

УДК 541(64+14):539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ С ФТОРМЕТИЛЕНОВЫМИ И ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ¹

© 2007 г. Н. А. Никонорова, Н. Н. Смирнов, А. В. Якиманский, Г. И. Носова,
Н. А. Соловская, К. А. Ромашкова, Н. В. Афанасьева, В. В. Кудрявцев

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

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.
Принята в печать 30.11.2006 г.

Диэлектрическим методом исследована молекулярная подвижность сополиметакрилатов с хромофорсодержащими боковыми цепями различной структуры. Обнаружена область релаксации дипольной поляризации, обусловленная сегментальной подвижностью (α -процесс). При температурах, превышающих на $\sim 30^\circ\text{C}$ α -процесс, имеет место релаксационный переход, отражающий переориентацию боковых хромофорсодержащих групп (δ -процесс). Наличие δ -процесса в таких системах является, по-видимому, общим явлением и позволяет определить температуру, при которой следует проводить поляризацию полимерных пленок в коронном разряде для достижения высокого уровня нелинейных оптических свойств, обусловленных макроскопической нецентросимметричной ориентацией хромофоров.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие большое внимание уделяется получению и исследованию оптических свойств полимеров, содержащих в своей структуре ковалентно присоединенные хромофоры [1–3]. Такие системы являются перспективными для применения в микро- и оптоэлектронике, быстродействующих вычислительных системах и средствах связи. Присутствие в макромолекуле хромофорсодержащих фрагментов в основной и(или) боковой цепи придает исследуемым материалам нелинейные оптические свойства, из которых наиболее широко известны генерация второй и третьей гармоник. В ряде случаев для полимерных хромофорсодержащих систем удается получать значения коэффициентов генерации второй гармоники, сопоставимые с таковыми, полученными для типичных неорганических кристаллов с нелинейными оптическими свойствами, при условии достижения макроскопической не-

центросимметричной ориентации хромофорных групп в полимерной пленке [1]. Преимуществами полимеров с нелинейными оптическими свойствами являются их достаточно низкая стоимость, возможность получения тонких пленок с хорошими механическими свойствами, а также практически неограниченные возможности синтеза различных химических структур.

К настоящему времени синтезировано большое число полимеров на основе сополимеров метакрилатов и стирола с боковыми хромофорными фрагментами различной структуры и степени замещения хромофора, у которых нелинейные оптические свойства варьировались в широких пределах [4–7]. В то же время до сих пор не разработаны конкретные рекомендации по синтезу полимеров с определенными нелинейными оптическими свойствами, а также критерии, которые позволили бы ответить на вопрос, каким образом изменение химического строения влияет на эффективность генерации второй гармоники.

Очевидно, что введение хромофорсодержащих групп является необходимым условием для проявления материалом нелинейных оптических свойств. Но кроме этого должна быть обеспечена макроскопическая упорядоченность хромо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32464а и 04-03-33011) и Министерства образования и науки Испании (грант № SAB2004-0119, 12 апреля 2005 года).

E-mail: n_nikonorova2004@mail.ru (Никонорова Наталья Алексеевна).

ров, которая возникает как за счет дисперсионного взаимодействия между ними (самоорганизация хромофоров), так и в результате поляризации полимеров в постоянном электрическом поле высокой напряженности (например, в коронном разряде).

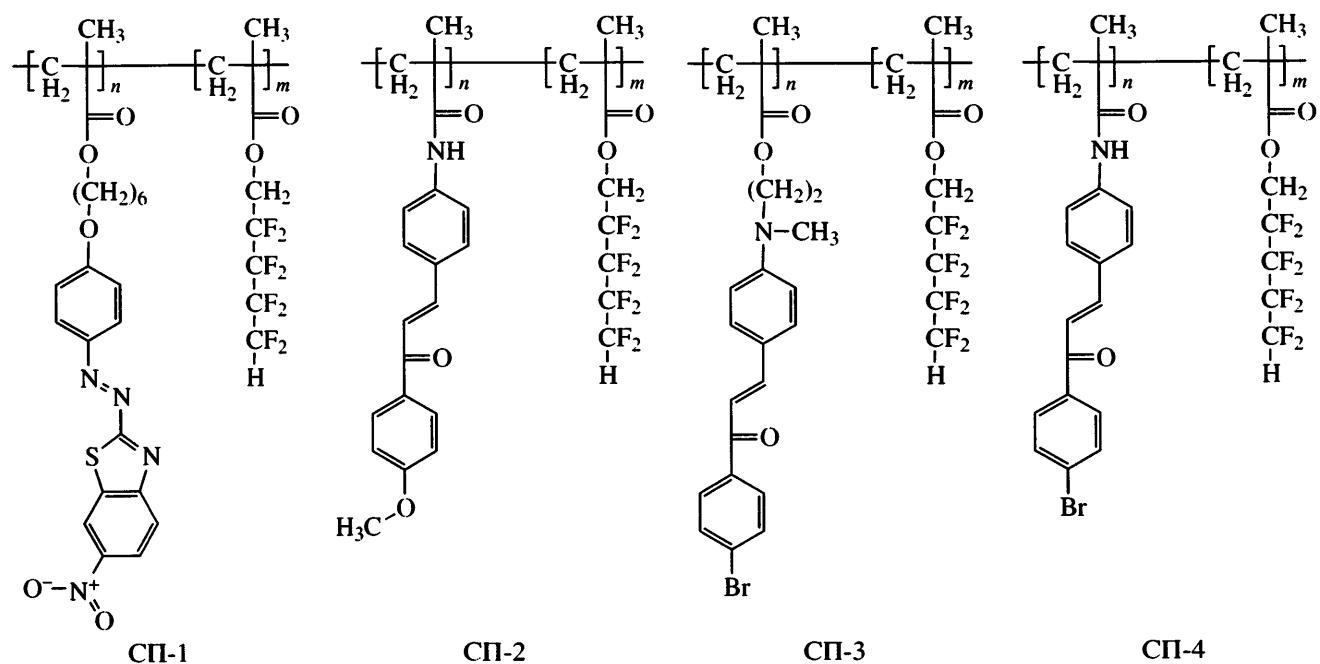
При этом необходимо понимать, что ориентация хромофорных групп в сильных внешних полях либо их самоорганизация возможны только в процессе их молекулярной переориентации. В первом случае ориентация хромофорных групп инициируется за счет взаимодействия с внешними полями, а во втором – в результате теплового движения кинетических единиц. Это означает, что должна существовать корреляция между молекулярной подвижностью хромофорсодержащих фрагментов и проявлением нелинейных оптических свойств.

