

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

6

МОСКВА - 1987

УДК 539.219.3+541.144

**ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА ПРИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ
ФОТООКИСЛЕНИИ В НЕОДНОРОДНЫХ АМОРФНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ**

Кондратенко П. А.

В предыдущем сообщении [1] изложена теория и экспериментальные результаты, позволившие из кинетики сенсibilизированного фотоокисления определять коэффициент диффузии G и равновесную концентрацию кислорода $[O_2]_0$ в однородном аморфном полимерном слое. Там же рассмотрена следующая схема фотохимических процессов:

- I. $D \xrightleftharpoons[\tau^{-1}]{h\nu} D^*$ — возбуждение сенсibilизатора и флуоресценция;
- II. $D^* \xrightarrow{k_{ИК}} {}^3D$ — интерконверсия;
- III. ${}^3D \xrightarrow[\tau_t^{-1}]{} D$ — фосфоресценция;
- IV. ${}^3O_2 + {}^3D \xrightarrow{k_0} D + {}^1O_2$ — генерация синглетного кислорода;
- V. ${}^1O_2 + A \xrightarrow{k_A} AO_2$ — образование фотооксида соединения А;
- VI. ${}^1O_2 \xrightarrow[\tau_0^{-1}]{} {}^3O_2$ — дезактивация синглетного кислорода.

Кинетика изменения концентрации кислорода в полимерном слое с учетом диффузии атмосферного кислорода описывается уравнением:

$$\frac{d[{}^3O_2]}{dt} = - \frac{k_{ИК} \epsilon k_0 k_A \tau_0 [{}^3O_2] [D] [A] J_0 \exp(-\epsilon [D] x)}{(1 + k_A \tau_0 [A]) (1/\tau_t + k_0 [{}^3O_2]) (1/\tau + k_{ИК})} + G \frac{d^2 [{}^3O_2]}{dx^2}, \quad (1)$$

где G — коэффициент диффузии кислорода в слое, x — расстояние до поверхности.

В [1] показано, что в случае, когда концентрация кислорода в слое меньше концентрации фотоокисляемого соединения А ($\alpha = [{}^3O_2]_0 / [A]_0 < 1$), при достаточно высоких интенсивностях света в объеме слоя формируется ступенька в распределении концентрации соединения А по толщине на расстоянии $x_{кр}$ от поверхности. Фотоокисление на границе ступеньки лимитировано диффузионным потоком атмосферного кислорода в объем слоя. Поскольку в области $x < x_{кр}$ величина $[A] = 0$, а в области $x > x_{кр}$ величина $[{}^3O_2] = 0$, то зона реакции совпадает с границей ступеньки. При протекании реакции фотоокисления зона реакции перемещается в глубь слоя. Это перемещение описывается формулой:

$$x_{кр}(t) = [x_{кр}^2(0) + 2G\alpha t / (1 - \alpha)]^{1/2}. \quad (2)$$

Оптическая плотность слоя может быть найдена по формуле:

$$D = \epsilon_A [A]_0 (1 - \alpha) (d - x_{кр}) = D_0 (1 - \alpha) (1 - x_{кр}/d), \quad (3)$$

где ϵ_A — коэффициент экстинкции соединения А на длине волны регистрации, D_0 — оптическая плотность необлученного слоя, d — толщина.

Из (2) и (3) легко получить удобное для использования выражение

$$F_1 = \left[1 - \frac{D}{D_0(1-\alpha)} \right]^2 d^2 = x_{\text{кр}}(0)^2 + 2Gat/(1-\alpha), \quad (4)$$

позволяющее из зависимости $D(t)$ определить величины $x_{\text{кр}}(0)$ и G . Величина α находится путем разделения кинетики фотоокисления на быструю и медленную.

Обработка экспериментальных данных по кинетике сенсibilизированного фотоокисления эргостерина в полимерной матрице по формуле (4) показала [1], что при больших временах фотоокисления теория не описывает экспериментальные результаты. Это привело к необходимости развития теории с учетом неоднородности полимерного слоя, которая вводится в виде зависимости коэффициента диффузии кислорода и его равновесной концентрации от расстояния до свободной поверхности. Как коэффициент диффузии, так и равновесная концентрация (растворимость) кислорода зависит от рыхлости полимера, вследствие чего обе зависимости должны проявляться одновременно.

