

УДК 691.175

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 67.09.45

Научная специальность ВАК: 2.1.05. Строительные материалы и изделия

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Матвеев Ю.И.¹, Аскадский А.А.^{2,3}, Мацевич Т.А.³

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской Академии наук

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук

³ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

АННОТАЦИЯ

Рассмотрено влияние надмолекулярных структур на оптические характеристики полимеров. Исследования фторсодержащих акриловых полимеров с фторсодержащими электрооптическими хромофорами в боковой цепи показали, что они должны иметь фибриллярную надмолекулярную структуру. Сохранение фибриллярной структуры определяет технические условия (температурный диапазон) эксплуатации высокоскоростных интегрально-оптических модуляторов и переключателей. Рассмотренные в работе полимеры разделили на три типа по величинам степени поляризации kp : полимеры, у которых $kp1 = 1.39$; полимеры, у которых $kp2 = 1.17$; полимеры, у которых $kp3 = 1.003$. Для расчета нелинейных оптических характеристик использовали уравнение Джемсена. Показана возможность расчета поляризуемости полимера x по экспериментальным значениям диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{эксп}}$. Развиваемый подход может быть использован в медицине и биологии при анализе работы нейронов (белка тубулина) и выявления причин возрастных изменений памяти человека. Последнее обусловлено пластификацией тубулина и нарушением его фибриллярной структуры во времени при температуре мозга.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, надмолекулярные структуры, нейрон, тубулин, хромофоры.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Матвеев Ю.И. Влияние надмолекулярных структур полимеров на их электрооптические свойства / Матвеев Ю.И., Аскадский А.А., Мацевич Т.А. // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, № 1. – С. 14-22

Type of article - scientific article

OECD 2.05 Materials engineering

QH MATERIALS SCIENCE, COMPOSITES

INFLUENCE OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF POLYMERS ON THEIR ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES

Matveev T.I.¹, Askadskii A.A.^{2,3}, Matseevich T.A.³

¹ Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

³ National Research University Moscow State University of Civil Engineering

ABSTRACT

The influence of supramolecular structures on the optical characteristics of polymers is considered. Studies of fluorine-containing acrylic polymers with fluorine-containing electro-optical chromophores in the side chain have shown that they should have a fibrillar supramolecular structure. The preservation of the fibrillar structure determines the technical conditions (temperature range) for the operation of high-speed integrated optical modulators and switches. The polymers considered in the work were divided into three types according to the degree of polarization kp : polymers for which $kp1 = 1.39$; polymers with $kp2 = <1.17>$; polymers with $kp3 = 1.003$. To calculate nonlinear optical characteristics, the Jepsen equation was used. The possibility of calculating the polarizability of a polymer x from experimental values of the dielectric constant ϵ_{exp} is shown. The approach being developed can be used in medicine and biology to analyze the functioning of neurons (tubulin protein) and identify the causes of age-related changes in human memory. The latter is due to plasticization of tubulin and disruption of its fibrillar structure over time at brain temperature.

KEY WORDS: dielectric constant, polarizability, supramolecular structures, neuron, tubulin, chromophores.

FOR CITATION: Matveev T.I. Influence of supramolecular structures of polymers on their electro-optical properties / Matveev T.I., Askadskii A.A., Matseevich T.A. // Technique and technology of silicates. – 2023. Vol. --, No-. – Pp. 14 – 22.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время благодаря развитию технологий интегральной оптики удалось добиться существенного прогресса в технических параметрах (эффективность, миниатюризация, быстродействие и т.д.) оптоэлектронных элементов и систем для оптической связи, радиофотоники, систем обработки и передачи данных [1-4]. При этом сверхвысокочастотные (СВЧ) электрооптические (ЭО) модуляторы составляют основу множества элементов радиофотоники. Работа модулятора основана на согласованном взаимодействии СВЧ и оптических волн в оптоэлектронном устройстве типа электродная структура – оптический волновод, в котором амплитуда или фаза оптической волны изменяется под действием прикладываемого электрического напряжения.

При разработке высокоскоростных интегрально-оптических модуляторов и переключателей, работающих в телекоммуникационном диапазоне длин волн 1530-1565 нм, ЭО полимерные материалы находят широкое применение. Для создания таких материалов используются хромофоры (молекулы, которые поглощают определенную, характерную для их атомных групп, часть электромагнитного излучения), способные изменять показатель преломления под действием приложенного электрического поля. ЭО полимер может быть изготовлен либо путем внедрения молекул хромофора в пассивную матрицу (система guest-host) [5-7], либо путем их ковалентного встраивания в боковые цепи полимерных макромолекул (система side-chain) [8-10]. При этом, как будет показано ниже, ЭО полимер должен обладать определенной надмолекулярной структурой, которая влияет на режим эксплуатации (температурный диапазон) таких модуляторов.

Проблема влияния надмолекулярная структур полимерных материалов, на их проводимость носит более фундаментальный характер и не ограничивается только их применением в различных технических устройствах. Работа нервной системы человека, её проводимость в различных условиях тоже определяется надмолекулярной структурой нейрона (основного структурного и функционального элемента нервной системы). Он включает в себя нейрофибриллы, образованные белками тубулина. Поэтому полученные ниже результаты могут быть использованы при анализе работы нервной системы в процессе старения человека в рамках современных подходов к изучению физиологических механизмов памяти [11, 12].

Цель или задачи исследования:

Цель работы заключается в анализе влияния типа надмолекулярных структур полимеров на степень поляризации. С этой целью исследовали фторсодержащие акриловые полимеры с фторсодержащими электрооптическими хромофорами в боковой цепи. Задачей исследования также является расчет поляризуемости полимера с использованием данных по диэлектрической проницаемости. Окончательной целью и задачей работы является предсказание типа надмолекулярной структуры полимера, что позволяет оценить эксплуатационные параметры интегрально-оптических модуляторов.

