

УДК 541.64:537.5

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ И СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД–ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ, СОДЕРЖАЩИХ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫЕ ХРОМОФОРЫ¹

© 2000 г. А. Д. Гришина*, Л. Я. Перешивко*, Т. В. Кривенко*, В. В. Савельев*,
J. Vernel**, R. W. Rychwalski**, A. B. Ванников*

*Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
117071 Москва, Ленинский пр., 31

**Department of Polymeric Materials, Chalmers University of Technology,
S-41296 Göthenburg, Sweden

Поступила в редакцию 30.03.99 г.
Принята в печать 16.08.99 г.

Изучено влияние температуры и концентрации добавки на генерацию второй гармоники лазерного излучения в ПММА или в 2, 6, 16, 25 и 50%-ных смесях ПЭО–ПММА с добавкой нецентральносимметричных хромофоров *n*-нитрозодиметиланилина или 4-анилино-4'-нитроазобензола. Необходимое для создания макроскопической нецентральной симметрии постоянное электрическое поле прикладывается нанесением на поверхность слоя заряда методом коронного разряда. Установлено, что скорость спада поверхностного потенциала, которая повышается с ростом проводимости слоев, определяет кинетику спада интенсивности второй гармоники после выключения коронного разряда. Обратимое увеличение проводимости обуславливает понижение до нуля интенсивности второй гармоники при повышении температуры измерения до температуры стеклования полимерной композиции.

Цель настоящей работы – определение основных параметров, которые определяют нелинейные оптические характеристики в полимерных системах двух типов. Первый тип – ПММА с добавкой хромофора *n*-нитрозодиметиланилина ($(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}$ (НДМА)), второй смеси ПЭО–ПММА, содержащие краситель 4-анилино-4'-нитроазобензол (DO-3). Зависимость физических характеристик смесей ПЭО–ПММА от содержания ПЭО, таких как вязкость, свободный объем, температура стеклования, температура, при которой изменяется коэффициент объемного расширения, и т.д. подробно исследованы в работах [1–3]. Ранее [4] было проведено детальное изучение влияния поверхностного потенциала на характеристики второй гармоники при комнатной температуре в смесях ПЭО–ПММА. В настоящей работе проанализированы характеристики второй гармоники при различных температурах вплоть до температуры стеклования полимерных смесей, и основ-

ное внимание сосредоточено на обратимых и необратимых температурных изменениях генерации второй гармоники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы очистки полимерных смесей ПЭО–ПММА и DO-3 приведены ранее [1–4]. НДМА очищали двойной перекристаллизацией из гексана. Полимерные слои (толщиной 3–4 мкм) наносили на центрифуге из ацетонового раствора на стеклянные подложки, покрытые пленкой ИТО ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$). Полученные образцы для удаления следов растворителя помещали на подогреваемый столик и выдерживали при ~60°C в течение ~3 ч, затем в вакууме при ~10⁻⁵ Па в течение 4 суток.

Принципиальная схема использованной установки для измерения второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) лазерного излучения приведена неоднократно (например, работа [5]). Образцы освещали Nd : YAG-лазером (основная длина волны $\lambda = 1064$ нм), с параметрами 50 мДж/импульс и шириной импульса 10 нс. На поверхность полимерного слоя методом

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32111), Шведской академии наук (грант 1337) и Международного научно-технического центра (грант 872-98).

коронного разряда наносили отрицательный заряд, который создавал постоянное электрическое поле E_0 . Излучение второй гармоники регистрировали с помощью фотоумножителя, связанного с цифровым вольтметром. После каждого лазерного импульса записывали показания вольтметра (в мВ), пропорциональные интенсивности I второй гармоники, где $I^{0.5} \sim \chi$ и χ – макроскопическая нелинейная поляризуемость второго порядка. Таким образом, измерения $I^{0.5}$ позволяют проводить сравнение поляризуемостей χ в относительных единицах.

После завершения измерений второй гармоники на тех же образцах записывали ксерографическим методом кривые спада поверхностного потенциала после выключения коронного разряда. Температуру образца регулировали тонкой струей подогреваемого воздуха, направленного на подложку.

Оптические спектры образцов записывали на спектрофотометре "Beckman DU-7HS".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПММА с добавкой НДМА

Образец, состоящий из подложки, пленки ИТО и слоя ПММА, содержащего НДМА, прозрачен в области излучения второй гармоники при 532 нм, и максимум оптического поглощения НДМА ($\lambda_{\max} = 420$ нм) достаточно близок к длине волны излучения второй гармоники. Молекулярная поляризуемость второго порядка [6]

$$\beta \sim AW(\mu_e - \mu_0)/\{[W^2 - (2h\omega)^2](W^2 - h\omega^2)\}$$

Здесь A – постоянная; $W = 1240/420$, $2h\omega = 1240/532$ и $h\omega = 1240/1064$ – энергия фотона (в эВ) соответственно в максимуме поглощения НДМА, на длине волны излучения второй гармоники и лазера; μ_e – дипольный момент НДМА в возбужденном состоянии, μ_0 – дипольный момент НДМА в основном состоянии, обеспечивающий возможность ориентирования хромофорных молекул в постоянном электрическом поле. Как видно, величина β тем больше, чем меньше разность $W^2 - (2h\omega)^2$. Таким образом, близость максимума оптического поглощения к длине волны излучения второй гармоники и наличие дипольного момента в основном состоянии ($\mu_0 \sim 6.8$ Д [7]) молекулы НДМА обеспечивают генерацию второй гармоники в изучаемой системе.

