

УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ
ЛИНЕЙНОГО ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА**

Щапов А. Н., Черняковский Ф. П., Корнилов А. И.

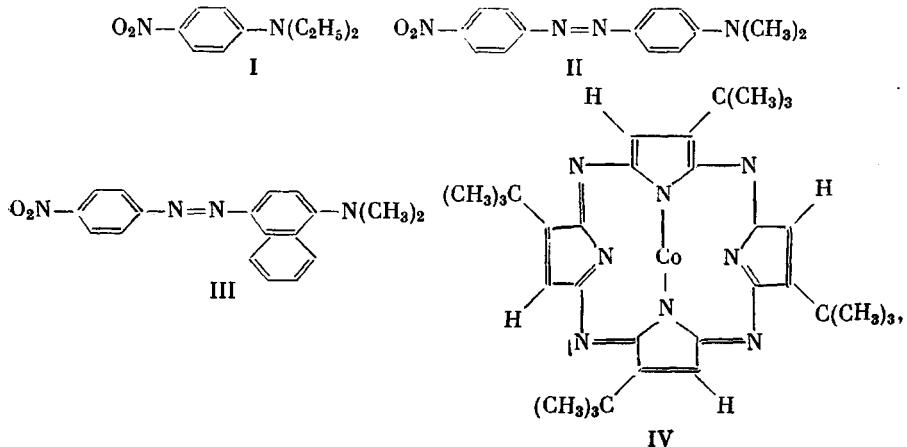
Показано, что наблюдение линейного электрохромизма низкомолекулярных зондов в полярных полимерах позволяет рассчитать времена релаксации, энергию активации сверхмедленных вращательных движений не только зондов, но и самих полярных фрагментов полимеров, а также оценить средние размеры релаксирующих фрагментов.

Исследование молекулярной релаксации в полимерах методом электрохромизма основано на наблюдении за вращательной (ориентационной) подвижностью низкомолекулярных примесей-зондов по характерным деформациям их спектров поглощения во внешнем электрическом поле [1, 2]. Для наблюдения необходимо наличие электрической анизотропии молекул-зондов и их ансамбля, связанной с образованием ориентационной поляризации зондов. В работах [1, 2] были предложены два метода исследования, условно названные квадратичным и линейным (по приложенному переменному полю) электрохромизмом. В квадратичном электрохромизме анизотропия создается самим переменным полем F и возникают эффекты, пропорциональные F^2 , в линейном — анизотропия создается до начала наблюдения дополнительным постоянным полем F_0 и наблюдаются эффекты, пропорциональные F . Спад анизотропии после отключения F_0 , обусловленный ориентационной деполяризацией зондов, может охватывать сколь угодно продолжительный промежуток времени в зависимости от размеров полярных зондов и тепловой подвижности полимерной матрицы. В полярных полимерах возможность достижения анизотропного распределения молекул-зондов по ориентациям диполей определяется полем поляризации среды P , направленным противоположно внешнему полю.

Рассмотрим общий случай наблюдения линейного электрохромизма зондов при существовании в образце одновременно трех электрических полей: постоянного F_0 , переменного $F \sin \omega t$ и поля поляризации среды P . В суммарном поле $(F_0 + P + F \sin \omega t)$ возникают эффекты электрохромизма, пропорциональные слагаемым уравнения $[(F_0 + P) + F \sin \omega t]^2 = F_0^2 + 2F_0P + P^2 + 2(F_0 + P)F \sin \omega t + 0,5F^2(1 - \cos 2\omega t)$. Указанные эффекты можно зарегистрировать в различных частотных каналах ω : $\omega = 0$, ω и 2ω . Методика работы в канале $\omega = 0$ использована только в ранних работах по электрохромизму [3, 4], так как она не дает возможности применять синхронное детектирование для выделения сигналов из шумов. Наибольший интерес для настоящей работы представляют эффекты, пропорциональные $(F_0 + P)F \sin \omega t$. Природа линейных эффектов определяется, с одной стороны, эффектами Штарка, наблюдаемыми в широких полосах поглощения молекул-зондов, с другой — ориентационной поляризацией зондов в поле $F_0 + P$. Постоянное поле снимает запрет на наблюдение линейного электрохромизма, которое возможно до тех пор, пока тепловое движение матрицы не разрушит анизотропию распределения зондов по ориентациям диполей или внутреннее (среднее макроскопическое) поле не станет равным нулю. Поэтому, наблюдая кинетику линейного электрохромизма, можно получить информацию как о подвижности зондов, так и о релаксации поляризации среды.

