

УДК 541.64:539.2

## РЕЛАКСАЦИЯ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИ-1,10-ДЕКАМЕТИЛЕНАЦЕТАМИДИНЕ И ЕГО ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С ДИ(4-ГИДРОКСИБЕНЗАЛИДЕН)-АЛКАНОАМИ<sup>1</sup>

© 2002 г. С. Н. Кирпач\*, Т. И. Борисова\*, М. М. Дудкина\*,  
А. В. Теньковцев\*, Ф. Вöehme\*\*

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

\*\*Institut für Polymerforschung,  
Hohe st., 6, D-01069, Dresden, Germany

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.  
Принята в печать 09.01.2002 г.

Исследована диэлектрическая релаксация в поли-1,10-декаметиленациацетамидине и его комплексах с ди(4-гидроксифбензалиден)алканонами. Множественность процессов локальной релаксации дипольной поляризации приписана неоднородности пространственной молекулярной сетки и связанным с этим различием ориентационной подвижности амидиновых групп в узлах сетки. Изменение диэлектрических потерь в системе в зависимости от количества включенного хромофора указывает на преимущественное образование ионных комплексов хромофора с не вошедшими в сетку амидиновыми группами.

Материалы, обладающие нелинейно-оптическими свойствами, привлекают все возрастающее внимание исследователей [1]. Это связано в первую очередь с перспективами использования таких материалов в компьютерах нового поколения. Для создания активных нелинейно-оптических устройств используют, главным образом, неорганические материалы, такие как ниобат калия,  $\beta$ -борат бария [2] и т.п. Однако общепризнано, что более перспективным направлением является создание устройств с использованием органических и особенно полимерных активных нелинейно-оптических веществ. По сравнению с неорганическими, органические и полимерные материалы дают возможность широко варьировать химическую структуру соединений и тем самым влиять на их нелинейно-

оптические свойства. Кроме того, способность полимерных нелинейно-оптических активных сред к пленкообразованию значительно повышает технологичность процесса создания оптических устройств на их основе.

Среди широкого класса материалов с выраженным нелинейно-оптическим откликом важнейшее значение приобретают вещества, обладающие зависящим от интенсивности света большим изменением показателя преломления, т.е. способные к проявлению нелинейно-оптических эффектов третьего порядка. Как известно, приемлемыми для практического использования значениями восприимчивости обладают соединения, содержащие достаточно протяженную систему  $\pi$ -сопряжения [3]. Несмотря на значительные успехи в этом направлении, получение способных к пленкообразованию полимеров указанного типа или композиционных материалов типа "гость-хозяин", сопряжено со значительными трудностями: низкой растворимостью и сложностью синтеза полисопряженных

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32294).

E-mail diel@imc.macro.ru (Борисова Тамара Игнатьевна).

полимеров в первом случае и термодинамической несовместимостью систем полимер–низкомолекулярное вещество – во втором.

Ранее нами был предложен альтернативный путь к созданию полимерных систем, обладающих нелинейно-оптической активностью третьего порядка. Этот путь основан на получении ионных комплексов низкомолекулярных хромофоров и полимерных носителей [4], в частности комплексов, ди(4-гидроксиарилден)алканонов и поли-1,10-декаметиленацетамидина (ПА-10). Было показано, что образование хиноидных структур вследствие ионизации хромофоров высокоосновным ПА-10 приводит к достаточно термостабильным, устойчивым в течение длительного времени (более 1 года), пленкообразующим полимерным комплексам, способным к эффективной генерации третьей гармоники.

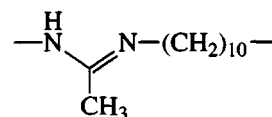
При изучении оптоэлектронных свойств полимерных систем, содержащих активные нелинейно-оптические фрагменты, установлена корреляция временных характеристик спада (или нарастания) интенсивности нелинейно-оптической активности и динамических характеристик макромолекул [5]. Корреляция наблюдается в области стеклообразного перехода. Это позволяет рассматривать сегментальную подвижность макроцепи как необходимое условие ориентации и рандомизации хромофорных групп, т.е. проявления оптоэлектронных явлений. С другой стороны, изучение молекулярного движения в хромофорсодержащих полимерах может быть полезным при установлении структурных и морфологических особенностей системы. Последнее приобретает особую значимость в случаях, когда активный нелинейно-оптический элемент вводят в полимер без образования между ними ковалентных связей. В этой ситуации интерес представляет отклонение от гомогенности распределения хромофора в объеме, которое может зависеть от количественного соотношения компонентов и взаимодействий, связывающих молекулы хромофора и матрицы. При этом полезная информация может быть получена при исследовании молекулярной динамики компонентов не только в области стеклования системы ( $\alpha$ -переход и сегментальная подвижность макроцепей), но и в стеклообразном состоянии, где наблюдается локальная подвижность тех или иных групп макромолекулы.