При включении коронного разряда возникает вторая гармоника, для которой квадратный корень из интенсивности $I^{0.5}$ растет в 2.2 при повышении

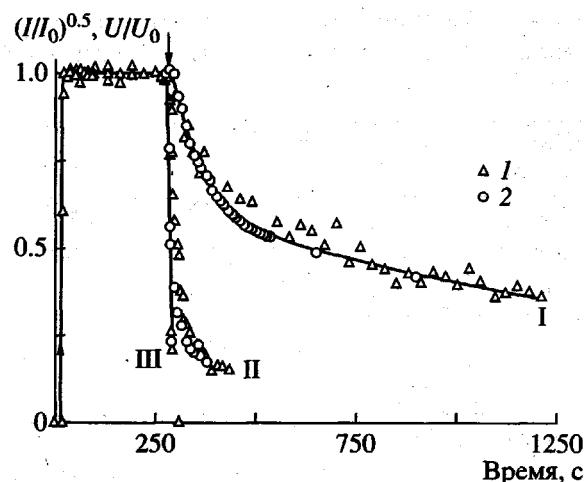


Рис. 1. Ход кривых $(I/I_0)^{0.5}$ (1) и U/U_0 (2) при включении и выключении коронного разряда (стрелка вверх и вниз соответственно) в композициях из ПММА и НДМА. [НДМА] = 0.4 (I), 1.75 (II) и 3.0 моль/дм³ (III). Сплошные линии соответствуют биэкспоненциальной зависимости (1) с характеристиками, представленными в табл. 1.

концентрации НДМА от 0.42 до 1.75 моль/дм³ и почти не изменяется при дальнейшем увеличении содержания НДМА до 3.0 моль/дм³. На рис. 1 кривые спада $(I/I_0)^{0.5}$ сопоставлены с понижением поверхностного потенциала U/U_0 после выключения коронного разряда. Как видно, скорость процесса возрастает с увеличением концентрации НДМА. При определенной концентрации кривые спада второй гармоники и U/U_0 полностью совпадают между собой и соответствуют биэкспоненциальной зависимости

$$(I/I_0)^{0.5} \text{ и } U/U_0 = \alpha \exp(-t/\tau_{e_1}) + (1 - \alpha) \exp(-t/\tau_{e_2}), \quad (1)$$

где α – вклад быстрой составляющей, τ_{e_1} и τ_{e_2} – постоянные времени быстрой и замедленной составляющей релаксационной кривой. Коэффициенты α и константы времени τ_{e_1} и τ_{e_2} в уравнении (1) для различных концентраций НДМА представлены в табл. 1. Постоянная времени τ_e спада потенциала после выключения короны связана с удельным сопротивлением ρ (Ом · см) соотношением

$$\rho = 10^{14} \tau_e / (8.85 \epsilon), \quad (2)$$

где $\epsilon \sim 3$ – диэлектрическая проницаемость ПММА. При увеличении концентрации НДМА понижается τ_e (рис. 1) и, следовательно, удельное сопротивление образца. Это приводит к понижению стационарного поверхностного потенциала

Таблица 1. Зависимости коэффициента α и постоянных времени τ_{e_1} и τ_{e_2} в уравнении (1) от концентрации НДМА

НДМА, моль/дм ³	α	τ_{e_1} , с	τ_{e_2} , с
0.42	0.4	80	1800
1.75	0.8	20	360
3.0	1.0	6	-

и, значит, величины приложенного электрического поля E_0 . Действительно, поверхностный потенциал зависит от характеристик коронатора и полимера. Если пренебречь эмиссией заряда с поверхности образца в газовую fazу и поверхностной проводимостью, то стационарная плотность заряда на поверхности слоя Σ в условиях непрерывного коронного разряда может быть представлена соотношением

$$d\Sigma/dt = I - J = 0$$

Здесь $I = A_1(V_C - U)(V_C - V_0 - U)$ – плотность тока, направленного от короны на образец [8]; $J = U/\rho d$ – плотность тока разряда поверхности, т.е. тока, направленного от поверхности полимерного слоя к заземленному электроду из ИТО; A_1 – константа; V_C – приложенный к коронирующей игле потенциал; V_0 – пороговый потенциал начала коронного разряда; d – толщина полимерного слоя. Таким образом, в стационарных условиях $A_1(V_C - U)(V_C - V_0 - U) - U/\rho d = 0$. Как отмечено выше, в ходе эксперимента поддерживали потенциал на коронирующей игле $V_C = 4$ кВ, пороговый потенциал V_0 не сильно отличался от V_C , поверхностный потенциал U не превышал 200 В. Поэтому при оценках можно принять, что $(V_C - U) \approx V_C$. Следовательно, $A_1 V_C (V_C - V_0 - U) - U/\rho d = 0$ и