INTRODUCTION

Currently, thanks to the development of integrated optics technologies, significant progress has been made in the technical parameters (efficiency, miniaturization, speed, etc.) of optoelectronic elements and systems for optical communications, radio photonics, data processing and transmission systems [1-4]. At the same time, ultrahigh-frequency (microwave) electro-optical (EO) modulators form the basis of many elements of radiophotonics. The operation of the modulator is based on the coordinated interaction of microwave and optical waves in an optoelectronic device such as an electrode structure – an optical waveguide, in which the amplitude or phase of the optical wave changes under the influence of an applied electrical voltage.

In the development of high-speed integrated optical modulators and switches operating in the telecommunications wavelength range 1530-1565 nm, EO polymer materials are widely used. To create such materials, chromophores are used (molecules that absorb a certain part of electromagnetic radiation characteristic of their atomic groups), capable of changing the refractive index under the influence of an applied electric field. An EO polymer can be manufactured either by introducing chromophore molecules into a passive matrix (guest-host system) [5-7], or by covalently incorporating them into the side chains of polymer macromolecules (side-chain system) [8-10]. In this case, as will be shown below, the EO polymer must have a certain supramolecular structure, which affects the operating mode (temperature range) of such modulators.

The problem of the influence of the supramolecular structures of polymer materials on their conductivity is of a more fundamental nature and is not limited only to their use in various technical devices. The work of the human nervous system, its conductivity in various conditions is also determined by the supramolecular structure of the neuron (the main structural and functional element of the nervous system). It includes neurofibrils formed by tubulin proteins. Therefore, the results obtained below can be used to analyze the functioning of the nervous system during human aging within the framework modern approaches to the study of physiological mechanisms of memory [11, 12].

The purpose or objectives of the study:

The purpose of the work is to analyze the influence of the type of supramolecular structures of polymers on the degree of polarization. For this purpose, fluorine-containing acrylic polymers with fluorine-containing electro-optical chromophores in the side chain were studied. The objective of the study is also to calculate the polarizability of the polymer using data on the dielectric constant. The final goal and task of the work is to predict the type of supramolecular structure of the polymer, which makes it possible to evaluate the operating parameters of integrated optical modulators.

Эксперименты и обсуждение результатов

Оценка влияния надмолекулярных структур на диэлектрическую проницаемость ряда полимеров по экспериментальным данным и обсуждение результатов

Ранее в работе [13] был предложен подход, позволяющий учесть влияние таких факторов, как пластификации остатками продуктов синтеза и растворителя, нелинейной поляризация на диэлектрические свойства полимеров. В рамках [13] рассмотрим влияние еще одного фактора – надмолекулярных структур (НМС) на нелинейные оптические характеристики полимеров.

Так как известен класс полимеров, обладающих нелинейными оптическими характеристиками (табл. 4 в работе [13]), при их расчете воспользуемся уравнением Джемсена [14]:

$$(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = x - (15x^3/16). \quad (1)$$

Тогда задача определения поляризуемости полимера x по экспериментальным значениям диэлектрической проницаемости ε_{exp} сведется к решению кубического уравнения:

$$x^3 - 1.0667x + 1.0667(\varepsilon_{\text{exp}} - 1)/(\varepsilon_{\text{exp}} + 2) = 0 \quad (2)$$

Физический смысл решения уравнения (2) имеет корень

$$x_J = 1.1926 \cos(60^\circ + \varphi/3), \text{ где } \cos \varphi = 2.516((\varepsilon_{\text{exp}} - 1)/(\varepsilon_{\text{exp}} + 2)) \quad (3)$$

В табл.1 приводятся результаты расчета x_J и степени поляризации k_p , которая будем оценивать как $k_p = x_J / x_{\text{exp}}$, где x_{exp} – поляризуемость полимера в линейном приближении уравнения (2) при ε_{exp} .

Рассмотренные в табл.1 полимеры по k_p можно разделить на три типа:

- полимеры, у которых $k_{p1} = 1.39$;
- полимеры, у которых $\langle k_{p2} \rangle = 1.17$;
- и полимеры, у которых $k_{p3} = 1.003$.

Любопытно отметить, что $k_{p1} - \langle k_{p2} \rangle = 0.22$, что по порядку величины близко к отношению радиусов фибриллярных структур R_2 к радиусам глобулярных структур R_3 . Согласно [15, 16], $R_2/R_3 \sim 0.25$, что позволяет идентифицировать НМС, т.е. полимеры с k_{p1} обладают глобулярной структурой, с k_{p2} - фибриллярной структурой, а с k_{p3} – ламелярной структурой.

ТАБЛИЦА 1. ВЛИЯНИЕ НМС НА СТЕПЕНЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ k_p ПОЛИМЕРА.

Table 1. Effect of SMS on the degree of polarization k_p of the polymer.

Полимер Polymer	ε_{exp}	x_{exp}	x_J	k_p
Поли(4-метил-1-пентан) Poly(4-methyl-1-pentene)	2.13	0.289	0.29	1.003
Поли(винилциклогексан) Poly(Vinyl cyclohexane)	2.25	0.294	0.345	1.17
Поли(β-винилнафталин) Poly(β-vinyl naphthalene)	2.51	0.335	0.388	1.16
Поли[1,1-циклогексан-бис-(4-фенил) карбонат] Poly[1,1-cyclohexane-bis-(4-phenyl) carbonate]	2.60	0.348	0.414	1.19
Поли[1,1-этан-бис-(4-фенил) карбонат] Poly[1,1-ethane-bis-(4-phenyl) carbonate]	2.90	0.393	0.545	1.39
Поли(3,4-дихлорстирол) Poly(3,4-dichlorostiroil)	2.94	0.393	0.545	1.39

Experiments and discussion

Assessment of the influence of supramolecular structures on the dielectric constant of a series of polymers according to experimental data and discussion of the results

Previously, in [13], an approach was proposed that allows taking into account the influence of factors such as plasticization by residues of synthesis products and solvents, and nonlinear polarization on the dielectric properties of polymers. Within the framework of [13], we will consider the influence of another factor –supramolecular structures (SMS) on the nonlinear optical characteristics of polymers.