Вклад зондов в электрическую поляризацию среды мал и его трудно обнаружить на фоне поляризации среды диэлектрическими методами. Например, чтобы зарегистрировать ориентационную подвижность примеси-зонда в неполярном ПС методом термостимулированной деполяризации [5], потребовалось ввести значительное количество ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) полярного зонда, дипольный момент которого в основном состоянии равен $26,7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. В полярных полимерах для проведения таких измерений концентрация зондов должна быть еще выше. При этом если пик деполяризации зондов накладывается на пик α -перехода полимера, вклад зондов вообще нельзя обнаружить. Для оптических измерений методом электрохромизма достаточно, чтобы концентрация зонда в полимере составляла 10^{-4} – 10^{-5} моль/дм³. В качестве зондов в методе электрохромизма выбирают молекулы, имеющие большой ($\approx 10^4$ дм³·моль⁻¹·см⁻¹) коэффициент экстинкции в спектральной области, не перекрывающейся с областью поглощения полимера.

За изменением сигнала линейного электрохромизма следили, как и ранее [2], на фиксированной длине волны в пределах полосы поглощения зонда, считая, что поле F_0 включается и выключается мгновенно. В качестве зондов были выбраны молекулы



из которых I – III – полярные, имеющие разные эффективные размеры, IV – неполярная молекула.

Объектами исследования служили неполярный атактический ПС и полярные эпоксиаминные полимеры – продукты реакции диглицидиловых эфиров $\text{CH}_2=\text{CH}-$
 $\text{--CH}_2-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2$, где $\text{R}=-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (ДГЭР) или $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}$

(ДГЭДФ), с ароматическими аминами – анилином или *μ*-фенилендиамином (МФДА). Отверждение эпоксиаминных полимеров проводили по одному из трех режимов: 1) 333 К – 24 ч; 2) 333, 353, 373, 393 К – по 2 ч при каждой температуре; 3) 353 К – 12 ч. Схема установки и методика приготовления образцов описаны ранее [2, 6].

При наложении постоянного ориентирующего поля на раствор зондов I–III в ПС наблюдали сигнал линейного электрохромизма (рис. 1, а), амплитуда которого тем больше, чем больше доля молекул-зондов, способных переориентироваться в направлении поля (чем выше температура). Спад сигнала после отключения F_0 в данном случае соответствует дезориентации зондов. Как показано в работе [2], времена релаксации этого процесса τ_z определяются размерами зондов и молекулярной подвижностью полимерной матрицы. Ниже для примера приведены полученные для дезориентации зонда II в ПС значения τ_z .

$T, \text{ К}$	333	353	363
$\tau_z, \text{ с}$	$(1,10 \pm 0,15) \cdot 10^3$	$(1,07 \pm 0,10) \cdot 10^2$	$(4,14 \pm 0,50) \cdot 10^4$

Энергия активации этого процесса оказалась равной 113 ± 6 кДж/моль.

В случае полярных полимеров при наложении поля F_0 возникают два вида поляризации: поляризация среды с временем релаксации τ_n и ориентационная поляризация зондов с временем релаксации τ_z . Соотношение τ_n и τ_z определяет характер изменения сигнала линейного электрохромизма во времени (рис. 1, б). Если $\tau_n \gg \tau_z$ (для зондов небольшого размера при $T \ll T_c$), то сигнал линейного электрохромизма