$$U = V_C(V_C - V_0)/[V_C + (\sigma/A_1 d)] \quad (3)$$

Здесь $\sigma = 1/\rho$ – удельная проводимость образца. Из формулы (3) следует, что потенциал на поверхности слоя не зависит от σ и имеет постоянную величину $U = V_C - V_0$ в том случае, когда $V_C \gg \sigma/A_1 d$, но начинает убывать при увеличении σ , когда $V_C \leq \sigma/A_1 d$.

Среднее расстояние r между молекулами НДМА в зависимости от концентрации составляют 8–15 Å. В этих условиях, т.е. когда $r < 15$ Å, вероятен электронный механизм проводимости, в котором транспортными центрами являются молекулы НДМА. В соответствии с имеющимися представлениями [9] биэкспоненциальный спад

поверхностного потенциала определяется начальным быстрым самозахватом заряда на части транспортных центров вследствие поляризации среды, а медленная составляющая обусловлена термическим прыжковым механизмом между транспортными центрами по классическим законам диффузии. Хромофоры НДМА обладают дипольным моментом, и можно предположить, что основной вклад в поляризацию среды вносит ориентационная поляризация молекул ($P_{op} = 4N_A\mu_0^2/9kT$, где N_A – число Авогадро). Поскольку поляризация среды растет с повышением концентрации НДМА, то увеличивается вклад α быстрой составляющей биэкспоненциальной зависимости (1).

Одновременно молекулы НДМА являются хромофорами, ответственными за генерацию второй гармоники. Совпадение кривых спада $(I/I_0)^{0.5}$ и U/U_0 после выключения коронного разряда позволяет утверждать, что в рассматриваемой системе спад второй гармоники полностью определяется спадом поверхностного потенциала, или проводимостью полимерной композиции.

В общем случае понижение значения $I^{0.5}$ после выключения коронного разряда может определяться двумя основными процессами. Первый связан с дезориентацией дипольных хромофоров после выключения ориентирующего поля E_0 . Этот процесс наблюдается в условиях, когда вращательная диффузия хромофоров в объеме полимера затруднена и постоянная времени вращательной диффузии τ_{bp} превосходит постоянную времени разряда поверхностного потенциала, т.е. когда $\tau_{bp} > \tau_e$. В этом случае кривая спада $I^{0.5}$ после выключения коронного разряда отражает релаксационные процессы в полимерной матрице и имеет зависимость [10, 11]

$$I^{0.5} = A \exp(-t/\tau_{bp}) + B \exp(-6t/\tau_{bp}) + KE_0(t)\gamma$$

Здесь A , B и K – постоянные коэффициенты, пропорциональные концентрации хромофора; $KE_0(t)\gamma$ – вклад индуцированной электрическим полем нелинейности третьего порядка; γ – молекулярная поляризуемость третьего порядка; $E_0(t)$ – спад постоянного электрического поля после выключения коронного разряда. После понижения постоянного электрического поля до нуля значение $I^{0.5}$ полностью определяется нелинейностью второго порядка и спад $I^{0.5}$ имеет зависимость

$$I^{0.5} = A \exp(-t/\tau_{bp}) + B \exp(-6t/\tau_{bp}) \quad (4a)$$

В случае, когда кинетические характеристики второй гармоники контролируются поверхностным потенциалом, т.е. когда $\tau_e > \tau_{bp}$, как хорошо известно [12], значение $I^{0.5}$ пропорционально действующему постоянному полю E_0

$$I^{0.5} \propto cE_0[(\beta\mu/5kT) + \gamma] \quad (46)$$

(c – концентрация хромофора).

Приведенное выше отсутствие роста относительной интенсивности второй гармоники при увеличении концентрации НДМА от 1.75 до 3.0 моль/дм³ может полностью определяться зависимостью (46), поскольку одновременно с повышением концентрации c НДМА возрастает удельная проводимость образца σ и, в соответствии с формулой (3), понижается равновесный поверхностный потенциал и, следовательно, действующее поле E_0 .

Смеси ПЭО–ПММА, содержащие краситель DO-3

На рис. 2 представлены кривые спада второй гармоники и поверхностного потенциала в образцах из смесей ПЭО–ПММА (2 об. % ПЭО), содержащих различные концентрации DO-3 ниже 0.5 моль/дм³. (Введение хромофора в более высоких концентрациях приводит к помутнению пленок из-за выпадения кристаллической фазы.) Видно, что спады $(I/I_0)^{0.5}$ и U/U_0 после выключения коронного разряда почти совпадают между собой, не зависят от концентрации DO-3 и могут быть представлены общей биэкспоненциальной зависимостью (1) с характеристиками $\alpha = 0.18$, $\tau_{e_1} = 100$ с и $\tau_{e_2} = 4800$ с. Показанное на рис. 3 отсутствие зависимости спада второй гармоники и потенциала от концентрации DO-3 свидетельствует о том, что молекулы DO-3 в использованных концентрациях не являются транспортными центрами, и проводимость обусловлена, по-видимому, примесью ионов в полимерных смесях.

