

УДК 541(64+14):539.199

ЛОКАЛЬНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕТКИ В ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ И СОПОЛИМЕРАХ¹

© 1998 г. Н. В. Афанасьева, Т. И. Борисова, Г. К. Лебедева,
В. Н. Иванова, В. А. Шевелев, В. В. Кудрявцев

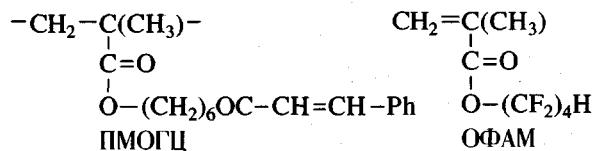
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 13.04.98 г.
Принята в печать 21.05.98 г.

Исследована релаксация дипольной поляризации в фоточувствительном гребнеобразном поли-б-метакрилоилоксигексилциннамате и его статистических сополимерах с ММА или октафторамилметакрилатом при температурах ниже комнатной и частотах 0,1–100 кГц. В каждой из исследованных систем обнаружено две области диэлектрического поглощения, связанные с локальным движением в боковых цепях. Установлено, что термическое или фотоинициированное сшивание, которое проходит при раскрытии двойных связей в боковых цепях фоточувствительного компонента, ведет к росту времен релаксации и энергии активации поляризации локальных процессов молекулярной подвижности, как и в боковых цепях второго компонента, не участвующего в реакции сшивания. Тормозящее влияние молекулярной сетки, образующейся по боковым цепям, на локальную подвижность свободных от сшивок фрагментов полимера связано с ростом жесткости его основных и боковых цепей.

Интерес к динамике макромолекул, обладающих фоточувствительностью, обусловлен существованием связи между внутрицепной подвижностью и способностью полимера к долговременному хранению оптической информации. Известно, что дизайн полимеров, обнаруживающих нелинейные оптические свойства (квадратичную оптическую восприимчивость) [1], в частности гребнеобразных полиметакрилатов, предполагает наличие в боковых цепях оптически активных хромофорных групп, способных также к фотосшиванию (например, циннамильных). Последнее обеспечивает стабильность нелинейных оптических свойств во времени [2]. Представляет интерес исследование релаксационных явлений в полимерах, обладающих нелинейными оптическими свойствами. Во-первых, необходима информация об условиях прохождения реакции сшивания: оно возможно только при наличии достаточной по-

движности тех группировок, которые участвуют в реакции. Во-вторых, пространственная сетка ограничивает подвижность, способствующую восстановлению исходных структур. При этом особого внимания заслуживает изучение практически не исследованной связи между степенью сшивания и локальной динамикой боковых цепей. В настоящей работе была поставлена задача установления количественных и качественных связей параметров локальных диэлектрических процессов и прохождения реакции сшивания. Объектами исследования служили гребнеобразный поли-б-метакрилоилоксигексилциннамат (**ПМОГЦ**) и его статистические сополимеры с ММА и октафторамилметакрилатом (**ОФАМ**).



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33850).

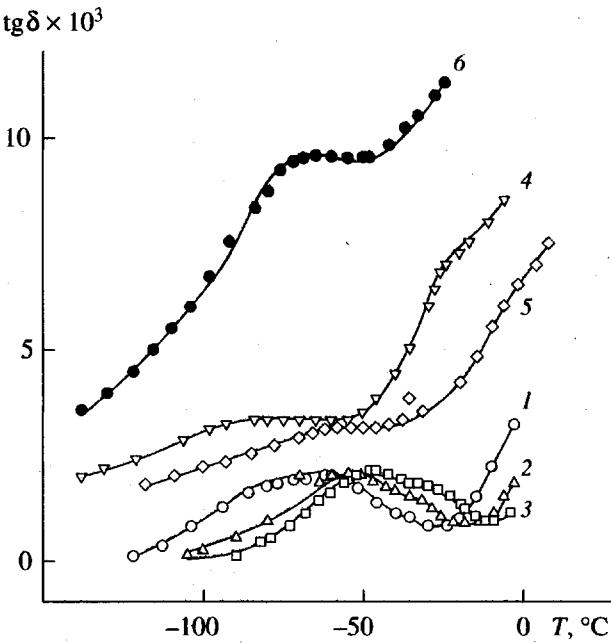


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ПМОГЦ (1–3) и сополимеров МОГЦ–ММА (4–6) при частоте 1 (1–3, 5–6) и 0.1 кГц (4). 1, 4, 5 – исходные образцы; 2, 3, 6 – образцы, прогретые до 70 (2) и 110°C (3, 6).

