

## Диэлектрическая релаксация в полимерах и сополимерах метакрилатов и метакриламинов с хромофорными группами в боковых цепях

© Н.В. Афанасьева, Т.И. Борисова, В.Н. Иванова, В.А. Лукьяшина, Г.К. Лебедева,  
Г.И. Носова, Н.Н. Смирнов, Н.А. Соловская, В.В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [Diel@imc.macro.ru](mailto:Diel@imc.macro.ru)

(Поступила в редакцию 16 мая 2002 г.  
В окончательной редакции 1 октября 2002 г.)

В области температур от  $-170$  до  $120-150^\circ\text{C}$  при частотах  $0.1-100\text{ kHz}$  исследованы диэлектрическая релаксация и молекулярное движение в полимерах и сополимерах на основе метакрилатов или метакриламинов с  $\pi$ -конъюгированными анизодиаметричными хромофорами в боковых цепях. Показано, что движение хромофорных групп и релаксационные переходы подобны наблюдаемым в жидкокристаллических полимерах с мезогеном в боковой цепи. Для хромофорной группы характерны две формы ориентационной подвижности: в стеклообразном состоянии — ориентационные повороты относительно длинной оси и выше  $T_g$  — ориентация хромофора относительно короткой оси.  $\pi$ -конъюгация исключает возможность локального движения в пределах хромофора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-15-97-297)

Один из популярных типов полимерных систем с нелинейными оптическими свойствами составляют гребнеобразные полимеры или сополимеры, несущие в боковых цепях ковалентно присоединенные хромофорные группы [1–4]. Эти системы отличаются рядом преимуществ, которые делают удобным их техническое применение. При ковалентном введении на стадии мономера получают стабильно гомогенное распределение хромофора в объеме полимера; ориентация хромофора в электрическом поле (полинг) более эффективна, чем в полимерах с хромофором в основных цепях. Как правило, в качестве хромофора в боковых цепях используют  $\pi$ -конъюгированные структуры, которые способствуют появлению нелинейной зависимости поляризации от напряженности приложенного поля. Генерация второй гармоники зависит от деполяризации  $\pi$ -электронной системы с донорными и акцепторными свойствами [5]. При этом достигаются наиболее эффективные нелинейные эффекты и быстрый отклик. Для конъюгированных хромофоров наблюдаются также относительно высокие коэффициенты нелинейности третьего порядка [6].

В оптически нелинейных системах больше значение имеет релаксация индуцированной под влиянием внешних полей ориентации хромофорных групп, т.е. временные характеристики дезориентации (рандомизации) направлений осей хромофора после выключения поля. В зависимости от механизмов дезориентации эти характеристики могут быть сложными. Например, в системах с хромофором, содержащим группировки, способные к изомеризации, возможны по крайней мере два компонента спада: быстрый и медленный. В [1,2] быстрый этап приписан транс-цис-изомеризации азобензольных

групп. Медленный этап рандомизации связывают с кооперативным движением основных цепей в области перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В то же время есть достаточно много экспериментальных фактов, которые указывают на прохождение медленной релаксации при температурах существенно ниже температуры стеклования  $T_g$  [1,7–9]. В полиимидах, где хромофор введен через гибкую развязку и образует боковую цепь, процесс релаксации ориентации можно наблюдать при температуре более чем на  $300^\circ$  ниже  $T_g$  [8]. Дезориентация осей хромофора резко ускоряется вблизи  $T_g$  [8]. Высказано предположение, что в данном случае медленная рандомизация хромофора в боковой цепи при температурах ниже  $T_g$  происходит за счет локального движения без участия или с ограниченным участием основной цепи. Вблизи  $T_g$  резкое повышение скорости спада ориентации связано с возрастанием интенсивности теплового движения макроцепей в результате размораживания сегментальной подвижности.

Необходимо подчеркнуть, что ориентация хромофорных групп, которая устанавливается под действием внешних полей, зависит также от температуры и наиболее эффективна вблизи  $T_g$  [10]. Эти факты указывают на прямую связь генерации оптической нелинейности с релаксационными свойствами системы не только вблизи  $T_g$  (релаксационные  $\alpha$ -переходы), но и ниже  $T_g$ , где имеют место релаксационные процессы, локализованные в небольших объемах.

