

УДК 678.012.4 : 539.219.3

## ЭЛЕКТРОХРОМИЗМ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕДЛЕННЫХ ДВИЖЕНИЙ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ

**Ф. П. Черняковский**

Изложены основные положения теории электрохромизма. Высказаны соображения о возможности применения электрохромизма в качестве метода исследования медленных движений в макромолекулах. Описана установка и методики измерений. Приведено обсуждение результатов, полученных для линейных полимеров, находящихся в эластическом и стеклообразном состояниях, в интервале характеристических времен  $10^{-3}$ — $10^6$  сек.

Библиография — 31 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	563
II. Явления электрохромизма	564
III. Исследование аморфных полимеров в области перехода из стеклообразного состояния в эластическое методом квадратичного электрохромизма	571
IV. Изучение эластического состояния аморфных полимеров методом квадратичного электрохромизма	573
V. Исследование стеклообразного состояния аморфных полимеров методом линейного электрохромизма	576
VI. Методика эксперимента	578

### I. ВВЕДЕНИЕ

С помощью специальной чувствительной аппаратуры можно обнаружить, что внешнее электрическое поле деформирует полосы поглощения растворов органических молекул. Указанное явление возникает во всем объеме раствора и вызвано взаимодействием молекул растворенного вещества с электрическим полем. В результате этого взаимодействия в спектрах поглощения обнаруживается, с одной стороны, оптическая анизотропия среды — дихроизм растворов, с другой стороны, — спектральные сдвиги полос поглощения, обусловленные эффектами Штарка. Сложные органические молекулы имеют широкие полосы поглощения, что исключает возможность применения методов наблюдения и интерпретации, сложившихся при изучении эффектов Штарка на линейчатых спектрах испускания. Поэтому некоторые авторы считают целесообразным называть деформации полос поглощения молекул в растворах электрохромизмом. Наиболее полное описание электрохромизма имеется в работах Липтэя, который еще в 60-х годах предложил применять электрохромизм как метод определения параметров возбуждения состояний молекул<sup>1</sup>.

В наших работах<sup>2-4</sup> показано, что электрохромизм можно использовать и с другой целью — для изучения медленной молекулярной подвижности в конденсированных средах и, в частности, в полимерах. Для этого в исследуемую среду вводят молекулы, играющие роль зондов, и наблюдают за их вращательными движениями методом электрохромизма. В свою очередь, как и во всех других зондовых методах, предназначен-

ных для изучения молекулярной динамики, предполагается, что движения зондов определяются только тепловым движением молекул среды.

Известно, что в методе парамагнитного зонда<sup>5</sup> препятствием для исследования медленных движений является так называемое условие быстроты, ограничивающее нижний частотный предел границей  $10^{-7}$  сек. В последние годы были разработаны методы парамагнитного зонда, в которых частотный предел понижен до  $10^{-4}$  сек<sup>6</sup>. Преимущество электрохромизма перед методом парамагнитного зонда заключается в отсутствии принципиальных ограничений в низкочастотной области. В наших работах проведены исследования молекулярной подвижности в полимерах в интервале от  $10^{-8}$  до  $10^6$  сек. Приблизительно шесть частотных порядков этой области характерны для стеклообразного состояния. Время релаксации  $10^6$  сек соответствует периоду около двух недель; это не означает, что таков нижний частотный предел метода. Имеется гипотетическая возможность изучать с помощью электрохромизма даже бесконечно длительные релаксационные процессы. С другой стороны, расширение диапазона в область малых времен ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  сек) встречается только вполне преодолимые технические затруднения. В наших работах не было необходимости увеличивать частоту, так как, во-первых, в области от  $10^{-1}$  до  $10^{-10}$  сек с успехом применяют диэлектрический метод, а в области  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  сек метод парамагнитного зонда. Во-вторых, именно низкочастотная область представляется наиболее интересной и перспективной, поскольку характеризует в основном релаксационные процессы, определяющие свойства большинства полимерных материалов.

Явление электрохромизма наряду с эффектами Штарка обусловлено ориентационной поляризацией молекул-зондов, что сближает его с диэлектрическими методами исследования молекулярной подвижности. Преимущества электрохромизма определяются его высокой избирательностью; поскольку метод основан на наблюдении спектров поглощения зондов, то удастся измерять только ориентационную подвижность зондов и исключить другие виды поляризации среды, вносящие вклад при диэлектрических измерениях.

В принципе электрохромизм можно изучать и на привитых зондах, в том числе на включенных в главную полимерную цепь. Возможен и другой, весьма перспективный, метод измерения собственного поглощения, при котором наблюдается поглощение входящих в макромолекулу хромофорных групп, и непосредственно определяется их подвижность. Для большинства полимеров такие исследования возможны только в далекой ультрафиолетовой области.

## II. ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА

В 1939 г. Кун с сотр.<sup>7</sup> впервые экспериментально обнаружили воздействие электрического поля на спектр поглощения нитрозодиметиланилина, растворенного в диоксане. Кун предполагал, что в сильном электрическом поле  $\sim 10^4$  в/см можно создать значительную ориентационную поляризацию дипольных молекул нитрозодиметиланилина. Поскольку между направлениями дипольного момента молекулы в основном состоянии  $\mu_g$  и направлением момента перехода (единичный вектор  $\vec{m}$ ) существует жесткий угол  $\gamma$ , то при определенных условиях одновременно с ориентационной поляризацией моментов  $\mu_g$  возникает доступная для наблюдения с помощью специальной аппаратуры анизотропия распределения моментов перехода, а вместе с ней дихроизм исследуемого раствора. Оптическая плотность, измеренная с помощью светового луча, направленного параллельно вектору напряженности поля  $\vec{E}$ , отличается

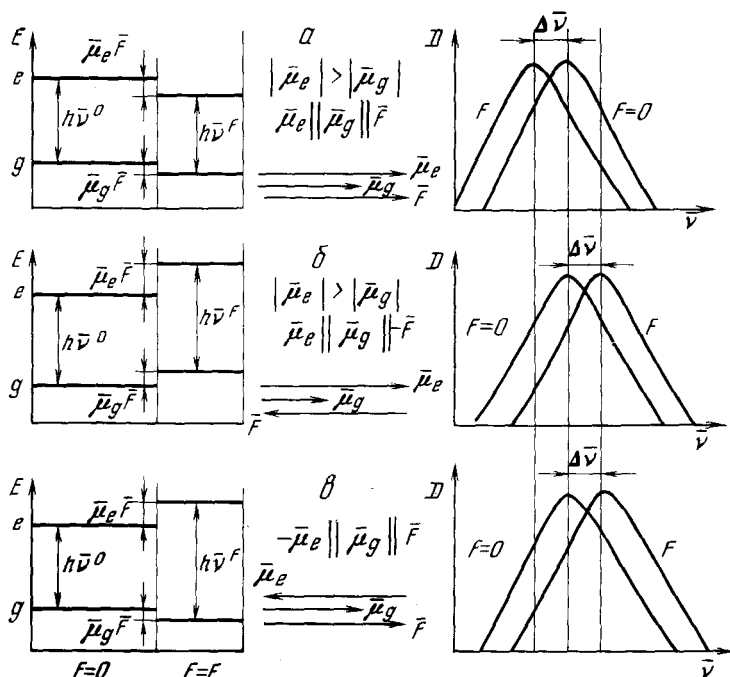


Рис. 1. Влияние взаимной ориентации векторов  $\bar{\mu}_g$ ,  $\bar{\mu}_e$  и  $\bar{F}$  на направление сдвига полосы поглощения в поле а — красный, б и в — фиолетовый сдвиги

при этом от оптической плотности, измеренной в перпендикулярном направлении. Цель работы<sup>7</sup> заключалась в том, чтобы по экспериментально найденной величине дихроизма найти значение угла  $\gamma$  в органических молекулах.

Значительно позднее Лабхарт<sup>8</sup>, Чекалла<sup>9</sup> и главным образом Липтэй с сотр.<sup>10</sup> установили, что в экспериментах Куна кроме ожидавшегося ориентационного наблюдаются и другие эффекты, вызванные штарковскими смещениями энергетических уровней основного и возбужденного электронных состояний молекул. Смещение уровней определяется взаимодействием молекулы, обладающей дипольными моментами  $\bar{\mu}_g$  и  $\bar{\mu}_e$  и тензорами поляризуемости  $\alpha_g$  и  $\alpha_e$  с внешним полем (здесь и ниже индексы  $g$  и  $e$  относятся к основному и возбужденному состояниям соответственно). Кроме того, Липтэй в последующих работах рассмотрел действие поля на величину момента перехода молекул и показал, что этот эффект также входит в наблюдаемый электрохромизм<sup>1</sup>.

Рассмотрим поглощение света одной из входящих в исследуемый ансамбль молекул, ориентация которой относительно вектора  $\bar{F}$  строго зафиксирована. Сдвиг полосы поглощения в поле определяется смещением электронных уровней  $g$  и  $e$ . На рис. 1 в качестве иллюстрации показано, как влияет (без учета вклада поляризуемости) взаимное расположение векторов  $\bar{\mu}_g$ ,  $\bar{\mu}_e$  и  $\bar{F}$  на величину и направление спектрального сдвига полос (который для наглядности сильно преувеличен).

