

УДК 541(515+64):539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И ЭВОЛЮЦИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2002 г. А. В. Куценова*, П. П. Левин**, В. Б. Иванов*

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.
Принята в печать 22.11.2001 г.

Показано, что в стеклообразных полимерах определяющую роль в гибели короткоживущих радикальных пар, полученных фотовосстановлением ароматических кетонов фенолами, играет молекуллярная, а не спиновая динамика. Этим обусловлены основные отличия кинетики процесса в полимерах по сравнению с мицеллярными и вязкими растворами, заключающиеся в кинетической неэквивалентности пар, отсутствии влияния внутреннего тяжелого атома и магнитно-спиновых эффектов и наличии линейной корреляции между средней константой скорости гибели радикальных пар и частотой вращения спинового зонда.

Изучение процессов образования, превращения и гибели короткоживущих радикальных пар является одной из фундаментальных задач химической физики полимеров. Реакции с участием радикальных пар играют ключевую роль в процессах деструкции, окисления и модификации полимерных материалов. Сложность исследования этих процессов связана с наличием ряда особенностей кинетики и механизма реакций радикальных пар, а также принципиальных проблем, ограничивающих экспериментальные возможности анализа радикальных пар в твердых полимерах.

Одним из немногих прямых методов детектирования и исследования радикальных пар является метод лазерного импульсного фотолиза, успешно использованный для анализа кинетики гибели фотохимически генерированных радикальных пар в стеклообразных полимерах [1, 2].

Время полупревращения радикальных пар в твердых полимерах (ПММА, ПВХ) такое же, как в мицеллах обычных ПАВ и составляет величину порядка нескольких микросекунд. В последних гибель радикальных пар контролируется интеркомбинационной конверсией и выходом радикалов в объем, в то время как реакция в синглетном

состоянии пары – достаточно быстрый процесс [3] и поэтому наблюдаются эффекты влияния магнитного поля и тяжелого атома на константу скорости гибели пары. Подобные эффекты имеют место также в гомогенных вязких жидкостях [4] и в некоторых жидких полимерах [5]. В отличие от перечисленных выше сред, наложение внешнего магнитного поля 0.3 Тл не оказывает влияния на кинетику гибели радикальных пар в ПВХ в пределах 5% [1]. Отсутствие влияния магнитного поля наблюдается также в средах с ограниченной молекулярной подвижностью, например в полости β -циклодекстрина [6] и для радикальных пар, адсорбированных на поверхности микроцеллюлозы [7].

В настоящей работе с целью выяснения роли спиновой и молекуллярной динамики как факторов, определяющих процесс эволюции радикальных пар в полимерном стекле, проведено изучение влияния внутреннего тяжелого атома на кинетические закономерности превращения радикальных пар.

В качестве объектов исследования были выбраны триплетные радикальные пары, образующиеся при фотовосстановлении бензофенона и *n*-бромбензофенона 2,4,6-триметилфенолом в ПВХ. Такие радикальные пары, состоящие из кетильного

E-mail: polyphoto@chph.ras.ru (Куценова Алла Владимировна).

и феноксильного радикалов, достаточно хорошо идентифицируются по поглощению входящих в них радикалов. Кинетические закономерности процесса достаточно подробно изучены в различных молекулярно-организованных средах [1–7].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Промышленный ПВХ марки М.64 очищали двукратным переосаждением из дихлорэтана в этанол. Бензофенон квалификации х.ч. очищали двукратной перекристаллизацией из этанола, *n*-бромбензофенон – последовательной хроматографией на колонке из окиси алюминия и активированного угля с использованием в качестве элюента эфира и последующей перекристаллизацией из смеси этанола и воды (1 : 1). Тrimетилфенол производства компании "FLUKA" (Германия) и дихлорэтан использовали без дополнительной очистки. Добавки (бензофеноны – 6 мас. %, trimетилфенол – 15 мас. %) вводили в раствор полимера. Пленки ПВХ толщиной 20–50 мкм получали медленным испарением растворителя из нанесенных на стеклянную подложку растворов полимера. Контрольные измерения методом ДСК показали, что температура стеклования в присутствии добавок снижается на ~30°C, однако никаких дополнительных максимумов на термограмме не наблюдается.

