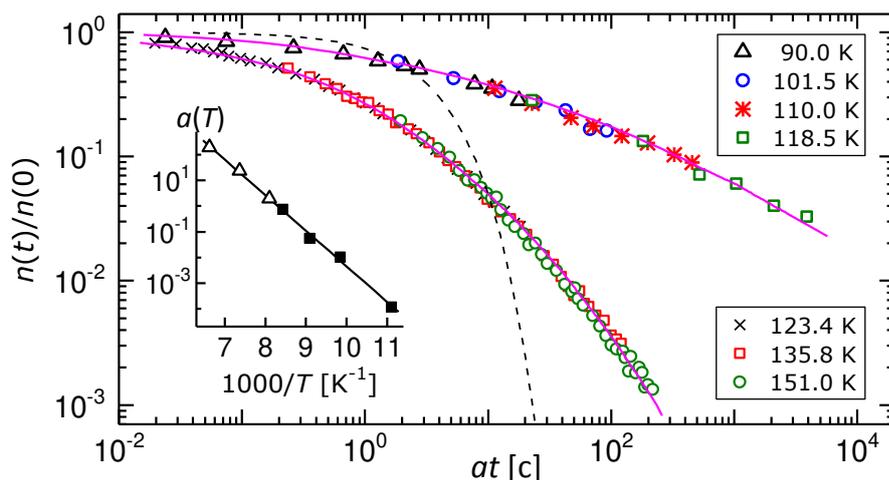


Диффузия молекул кислорода в полиэтилметакрилате как классический пример транспорта малых молекул в полимерных стеклах

В стеклообразных полимерных матрицах находятся полости, в которые могут внедряться малые молекулы, такие как O_2 , CH_4 или CO_2 . Среднее расстояние между центрами полостей составляет 5–8 Å. Объем пустых полостей в среднем существенно меньше объема молекулы газа. Однако полость за счет упругих деформаций соседних макромолекул может увеличиться в объеме и принять молекулу. Методом молекулярной динамики показано, что в результате тепловых колебаний атомов, входящих в состав полимера, узенький перешеек между соседними полостями может расшириться до размера внедренной частицы. Время жизни прохода между полостями (термической флуктуации структуры полимера) составляет несколько пикосекунд. За это время молекула газа успевает перейти из одной полости в соседнюю пустую полость. Такими термически активированными “прыжками” между смежными полостями молекулы простых газов блуждают в полимерных стеклах.

Основным вопросом о механизме диффузии газа в стеклообразных полимерах является вопрос о природе колебаний и характере смещений полимерных цепей, открывающих проход между полостями. В поисках ответа на этот вопрос мы изучили в полиэтилметакрилате (ПЭМА) два процесса: (i) дезактивацию кислородом возбужденного фенантрена $(C_{14}H_{10})^* \rightarrow C_{14}H_{10}$ и (ii) присоединение молекулы O_2 к арилнитрену $Ar^3N + O_2 \rightarrow ArNO_2$. Фенантрен и арилнитрен находились в матрице ПЭМА в малых количествах. Кинетика обоих процессов контролируется диффузией молекул O_2 , поэтому скорость гибели каждой частицы, $(C_{14}H_{10})^*$ или Ar^3N , зависит от подвижности кислорода *вблизи* ее реакционной зоны. Радиус зоны дезактивации составляет 10–12 Å, а окисления – меньше 5 Å. Концентрацию, $n(t)$, частиц $(C_{14}H_{10})^*$ измеряли по интенсивности флюоресценции, а частиц Ar^3N – по величине сигнала ЭПР. Оба процесса были изучены в избытке кислорода в широком интервале температур и концентраций газа.

На приведенном ниже рисунке показаны кинетические кривые дезактивации фенантрена и окисления нитренов в ПЭМА при температурах, указанных в легенде. По оси абсцисс отложено произведение времени на фактор сдвига a , пропорциональный коэффициенту диффузии кислорода при температуре процесса. Значения фактора сдвига приведены на вставке ($a = 1$ при 120 К).



Обобщенная зависимость от времени дезактивации триплетного фенантрена кислородом (нижняя кривая) и присоединения молекулы O_2 к триплетному n -фенилазофенилнитрену (верхняя кривая) при температуре приведения 120 К в полиэтилметакрилате. Концентрация кислорода в полимере 6×10^{19} молекул в кубическом сантиметре. На вставке показаны значения фактора сдвига для дезактивации фенантрена (треугольники) и окисления нитренов (квадраты). Пунктирной линией показана кинетическая кривая в случае, когда все частицы гибнут с одной константой скорости.

