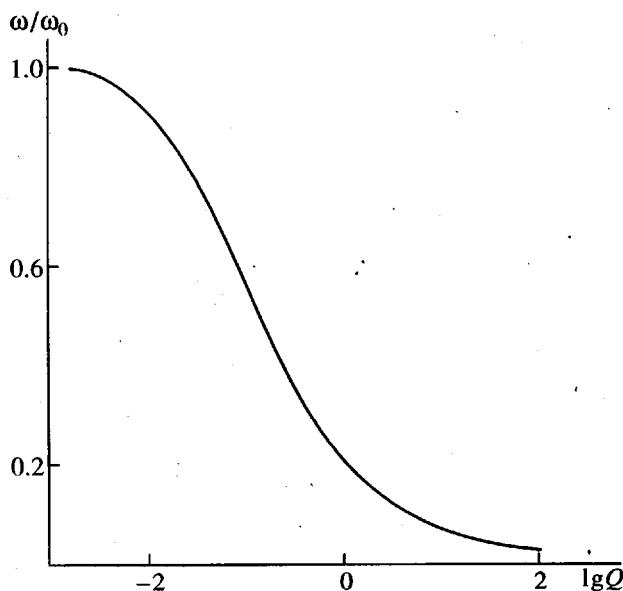


Рис. 3. Изменение полуширины угловой зависимости эффективности решетки за счет диффузии.

Расчетная кривая рис. 3 пригодна для определения D в диапазоне Q от 0.03 до 1, где ω наиболее сильно зависит от Q . При малых Q (начало диффузионного процесса) диффузия не вызывает заметного изменения ω ; к тому же на этом этапе изза неустановившейся температуры велика неопределенность значений температуры T и времени t .

С развитием диффузии из слоя (увеличением Q) его исходная толщина становится малой по сравнению с текущей шириной распределения концентрации. Это распределение все более приближается к гауссовому, описывающему процесс переноса из точечного источника (или бесконечно тонкого слоя): $C(x) = C_0 \exp(-x^2/4Dt)$. Последнему соответствует гауссова же угловая зависимость эффективности

$$f(\theta) = \exp\left(\frac{-4\pi^2\theta^2Dt}{\Lambda^2}\right)$$

с полушириной $\omega = \sqrt{\ln 2/Dt}$, не зависящей от начальной толщины слоя l . При этом реально диффузионное распределение совпадает с гауссовым с точностью до 1% уже при $Q = 0.1$, т.е. при расширении распределения $C(x)$ (сужении контура $f(\theta)$) всего в 5 раз по сравнению с исходным. Соответственно при достаточно больших временах коэффициент диффузии находится не из расчетной зависимости $\omega(Q)$, а по простой формуле

$$D = \frac{\ln 2}{\omega^2 t} \quad (5)$$

Таблица 2 содержит экспериментальные данные по диффузии ФХ, полученные из измерения полуширины контура угловой зависимости эффективности дифракции. Для обработки всех результатов, кроме результатов измерения при 270°C, применима расчетная зависимость $\omega(Q)$. Из таблицы видно, что сужение контура $f(\theta)$ в 3 раза дает совпадение в пределах экспериментальной точности значений, полученных по зависимости $\omega(Q)$ и по формуле (4). При сужении контура в 5 раз (измерение при 270°C) или более имеет смысл лишь вычисление по формуле (4), использование зависимости рис. 3 даст большую погрешность.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученная температурная зависимость коэффициента диффузии ФХ в ПММА показана в аррениусовых координатах на рис. 4. Данные двух различных голографических методик хорошо сшиваются друг с другом в области 125 - 140°C, образуя единую картину для весьма широкого температурного диапазона. На кривой отчетливо видны три линейных участка и изломы между ними

Таблица 2. Результаты измерения коэффициента диффузии ФХ при 140 - 270 °C по ширине контура селективности голограммических решеток

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Время $t, \text{с}$	Исходная толщина слоя $l, \mu\text{мкм}$	Относительная ширина контура ω/ω_0	Коэффициент диффузии $D, \text{м}^2/\text{с}$	
				из зависимости $\omega(Q)$	по формуле (4)
140	1120000	230	0.78	1.5×10^{-17}	1.9×10^{-15}
170	33800	100	0.42	6.2×10^{-14}	6.9×10^{-14}
185	3600	200	0.51	1.4×10^{-12}	1.7×10^{-12}
	7200		0.42	1.2×10^{-12}	1.3×10^{-12}
	12900		0.33	1.15×10^{-12}	1.1×10^{-12}
	20500		0.30	8.8×10^{-13}	8.8×10^{-13}
200	27000	900	0.73	1.5×10^{-12}	2.5×10^{-12}
220	6200	200	0.28	3.4×10^{-12}	3.5×10^{-12}
270	5400	150	0.11	1.6×10^{-11}	1.25×10^{-11}

ми. Представляется разумным считать, что границы участков ($T_1 = 100 \pm 2^\circ\text{C}$ и $T_2 = 191 \pm 2^\circ\text{C}$) соответствуют температурным границам между стеклообразным, высокоэластическим и вязкотекучим состояниями полимера T_α и T_η . Согласно нашим данным по механической релаксации, $T_g = 100^\circ\text{C}$, по данным работы [15] $T_g = 105^\circ\text{C}$.