Since the class of polymers with nonlinear optical characteristics is known (Table 4 in [13]), when calculating them we use the Jepsen equation [14]:

Then the problem of determining the polarizability of a polymer x from the experimental values of the dielectric constant ε_{exp} will be reduced to solving the cubic equation:

The physical meaning of the solution of equation (2) has a root

Table 1 shows the results of calculating x_J and the degree of polarization k_p , which we will evaluate as $k_p = x_J / x_{\text{exp}}$, where x_{exp} is the polarizability of the polymer in the linear approximation of equation (2) at ε_{exp} .

The polymers considered in Table 1 can be divided into three types according to k_p :

- polymers with $k_{p1} = 1.39$;
- polymers for which $\langle k_{p2} \rangle = 1.17$;
- and polymers with $k_{p3} = 1.003$.

It is interesting to note that $k_{p1} - \langle k_{p2} \rangle = 0.22$, which is close in order of magnitude to the ratio of the radii of fibrillar structures R_2 to the radii of globular structures R_3 . According to [15, 16], $R_2/R_3 \sim 0.25$, which makes it possible to identify the SMS, i.e. polymers with k_{p1} have a globular structure, with k_{p2} – a fibrillar structure, and with k_{p3} – a lamellar structure.

Последнее замечание относительно НМС можно подтвердить следующим образом. Разложим зависимость $k_p = f(R)$, где R – характерный размер НМС, в ряд по R . Ограничиваясь членом первого порядка малости по R , запишем:

$$k_p = (k_p)_l + A \cdot R, \quad (4)$$

где $(k_p)_l$ – поляризуемость полимера в линейном приближении, $(k_p)_l = 1$.

При $k_{p1} - \langle k_{p2} \rangle = 0.22$ и $R_2/R_3 \sim 0.25$ с помощью уравнения (4) получим следующее соотношение

$$0.88\alpha/(A_1R_3) = 4\alpha - 1, \quad (5)$$

где $\alpha = A_1/A_2$, коэффициенты A_1 и A_2 в уравнении (4) соответствуют полимерам с глобулярной R_3 и фибриллярной R_2 структурами соответственно.

Так как $A_1R_3 = k_{p1} - 1 = 0.39$, из уравнения (5) получим $\alpha = 0.573$ и уравнение для k_{p2} примет следующий вид:

$$k_{p2} = 1 + 0.573 A_1 \cdot R_2 \quad (6)$$

Для оценки A_1 воспользуемся данными по коллагену, который имеет фибриллярную структуру (ФС) в виде тройной спирали. При температуре выше температуры денатурации коллаген перейдет в желатин [17], который будет иметь глобулярную структуру с $R_3 = 5.54 \text{ \AA}$. Тогда из условия $k_{p1} = 1 + 0.573 A_1R_3$ при $k_{p1} = 1.39$ найдем $A_1 = 0.162 \text{ \AA}^{-1}$ и $k_{p2} = 1 + 0.093 R_2$. При $R_2 = 2.77 \text{ \AA}$ фибриллы коллагена будут иметь $k_{p2} = 1.258$, т.е. на 7.5% будет больше $\langle k_{p2} \rangle$. При переходе от коллагена к желатину существенно меняется содержание пролина.

Вычисления x_J в случае $\epsilon_{\text{exp}} \geq 3$ дают $x_J = \text{const} = 0.596$, а $\langle k_p \rangle \sim 1.323$ (табл.2), т.е. в пределах точности выполненных оценок в полимере будет формироваться глобулярная структура.

ТАБЛИЦА 2 ВЛИЯНИЕ ϵ_{exp} НА x_J ПОЛИМЕРА (ЗНАЧЕНИЯ ϵ_{exp} ВЗЯТЫ ИЗ [18]).

Table 2 Effect of ϵ_{exp} on x_J of the polymer (ϵ_{exp} values taken from [18])

Полимер Polymer	ϵ_{exp}	x_{exp}	x_J	k_p
Поли(эфир эфир кетон) Poly(ether ether ketone)	3.20	0.423	0.596	1.408
Поли[4,4'-дифеноксиди(4-фе-нилен)сульфон] Poly[4,4'-diphenyloxide(4-fe-nylene)sulfone]	3.44	0.45	0.596	1.329
Поли[4,4'-сульфондифенокси-ди(4-фенилен)сульфон] Poly[4,4'-sulfondiphenoxy-di(4-phenylene)sulfone]	3.80	0.483	0.596	1.23

Возникает вопрос, какую НМС должен иметь полимер, чтобы обладать, например, повышенной оптической прозрачностью в ближней ИК-области спектра и быть перспективным для создания электрооптических модуляторов. Исследования поляризуемости и показателя преломления n фторсодержащих акриловых полимеров с фторсодержащими электрооптическими хромофорами в боковой цепи [19] показали, что его показатель преломления $n \sim 1.582$ ($\epsilon \sim 2.503$), т.е. полимер можно отнести к категории материалов с ФС, а температура стеклования $T_g = 45.6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Так как диэлектрические проницаемости полимеров с ФС ограничены диапазоном $2.13 < \epsilon < 2.9$ (табл.1), возникает проблема более четкого установления границ

The last point regarding SMS can be confirmed as follows. Let us expand the dependence $k_p = f(R)$, where R is the characteristic size of the SMS, into a series in R . Limiting ourselves to the term of the first order of smallness in R , we write:

where $(k_p)_l$ is the polarizability of the polymer in a linear approximation, $(k_p)_l = 1$.