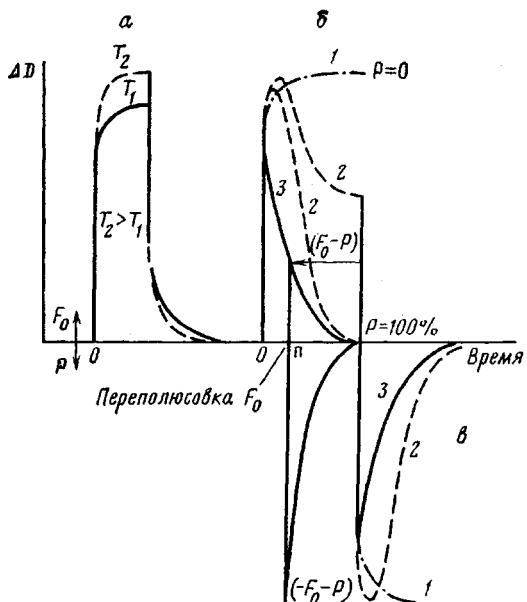


Рис. 1

Рис. 1. Характер изменения сигнала линейного электрохромизма ΔD зондов в неполярном (а) и полярном полимерах (б, в) при наложении и снятии поля F_0 . ΔD — приращение оптической плотности раствора зондов, измеренное на фиксированной длине волны. Пояснения в тексте

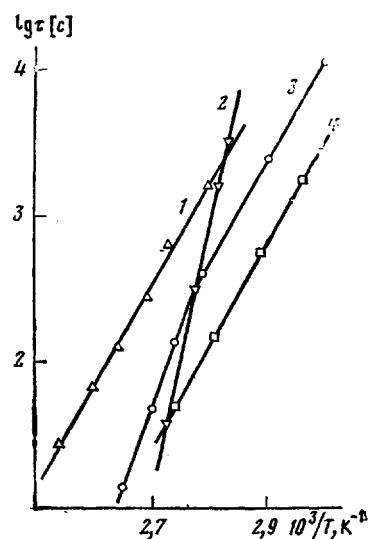


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ для зонда II в эпоксиаминных полимерах 1 — ДГЭДФП+МФДА (состав стехиометрический, режим отверждения 2); 2 — ДГЭДФП+анилин (состав стехиометрический, режим отверждения 2); 3 — ДГЭДФП+МФДА (состав 9 : 1, режим отверждения 3); 4 — ДГЭР+МФДА (состав стехиометрический, режим отверждения 1)

меняется так же, как в неполярном полимере (рис. 1, б, кривая 1). Если $\tau_n \approx \tau_s$, рост сигнала вследствие ориентации зондов сопровождается его спадом из-за нарастания поля P . Когда поле P становится равным внешнему ориентирующему полю F_0 (что можно быстро достигнуть, нагревая полимер до $T \approx T_c$), поле в образце фактически становится равным нулю ($F_0 + P = 0$), анизотропия распределения зондов исчезает. В этих условиях линейный электрохромизм не наблюдается. Если $\tau_n \ll \tau_s$, то сразу после включения F_0 начинается спад сигнала (рис. 1, б, кривая 3).

В настоящей работе параметры медленной молекулярной релаксации в полярных полимерах рассчитывали из кривых спада сигнала линейного электрохромизма после отключения F_0 . При этом пользовались следующей методикой: образец полимера выдерживали в постоянном поле $F_0 \approx 10^5$ В/см при температуре $T \approx T_c + 20^\circ$, затем медленно охлаждали до температуры опыта (ниже T_c), замораживая таким образом ориентационную поляризацию среды. Зонды в таких условиях оказываются изотропно распределенными по ориентациям, так как при $T > T_c$ поле P максимально и поле в образце фактически равно нулю ($F_0 + P = 0$). Установив температуру опыта, поле F_0 отключали и наблюдали за изменением сигнала линейного электрохромизма во времени. Здесь возможны три случая, показанные на рис. 1, в: 1) после отключения F_0 зонды ориентируются в замороженном поле поляризации среды $P(\tau_n \gg \tau_s)$, релаксационная кривая при этом отвечает процессу ориентации зондов (кривая 1); 2) деполяризация полимера сопровождается ориентацией молекул-зондов в спадающем поле поляризации, т. е. $\tau_n \approx \tau_s$ (кривая 2); 3) спад поля поляризации происходит при замороженной ориентационной подвижности зондов, т. е. $\tau_n \ll \tau_s$ (кривая 3). В третьем случае сигнал электрохромизма в спадающем поле поляризации характеризуется только эффектами Штарка, кривая спада сигнала описывает кинетику исчезновения поля поляризации среды и, таким образом, несет непосредственную информацию о движении полярных фрагментов полимера.

