

УДК 541.64:539.199

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ  
В ОТВЕРЖДЕННЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ  
КВАДРАТИЧНОГО ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА**

*Щапов А. Н., Басаев Р. М., Олейник Э. Ф.,  
Черняковский Ф. П.*

Показана принципиальная возможность исследования низкочастотной молекулярной подвижности густосшитых сетчатых полимеров (концентрация сшивок  $\approx 10^{21}$  сшивок/ $\text{см}^3$ ) в области  $\alpha$ -перехода методом квадратичного электрохромизма с использованием низкомолекулярных зондов.

При действии сильных электрических полей на растворы органических молекул обнаруживаются характерные деформации их полос поглощения в спектрах электронных переходов. Это явление, впервые экспериментально обнаруженное в [1], впоследствии названо электрохромизмом. В [2–4] электрохромизм был подробно изучен и применен для исследования параметров молекул в возбужденных состояниях. В наших работах [5, 6] предложено применить электрохромизм как метод исследования медленных молекулярных движений в полимерах, с временами релаксации  $10^{-3}$ – $10^6$  сек., в котором растворенные в полимере молекулы некоторых красителей играют роль зондов. Этот метод основан на наблюдении специфических деформаций полос электронных переходов зондов, обусловленных их вращательной диффузией. Как и в других зондовых методах, например, ЭПР [7], предполагается, что движение зондов определяется изучаемой тепловой подвижностью макромолекул. Медленно сканируя длину волны и измеряя приращение оптической плотности в электрическом поле по контуру полосы поглощения, получают спектры электрохромизма. В предельно достижимых полях  $10^4$ – $10^5$  в/см приращения оптической плотности составляют  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  единиц и могут быть зарегистрированы с помощью специальной аппаратуры. Для улучшения шумовых характеристик измерительного прибора на образец накладывают переменное электрическое поле и выделяют из светового потока только модулированную полем переменную составляющую. Частота поля является условной границей, разделяющей зонды на две группы: «свободные», собственные частоты вращения которых выше частоты поля, и «заторможенные», для которых справедливо противоположное соотношение частот. Спектры электрохромизма математически можно представить в виде разложения в ряд Тейлора функции от частоты  $v$ , описывающей поглощение зондов, как

$$\Delta D_v = -aD + (b+c)\frac{\partial D}{\partial v} + d\frac{\partial^2 D}{\partial v^2} + \dots, \quad (1)$$

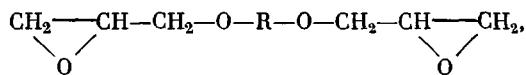
где  $D$  и  $\Delta D$  – оптическая плотность и спектр электрохромизма соответственно; коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  зависят от условий спектра и параметров молекул, из них  $a$  и  $b$ , как было установлено ранее [5, 6], зависят от молекулярной подвижности зондов. Вклады в спектр электрохромизма эффектов  $-aD + b\frac{\partial D}{\partial v}$  доминируют для свободных зондов с соответствующим образом

выбранными молекулярными параметрами. Для заторможенных же зондов можно наблюдать лишь на полтора порядка менее интенсивные эффекты  $c \frac{\partial D}{\partial v} + d \frac{\partial^2 D}{\partial v^2}$ . При переходе от свободных зондов к заторможенным

изменяется не только интенсивность, но и форма спектров электрохромизма. Кроме молекулярной подвижности и параметров молекул-зондов на форму и интенсивность спектров электрохромизма влияют условия опыта, в частности, угол между направлением электрического вектора светового луча и направлением электрического поля в образце, обозначенный в дальнейшем  $\theta$ . В теории электрохромизма [2] установлено, что при  $\theta=90^\circ$  наблюдаются все эффекты электрохромизма уравнения (1); при  $\theta=55^\circ$  коэффициент  $a=0$ . Это позволяет разделить два зависимых от вращательной подвижности зондов эффекта: ориентационный  $-aD$  и перекрестный  $(b+c)\partial D/\partial v$  [6].

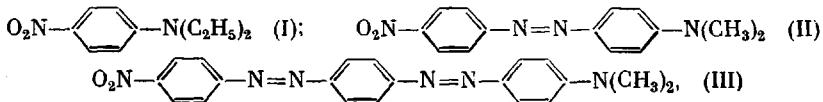
Вращательная подвижность зондов, помещенных в полимерную матрицу, связана со спектром времен релаксации макромолекул. Если изменять частоту поля, разделяющую зонды на свободные и заторможенные, то можно получить представление о виде спектра времен релаксации зондов. Возможен и иной способ, в котором наблюдают спектры электрохромизма на постоянной частоте, изменения релаксационные характеристики среды нагреванием и охлаждением образца в наиболее важном для его свойств температурном диапазоне, например в области стеклования. В данной работе использован второй способ.