Величину сдвига полосы поглощения в поле на основании сказанного можно рассчитать по формуле

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}^0 - \bar{\nu}^F = - \frac{\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g}{hc} \bar{F} - \frac{1}{2hc} (\alpha_e - \alpha_g) \bar{F}^2$$

где  $\bar{\nu}^0$  и  $\bar{\nu}^F$  — волновые числа электронного перехода без поля и в поле соответственно,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света. Обозначив  $\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g = \Delta\bar{\mu}$  и  $\alpha_e - \alpha_g = \Delta\alpha$ , получим

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{\Delta\bar{\mu}\bar{F}}{hc} + \frac{\Delta\alpha\bar{F}^2}{2hc} \quad (1)$$

В практически предельно допустимых полях ( $10^5$  в/см) сдвиг полос при оптимальных условиях составляет доли ангстрема. Непосредственное измерение таких малых сдвигов широких спектральных полос является весьма сложной задачей, поэтому вместо определения величин сдвигов находят вызванное действием поля приращение светового потока при некотором фиксированном волновом числе. Согласно уравнению (1) в электрическом поле при волновом числе  $\bar{\nu}$  будут наблюдаться такие переходы, которые без поля наблюдаются при волновом числе  $\bar{\nu} - \Delta\bar{\nu}$ . Как правило, к образцам прикладывают низкочастотное переменное электрическое поле и измеряют только модулированную часть светового потока, обусловленную лишь одним электрохромизмом.

Поглощение света одной молекулой в отсутствие поля равно <sup>11</sup>

$$\pi(\bar{\nu}) = 3 |\bar{e}\bar{m}|^2 \epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu},$$

где  $\bar{e}$  — единичный вектор, взятый в направлении электрического вектора световой волны;  $\epsilon(\bar{\nu})$  — функция, описывающая форму полосы поглощения. Поскольку смещение уровней  $g$  и  $e$  в поле много меньше расстояния между ними, для оценки действия поля можно воспользоваться методом возмущений:

$$\pi(\bar{\nu}^F) = \pi(\bar{\nu}^0) + \frac{d\pi(\bar{\nu}^0)}{d\bar{\nu}} \Delta\bar{\nu} + \frac{1}{2} \frac{d^2\pi(\bar{\nu}^0)}{d\bar{\nu}^2} \Delta\bar{\nu}^2 + \dots$$

Подставив в это уравнение  $\Delta\bar{\nu}$  из (1), получим

$$\begin{aligned} \pi(\bar{\nu}^F) = \pi(\bar{\nu}^0) + \frac{d\pi(\bar{\nu}^0)}{d\bar{\nu}} \left( \frac{\Delta\bar{\mu}\bar{F}}{hc} + \frac{\Delta\alpha\bar{F}^2}{2hc} \right) + \\ + \frac{1}{2} \frac{d^2\pi(\bar{\nu}^0)}{d\bar{\nu}^2} \left( \frac{\Delta\bar{\mu}\bar{F}}{hc} + \frac{\Delta\alpha\bar{F}^2}{2hc} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Для определения поглощения света ансамблем молекул необходимо суммировать поглощение света всеми молекулами, оказавшимися на пути светового луча. Как видно из рис. 1а, б, направления спектральных сдвигов полос поглощения противоположны для молекул, дипольные моменты которых  $\bar{\mu}_g$  ориентированы по полю и против поля. Благодаря этому в изотропной по направлениям  $\bar{\mu}_g$  среде, содержащей много молекул, вместо спектрального сдвига полос поглощения в одну сторону наблюдается лишь слабое уширение полос. Это соответствует положению электродинамики о том, что в изотропных средах нельзя наблюдать линейные по отношению к полю эффекты. При расчете поглощения света изотропным раствором линейные по полю эффекты исключаются вследствие четности функции косинуса угла  $\alpha$  между  $\bar{\mu}_g$  и  $\bar{F}$ , и остаются лишь эффекты, величина которых зависит от  $\bar{F}^2$ . Эффектами, пропорциональными более высоким степеням  $\bar{F}$ , ввиду их малости можно пренебречь. Пропорциональные  $\bar{F}^2$  эффекты названы квадратичным электро-

хромизмом в отличие от пропорционального  $\bar{F}$  линейного электрохромизма, природа которого рассмотрена в гл. V.

При действии внешнего поля в разбавленных растворах полярных молекул в неполярном растворителе возникает ориентационная поляризация, которую Липтэй<sup>10</sup> рассчитал, исходя из распределения Больцмана. В электрическом поле среда становится анизотропной, и запрет на наблюдение линейных по полю эффектов снимается.

В окончательном виде уравнение Липтэя имеет вид<sup>11</sup>:

$$K = K_0 + A \frac{1}{\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}} \frac{d(\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu})}{d\bar{\nu}} + B \frac{1}{\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}} \frac{d^2(\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu})}{d\bar{\nu}^2}, \quad (3)$$

где приняты следующие обозначения:

$$\begin{aligned} K_0 &= \frac{1}{10(kT)^2} \mu_g^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2}; \\ A &= \frac{1}{5kT\hbar c} \left[ \mu_g^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} - \mu_g \mu_e (\cos \gamma \cdot \cos \delta - \frac{1}{2} \sin \gamma \cdot \sin \delta) \right]; \\ B &= \frac{1}{10(\hbar c)^2} \left[ \mu_g^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} - 2\mu_g \mu_e (\cos \gamma \cdot \cos \delta - \frac{1}{2} \sin \gamma \cdot \sin \delta) \right] + \mu_e^2 \frac{3 \cos^2 \delta - 1}{2}; \\ K &= -p_E \left[ 2,3D \left( \frac{\epsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \bar{F}^2 \right]^{-1}; \end{aligned}$$

$\bar{\nu}$  — волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\epsilon(\bar{\nu})$  — коэффициент экстинкции;  $\gamma$  — угол между  $\bar{m}$  и  $\bar{\mu}_g$ ;  $\delta$  — угол между  $\mu_e$  и  $\bar{m}$ ;  $c$  — скорость света;  $\epsilon_{DK}$  — диэлектрическая постоянная среды;  $D$  — оптическая плотность;  $p_E$  — измеряемая величина — степень поляризации света раствором в электрическом поле. В работе<sup>10</sup> поле, действующее на растворенные молекулы, рассчитано по формуле Лорентца, а в последующих работах — по Онзагеру<sup>12</sup>. Теория электрохромизма и некоторые его применения рассмотрены также в обзорах<sup>13-15</sup>.

Родственные электрохромизму явления при наложении электрического поля можно наблюдать в случае растворов, компоненты которых участвуют в химическом равновесии, если у исходных и конечных продуктов реакции различаются суммы произведений дипольных моментов основного состояния на соответствующие стехиометрические коэффициенты<sup>16</sup>. В работе<sup>17</sup> методом электрохромизма исследованы комплексы с переносом заряда, в<sup>18</sup> — конформационные равновесия, в которых компоненты различаются полярностью, в<sup>19</sup> — явления, обусловленные экситонами.

В работах<sup>2-4</sup> обращено внимание на зависимость слагаемых  $K_0$  и

$\frac{A}{\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}} \frac{d(\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu})}{d\bar{\nu}}$  в уравнении Липтэя (3) от вращательной подвижности

молекул. В опытах с разбавленными растворами полярных молекул в жидком неполярном растворителе при частотах внешнего поля, немного меньших частот, определяющих движения молекул растворителя, реализуется квазистационарный случай: дипольная поляризация растворенных молекул успевает следовать за изменениями внешнего поля; такие молекулы в данной работе названы «свободными». В других растворителях или при других частотах электрического поля могут существовать «заторможенные» молекулы, для которых справедливо противоположное соотношение частот. Уравнение (3) характеризует свободные молекулы, ориентация которых в поле подчиняется статистике Больцмана. Для заторможенных молекул следует принять равными нулю члены  $K_0$  и  $A$ , содержащие фактор  $\mu_g/kT$ .