Задача данного исследования состояла в изучении внутрицепной динамики и диэлектрической релаксации метакрилатных и метакриламидных поли-



Объект	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	m	n
П1			100	0
П2			100	0
СП3		$\text{---OOC---CH}_2\text{---(CF}_2\text{)}_4\text{H}$	20	80
СП4		$\text{---OOC---CH}_2\text{---(CH}_2\text{)}_4\text{H}$	20	80
СП5		$\text{---OOC---CH}_2\text{---(CF}_2\text{)}_4\text{H}$	40	60
СП6		$\text{---OOC---CH}_2\text{---(CH}_2\text{)}_4\text{H}$	60	40

меров и сополимеров, боковые цепи которых содержали  $\pi$ -конъюгированные анизодиметричные хромофорные группы — производные 4(4-нитробензилиденамино)фенола [11].

Диэлектрическая релаксация и релаксационные явления, определяющие медленную стадию релаксации нелинейных оптических коэффициентов, имеют в основе одну и ту же природу, так как связаны с ориентацией диполей в электрическом поле на молекулярном уровне. Поэтому существует равноправность диэлектрической релаксации и релаксации нелинейных оптических характеристик в качестве методов установления динамики цепей в полимерах [5]. Можно полагать, что активационные характеристики и времена релаксации соответствующих процессов в обоих случаях должны быть близкими. Поэтому результаты диэлектроспектроскопии могут быть полезны при выборе архитектуры моновзвеса с целью получения оптимальных температурно-временных характеристик оптической нелинейности полимера.

Объектами исследования служили гомополимеры и статистические сополимеры, химическая структура которых и обозначения представлены в таблице.

Гомополимеры отличаются строением участка боковой цепи, который соединяет хромофорную группу с хребтом макромолекулы (спейсер). В П1 в боковую цепочку введена последовательность  $(\text{CF}_2)_4$  при общей длине спейсера в шесть углеродных атомов. В П2 эта развязка состоит из шести метиленовых групп. Статистические сополимеры отличаются по структуре хромофорсодержащего сомономера и развязки. В СП3 и СП4 хромофоры включают азометиновую группу  $\text{---N=CH---}$ , в СП5 и СП6 — стильбенную —  $\text{CH=CH---}$ . Кроме того, в СП3 и СП4 хромофор присоединен через кинетически гибкую цепочку  $(\text{CH}_2)_3\text{O}$ , тогда как в СП5 и СП6 амидная группа продолжает цепь сопряжения

и исключает возможность внутреннего вращения в боковой цепи. Второй сомономер имеет значительно более короткие боковые цепи:  $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$  (в СП3 и СП5) или  $(\text{CH}_2)_5\text{H}$  (в СП4 и СП6). В пределах выбранных вариаций предстояло определить экранирующую роль второго, не содержащего хромофор сомономера, оценить значение дополнительного взаимодействия между боковыми цепями, которые вносят фторсодержащие последовательности. Кроме того, можно было ожидать изменения локальной и кооперативной динамики цепей в зависимости от гибкости присоединения хромофора к основной цепи. Таким образом, в рамках заданной вариации структуры предполагалось определить соотношение динамики хромофорной группы и химического строения гомо- и сополимеров.

Вторым аспектом данного исследования является сопоставление релаксационных переходов с температурой, при которой имеет место интенсивная ориентация диполей хромофора под действием внешнего поля или обратный эффект — медленная стадия релаксации нелинейных оптических характеристик.

## 1. Экспериментальная часть

Гомополимеры и сополимеры получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в массе (П1) и в растворе в диметилацетамиде (30 wt.%) (П2, СП3–СП6) с инициатором динитрилазодиизомасляной кислоты (диниз, 1 wt.%) при температуре 60°C.

Все полимеры очищали переосаждением растворов в циклогексаноне в смесь метанол–вода в соотношении 1:3. Характеристическая вязкость  $[\eta]$  в ацетоне гомополимеров П1, П2 составляла  $\sim 0.5 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $[\eta]$  в циклогексаноне сополимеров СП3, СП4 —  $1.62 \cdot 10^2$  и  $0.4 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$  соответственно.

Строение и состав синтезированных полимеров подтверждены спектрами  $^1\text{H}$  ЯМР и УФ спектроскопии.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на приборе Bruker AC-200 (200.1 MHz) относительно сигналов растворителя. В данной работе в качестве растворителей использованы дейтерированные ацетон  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  и диметилсульфоксид ( $\text{DMSO}-d_6$ ). Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Spesord M-40.