Исследования проводили только по квадратичным эффектам электрохромизма [6] на частоте поля 210 Гц. Изучали полимерные образцы – продукты реакций некоторых диглицидиловых эфиров:



где  $R = -\text{C}_6\text{H}_4-$  (ДГЭР);  $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}$  (ДГЭДФП) с ароматическимиmono- и диамиами. В случае диаминов (*m*-фенилендиамин (ФДА)) при реакции образовались густоспиртовые сетчатые полимеры, а при реакции диэпоксида с анилином – линейные. Однако молекулярные структуры повторяющегося звена линейных и сетчатых полимеров совпадают. Основным результатом этого сообщения является установление принципиальной возможности изучения методом квадратичного электрохромизма молекулярной подвижности в густоспиртовых сетчатых трехмерах (концентрация спивок  $\approx 10^{21}$  спивок/ $\text{см}^3$ ), где метод ЭПР неприменим.

В работе использованы зонды I–III



которые вводили в расплав исходных диэпоксидов. Затем окрашенный соответствующим зондом диэпоксид смешивали с отвердителем. Количество красителя-зонда выбирали таким, чтобы оптическая плотность готового образца была  $\approx 0,5$  единиц, что достигалось при концентрации красителя  $\approx 10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль на 1000 г полимера. Из окрашенной исходной смеси готовили образцы. Для этого на пластинки шлифованного оптического стекла наносили пары двуххлористого олова, образующего прозрачное проводящее покрытие. Между стеклами помещали исходную окрашенную смесь, отделенную во избежание прямой проводимости от проводящих покрытий листочками слюды. Все образцы имели одинаковую толщину ( $\sim 100$  мкм), которая устанавливалась с помощью прокладок, вводимых между листочками слюды в образце-сэндвиче. Затем, отвержденные по требуемому режиму в термостате, образцы помещали в термостатируемую кювету установки для записи спектров электрохромизма, краткое описание которой приведено в [8]. Спектры электрохромизма записывали при  $\theta=55$  и  $90^\circ$  с тем, чтобы разделить ориентационный и перекрестный эффекты, зависящие от вращательной подвижности зондов. Вращательную подвижность зондов можно исследовать как по ориентационным, так и по перекрестным эффектам квадратичного электрохромизма. В принципе и тот и другой приводят к одинаковым результатам. Поэтому в настоящей работе рассмотрены

лишь ориентационные эффекты. Результаты данной работы сопоставляли с результатами, полученными ранее на линейных полимерах (ПС), и с результатами, полученными на полимерных сетках другими методами.

На рис. 1, а изображены спектры поглощения и электрохромизма зонда II в стеклообразном ПС. Наличие двух нулевых точек электрохромизма (преимущественный вклад  $c \frac{\partial D}{\partial v} + d \frac{\partial^2 D}{\partial v^2}$ ) указывает на заторможенность зондов. Вклады ориентационного и перекрестного эффектов равны нулю, так как при изменении угла  $\theta$  положение нулевых точек  $\lambda_0$  и форма спект-

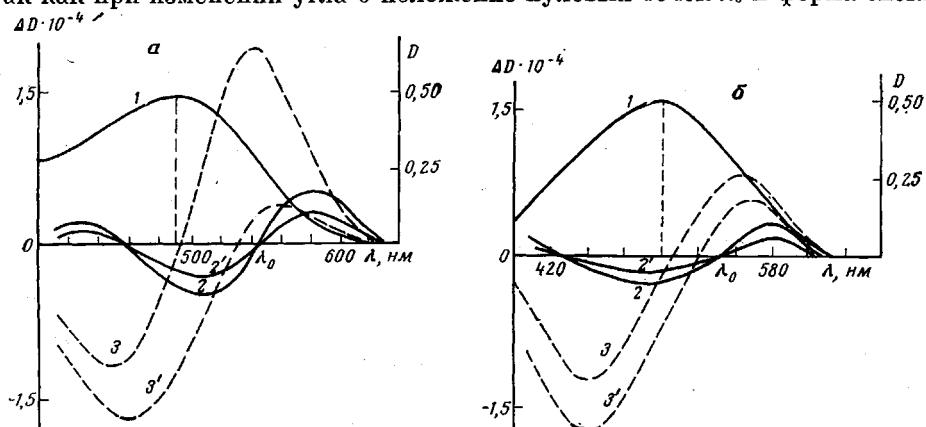


Рис. 1. а – Спектры поглощения зонда II в ПС (1) и электрохромизма  $\Delta D$  для двух значений угла  $\theta=55^\circ$  (2, 3) и  $90^\circ$  (2', 3') при 20 (2, 2') и 92° выше  $T_c$  (3, 3''); б – спектры поглощения зонда II в полимере на основе ДГЭДФП и МФДА ( $\alpha \approx 84\%$ ) (1) и электрохромизма  $\Delta D$  для двух значений угла  $\theta=55^\circ$  (2, 3) и  $90^\circ$  (2', 3') при температурах 20(2, 2') и 100° (3, 3'')