Релаксационные кривые, полученные в работе для исследованных эпоксиаминных полимеров, в большинстве случаев отвечают третьему случаю (рис. 1, в, кривая 3), т. е. ход кривых отражает изменения поля P . Для подтверждения этого был взят неполярный зонд IV, с помощью которого можно наблюдать только один релаксационный процесс — деполяризацию среды. Оказалось, однако, что среднее время релаксации τ , рассчитанное из кривой спада сигнала, зависит от размеров полярных зондов I — III и не совпадает со значением τ для неполярного зонда IV (табл. 1). Полярные зонды, ориентируясь в спадающем поле P , дают вклад в суммарный релаксационный процесс, это объясняет вид кривых типа 2 на рис. 1, в. Положение экстремума на этих кривых зависит от размеров полярных зондов. Математический

Таблица 1

Времена релаксации, рассчитанные из спада сигнала линейного электрохромизма зондов в образце ДГЭР + МФДА
(Состав стехиометрический; образец отверждён по режиму 1)

Зонд	Времена релаксации, с		
	333 К	353 К	363 К
I	$(2,00 \pm 0,06) \cdot 10^3$	$(1,48 \pm 0,10) \cdot 10^2$	$(4,25 \pm 0,40) \cdot 10^1$
II	$(3,29 \pm 0,10) \cdot 10^3$	$(2,20 \pm 0,10) \cdot 10^2$	$(6,34 \pm 0,60) \cdot 10^1$
III	$(6,31 \pm 0,12) \cdot 10^3$	$(4,68 \pm 0,10) \cdot 10^2$	$(1,38 \pm 0,10) \cdot 10^2$
IV	—	$(1,20 \pm 0,10) \cdot 10^2$	—

Примечание. Энергия активации для зондов I, II, IV составляет 126 ± 4 , а для зонда III — 130 ± 4 кДж/моль.

Таблица 2

Времена релаксации τ и энергии активации E в эпоксиаминных полимерах

Полимер	Весовое соотношение компонентов	Режим отверждения	Времена релаксации при 353 К $\tau \cdot 10^{-2}$, с	E , кДж/моль
ДГЭР + МФДА	3,30 : 1,00	1	$2,30 \pm 0,30$	182 ± 4
	Стехиометрическое	1	$2,20 \pm 0,10$	126 ± 4
	То же	2	$6,65 \pm 0,30$	126 ± 4
	4,75 : 1,00	1	$2,45 \pm 0,20$	126 ± 4
ДГЭДФП + анилин	Стехиометрическое	2	$30,0 \pm 2,0$	335 ± 8
ДГЭДФП + МФДА	4,50 : 1,00	3	$44,7 \pm 2,0$	176 ± 4
	Стехиометрическое	2	$25,7 \pm 2,0$	126 ± 4
	То же	3	$6,90 \pm 0,50$	126 ± 4
	9,00 : 1,00	3	$8,19 \pm 0,60$	134 ± 4

анализ таких релаксационных кривых, проведенный с помощью ЭВМ, показал, что $\tau_n < \tau_3$ в большинстве случаев на 1–1,5 порядка. τ_n , измеренное с помощью зонда IV, и τ для зонда I близки по величине (табл. 2), поэтому можно заключить, что средний размер релаксирующих полярных фрагментов при 353 К в полимере ДГЭР + МФДА приблизительно равен размеру зонда I, т. е. составляет $\sim 1,2 \cdot 10^{-7}$ см.

Изучение медленной молекулярной релаксации в исследуемых полимерах с выбранными зондами позволяет сделать следующие основные выводы, касающиеся природы релаксационных кривых. Характер изменения сигнала линейного электрохромизма зондов при наложении и снятии постоянного ориентирующего поля F_0 определяется соответственно процессами роста и спада поля поляризации среды. Наблюдение релаксационных кривых спада с неполярными зондами позволяет получить времена релаксации τ_n поля P . Полярные зонды дают вклад в суммарный релаксационный процесс спада. Спад сигнала в этом случае только тогда совпадает с релаксацией самих полярных фрагментов полимера, если размер зонда таков, что наблюдается одно из условий — $\tau_n < \tau_3$ или $\tau_3 \gg \tau_n$.