В обоих сополимерах мольное содержание МОГЦ составляло 20 мас. %.

Эти системы представляют интерес как содержащие необходимые элементы химической структуры полимера, обладающего нелинейной оптической активностью. Сополимеры с MMA, имеющим короткие боковые цепи, и с гребнеобразным ОФАМ были выбраны в связи с существенно различным экранирующим действием их боковых цепей. В качестве модельных были привлечены также сополимеры додекафтогептилметакрилата и гексилметакрилата с соотношением компонентов 30 : 70, 50 : 50, 70 : 30.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер ПМОГЦ и сополимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в DMAA (30 мас. %) с инициатором – пероксидом бензоила (0.1 мас. %) при температуре 60°C в течение 2 ч. Гомополимер ПМОГЦ и его сополимер с MMA очищали переосаждением растворов в циклогексаноне метанолом, сополимер с ОФАМ – растворов в ацетоне бензолом.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ гомополимера в циклогексаноне составляла $0.51 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$, сополимера ОФАМ–МОГЦ в ацетоне – $0.5 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$. Содержание основного вещества подтверждено хроматографически на приборе "CHROM-5".

Мономер МОГЦ получали взаимодействием 6-гидроксигексилциннамата со свежеперегнанным хлорангидридом метакриловой кислоты в сухом пиридине при 0°C. Выход продукта 68%. Состав продукта проверен по ИК-спектрам в растворе в CCl_4 на частоте 1700 ($-\text{C=O}$) и 1630 см^{-1} ($-\text{C=C-}$).

Мономер 6-гидроксигексилциннамат получали по методике [2]. Его выход составил 60%. Состав проверен по ИК-спектрам пленки по полосам 3420 ($-\text{OH}$), 1710 ($-\text{C=O}$) и 1637 см^{-1} ($-\text{C=C-}$) и спектрам ЯМР ^1H (CDCl_3). δ , м. д.: 1.3–1.8 (м, алиф. CH); 3.62 (т, $-\text{OCH}_2$); 4.20 (т, $-\text{COOCH}_2-$); 6.41 (д, $=\text{C-C-}$); 7.3–7.6 (м, аром. CH); 7.67 (д, $=\text{CH-Ph}$).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Specord M-80", ЯМР-спектры – на приборе AS-200 МГц.

Диэлектрическое поглощение (температурные зависимости $\text{tg}\delta$, где δ – угол диэлектрических потерь) исследовали в диапазоне 0.1–100 кГц при температурах $-160\dots+100$ – 120°C . Верхний предел температур был ограничен возрастанием электропроводности и резким подъемом $\text{tg}\delta$, исключавшим дальнейший анализ диэлектрического поглощения. Измерения выполняли на установке TR-9701 с применением держателя с прижимными электродами и тефлоновой изоляцией. Образцы готовили в виде пленок толщиной около 30 мкм из раствора в DMAA с последующей сушкой в вакууме. Все операции по приготовлению пленки, если это не оговорено особо, проводили в темноте, так как ПМОГЦ под действием света образует молекулярную ковалентную сетку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В стеклообразном состоянии при низких температурах в каждом из исследованных гомо- или сополимеров на температурных зависимостях $\text{tg}\delta$ обнаруживаются две в той или иной мере совмещенные области максимума релаксационной природы (рис. 1 и 2). Низкие времена релаксации (τ порядка 10^{-8} – 10^{-10} с при 20°C) и энергии активации ($E = 40$ – 90 кДж/моль) указывают на локализацию соответствующих форм молекулярного движения в малых объемах, причем, как и в большинстве полиметакрилатов, эти процессы следу-