Одним из современных физико-химических методов, позволяющих исследовать процессы, связанные с молекулярной подвижностью в полимерном образце, помещенном во внешнее переменное электрическое поле с частотой f , является диэлектрический метод, или метод диэлектрической спектроскопии. С его помощью можно полу-

чать данные о молекулярной подвижности макромолекулы как целого, сегментов основных цепей, объемных боковых заместителей и т.д. Данный метод основан на исследовании температурных и частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь ϵ'' , возникающих при тепловой ориентации полярных кинетических единиц, в результате чего изменяется проекция дипольного момента в направлении измерительного электрического поля.

Расшифровка диэлектрического спектра основана на последовательном изменении одного из элементов химической структуры мономерного звена, а также сопоставлении диэлектрического поведения близких по химическому строению систем [8–12]. Это позволяет идентифицировать наблюдаемые релаксационные процессы и связать их с подвижностью определенных кинетических единиц, в состав которых входит полярная группа.

В настоящей работе изучены статистические сополимеры СП-1–СП-4 с хромофорсодержащими метакриловыми мономерными звеньями на основе полиоктафторамилметакрилата П-1:



где $n : m = 20 : 80$ (СП-1) и $50 : 50$ (СП-2, СП-3 и СП-4).

В этих сополимерах к основной полиметакрилатной цепи присоединены длинные боковые цепи двух типов: жесткие хромофорсо-

держащие фрагменты различной структуры и гибкие группы $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$. Для СП-1 и СП-2–СП-4 степень замещения хромофорных групп в П-1 составляла 20 и 50% соответственно.

При исследовании молекулярной подвижности диэлектрическим методом существенно, что хромофорсодержащие боковые цепи в СП-1–СП-4 содержат несколько полярных групп, поэтому их переориентация должна быть диэлектрически активна. Кроме того, диэлектрическое поведение полиметакрилатов различного строения хорошо изучено [13–15].

По своей архитектуре сополимеры СП-1–СП-4 можно рассматривать с позиций гребнеобразных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях. Дело в том, что химическое строение боковых функциональных хромофорных и мезогенных групп близко. Диэлектрическое поведение гребнеобразных ЖК-полимеров и, в частности, с полиметакрилатными основными цепями исследовано довольно детально [10, 16–18].

Для гребнеобразных ЖК-полиметилметакрилатов диэлектрическим методом показано, что мезогенные группы участвуют в двух формах движения. Это, во-первых, локальная подвижность при низких температурах, связанная с переориентацией мезогенсодержащих фрагментов относительно длинной оси (β -процесс), и, во-вторых, кооперативная подвижность при температурах выше температуры стеклования, которую соотносили с переориентацией мезогенной группы вокруг короткой оси (δ -процесс) [8, 9, 15–23]. По аналогии с гребнеобразными ЖК-полимерами можно полагать, что хромофорные группы также будут участвовать в двух формах молекулярной подвижности.

Основной задачей настоящей работы является установление связи между химическим строением сополимера и молекулярной подвижностью. Особое внимание будет уделено рассмотрению процессов релаксации дипольной поляризации, обусловленных переориентацией именно хромофорных фрагментов, ответственных за проявление нелинейных оптических свойств. В работе рассматривали диэлектрическое поведение СП-1–СП-4 в интервале от комнатной температуры до температур, на 50–100°C превышающих температуру стеклования T_c . Это связано с тем, что процесс ориентации хромофоров в коронном разряде проводят в высокоэластическом состоянии. На данном этапе работы представлены результаты исследования хромофорсодержащих сополиме-

ров, которые не подвергались предварительной ориентации в коронном разряде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих хромофорсодержащих мономеров с октафторамилметакрилатом в растворе ДМАА (30 мас. %) с инициатором ДАК (1 мас. %) при 70°C.

Все полимеры очищали переосаждением растворов в циклогексаноне в смесь метанол : вода в соотношении 1 : 3. Характеристическая вязкость сополимеров $[\eta]$ в циклогексаноне 0.5–1.6 см³/г.

Строение и состав синтезированных сополимеров подтверждены спектрами ЯМР ^1H и УФ-спектроскопии.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе “Bruker AC-200” (200.1 МГц) относительно сигналов растворителя. В данной работе в качестве растворителей использовали дейтерированные DMSO-d_6 и хлороформ CDCl_3 . Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре “Specord M-400”.

В спектре ЯМР ^1H сополимера СП-1 в CDCl_3 имеются сигналы протонов, характерные для хромофорного фрагмента в области хим. сдвига δ линий относительно стандартного соединения (тетраметилсилана). В миллионных долях магнитного поля $\delta = 1.20$ – 2.20 ($13\text{H}_{\text{алиф}}$); 3.40–4.20 (6Н, $\text{CH}_2\text{O}-$); 6.60–7.40 (1Н, $-\text{CF}_3\text{H}$); 6.90–8.80 ($7\text{H}_{\text{аром}}$). По соотношению сигналов в спектре ЯМР ^1H оценено количество фрагментов с хромофором. Для сополимера СП-1 оно составило $n:m = 20:80$.

В спектре ЯМР ^1H сополимера СП-2 в DMSO-d_6 присутствуют сигналы протонов, соответствующие хромофорному фрагменту в области $\delta = 0.71$ – 1.52 (5Н_{алиф}); 2.81–3.00 (3Н, $-\text{CH}_3$); 3.45–3.65 (3Н, $-\text{OCH}_3$); 7.41–8.32 (10Н, 8Н_{аром} и $\text{CH}=\text{CH}$). По соотношению сигналов в спектре ЯМР ^1H сополимера СП-2 оценено количество фрагментов с хромофором как $n:m = 50:50$.