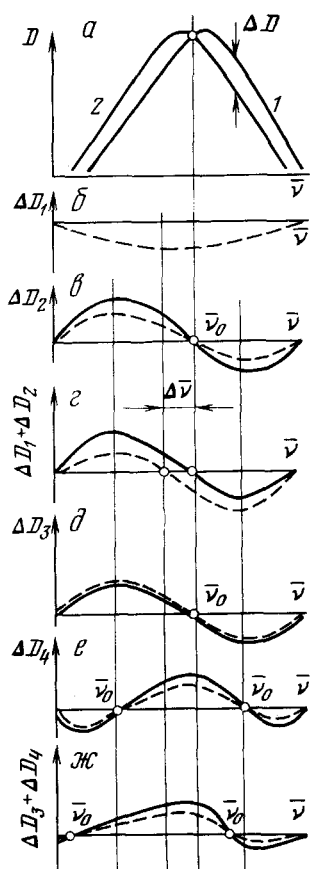


Рис. 2. а — Спектр поглощения раствора в отсутствие (1) и при действии поля (2). Изменение спектра в поле сильно преувеличено для наглядности; б—ж — спектры электрохромизма при  $\theta = 55^\circ$  (сплошная линия) и  $\theta = 90^\circ$  (пунктирная линия); б—г — эффекты, зависящие от ориентации; д—ж — эффекты Штарка; б — ориентационный эффект  $\Delta D_1$  для молекулы с  $\gamma < 55^\circ$ . При  $\theta = 55^\circ$  значение  $\Delta D_1 = 0$  и спектр электрохромизма совпадает с осью ординат; в — ориентационный эффект  $\Delta D_2$ ; г — спектр-сумма  $\Delta D_1 + \Delta D_2$ , параметры спектров электрохромизма:  $\Delta \nu$  и  $\Delta D_F / \Delta D_K$ ; д — квадратичный эффект Штарка  $\Delta D_3$ ; е — линейный эффект Штарка  $\Delta D_4$ ; ж — спектр-сумма  $\Delta D_3 + \Delta D_4$  (спектры е и ж изображены на рисунке с противоположным знаком).

Из анализа уравнений (3) следует, что электрохромизм свободных молекул имеет четко выраженные черты. Зависимость электрохромизма полярных молекул-зондов от характера молекулярной подвижности исследуемого растворителя является основой применения электрохромизма в качестве метода исследования молекулярной подвижности в полимерных средах. В соответствии с целями исследования, уравнениям Липтэя была придана иная форма, в которой эффекты электрохромизма, зависящие от вращательной подвижности молекул, выделены в отдельную группу (рис. 2). Измеряемой величиной является приращение оптической плотности  $\Delta D$  в поле, взятое вдоль контура полосы поглощения, как функция от длины волны, частоты или волнового числа (рис. 2а). В наших работах такие функции названы общими спектрами электрохромизма:

$$\Delta D_{\theta=90^\circ} = (\Delta D_1 + \Delta D_2 + \Delta D_3 + \Delta D_4)_{\theta=90^\circ};$$

$$\Delta D_1 = \frac{1}{15} \left( \frac{\mu_g F}{kT} \right)^2 (1 - 3 \cos^2 \gamma) D;$$

$$\Delta D_2 = \frac{1}{5} \left( \frac{\mu_g F}{kT} \right) \frac{\Delta \bar{\mu} F}{hc} (2 - \cos^2 \gamma) \cdot \bar{\nu} \frac{\partial (D/\bar{\nu})}{\partial \bar{\nu}}; \quad (4)$$

$$\Delta D_3 = \frac{1}{2} \frac{\Delta \alpha F^2}{hc} \cdot \bar{\nu} \frac{\partial (D/\bar{\nu})}{\partial \bar{\nu}};$$

$$\Delta D_4 = \frac{1}{10} \frac{\Delta \bar{\mu}^2 \bar{F}^2}{h^2 c^2} (2 - \cos^2 \delta) \bar{\nu} \frac{\partial^2 (D/\bar{\nu})}{\partial \bar{\nu}^2}.$$

Из (4) видно, что общий спектр электрохромизма является суммой вкладов  $\Delta D_1$ — $\Delta D_4$ . Эти вклады также являются спектрами электрохромизма, их природа и зависимость от молекулярной подвижности и условий опыта рассмотрена ниже. Уравнения (4) записаны для случая, когда взаимные направления электрического вектора светового луча в среде (единичный вектор  $\bar{e}$ ) и электрического поля  $\bar{F}$  составляют угол  $\theta = 90^\circ$ . Угол  $\theta$  можно изменять и выбирать такие условия эксперимента, при которых вклад  $\Delta D_1$  может быть исключен из общего спектра электрохромизма.

Ориентационный эффект  $\Delta D_1$  обусловлен ориентационной поляризацией молекул-зондов и не учитывает эффектов Штарка. Ориентационный эффект проявляется как куновский дихроизм, для которого<sup>7</sup>

$$\Delta D_{\theta=0^\circ} = -2\Delta D_{\theta=90^\circ}. \quad (5)$$

Для произвольного угла  $\theta$

$$\Delta D_{\theta} = \Delta D_{\theta=0^{\circ}} \cdot \cos^2 \theta + \Delta D_{\theta=90^{\circ}} \cdot \sin^2 \theta. \quad (6)$$

Из (5) и (6) найдем

$$\Delta D_{\theta} = \Delta D_{\theta=90^{\circ}} (1 - 3 \cos^2 \theta).$$

Выражение в скобках равно нулю при  $\theta = 54^{\circ}44' \approx 55^{\circ}$ . В этих условиях  $\Delta D_1 = 0$ , и ориентационный эффект не наблюдается (рис. 2б). Обычно в качестве зондов выбирают молекулы, в которых по условиям симметрии векторы  $\underline{\mu}_g$ ,  $\underline{\mu}_e$  и  $\bar{m}$  параллельны между собой, а абсолютная величина  $\underline{\mu}_e$  больше  $\underline{\mu}_g$ ; при этом  $\gamma = 0$ ,  $\delta = 0$  и уравнения (4) упрощаются. Для таких молекул и при  $\theta = 55^{\circ}$  уравнения принимают вид:

$$\begin{aligned} \Delta D_{\theta=55^{\circ}} &= (\Delta D_2 + \Delta D_3 + \Delta D_4)_{\theta=55^{\circ}}; \\ \Delta D_2 &= \frac{1}{3} \frac{\bar{\mu}_g \bar{F}}{kT} \frac{\Delta \bar{\mu} F}{hc} \bar{v} \frac{\partial (D/\bar{v})}{\partial \bar{v}}; \\ \Delta D_3 &= \frac{1}{2} \frac{\Delta \alpha \bar{F}^2}{hc} \bar{v} \frac{\partial (D/\bar{v})}{\partial \bar{v}}; \\ \Delta D_4 &= \frac{1}{6} \frac{\Delta \bar{\mu}^2 \bar{F}^2}{h^2 c^2} \bar{v} \frac{\partial^2 (D/\bar{v})}{\partial \bar{v}^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Кроме того, ориентационный эффект не наблюдается ни при каких условиях у молекул, имеющих угол  $\gamma = 55^{\circ}$ , так как при этом множитель  $1 - 3 \cos^2 \gamma = 0$  (см. (4)). Наконец, ориентационный эффект отсутствует в средах, где вращательная подвижность молекул-зондов заторможена.

Спектр электрoхромизма  $\Delta D_2$  (рис. 2в) назван в наших работах <sup>3</sup> перекрестным, поскольку он вызван двумя одновременными воздействиями поля. При включении поля нарушается первоначально изотропное распределение диполей по направлениям и возникает анизотропия, определяемая множителем  $\bar{\mu}_g \bar{F}/kT$ . Возникновение анизотропии снимает запрет на наблюдение линейного по полю эффекта Штарка, пропорционального  $\Delta \bar{\mu} \bar{F}$ . Вследствие этого линейный по своей природе эффект Штарка оказывается пропорциональным  $\bar{F}^2$ . Очевидно, что в средах с заторможенной подвижностью зондов перекрестный эффект не наблюдается. При изменении угла  $\theta$  от  $90$  до  $55^{\circ}$  величина перекрестного эффекта уменьшается в  $5/3 = 1,66$  раза (см. коэффициенты в уравнениях (4) и (7)).

На рис. 2г изображен спектр-сумма двух вкладов  $\Delta D_1 + \Delta D_2$ , которые целесообразно рассматривать отдельно от других, так как только они зависят от вращательной подвижности молекул. Наиболее четким признаком свободного вращения зондов является смещение нулевой точки электрoхромизма  $\bar{v}_0$  при изменении угла  $\theta$  от  $90$  до  $55^{\circ}$ . Одновременно изменяется и отношение приращений сигнала электрoхромизма на фиолетовом и красном склонах полосы поглощения  $\Delta D_{\psi}/\Delta D_{\kappa}$ .

Вклад  $\Delta D_3$  (рис. 2д) вызван квадратичным эффектом Штарка, связанным с изменением поляризуемости при возбуждении молекулы. Квадратичный эффект можно условно представить состоящим из двух частей: индуцированного дипольного момента  $\Delta \alpha \bar{F}$  и линейного эффекта Штарка, обусловленного взаимодействием индуцированного момента с тем же внешним полем  $(\Delta \alpha \bar{F}) \bar{F}$ . Индуцированный момент  $\Delta \alpha \bar{F}$  всегда на-

правлен по полю независимо от вращательной подвижности молекул. При  $\alpha_e > \alpha_g$  это приводит к смещению полосы в красную область.

