

УДК 541(64+14):539.199

ЛОКАЛЬНЫЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ¹

© 2008 г. Н. А. Никонорова, Н. Н. Смирнов, В. В. Кудрявцев, А. В. Якиманский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 24.04.2007 г.

Принята в печать 24.01.2008 г.

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы локальные формы молекулярной подвижности гребнеобразных статистических сополиметакрилатов. Боковые ответвления представляют собой чередующиеся хромофорсодержащие цепи и гибкие фторметиленовые последовательности. В стеклообразном состоянии обнаружено две области релаксации дипольной поляризации – γ_2 - и β -процессы, обусловленные подвижностью концевых полярных групп и переориентацией хромофорных групп относительно их длинной оси соответственно. Времена релаксации γ_2 -процесса зависят от соотношения гибкой и жесткой частей в сополимере. Молекулярная подвижность в области β -процесса слабо зависит от строения хромофора, а его интенсивность определяется степенью замещения хромофорных групп.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется полимерам, обладающим нелинейными оптическими свойствами, такими, например, как генерация второй и третьей гармоник. В ряде случаев для пленок хромофорсодержащих полимеров удается получать значения коэффициентов генерации второй гармоники d_{33} и электрооптических коэффициентов r_{33} , сопоставимые с таковыми, полученными для типичных неорганических кристаллов [1–3]. Нелинейные оптические свойства в полимерах обеспечивает присутствие в основной и(или) боковой цепи ковалентно присоединенных хромофорсодержащих групп при условии их макроскопической нецентросимметричной ориентации, которая возникает в результате выдержки полимерных пленок в сильных электрических полях (например, в коронном разряде) [1, 4, 5]. В то

же время ориентация хромофорсодержащих фрагментов при взаимодействии внешних полей возможна только в процессе их молекулярной подвижности. Это означает, что должна существовать корреляция между молекулярной подвижностью хромофоров и проявлением нелинейных оптических свойств.

Метод диэлектрической спектроскопии позволяет исследовать молекулярную подвижность полимеров различного строения. При этом полярные группы макромолекулы являются естественными “метками”, позволяющими наблюдать области максимума на частотных и температурных зависимостях диэлектрических потерь ϵ'' . Для рассматриваемого процесса релаксации дипольной поляризации время релаксации τ_{\max} определяется из положения ϵ''_{\max} на частотных зависимостях фактора диэлектрических потерь $\epsilon'' = \phi(f)$.

Сравнивая диэлектрические спектры для полимеров с последовательно изменяющимся химическим строением, можно определить молекулярные механизмы релаксационных процессов.

При исследовании молекулярной подвижности полезным дополнением к диэлектрическому методу является метод термостимулированных токов деполяризации. Оба метода связаны, посколь-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов” (координатор – академик В.А. Тартаковский), проекта “Наноструктурированные полимерные материалы с электролюминесцентными, нелинейными оптическими и сенсорными свойствами” (координатор – академик М.В. Алфимов) и гранта 2007 г. Министерства образования и науки Испании (провинция Валенсия).

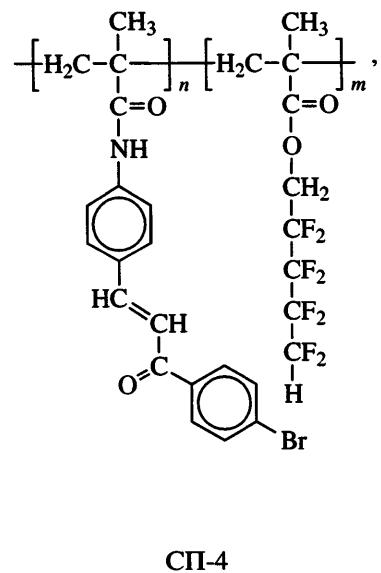
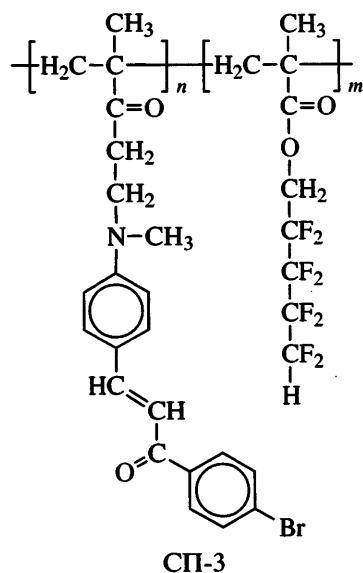
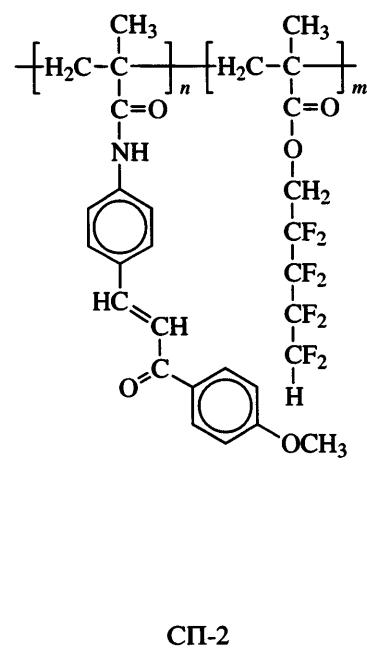
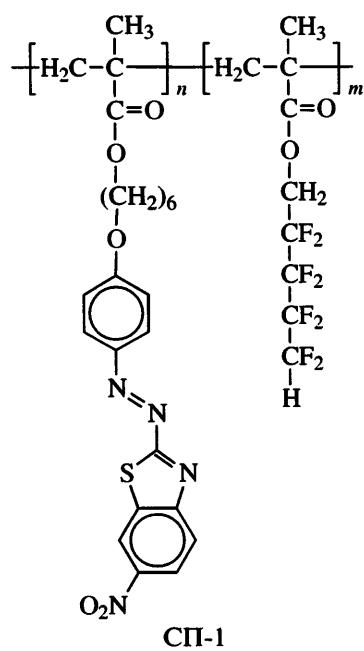
E-mail: n_nikonorova2004@mail.ru (Никонорова Наталья Алексеевна).