ет связь с динамическими свойствами боковых цепей. В ПМОГЦ, учитывая присутствие двух сложноэфирных групп, разделенных метиленовой последовательностью, а также двусвязанность фенильного кольца и второй группы COO, можно полагать, что одна из областей диэлектрического поглощения обусловлена подвижностью кинетического элемента, который включает фенильное кольцо и прилежащую группу COO. Вторая область $\tan \delta$ может быть отнесена к ориентационному вращению COO у основания боковой цепи, которое коррелировано с некоторой частью метиленовой последовательности. В длинноцепных гребнеобразных полиметакрилатах, где динамику боковых цепей определяют преимущественно взаимодействия последних, диэлектрические потери, связанные со сложноэфирной группой, наблюдаются в диапазоне звуковых частот при значительно более низких температурах, чем в ПММА (при $-100\ldots-120^{\circ}\text{C}$) [3, 4].

Достаточно надежное отнесение диэлектрических потерь к конкретному кинетическому элементу в составе боковой цепи может быть сделано путем изучения влияния термообработки образцов. При $60\ldots100^{\circ}\text{C}$ раскрываются двойные связи $-\text{CH}=\text{CH}-$ и образуются сшивки, изменяющие рассматриваемые релаксационные характеристики. При сопоставлении приведенных на рис. 1 кривых для исходного и прогретых до 70 и 110°C ПМОГЦ обнаруживается снижение низкотемпературной ветви $\tan \delta$. Поэтому можно принять, что низкотемпературная область $\tan \delta$ связана с движением концевых участков боковых цепей, а процесс при более высоких температурах – с движением группы COO и метиленовой развязки в основании боковой цепи.

На рис. 3 температурно-частотные координаты областей диэлектрических потерь ПМОГЦ представлены в виде аррениусовых кривых. Взаимное перекрывание областей $\tan \delta$ снижает точность определения временных и энергетических параметров релаксации дипольной поляризации, но все же позволяет установить тенденции в их изменениях. Из рис. 3 следует, что прогревание в течение ~ 1 ч образцов ПМОГЦ до 110°C увеличивает времена релаксации обоих локальных релаксационных процессов и сдвигает области $\tan \delta$ в сторону высоких температур на 25°C (низкотемпературный процесс) и 45°C (высокотемпературный процесс).

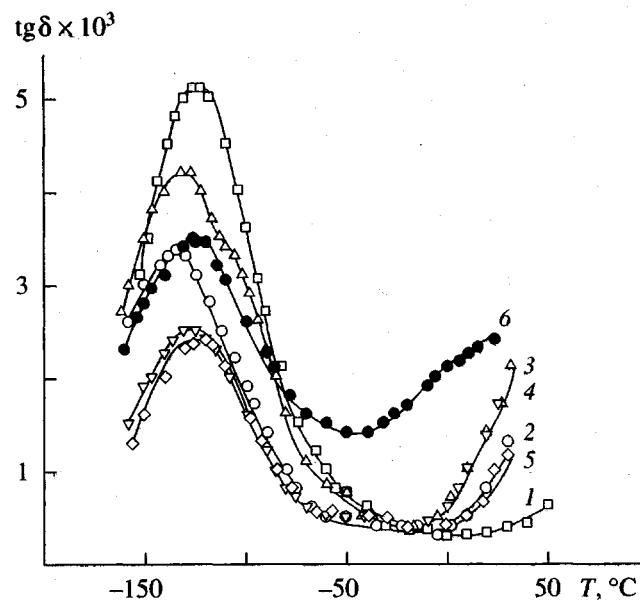


Рис. 2. Температурные зависимости $\tan \delta$ для ПОФАМ (1) и сополимеров МОГЦ–ОФАМ при 10 кГц (2–6). 2 – исходный образец, 3–5 – образцы после прогревания до 60 (3), 80 (4) и 120°C (5); 6 – пленка из раствора, приготовленная на свету.