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР гомополимеров П1 и П2 в дейтерированном диметилсульфоксиде и сополимеров СП3 и СП4 в дейтерированном ацетоне имеются сигналы протонов, характерные для хромофорного фрагмента в области химического сдвига линий в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  относительно стандартного соединения (тетрамethylсилана)  $\delta$ . В миллионных долях магнитного поля  $\delta = 1.05\text{--}2.20$  ( $\text{H}_{\text{aliph}}$ );  $3.20\text{--}4.50$  ( $\text{CH}_2\text{O-Ar}$ );  $4.90$  ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ );  $6.90\text{--}7.80$  ( $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $8.20\text{--}8.60$  ( $\text{H, -N=CH}_2$ ). По соотношению сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР сополимеров СП3, СП4 оценено количество фрагментов с хромофором  $m : n = 20 : 80$ .

В УФ спектрах пленок гомополимеров П1, П2 и сополимеров СП3, СП4 имеются характерные для хромофора полосы поглощения в области  $328\text{--}344$  nm.

Метакриловые эфиры производных 4-(4-нитробензилденамино)фенола синтезированы по методикам, аналогичным [12].

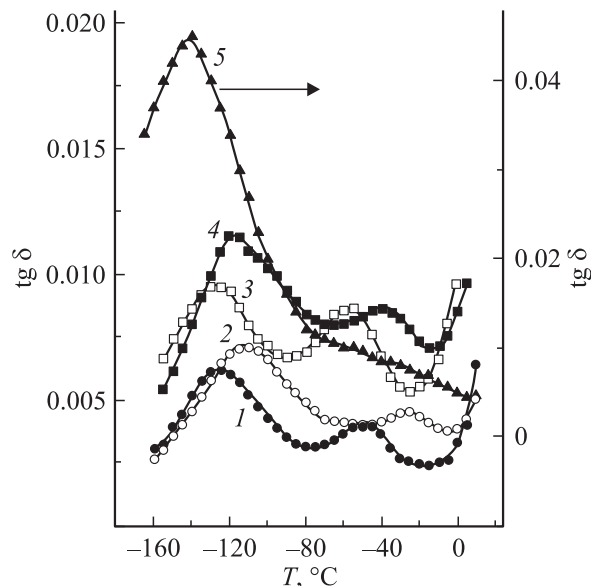
В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР сополимеров в  $\text{DMSO}-d_6$  СП5, СП6 имеются сигналы протонов, характерные для хромофорного фрагмента в области  $\delta = 0.71\text{--}1.52$  ( $5\text{H}_{\text{aliph}}$ );  $9.51\text{--}10.000$  ( $\text{H, -NHCO}$ );  $7.41\text{--}8.32$  ( $11\text{H, } 9\text{H}_{\text{arom}}$  и  $\text{CH=CH}$ ). По соотношению сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР сополимеров СП5, СП6 оценено количество фрагментов с хромофором  $m : n = 40 : 60$  и  $60 : 40$  соответственно.

В УФ спектрах пленок сополимеров СП5 и СП6 имеются характерные для хромофора полосы поглощения в области  $340\text{--}350$  nm. Мономер N-(4-халкон)метакриламид получен из 4-аминохалкона [13] и хлорангидрида метакриловой кислоты в диметилацетамиде при  $0^\circ\text{C}$ , имеет температуру плавления  $T_m = 152\text{--}153^\circ\text{C}$ .

Диэлектрические потери ( $\text{tg } \delta$ ) исследованы на частотах от 0.1 до 100 kHz при температурах от  $-160$  до  $150^\circ\text{C}$  на установке TR-9701. Использована двухэлектродная ячейка с электродами из хромированной латуни с тефлоновой изоляцией. Измерения проводились в атмосфере осушенного воздуха после выдерживания образцов при  $60^\circ\text{C}$  в вакууме. Образцы готовили в виде пленок толщиной  $30\text{--}50$   $\mu\text{m}$  прессованием при температурах выше  $T_g$  на  $15\text{--}20^\circ$ . Точность измерения  $\text{tg } \delta$  была не ниже 1–2%.