ку области максимума на частотных (температурах) зависимостях фактора диэлектрических потерь и общих спектрах тока деполяризации $I = \phi(T)$ обусловлены тепловой ориентационной подвижностью кинетических единиц, имеющих в своем составе полярную группу. Результаты диэлектрического метода и метода термостимулированных токов деполяризации могут быть сопоставлены при эквивалентной частоте f_e [6–11].

Метод термостимулированных токов деполяризации в ряде случаев позволяет наблюдать на

зависимостях $I = \phi(T)$ две области максимума, которые на диэлектрических зависимостях проявляются как одна широкая область диэлектрической дисперсии [9–11].

В настоящей работе изучен гребнеобразный полиоктафторамилметакрилат (**П**) и статистические сополимеры (**СП**) на его основе, в которых часть боковых групп $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$ замещена хромофорсодержащими фрагментами. Химические формулы СП приведены ниже.



где $n : m = 20 : 80$ (СП-1) и $50 : 50$ (СП-2–СП-4). Кроме того, исследован сополимер СП-4В, в котором по сравнению с СП-4 боковые группы $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$ заменены на $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{H}$. Синтез сополимеров описан в работе [12]. Там же приведены их состав и характеристическая вязкость.

Ранее диэлектрическим методом изучены сополимеры СП-1–СП-4, когда они находились в высокоэластическом состоянии [12, 13]. Было показано, что при температурах, на $\sim 30^\circ\text{C}$ превышающих T_c , имеет место процесс релаксации дипольной поляризации, δ -переход, обусловленный переориентацией хромофорсодержащих функциональных групп, ответственных за проявление нелинейных оптических свойств. При этом изменение концентрации хромофоров в сополимере сопровождается изменением механизма молекулярной подвижности δ -перехода. Исследование молекулярной подвижности диэлектрическим методом сополимеров СП-1–СП-4, находящихся в высокоэластическом состоянии, важно с практической точки зрения, так как позволяет дать рекомендации по определению температуры поляризации (она должна быть по крайней мере не ниже температуры перехода δ -перехода) и оптимальной степени замещения хромофорсодержащих групп для достижения высокого уровня нелинейных оптических свойств.

Настоящая работа посвящена исследованию молекулярной подвижности хромофорсодержащих сополимеров СП-1–СП-4 при низких температурах (в стеклообразном состоянии). При температурах ниже T_c возможны только мелкомасштабные (локальные) формы молекулярной подвижности: переориентация небольших кинетических единиц (отдельных атомов, групп) либо переориентация на небольшие углы более громоздких фрагментов (хромофорных, мезогенных групп) относительно их длинной оси. Молекулярная переориентация хромофорных групп при $T < T_c$ позволяет им подстраиваться друг к другу, что при более высоких температурах в высокоэластическом состоянии облегчает их макроскопическую ориентацию. Отсюда следует, что, изучая локальные формы молекулярной подвижности, можно прогнозировать морфологические особенности полимеров при более высоких температурах.

Локальные формы молекулярной подвижности осуществляются в пределах небольшого свободного объема полимера и определяются главным образом внутримолекулярными взаимодействиями.

Цель настоящей работы – установление корреляции между химическим строением сополимеров СП-1–СП-4 и локальными формами молекулярной подвижности, включая подвижность хромофорсодержащих кинетических единиц, ответственных за проявление нелинейных оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих хромофорсодержащих мономеров с октафтормилметакрилатом в растворе ДМАА (30 мас. %) при 70°C ; инициатор ДАК (1 мас. %) [12].

Диэлектрические измерения проводили с помощью автоматического частотного анализатора FRA-1260 (“Novocontrol”). Исходными образцами служили пленки, полученные прессованием при температуре, превышающей температуру стеклования на 30 – 50°C . В качестве электродов использовали латунные диски. Диаметр верхнего диска составлял 10 – 20 мм. Толщина образца задавалась 50-микронными кварцевыми волокнами, диэлектрические потери и объемная доля которых столь малы, что не оказывают влияния на диэлектрические свойства образца.