В изотропной среде, содержащей большое число молекул, каждому моменту  $\Delta\mu$  всегда можно сопоставить такой же момент, принадлежащий другой молекуле и ориентированный противоположно первому. Если одной ориентации соответствует красное смещение полосы поглощения в поле, обусловленное линейным по полю эффектом Штарка, то противоположной — фиолетовое. При этом можно наблюдать лишь слабое уширение полосы, пропорциональное  $\partial^2(D/\bar{\nu})/\partial \bar{\nu}^2$ . Эффект  $\Delta D_4$  назван нами линейным в соответствии со своей природой (рис. 2е), хотя при наблюдении он оказывается пропорциональным  $F^2$ . Этот эффект не зависит от вращательной подвижности, поэтому имеет смысл объединить его с  $\Delta D_3$  и рассматривать в дальнейшем еще один спектр-сумму  $\Delta D_3 + \Delta D_4$  (рис. 2ж). Характерной особенностью спектров  $\Delta D_3 + \Delta D_4$  в средах со свободной вращательной подвижностью молекул-зондов, дипольные моменты  $\mu_g$  и  $\Delta\mu$  которых равны нескольким дебаям, является малая интенсивность по сравнению с  $\Delta D_1 + \Delta D_2$  (рис. 2г). В этом случае величина эффектов, зависящих от ориентации, приблизительно на полтора порядка выше эффектов Штарка. Напротив, в средах с заторможенным вращением молекул-зондов можно наблюдать только эффекты Штарка с двумя нулевыми точками  $\bar{\nu}_0$ , положение которых не зависит от величины угла  $\theta$ .

Таким образом, если постепенно затормаживать первоначально свободное вращение молекул, например, замораживая растворитель, то спектры электрохромизма изменяются от спектра-суммы  $\Delta D_1 + \Delta D_2 + \Delta D_3 + \Delta D_4$  до спектра  $\Delta D_3 + \Delta D_4$  с соответствующим снижением интенсивности на один — полтора порядка.

Анализ уравнений (4) и (7) показывает, что при увеличении температуры зависящие от ориентации эффекты уменьшаются с различной скоростью; быстрее спадает ориентационный эффект. При бесконечном увеличении температуры ориентационный и перекрестный эффекты стремятся к нулю.

Для изучения медленных движений в макромолекулах очень важно рассмотреть частотные зависимости отдельных эффектов. Эффекты  $\Delta D_1 + \Delta D_2$  можно наблюдать лишь у молекул, время вращательной релаксации которых короче периода переменного поля  $F$ . Таким образом, частота внешнего поля является критерием, который условно делит молекулы-зонды на две группы: свободные и заторможенные. В случае очень высоких частот электрического поля все молекулы могут оказаться в группе заторможенных, в случае очень низких, по крайней мере гипотетически, — все в группе свободных. Эти соображения показывают, что, исследуя спектры электрохромизма в широком интервале частот поля, можно получить сведения о спектре времен релаксации зондов в полимерах. На эффектах Штарка влияние частоты начинает сказываться только в области, где заметны релаксационные процессы в электронных оболочках молекул<sup>20</sup>. Вследствие этого эффекты Штарка в обычных условиях вносят постоянный вклад и являются своеобразным стандартом, с которым можно сравнивать эффекты, зависящие от ориентационной подвижности.

Итак, представление общих спектров электрохромизма в виде суммы вкладов и специфические особенности наблюдения лежат в основе методики их раздельного определения. Методика основана на следующих положениях<sup>2</sup>.

1. В средах с полностью заторможенной вращательной подвижностью перекрестный и ориентационный эффекты не наблюдаются. Форма и интенсивность спектров электрохромизма в этом случае определяется эф-



фектами Штарка. Параметры обусловленных эффектами Штарка спектров электрохромизма, характерные для сред с заторможенной подвижностью, сохраняются в средах со свободным движением тех же молекул.

2. Ориентационный эффект не наблюдается при поляризации светового луча, отвечающего  $\theta = 55^\circ$ .

3. Перекрестный эффект и квадратичный эффект Штарка равны нулю в вершине полосы поглощения, где  $\partial(D/\bar{\nu})/\partial\bar{\nu} = 0$ .

4. Линейный эффект Штарка равен нулю в точках, где  $\partial^2(D/\bar{\nu})/\partial\bar{\nu}^2 = 0$ .

5. Для молекул с  $\gamma = 0^\circ$  при уменьшении угла  $\theta$  от  $90^\circ$  до  $55^\circ$  величины перекрестного и линейного эффектов увеличиваются в 1,66 раза.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ИЗ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ В ЭЛАСТИЧЕСКОЕ МЕТОДОМ КВАДРАТИЧНОГО ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА

Рассмотрим методику отдельного определения эффектов электрохромизма в полимерной матрице при температуре, соответствующей области перехода из эластического состояния в стеклообразное. На рис. 3а изображен спектр поглощения (кривая 1) и спектры электрохромизма *n*-диметиламино-*n*-нитро-*бис*-азобензола в полистироле (ПС) при комнатной температуре (ниже  $T_g$ ). Видно, что записи спектров электрохромизма при  $\theta = 55^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$  различаются лишь интенсивностью и  $\Delta D_{\theta=55^\circ}/\Delta D_{\theta=90^\circ} = 1,66$ .

Из теории следует, что изображенные спектры отвечают условиям полной заторможенности молекул-зондов в ПС. Это подтверждается также наличием двух нулевых точек электрохромизма, положение которых не зависит от угла  $\theta$ , и сходством спектров с изображенными на рис. 2ж. Эффекты  $\Delta D_3$  и  $\Delta D_4$  можно разделить, используя различие форм соответствующих спектров электрохромизма. Спектр  $\Delta D_3$  пропорционален первой производной от оптической плотности по частоте, поэтому в вершине полосы  $\Delta D_3 = 0$ . Ордината спектра электрохромизма  $\Delta D_3 + \Delta D_4$  на этой длине волны равна только вкладу  $\Delta D_4$  (см. рис. 2е). Располагая второй производной  $\partial^2(D/\bar{\nu})/\partial\bar{\nu}^2$ , можно нормировать ее значение в максимуме полосы и рассчитать затем вклад  $\Delta D_4$  по всему спектру. Вклад  $\Delta D_3$  находят аналогичным способом, учитывая, что в нулевых точках второй производной  $\Delta D_4 = 0$ , и эффекты определяются только сигналами  $\Delta D_3$ . Кроме того, возможен другой способ, основанный на аддитивности оптических плотностей: ординаты рассчитанного по всему спектру вклада  $\Delta D_4$  можно вычесть из спектра  $\Delta D_3 + \Delta D_4$ . Спектры электрохромизма должны быть взяты при соответствующих углах  $\theta$ .

При нагревании образца спектры электрохромизма постепенно изменяются в области температуры перехода ( $75-90^\circ\text{C}$ ). На рис. 3б показаны общие спектры электрохромизма того же образца, нагретого до  $92^\circ$ , т. е. выше  $T_g$ . Сравнивая их со спектрами, изображенными на рис. 2г, можно заметить, что эти спектры отвечают случаю ориентационной подвижности зондов. В спектрах наблюдается одна нулевая точка, положение которой зависит от угла  $\theta$ . При  $\theta = 55^\circ$  нулевая точка близка к вершине полосы. Некоторое несовпадение с максимумом полосы объясняется вкладом эффектов Штарка. Для определения вкладов  $\Delta D_1$  и  $\Delta D_2$  необходимо вычесть величины эффектов Штарка, полученные для стеклообразного состояния, из общих спектров электрохромизма при соответствующих углах  $\theta$ . После вычитания спектр электрохромизма при  $\theta = 55^\circ$  соответствует перекрестному эффекту  $\Delta D_2$  с нулевой точкой в вершине полосы. Для определения  $\Delta D_1$  нужно вычесть из спектра электро-

хромизма, записанного при  $\theta = 90^\circ$ , величины  $\Delta D_{\theta=55^\circ}/1,66$ , поскольку перекрестный эффект уменьшается в 1,66 раза при изменении угла  $\theta$  от 55 до  $90^\circ$  (рис. 2в).

Для проверки следует сравнить вклад  $\Delta D_2$  с формой первой производной от оптической плотности по частоте, а  $\Delta D_1$  — с формой полосы поглощения (учитывая, что для молекул с  $\gamma < 55^\circ$  эффект  $\Delta D_1$  отрицателен).