Фотовозбуждение осуществляли излучением азотного лазера ($\lambda = 337$ нм), а регистрацию – с помощью кинетического спектрофотометра (время разрешения ~7 нс) с системой накопления сигнала. Кинетические кривые представляют собой совокупность 1024 точек, регистрируемых с шагом от 2 нс до 1 мкм и усредненных по 16–128 вспышкам. В основном для регистрации кинетики гибели радикальных пар использовали поглощение образующегося из trimетилфенола феноксильного радикала (FO^{\cdot}), $\lambda_{\text{макс}} = 390$ нм; на этой длине волны поглощением триплетов бензофенона практически можно пренебречь. Превращение кетильных радикалов характеризуется близкими скоростями.

Оценку параметров и их погрешностей проводили на персональном компьютере с использованием моделей линейной регрессии, что позволяло определять эти величины математически строго и корректно [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выяснения роли спиновой динамики проведено сравнение кинетических закономерностей гибели радикальных пар, образованных при переносе протона от 2,4,6-trиметилфенола к фо-

тохимически генерированному триплетному состоянию бензофенона или *n*-бромбензофенона в ПВХ при комнатной температуре.

Образующаяся при фотовосстановлении радикальная пара сохраняет спиновое состояние предшественника (молекулы бензофенона в триплетном состоянии). Для триплетных радикальных пар непосредственное взаимодействие с образованием продуктов в основном синглетном состоянии запрещено по спину. В мицеллах, например, введение в реагенты внутреннего тяжелого атома приводит к ускорению гибели радикальной пары, что свидетельствует об участии *T-S*-конверсии в контактных радикальных парах в качестве одной из лимитирующих стадий процесса [3].

Ранее при изучении процесса фотовосстановления бензофенона в стеклообразных полимерах в стационарных и импульсных условиях было показано, что выход радикалов в объем составляет лишь 2–5 % [1, 9], т.е. основной канал гибели радикальных пар – геминальная реакция. Кинетика превращения радикальных пар не описывается экспоненциальным законом, хотя характеристическое время реакции (период полупревращения) не зависит от начальной концентрации радикальных пар, варьируемой за счет изменения энергии возбуждающей вспышки. Этот факт свидетельствует о гибели радикальных пар по мономолекулярному механизму, несмотря на то, что кинетика процесса не подчиняется уравнению реакции первого порядка. При практическом отсутствии трансляционной подвижности за время жизни пары последняя является как бы зондом локальной организации среды, соответственно кинетические макроскопические закономерности реакции гибели радикальной пары отражают особенности локальной организации среды.

Ранее мы предположили [2], что неэкспоненциальный характер гибели радикальной пары в полимерном стекле связан с наличием распределения по константам скорости реакции, индуцированного зависимостью константы от свойств локального микроокружения, и использовали для описания процесса модель "полихронной кинетики" [10]. Подробно методика обработки экспериментальных данных изложена в работе [2]. Отметим лишь, что для описания кинетики процесса и определения параметров, характеризующих функцию распределения, использована экстраполирующую функция, предложенная для изотермических условий [11]. С учетом зависимости параметров от температуры эта функция имеет вид

$$C^*(T, t) = C(T, t)/C(T, 0) = [1 + n(T)W(T)]^{-1/n(T)}, \quad (1)$$

где относительная начальная скорость процесса, равная средней по исходному распределению константе скорости

$$W(T) = \frac{\partial C^*(T, t)}{\partial T} \Big|_{t=0} = \int_k k f(k) dk = k_{cp}$$

$C(T, t)$ и $C(T, 0)$ – концентрации пар в момент времени t и $t = 0$ при температуре T ; $C^*(T, t)$ – нормированная концентрация радикальных пар в момент времени t ; n – параметр, связывающий величину уменьшения относительной скорости и степень превращения в ходе химической реакции, и поэтому в определенной степени характеризующий ширину распределения. В работе [2] показано, что ширина распределения не зависит от температуры в исследованном диапазоне 0–60°C, причем

$$n = \text{const} = 2 \quad (2)$$

Другими словами, наблюдаемая кинетическая неэквивалентность радикальных пар связана с наличием распределения по предэкспоненциальнym множителям.