Общие спектры тока деполяризации $I = \phi(T)$ получали на спектрометре TSC-RMA (“Thermhold”) следующим образом. При температуре поляризации 60°C образец в течение 2 мин выдерживали в электрическом поле напряженностью 300 В/мм, затем температуру (не снимая поля) понижали до -160°C ; далее получали зависимость $I = \phi(T)$ со скоростью нагревания 7 град/мин. Образцы – прессованные пленки толщиной 0.1–0.3 мм; электроды – алюминиевые или латунные диски диаметром 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрическое поведение сополимеров в стеклообразном состоянии

Для каждого из сополимеров СП-1–СП-4, СП-4В, а также для полимера П получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и

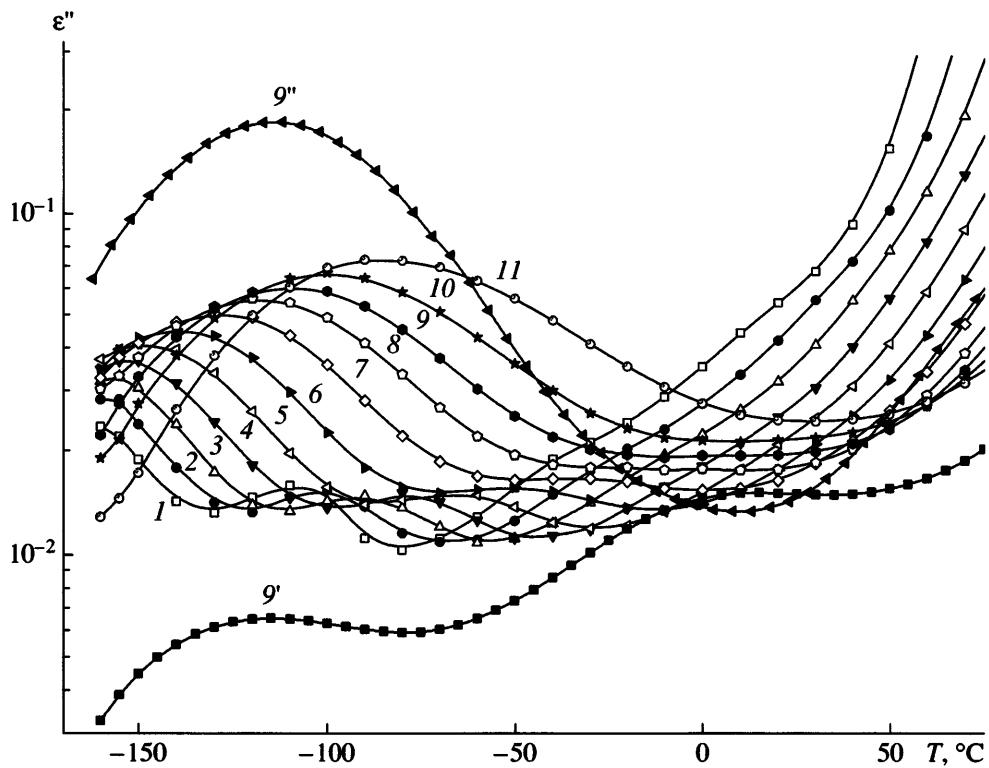


Рис. 1. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь при 0.049 (1), 0.36 (2), 2.64 (3), 19.3 (4), 142 (5), 1040 (6), 7620 (7), 37500 (8), 123000 (9, 9', 9''), 409320 (10) и 2000000 Гц (11) для СП-4 (1–9), СП-4В (9') и П (9'').

фактора диэлектрических потерь ϵ'' в интервале частот 10^{-2} – 10^7 Гц и температур от комнатной до -160°C .

Зависимости $\epsilon'' = \phi(f)$ и $\epsilon'' = \phi(T)$, измеренные в стеклообразном состоянии, для всех сополимеров свидетельствуют о наличии двух областей диэлектрического поглощения: высокочастотной (низкотемпературной) и низкочастотной (высокотемпературной). На рис. 1 в качестве примера приведены температурные зависимости $\epsilon'' = \phi(T)$ для СП-4 при разных частотах (кривые 1–11), а также для СП-4В (кривая 9') и П (кривая 9''). Для сопоставления диэлектрического поведения сополимеров различной структуры на рис. 2 представлены частотные зависимости $\epsilon'' = \phi(f)$ для СП-1–СП-4 (кривые 1–4), СП-4В (кривая 5) и П (кривая 6) при -90°C .

При рассмотрении процессов релаксации дипольной поляризации на рис. 1 и 2 следует учитывать интерпретацию диэлектрических процессов, имеющих место в стеклообразном состоянии в гребнеобразных ЖК-полимерах. Это обусловлено тем, что архитектура исследуемых сополиме-

ров аналогична таковой для гребнеобразных ЖК-полимеров. При этом хромофорные группы, присоединенные к гибкой основной цепи, могут рассматриваться как мезогенные.

Ниже T_c для гребнеобразных ЖК-полимеров выявлено несколько областей диэлектрической дисперсии в порядке уменьшения температуры: β -, γ_1 - и γ_2 -процессы, обусловленные переориентацией мезогенной группы относительно длинной оси, подвижностью метиленовой связки и переориентацией полярной концевой мезогенной группы соответственно [14–19]. Учитывая общность химического строения, можно полагать, что аналогичные процессы будут наблюдаться и в исследуемых сополимерах.