With $k_{p1} - \langle k_{p2} \rangle = 0.22$ and $R_2/R_3 \sim 0.25$, using equation (4) we obtain the following relation

where $\alpha = A_1/A_2$; coefficients A_1 and A_2 in equation (4) correspond to polymers with globular R_3 and fibrillar R_2 structures, respectively.

Since $A_1R_3 = k_{p1} - 1 = 0.39$, from equation (5) we obtain $\alpha = 0.573$ and the equation for k_{p2} takes the following form:

To evaluate A_1 , we will use data on collagen, which has a fibrillar structure (FS) in the form of a triple helix. At temperatures above the denaturation temperature, collagen will transform into gelatin [17], which will have a globular structure with $R_3 = 5.54 \text{ \AA}$. Then from the condition $k_{p1} = 1 + 0.573 A_1R_3$ at $k_{p1} = 1.39$ we find $A_1 = 0.162 \text{ \AA}^{-1}$ and $k_{p2} = 1 + 0.093 R_2$. At $R_2 = 2.77 \text{ \AA}$, collagen fibrils will have $k_{p2} = 1.258$, i.e., $\langle k_{p2} \rangle$ will be 7.5% greater. When moving from collagen to gelatin, the proline content changes significantly.

Calculations of x_J in the case of $\epsilon_{\text{exp}} \geq 3$ give $x_J = \text{const} = 0.596$, and $\langle k_p \rangle \sim 1.323$ (Table 2), i.e. within the accuracy of the estimates, a globular structure will form in the polymer.

The question arises what type of SMS a polymer must have in order to have, for example, increased optical transparency in the near-IR region of the spectrum and be promising for the creation of electro-optical modulators. Studies of the polarizability and refractive index n of fluorine-containing acrylic polymers with fluorine-containing electro-optical chromophores in the side chain [19] showed that its refractive index $n \sim 1.582$ ($\epsilon \sim 2.503$), i.e. the polymer can be classified as a FS material, and the glass transition temperature is $T_g = 45.6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Since the dielectric constants of polymers with FS are limited to the range $2.13 < \epsilon < 2.9$ (Table 1), the problem arises of more clearly establishing the boundaries of

изменения ϵ полимеров с ФС, которые обеспечивают необходимые оптические свойства. Эту задачу в первом приближении можно решить, воспользовавшись промежуточными значениями диэлектрических проницаемостей, рассмотренных в табл.1. В табл.3 приведены значения k_p , соответствующие промежуточным значениям ϵ_{exp} по данным работы [18].

changes in ϵ of polymers with FS, which provide the necessary optical properties. This problem can be solved to a first approximation by using the intermediate values of the dielectric constants discussed in Table 1. Table 3 shows the values of k_p corresponding to intermediate values of ϵ_{exp} according to the data of [18].

ТАБЛИЦА 3 ВЛИЯНИЕ ϵ_{exp} НА ГРАНИЦЫ ФОРМИРОВАНИЯ ФС.
Table 3 Influence of ϵ_{exp} on the boundaries of FS formation.

Полимер Polymer	ϵ_{exp}	χ_{exp}	χ_J	k_p
Поли(эфир эфир кетон) Poly(ether ether ketone)	3.20	0.423	0.596	1.408
Поли[4,4'-дифеноксиди(4-фе-нилен)сульфон] Poly[4,4'-diphenyloxide(4-phenylene)sulfone]	3.44	0.45	0.596	1.329
Поли[4,4'-сульфондифеноксиди(4-фенилен)сульфон] Poly[4,4'-sulfondiphenoxy-di(4-phenylene)sulfone]	3.80	0.483	0.596	1.23

Как видно из табл.1 и 3, области фибриллярных и глобулярных структур разделяет переходная область при изменении ϵ_{exp} от 2.69 до 2.9. Если в качестве нижней границы формирования области ФС взять значение k_p , соответствующее $\epsilon_{exp} = 2.23$, а в качестве верхней границы взять значение k_p , соответствующее $\epsilon_{exp} = 2.6$, то $\langle k_p \rangle$ ФС будет ~ 1.17 , а диапазон изменения диэлектрических проницаемостей будет находиться в пределах $2.23 < \epsilon < 2.6$.

As can be seen from Tables 1 and 3, the regions of fibrillar and globular structures are separated by a transition region when ϵ_{exp} changes from 2.69 to 2.9. If we take the k_p value corresponding to $\epsilon_{exp} = 2.23$ as the lower limit of the formation of the FS region, and take the k_p value corresponding to $\epsilon_{exp} = 2.6$ as the upper limit, then $\langle k_p \rangle$ FS will be ~ 1.17 , and the range of changes in dielectric constants will be within $2.23 < \epsilon < 2.6$.

Оценка структуры нанопор

Assessment of nanopore structure

Электрооптический полимер, предложенный в работе [19], был изготовлен путем внедрения молекул хромофора (молекул, которые поглощают определенную, характерную для их атомных групп часть электромагнитного излучения со специфичным для него набором частот) через ковалентное встраивание в боковые цепи полимерных макромолекул. Рассматривая его как нанопористую структуру, оценим строение нанопор на основании подходов, развитых в работе [13].

The electro-optical polymer proposed in [19] was manufactured by introducing chromophore molecules (molecules that absorb a certain part of electromagnetic radiation characteristic of their atomic groups with a specific set of frequencies) through covalent incorporation into the side chains of polymer macromolecules. Considering it as a nanoporous structure, we will evaluate the structure of nanopores based on the approaches developed in [13].