В спектре ЯМР ^1H сополимера СП-3 в DMSO-d_6 наблюдаются сигналы протонов, относящиеся к хромофорному фрагменту в обла-

сти $\delta = 0.71\text{--}1.52$ ($5H_{\text{алиф}}$); $9.51\text{--}10.00$ (Н, NHCO); $7.41\text{--}8.32$ (11Н, $9H_{\text{аром}}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). По соотношению сигналов в спектре ЯМР ^1H сополимеров СП-3 оценено количество фрагментов с хромофором как $n : m = 50 : 50$.

В спектре ЯМР ^1H сополимера СП-4 в ДМСО- d_6 проявляются сигналы протонов, относящиеся к хромофорному фрагменту в области $\delta = 0.71\text{--}1.52$ ($5H_{\text{алиф}}$); $9.51\text{--}10.00$ (Н, NHCO); $7.41\text{--}8.32$ (11Н, $9H_{\text{аром}}$ и $\text{CH}=\text{CH}$). По соотношению сигналов в спектре ЯМР ^1H сополимера СП-4 оценено количество фрагментов с хромофором как $n : m = 50 : 50$.

В УФ-спектрах пленок всех сополимеров имеются характерные для хромофора полосы поглощения в области 360–420 нм.

Мономер 4-(бромхалкон)метакриламид получали из 4-бромаминохалкона и хлорангидрида метакриловой кислоты в DMAA при 0°C , $T_{\text{пл}} = 198.5\text{--}199^\circ\text{C}$; мономер 4-(метоксихалкон)метакриламид – из 4-метоксиаминохалкона и хлорангидрида метакриловой кислоты в DMAA при 0°C , $T_{\text{пл}} = 181\text{--}182.5^\circ\text{C}$; мономер N-метил-N-[3-(4-бромфенил)-3-оксо-пропенил-1]-2-аминоэтилметакрилат – из N-[3-(4-бромфенил)-3-оксо-пропенил-1]аминоэтанола с $T_{\text{пл}} = 148\text{--}149^\circ\text{C}$ и хлорангидрида метакриловой кислоты в DMAA при 0°C , $T_{\text{пл}} = 151\text{--}152.5^\circ\text{C}$ [24]; метакриловый эфир 6-[4-(6-нитробензотиазол-2-илазо)фенокси]гексан-1-ола – из 6-[4-(6-нитробензотиазол-2-илазо)фенокси]гексан-1-ола и хлорангидрида метакриловой кислоты в ТГФ при 0°C , $T_{\text{пл}} = 116\text{--}118^\circ\text{C}$.

6-[4-(6-нитробензотиазол-2-илазо)фенокси]гексан-1-ол получали следующим образом [25]: 5 мл метанола и 0.1 г металлического натрия перемешивали в течение 10 мин, затем добавляли 0.96 г 4-(6-нитробензотиазол-2-илазо)фенола и через 10 мин метанол отгоняли. Затем прибавляли 2 мл толуола и отгоняли его досуха. Осадок 7 мл DMAA и 0.55 мл 6-хлоргексанола нагревали при 110°C в токе аргона в течение 10 ч. Реакционную массу, полученную таким образом, выдерживали в течение 10 ч на льду. Затем осадок после фильтрации и двух промывок водой фильтровали и очищали в аппарате Сокслета (толуол–гексан) и на колонке с окисью алюминия (элюент этил-ацетат). Выход продукта составлял 1.07 г (84%).

$T_{\text{пл}} = 128\text{--}130^\circ\text{C}$, ЯМР ^1H CDCl_3 , $\delta = 1.25\text{--}2.10$ ($8H_{\text{алиф}}$); $3.60\text{--}4.10$ (4Н, $\text{CH}_2\text{O}-$); $6.95\text{--}8.95$ ($7H_{\text{аром}}$).

Диэлектрические измерения проводили с помощью автоматического частотного анализатора FRA-1260 ("Novocontrol"). Исходными образцами служили пленки, полученные прессованием при температуре, превышающей температуру стеклования на $30\text{--}50^\circ\text{C}$. В качестве электродов использовали латунные диски. Диаметр верхнего диска составлял 10–20 мм. Толщину образца задавали 50-микронными кварцевыми волокнами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности диэлектрического поведения сополимеров СП-1–СП-4

Для каждого из серии полимеров СП-1–СП-4 были получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , фактора диэлектрических потерь ϵ'' и проводимости в интервале частот $10^{-2}\text{--}10^7$ Гц и температур 20–250°С.

Для сополимера СП-1 частотные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' выше T_c свидетельствуют о наличии двух областей диэлектрического поглощения (рис. 1). В то же время для СП-2–СП-4 на экспериментальных зависимостях $\epsilon'' = \phi(f)$ в области расстекловывания наблюдали только один релаксационный переход.

На рис. 2 для СП-3 в качестве примера представлены экспериментальные зависимости $\epsilon'' = \phi(f)$. Видно, что при низких частотах и высоких температурах значения ϵ'' возрастают на несколько порядков по сравнению с таковыми, характерными для процессов релаксации дипольной поляризации, и достигают значений, типичных для релаксации проводимости и приэлектродной поляризации, обусловленной миграцией зарядов между поверхностью электродов и образцом [26, 27]. Такое диэлектрическое поведение можно объяснить большим вкладом в зависимости $\epsilon'' = \phi(f)$ потерь за счет омической проводимости на постоянном токе σ_{dc} .