Времена релаксации обоих процессов, наблюдавшихся на рис. 1 и 2, были определены из частотных зависимостей ϵ'' , описанных с помощью эмпирического уравнения Гаврилиака–Негами [20]:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \sum_{k=1}^2 \text{Im} \left[\frac{\Delta \epsilon_k}{\{1 + (i\omega\tau_{NH_k})^{\alpha_k}\}^{\beta_k}} \right], \quad (1)$$

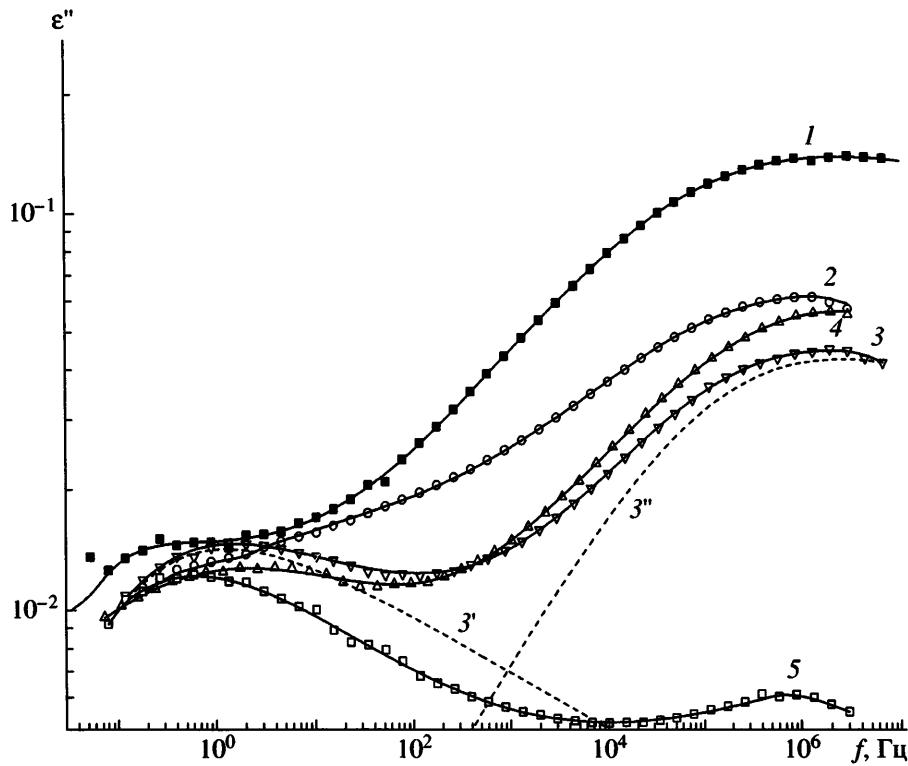


Рис. 2. Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь для СП-1 (1), СП-2 (2), СП-3 (3), СП-4 (4) и СП-4В (5) при -90°C . Сплошные кривые – описание зависимостей $\epsilon'' = \phi(f)$ по уравнению (1) как суммы двух процессов, штриховые – разделение кривой 3 на β - (3') и γ_2 -процессы (3'').

где $\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость, $\omega = 2\pi f$ (f – частота переменного электрического поля), $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ – инкремент диэлектрической проницаемости ($\epsilon_0 = \epsilon'$ при $\omega \rightarrow 0$, $\epsilon_\infty = \epsilon'$ при $\omega \rightarrow \infty$); α и β – расчетные параметры, отвечающие расширению и асимметрии распределения времен релаксации соответственно; k – низко- или высокочастотный процесс, τ_{HN} – время релаксации Гаврилиака–Негами. Соотношение между наивероятнейшим временем релаксации $\tau_{\text{макс}}$ и τ_{HN} определяется формулой [21]

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

При этом $\tau_{\text{макс}} = 1/2\pi f_{\text{макс}}$, где $f_{\text{макс}}$ – частота, при которой ϵ'' проходит через максимум.

Уравнение (1) позволяет определить вклад каждого из процессов в зависимость $\epsilon'' = \phi(f)$. Для сополимеров СП-1–СП-4, СП-4В зависимости

$\epsilon'' = \phi(f)$ удовлетворительно описываются суммой двух процессов – сплошные кривые 1–5 (рис. 2); для СП-3 в качестве примера представлено разделение зависимости $\epsilon'' = \phi(f)$ на низкочастотный (кривая 3') и высокочастотный процессы (кривая 3'').

Времена релаксации $\tau_{\text{макс}}$, определенные по уравнениям (1) и (2) при различных температурах, представлены на рис. 3. Зависимости $-\lg \tau_{\text{макс}} = \phi(1/T)$ линейные и описываются обычным уравнением Аррениуса

$$\tau(T)_{\text{макс}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

где $\tau_0 = \tau_{\text{макс}}$ при $T \rightarrow \infty$, E_a – энергия активации (для локальных форм подвижности составляет ~ 25 – 35 кДж/моль), R – газовая константа.

Значения параметров уравнения (3) $-\lg \tau_0$ и E_a для процессов релаксации дипольной поляризации, наблюдавшихся в исследованных системах в стеклообразном состоянии, приведены в таблице.