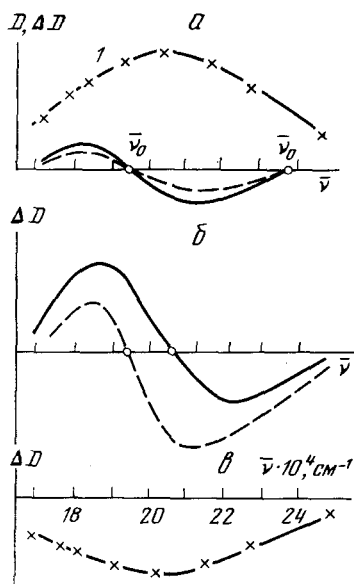


Рис. 3. а — Спектры электрохромизма *n*-диметиламино-*n'*-нитро-бис-азобензола в полистироле при комнатной температуре, сплошная линия  $\theta = 55^\circ$ , пунктирная  $\theta = 90^\circ$ . б — спектры электрохромизма того же образца при температуре выше  $T_c$ , в — вычисление ориентационного эффекта. На рис. а крестиками показано совпадение формы вклада ориентационного эффекта с полосой поглощения

Совпадение  $\Delta D_1$  (рис. 3в) с формой полосы поглощения показано крестиками на рис. 3а<sup>21</sup>. При расчетах было сделано предположение, что действующее поле остается неизменным при нагревании образцов от комнатной температуры до температур выше  $T_c$ . Это предположение достаточно справедливо для полистирола, диэлектрическая постоянная которого слабо зависит от температуры. У других полимеров, например поливинилацетата (ПВА), диэлектрическая постоянная сильно возрастает с температурой, поэтому при вычитании или сложении спектров, записанных при различных температурах, нужно корректировать их на величину действующего поля.

Спектр поглощения получают на спектрофотометре, а производные  $\partial(D/\bar{\nu})/\partial\bar{\nu}$  и  $\partial^2(D/\bar{\nu})/\partial\bar{\nu}^2$  рассчитывают из спектра поглощения, либо аппроксимируя полосу поглощения с помощью гауссовой функции, либо осуществляя численное дифференцирование на ЭВМ. Молекулы-зонды вводят в полимеры, смешивая отдельно приготовленные растворы полимера и красителя в подходящем растворителе. Затем растворитель удаляют вначале испарением, а затем сушкой окрашенной полимерной массы (см. гл. VI). Являясь растворителем полистирола, бензол оказывает на него пластифицирующее действие, и оставшийся в образце после сушки бензол влияет на подвижность зондов. Варьируя условия сушки, можно получить образцы с различным содержанием бензола.

На рис. 4а изображены спектры электрохромизма азокрасителя в ПС при комнатной температуре; сушкой из образца полностью удален бензол. Молекулярная подвижность в образце заторможена, о чем свидетельствует форма спектров электрохромизма и неизменное положение точек  $\bar{\nu}_0$  при изменении угла  $\theta$ . На рис. 4б приведены спектры электрохромизма образца, из которого благодаря более мягким условиям сушки растворитель удален не полностью. Различие механических свойств двух образцов незначительно — первый имеет несколько большую хрупкость. В то же время подвижность зондов в них существенно различна. Спектр электрохромизма (рис. 4б) имеет четко выраженные черты, указывающие на вращательную подвижность зондов в ПС<sup>2</sup>.

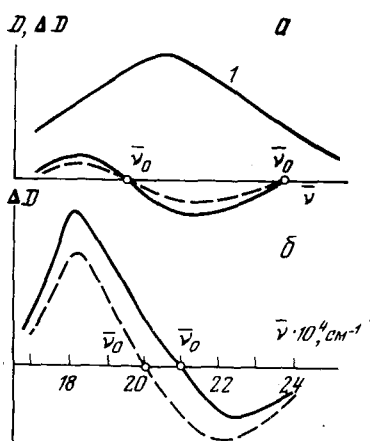


Рис. 4

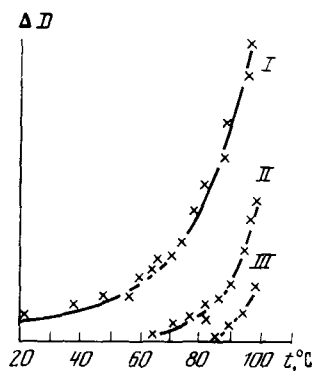
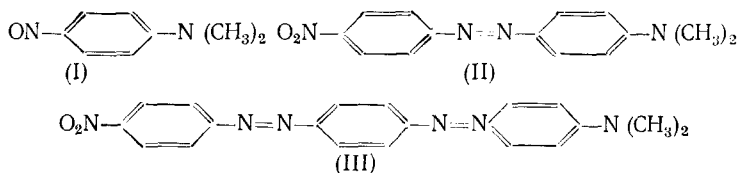


Рис. 5

Рис. 4. Влияние остатков растворителя (бензола) на спектры электрохромизма *n*-диметиламино-*n*'-нитроазобензола в образце полистирола при 20 (а) и 95° С (б); а — образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре 24 часа, затем в вакууме при 60° С; б — сушка только на воздухе в течение суток; I — спектр поглощения, сплошная линия  $\theta=90^\circ$ , пунктирная —  $\theta=55^\circ$

Рис. 5. Зависимость от температуры ориентационного эффекта для трех видов молекул-зондов различного размера в пленке полистирола. Формулы красителей-зондов приведены в тексте

Спектры электрохромизма зависят от размеров зондов (рис. 5). Самые маленькие зонды — молекулы нитрозодиметиланилина (I); они обладают в ПС заметной вращательной подвижностью на частоте 240 гц уже при комнатной температуре; молекулы *n*-диметиламино-*n*'-нитроазобензола (II) обнаруживают способность к вращению при 64° С, а наиболее крупные — молекулы *n*'-диметиламино-*n*-нитро-*бис*-азобензола (III), содержащие три бензольных кольца, начинают вращаться при 85° С.



Полученные результаты хорошо объясняются теорией динамического свободного объема<sup>22</sup>.

#### IV. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛАСТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ КВАДРАТИЧНОГО ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА

На рис. 6 изображены спектры поглощения и электрохромизма зонда (II) в некоторых каучуках, записанные в одинаковых условиях. Видно, что форма и интенсивность спектров электрохромизма зависят от типа полимера. Установлено, что все многообразие форм спектров определяется соотношением вкладов двух групп эффектов: 1)  $\Delta D_1 + \Delta D_2$ , зависящих от вращательной подвижности зондов, и 2) одинаковых во всех образцах эффектов Штарка. Различия в интенсивностях зависят, кроме

того, от напряженности действующего на молекулы поля при одинаковом внешнем электрическом поле. При исследовании молекулярной подвижности действующее поле для сред с диэлектрической постоянной, значение которой  $\approx 2$ , может быть рассчитано<sup>2-4</sup> по формуле Лорентца. В средах же с высокой диэлектрической постоянной (в каучуках СКН-26 и в найрите) формула Лорентца неприменима. Расчет поля по Фрелиху<sup>12</sup> показывает, что действующее поле в СКН-26 с  $\epsilon_{DK}=11$  втрое ниже лорентцева поля, что приводит к снижению интенсивностей квадратичных по полю эффектов приблизительно на один порядок. Для оценки вращательной подвижности в подобных случаях целесообразно сравнивать ме-

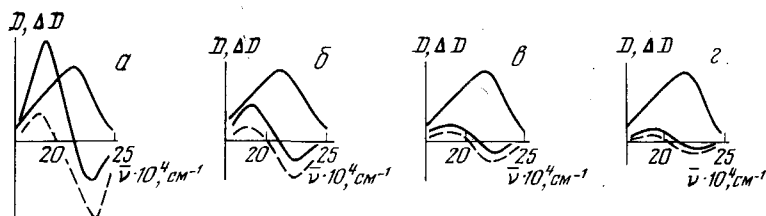


Рис. 6. Спектры поглощения и электрохромизма *n*-диметиламино-*n'*-нитроазобензола в различных каучуках: а — СКС-30, б — СКС-30-1, в — СКН-26, г — найрит при комнатной температуре

жду собой определяющие лишь форму спектра параметры  $\Delta D_{\phi}/\Delta D_{\kappa}$  и  $\bar{\Delta\nu}$  (см. рис. 2), из которых следует, что вращательная подвижность зонда (II) в СКН-26 и найрите не сильно отличается от подвижности того же зонда в других каучуках.

Очень интересен вопрос о механизме движения молекул-зондов в полимере. Одна точка зрения рассматривает полимер как непрерывную, бесструктурную среду, которая характеризуется единственным параметром — вязкостью, а следовательно, и одним временем вращательной релаксации зондов\*. Вторая точка зрения предполагает широкий спектр времен релаксации<sup>23</sup>, в котором одна и та же молекула способна резко изменять свои релаксационные характеристики, скачкообразно переходить из свободного в заторможенное состояние и обратно. Обе точки зрения приводят к одинаковым спектрам электрохромизма, поэтому выбор можно сделать, лишь рассматривая дополнительную информацию\*\*. Для этого в наших экспериментах<sup>2</sup> исследован фазовый сдвиг между сигналом электрохромизма и внешним полем. В первом случае при вязком движении зондов фазовый сдвиг должен отличаться от нуля, поскольку доли свободных молекул  $1 > \sigma > 0$  (см. табл. 1), казалось бы, указывают на то, что измерения электрохромизма проводятся в области дисперсии вращательной подвижности зондов. Во втором случае, при широком спектре времен релаксации вращения зондов, фазовый сдвиг должен быть равен нулю, что было обнаружено во всех исследованных каучуках. Из опытов с ПС (см. рис. 3, 4) и полиметилметакрилатом (ПММА) видно, что вращательная подвижность зондов существенно изменяется в области стеклования. Можно было ожидать, что фазовый

\* В действительности для несферических молекул возможны три времени релаксации, соответствующие вращению вокруг трех главных осей, но это не изменяет общности рассуждений.