Вклад омической проводимости в полимерах определяется примесями, остатками растворителя или катализатора либо химической структурой. Для систем с нелинейными оптическими свойствами наличие сопряженных связей (и, как следствие, большая плотность свободных элек-

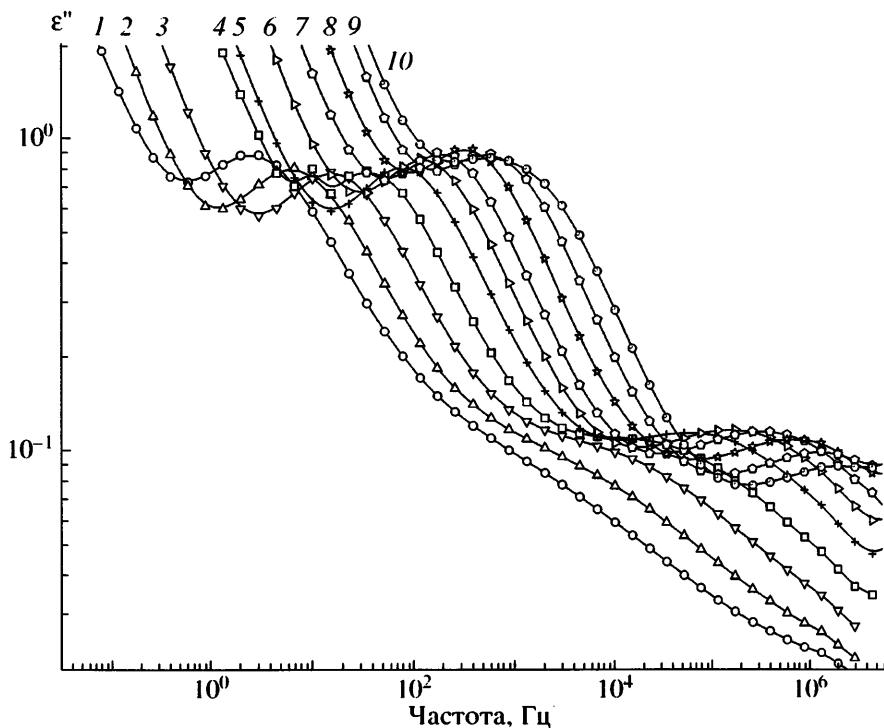


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ'' для СП-1 при 80 (1), 90 (2), 100 (3), 110 (4), 120 (5), 130 (6), 140 (7), 150 (8), 160 (9) и 170°C (10).

тров) предопределяет высокие значения σ_{dc} . Более того, для таких систем термическая предыстория также влияет на значения σ_{dc} , поскольку при прогревании раскрываются двойные связи [28].

Частотные зависимости удельной проводимости на переменном токе $\lg \sigma'_{ac} = \phi(\lg f)$ типичны для всех исследованных в настоящей работе систем. В качестве примера на рис. 3 они даны для СП-2. Эти зависимости при низких частотах имеют области плато, обусловленные свободным движением зарядов в условиях высокоэластического состояния [26]. Значения σ'_{ac} в области плато отвечают проводимости на постоянном токе σ_{dc} . На зависимостях $\lg \sigma'_{ac} = \phi(\lg f)$ переход от области плато к зависимости от частоты отвечает смене механизма проводимости [26, 27]. При этом в левой части зависимостей $\lg \sigma'_{ac} = \phi(\lg f)$ (область плато) имеет место движение зарядов на большие расстояния, а в правой (σ'_{ac} растет с частотой) движение заряженных носителей пространственно ограничено в своих потенциальных ямах (рис. 3).

Трансформация экспериментальных зависимостей $\epsilon'' = \phi(f)$ в соответствии с уравнением Крамерса–Кронига

В работах Wubbenhorst и Turnhout [29] предложено оригинальное решение, позволяющее избавиться от вклада за счет омической проводимости и тем самым улучшить “разрешаемость” диэлектрического спектра. Это решение связано с использованием уравнений Крамерса–Кронига:

$$\epsilon'(\omega_0) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon''(\omega) \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

$$\epsilon''(\omega_0) = \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_v \omega_0} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon'(\omega) \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

Из уравнений Крамерса–Кронига видно, что ϵ' и ϵ'' связаны между собой. Это позволяет определить ϵ'' путем дифференцирования зависимости $\epsilon' = \phi(\ln \omega)$. В результате получаем значения ϵ''_d , свободные от вклада омической проводимости. С использованием этой процедуры для сополиме-

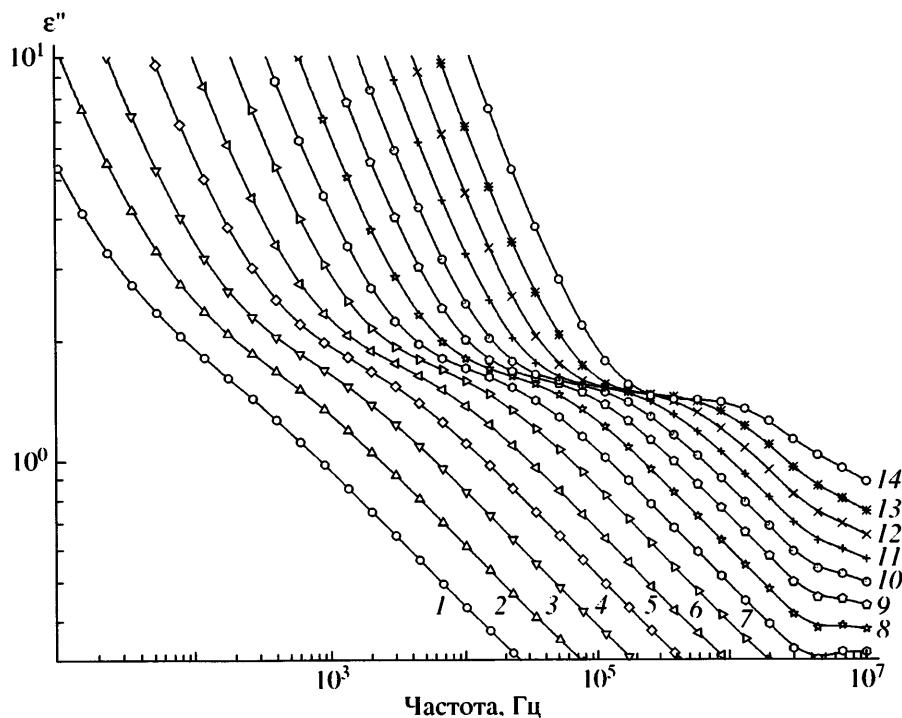


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ'' для СП-3 при 110 (1), 116 (2), 122 (3), 128 (4), 134 (5), 140 (6), 146 (7), 153 (8), 159 (9), 165 (10), 171 (11), 176 (12), 182 (13) и 188°C (14).