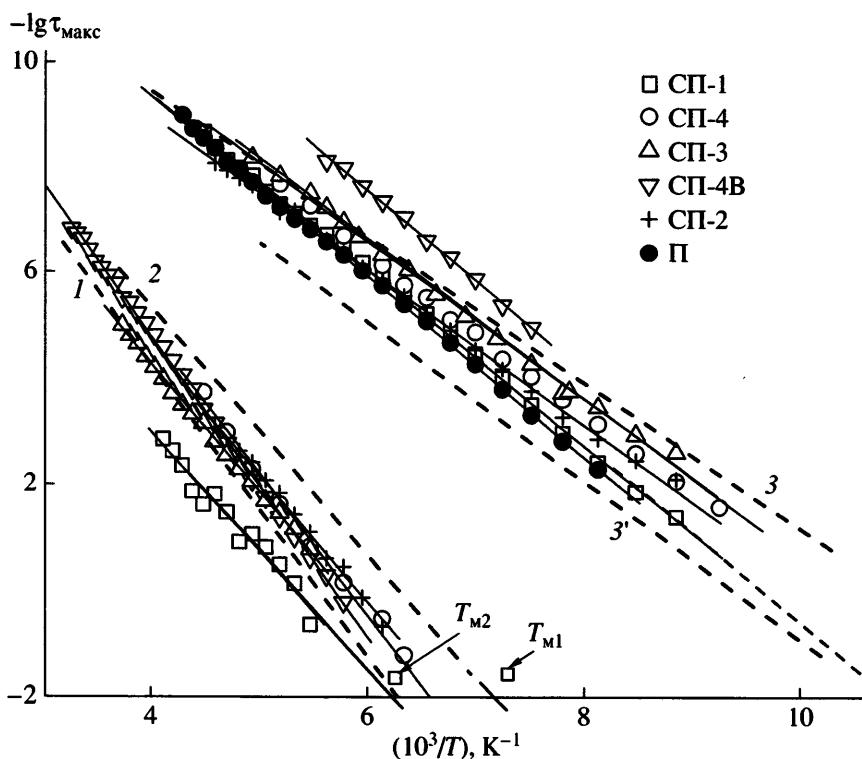


Рис. 3. Зависимости $-\lg \tau_{\max}$ от обратной температуры для СП-1–СП-4 и СП-4В (сплошные линии) и гребнеобразных ЖК-полимеров (пунктирные линии) в области β - (1) [9, 16–18, 22, 23], γ_1 - (2) [9, 16–18, 24] и γ_2 -процессов (3, 3') [15–18, 24].

Определим молекулярные механизмы низко- и высокочастотных процессов диэлектрической дисперсии. Для этого сопоставим зависимости $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ для СП-1–СП-4, СП-4В и гребнеобразных ЖК-полимеров в области β -, γ_1 - и γ_2 -процессов.

В области β -процесса молекулярная подвижность функциональных мезогенных групп в гребнеобразных ЖК-полимерах слабо зависит от их химического строения. При этом температурные зависимости времени релаксации отвечают прямой 1 на рис. 3 [9, 16–18, 22, 23].

Что касается γ_1 -процесса, молекулярная подвижность развязки зависит от ее длины. На диэлектрических зависимостях γ_1 -процесс можно наблюдать, начиная с $n = 5–6$ (n – число метиленовых групп в развязке). В этом случае температурная зависимость времени релаксации в области γ_1 -процесса отвечает прямой 2 на рис. 3. С ростом n зависимость $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области γ_1 -процесса сдвигается в сторону низких температур [9, 16–18, 24]. Из сополимеров, исследованных в на-

стоящей работе, только для СП-1, имеющего развязку из шести метиленовых групп, можно ожидать появления γ_1 -процесса.

Самый низкотемпературный γ_2 -процесс (с наименьшими временами релаксации) наблюдается, если переориентация концевых групп сопровождается изменением проекции дипольного момента на направление измерительного электрическо-

Параметры уравнения Аррениуса в области низко- и высокочастотного процессов

| Образец | $-\lg \tau_0$, с | E_a , кДж/моль | $-\lg \tau_0$, с | E_a , кДж/моль |
|---------|------------------------------------|--|-------------------|------------------|
| | низкочастотный β -процесс | высокочастотный γ_2 -процесс | | |
| СП-1 | 12.2 | 44.0 ± 3.6 | 16.0 | 31.8 ± 0.2 |
| СП-2 | 14.1 | 46.0 ± 1.1 | 14.8 | 28.0 ± 0.2 |
| СП-3 | 14.0 | 48.8 ± 1.4 | 15.5 | 28.4 ± 0.4 |
| СП-4 | 15.7 | 51.4 ± 1.8 | 15.8 | 28.8 ± 0.3 |
| СП-4В | 16.2 | 54.8 ± 0.7 | 17.8 | 32.6 ± 0.5 |
| П | – | – | 16.2 | 32.7 ± 0.2 |

го поля; в этом случае он является диэлектрически активным. Для гребнеобразных ЖК-полимеров с концевыми группами различной полярности и длины в области γ_2 -процесса зависимости $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ занимают положение между прямыми 3 и 3' на рис. 3 [15–18, 24].

Как видно из рис. 3, зависимости $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ для низкочастотного процесса близки к прямой 1 (β -процесс), а для высокочастотного процесса занимают положение между прямыми 3 и 3' (γ_2 -процесс). Из этого следует, что низко- и высокочастотный процессы также обусловлены переориентацией хромофорных фрагментов относительно их длинной оси (β -процесс) и подвижностью концевых полярных групп (γ_2 -процесс) соответственно. Диэлектрический γ_1 -процесс, обусловленный движением развязки, в СП-1 обнаружен не был.

Влияние строения гибкой части сополимеров на диэлектрическую релаксацию в области γ_2 -процесса

Определим влияние структуры сополимеров СП-1–СП-4, СП-4В на их диэлектрическое поведение в стеклообразном состоянии.