Полагая нанопористую структуру полимера как мелкодисперсную смесь двух веществ: полимера с диэлектрической проницаемостью ϵ_p и нанопор с диэлектрической проницаемостью ϵ_{np} , диэлектрическую проницаемость смеси ϵ_m , все частицы которой изотропны, определим в случае малой объемной доли пор ζ из выражения

Assuming the nanoporous structure of a polymer as a finely dispersed mixture of two substances: a polymer with dielectric constant ϵ_p and nanopores with dielectric constant ϵ_{np} , the dielectric constant ϵ_m of the mixture, all particles of which are isotropic, will be determined in the case of a small volume fraction of pores ζ from the expression

$$\epsilon_m = \epsilon_p + \zeta \frac{3(\epsilon_{np} - \epsilon_p)\epsilon_p}{\epsilon_{np} + 2\epsilon_p} \quad (7)$$

По данным работы [17] $\epsilon_p = 2.504$, $\epsilon_m = 2.378$ и $\zeta = 0.286$ (эта величина соответствует степени фторирования молекулы полимера [19]). В этом случае $\epsilon_{np} = 1.745$.

According to work [17], $\epsilon_p = 2.504$, $\epsilon_m = 2.378$ and $\zeta = 0.286$ (which corresponds to the degree of fluorination of the polymer molecule [19]). In this case $\epsilon_{np} = 1.745$.

Так как нанопоры имеют сложное строение (включают элементы полимерной цепи – хромофоры ϵ_h и газ с ϵ_g), путем предложенного выше подхода (формула (7)) оценим структуру нанопор. Пусть

Since nanopores have a complex structure (they include elements of the polymer chain – chromophores ϵ_h and gas with ϵ_g), we will evaluate the structure of nanopores using the approach proposed above (formula (7)). Let

$$\epsilon_{np} = \epsilon_h + \zeta \frac{3(\epsilon_g - \epsilon_h)\epsilon_h}{\epsilon_g + 2\epsilon_h} \quad (8)$$

И если область формирования ФС имеет диэлектрические проницаемости $2.23 < \varepsilon < 2.6$, то ε_h будет меняться в границах $2 < \varepsilon_h < 2.23$, т.е. соответствовать области формирования ламеллярных структур. Тогда при $\varepsilon_g = 1$ доля газа в нанопорах будет $\zeta \sim 0.213$. Остальная часть $\Delta\zeta \sim 0.073$ будет состоять из твердых компонентов, образующих ламеллярную структуру на стенках пор. Реально эти величины (ε_h и объем ламеллярной структуры) можно рассчитать исходя из химического строения хромофора.

Уменьшение показателя преломления полимера Δn на 0.04 в процессе фотоосветления является достаточным для формирования канальных оптических волноводов с числовой апертурой ЧА = 0.35 (соответствует синусу максимального угла между осью и лучом, для которого выполняются условия полного внутреннего отражения при распространении оптического излучения по волокну). Поэтому речь идет о подборе химического строения хромофора и соотношения между полимером и сополимером, т.е. к разработке оценки (расчетной формулы) ε_g и ζ , а также оценки влияния НМС.

Степень фторирования ζ можно увеличить, например, за счет применения при сополимеризации вместо 2,2,2-трифторэтилакрилата (исходного полимера), мономера 2,2,2-трифторэтил-1-фторакрилата $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ [19]. Полагая, что при этом произойдет только изменение степени фторирования ζ , оценим изменение ε_m . Пусть ζ станет равным $\zeta = 0.32$. Тогда $\varepsilon_{np} = 2.504 - 0.844 \zeta = 2.234$. Соответственно n станет равным $n = 1.495$, т.е. изменение показателя преломления составит $\Delta n = 0.09$. Дальнейшие уточнения диэлектрической проницаемости повторяющегося звена полимера позволит скорректировать эту цифру.

НМС и проблема проводимости нервной системы. Изменение памяти при старении

Известно, что в период с 40 до 90 лет число нервных клеток в коре головного мозга снижается на 10%. Кроме того, в процессе старения уменьшается число нервных связей, снижается выработка медиаторов (короткоживущих веществ локального действия, передающих сигнал соседним клеткам), отмечаются сосудистые нарушения, в результате чего развивается ослабление памяти (снижаются быстрота реакции на внешние стимулы, способность длительное время концентрировать внимание, мышление становится несколько замедленным).

На основании рассмотренного выше подхода и данных работы [20] можно оценить влияние сосудистых нарушений на НМС нейрона и, как следствие этого, ослабление памяти человека.

Нейроны – это основные структурные и функциональные элементы нервной системы, которые способны генерировать и передавать электрические импульсы. Цитоскелет нейрона состоит из фибрилл разного диаметра (микротрубочек), образованных белками тубулина (из α - и β -тубулина). Поэтому предложенные выше подходы могут быть использованы при анализе работы нервной системы в процессе старения человека.

Так как микротрубочки являются динамическими структурами, сосудистые нарушения могут привести к изменению воздействия окружающей среды на нейрофибриллы, например, путем пластификации [13]. В результате

And if the region of FS formation has a dielectric constant of $2.23 < \varepsilon < 2.6$, then ε_h will vary within the limits $2 < \varepsilon_h < 2.23$, i.e. correspond to the area of formation of lamellar structures. Then, at $\varepsilon_g = 1$, the fraction of gas in nanopores will be $\zeta \sim 0.213$. The rest of $\Delta\zeta \sim 0.073$ will consist of solid components forming a lamellar structure on the pore walls. In reality, these values (ε_h and the volume of the lamellar structure) can be calculated based on the chemical structure of the chromophore.