Исследование основных закономерностей изменения параметров медленной молекулярной релаксации в эпоксиаминных полимерах при изменении типа диэпоксида, степени сшивания, глубины конверсии, соотношения компонентов проводили с использованием зонда II. Полученные данные представлены в табл. 2 и на рис. 2. Как показывают результаты измерений, для полимеров на основе ДГЭДФП и МФДА характерны более высокие чем для ДГЭР + МФДА времена релаксации τ в стеклообразном состоянии, рассчитанные из спада сигнала после отклонения F_0 . Это объясняется тем, видимо, что в ДГЭДФП + МФДА релаксируют более крупные структурные единицы. Увеличение глубины конверсии (режим отверждения 2) приводит к увеличению времени релаксации сигнала, энергия активации процесса при этом не меняется. Добавление избытка диэпоксида (4,75 : 1 для ДГЭР + МФДА и 9 : 1 для ДГЭДФП + МФДА) фактически не влияет на результаты измерений, при избытке диамина энергия активации возрастает

тает со 126 до 176 кДж/моль. Излом на графике зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ (рис. 2) в случае полимера ДГЭДФП + МФДА (9 : 1) свидетельствует об изменении характера молекулярной подвижности среды (α -переходе), причем температура, соответствующая излому, совпадает с температурой начала размораживания подвижности зондов, определенной методом квадратичного электрохромизма [6]. Энергия активации деполяризации среды при $T > T_c$, определенная из рис. 2, составляет для этого полимера 230 ± 8 кДж/моль. Расчет времени релаксации сегментальной подвижности при $T < T_c$, проведенный с учетом этой величины, дает значения, которые по порядку величины совпадают с данными термостимулированной деполяризации [7]. Значительно более высокое значение энергии активации при $T > T_c$ зарегистрировано в линейном полимере ДГЭДФП + анилин (≈ 335 кДж/моль). Этот результат согласуется с данными, приведенными в работах [7, 8], где показано, что энергии активации E α -релаксационного процесса в исследуемых полимерах систематически растут при уменьшении концентрации спивок. Причина этого — несколько меньшие средние размеры кинетических сегментов в густоспивных полимерах, а также более узкое распределение этих сегментов по размерам.

Как видно, основные закономерности изменения параметров медленной молекулярной релаксации в эпоксиаминных полимерах при изменении типа диэпоксида, степени спивания, глубины конверсии, определенные методами линейного электрохромизма и термостимулированной деполяризации, совпадают. Это еще раз подтверждает тот факт, что процессом, определяющим изменение сигнала линейного электрохромизма полярных зондов в полярных полимерах при наложении и снятии поля F_0 , является ориентационная поляризация среды, а не зондов. Наблюдение релаксационных кривых линейного электрохромизма позволяет, таким образом, исследовать ориентационную поляризацию среды в области сверхнизких частот (формально до $10^{-\infty}$ Гц), измерять времена релаксации ориентационной поляризации не только зондов, но и самих полярных фрагментов полимера, а также оценивать размеры релаксирующих фрагментов. Метод линейного электрохромизма дает возможность раздельно наблюдать в диэлектриках поляризационные процессы различной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blumenfeld L. A., Chernyakovskii F. P., Gribanov V. A., Kanevskii I. M. J. Macromol. Sci. A, 1972, v. 6, № 7, p. 1201.
2. Черняковский Ф. П. Успехи химии, 1979, т. 48, № 3, с. 563.
3. Kuhn W., Dürkop H., Martin H. Z. Phys. Chem., 1939, B. 45, № 2, S. 121.
4. Kumamoto J., Powers J. C., Heller W. R. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 11, p. 2893.
5. Kovarskii A. L., Saprygin V. N. Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 974.
6. Щапов А. Н., Басаев Р. М., Олейник Э. Ф., Черняковский Ф. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 797.
7. Олейник Э. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН ССР, 1980. 46 с.
8. Руднев С. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН ССР, 1982. 201 с.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
8.II.1983

STUDY OF SLOW MOLECULAR RELAXATION IN POLAR POLYMERS BY LINEAR ELECTROCHROMISM METHOD

Shchapov A. N., Chernyakhovskii F. P., Kornilov A. I.

Summary

The observation of linear electrochromism of low-molecular probes in polar polymers is shown to permit to calculate the relaxation times and activation energy of superslow rotational motions of not only probes, but also polar fragments of polymers and to evaluate the average dimensions of relaxating fragments.