Для оценки параметра W на основе экспериментальных данных с учетом уравнения (1) и соотношения (2) проведена обработка следующей модели линейной регрессии:

$$\frac{1}{[C^*(T, t)]} = 1 + 2Wt \quad (3)$$

Результаты, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что параметр W , и соответственно k_{cp} , в пределах ошибки эксперимента не зависят от введения тяжелого атома. Этот факт указывает на то, что спиновая динамика не играет определяющей роли в реакции гибели радикальных пар в полимерном стекле, т.е. триплет-синглетные переходы осуществляются достаточно быстро по сравнению с химической реакцией.

С другой стороны, энергия активации гибели радикальных пар в ПВХ составляет величину порядка 10 кДж/моль [2]. Подобные значения характерны для вращения низкомолекулярных радикалов, в частности спиновых зондов, в стеклообразных полимерах [11]. Если реакция гибели радикальной пары лимитируется молекулярной переориентацией, обеспечивающей реализацию выгодного для реакции взаиморасположения реагентов, тогда динамику радикальных пар можно характеризовать вращательной динамикой спинового зонда.

Как видно на рис. 2, в ПВХ в температурном диапазоне 0–60°C наблюдается линейная корреляция между реакционной способностью радикальной пары k_{cp} и частотой вращения ν_{bp} спиново-

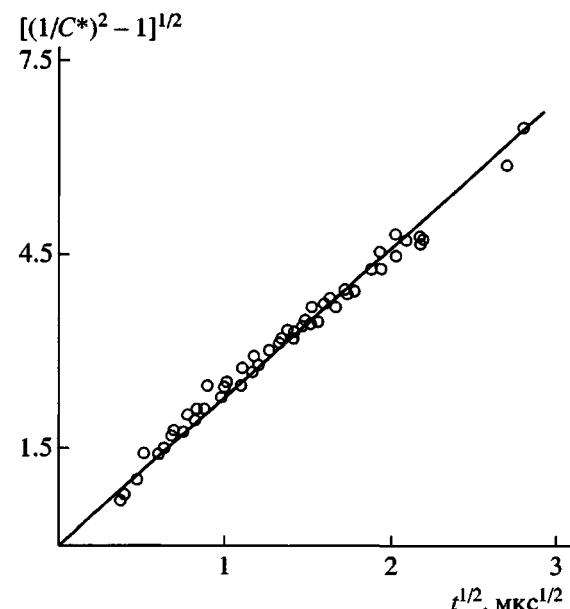


Рис. 1. Анаморфоза кинетической кривой гибели радикальных пар, полученных при фотовосстановлении *n*-бромбензофенона 2,4,6- trimетилфенолом в ПВХ при 20°C. Прямая – аналогичная зависимость для незамещенного бензофенона (см. уравнения (1) и (3)). Массив экспериментальных данных >100 точек. Значение по оси ординат, равное 6, соответствует 84% превращения.