\*\* Критерии, устанавливающие диффузионный или скачкообразный механизм движения молекул в жидкостях, определены в работе<sup>24</sup>.

сдвиг между сигналами электрохромизма и внешним полем будет обнаружен при медленном изменении температуры в области перехода. Однако фазовый сдвиг и в этих экспериментах оказался равным нулю. Таким образом следует считать, что в линейных аморфных полимерах существует широкий спектр времен релаксации макромолекул. С точки зрения теории свободного объема<sup>22</sup> это означает, что зонд относится к разряду свободных в те моменты времени, когда в результате теплового движения макромолекул вокруг зонда возникает свободный объем — полость с размерами, допускающими вращение зонда. В следующий момент времени полость «схлопывается» и зонд переходит в разряд заторможенных.

ТАБЛИЦА 1

Полимер	$\sigma$	$a \cdot 10^{-18}$	$k_{\text{ист}} \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$
СКС-30-1	0,22	74	3,4
Полиэтилен	0,26	93,5	350
Натуральный каучук	0,40	137	250
СКМВП-5	0,44	153	2,9
СКБ	0,44	153	16,5
СКС-30	0,49	180	8,0

Интерпретация спектров электрохромизма как суммы вкладов эффектов Штарка и эффектов, зависящих от ориентационной подвижности, позволяет найти долю свободных молекул. Для этого следует сравнить полученные в одинаковых условиях спектры электрохромизма  $\Delta D_1 + \Delta D_2$  в исследуемой среде и в жидком низкомолекулярном растворителе с близкой диэлектрической постоянной, где вращательная подвижность характеризуется временами  $10^{-10} - 10^{-12}$  сек, и все зонды можно считать свободными. Вместо измерений спектров в жидкости можно рассчитать  $\Delta D_1 + \Delta D_2$  по формулам (4) и (7) для зондов с заранее измеренными параметрами. В табл. 1 приведены доли  $\sigma$  свободных молекул *n'*-диметиламино-*n'*-нитроазобензола в различных каучуках на частоте 240 гц при комнатной температуре и соответствующие ориентационные коэффициенты (*a*). Ориентационный коэффициент определен как величина  $a = \Delta D_1 / DF^2$ , в которую входит вклад  $\Delta D_1$ , выделенный из общего спектра электрохромизма по изложенной выше методике. Доля свободных молекул ( $\sigma$ ) получена из сравнения интенсивности спектров электрохромизма зонда (II) в исследуемых каучуках и в бензоле. Можно априори полагать, что отношение приведенных в табл. 1 величин  $a/\sigma$  должно быть постоянным для всех исследуемых каучуков. Действительно, относительная ошибка для этого отношения составляет  $\sim 3\%$ , что подтверждает общий физический смысл величин *a* и  $\sigma$ .

Представляло интерес установить соотношение между вращательной и поступательной диффузией молекул-зондов в полимерных средах. С этой целью был разработан метод изучения поступательной диффузии, основанный на измерении скорости кристаллизации молекул-зондов из полимерных сред<sup>25</sup>. В табл. 1 приведены характеризующие поступательную подвижность истинные константы скорости кристаллизации  $k_{\text{ист}}$ , которые следует сравнить с ориентационными коэффициентами или долями свободных молекул  $\sigma$ . Сравнение показывает, что для зонда (II) в каучуках при комнатной температуре корреляция между параметрами, характеризующими медленную вращательную и поступательную диффузии, отсутствует.

### У. ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОГО ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА

Рассмотрим особенности эффектов электрохромизма при одновременном наложении на образец двух электрических полей: переменного поля  $\bar{F} \sin \omega t$  и постоянного поля  $\bar{F}_0$ . Результирующее поле  $\bar{F} \sin \omega t + \bar{F}_0$  в квадратичном электрохромизме создает эффекты, пропорциональные  $\bar{F}^2 \sin^2 \omega t + 2\bar{F}\bar{F}_0 \sin \omega t + \bar{F}_0^2 = -1/2\bar{F}^2 \cos 2\omega t + 1/2\bar{F}^2 + 2\bar{F}\bar{F}_0 \sin \omega t + \bar{F}_0^2$ . Первое слагаемое определяет квадратичный электрохромизм, рассмотренный выше. Он наблюдается в частотном канале  $2\omega$ , т. е. на удвоенной частоте электрического поля. Второе и четвертое слагаемые вызывают эффекты, не зависящие от частоты поля, они могут быть обнаружены в канале  $\omega=0$ . Третье слагаемое характеризует линейные по переменному полю эффекты, регистрируемые в частотном канале  $\omega$ , т. е. на частоте поля. Таким образом, одновременное действие двух полей приводит к эффектам электрохромизма, которые регистрируются в различных частотных каналах и имеют ряд специфических особенностей. Накладывая поля  $\bar{F} \sin \omega t + \bar{F}_0$ , можно исследовать все рассмотренные ранее эффекты электрохромизма (см. уравнения (4) и (7)), но для определения молекулярной подвижности особенно интересно рассмотреть эффект  $\Delta D_2$ . Этот эффект имеет двойственную природу (рис. 2в); один из его сомножителей  $\Delta \bar{\mu} \bar{F}$  обусловлен линейным эффектом Штарка, а другой  $(\bar{\mu}_g \bar{F}/kT)$  — степенью анизотропии направлений дипольных моментов, возникающей благодаря действию того же электрического поля  $\bar{F}$ . В принципе анизотропию можно создать дополнительным независимым постоянным полем  $\bar{F}_0$ . Тогда при  $\theta=55^\circ$  выражение для линейного по полю эффекта  $\Delta D_2^n$  можно записать в виде

$$\Delta D_2^n = \frac{1}{3} \frac{\bar{\mu}_g \bar{F}_0}{kT} \frac{\Delta \bar{\mu} \bar{F}}{hc} \bar{v} \frac{\partial (D/\bar{v})}{\partial \bar{v}}. \quad (8)$$

Для исследования молекулярной подвижности обычно выбирают вытянутые молекулы-зонды с  $\bar{\mu}_g$  и  $\Delta \bar{\mu}$ , равными нескольким дебаям, и с углами  $\gamma=0$  и  $\delta=0$ . При  $\theta=55^\circ$  ориентационный эффект  $\Delta D_1^n$  не наблюдается, а  $\Delta D_2^n$  и  $\Delta D_3^n$  малы по сравнению с  $\Delta D_2^n$ . Поэтому эффект  $\Delta D_2^n$  является доминирующим, а вкладом других эффектов можно пренебречь. В работах <sup>2, 3, 26</sup> предложено применить метод линейного электрохромизма для исследования очень медленных релаксационных процессов в стеклообразных полимерах. С этой целью разработана следующая методика. Образец полимера с введенными в него зондами нагревали выше  $T_g$  и помещали в переменное поле  $\bar{F}$ . В данном случае можно наблюдать только квадратичный электрохромизм на частоте  $2\omega$ ; линейный эффект на частоте поля  $\bar{F}$  не наблюдается. Если одновременно приложить к образцу постоянное поле  $\bar{F}_0=10^3-10^4$  в/см, то возникает анизотропия распределения диполей по направлениям  $\bar{\mu}_g$ , запрет на наблюдение линейного эффекта для молекул, ориентированных постоянным полем, снимается и возникает сигнал линейного электрохромизма.

Образец далее можно охладить ниже  $T_g$  (до температуры опыта), не снимая постоянного поля  $\bar{F}_0$ , заморозив тем самым вращательную подвижность, и затем убрать постоянное поле. В момент выключения поля  $\bar{F}_0$  анизотропия начинает исчезать со скоростью, зависящей от уровня молекулярной подвижности в среде при температуре опыта; вместе с анизотропией понижается и сигнал линейного электрохромизма. В низкомолекулярных жидких растворителях сигнал линейного электрохро-

мизма исчезает практически одновременно с выключением постоянного поля. В полимерных пластиках с достаточно плотной упаковкой при температурах ниже  $T_g$  он сохраняется длительное время<sup>2</sup>. Записывая изменение сигнала линейного электрохромизма во времени, получают кинетическую кривую, характеризующую динамику молекулярных движений в среде (рис. 7)<sup>26</sup>. Одним из наиболее интересных экспериментальных результатов является дискретный спектр времен релаксации молекулярных движений в стеклообразных ПС, ПММ и ПВА с характеристическими временами, существенно различающимися между собой. Соответствующие им процессы легко разделить простым методом, основанным на выделении прямого участка в концевых областях кинетических кривых, вычерченных в полулогарифмических координатах  $\ln \Delta D$  — время, предполагая, что все составляющие спектр релаксационные процессы начинаются одновременно, в момент выключения поля  $\vec{F}_0$ . Вычитая из общего спектра первую выделенную таким образом составляющую  $\Delta D'$  с наибольшим временем релаксации  $\tau'$ , повторяют эту процедуру для разности  $\ln(\Delta D - \Delta D')$  и так далее, до полного исчерпания всей кинетической кривой<sup>27</sup>.