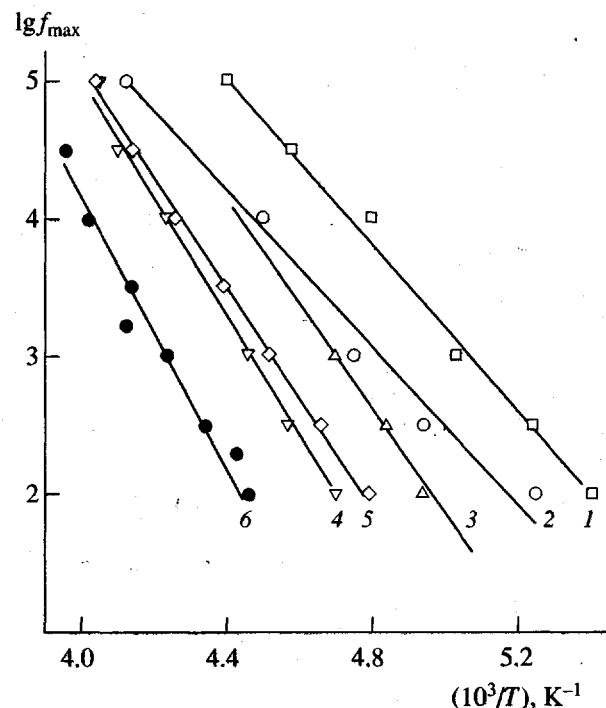


Рис. 3. Зависимости $\lg f_{\max}$ от $1/T$ для ПМОГЦ в области локальной дипольной релаксации. 1, 3, 5 – низкотемпературный пик поглощения, 2, 4, 6 – высокотемпературный; 1, 2 – исходный образец, 3–6 – образцы после прогревания до 70 (2, 3) и после 110°C (5, 6).

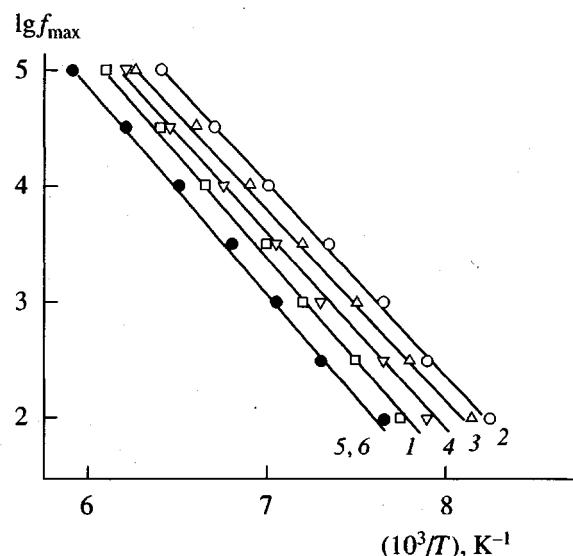


Рис. 4. Зависимости $\lg f_{\max}$ от $1/T$ для ПОФАМ (1) и сополимеров МОГЦ–ОФАМ (2–6). 2 – исходный образец, 3–5 – образцы после прогревания до 60 (3), 80 (4) и 120°C (5); 6 – пленка из раствора, приготовленная на свету.

В сополимере с MMA в области низких температур обнаруживаются две области диэлектрического поглощения. Их температурно-частотные координаты близки к таковым в гомополимере ПМОГЦ, однако значения $\tg \delta$ существенно выше, чем в ПМОГЦ. Это связано с тем, что хотя в ПММА в данном температурно-частотном диапазоне диэлектрические релаксационные процессы не наблюдаются, кривая $\tg \delta (T)$ представляет собой спадающую к низким температурам ветвь области максимума $\tg \delta$ дипольно-групповых потерь. Величина $\tg \delta$ составляет при этом 0.02–0.03, т.е. на 1 порядок выше, чем в ПМОГЦ. После прогревания образцов до 110°C диэлектрические потери сополимера в рассматриваемой области температур возрастают.