## 2. Результаты и обсуждение

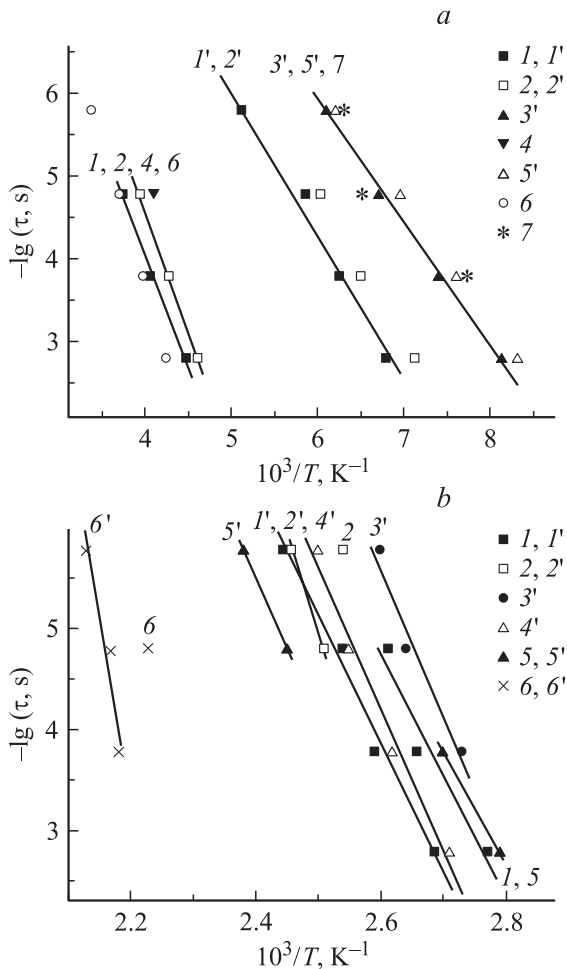
Диэлектрическая релаксация полиметакрилатов изучена для самых разнообразных структур боковых заместителей. Локальные релаксационные процессы в боко-



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  гомополимеров П1 (1, 2), П2 (3, 4) и ПФМА-4 (5). Частота измерений 0.1 (1, 3, 5) и 1 kHz (2, 4).

вых привесках, в которых основная цепь не участвует или участвует ограниченно, не меняя конформации цепи, определяются главным образом внутренним вращением в боковой цепочке. При наличии группировок, создающих сильные полярные или дисперсионные взаимодействия или образующих водородные связи, релаксационные процессы и соответствующие локальные формы подвижности приобретают характерные особенности. Примером являются специфические виды ориентационного движения в жидкокристаллических полимерах с анизодиаметричным мезогеном в боковых привесках, в кристаллизующихся гомологах гребнеобразных полимеров [14,15]. Можно ожидать, что кинетически жесткие, анизодиаметричные хромофорные группы, которые введены в боковые цепи исследуемых полимеров, также могут существенно влиять на взаимодействия между боковыми привесками. При интерпретации релаксационных процессов в рассматриваемых в данной работе системах структурное сходство с жидкокристаллическими (ЖК) полимерами предопределяет необходимость учета особенностей молекулярной подвижности в ЖК полимерах с мезогеном в боковых цепях. В спектре диэлектрической релаксации необходимо выделить те формы подвижности, в которых участвует хромофорная группа, и далее в пределах заданной структурной вариации установить связи между строением полимера и ориентационным движением хромофора.

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для П1 и П2 и для сравнения аналогичная кривая для полифторбутилметакрилата (ПФМА-4) [16] в области низких температур. На рис. 2, а приведены соответствующие значения времен релаксации в аррениусовых координатах. При сопоставлении данных для



**Рис. 2.** Зависимости времен релаксации от обратной температуры для гомо- и сополимеров П1 (1, 1'), П2 (2, 2'), СП3 (3'), СП4 (4, 4'), СП5 (5, 5'), СП6 (6, 6'). *a* — области дипольной релаксации  $\beta$  (цифры без штрихов) и  $\gamma$  (цифры со штрихами); *b* — области дипольной релаксации  $\alpha$  (цифры без штрихов) и  $\delta$  (цифры со штрихами).

полимеров, содержащих и не содержащих хромофор, становится очевидным, что число областей дипольной релаксации и их температурно-частотные координаты, а следовательно, времена релаксации и энергия активации (30–40 кДж/мол) совпадают для всех трех полимеров [17].