Исходя из того, что в стеклообразном и вязкотекучем состояниях температурные зависимости скоростей описываются уравнением Аррениуса, а в высокоэластическом – уравнением Вильямса–Ланделла–Ферри [16], были рассчитаны соответствующие параметры – энергии активации диффузии E_D , доля свободного объема при температуре стеклования f_g и коэффициент его термического расширения $\Delta\alpha$. В стеклообразном состоянии

$$E_D = 94 \pm 9 \text{ кДж/моль, в вязкотекучем } - 63 \pm 5 \text{ кДж/моль; } f_g = 0.025 \pm 0.008 \text{ и } \Delta\alpha = 8 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}.$$

Диффузия молекул ФХ в полимере обнаруживает явную связь с основными релаксационными процессами: энергии активации диффузии в стеклообразном и вязкотекучем состояниях совпадают с энергиями активации β -релаксации и вязкого течения E_β и E_η , свободный объем f_g – с полученным из макроскопических измерений. По данным диэлектрической и механической релаксации [17, 18] $E_\beta = 90 \text{ кДж/моль, } E_\eta = 70 \text{ кДж/моль, } f_g = 0.025$. Величина f_g , определенная по изомеризации хромофоров [15], составляет 0.03, а найденная по диффузии газов [19] – 0.044.

Значения же $\Delta\alpha$ из различных источников сильно отличаются друг от друга. Так, согласно работе [18], $\Delta\alpha = 4.8 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, а по данным работы [15], $\Delta\alpha = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

Диффундирующие в полимере молекулы ФХ (их объем 0.18 нм³) могут в широком интервале температур служить зондами для исследования процессов с участием микрополосостей, близких по объему к кинетическому элементу стеклообразного ПММА (0.12 нм³ [20]).

Авторы признательны О.В. Бандюк за изготовление образцов ПММА методом блочной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голограммия. М.: Мир, 1973.
2. Eichler H.J., Gunter P., Pohl D.W. Laser-Induced Dynamic Gratings. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer, 1986.
3. Coutandin J., Ehlich D., Sillescu H., Wang C.H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. P. 587.
4. Ehlich D., Sillescu H. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1600.

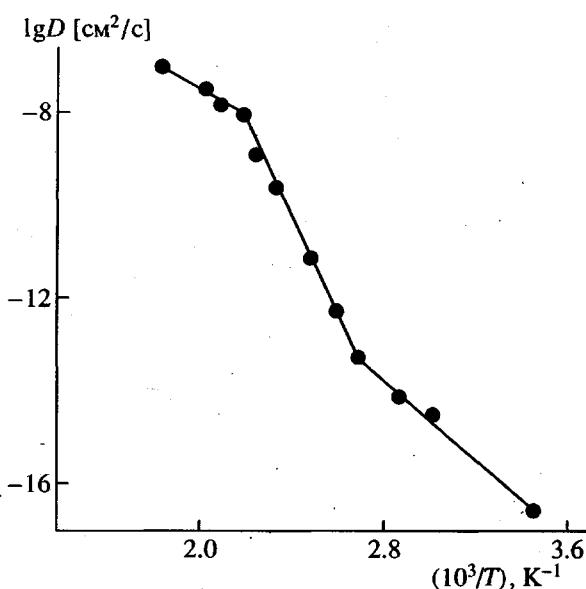


Рис. 4. Экспериментальная зависимость коэффициента диффузии ФХ от температуры.

5. Lohfink M., Sillescu H. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1993. V. 91. P. 31.
6. Zhang J., Wang C.H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 11. P. 2296.
7. Wang C.H., Xia J.L. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 190.
8. Лашков Г.И., Вениаминов А.В., Ратнер О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 435.
9. Вениаминов А.В., Казанникова А.В., Бурункова Ю.З. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 68.
10. Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 70. № 4. С. 864.
11. Carapelucci P.A., Wolf H.P., Weiss K. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 17. P. 4635.
12. Шелехов Н.С., Бандюк О.В., Попов А.П., Ребезов А.О. // Оптическая голограмма с записью в трехмерных средах. Л.: Наука, 1986. С. 74.
13. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. С. 51.
14. Якимович А.П. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 6. С. 1066.
15. Шутилин Ю.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 120.
16. Берштейн В.А., Егоров В.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
17. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 261.
18. Eisenbach C.D. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. B. 84. S. 680.
19. Vrentas J.S., Duda J.L., Hou A.-C. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. № 7. P. 2581.
20. Коварский А.Л., Мансимов С.А., Бучаченко А.Л. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1142.

Diffusion of Phenanthrenequinone in Poly(methyl methacrylate): Holographic Measurements

A. V. Veniaminov and Yu. N. Sedunov

Vavilov State Optical Institute
Birzhevaya liniya 12, St. Petersburg, 199034 Russia

Abstract – The diffusion coefficient of phenanthrenequinone in PMMA was measured in the temperature range extending over glassy, rubberlike, and fluid viscous states of the polymer. The measurement method was based on recording the time changes in the optical characteristics of holographic gratings photoinduced in the bulk of a sample under investigation. For temperatures below 140°C, the data were extracted from the dynamics of diffraction efficiency of the gratings, whereas for higher temperatures, the data were obtained from diffusion-induced changes of angular selectivity contour. The diffusion coefficient varied from 10^{-21} to $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Its temperature dependence showed inflections corresponding to the polymer transitions from one state to another. The apparent activation energies and parameters of the Williams–Landel–Ferry equation were also calculated.