Ниже даны основные характеристики для композиций на основе смесей ПЭО–ПММА (от 2 до 50 об. % ПЭО), содержащих DO-3 0.4 моль/дм³.

На рис. 3 показано изменение $I^{0.5}$ в ходе нагревания образца и приведены необратимые температурные изменения для композиции с 2% ПЭО. Как видно, вторая гармоника появляется при включении коронного разряда, сохраняет постоянное значение при повышении температуры до ~45°C и резко возрастает в области 52–57°C; последующее увеличение температуры до 76°C не вызывает дальнейшего роста интенсивности второй гармоники. Такое резкое возрастание

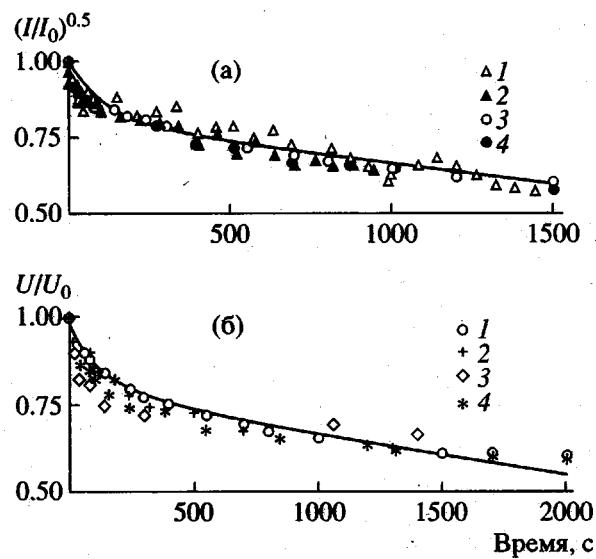


Рис. 2. Спад $(I/I_0)^{0.5}$ (а) и U/U_0 (б) в смесях ПЭО–ПММА (2 об. % ПЭО). $[DO-3] = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3) и 0.4 моль/дм³ (4). Сплошные линии соответствуют зависимостям (1) с характеристиками, представленными в табл. 2 для смеси ПЭО–ПММА с 2 об. % ПЭО.

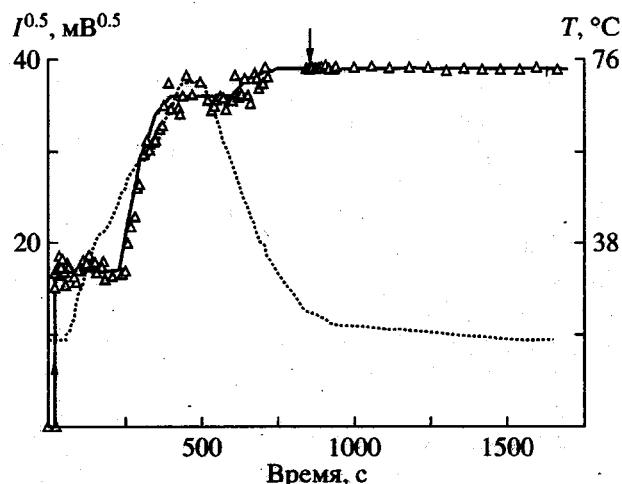


Рис. 3. Изменение $I^{0.5}$ при включении и выключении коронного разряда (стрелка вверх и вниз соответственно) и при изменении температуры (точки). Штриховая линия – температура образца. Смесь ПЭО–ПММА с 2 об. % ПЭО содержит 0.4 моль/дм³ DO-3.

второй гармоники при температурах значительно ниже T_c (90–95°C) свидетельствует о том, что эффект обусловлен увеличением в этой области температур коэффициента объемного расширения смеси ПЭО–ПММА [3]. Таким образом, только рост объема полимерной смеси в результате повышения температуры обеспечивает

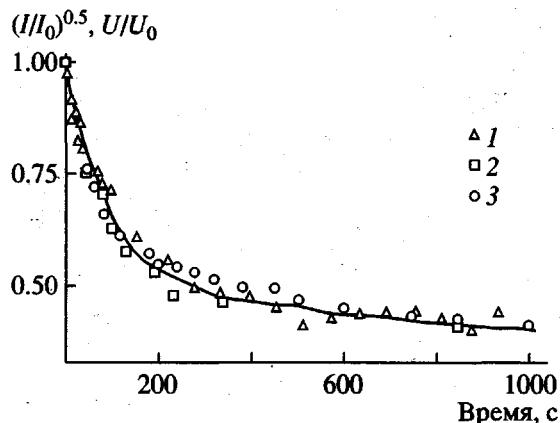


Рис. 4. Спад $(I/I_0)^{0.5}$ (1), а также U/U_0 в смеси ПЭО-ПММА с 6 об. % ПЭО в отсутствие добавок (2) и в присутствии $0.4 \text{ моль}/\text{дм}^3$ DO-3 (3). Измерения проведены до промежуточного прогревания образцов. Сплошная линия соответствует зависимости (1) с характеристиками, представленными в табл. 2.