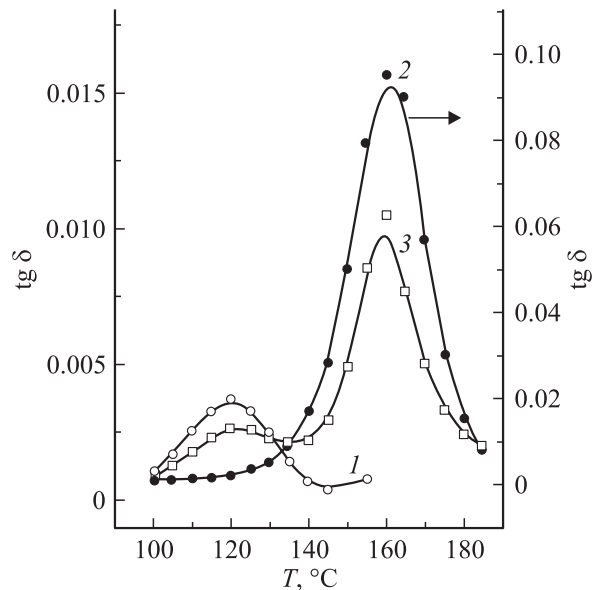
В области  $-130 \dots -80^\circ\text{C}$  наблюдаемый в П1 пик диэлектрических потерь должен быть отнесен к подвижности в последовательности  $(\text{CF}_2)_4$ . Присутствие в этом же температурном интервале области диэлектрических потерь в П2, где спейсером является не содержащая фтора последовательность  $(\text{CH}_2)_6$ , указывает на наложение в данном температурно-частотном интервале дипольной релаксации кинетических единиц, включающих сложноэфирную группу и простой эфирный кислород [17]. Величина пика  $\text{tg } \delta$  в П1 ниже, чем в П2. Это можно объяснить ограничениями в ориентации в П1 из-за более сильных взаимодействий и пространственной

упорядоченности фторалкильных участков, существование которой следует также из ядерной магнитной релаксации по  $^{19}\text{F}$  [18,19].

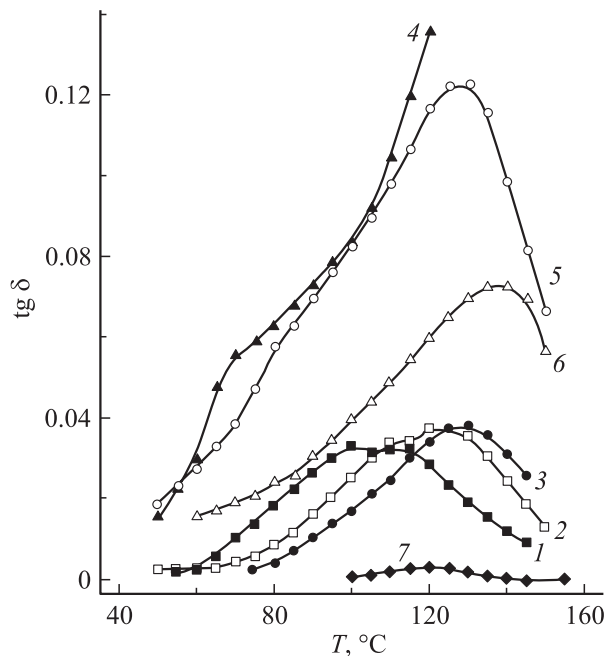
Механизм движения, связанный с релаксационной областью вблизи  $-50 \dots 0^\circ\text{C}$ , пока нельзя считать окончательно установленным. Релаксационные процессы с временами, которые в аррениусовых координатах располагаются в узком интервале значений, наблюдаются в ЖК полимерах с мезогеном в основной или боковых цепях практически вне зависимости от химического строения [20]. Соответствующее движение трактуется как ориентационные малоугловые повороты мезогена относительно его длинной оси, не требующие большого объема.

В данном случае вращение в боковой цепи может происходить за счет шарниров  $\text{CH}_2$  в П1 или простого эфирного кислорода в П2.

При высоких температурах наблюдение релаксационных явлений оказалось невозможным из-за наложения диэлектрических потерь, вызванных электропроводностью. Эту трудность удалось преодолеть, проведя измерения диэлектрических потерь в механических смесях полимеров с полистиролом. Полистирол диэлектрически прозрачен вплоть до  $T_g$ , выше которой наблюдается  $\alpha$ -переход с небольшим пиком  $\text{tg } \delta$  (рис. 3). Известно, что в смесях, где компоненты несовместимы и образуют крупнодисперсные фазы,  $T_g$ , а следовательно и температуры  $\alpha$ -переходов каждого из них, не зависят от количественного состава и совпадают с соответствующими температурами в гомополимерах. Рис. 3 иллюстрирует это на примере модельной смеси полистирола (ПС) с поли-пара-хлорстиролом (ПпХС) (10 wt.%).