Из вида кривых, приведенных на рисунке, можно заключить что

- (a) в изотермических условиях времена жизни возбужденного фенантрена или нитрена в разных местах полимера различаются на несколько порядков по величине;
- (b) константы скорости изученных процессов в разных местах полимера меняются на один и тот же множитель при изменении температуры, что является проявлением температурно-временной эквивалентности (ТВЭ) кинетических кривых;
- (c) при любой температуре время дезактивации 90% молекул (C₁₄H₁₀)* на два порядка меньше времени окисления такой же доли нитренов.

Кинетические особенности (a)–(c) заставляют сделать следующее предположение о свободной энергии термически активированных прыжков молекул O₂. Свободная энергия F должна зависеть от пространственных координат X и температуры T в виде: $F(X,T) = E + A(X) \times T$, что следует из ТВЭ кинетических кривых. При этом случайные величины $A(X)$ должны коррелировать между собой для прыжков внутри областей размером $\approx 10\text{--}20 \text{ \AA}$, что следует из (c) с учетом разницы радиусов реакционной зоны дезактивации и окисления.

Для проверки выдвинутой гипотезы мы провели компьютерное моделирование кинетики процессов с использованием модели блуждания молекул кислорода по кубической решетке. В данной модели узлы решетки представляли полости полимера. Концентрация узлов и доля занятых газом узлов совпадали с экспериментальными значениями. Фенантрен или нитрен помещали в один из узлов. Свободная энергия прыжка молекулы O₂ между соседними узлами задавалась случайной величиной из распределения Гаусса со средним значением $\langle A(X) \rangle = 0$ и корреляционной функцией $C(r) = \langle A(X+r) A(X) \rangle = C_0 \times \exp[-(r/\rho)^2]$. На рисунке линиями пурпурного цвета показаны результаты моделирования при $E = -14.5 \text{ кДж/моль}$, $(C_0)^{1/2} = 31.5 \text{ Дж/(моль К)}$ и $\rho = 13.5 \text{ \AA}$ (стандартное отклонение величин $F(X,T)$ при 120 К составляет 3.8 кДж/моль). На рисунке демонстрируется, что экспериментальные и расчетные кривые с хорошей точностью совпадают.

На основании полученных результатов, мы предложили следующую картину сегментальной динамики полимера, открывающей проход между соседними полостями.

Для образования прохода требуются большие деформации ближайших к диффундирующей частицы цепей (например, для молекулы O₂ нужен проход диаметром 3.5 Å). Но полимерные цепи упакованы слишком плотно и такой проход не может образоваться в результате смещения единичной цепи. Большие локальные деформации возможны лишь при синхронном “расширении” нескольких упруго связанных концентрических оболочек полимерной среды. Такие смещения приводят к появлению во внутренней оболочке дополнительного пространства, необходимого для прохода. В этом случае энергией активации прыжка частицы является энергия деформации *окружения* прохода. Из-за пространственного усреднения структурного беспорядка, обусловленного большим объемом деформируемой области, значения E слабо меняются с X .

Свободная энергия прыжка состоит из энергии деформации E и из изменения свободной энергии колебаний, открывающих проход. Мы полагаем, что такими колебаниями являются колебания, локализованные в области деформации. Структурный беспорядок полимера приводит к зависимости от X набора этих колебаний $\{v\}$ и $\{v^\ddagger\}$ (до и во время деформации, соответственно). Поскольку частоты v и v^\ddagger меньше $k_B T/h$, изменение F для прыжка в точке X растет с температурой в виде $A(X) \times T$ (для любого гармонического осциллятора в высоко-температурном приближении изменение $F \propto (v - v^\ddagger) \times T$). Существенные изменения набора колебаний происходят на расстояниях, превышающих длину локализации колебаний. По этой причине величины $F(X)$ для соседних прыжков слабо различаются. Мы считаем, что именно длина локализации колебаний определяет размер термодинамических флуктуаций структуры полимера (области деформации), открывающих проход между полостями.

ИХКГ СО РАН, ГРСП

Владимир Сюткин, Сергей Гребенкин

По результатам статьи: Syutkin V.M., Vyazovkin V.L. Grebenkin S. *Oxygen Diffusion in Glassy Poly(ethyl methacrylate): Spatial Correlation of Jump Rates // Macromolecules*. **54** (2021) 10059–10067. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01183.