ориентирование значительной части хромофоров в направлении электрического поля E_0 в смеси с 2 об. % ПЭО.

Характеристическое время вращательной и поступательной диффузии хромофора DO-3 может определяться релаксацией полимерной матрицы в том случае, когда свободный объем микрополостей в полимерных смесях близок к ван-дер-ваальсову объему хромофора. Ван-дер-ваальсов объем молекулы DO-3 составляет $V_B \approx 202 \text{ \AA}^3$ [13] (радиус молекулы равен 3.64 \AA). Средний радиус микрополостей в смесях ПЭО-ПММА равен $2.65-2.7$, 2.83 и 2.73 \AA при содержании ПЭО меньше 16%, при 25 и 50% соответственно [1, 2]. Поскольку радиус молекулы DO-3 значительно превышает эти значения, можно предполагать, что заполнение хромофорами микропор среднего размера стерически затруднено. Показано [1], что объем микрополостей имеет широкое распределение и, например, при содержании ПЭО в ПММА 18 и 50% лежит в пределах от 27 \AA^3 до максимального значения V_{\max} , который в зависимости от предыстории достигает $204-214$ и $244-305 \text{ \AA}^3$ соответственно. Такое широкое распределение свободного объема полностью согласуется с представлениями о надмолекулярной структуре аморфных полимеров, согласно которым эти полимеры образуют агрегированные плотные глобулы, разделенные промежуточным пространством [14]. Именно в этом пространстве в рассматриваемых композициях могут быть сосредоточены микрополости с размерами, которые превышают ван-

дер-ваальсов объем хромофора DO-3. Можно предположить, что с заполнением указанных областей, в которых возможна вращательная диффузия и ориентирование хромофора в поле E_0 , связано показанное на рис. 3 возрастание второй гармоники в области температур $52-57^\circ\text{C}$.

Из рис. 3 видно также, что после прогревания при 76°C величина $I^{0.5}$ не изменяется в течение 15 мин после выключения коронного разряда. В параллельных опытах показано, что после нагревания образцов поверхностный потенциал не спадает в течение продолжительного времени. После завершения эксперимента, представленного на рис. 3, понижение U и $I^{0.5}$ вдвое произошло только в результате 30-дневного хранения этих образцов в вакууме. Следовательно, отсутствие спада второй гармоники после выключения коронного разряда определяется сохранением поверхностного потенциала в течение столь продолжительного времени и обусловлено низкой проводимостью данных образцов.

Для композиции ПЭО-ПММА (6 : 94), содержащей $0.4 \text{ моль}/\text{дм}^3$ DO-3, кривые релаксации второй гармоники после выключения коронного разряда также значительно изменяются в результате промежуточного прогревания: до 85% возрастает вклад долгоживущей составляющей; величины $I^{0.5}$ и U уменьшились вдвое после 17 дней хранения образцов. На рис. 4 сопоставлен измеренный до промежуточного прогревания спад второй гармоники после выключения короны с ходом разрядных кривых U/U_0 в присутствии $0.4 \text{ моль}/\text{дм}^3$ DO-3 и в чистой смеси в отсутствие добавок. Видно, ход всех трех кривых может быть аппроксимирован общей биэкспоненциальной зависимостью (1) с коэффициентами $\alpha = 0.5$, $\tau_{e_1} = 90$ и $\tau_{e_2} = 4200 \text{ с}$.

Показанное на рис. 4 полное совпадение хода кривой спада второй гармоники с ходом разрядной кривой U/U_0 в отсутствие добавок однозначно свидетельствует о том, что полимерная смесь, а не добавка, ответственна за проводимость полимерной композиции.

В образцах на основе смесей ПЭО-ПММА, содержащих более 16 об. % ПЭО, промежуточное прогревание оказывает слабое влияние на соотношение между быстрой и медленной составляющими спада второй гармоники. Действительно, кривые релаксации второй гармоники в таких смесях на участках до и после нагревания совпадают между собой и с ходом кривой разряда поверхностного потенциала в слое из этой смеси в отсутствие

добавок и соответствуют зависимостям (1) с характеристиками $\alpha = 0.5$, $\tau_{e_1} = 45$ и $\tau_{e_2} = 1200$ с.

Таким образом, кинетика спада второй гармоники определяется проводимостью полимерных смесей в отсутствие хромофора DO-3. С учетом отмеченного выше отсутствия электронной проводимости в системах на основе ПЭО-ПММА следует предположить ионный механизм проводимости. Поскольку характеристические времена разряда поверхностного потенциала τ_e сокращаются по мере увеличения содержания ПЭО, следует заключить, что именно ПЭО ответствен за ионную проводимость смесей. Природа ионов требует специального исследования.