ра не изменяются. При нагревании ПС выше  $T_c$  спектр электрохромизма изменяется весьма существенно благодаря размораживанию молекулярной подвижности зондов и доминирующему вкладу эффектов  $-aD+b \frac{\partial D}{\partial v}$

(рис. 1). В спектре обнаруживается всего одна нулевая точка, положение которой зависит от угла  $\theta$ . При  $\theta=55^\circ$  слагаемое  $-aD=0$ , и спектр определяется преимущественно первой производной с нулевой точкой вблизи максимума полосы поглощения.

Сравнение спектров электрохромизма тех же зондов, растворенных в сетчатом полимере, со спектрами в ПС показывает подобную картину размораживания движения полимерной сетки при увеличении температуры (рис. 1, б).

Зависимость вкладов ориентационного и перекрестного эффектов от температуры образцов может быть представлена в координатах сигнал – температура путем измерения амплитуды  $\Delta D_\lambda$  на фиксированной длине волны. При этом удобно выбрать аналитическую длину волны, соответствующую  $\lambda_0$  в спектрах электрохромизма заторможенных зондов, чтобы исключить вклад эффектов  $c \frac{\partial D}{\partial v} + d \frac{\partial^2 D}{\partial v^2}$ . На рис. 2, а

изображены температурные зависимости сигналов электрохромизма, характеризующих вращательную подвижность зондов II в линейном и сетчатом полимерах. В случае ПС вращательная подвижность обнаруживается в интервале перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Для образцов ДГЭДФП, отверженного стехиометрическим количеством ФДА до глубины  $\alpha \approx 60\%$  ( $\alpha$  – степень превращения по эпокси-

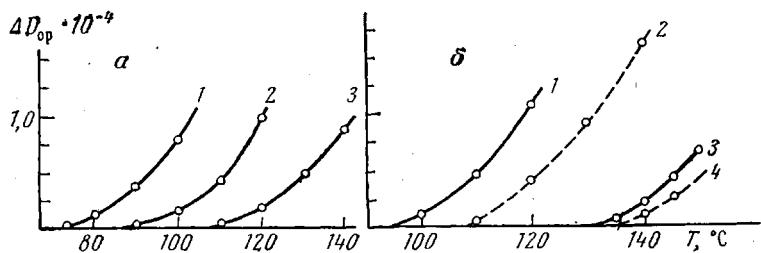


Рис. 2. Температурные зависимости ориентационных эффектов электрохромизма:

*a* — зонда II в ПС (1), в ДГЭДФП, отверженном стехиометрическим количеством ФДА при 20°,  $\alpha \approx 60\%$  (2) и в том же образце после прогревания при 140° в течение 1 часа,  $\alpha \approx 90\%$  (3); *б* — в отверженных по одинаковому режиму ДГЭР (1, 3) и ДГЭДФП (2, 4) ( $\alpha \approx 90—95\%$ ) I (1), II (2, 3) и III (4) с различными молекулярными размерами

группам, определенная калориметрически, по эпоксидному числу или ИК-спектрам), вращательная подвижность зонда II обнаруживается при 90°. Однако сигнал электрохромизма спадает во времени, что указывает на продолжение реакции образования сетки. Дополнительное отвержение в течение 1 часа при 140° приводит к увеличению конверсии до  $\alpha \approx 90\%$  и соответствующему возрастанию температуры размораживания подвижности зондов, которая уже становится равной 110°.

На рис. 2, б показаны температурные зависимости сигналов ориентационного эффекта электрохромизма в ДГЭР и ДГЭДФП, отверженных в одинаковых условиях стехиометрическим количеством ФДА ( $\alpha \approx 90—95\%$ ). Как и в случае линейных полимеров, вращательная подвижность зонда II обнаруживается в интервале перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, зонд I начинает «чувствовать» размораживание подвижности свободных (недоотверженных) концов полимерной сет-

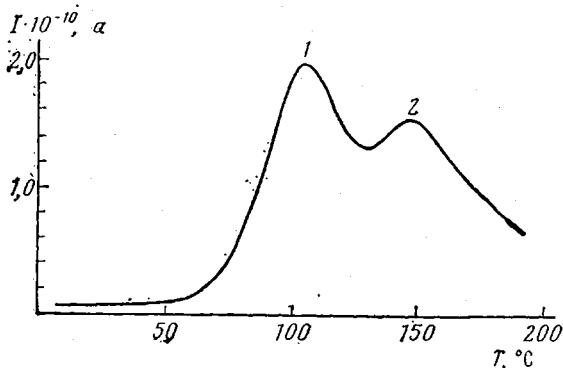


Рис. 3. Зависимость тока деполяризации от температуры образца ДГЭР+ФДА, стехиометрия ( $\alpha \approx 90—95\%$ ). Образец поляризован при 180° в течение 10 мин.; скорость нагревания 3,8 град/мин; пик 1 — размораживание свободных концов, 2 — стеклование

ки (рис. 3). Из рис. 2, б видно, что температура размораживания молекулярной подвижности в сетке на основе ДГЭДФП для всех трех зондов ниже, чем в полученной при тех же условиях сетке ДГЭР.