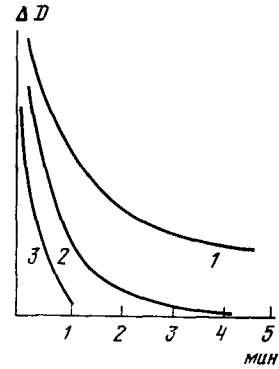


Рис. 7. Кинетические кривые спада линейного сигнала электрохромизма *n*-диметиламино-*n'*-нитроазобензола в полистироле при температуре: 1 — 78, 2 — 85, 3 — 99° С

Для оценки нижней частотной границы определения времен релаксации методом линейного электрохромизма сделаем предположение о возможности существования образца с бесконечно длительным временем релаксации, анизотропия распределения направлений дипольных моментов зондов в котором все время остается на одном и том же уровне. Из теории электрохромизма следует, что этому случаю отвечает неизменный во времени сигнал линейного электрохромизма. Приведенный пример показывает, что нижний частотный предел метода не имеет ограничений. Образец из ПС с зондом (III) обнаруживал сигнал линейного электрохромизма в течение месяца при комнатной температуре, после чего наблюдение было прекращено<sup>2</sup>. Расчет показал, что процессу спада отвечало среднее время релаксации около двух недель или  $10^6$  сек. Наиболее быстрые процессы, доступные для наблюдения на нашей аппаратуре (см. ниже), имеют времена релаксации порядка нескольких секунд (этот предел определяется постоянной времени регистрирующего прибора). В табл. 2 приведены времена релаксации  $\tau$  для трех выделенных из кинетической кривой экспоненциальных процессов и величины вкладов этих процессов  $\delta$  в зависимости от температуры. Воспользовавшись данными табл. 2, можно рассчитать энергии, соответствующие двум наиболее длительным процессам, по уравнению

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E/kT),$$

которое дает значения  $\Delta E_1 = 1,87$ ,  $\Delta E_2 = 0,78$  эв. Эти величины трудно интерпретировать, поскольку сведения о механизмах релаксационных процессов в стеклообразных средах весьма ограничены. На основании данных табл. 2 можно сделать вывод об изменении структуры спектра времен релаксации при увеличении температуры, в результате которого вклад быстрых релаксационных процессов возрастает, а медленных па-

ТАБЛИЦА 2

Времена релаксации  $\tau$ , сек, и вклады  $\delta$  вращательных движений *n*-диметиламино-*n*'-нитростильбена в ПС при разных температурах, выделенные из спектра времен релаксации

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau_1$	$\delta_1$	$\tau_2$	$\delta_2$	$\tau_3$	$\delta_3$
71	4800	0,18	445	0,23	160	0,08
78	1620	0,145	160	0,23	30	0,15
84,5	525	0,11	45	0,20	—	—
88,5	240	0,12	24	0,18	—	—
90	188	0,095	20	0,11	—	—
92,5	40	0,10	—	—	—	—
94	15	0,09	—	—	—	—

дает. Аналогичные изменения спектров времен релаксации наблюдается при пластификации образцов <sup>2</sup>.

## VI. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохромизм молекул с большими дипольными моментами в основном и возбужденном состояниях можно обнаружить на серийном спектрофотометре, предназначенном для химического анализа в электрических полях с предельно допустимой напряженностью  $\sim 10^8$  в/см <sup>28</sup>. Этот метод совершенно непригоден для записи спектров электрохромизма в наиболее часто встречающихся случаях, когда сигналы не превышают  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  единиц оптической плотности. В литературе описано несколько типов различных установок, построенных для специальных целей, главным образом для исследования возбужденных состояний молекул <sup>29</sup>. Представление о простейшей аппаратуре для регистрации спектров электрохромизма при исследовании молекулярной подвижности в полимерах можно найти в нашей работе <sup>30</sup>, усовершенствованный вариант которой и описание методик приведены ниже.

### 1. Изготовление образцов

Для введения зондов в линейные полимеры — пластики и каучуки, их растворяют в подходящем растворителе, например в бензоле, и сливают полученный раствор с раствором красителя-зонда в том же растворителе <sup>28</sup>. Соотношение между объемами растворов выбирают таким, чтобы после испарения растворителя получить образцы с концентрацией красителя  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  моль на 1000 г полимера. Растворитель испаряется в чашке Петри вначале при комнатной температуре, а затем окрашенная пленка высушивается в вакуум-сушильном шкафу при 50—60°С в течение суток. В этих условиях бензол полностью удаляется из полимера, что можно контролировать по спектрам электрохромизма (см. рис. 4). Из окрашенного полимера формируются пленки с плоскопараллельными поверхностями. Для этого окрашенная полимерная масса помещается между листочками чистой прозрачной слюды, не имеющей сколов, пузырьков воздуха и посторонних включений. Листочки разделяются прокладками толщиной 100 мк, расположенными по краям листов слюды, и сжимаются в штампе, нагретом до 100—110°С. Размягчаясь, полимер заполняет пространство между листочками слюды и прочно с ними связывается. Слюда препятствует скручиванию пленок и определяет напряженные пробы образца. Окрашенная пленка вместе с листочками слюды вклеивается с помощью эпоксидной смолы между прозрачными электро-



дами размером  $20 \times 20$  мм, изготовленными из шлифованного стекла. Проводящее покрытие получается осаждением паров двуххлористого олова на поверхности нагретых до  $400\text{--}420^\circ$  стекол<sup>31</sup>.

## 2. Установка для записи спектров электрохромизма

Для изучения молекулярной подвижности в полимерах молекулы-зонды выбирают из числа красителей, спектры поглощения которых расположены в видимой части спектра. Вследствие этого в качестве источника излучения использована перекальная лампа 1 (рис. 8). Для стабилизации

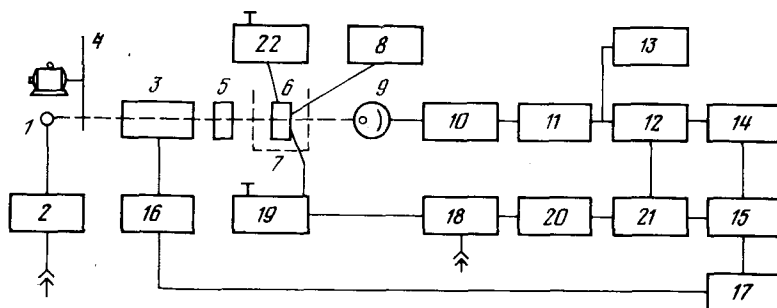


Рис. 8. Блок-схема установки для записи спектров электрохромизма, пояснения в тексте

светового потока ток питания лампы стабилизирован устройством 2. Полихроматический свет лампы направляется на входную щель монохроматора 3. На пути светового луча установлен модулятор света 4, который необходим для регистрации спектров действия установки; при записи спектров электрохромизма модулятор света отключается. Монохроматический свет проходит сквозь наклонную кварцевую пластинку, компенсирующую собственную поляризацию монохроматора (на рис. 8 не показана), а затем падает на пленочный поляризатор 5. Поляризованный монохроматический свет направляется на образец 6, помещенный в термостат 7, заполненный вазелиновым маслом — теплоносителем. Температура образца может меняться в пределах  $20\text{--}150^\circ\text{C}$  и поддерживается постоянной с точностью  $0,5$  градуса с помощью блока термостата 8, соединенного с погруженным в термостат электрическим нагревателем и с термометром сопротивления. Выходящий из образца световой луч, модулированный на глубину  $10^{-4}\text{--}10^{-5}$ , падает на фотоэлемент 9, помещенный в выносной фотометрической головке 10. Электрический сигнал подается на вход усилителя низкой частоты 11, который имеет полосу усиления  $420$  гц при ширине  $0,8$  гц и коэффициент усиления  $12000$ . Усиленный сигнал поступает на фазовый детектор 12 и осциллограф 13, предназначенный для регистрации наиболее интенсивных сигналов электрохромизма, но главным образом шумов установки. После фазового детектора сигнал поступает на RC-цепочку (не показанную на рисунке), определяющую постоянную времени прибора, и на вход усилителя постоянного тока 14, а затем на самописец 15. Движение ленты самописца с помощью системы 17 синхронизировано со сканирующим спектр устройством 16.

Переменное напряжение с частотой  $210$  гц от звукового генератора 18 через повышающий трансформатор 19 подается на образец. Величину напряжения можно изменять, контролируя выход звукового генератора;

при этом напряжение на образце меняется в пределах от нуля до 2 кв. Линейные эффекты электрохромизма наблюдаются на частоте поля  $\omega$ , а квадратичные — на удвоенной частоте  $2\omega$ . Чтобы воспользоваться в обоих случаях одним и тем же усилителем, настроенным на частоту 420 гц, при исследовании квадратичных эффектов устанавливали частоту электрического поля 210 гц. Вследствие этого для измерения квадратичных эффектов необходимо также удвоить и частоту опорного напряжения, что осуществляется с помощью блока 20. При исследовании линейных эффектов удвоитель частоты 20 отключается. Сигнал опорного напряжения через фазовращатель 21 подается на фазовый детектор 12. При исследовании линейного электрохромизма, кроме переменного поля на образец накладывается еще и постоянное напряжение от высоковольтного источника 22.