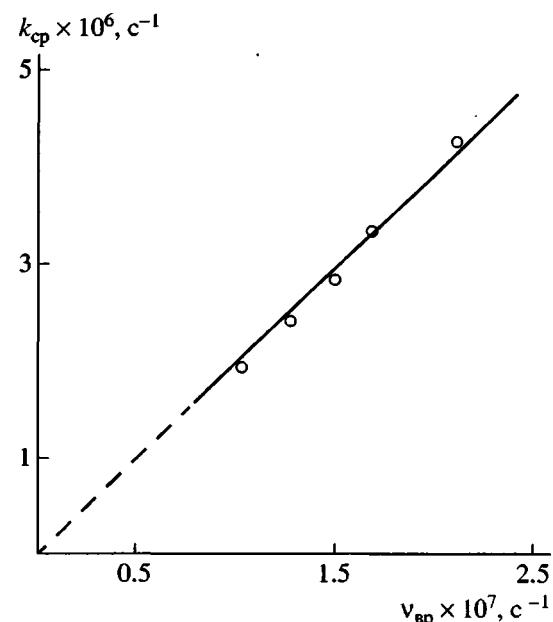


Рис. 2. Корреляция между средней константой скорости k_{cp} превращения радикальных пар, полученных при фотовосстановлении бензофенона 2,4,6- trimетилфенолом, и частотой вращения ν_{bp} спинового зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксила (значения ν_{bp} – по данным [12]). Температурный диапазон 0–60°C.

вого зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксила, т.е.

$$k_{\text{cp}} = f v_{\text{bp}}, \quad (4)$$

причем $f = 0.2$. Отличие f от единицы может быть обусловлено как стерическими затруднениями, так и тем обстоятельством, что в используемых нами для сравнения литературных данных [12] значения v_{bp} определялись в предположении определенной модели вращения и монохронности вращательной диффузии. При наличии распределения частоты вращения, определенные в области медленных движений, отклоняются от среднего по распределению значения в область более высоких частот; при этом величина отклонения зависит от вида функции распределения.

Таким образом, высказанные выше допущения не противоречат экспериментальным данным. Близость по порядку величины k_{cp} и частоты δ -релаксации [13], энергии активации реакции гибели пары, вращения спинового зонда и мелкомасштабных δ -релаксационных процессов (например, вращение боковых групп, маятниковые колебания элементов основной цепи) свидетельствуют, по-видимому о том, что молекулярная динамика полимерного стекла именно такого масштаба существенна для рассматриваемой реакции. Отметим также, что соотношение (4) позволяет из кинетических данных оценивать молекулярную подвижность.

Полученные результаты наряду с данными, изложенными в работе [2], позволяют достаточно обоснованно полагать, что гибель радикальных пар в полимерном стекле определяется молекулярной, а не спиновой или химической динамикой. Этим объясняются как кинетические особенности процесса, так и отсутствие влияния тяжелого атома и заметных магнитно-спиновых эффектов.

Таким образом, структурно-чувствительные реакции могут использоваться в качестве "кине-

тического зонда" при исследовании динамических и структурных характеристик локального макроокружения в полимерном стекле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Левин П.П., Кузьмин В.А., Иванов В.Б., Селихов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 8. С. 1742.
- Куценова А.В., Кутыркин В.А., Левин П.П., Иванов В.Б. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 360.
- Levin P.P., Kuzmin V.A. // Chem. Phys. 1992. V. 162. № 1. P. 79.
- Левин П.П., Худяков И.В., Кузьмин В.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 3. С. 661.
- Кузьмин В.А., Левин П.П., Худяков И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 479.
- Levin P.P., Malkin Ya.N., Kuzmin V.A. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 165. № 1. P. 74.
- Levin P.P., Vieira Ferreira L.F., Costa S.M.B. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 173. № 4. P. 277.
- Бард И. Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979.
- Карпухин О.Н., Куценова А.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1047.
- Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения полимеров. М.: Наука, 1988.
- Кутыркин В.А., Мардалейшили И.Р., Карпухин О.Н., Анисимов В.М. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1310.
- Вассерман А.М., Коварский А.М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
- Tormala P. // J. Macromol. Sci. C. 1979. V. 17. 2. P. 297.

Molecular Dynamics and Evolution of Radical Pairs in Glassy Polymers

A. V. Kutsenova*, P. P. Levin**, and V. B. Ivanov*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

**Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—It was shown that in glassy polymers molecular rather than spin dynamics plays a crucial role in the decay of short-lived radical pairs formed by the photoreduction of aromatic ketones with phenols. This explains the main differences in the kinetics of the process occurring in polymers as compared to micellar and viscous solutions which consist in the kinetic nonequivalence of pairs, the absence of the influence of an internal heavy atom and magnetic-spin effects, and a linear correlation between the average rate constant of the decay of radical pairs and the frequency of a spin probe rotation.