Представляло интерес выяснить, как влияет концентрация узлов в объеме сетки на вращательную подвижность зондов. Изменение концентрации узлов достигалось введением в систему наряду с ФДА различных долей бифункционального ароматического амина — анилина. На рис. 4, а приведены температурные зависимости ориентационного электрохромизма для образцов ДГЭДФП, отверженных при различных соотношениях анилина : ФДА. Как видно, молекулярная подвижность заметно зависит от концентрации сшивок. Температура размораживания вращения зонда повышается с 50 до 95° при увеличении концентрации сшивок от  $1,0 \cdot 10^{21}$  до

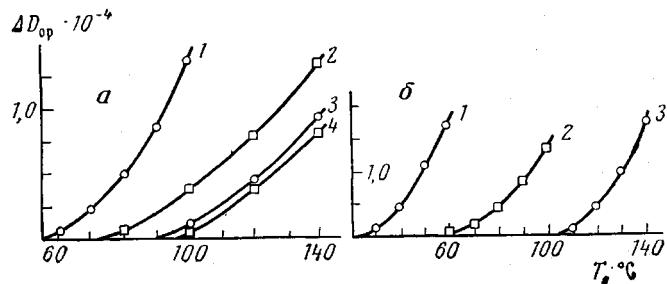


Рис. 4. Температурные зависимости ориентационного эффекта электрохромизма зонда II в ДГЭДП:

а — различной густоты спшивки: 1 — линейный полимер ДГЭДП — анилин, стехиометрия; 2—4 — ФДА — анилин в соотношении (%) 50:50 (2), 75:25 (3) и 90:10 (4); конц.  $10^{-21}$  см $^3$ : 1 (1), 1,5 (2), 1,75 (3) и 1,90 см $^3$  (4); б — различной концентрации свободных концов, достигнутой уменьшением количества ФДА (%) от стехиометрического: 1 — 67 ( $\alpha \approx 67\%$ ), 2 — 84 ( $\alpha \approx 84\%$ ), 3 — стехиометрическое количество ( $\alpha \approx 90$ —95%)

$1,9 \cdot 10^{21}$  см $^3$ . На рис. 4, б приведена та же зависимость с различной концентрацией свободных эпоксидных концов, полученных при нестехиометрических соотношениях компонентов. Наблюдается отчетливое различие в подвижности зондов. Видно, что свободные эпоксидные концы полимерной сетки оказывают пластифицирующее действие на молекулярную подвижность полимера, причем соблюдается правило Каргина — Малинского:  $T_c = T_c^\circ - \kappa \frac{v}{v+u}$ , если для стехиометрии  $v=0$ ,  $u=1$  [9].

Изложенные результаты показывают, что метод электрохромизма позволяет получать информацию о молекулярной подвижности густоспиральных сеток в области  $\alpha$ -перехода, и значения температуры переходов совпадают с результатами других методов измерения.

Ярославский политехнический институт  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, H. Dürkop, H. Marin, Z. phys. Chem., 45, 121, 1939.
2. В. Липтэй, Сб. Современная квантовая химия, т. 1, «Мир», 1968, стр. 274.
3. H. Labhart, Advances Chem. Phys., 13, 179, 1968.
4. J. Platt, J. Chem. Phys., 34, 862, 1961.
5. Л. А. Блюменфельд, Ф. П. Черняковский, В. А. Грибанов, И. М. Каневский, J. Macromolec. Sci., A6, 1201, 1972.
6. Ф. П. Черняковский, Докторская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
7. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A10, 1930, 1968.
8. В. А. Грибанов, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
9. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.

#### STUDY OF SLOW MOLECULAR MOTIONS IN CURED NETWORK POLYMERS BY THE QUADRATIC ELECTROCHROMISM METHOD

Shechapov A. N., Basaev R. M., Oleinik E. F.,  
Chernyakovskii F. P.

Summary

It has been demonstrated that in principle it is possible to study the low-frequency molecular mobility of highly cross-linked network polymers (the concentration of cross-links  $\approx 10^{21}/\text{cm}^3$ ) in the  $\alpha$ -transition region by means of the quadratic electrochromism with the use of low-molecular probes.