Модулированный полем световой поток равен

$$I_F = I_0 T T' T_F,$$

где  $I_0$  — падающий на образец световой поток,  $T$  — светопропускание образца,  $T'$  — потери света за счет кюветы,  $T_F$  — светопропускание образца, обусловленное действием поля  $\bar{F}$ . Разложим  $T_F$  в ряд, ограничиваясь первыми двумя членами ввиду малости  $\Delta D'$

$$T_F = e^{-\Delta D'} = 1 - \frac{\Delta D'}{1!} + \frac{\Delta D'^2}{2!} - \dots;$$

переходя к десятичному основанию, получим

$$I_F = I_0 T T' - 2,3 I_0 T T' \Delta D.$$

Первое слагаемое является постоянной составляющей светового потока, не регистрируемой прибором. Второе слагаемое включает в себя переменную искомую величину  $\Delta D$ , запись которой в функции от длины волны дает спектр электрохромизма.

Величина светового потока  $I_0$  зависит от спектра действия прибора, что необходимо учесть путем коррекции. Однако целесообразнее корректировать не падающий, а проходящий световой поток, тем самым одновременно учитывая светопропускание образца и кюветы. Для этого применяются два метода<sup>26</sup>.

1. Для коррекции формы спектров электрохромизма световой поток прибора с установленным образцом модулируется светопрерывателем и при выключенном электрическом поле. Сигналы светопрерывателя записываются в функции длины волны на ленте самописца. При этом в блоке 12 производятся переключения, превращающие его из фазового детектора в амплитудный. Затем в пределах спектра электрохромизма выбирается определенная длина волны, сигнал светопрерывателя на которой принимается равным единице; к этому значению нормируются сигналы, полученные на других длинах волн. Истинная форма спектра электрохромизма получается путем деления его ординат на нормированные значения сигналов светопрерывателя при соответствующих длинах волн. Такие записи можно применять в большинстве случаев при исследовании молекулярной подвижности на образцах, для которых достаточно велики относительные интенсивности спектров электрохромизма. Абсолютные значения приращений оптической плотности можно найти, сравнивая спектр электрохромизма исследуемого вещества со спектром стандартного вещества, записанным в тех же условиях. В качестве стандарта в наших работах применяется *n*-диметиламино-*n*-нитростильбен, для мо-

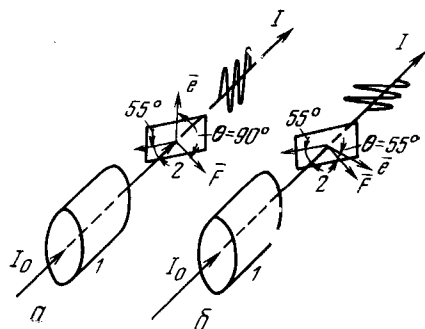
лекул которого хорошо известны параметры основного и возбужденного состояний.

2. Запись спектра электрохромизма производится по точкам, на 10—15 выбранных длинах волн. В прибор устанавливается образец, и при выключенном поле включается светопрерыватель. Затем для всех выбранных длин волн подбираются раскрытия щели монохроматора, соответствующие сигналам с одинаковой амплитудой. При измерении спектра электрохромизма устанавливаются найденные раскрытия щели, что непосредственно дает ординаты скорректированного спектра электрохромизма. Абсолютные величины сигналов находят, как и в первом случае, путем сравнения со спектром электрохромизма стандартного вещества.

### 3. Измерение угла $\theta$

Образец закрепляется в термостатированной кювете под углом к световому потоку (рис. 9) так, чтобы между поверхностью образца и направлением луча в исследуемой среде образовался угол  $54^{\circ}44' \approx 55^{\circ}$ .

Рис. 9. Схема, иллюстрирующая изменение угла  $\theta$  при повороте поляроида: 1 — поляроид, 2 — образец,  $\vec{e}$  — единичный вектор в направлении электрического вектора световой волны;  $I_0$  и  $I$  — световые потоки; а и б — вертикально и горизонтально поляризованный свет соответственно



В этом случае при вертикальной плоскости поляризации света между векторами  $\vec{e}$  и  $\vec{F}$  образуется угол  $\theta = 90^{\circ}$ , а при горизонтальной —  $55^{\circ}$ .

Направление света в среде зависит от соотношения между показателями преломления среды и масла, заполняющего термостат. Если показатели преломления сильно различаются между собой, то угол установки образца необходимо корректировать.

\* \* \*

Из приведенных результатов можно видеть, что изучение электрохромизма позволяет получить важные сведения о движениях в молекулах полимеров. В заключение следует отметить, что метод электрохромизма может быть развит, во-первых, для исследования собственных движений фрагментов макромолекул, включающих в себя хромофоры, поглощающие видимые и ультрафиолетовые лучи; при этом отпадает необходимость интерпретировать косвенные данные, полученные зондовым методом. Во-вторых, для регистрации спектров времен релаксации молекулярных движений, которые можно получить при широком варьировании частоты электрического поля и спектром квадратичного электрохромизма или из анализа кинетических кривых — по спектрам линейного электрохромизма. Ценность спектров времен релаксации молекулярных движений заключается в том, что они, с одной стороны, связаны с движением определенных групп атомов, а с другой стороны — с термодинамическими свойствами среды, т. е. со свойствами полимерных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Липтэй, сб. Современная квантовая химия, т. I, «Мир», М., 1967.
2. Л. А. Блюменфельд, Ф. П. Черняковский, В. А. Грибанов, И. М. Каневский, J. Macromolec. Sci., Chemistry, 6A, 1201 (1972).
3. И. М. Каневский, В. А. Грибанов, Ф. П. Черняковский, А. В. Рязанова, Л. А. Блюменфельд, Ж. физ. химии, 45, 421 (1971).
4. В. А. Грибанов, И. М. Каневский, Ф. П. Черняковский, Л. А. Блюменфельд, Там же, 45, 1575 (1971).
5. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973.
6. А. Н. Кузнецов, Метод спинового зонда, «Наука», М., 1976.
7. W. Kuhn, H. Durrkop, H. Martin, Z. phys. Chem., 45, 121 (1939).
8. H. Labhart, Chimia (Aarau), 15, 20 (1961).
9. J. Czecalla, Там же, 15, 26 (1961).
10. W. Liptay, J. Czecalla, Z. Naturforsch., 15a, 1072 (1960).
11. H. Labhart, Adv. Chem. Phys., 13, 179 (1968).
12. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, ИЛ, М., 1960.
13. W. Liptay, Excited State, ed. E. C. Lim, 1, Acad. Press, N. Y.—London, 1974.
14. W. Liptay, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 80, 207 (1976).
15. H. Labhart, Там же, 80, 240 (1976).
16. В. А. Грибанов, Ф. П. Черняковский, Уч. зап. Ярославского технологич. ин-та, 22, 42 (1971).
17. Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко, Физ. тв. тела, 12, 1574 (1970).
18. M. Kriszevski, B. Nadolsky, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 345 (1975).
19. Л. М. Блинов, Докт. дисс., Ин-т кристаллографии АН СССР, М., 1977.
20. S. H. Autler, C. H. Townes, Phys. rev., 100, 703 (1955).
21. В. А. Грибанов, Канд. дисс., Ин-т химической физ. АН СССР, М., 1971.
22. Diffusion in Polymer, ed. G. Crank, G. S. Park, Acad. Press, London—N. Y., 1968.
23. Ч. Ф. Смайс, сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, «Мир», М., 1967.
24. К. А. Валиев, А. Ш. Агизев, Опт. и спектр., 16, 881 (1964).
25. В. А. Грибанов, Ф. П. Черняковский, Теор. и exper. химия, 7, 559 (1971).
26. И. М. Каневский, Канд. дисс., Ярославский технологич. ин-т, 1973.
27. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Строение и механические свойства полимеров, «Высшая школа», М., 1966.
28. Y. Kumamoto, J. C. Powers, W. R. Heller, J. Chem. Phys., 36, 2893 (1962); J. C. Powers, W. R. Heller, Y. Kumamoto, W. E. Donath, J. Am. Chem. Soc., 86, 1004 (1964).
29. H. Labhart, Tetrahedron, 19, 223 (1963); S. Schmidt, R. Reich, Ber. Bunsenges., phys. Chem., 76, 559 (1972).
30. В. А. Грибанов, И. М. Каневский, Ф. П. Черняковский, Л. А. Блюменфельд, Деп. ВИНТИ за № 2724-71 (1971); Ж. физ. химии, 45, 1575 (1971).
31. R. Gomer, Rev. Sci. Instrum., 24, 993 (1961).

Ярославский политехнический институт