A decrease in the refractive index of the polymer Δn by 0.04 during the photobleaching process is sufficient for the formation of channel optical waveguides with a numerical aperture $\text{NA} = 0.35$ (corresponds to the sine of the maximum angle between the axis and the beam, for which the conditions for total internal reflection are met when optical radiation propagates along the fiber). Therefore, we are talking about selecting the chemical structure of the chromophore and the relationship between the polymer and copolymer, i.e., developing an assessment (calculation formula) of ε_g and ζ , as well as an assessment of the influence of SMS.

The degree of fluorination ζ can be increased, for example, by using, during copolymerization, instead of 2,2,2-trifluoroethyl acrylate (the original polymer), the monomer 2,2,2-trifluoroethyl-1-fluoroacrylate $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ [19]. Assuming that in this case only a change in the degree of fluorination ζ will occur, let us estimate the change in ε_m . Let it become equal to $\zeta = 0.32$. Then $\varepsilon_{np} = 2.504 - 0.844 \zeta = 2.234$. Accordingly, n will become equal to $n = 1.495$, i.e. the change in the refractive index will be $\Delta n = 0.09$. Further refinement of the dielectric constant of the polymer repeating unit will make it possible to correct this number.

SMS and the problem of nervous system conduction. Changes in memory with aging

It is known that in the period from 40 to 90 years, the number of nerve cells in the cerebral cortex decreases by 10%. In addition, during the aging process, the number of nerve connections decreases, the production of mediators (short-lived substances of local action that transmit a signal to neighboring cells) decreases, vascular disorders are noted, as a result of which memory weakening develops (the speed of reaction to external stimuli decreases, the ability to long-term time to concentrate, thinking becomes somewhat slower).

Based on the approach discussed above and the data from [20], it is possible to assess the impact of vascular disorders on the SMS of a neuron and, as a consequence, the weakening of human memory.

Neurons are the main structural and functional elements of the nervous system that are capable of generating and transmitting electrical impulses. The cytoskeleton of a neuron consists of fibrils of different diameters (microtubules) formed by tubulin proteins (from α - and β -tubulin). Therefore, the approaches proposed above can be used in analyzing the functioning of the nervous system during human aging.

Since microtubules are dynamic structures, vascular disturbances can lead to changes in the effect of the environment on neurofibrils, for example, through plasticization [13]. As a result, the transition temperature will

произойдет понижение температуры перехода до температуры тела человека, что вызовет изменение надмолекулярной структуры тубулина – он перейдет из фибриллярного состояния в глобулярное, поменяется его диэлектрическая проницаемость и соответственно проводимость. Последнее приведет к отключению нейрона.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при разработке новых электрооптических полимеров они должны удовлетворять следующим требованиям:

1. их химическое строение должно быть таково, чтобы они обладали фибриллярными НМС;
2. для этого они должны быть обязательно сополимерами;
3. строение сополимера должно быть таково, чтобы он обеспечивал требуемый температурный и оптический диапазон соответствующего устройства. В этом плане коллаген можно рассматривать как предельный случай воздействия на НМС степени сополимеризации, а полученные в работе [13] результаты как промежуточный вариант. Речь идет об уточнении диэлектрической проницаемости такого полимера (ее нижней границы).

Выполненные выше оценки, экспериментальное уточнение роли НМС могут быть использованы при исследовании функций таких гидрогелей как нервная система [21].

В настоящее время с помощью компьютерных программ, можно предварительно оценить ϵ_{calc} полимеров, предлагаемых в качестве нелинейных оптических элементов, см., например, [22]. К таковым можно отнести некоторые фторированные полиэферы, фторированные полиоли-фины, у которых ϵ_{calc} меняется от 2.14 до 2.75.

Литература:

1. Гуляев Ю.В., Бугаев А.С., Быстров Р.П., Никитов С.А., Черепенин В.А. Микро- и наноэлектроника в системах радиолокации, Монография. Москва: Издательство «Радиотехника» – 2014 – 479 с. ISBN 978-5-88070-377-7.
2. Зайцев Д.Ф. Нанопотоника и ее применение. Москва: Фирма «АКТЕОН» – 2012 – 445 с. ISBN 978-5-9905835-2-8.
3. Зайцев Д.Ф. Фотонокристаллические устройства аналоговой нанопотоники // Антенны. – 2008, – Вып. 6. – С. 81-88.
4. Быстров Р. П., Соколов С. А., Черепенин В. А. Системы и устройства на основе радиопотоники применительно к радиолокации // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал] – 2017, – №6.
5. Zheng C.T., Zhang L.J., Qv L.C., Liang L., Ma C.S., Zhang D.M., Cui Z.C, Nanosecond polymer Mach-Zehnder interferometer electro-optic modulator using optimized micro-strip line electrode // Opt. Quant. Electron – 2013, – 45(3). – P. 279. DOI:10.1007/s11082-012-9629-1.
6. Nazmieva G.N., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Mukhtarov A.Sh., Smirnov N.N., Yakimansky A.V., Balakina M.Yu., Sinyashin O.G. Testing of the ways for synthesis of new nonlinear optical epoxy-based polymers with azochromophores in the side chain // European Polymer Journal – 2015, – Vol. 63 – P. 207-216.

decrease to human body temperature, which will cause a change in the supramolecular structure of tubulin – it will move from the fibrillar state to the globular state, its dielectric constant and, accordingly, conductivity will change. The latter will lead to the neuron turning off.

CONCLUSIONS

Thus, when developing new electro-optical polymers, they must satisfy the following requirements:

1. Their chemical structure must be such that they have fibrillar SMS;
2. For this they must be copolymers;
3. The structure of the copolymer must be such that it provides the required temperature and optical range of the corresponding device. In this regard, collagen can be considered as a limiting case of the effect of the degree of copolymerization on the SMS, and the results obtained in [13] as an intermediate option. We are talking about clarifying the dielectric constant of such a polymer (its lower limit).

The above estimates and experimental clarification of the role of the SMS can be used in studying the aging processes of the nervous system [21].