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  механической смеси ПС и ПпХС. 1 — ПС, 2 — ПпХС, 3 — ПС:ПпХС = 90:10 (wt.%). Частота измерений 1 кГц.



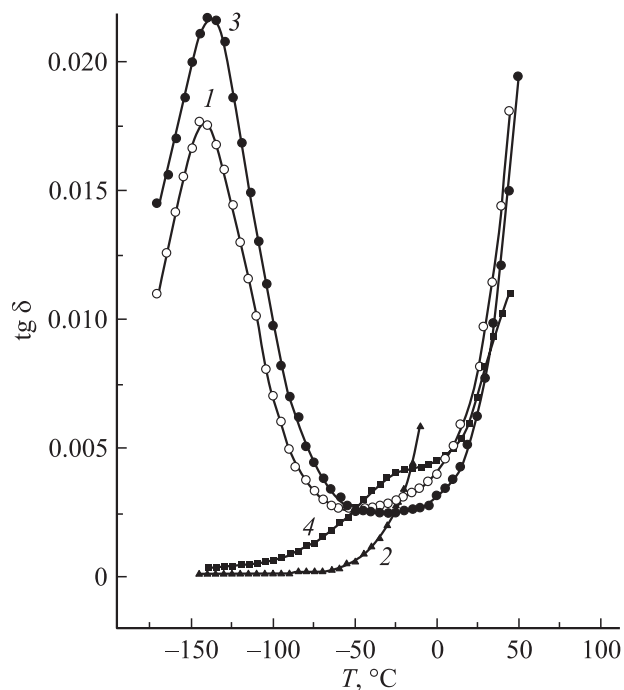
**Рис. 4.** Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  гомополимеров П1 (1–3) и П2 (4–6) в смесях с ПС (10:90 wt.% соответственно) и ПС (7). Частота измерений  $f$ , kHz: 1, 4, 7 — 1; 2, 5 — 10 и 3, 6 — 100.

При анализе высокотемпературной релаксации в объектах, исследуемых в данной работе, использованы смеси 1 wt.% П1 (или П2) с 9 wt.% ПС. Из рис. 4 видно, что диэлектрические потери ПС очень малы и потому не могут исказить форму кривых, относящихся к наблюдаемым величинам  $\text{tg } \delta$  хромофорсодержащих полимеров. В области стеклования последних наблюдаются не один, а два перехода с близкими временами релаксации.  $\alpha$ -переход имеет тривиальный смысл, он связан с активацией сегментального движения в основных цепях. Происхождение  $\delta$ -процесса связано с ориентацией мезогена или в данном случае — хромофорной группы относительно ее короткой оси. Такое вращение требует большого объема и обычно становится возможным выше  $T_g$ , т.е. в условиях кооперативного движения макромолекулярного хребта. Этим можно объяснить высокую степень ориентации осей хромофоров вблизи  $T_g$  при полинге и высокие скорости их дезориентации при отключении поля при высокой температуре.

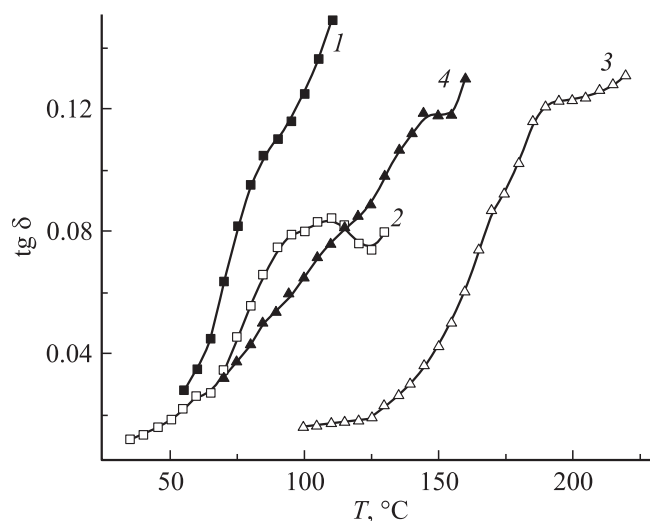
Процессы дипольной релаксации в сополимерах (рис. 5 и 6) имеют принципиально ту же природу, что и в гомополимерах, но модификация строения боковых цепей в хромофорсодержащем компоненте и вариация сомономера вносят изменения в количественные характеристики переходов.

