

© 1990 г. Г. Г. Лазарев, Д. С. Типикин, Я. С. Лебедев

## СИГНАЛЫ ЭПР В ПОЛИАНИЛИНЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ДАВЛЕНИЯ

Изучены зависимости формы сигнала ЭПР в полианилине от величины статического и импульсного воздействия, а также от времени после окончания воздействия. Кривые изменения ширины и амплитуды синглетного спектра ЭПР в случае импульсного воздействия давления имеют немонотонный характер, что объясняется двумя процессами релаксации различной природы. Изменения ширины и амплитуды сигнала ЭПР откаченных образцов сравнимы с изменениями при воздействии импульсного давления.

Среди проводящих полимеров полианилин привлекает особое внимание высокой химической стабильностью и возможными техническими применениями [1]. Наличие сигнала ЭПР в полианилине обнаружено в работах [2, 3], в которых изучены зависимости числа спинов, а также параметров формы линии от степени окисления и pH окружающего раствора. В работе [3] отмечается, что в процессе откачки воздуха ширина сигнала ЭПР уменьшается в 2 раза, и этот эффект является обратимым. В связи с этим представляется перспективным использование метода ЭПР для изучения различных воздействий на полианилин, хотя природа сигнала ЭПР в этом полимере до конца не выяснена [1–3].

В настоящей работе изучены зависимости формы сигнала ЭПР в полианилине от величин статического и импульсного воздействия, а также от времени после окончания воздействия. Сигнал представлял собой синглет шириной  $\Delta_0 = 6,0 \pm 0,1$  Гц. Форма линии не являлась лоренцевой. Крылья первой производной сигнала шли выше, чем у лоренцева синглета той же ширины и амплитуды. Сигнал был записан в двухмиллиметровом диапазоне на радиоспектрометре ЭПР-5-05 ФТИ АН УССР (Донецк). Его ширина была практически той же, что и при записи в трехсантиметровом диапазоне. На рис. 1 приведена зависимость ширины сигнала от приложенного (и затем снятого) статического давления сразу после воздействия. Время между процессом сдавливания и моментом измерения составляло  $\sim 20$  мин, что существенно меньше времени изменения параметров спектра ЭПР, составлявшего до  $\sim 30$  ч. После снятия статического давления в образцах наблюдали релаксацию ширины и амплитуды сигнала. При этом ширина возрастила на 5–30% в зависимости от приложенного давления: чем большее давление было приложено, тем большее увеличение ширины сигнала имело место. Амплитуда сигнала уменьшалась на 10–60%. Через промежуток времени  $\sim 50$  ч значения ширины и амплитуды переставали изменяться.

После импульсного воздействия ( $10^2$  атм за  $10^{-1}$  с) также наблюдали релаксацию ширины и амплитуды сигнала ЭПР. На рис. 2 приведены зависимости амплитуды сигнала и его ширины от времени. Время отсчитывали с момента воздействия. Через 1 мин после воздействия ширина уменьшилась на 16%, а амплитуда увеличилась на 33%. Затем в течение 5 ч наблюдали уменьшение ширины до  $0,72 \Delta_0$  и одновременно рост амплитуды до  $1,78 I_0$ . При  $t=5$  ч кривые прошли через экстремумы и далее за время  $\sim 300$  ч наблюдалась релаксация к новым значениям. Во всех опытах с воздействием давления в пределах погрешности измерений число парамагнитных центров оставалось без изменений.

Полученные результаты импульсного воздействия можно объяснить на основе предположения о существовании различных времен релаксации в полимере. В настоящей работе была измерена концентрация спинов в образце полианилина. Оказалось, что один спин приходится на

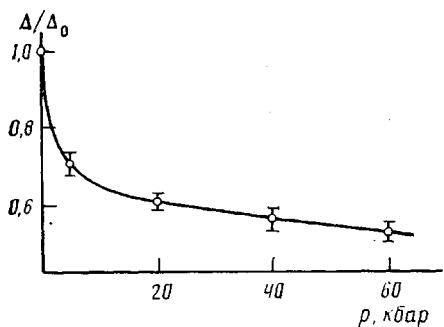


Рис. 1

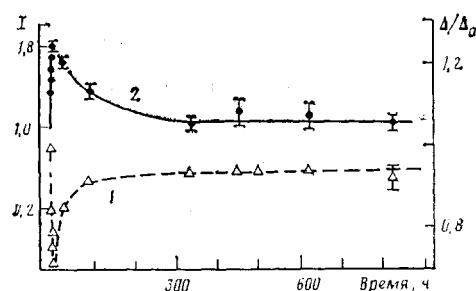


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной ширины линии ЭПР в полианилине  $\Delta/\Delta_0$  ( $\Delta_0$  — ширина сигнала ЭПР в исходном образце) от величины приложенного давления. Время воздействия  $\sim 30$  с; ширину сигнала измеряли через 20 мин после снятия давления

Рис. 2. Временные зависимости ширины (1) и амплитуды (2) сигнала ЭПР в образце, подвергнутом импульльному воздействию давления

300 пар бензольных колец. За время  $\sim 300$  ч, по-видимому имеет место релаксация, связанная с перемещением массивных сегментов полимерных молекул. Среднее расстояние между парамагнитными центрами увеличивается, следовательно, ширина сигнала ЭПР также увеличивается. Эффекты изменения ширины линии могут быть также связаны со взаимодействием парамагнитных центров с молекулярным кислородом. В результате воздействия давления может произойти эффективное «выдавливание» кислорода из объема образца.

В настоящей работе были записаны сигналы ЭПР одного и того же образца при атмосферном давлении и после откачки до давления  $7 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 15 мин. При этом ширина сигнала уменьшилась в 2,3 раза, а число спинов (в пределах погрешности измерений) осталось без изменений.

Таким образом, по-видимому, изменение в спектрах ЭПР образцов полианилина, подвергнутых воздействию давления, обусловлено изменением концентрации кислорода, адсорбированного на внутренней поверхности полимера. Этот вывод следует из того факта, что изменения ширины сигналов ЭПР при импульсном давлении и в результате откачки воздуха сравнимы по величине.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McManus P. M., Gushman R. J., Yang S. C. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 3. P. 744.
2. Kaya M., Kitani A., Sasaki K. // Chem. Letters. 1986. № 2. P. 147.
3. Travers J. P., Chroboczek J., Devreux F., Genoud F., Nechtschein M. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 221. № 2. P. 195.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20.06.89