В литературе известно уравнение диффузии, учитывающее зависимость $G(x)$. Это уравнение соответствует второму закону Фика [2]. Для одновременного учета зависимости коэффициента диффузии $G(x)$ и растворимости $N^0(x)$ от расстояния до поверхности слоя рассмотрим одномерную задачу о диффузии молекул кислорода в слое. Разделим слой на ячейки шириной Δx и пронумеруем их. Изменение числа молекул газа в n -ой ячейке опишется уравнением (1) с диффузионным членом:

$$\begin{aligned} dN_n/dt = & k_{n-1,n}N_{n-1}(N_n^0 - N_n) - k_{n,n-1}N_n(N_{n-1}^0 - N_{n-1}) + \\ & + k_{n+1,n}N_{n+1}(N_n^0 - N_n) - k_{n,n+1}N_n(N_{n+1}^0 - N_{n+1}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $k_{i,j}$ — константа скорости перехода молекулы через границу раздела i -ой и j -ой ячейки, причем $k_{i,j} = k_{j,i}$; N_i, N_i^0 — реальная и предельно возможная концентрация молекул в i -ой ячейке.

Введем зависимости

$$N_n^0 = N_0^0 f(n), \quad (6)$$

$$k_{n,n-1} = k_0 F(n-1/2), \quad (7)$$

$$G_{n,n-1} = N_0^0 \Delta x^2 k_{n,n-1} = G_0 F(n-1/2), \quad (8)$$

где $f(n)$ и $F(n)$ — функции, выражающие соответственно зависимость растворимости кислорода и его коэффициента диффузии от расстояния до поверхности слоя, причем у поверхности эти функции нормированы на единицу: $f(0) = F(0) = 1$; N_0^0, G_0 — значения предельной концентрации и коэффициента диффузии кислорода у поверхности слоя.

С учетом соотношений (6)–(8) уравнение (5) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dN_n}{dt} = & \frac{G_0}{\Delta x^2} \{ F(n-1/2) [N_{n-1}f(n) - N_n f(n-1)] + \\ & + F(n+1/2) [N_{n+1}f(n) - N_n f(n+1)] \}. \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнение (1) с диффузионным членом (9) удобно использовать при проведении вычислений на ЭВМ. Для получения же аналитического выражения диффузионного члена перейдем от дискретного пространства к непрерывному, что возможно, если функции $f(x)$ и $F(x)$ являются плавными:

$$\frac{dN}{dt} = G_0 F \left(f \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - N \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right) + G_0 \frac{\partial F}{\partial x} \left(f \frac{\partial N}{\partial x} - N \frac{\partial f}{\partial x} \right), \quad (10)$$

где N, F и f — функции аргумента x .

Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода (а) и эргостерина (б) от расстояния до поверхности слоя в процессе фотоокисления. Цифрами у кривых отмечено время облучения (с) при $J_0 = 6 \cdot 10^{16}$ квант/см²·с. При вычислении использованы функции $f(x) = \exp(-x^2/l_f^2)$ и $F(x) = \exp(-x^2/l_F^2)$, с параметрами $l_f = 4$ мкм и $l_F = 1,4$ мкм

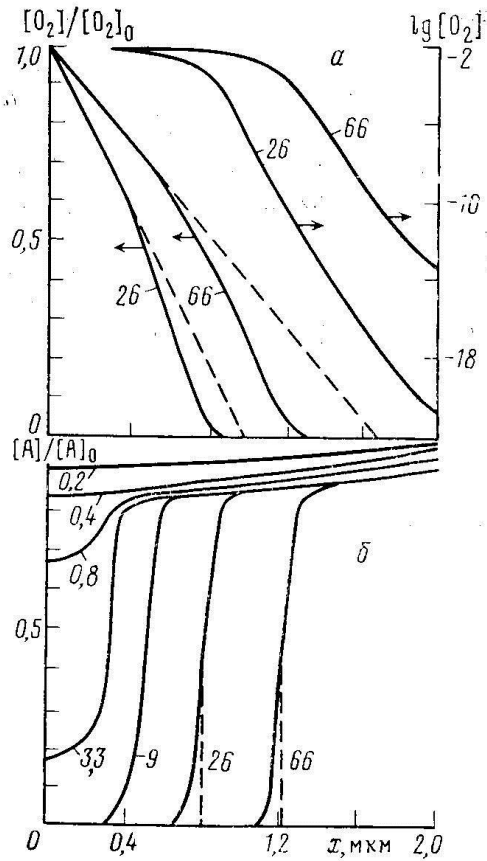


Рис. 1

Рис. 2. Кинетическая кривая (в разных временных диапазонах) сенсibilизированного эозином фотоокисления эргостерина в полимерной матрице (1) и анаморфоза этой кривой (2) в координатах уравнения (4)

Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента диффузии кислорода в полимерном слое от расстояния до поверхности