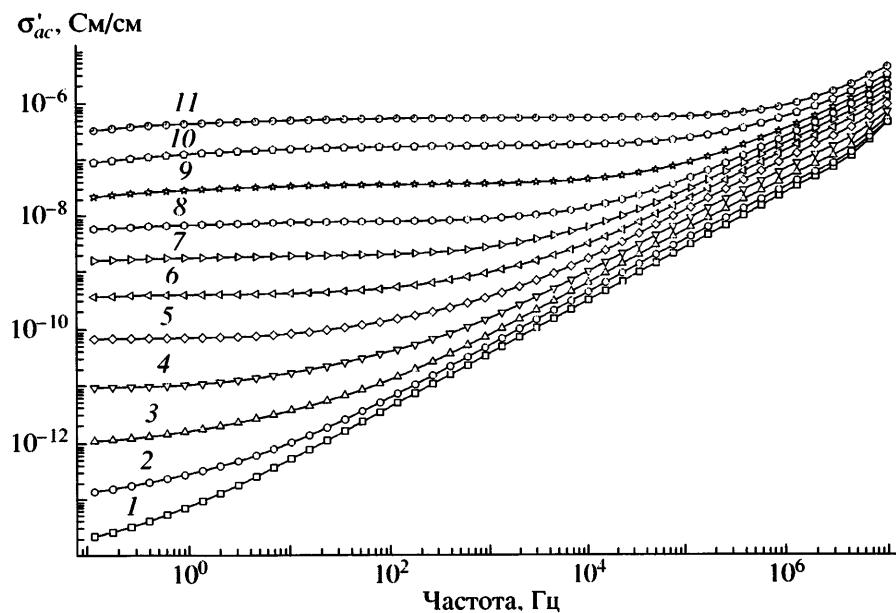


Рис. 3. Частотные зависимости проводимости на переменном токе для СП-2 при 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 160 (6), 180 (7), 200 (8), 220 (9), 240 (10) и 260°C (11).

ров СП-2–СП-4 были получены частотные зависимости ϵ''_d .

Для сополимеров СП-2–СП-4 резкий рост ϵ''_d начинался при частотах на два–три порядка ниже,

чем на экспериментальных зависимостях $\epsilon'' = \phi(f)$. Это позволило увидеть, как и в случае сополимера СП-1, второй низкочастотный релаксационный процесс, скрытый прежде потерями за счет омической проводимости. На рис. 4 для

СП-2 представлены дифференцированные и экспериментальные (для сравнения) частотные зависимости ϵ'' при 130 и 170°C.

Учитывая изложенное выше об общности химического строения гребнеобразных ЖК-полимеров и хромофорсодержащих сополимеров СП-1–СП-4, можно предположить, что высокочастотные и низкочастотные области максимума на частотных зависимостях ϵ'' обусловлены α - и δ -процессами соответственно. Для полимеров с хромофорными группами в боковых цепях, как и в случае гребнеобразных ЖК-полимеров, можно полагать, что α -процесс связан с сегментальной подвижностью основных цепей макромолекул, а δ -процесс отражает переориентацию боковых хромофорных фрагментов относительно их короткой оси.

Анализ частотных зависимостей ϵ'' с помощью эмпирического уравнения Гаврилиак–Негами

Частотные зависимости $\epsilon'' = \phi(f)$ для сополимеров СП-1–СП-4 были описаны с помощью эмпирического уравнения Гаврилиак–Негами, позволяющего определить вклад α - и δ -процесса в зависимость $\epsilon'' = \phi(f)$, а также вклад, обусловленный потерями проводимости [30]

$$\epsilon^* = \frac{\sigma_{dc}a}{\epsilon_v \omega^s} - \sum_{k=1}^2 \text{Im} \left[\frac{\Delta \epsilon_k}{\{1 + (i\omega \tau_{HN_k})^{\alpha_k}\}^{\beta_k}} \right] \quad (1)$$

Здесь $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ – комплексная диэлектрическая проницаемость, σ_{dc} – удельная проводимость на постоянном токе, a – постоянная, имеющая размерность $[a] = [\text{Гц}]^{s-1}$, $s < 1$, ϵ_v – диэлектрическая проницаемость вакуума. Второй член формулы (1) представляет собой эмпирическую функцию Гаврилиак–Негами, где $\tau = 2\pi f$ – время релаксации, f – частота переменного электрического измерительного поля, $\Delta\epsilon$ – инкремент диэлектрической проницаемости, α и β – расчетные параметры, отвечающие ширине и асимметрии распределения времен релаксации соответственно; k означает в данном случае α - или δ -процесс; $\tau_{\max} = 1/2\pi f_{\max}$, f_{\max} – частота, при которой ϵ'' про-

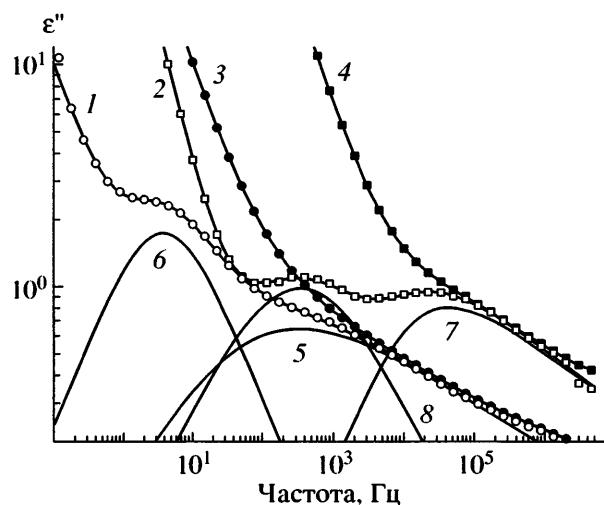


Рис. 4. Частотные зависимости ϵ'' для СП-2 при 130 (1, 3) и 180°C (2, 4) для дифференцированных (1, 2) и экспериментальных (3, 4) кривых; разделение кривых 1 и 2 согласно уравнению (1) на α - (5, 7) и δ -процессы (6, 8).