На рис. 5 представлены характеристики второй гармоники в смеси ПЭО : ПММА = 25 : 75. На рис. 5а показано обратимое понижение второй гармоники до нуля при температурах выше T_c . Кривые спада ВГ при комнатной температуре после выключения коронного разряда на участках до и после нагревания совпадают между собой (рис. 5б) и со спадом U/U_0 и соответствуют зависимостям (1), в которой $\alpha = 0.7$, $\tau_{e_1} = 20$ и $\tau_{e_2} = 500$ с.

Обратимое понижение интенсивности второй гармоники до нуля при повышении температуры измерения до T_c , обнаруженное в смесях с содержанием ПЭО выше 16 об. %, обусловлено соответствующим уменьшением поверхностного потенциала. Это заключение сделано на основании анализа температурной зависимости удельной электропроводности, которая продемонстрирована на рис. 6 для смесей с содержанием ПЭО 25% в присутствии 0.4 моль/дм³ DO-3 и в отсутствие добавок. Измеряли непосредственно сопротивление образцов при различных температурах в ячейках поверхностного типа. Ход температурной зависимости σ/σ_0 имеет обратимый характер. Из данных рис. 6 следует, что при повышении температуры от комнатной до T_c проводимость слоя возрастает почти на 2 порядка, что в соответствии с формулой (3) обуславливает значительное понижение поверхностного потенциала U и, следовательно, электрического поля E_0 . Присутствие DO-3 не оказывает заметного влияния на ход температурной зависимости проводимости.

Как показано на рис. 7, для образцов с содержанием ПЭО 50%, интенсивность второй гармоники обратимо понижается до нуля при повышении температуры до T_c , как и для смесей с содержанием ПЭО 25%. Кривая спада второй гармоники после выключения короны также совпадает с соответ-

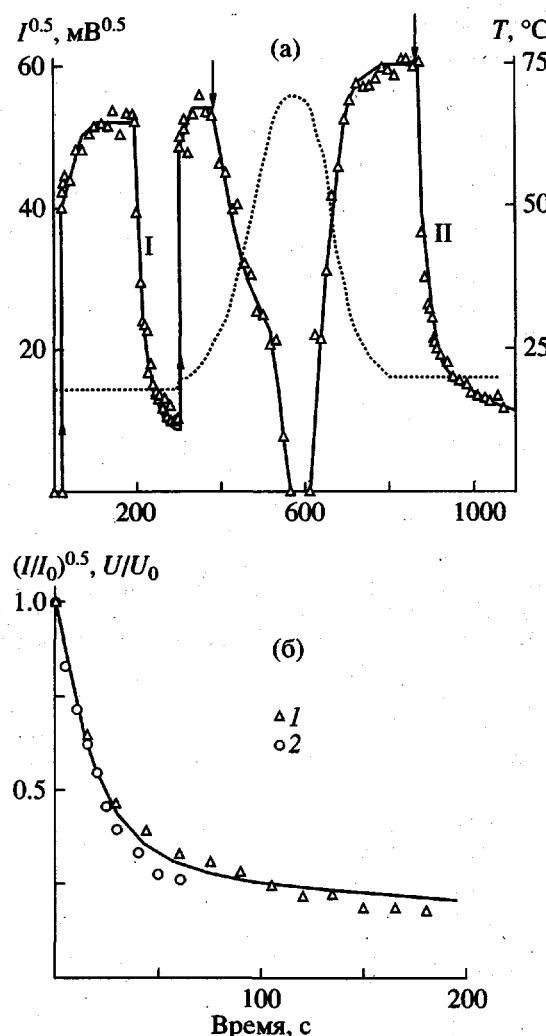


Рис. 5. Изменение $I^{0.5}$ при включении и выключении коронного разряда (стрелки вверх и вниз) и при изменении температуры (точки). Штриховая линия – температура образца (а), а также спад $(I/I_0)^{0.5}$ (1) и U/U_0 (2) после выключения коронного разряда (б). Смесь ПЭО-ПММА с 25 об. % ПЭО содержит DO-3 0.4 моль/дм³.

вующим понижением поверхностного потенциала. Увеличение содержания ПЭО до 50% приводит к дальнейшему сокращению постоянных времен спада $(I/I_0)^{0.5}$ и U/U_0 после выключения коронного разряда и увеличению вклада быстрой составляющей в зависимости (1): $\alpha = 0.75$, $\tau_{e_1} = 6$ и $\tau_{e_2} = 60$ с.