В сополимерах СП3 и СП4 хромофор присоединен к основной цепи через развязку  $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ . В ЖК полимерах релаксационный переход, связанный с подвижностью гибкой части спейсера и обрамляющих его полярных групп ( $\gamma$ ), начинает проявляться вблизи

$-130 \dots -100^\circ\text{C}$  только при развязке из пяти и более метиленовых групп [21]. Как видно из рис. 5, в СП4  $\gamma$ -переход вблизи  $-130 \dots -100^\circ\text{C}$  действительно отсутствует. В СП3 симметричная область максимума  $\text{tg } \delta$  при этих температурах может быть отнесена к вкладу за счет дипольной поляризации в последовательности  $(\text{CF}_2)_4$ . Основной вклад в  $\gamma$ -процесс в данном случае вносит второй сомономер за счет ориентационного движения в последовательности  $(\text{CF}_2)_4$ .



**Рис. 5.** Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  сополимеров СП3 (1), СП4 (2), СП5 (3) и СП6 (4). Частота измерений 1 kHz. Области  $\beta$ - и  $\gamma$ -релаксации.



**Рис. 6.** Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  сополимеров СП3 (1), СП4 (2), СП5 (3) и СП6 (4). Частота измерений  $f$ , kHz: 1, 2 — 1; 3 — 10 и 4 — 100.

Аналогичное релаксационное поведение наблюдается при температурах ниже  $T_g$  в СП5 и СП6 (рис. 5).  $\gamma$ -переход отсутствует в СП6, так как хромофор присоединен к основной цепи без гибкой развязки, а второй компонент не вносит вклада в диэлектрические потери при низких температурах. Вклад за счет последовательности  $(CF_2)_4$  аналогичен рассмотренному для СП3. По сравнению с гомополимерами экранирование боковых фторсодержащих участков сомономером без фтора уменьшает тенденцию  $(CF_2)_4$  к внутрицепной ассоциации, что обуславливает сдвиг  $\gamma$ -перехода к более низким, чем в гомополимерах, температурам (рис. 2, а).  $\beta$ -процесс ( $-20 \dots -40^\circ C$ ) в сополимерах, как видно из рис. 5, выражен слабо. Одна из причин этого — уменьшенное содержание хромофора в сополимерах.

Со стороны высоких температур релаксационные переходы вблизи  $T_g$  сходны с описанными в гомополимерах. Асимметрия формы кривых  $\text{tg} \delta(T)$ , указывает на присутствие двух процессов, т. е., как и в гомополимерах, хромофор получает возможность ориентационных поворотов относительно короткой оси выше температуры стеклования. Поэтому плечо на восходящем участке пика  $\text{tg} \delta$  следует отнести к  $\alpha$ -переходу. Из формы кривых можно заключить, что  $\delta$ -переход имеет несколько более высокую интенсивность. При высоких частотах  $\delta$ -переход определяет положение пика  $\text{tg} \delta$ . Интересен тот факт, что для обоих гомополимеров и сополимеров СП3 и СП4 температуры  $\alpha$ -переходов очень близки, различия составляют не более  $10^\circ$ , близки также и соответствующие времена релаксации. Основная цепь рассматриваемых систем идентична: это метакрилаты, которые отличаются строением только боковых цепей. Следовательно, кооперативное движение сегментов, которое включает примыкающие к основной цепи сложноэфирные группы, не включает остальную часть боковой цепи и не зависит от ее строения.

В сополимерах СП5 и СП6 хромофор присоединен к основной цепи через амидную группу, поэтому боковая цепочка является полностью сопряженной и жесткой.

Как показано в [22], амидная группа, присоединяющая боковую цепочку к основной, существенно изменяет релаксационное поведение полимера из-за образования внутрицепных водородных связей. Появляются участки жесткой, как бы лестничной структуры хребта макромолекулы. В СП6 обнаружены дополнительные переходы ( $\sim 30$  и  $70^\circ C$ ),  $\alpha$ -переход и стеклование смещаются к  $\sim 150^\circ C$  (рис. 2, б). В СП5 изменения менее значительны. Эффект следует связать с различием в структуре сомономеров: участки  $(CF_2)_4$  вследствие сильных взаимодействий препятствуют завязыванию водородных связей.