Сопоставление диэлектрического поведения сополимеров СП-4 и СП-4В, различающихся только гибкой частью, показывает, что интенсивность в области γ_2 -процесса для сополимера с фторалкильной боковой цепью значительно выше по сравнению с сополимером с метиленовой боковой цепью (ср. кривые 9 и 9' на рис. 1 и кривые 4 и 5 на рис. 2). Это связано с различной полярностью концевых групп CF_2H и CH_3 , дипольные моменты которых равны ~ 2 и 0.37 D [25]. Более того, вращение симметричных групп CH_3 не изменяет проекцию дипольного момента на направление электрического поля и не может являться источником диэлектрического поглощения в области γ_2 -процесса.

Влияние полярности концевых групп на интенсивность γ_2 -процесса

Для сополимеров с фторалкильной боковой цепью СП-1–СП-4 γ_2 -процесс обусловлен наложением двух релаксационных процессов, $\gamma_{2\text{p}}$ и $\gamma_{2\Phi}$, возникающих вследствие переориентации

концевых полярных групп хромофора (Br , OCH_3 или NO_2) и концевых групп CF_2H соответственно. Но описать зависимость $\varepsilon'' = \phi(f)$ в области γ_2 -процесса как сумму двух процессов, $\gamma_{2\text{p}}$ и $\gamma_{2\Phi}$, не удалось, поскольку их времена релаксации близки.

Тем не менее, температурно-частотное положение $\gamma_{2\text{p}}$ - и $\gamma_{2\Phi}$ -процессов может быть определено, исходя из следующих соображений. В сополимере СП-4В, который не содержит группы CF_2H , γ_2 -процесс обусловлен переориентацией только концевых полярных групп Br хромофора. В полимере П, где нет хромофорных групп, γ_2 -процесс связан с подвижностью концевых групп CF_2H . Это означает, что температурные зависимости времени релаксации в области γ_2 -процесса на рис. 3 для СП-4В и П обусловлены именно $\gamma_{2\text{p}}$ - и $\gamma_{2\Phi}$ -процессами.

Для сополимеров СП-2–СП-4 зависимости $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области γ_2 -процесса занимают положение между зависимостями $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ для $\gamma_{2\text{p}}$ - и $\gamma_{2\Phi}$ -процессов. В случае СП-1, где доля гибкого сомономера составляет 80%, времена релаксации γ_2 -процесса практически совпадают с таковыми для $\gamma_{2\Phi}$ -процесса (рис. 3).

В исследованных сополимерах дипольные моменты концевых полярных групп хромофоров Br , OCH_3 и NO_2 составляют 1.56, 1.28 и 4.01 [25]. Интенсивность γ_2 -процесса определяется полярностью концевых групп, но при этом необходимо учитывать их концентрацию, которая зависит от степени замещения хромофорных групп, длины хромофородержащих цепей и строения гибкого сомономера.

Сопоставление кривых 9 (СП-4), 9' (СП-4В) и 9'' (П) на рис. 1, а также кривых 4 и 5 на рис. 2 показывает, что превалирующий вклад в γ_2 -процесс дают именно группы CF_2H . Для сополимеров СП-2, СП-3 и СП-4 с фторсодержащими гибкими цепями, одинаковой степенью замещения хромофоров, близкой полярностью концевых групп (Br или OCH_3) и одинаковым строением хромофора значения интенсивности γ_2 -процесса также оказываются близкими (рис. 2, кривые 2–4).

Диэлектрическая релаксация в области β -процесса

β -процесс наблюдался во всех исследованных в работе сополимерах. Как сказано выше, молекулярным источником β -процесса является переориентация боковых хромофорных групп относительно их длинной оси. В сополимерах СП-1–СП-4 с фторалкильным сомономером выделение β -процесса из частотных зависимостей ϵ'' по уравнению (1) затруднено. Это связано с тем, что из-за высоких значений ϵ''_{\max} в области γ_2 -процесса β -релаксация проявляется как слабо выраженное плечо на высокотемпературной (низкочастотной) ветви γ_2 -процесса (рис. 1 и 2).

Сложнее всего было выделить β -процесс в СП-1. В этом случае вследствие слабой его интенсивности, обусловленной небольшой концентрацией хромофорных групп, наблюдали разброс экспериментальных точек на зависимости $\epsilon'' = \phi(f)$, возрастающий с понижением температуры. В результате для СП-1 зависимость $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области β -процесса также имела разброс по временам релаксации (рис. 3).

Для сополимеров СП-2–СП-4, СП-4В, как и для гребнеобразных ЖК-полимеров, интенсивность β -процесса (рис. 2) и его температурно-частотное положение (рис. 3) мало зависят от структуры гибкого компонента, строения хромофора и длины связей.

В случае СП-1 зависимость $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ в области β -процесса по сравнению с остальными сополимерами несколько сдвинута к высоким температурам. Заторможенность β -процесса в СП-1 можно объяснить следующим образом. В СП-2–СП-4, СП-4В длина хромофородержащих боковых цепей сопоставима с длиной гибких боковых цепей, что затрудняет взаимодействия между хромофорами. В сополимере СП-1 из-за большой длины связей хромофорные фрагменты выходят за пределы гибких боковых последовательностей и могут беспрепятственно за счет ван-дер-ваальсовых сил взаимодействовать друг с другом. В результате переориентация хромофорных групп относительно длинной оси становится более заторможенной.

Важен сам факт наличия β -процесса, обусловленного молекулярной подвижностью функциональных хромофородержащих фрагментов. Это позволяет им уже в стеклообразном состоянии подстраиваться друг к другу, что предопределяет

ориентационные особенности указанных сополимеров при более высоких температурах.