ходит через максимум. Соотношение между τ_{\max} и τ_{HN} определяется формулой [31]

$$\tau_{\max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{HN})\beta_{HN}}{2(\beta_{HN} + 1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{HN})}{2(\beta_{HN} + 1)}\right)} \right]^{1/(\alpha_{HN})}$$

Для СП-2 на рис. 4 дано разделение зависимостей $\epsilon'' = \phi(f)$ на α - и δ -процессы, согласно расчету по уравнению (1).

Времена релаксации τ_{\max} , полученные из уравнения (1) для всех исследованных сополимеров в области α - и δ -процессов, представлены на рис. 5. Кроме того, на рис. 5а показана зависимость $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области α -процесса для модельного полиметакрилата П-1 без хромофорных групп.

Температурные зависимости времени релаксации в области α -процесса

Температурные зависимости времени релаксации $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области α -процесса для всех сополимеров нелинейны (рис. 5а). Это свидетельствует о том, что рассматриваемый релаксационный процесс является кооперативным. Иначе говоря, молекулярная подвижность кинетиче-

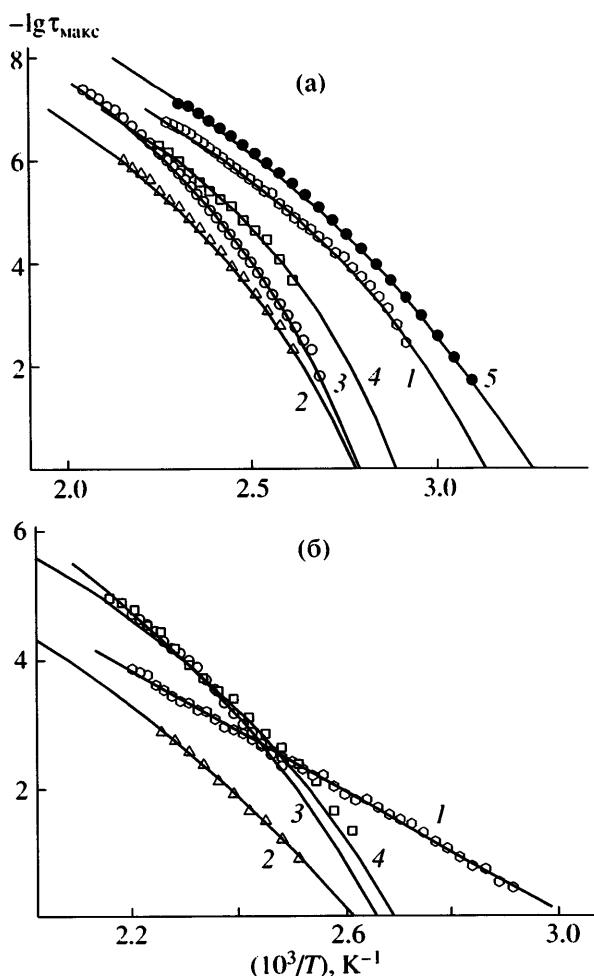


Рис. 5. Зависимости $-\lg \tau_{\maxc}$ от обратной температуры для СП-1 (1), СП-2 (2), СП-3 (3), СП-4 (4) и П-1 (5) в области α - (а) и δ -процесса (б).

ских сегментов основных цепей, ответственная за появление α -процесса, зависит от состояния ближайшего окружения и определяется в большой степени межмолекулярными взаимодействиями.

Кооперативные формы молекулярного движения характеризуются широким набором времен релаксации и осуществляются как совместное коррелированное перемещение большого числа сегментов, принадлежащих соседним макромолекулам.

Для локальных форм подвижности характерен не зависимый от окружения перескок полярных кинетических единиц из одного энергетического состояния равновесия в другое. В этом случае зависимости $-\lg \tau_{\maxc} = \phi(1/T)$ являются линейными и подчиняются уравнению Аррениуса, предполагающему единственное время релаксации:

$$\tau_{\maxc} = \tau_0 \exp(U_a/RT)$$

Для СП-1–СП-4 зависимости $-\lg \tau_{\maxc} = \phi(1/T)$ в области α -процесса (как и для обычных аморфных и частично кристаллических полимеров) хорошо описываются эмпирическим уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе [32], отвечающим кооперативным формам движения:

$$\tau_{\maxc} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (2)$$

где τ_0 , B и T_0 – не зависящие от температуры параметры. T_0 – так называемая температура Фогеля, которая, как правило, ниже T_c на несколько десятков градусов. Параметр B является мерой искривления температурных зависимостей времени релаксации. Чем меньше B , тем выше кооперативность рассматриваемого процесса. Параметры уравнения (2) для СП-1–СП-4 в области α -процесса представлены в таблице.

Параметры уравнения (2) в области α - и δ -процессов для СП-1–СП-4

Образец	$\lg \tau_0$ [с]	B , К	T_0 , К	T_c^* , °С	$\lg \tau_0$ [с]	B , К	T_0 , К	T_c^* , °С	
	α -процесс								
СП-1	-11.4	2163	237	46	-14.2**	$U_a^{**} = 92$ кДж/моль			
СП-2	-11.0	2118	276	88	-9.8	3199	241	109	
СП-3	-12.2	2398	272	84	-10.7	2380	280	103	
СП-4	-10.5	1566	282	74	-9.7	1989	283	99	
П-1	-13.3	3289	200	35	-	-	-	-	

* При $\lg \tau_{\maxc} = 0$.

** Параметры уравнения Аррениуса.

Проанализируем, каким образом химическая структура СП-1–СП-4 влияет на температурно-частотное положение и параметры температурных зависимостей времени релаксации в области α -процесса, т.е. на молекулярную подвижность основных цепей.