В сополимерах МОГЦ–ОФАМ в исследованном интервале низких температур преобладают диэлектрические потери, связанные с локальной поляризацией в боковых цепях ОФАМ [5], так как вклад второго компонента более чем на 1 порядок ниже. В исходном, не подвергшемся термообработке сополимере (рис. 2, кривая 2 и рис. 4, кривая 2) область диэлектрических потерь сдвинута на 10°C к низким температурам по сравнению с ПОФАМ. Снижение времени релаксации может быть отнесено за счет экранирования

фрагментов $(CF_2)_4$ длинными боковыми цепочками второго компонента (МОГЦ) и уменьшения вследствие этого взаимодействий и степени ассоциации фторсодержащих участков [5, 6].

Образцы сополимера далее прогревали до 60, 80 и 120°C и выдерживали при каждой из этих температур в течение 30–40 мин. Как и в некоторых других полифторзамещенных алкилметакрилатах, в некоторых образцах сополимеров удавалось наблюдать асимметрию формы или даже появление второго пика на кривой диэлектрических потерь, связанных с присутствием в боковых цепях фрагментов $(CF_2)_4N$. Как было показано ранее, вклад в диэлектрические потери со стороны низких температур рассматриваемой области $\tg \delta_{\max}$ связан с релаксацией дипольной поляризации групп COO, вероятно, коррелированных в своем движении с прилежащими атомными группировками основной и боковых цепей. Со стороны высоких температур диэлектрические потери обусловлены подвижностью кинетического элемента, который включает концевой фрагмент $(CF_2)_4N$ боковой цепи. Подвижность обоих кинетических элементов уменьшается с повышением продолжительности прогревания и температуры. Таким образом, уплотнение пространственной молекулярной сетки, образовавшейся за счет сшивания по концевым участкам боковых цепей второго сомономера (МОГЦ), в условиях стеклообразного состояния оказывает затормаживающее влияние на локальное движение кинетических элементов боковых радикалов фторсодержащего компонента, не участвующего в образовании сетки. Это явление можно понять как результат действия одного из двух или одновременно обоих факторов корреляции локального движения в рассматриваемых сополимерах. Во-первых, заторможенность движения не входящих в сетку кинетических элементов боковых цепей может возникнуть за счет увеличения жесткости основной цепи в результате сшивания. Сетка образуется при температурах выше T_c сополимера, и уменьшение числа конформеров в основной цепи, замораживаемое при переходе в стеклообразное состояние, может, по-видимому, ограничить также и подвижность в свободных от сшивок боковых цепях. Во-вторых, при сшивании по боковым цепям одного из мономеров могут возникать дополнительные стерические ограничения в движении свободных от сшивок боковых цепей. Второй

вариант учитывает усиление взаимодействий непосредственно между соседствующими по цепи боковыми привесками.

Эти представления подтверждаются анализом полученной нами температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации ядер ^{19}F для трех отличающихся по составу сополимеров додекафтогептилметакрилата и гексилметакрилата. Все образцы сополимеров были сшиты 2 мас. % аллилметакрилата (рис. 5), значит плотность сетки в данных системах можно считать одинаковой. Химическая структура основной цепи сохраняется неизменной, не зависящей от количественного состава. Переменным является только содержание фторзамещенных фрагментов в боковых цепях.

Из представленных на рис. 5 зависимостей $\lg T_2$ от T видно, что с увеличением концентрации фторзамещенного компонента времени T_2 при данной температуре уменьшаются. Снижение T_2 на восходящих участках кривых $\lg T_2$ от температуры (при $T < 100^\circ\text{C}$) свидетельствует об уменьшении подвижности боковых фторзамещенных цепей несмотря на то, что они не входят непосредственно в структуру химических узлов. В области плато на кривых при $T > 120^\circ\text{C}$ уменьшение времени T_2 с повышением содержания фторзамещенного компонента отражает рост локальной ориентационной упорядоченности боковых фторсодержащих цепей [6–8]. Рассчитанный по величине T_2 в области плато параметр порядка Q увеличивается от 0.07 до 0.13 и 0.16 в сополимерах с содержанием 30, 50 и 70 мас. % додекафтогептилметакрилата. Возрастание параметра порядка Q в этом ряду сополимеров в интервале температур до $100\text{--}120^\circ\text{C}$ указывает также на усиление термодинамической жесткости боковых цепей, что обусловлено усилением их взаимодействий. С последним связано и повышение термодинамической жесткости основной цепи, что выражается в увеличении размеров статистического сегмента Куна, рассчитанного, исходя из аддитивности свойств компонентов.