Энергия активации в области β -процесса (таблица) превышает таковую для локальных мод подвижности. Это можно объяснить тем обстоятельством, что переориентация довольно громоздких хромофорных групп относительно длинной оси зависит не только от ближайшего окружения (как для локальных процессов), но и от межмолекулярных взаимодействий, характерных для кооперативных процессов.

Можно полагать, что в СП-1 некоторый вклад в β -процесс должен давать γ_1 -процесс, обусловленный подвижностью связей из шести метиленовых групп. При такой длине связки, как показано ранее для гребнеобразных ЖК-полимеров, имеет место минимальное разнесение β - и γ_1 -процессов по температуре, а отличия во временах их релаксации не превышают одного порядка.

Термостимулированные токи деполяризации в сополимере СП-1

Общий спектр тока деполяризации $I = \phi(T)$ для сополимера СП-1 в стеклообразном состоянии свидетельствует о наличии двух перекрывающихся процессов (рис. 4). Температуры максимума тока деполяризации $T_{m1} = -136^\circ\text{C}$ и $T_{m2} = -112^\circ\text{C}$ определяли, представляя зависимость на рис. 4 как сумму двух гауссовых кривых.

Чтобы идентифицировать молекулярный механизм подвижности в областях максимума, наблюдавшихся на рис. 4, температуры T_{m1} и T_{m2} для сополимера СП-1 были сопоставлены с температурным положением ϵ''_{\max} при эквивалентной частоте.

Эквивалентная частота f_e (в том случае, когда температурная зависимость времени релаксации подчиняется уравнению Аррениуса) может быть вычислена по формуле [6–8, 26]

$$f_e = \frac{E_a r}{2\pi R T_m^2}, \quad (4)$$

где r – скорость нагревания, T_m – температура максимума тока на общем спектре тока деполяризации.

Эквивалентная частота f_e , определенная по формуле (4), составляла порядка 4×10^{-3} Гц, что отвечает эквивалентному времени релаксации

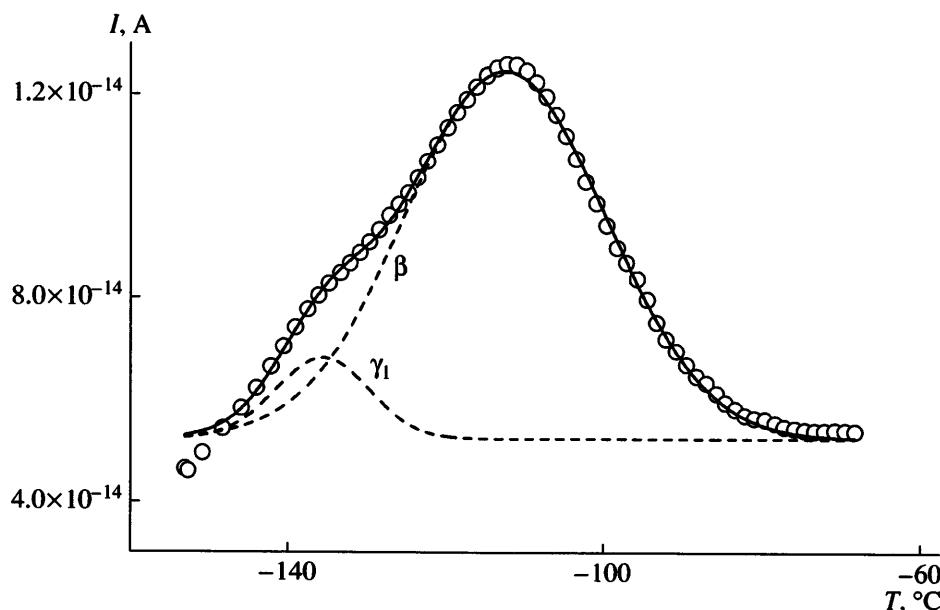


Рис. 4. Температурная зависимость тока деполяризации для СП-1 в области β - и γ_1 -процесса.

$\tau_e = 35$ с ($\lg \tau_e = 1.6$). На рис. 3 температуры T_{m1} и T_{m2} для СП-1 приведены при эквивалентном времени релаксации.

Далее зависимость $-\lg \tau_{\max} = \phi(1/T)$ на рис. 3 для СП-1 в области β -процесса и прямую 2 для γ_1 -процесса экстраполировали к τ_e , что дает значения $T_\beta = -109$ и $T_{\gamma_1} = -132^\circ\text{C}$ соответственно, которые близки к температурам T_{m2} и T_{m1} максимумов тока деполяризации. Хорошая корреляция данных обоих методов позволяет утверждать, что максимумы тока деполяризации при T_{m2} и T_{m1} обусловлены β - и γ_1 -процессами.

При экстраполяции температурной зависимости времени релаксации для СП-1 в области γ_2 -процесса к τ_e получаем температуру -179°C , которая лежит за пределами экспериментальной зависимости $I = \phi(T)$. Это означает, что γ_2 -процесс, наблюдаемый на диэлектрических зависимостях, не имеет аналога на температурных зависимостях тока деполяризации.