Для исследованных систем менялось несколько структурных параметров: строение хромофорной группы, концевого заместителя в хромофорной группе, варьировалась структура связки и концентрация хромофорных групп. Обычно при интерпретации диэлектрического спектра проводят сопоставление диэлектрического поведения полимеров с последовательно меняющейся структурой. Самый удобный вариант, когда для серии исследуемых полимеров изменяется один структурный параметр. Для идентификации наблюдавшихся релаксационных переходов будем сопоставлять системы, в которых изменяется один структурный элемент.

На примере СП-2 и СП-4 рассмотрим, как влияет структура концевой хромофорной группы на диэлектрическое поведение в области α -процесса. Видно, что при замене концевой группы хромофора $-\text{O}-\text{CH}_3$ (СП-2) на $-\text{Br}$ (СП-4) температурные зависимости времени релаксации (ср. кривые 2 и 4 на рис. 5а) сдвигаются к низким температурам.

Теперь сравним времена релаксации в области α -процесса для сополимеров СП-3 и СП-4, строение которых отличается только наличием последовательности $-(\text{CH}_2)_2-$ между основной цепью и хромофором. Введение связки сдвигает зависимости $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ (ср. кривые 3 и 4 на рис. 5а) в сторону низких температур.

Сопоставление зависимостей $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ для СП-2–СП-4 и П-1 (рис. 5а, кривые 2–5) свидетельствует о том, что при введении 50% хромофорсодержащих фрагментов заметно уменьшается подвижность основных цепей (времена релаксации уменьшаются на два–три порядка). В то же время для СП-1 при замещении 20% боковых цепей в П-1 на хромофорные группы времена релаксации в области α -процесса изменяются незначительно (рис. 5а, кривые 1 и 5).

Таким образом, анализ зависимостей на рис. 5а позволяет сделать вывод о том, что замена концевой группы хромофора $-\text{O}-\text{CH}_3$ на $-\text{Br}$, введение связки между основной цепью и хромофором и уменьшение степени замещения хромофорных групп приводят к сдвигу температурных зависимостей времени релаксации к низким температурам. Это означает, что молекулярная подвижность основных цепей возрастает.

Как видно из рис. 5а, направленное изменение нескольких структурных параметров в СП-1–СП-4 позволяет смещать температурные зависимости времени релаксации в области α -процесса от кривой 2 до кривой 1. Это соответствует изменению времен релаксации в области α -процесса (на два–три порядка) и, как следствие, смещению температуры стеклования. Известно, что для полимеров с нелинейными оптическими свойствами T_c играет особую роль [1, 28].

Из диэлектрических данных T_c может быть получена экстраполяцией зависимости $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области α -процесса, описанной уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе, к $-\lg \tau_{\max} = 0$, т.е. к времени релаксации $\tau = 1$ с. Значения T_c , определенные таким образом для СП-1–СП-4 и П-1, даны в таблице. Введение 20% хромофорных фрагментов повышает температуру стеклования от 35 (П-1) до 46°C (СП-2). Для СП-2, СП-3 и СП-4, имеющих степень замещения 50%, значения T_c довольно близки и составляют 88, 84 и 74°C соответственно. Отсюда следует, что в сополимерах с хромофорсодержащими фрагментами в боковых цепях температура стеклования в большей степени определяется степенью замещения, чем их химическим строением.

Температурные зависимости времени релаксации в области δ -процесса

Что касается температурной зависимости времени релаксации в области δ -процесса, она, как было показано для гребнеобразных ЖК-полимеров, может быть описана либо уравнением Арренсиуса [18, 33], либо уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе [34, 35].

Для сополимера СП-1 с небольшой степенью замещения хромофорных групп зависимость $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области δ -процесса линейна (рис. 5б, прямая I), т.е. она отвечает уравнению Аррениуса, параметры которого (τ_0 и энергия активации, таблица) соответствуют локальным формам подвижности в полиметакрилатах [36, 37].

В случае СП-2–СП-4 зависимости $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ нелинейны и были описаны уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе. Параметры этого уравнения и температура стеклования δ -процесса $T_{\text{св}}$ для СП-2–СП-4 даны в таблице. (Формально значения $T_{\text{св}}$, как и в случае α -процесса, определены экстраполяцией зависимостей $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ к значению $-\lg \tau_{\max} = 0$.) Нелинейность зависимостей $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области δ -процесса означает, что δ -процесс отвечает кооперативным формам молекулярной подвижности, для которых существенны межмолекулярные взаимодействия. Очевидно, что в сополимерах СП-2–СП-4 межмолекулярные взаимодействия определяются главным образом наличием хромофорных групп.

Изменение характера подвижности хромофорных групп при переходе от СП-2–СП-4 к СП-1 связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что с уменьшением концентрации хромофорных групп (с 50 до 20%) они начинают двигаться достаточно независимо не только от основных цепей, но и друг от друга. Можно полагать, что при ориентации в коронном разряде это будет способствовать получению пленок с макроскопической нецентросимметричной ориентацией хромофоров.

С точки зрения получения и использования полимеров с нелинейными оптическими свойствами существенно, что δ -процесс наблюдается при температурах на $\sim 30^\circ\text{C}$ выше, чем α -процесс. Это объясняется тем, что переориентация хромофоров вокруг короткой оси требует большого свободного объема и имеет место только в условиях сегментальной подвижности макромолекулы. В свою очередь подвижность хромофорных групп является необходимым условием для создания пленок с макроскопической ориентацией, а так-

же обладающих нелинейными оптическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом диэлектрической спектроскопии исследовано диэлектрическое поведение ряда хромофорсодержащих сополиметакрилатов. Анализ диэлектрических данных проводили с позиций гребнеобразных ЖК-полимеров, поскольку их структура аналогична таковой для рассмотренных в настоящей работе сополимеров.

В исследованных сополимерах вблизи температуры стеклования обнаружено две области релаксации дипольной поляризации: α - и δ -переходы, обусловленные сегментальной подвижностью и переориентацией боковых хромофорсодержащих групп соответственно. Можно полагать, что наличие α - и δ -переходов для полимеров с хромофорсодержащими группами в боковых цепях – общее явление и связано с тем, что движение хромофорных боковых групп достаточно независимо от основной цепи. Кооперативный характер подвижности в области δ -процесса для сополимеров со степенью замещения 50% свидетельствует о том, что сохраняются внутри- и межмолекулярные взаимодействия между хромофорами. В то же время уменьшение концентрации хромофоров до 20% приводит к тому, что хромофорные группы перестают взаимодействовать друг с другом, и их переориентация носит локальный характер. По-видимому, отличия в механизмах молекулярной подвижности хромофоров будут влиять на достижение их макроскопической нецентросимметричной ориентации.