Currently, with the help of computer programs, it is possible to preliminary estimate the ϵ_{calc} of polymers proposed as nonlinear optical elements; see, for example, [22]. These include some fluorinated polyesters and fluorinated polyolefins, for which ϵ_{calc} varies from 2.14 to 2.75.

References:

1. Gulyaev Yu.V., Bugaev A.S., Bystrov R.P., Nikitov S.A., Cherepenin V.A. Micro- and nanoelectronics in radar systems. Moscow: Izdatelstvo "Rdiotekhnika" – 2014 – 479 pp. ISBN 978-5-88070-377-7. (in Russian)
2. Zaitsev D.F. Nanophotonics and its application. Moscow: Firma «AKTEON» – 2012 – 445 pp. ISBN 978-5-9905835-2-8. (in Russian)
3. Zaitsev D.F. Photonic crystal devices of analog nanophotonics // Antenny. – 2008, – Vol. 6. – Pp. 81-88. (in Russian)
4. Bystrov R. P., Sokolov S. A., Cherepenin V. A. Systems and devices based on radiophotonics in relation to radar // Zhurnal radioelektroniki – 2017, – №6. (in Russian)
5. Zheng C.T., Zhang L.J., Qv L.C., Liang L., Ma C.S., Zhang D.M., Cui Z.C, Nanosecond polymer Mach-Zehnder interferometer electro-optic modulator using optimized micro-strip line electrode // Opt. Quant. Electron – 2013, – 45(3). – P. 279. DOI:10.1007/s11082-012-9629-1.
6. Nazmieva G.N., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Mukhtarov A.Sh., Smirnov N.N., Yakimansky A.V., Balakina M.Yu., Sinyashin O.G. Testing of the ways for synthesis of new nonlinear optical epoxy-based polymers with azochromophores in the side chain // European Polymer Journal – 2015, – Vol. 63 – P. 207-216.
7. Sokolov V.I., Akhmanov A.S., Asharchuk I.M., Goryachuk I.O., Khaydukov K.V., Nazarov M.M. Formation of ka-nal optical waveguides in

7. Соколов В.И., Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Хайдуков К.В., Назаров М.М. Формирование канальных оптических волноводов в полиметилметакрилате с внедренным электрооптическим хромофором DR13 методом фото осветления // *Оптика и спектроскопия* – 2017, – 122, №3 – С. 128–134.
8. Michel S., Zyss J., Ledoux-Rak I., Nguyen C.T. High-performance electro-optic modulators realized with a commercial side-chain DR1-PMMA electro-optic copolymer // *Proceedings of SPIE, Organic Photonic Materials and Devices XII* – 2010, – Vol. 7599. DOI:10.1117/12.841339.
9. Соколов В.И., Ахманов А.С., Василенко Е.С., Горячук И.О. Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В., Синтез и исследование оптических свойств фторсодержащего хромофора дисперсный оранжевый DO1 // *Fluorine Notes* – 2018, – Vol. 5, №120. – С. 1-2.
10. Соколов В.И., Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Заварзин И.В., Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В. Лазерное формирование световодов в электрооптических полимерах с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи // *Fluorine Notes* – 2018, – Vol. 6, №121. – С. 5-6.
11. Батуев А.С. Физиология высшей нервной деятельности и сенсорных систем. 3-е изд. СПб: Питер. – 2010, – С. 317.
12. Зефилов Т.Л., Зиятдинова Н.И., Купцова А.М. Физиологические основы памяти. Развитие памяти у детей и подростков. Учебно-методическое пособие. Казань 2015
13. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Мацевич Т.А. Влияние структуры полимерных нанокмозитов на их показатель преломления и диэлектрическую проницаемость // *Высокомолекулярные соединения* – 2018, – Т. 60А, №6. – С. 461-469. DOI:10.1134/S2308112019010012.
14. Jepsen D.W. Calculation of the Dielectric Constant of a Fluid by Cluster Expansion Methods // *J. Chem. Phys.* – 1966. Vol. 44, № 2. – Pp. 774-781. DOI:10.1063/1.1726758.
15. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. Расчетный способ оценки размеров элементов надмолекулярной структуры полимеров // *Высокомолекулярные соединения* – 1989, Т. 31А, №3 – С. 526-532.
16. Слонимский Г.Л., Коршак В.В., Виноградова С.В., Китайгородский А.И., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Белавцева Е.М. Физико-химические пути регулирования надмолекулярных структур и механических свойств аморфных полиарилатов на основе фенолфталеина и его производных // *Высокомолекулярные соединения* – 1967, Т. 9А, №2. – С. 402-408.
17. Финкельштейн А. В., Птицын О. Б. Физика белка. – Москва: КДУ – 2005, – С. 138–146. ISBN 5-98227-065-2.
18. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1, Атомный и молекулярный уровни. Москва: Научный мир – 1999. – 543 с.
19. Соколов В.И., Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В., Хайдуков К.В. Фторсодержащие акриловые полимеры с фторсодержащими электрооптическими хромофорами в боковой цепи // *Fluorine Notes* – 2020, №129. – 1-2.
- polymethylmethacrylate with embedded electro-optical chromophore DR13 by photo-clarification method // *Optika i spektroskopija* – 2017, – 122, №3 – Pp. 128–134.
8. Michel S., Zyss J., Ledoux-Rak I., Nguyen C.T. High-performance electro-optic modulators realized with a commercial side-chain DR1-PMMA electro-optic copolymer // *Proceedings of SPIE, Organic Photonic Materials and Devices XII* – 2010, – Vol. 7599. DOI:10.1117/12.841339.
9. Sokolov V.I., Akhmanov A.S., Vasilenko E.S., Goryachuk I.O. Molchanova S.I., Pogodina Yu.E., Polunin E.V., Synthesis and investigation of optical properties of fluorinated chromophore dispersed orange DO1 // *Fluorine Notes* – 2018, – Vol. 5, №120. – Pp. 1-2.
10. Sokolov V.I., Akhmanov A.S., Asharchuk I.M., Goryachuk I.O., Zavarzin I.V., Pogodina Yu.E., Polunin E.V. Laser formation of optical fibers in electro-optical polymers with fluorinated chromophores in the side chain // *Fluorine Notes* – 2018, – Vol. 6, №121. – Pp. 5-6.
11. Batuev A.S. Physiology of higher nervous activity and sensory systems. 3rd ed. *SPb: Piter.* – 2010, – Pp. 317.
12. Zefirov T.L., Ziyatdinova N.I., Kuptsova A.M. Physiological foundations of memory. Memory development in children and adolescents. *Uchebno-metodicheskoe posobie. Kazan* 2015.
13. Askadskii A.A., Matsevich T.A., Matveev Y.I. Effect of the structure of polymer nanocomposites on their refractive indexes and dielectric constants // *Polymer Science, Series A* – 2018, – Vol. 60, No. 6. – Pp. 742-750. DOI: 10.1134/S0965545X19010012.
14. Jepsen D.W. Calculation of the Dielectric Constant of a Fluid by Cluster Expansion Methods // *J. Chem. Phys.* – 1966. Vol. 44, № 2 – Pp. 774-781. DOI:10.1063/1.1726758.
15. Matveev Y.I., Askadskii A.A. Valuation of the size of the elements of the supramolecular structure of polymers by calculation // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1989, Vol. 31, No. 3. – Pp. 574-582. DOI: 10.1016/0032-3950(89)90235-9
16. Slonimskii G.L., Korshak V.V., Vinogradova S.V., Kitaigorodskii A.I., Askadskii A.A., Salazkin S.N., Belavtseva Y.M. Physicochemical ways of regulating the supermolecular structures and mechanical behaviour of amorphous polyarylates based on phenolphthalein and its derivatives // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1967, Vol. 9, №2. – Pp. 453-461. DOI: 10.1016/0032-3950(67)90224-9
17. Finkelstein A.V., Ptitsyn O. B. Protein physics. – *Moscow: KDU* – 2005, – Pp. 138–146. ISBN 5-98227-065-2.
18. Askadskii A.A., Kondrashenko V.I. Computer Materials Science of Polymers. Vol. 1. Atomic Level. *Nauchnyi Mir, Moscow* – 1999. – 543 p.
19. Соколов В.И., Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Молчанова С.И., Погодина Ю.Е., Полуниин Е.В., Хайдуков К.В. Fluorinated acrylic polymers with fluorinated electro-optical chromophores in the side chain // *Fluorine Notes* – 2020, No. 129. – 1-2.
20. Matveev Yu.I., Averyanova E.V. Assessment of the growth rate of atherosclerotic plaques in the walls of blood vessels. // *Tehnologii zhivyyh sistem* – 2023, – Т. 20, №4 – Pp. 43-48
21. Davydov V.V., Komarov O.S. Biochemistry of nervous tissue, *Moskva: Izdatel'stvo «Belyj Veter»* – 2018, – 56 p. ISBN 978-5-88458-370-2.
22. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. Preparation of nanoporous structures of heat-resistant polymer dielectrics //

20. Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В. Оценка скорости роста атеросклеротических бляшек в стенках кровеносных сосудов. // Технологии живых систем – 2023, – Т. 20, №4 – С. 43-48
21. Давыдов В.В., Комаров О.С. Биохимия нервной ткани, Москва: Издательство «Белый Ветер» – 2018, – 56 с. ISBN 978-5-88458-370-2.
22. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. Получение нанопористых структур в термостойких полимерных диэлектриках для микроэлектроники // Высокомолекулярные соединения – 2003, Т. 45А, №10. – С. 1707-1717.

Polymer Science, Series A – 2003, Vol. 45, No. 10. – Pp. 1025-1034.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Матвеев Юрий Игнатьевич – старший научный сотрудник лаборатории «Физико-химической модификации биополимеров», кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской Академии наук» (ИБХФ РАН),

E-mail: yu.matveev@mail.ru (автор для связи)

Аскадский Андрей Александрович – главный научный сотрудник лаборатории «Полимерных материалов» №313, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН), *E-mail:* andrey@ineos.ac.ru

Мацевич Татьяна Анатольевна – профессор кафедры «Высшей математики», доктор физико-математических наук, доцент, Национальный Исследовательский «Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ),

E-mail: matseevichta@mgsu.ru

Вклад авторов: *Аскадский А.А.* - идея, научное руководство, научное редактирование статьи; *Матвеев Ю.И.* – разработка методик, обработка материала, написание статьи; *Мацевич Т.А.* обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Matveev Yuri Ignatievich – senior researcher at the laboratory of Physico-Chemical Modification of Biopolymers, candidate of physical-mathematical sciences, Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences (IBCP RAS),

E-mail: yu.matveev@mail.ru (author for contact)

Askadskii Andrey Aleksandrovich – chief researcher of the laboratory of polymer materials No. 313, doctor of chemical sciences, professor, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS),

E-mail: andrey@ineos.ac.ru

Matseevich Tatiana Anatol'evna – professor of the department of "Higher Mathematics", Doctor of Physics-Mathematical Sciences, Associate Professor, National Research University « Moscow State University of Civil Engineering» (MGSU), *E-mail:* matseevichta@mgsu.ru

Contribution of the author: *Askadskii A.A.*- idea, scientific leadership, scientific editing of the article; *Matveev Yu.I.*– development of methods, processing of material, writing an article; *Matseevich T.A.* – processing of material, writing an article.

The authors declare that there is no conflict of interest.