Таким образом, в гребнеобразных полимерах тормозящее влияние молекулярной сетки, образующейся при сшивании по боковым цепям, на локальное движение в свободных от сшивок боковых цепях, можно, по-видимому, рассматривать как результат увеличения жесткости основ-

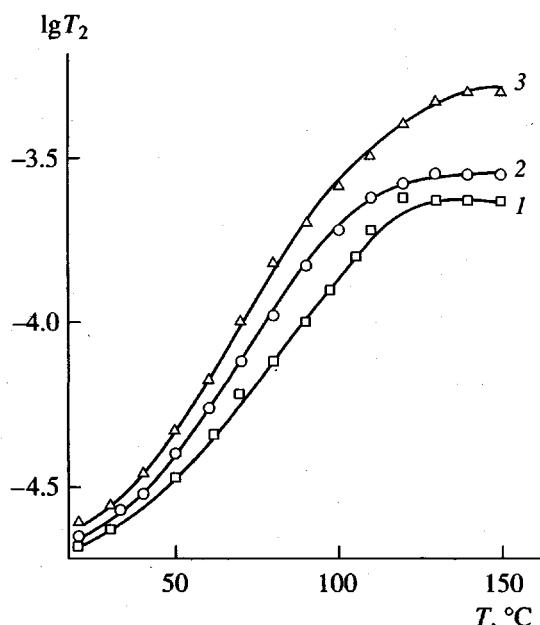


Рис. 5. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации ядер ^{19}F для сшитых сополимеров додекафтогептилметакрилата с гексилметакрилатом с соотношением компонентов 70 : 30 (1), 50 : 50 (2) и 30 : 70 (3).

ной и боковых цепей и ограничения локальной подвижности в связи с усилением торможения по стерическим причинам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burland D.M., Miller R.D., Walsh C.A. // Chem. Rev. 1994. V. 1994. P. 31.
2. Muller H., Muller I., Nuyken I., Strohriegl P. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1992. V. 13. P. 289.
3. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Шевелев В.А., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2332.
4. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Моисеенко В.М., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1218.
5. Борисова Т.И., Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Никонорова Н.А., Ростовский Е.Н., Чичагова Е.Р., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2672.
6. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Иванова В.Н., Биценко М.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2013.
7. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Иванова В.Н., Биценко М.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 621.
8. Готлиб Ю.Я., Торчинский А.А., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 2005.

Local Dielectric Relaxation and Formation of a Molecular Network in Photosensitive Comb-Shaped Polymers and Copolymers

N. V. Afanas'eva, T. I. Borisova, G. K. Lebedeva, V. N. Ivanova,
V. A. Shevelev, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Relaxation of dipole polarization in the photosensitive comb-shaped poly(6-methacryloyloxyhexyl cinnamate) and in its random copolymers with MAA or octafluoroamyl methacrylate was studied at temperatures below room temperature in the frequency range from 0.1 to 100 kHz. In each of the systems studied, two regions of dielectric absorption related to the local motion in the side chains were found. It is established that thermal or photoinitiated cross-linking proceeding by the double bond cleavage in the side chains of a photosensitive component leads to an increase in the relaxation times and in the activation energy for the polarization of the local processes of molecular mobility. This tendency is also observed in the side chains of the second component that is not involved in the cross-linking reaction. The retarding effect of the molecular network formed through the side chains on the local mobility of a polymer fragment free of cross-links is explained by the increased rigidity of its main and side chains.