Для СП-1 γ_1 - и β -процессы, определяемые по данным диэлектрических измерений, сливаются в единый $\beta\gamma_1$ -процесс с близкими временами релаксации. Наличие двух процессов (β и γ_1) на зависимости $I = \phi(T)$ объясняется лучшей "разрешаемостью" общих спектров тока деполяризации по сравнению с зависимостями $\epsilon'' = \phi(T)$ и $\epsilon'' = \phi(f)$, полученными диэлектрическим методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диэлектрическим методом в стеклообразном состоянии исследована молекулярная подвижность гребнеобразных статистических сополимеров акрилатов СП-1–СП-4, боковые цепи которых содержат жесткие функциональные хромофорные группы и гибкие последовательности $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$.

В исследованных сополимерах обнаружено две области релаксации дипольной поляризации – γ_2 - и β -процессы. γ_2 -Процесс возникает в результате совместной переориентации концевых поларных групп хромофора (Br , OCH_3 или NO_2) и концевых групп CF_2H гибкого сомономера. Времена релаксации γ_2 -процесса зависят от соотношения в сополимере гибкой и жесткой частей.

β -Процесс имеет место при более высоких температурах, чем γ_2 -процесс, и отражает движение хромофорных групп относительно их длинной оси. Времена релаксации β -процесса мало зависят от строения хромофора, а интенсивность его определяется степенью замещения хромофорных групп в сополимере.

Кроме того, в сополимере СП-1 предполагалось обнаружить γ_1 -процесс, обусловленный переориентацией метиленовой связки. Но из диэлектрических зависимостей выделить его не удалось: γ_1 -процесс наблюдали только на общем спектре тока деполяризации. Диэлектрический

метод и метод термостимулированных токов деполяризации дополняют друг друга и дают полную картину молекулярной подвижности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yesodha S.K., Pillai C.K.S., Tsutsumi N. // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. № 1. P. 45.
2. S'heeren G., Persons A., Rondou P., Wiersma J., Van Beylen M., Samyn C. // *Macromol. Chem. Phys.* 1993. V. 194. № 5. P. 1733.
3. Samyn C., Claes G., Rondou P., Van Beylen M., De Wachter A., Persoons A. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 102. № 1. P. 145.
4. Riande E., Diaz-Calleja R. // *Electrical Properties of Polymers*. New York; Basel: Marcel Dekker, 2004.
5. Singer K.D., Sohn J.E., Lamana S. // *J. Appl. Phys. Lett.* 1986. № 1. V. 49. P. 248.
6. Van Turnhout V. // *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*. Amsterdam: Elsevier, 1975.
7. Sessler G.M. *Physical Principles of Electrets* / Ed. by G.M. Sessler. Berlin: Springer, 1980.
8. Mano J.F., Moura-Ramos J.J., Fernandes A., Williams G. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 24. P. 5170.
9. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Barmatov E.B., Pissis P., Diaz-Calleja R. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 10. P. 2229.
10. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Barmatov E.B., Peblek D.A., Diaz-Calleja R. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 5. P. 1555.
11. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Barmatov E.B., Pissis P., Diaz-Calleja R. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 15. P. 5784.
12. Никонорова Н.А., Смирнов Н.Н., Якиманский А.В., Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Афанасьева Н.В., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 957.
13. Nikonorova N.A., Yakimansky A.V., Smirnov N.N., Kudryavtsev V. V., Diaz-Calleja R., Pissis P. // *Polymer*. 2007. V. 48. № 2. P. 556.
14. Moscicki J.K. // *Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications* / Ed. by A.A. Collyer. London: Elsevier, 1992.
15. Simon G.P. // *Dielectric Spectroscopy of Polymers* / Ed. by J.P. Runt, J.J. Fitzgerald. Washington: ACS Series, 1997.
16. Zentel R., Strobl G.R., Ringsdorf H. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
17. Vallerien S.U., Kremer F., Boffel C. // *Liq. Cryst.* 1989. V. 4. № 1. P. 79.
18. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Барматов Е.Б., Diaz-Calleja R. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 60.
19. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2003 Т. 45. № 2. С. 237.
20. Havriliak S., Negami S. // *Polymer*. 1967. V. 8. № 1. P. 161.
21. Diaz-Calleja R. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 24. P. 8924.
22. 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.
23. Schonhals A., Wolf D., Springer J. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 18. P. 6254.
24. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Stakhanov A.I., Shibaev V.P. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 331. P. 59.
25. Hedvig P. *Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Budapest: Akademiai Kiado, 1977.
26. Mano J.F., Mura-Ramos J.J. // *Thermochim. Acta*. 1998. V. 323. № 1. P. 65.

Local Forms of Molecular Mobility in Comb-Shaped Chromophore-Containing Copoly(methacrylates)

N. A. Nikonorova, N. N. Smirnov, V. V. Kudryavtsev, and A. Ya. Yakimanskii

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

Abstract—The local forms of molecular mobility of comb-shaped random copoly(methacrylates) have been studied by the method of dielectric spectroscopy. Side branches of these copolymers are composed of alternating chromophore-containing chains and flexible fluoromethylene sequences. Two regions of relaxation of dipole polarization, γ_2 and β processes, related to the mobility of end polar groups and the reorientation of chromophore groups relative to their long axes, respectively, have been discovered in the glassy state. The times of relaxation of the γ_2 process depend on the ratio between the flexible and rigid parts of the copolymer. In the region of the β process, the molecular mobility appears to be slightly dependent on the chromophore structure and its intensity is determined by the degree of substitution of chromophore groups.