Значения постоянных α , τ_{e_1} и τ_{e_2} в биэкспоненциальной зависимости (1), измеренные до и после нагревания образцов из смеси ПЭО-ПММА с различным содержанием ПЭО объединены в табл. 2. Видно, что одновременно с сокращением характеристических времен по мере увеличения содержа-

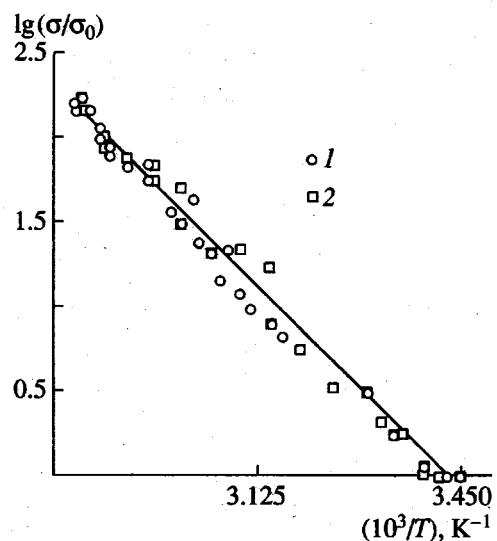


Рис. 6. Зависимость удельной проводимости σ (в отн. ед.) от температуры измерения при содержании ПЭО 25 об. % в присутствии 0.4 моль/дм³ DO-3 (1) и без добавки (2).

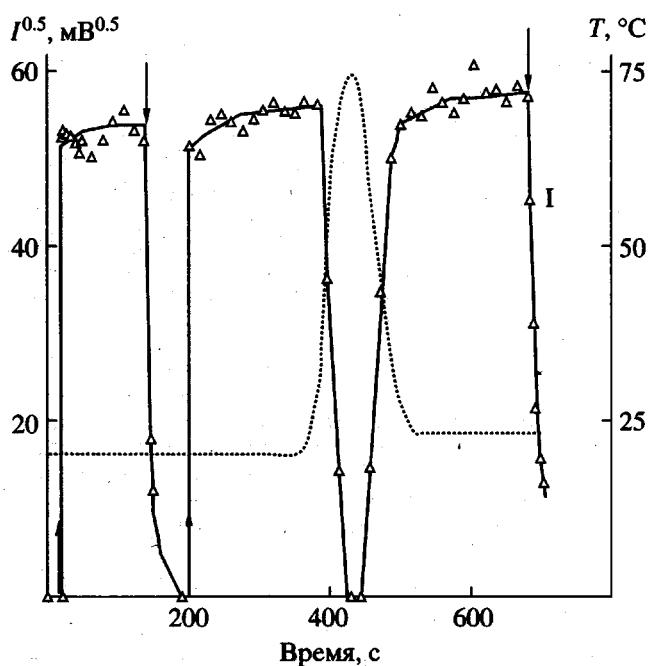


Рис. 7. Изменение $I^{0.5}$ при включении и выключении коронного разряда (стрелки вверх и вниз) и при изменении температуры (точки). Штриховая линия – температура образца. Смесь ПЭО–ПММА с 50 об. % ПЭО содержит 0.4 моль/дм³ DO-3.

ния ПЭО растет вклад быстрой составляющей в биэкспоненциальную зависимость (1).

Итак, в композициях на основе смесей ПЭО–ПММА кинетика спада $(I/I_0)^{0.5}$ после выключения

короны не связана с кинетическими характеристиками переориентации хромофора в соответствии с уравнением (4а), а обусловлена соответствующим понижением поверхностного потенциала и совпадает с ходом разрядной кривой, U/U_0 , в смесях, не содержащих хромофор DO-3. Отсюда следует, что основные кинетические характеристики спада $(I/I_0)^{0.5}$ определяются ионной проводимостью смесей. Ионная проводимость связана с присутствием в смеси ПЭО, так как возрастает по мере увеличения содержания этого компонента. Рост проводимости по мере повышения содержания ПЭО обуславливает соответствующее сокращение кинетических постоянных для быстрой и замедленной составляющих τ_{e_1} и τ_{e_2} (табл. 2). Вклад быстрой составляющей полностью отсутствует при содержании ПЭО 2% после прогревания образцов при температурах вблизи T_c (рис. 3), но достигает 75% при объемном соотношении ПЭО : ПММА = 50 : 50. При содержании ПЭО 2% максимальное значение второй гармоники достигается не сразу при начальном включении ориентирующего поля E_0 , а только после прогревания выше температуры (рис. 3), при которой увеличивается коэффициент объемного расширения смеси [3]. Это может быть связано с тем, что в исходных образцах преобладающая часть молекул хромофора не включена в подходящий свободный объем микрополостей, а занимает собственный объем и тем самым вызывает напряжение в полимерной цепи. Этому соответствует отмеченное выше преобладание микрополостей, свободный объем которых меньше ван-дер-ваальсова объема хромофора. Увеличение свободного объема полимера при нагревании обеспечивает поступательную диффузию молекул хромофора и преимущественное заполнение крупных микрополостей (с объемом V_{\max}), в которых постоянная времени вращательной диффузии короче постоянной времени разряда поверхности потенциала.