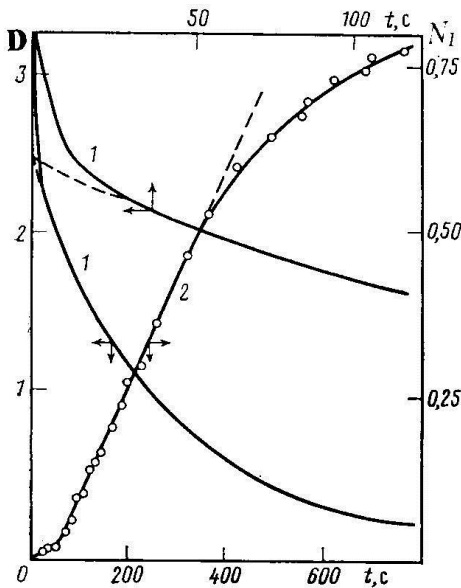


Рис. 2

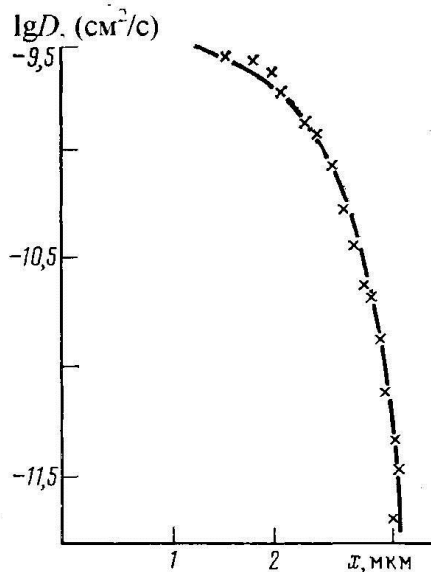


Рис. 3

Из (10) следует, что при $F(x) = f(x) = 1$, либо при $f(x) = 1$, получают известные диффузионные уравнения [2], соответствующие первому и второму закону Фика.

Неоднородные полимерные слои образуются путем нанесения на подложку из раствора и последующего медленного высушивания. При этом слои, прилегающие к подложке, оказываются более плотными, а удаленные — рыхлыми.

Известно [3], что зависимость коэффициента диффузии молекулы в полимерном слое от объема молекулы описывается формулой:

$$G \sim \exp(-\kappa v), \quad (11)$$

где v — объем диффундирующей молекулы, κ — константа, характеризующая плотность упаковки макромолекул в объеме полимера. Следует ожидать, что величина κ будет увеличиваться с уменьшением рыхлости полимера, а коэффициент диффузии — уменьшаться. Обращаем внимание на тот факт, что в жидких растворах величина коэффициента диффузии обратно пропорциональна радиусу диффундирующей частицы. Например, увеличение радиуса в 2 раза приведет к уменьшению величины G в 2 раза. В то же время, в соответствии с формулой (11), такое изменение радиуса частицы при диффузии в твердом теле может уменьшить величину G на несколько порядков. К тому же эффекту приведет и увеличение κ . Растворимость же кислорода в слое, по-видимому, будет пропорциональной величине $1/\kappa$.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что зависимость равновесной концентрации кислорода от расстояния до поверхности должна быть значительно слабее, чем $G(x)$. Только в случае кристаллических твердых тел следует ожидать существенной зависимости $f(x)$ (быстрое уменьшение от единицы у поверхности до очень малых величин в объеме) вследствие дефектности поверхности кристалла и плотной упаковки его объема. Поэтому в качестве приближения будем считать зависимость $f(x)$ в полимерном слое слабой.

Для решения задачи, описываемой уравнением (1) с диффузионным членом (10), необходимо задать граничные условия. В случае полимерного слоя, нанесенного на подложку, при малых скоростях реакции фотоокисления будем иметь:

$$N(0) = N_0 \quad (12)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N}{f} \right)_{x=d} = 0 \quad (13)$$

Граничное условие (13) отражает тот факт, что через границу раздела полимерный слой — подложка диффузионный поток молекул отсутствует.

Проведение вычислительного эксперимента на ЭВМ позволило выяснить, что в условиях переменного коэффициента диффузии и переменной растворимости кислорода в слое (задавались функциональные зависимости $f(x) = \exp(-x^2/l_f^2)$ и $F(x) = \exp(-x^2/l_F^2)$), как и при постоянных величинах $F(x)$ и $f(x)$ [1], существуют три участка кинетики сенсibilизированного фотоокисления. Первое отличие появляется в зависимости концентрации кислорода от толщины на третьем участке в области толщины $x < x_{кр}$, обусловленное существованием зависимостей $F(x)$ и $f(x)$. Поскольку диффузионный поток молекул в этой области постоянен (нет расхода молекул), то справедливо соотношение:

$$j = G \left. \frac{d[{}^3\text{O}_2]}{dx} \right|_{x < x_{кр}} = -G_0 [{}^3\text{O}_2]_0 / x_0. \quad (14)$$