Таким образом, можно заключить, что ориентационная подвижность анизодиаметричного жесткого хромофора, требующая поворотов дипольного момента хромофора относительно короткой оси хромофора, наблюдается при температурах, несколько превышающих  $T_g$ . В ЖК полимерах аналогичный по механизму переход

также наблюдается выше  $T_g$  ( $\delta$ -переход). Кооперативное движение основных цепей, по-видимому, является необходимым для появления флуктуаций достаточно большого объема, необходимых для осуществления ориентации хромофора. Возможность дезориентации хромофорной группы при температурах ниже  $T_g$  требует такой архитектуры макромолекулы, при которой сохранялась бы реальная вероятность ориентационных поворотов хромофора по отношению к короткой оси хромофора.

Вариации структуры и сполимеризация, которая экранирует взаимодействия между боковыми цепями, не оказывают заметного влияния на ориентационное движение хромофорной группы.

В полиметакрилатах с достаточно длинными боковыми цепями, включающими хромофор, подвижность последнего подобна подвижности мезогена в ЖК полимере с мезогеном в боковых цепях. При этом  $T_g$  определяется строением основной цепи и не зависит от структуры в рамках исследованных систем. Изменение  $T_g$  наблюдалось при переходе от метакрилатной к метакриламидной цепи и связано с увеличением жесткости хребта молекулы за счет водородных связей, блокирующих основную цепь.

## Список литературы

- [1] T. Buffeteau, F.L. Labarthe, M. Pezolet, C. Sourisseau. *Macromolecules* **31**, 21, 7312 (1998).
- [2] M.S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **28**, 6124 (1995).
- [3] M.S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **29**, 44 (1996).
- [4] D. Broun, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **28**, 6116 (1995).
- [5] C.Y. Stacey, M.N. Ostrovsky, H.S. Zackritz. *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials. Fundamental and Applications / Ed. by Y.P. Runt, J.J. Fitzgerald. Am. Chem. Soc., Washington, DC (1998). 345 p.*
- [6] M. Sylla, D. Manaiba-Maximeca, A.M. Abbu, J. Delaunau. *Polymer* **21**, 3507 (2000).
- [7] H. Müller, J. Müller, O. Nuyhen, P. Stroehriegl. *Macromolec. Chem., Rapid Commun.* **13**, 289 (1992).
- [8] Z. Sokkat, P. Pretre, A. Knoelson. *J. Opt. Soc. Am.* **B15**, 1, 401 (1998).
- [9] W. Kim Mee, A. Rastegar, I.D. Olenic, P. De Witte, W. Kim Mahn, T. Rasing. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **352**, 407 (2000).
- [10] A. Dhinojwala, G.K. Wong, J.M. Torkelson. *J. Chem. Phys.* **100**, 8, 6046 (1994).
- [11] Г.К. Лебедева, И.М. Соколова, В.Н. Иванова, В.А. Лукошкин, Н.Л. Лорециян, В.В. Кудрявцев. *ФТТ* **43**, 4, 750 (2001).
- [12] B.K. Mandal, T. Takahashi, M. Maeda, S. Kurnar, A. Blumstein, T. Sukant. *Macromol. Chem.* **192**, 1019 (1991).
- [13] W. Davey, I.R. Gwilt. *J. Chem. Soc.* **3**, 1008 (1957).
- [14] *Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle. Blaric. Glasgow, London (1989). 196 p.*
- [15] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, В.А. Шевелев, В.П. Шибяев, Н.А. Платэ. *Высокомолекуляр. соединения* **A13**, 10, 674 (1971).

- [16] Т.И. Борисова, Л.Д. Будовская, В.Н. Иванова, Н.А. Никонорова, Е.Н. Ростовский, Е.Р. Чичагова, В.А. Шевелев. Высокомолекуляр. соединения **A22**, 12, 2672 (1980).
- [17] T.I. Borisova, N.A. Nikonorova. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2147 (1998).
- [18] Е.Р. Гасилова, В.А. Шевелев, В.Н. Иванова, М.И. Биценко. Высокомолекуляр. соединения **A37**, 12, 2013 (1995).
- [19] Ю.Я. Готлиб, И.А. Торчинский, В.А. Шевелев. Высокомолекуляр. соединения **A39**, 12, 2005 (1997).
- [20] N. Nikonorova, T. Borisova, V. Shibaev, E. Barmatov, G. Georgoussis, P. Pissis. *Macromol. Chem. Phys.* **8**, 204 (2001).
- [21] N. Nikonorova, T. Borisova, A. Stakhanov, V. Shibaev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **331**, 59 (1999).
- [22] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, Н.А. Никонорова, В.П. Шибачев. Высокомолекуляр. соединения **A24**, 8, 1669 (1982).