Цель настоящей работы – изучение молекулярной подвижности и релаксационных переходов в нелинейно-оптических комплексах ПА-10 и введенных хромофоров – 2,6-бис-(4-гидроксибензил)циклогексаноне (X-1) и 1,5-бис-(4-гидроксибензил)пентади-1,4-ен-3-оне (X-2). С точки зрения получения комплексов с нелинейными оптически-

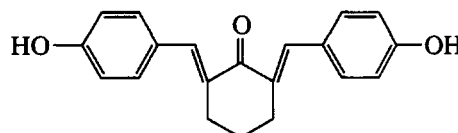
ми свойствами полиамидины обладают хорошими перспективами, что обусловлено высокой основностью амидиновых групп [6, 7]. При соответствующем выборе хромофора полимер способствует депротонизации молекул хромофора – в данном случае моно- и бис-(4-гидроксиарилден)алканонов. В результате между макроцепями матричного полимера и молекулами хромофора образуются устойчивые комплексы ионного типа, и материал приобретает нелинейную оптическую активность третьего порядка. Сильные специфические взаимодействия благоприятствуют гомогенности распределения хромофора в объеме композита. Поэтому на основе полиамидинов могут быть получены нелинейно-оптические системы с нетривиальной природой взаимодействий и обладающие удобной совокупностью физических характеристик [4].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

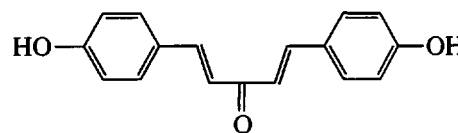
Объектами исследования служили композиции ПА-10 и бис-(4-гидроксиарилден)алканов с молярным содержанием хромофора 0, 12,5, 25, 50 и 100%. Структурные формулы и обозначения исследованных соединений приведены ниже.



ПА-10



X-1



X-2

Синтез, спектральные характеристики нелинейно-оптические свойства композиций описаны в работе [6].

Диэлектрические измерения (угол диэлектрических потерь  $\delta$  и электрическая емкость образцов) проводили при  $-170 \dots +120^\circ\text{C}$  в диапазоне частот  $10^{-3} \text{--} 10^5$  Гц. Использовали установки TR9701 и Broad Band Dielectric Converter “Novocontrol”.

Все измерения выполнялись в герметичных стеклянных ячейках в атмосфере сухого воздуха с применением двухэлектродной системы прижимных титановых электродов.

Образцы для диэлектрических измерений получали выпариванием растворов полимера и комплексов в этаноле непосредственно на поверхности электрода при комнатной температуре в виде пленок толщиной 30–40 мкм с последующей сушкой в вакууме при 40°C в течение 10 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ релаксационных явлений в комплексах целесообразно начать с соответствующих исследований диэлектрической релаксации в чистом ПА-10. Из рис. 1 видно, что в стеклообразном состоянии для чистого ПА-10 наблюдаются релаксационные переходы вблизи –40 и –120°C при 100 Гц (согласно калориметрическим измерениям температура стеклования ПА-10 составляет 4°C [6]). Переходы обозначены  $\beta'$  и  $\beta''$  в порядке понижения температуры. Плечо на низкотемпературной ветви пика  $\beta''$  указывает на сложную природу этого процесса: очевидно наложение по крайней мере еще двух релаксационных областей диэлектрических потерь. Времена релаксации обоих процессов соответствуют аррениусовой зависимости  $\tau = \tau_0 e^{U/RT}$  (рис. 2). При 23°C  $\tau = 10^{-4}$  с для  $\beta'$ - и  $10^{-6}$  с для  $\beta''$ -процессов. Энергия активации поляризации  $U$  равна соответственно 50 и 29 кДж/моль. Малые значения  $\tau$  и  $U$  указывают на некооперативный характер движения участков цепи, ответственного за происхождение  $\beta'$ - и  $\beta''$ -процессов.

Попытка определить кинетические элементы каждого из наблюдаемых релаксационных процессов может быть сделана, исходя из внутреннего вращения в цепи, конфигурационной изомерии и зависящей от последней морфологии полимера.