На рис. 1а точке x_0 соответствует пересечение пунктирной кривой с осью абсцисс. С учетом соотношения $G = G_0 F(x)$ из (14) получим:

$$[{}^3\text{O}_2](x_{кр}) = [{}^3\text{O}_2]_0 (1 - Q(x_{кр})/x_0), \quad (15)$$

$$Q(x_{кр}) = \int_0^{x_{кр}} \frac{dx}{F(x)}. \quad (16)$$

Точка $x = x_{кр}$ (на рис. 1б отмечена пунктирной линией) характеризуется тем, что концентрация $[{}^3\text{O}_2](x_{кр}) = \lambda [{}^3\text{O}_2]_0$, где λ — малая величина ($\lambda \ll 1$). В таком случае, из (15) следует, что

$$x_0 = Q(x_{кр}) / (1 - \lambda). \quad (17)$$

Поскольку реакция фотоокисления лимитирована диффузионным потоком кислорода, то кинетика реакции с учетом (14) может быть описана уравнением:

$$d[\bar{A}]/dt = -G_0 [{}^3\text{O}_2]_0/x_0. \quad (18)$$

Учитывая, что $d[\bar{A}] = -[A]_0(1-\alpha)dx_{\text{кр}}$, получаем уравнение движения зоны реакции:

$$dx_{\text{кр}}/dt = G_0\alpha(1-\lambda)/(1-\alpha)Qx_{\text{кр}}. \quad (19)$$

Отсюда находим $Q(x_{\text{кр}})$, а затем после дифференцирования по $x_{\text{кр}}$ получаем выражение для зависимости коэффициента диффузии от $x_{\text{кр}}$:

$$F(x_{\text{кр}}) = -\frac{1-\alpha}{G_0\alpha(1-\lambda)} \left(\frac{dx_{\text{кр}}}{dt} \right)^3 / \left(\frac{d^2x_{\text{кр}}}{dt^2} \right). \quad (20)$$

Используя (3), запишем формулу (20) для оптических плотностей:

$$F(x) = C \left(\frac{dD}{dt} \right)^3 / \left(\frac{d^2D}{dt^2} \right), \quad (21)$$

причем коэффициент C необходимо выбрать таким, чтобы $F(0) = 1$, а величине D необходимо ставить в соответствие координату x согласно (3).

Формула (21) позволяет определить $F(x)$ в предположении, что $f(x)$ незначительно отклоняется от единицы. Для выяснения влияния зависимости $f(x)$ на точность вычисления $F(x)$ мы провели вычислительный эксперимент для гипотетического случая $F(x) = 1$, $f(x) = \exp(-x^2/l_f^2)$. Оказалось, что, если в этом случае осуществить обработку кинетической кривой по формуле (21), получим эффективную зависимость $F(x)$, которую можно приближенно представить в виде: $F(x) = (f(x))^3$. Следовательно, если уменьшение растворимости кислорода в слое вблизи подложки достигнет 2 раза, мы будем воспринимать его как понижение $F(x)$ на порядок. При этом следует помнить, что истинное понижение $F(x)$ при этом достигнет нескольких порядков.

Экспериментальные исследования проведены на слоях (сополимер винилбутилового эфира, бутилметакрилата и метакриловой кислоты), содержащих фотоокисляемое соединение (эргостерин) и сенсibilизатор (эозин), описанных в [1]. Кинетика сенсibilизированного фотоокисления приведена на рис. 2 (кривая 1) для случая, когда концентрация эргостерина в слое составляла 0,08 моль/л, а эозина — 0,02 моль/л. Обработка кинетических кривых фотоокисления в координатах, соответствующих формуле (4), показывает (рис. 2, кривая 2), что вплоть до 300 с облучения имеет место линейная зависимость, что обеспечивает возможность нахождения G_0 с высокой точностью.

Выполнив обработку кинетической кривой в соответствии с формулой (21), получаем зависимость $F(x)$, а следовательно и $G(x)$ (рис. 3). Из рис. 3 видно, что коэффициент диффузии значительно снижается при удалении от поверхности слоя. Очевидно, такой эффект является естественным для слоев, полученных из раствора на подложке. Наиболее медленно сохнут удаленные от поверхности участки полимера, вследствие чего процесс уплотнения полимера осуществляется дольше, чем у поверхности слоя, что приводит к увеличению коэффициента κ и, как следствие, к значительному понижению коэффициента диффузии и растворимости кислорода. Таким образом, в работе изучена диффузия молекулярного кислорода в неоднородном полимерном слое при протекании реакций сенсibilизированного фотоокисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратенко П. А., Танцюра Л. Я. // Хим. физика, 1985. Т. 4. № 6. С. 856.
2. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов М.: Химия, 1974. С. 54.

Академия наук УССР
Институт физики, Киев

Поступила в редакцию
7.IV.1986