Биэкспоненциальная зависимость понижения U/U_0 и, как следствие, спада $(I/I_0)^{0.5}$ может быть обусловлена начальным быстрым самозахватом ионных носителей заряда вследствие поляризации среды и медленной диффузии ионов в направлении приложенного электрического поля. Возрастание вклада быстрой составляющей по мере повышения содержания ПЭО скорее всего связано с увеличением поляризации среды по мере роста концентрации ионов в полимерной смеси.

Таблица 2. Коэффициент α и постоянные времени τ_{e_1} и τ_{e_2} в уравнении (1), измеренные до и после нагревания композиции при различном содержании ПЭО в смеси (ДО-3 0.4 моль/дм³)

ПЭО, об. %	α	τ_{e_1} , с	τ_{e_2} , с	α	τ_{e_1} , с	τ_{e_2} , с
	до нагревания			после нагревания		
2	0.18	100	4800	0	—	>720 ч
6	0.5	90	4200	0.15	90	>410 ч
16	0.5	45	1200	0.5	45	1200 с
25	0.7	20	500	0.7	20	500 с
50	0.75	6	60	0.75	6	60 с

Повышение скорости разряда поверхностного потенциала с увеличением содержания ПЭО обусловлено в основном ростом содержания проводящих центров (ионов) в образце, но на диффузию ионов может оказывать влияние и надмолекулярная структура полимеров, которая, как отмечено выше, включает плотные глобулы с малым свободным объемом и промежуточные области, отличающиеся большим объемом пор [14].

Таким образом, в настоящей работе в системах двух типов проведено сопоставление кинетических кривых релаксации $(I/I_0)^{0.5}$ с кинетикой темнового разряда поверхностного потенциала после прекращения облучения короной поверхности полимерного слоя. В обеих системах релаксационные характеристики второй гармоники определяются кинетикой темнового разряда поверхностного потенциала. В первой системе хромофоры НДМА, генерирующие вторую гармонику, являются одновременно транспортными центрами. В этом случае повышение концентрации НДМА приводит к увеличению проводимости пленок и, как следствие, к росту скорости разряда поверхностного потенциала и спада $(I/I_0)^{0.5}$ после прекращения облучения слоя коронным разрядом. Во второй системе ответственный за вторую гармонику хромофор ДО-3 в использованных концентрациях не является транспортным центром, и темновой разряд поверхностного потенциала обусловлен ионной проводимостью полимерной смеси, которая возрастает по мере увеличения содержания ПЭО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wästlund C., Maurer F.H.J. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 58.
- Wästlund C., Schmidt M., Schantz S., Maurer F.H.J. // Polym. Eng. Sci. 1998. V. 38. P. 100.
- Kubat M.J., Vernel J., Rychwalski R.W., Kubat J. // Polym. Eng. Sci. 1998. V. 38. P. 1261.
- Ванников А.В., Vernel J., Мальцев Е.И., Савельев В.В., Rychwalski R.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1629.
- Ванников А.В., Klason C., Мальцев Е.И., Rychwalski R.W., Савельев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1038.
- Нику Ж., Твиг П. // Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов / Под ред. Шелмы Д., Зисса Ж. М.: Мир, 1989. Т. 1. Гл. 4.
- Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. С. 224.
- Scharfe M. Electrophotography Principles and Optimization. Letchworth: Research Studies Press Ltd., 1984. P. 101.
- Das-Gupta D.K. // IEEE Transaction on Electrical Insulation. 1990. V. 25. № 3. P. 503.
- Lindsay G.A., Henry R.A., Hoover J.M., Knoesen A., Mortazavi M.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 4888.
- Burland D.M., Miller R.D., Walsh C.A. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 31.
- Hoover J.C., Torkelson J.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7683.
- Brower S.C., Hayden L.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 11. P. 2391.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968.

Second-Harmonic Generation in Poly(methyl methacrylate) and Poly(ethylene oxide)-Poly(methyl methacrylate) Blends Containing Noncentrosymmetric Chromophores

A. D. Grishina*, L. Ya. Pereshivko*, T. V. Krivenko*, V. V. Savel'ev*, J. Vernel**,
R. W. Rychwalski**, and A. V. Vannikov*

*Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia

**Department of Polymeric Materials, Chalmers University of Technology,
S-41296 Göthenburg, Sweden

Abstract—Effects of the temperature and an additive concentration on the laser second-harmonic generation in PMMA and PEO-PMMA blends (containing 2, 6, 16, 25, or 50% PEO) with potential noncentrosymmetric chromophore additives (*p*-nitrosodimethylaniline and 4-anilino-4'-nitroazobenzene, respectively) were studied. The macroscopically noncentrosymmetric chromophore structure was induced by a constant electric field of the charge created on the sample surface by exposure to a corona discharge. It was established that the kinetics of decrease of the second harmonic intensity upon switching off the corona discharge is determined by the surface potential decay rate (increasing with the conductivity of a polymeric film studied). As the temperature increases up to the glass transition temperature of the polymer blend, the second harmonic intensity drops to zero because of a reversible increase in the sample conductivity.