Тот факт, что δ -процесс проявляется при более высоких температурах, чем α -процесс, является чрезвычайно важным. Дело в том, что процесс поляризации хромофорсодержащих полимерных пленок (поллинг), приводящий к появлению нелинейных оптических свойств, должен проходить в условиях, когда возможна молекулярная переориентация хромофоров. Это означает, что температура поллинга должна быть по крайней мере не ниже температуры стеклования для δ -процесса. Последнее дает ключ для определения выбора температуры поляризации, при ко-

торой происходит макроскопическая ориентация хромофоров.

Ценность полученных в работе результатов определяется также тем, что их анализ позволяет определить пути синтеза новых хромофорсодержащих полимеров различной архитектуры. Исследование диэлектрического поведения данных полимеров можно рассматривать как один из шагов к получению материалов с заданными нелинейными оптическими свойствами. До настоящего времени, несмотря на большую востребованность в использовании полимерных систем с нелинейными оптическими свойствами, их диэлектрическому исследованию внимание практически не уделялось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yesodha S.K., Pillai C.K.S., Tsutsumi N. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 1. P. 45.
2. Riande E., Diaz-Calleja R. // Electrical Properties of Polymers. New York; Basel: Marcel Dekker, 2004.
3. Singer K.D., Sohn J.E., Lamana S. // J. Appl. Phys. Lett. 1986. № 1. V. 49. P. 248.
4. Rondou P., Van Beylen M., Samyn C., S'heeren G., Persoons A. // Macromol. Chem. Phys. 1992. V. 193. № 11. P. 3045.
5. S'heeren G., Persons A., Rondou P., Wiersma J., Van Beylen M., Samyn C. // Macromol. Chem. Phys. 1993. V. 194. № 5. P. 1733.
6. Samyn C., Claes G., Rondou P., Van Beylen M., De Wachter A., Persoons A. // Macromol. Symp. 1996. V. 102. № 1. P. 145.
7. Samyn C., Verbiest T., Persoons A. // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 1. P. 1.
8. Moscicki J.K. // Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications / Ed. by Collyer A.A. London: Elsevier, 1992.
9. Simon G.P. // Dielectric Spectroscopy of Polymers / Ed. by Runt J.P., Fitzgerald J.J. Washington: ACS Ser., DC, 1997.
10. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. // Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. London: Wiley, 1967.
11. Kremer F., Schonhals A. // Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin: Springer, 2002.
12. Bottcher C.J.F. Theory of Dielectric Polarization. Amsterdam: Elsevier, 1973. V. 1.
13. Garwe F., Schonhals A., Lockwenz H., Beiner M., Schroter K., Donth E. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 247.
14. Борисова Т.И., Будовская Л.Л., Иванова В.Н., Никонорова Н.А., Ростовский Е.Н., Чичагова Е.Р., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980 Т. 22. № 12. С. 2672.
15. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 2. P. 226.
16. Borisova T.I., Nikonorova N.A. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 10. С. 2147.
17. Zentel R., Strobl G.R., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
18. Borisova T.I., Nikonorova N.A. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 10. P. 2147.
19. Attard G.S., Williams G., Gray G.W., Lacey D., Gemmei P.A. // Polymer. 1986. V. 27. № 1. P. 185.
20. Araki K. // Polym. J. 1990. V. 22. № 6. P. 540.
21. Pramoto H., Bormuth F.G., Haase W. // Makromol. Chem. 1987. B. 187. № 11. S. 2453.
22. Parneix J.P., Njeumo R., Legrand C., Le Barny P., Dubois J.C. // Liq. Cryst. 1982. V. 3. № 2. P. 509.
23. Zhong Z.Z., Schuele D.E., Smith S.W., Gordon W.L. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 24. P. 6403.
24. Robello D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 1. P. 1.
25. Ермишов А.Ю., Шегал И.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 11. С. 1619.
26. Pissis P., Kyritsis A. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 105.
27. Yamamoto K., Hamikawa H. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1988. V. 27. P. 1845.
28. Kohler W., Robello D.R., Willand C.S., Williams D.J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 16. P. 4589.
29. Wubbenhorst M., Van Turnhout J. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 305. № 1. P. 40.
30. Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. V. 8. № 1. P. 161.
31. Diaz-Calleja R. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 24. P. 8924.
32. Vogel H. // Phys. Z. 1921. B. 22. S. 645.

33. Kresse H., Kostromin S.G., Shibaev V.P. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 509.
34. Simon R., Coles H.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 10. P. 1823.
35. Attard G.S., Ramos M.J.J., Williams G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 5. P. 1099.
36. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P., Barmatov E.B., Georgouassis G., Pissis P. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1313.
37. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Стаканов А.И., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 31.

Molecular Mobility in Comb-Shaped Copoly(methacrylates) with Fluoromethylene and Chromophore-Containing Side Chains

N. A. Nikonorova, N. N. Smirnov, A. Ya. Yakimanskii, G. I. Nosova,
N. A. Solovskaya, K. A. Romashkova, N. V. Afanas'eva, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: n_nikonorova2004@mail.ru*

Abstract—The molecular mobility of copoly(methacrylates) with chromophore-containing side groups of various structures has been studied by the dielectric method. The region of relaxation of dipole polarization related to the segmental mobility (α process) has been discovered. At temperatures that are ~30°C higher than those corresponding to the α process, the relaxation transition reflecting the reorientation of chromophore-containing side groups (δ process) takes place. It is suggested that the occurrence of the δ process is a general phenomenon for such systems. This effect allows one to determine the temperature at which the polarization of polymer films under application of corona discharge should be carried out so that a high level of nonlinear optical properties associated with the macroscopic noncentrosymmetrical orientation of chromophores may be achieved.