Повторяющееся звено макроцепи ПА-10 содержит полярный амидиновый фрагмент  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$ . С ориентационным движением именно этой группы следует связать все наблюдаемые для ПА-10 процессы локальной релаксации дипольной поляризации. Внутреннее вращение относительно простой полярной связи  $\text{N}-\text{C}$  в пределах амидиновой группы мало вероятно. Такое утверждение основано на аналогии с полиформамидами, в которых структура амидиновой группы отличается заместителем при атоме С (водород, а не метильная группа как в ПА-10). В полиацетамидине

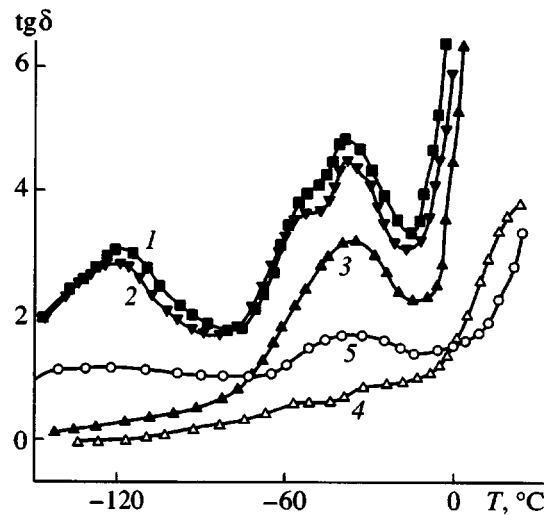


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ПА-10 (1) и комплексов ПА-10 с 25 (2), 50 (3), 100 мол. % X-1 (4) и с 25 мол. % X-2 (5).

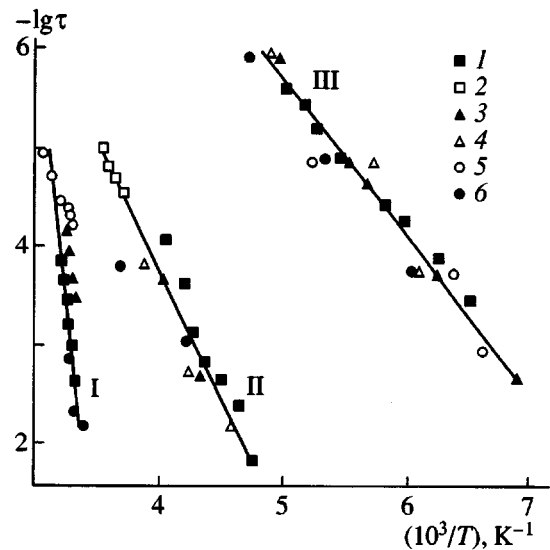
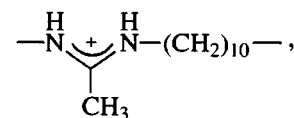


Рис. 2. Зависимости времени релаксации от обратной температуры для ПА-10 (1) и комплексов с 12.5 (2), 25 (3), 50 (4), 100 мол. % X-1 (5) и с 25 мол. % X-2 (6) в области  $\alpha$ - (I),  $\beta'$ - (II) и  $\beta''$ - (III) процессов дипольной релаксации.

экспериментально установлено существование частичной двоевязанности в катионе



а, следовательно, и ограничение внутреннего вращения [7, 8]. Наличие двух или трех областей локальной релаксации с существенно разными вре-

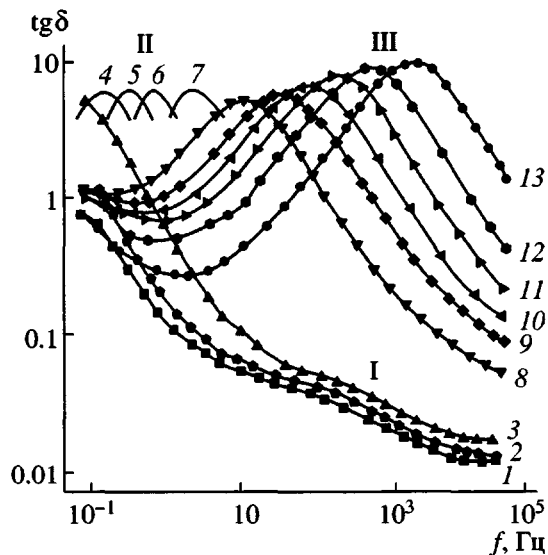


Рис. 3. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  для ПА-10:  $T = 6$  (1), 7 (2), 10 (3), 34 (4), 39 (5), 45 (6), 49 (7), 55 (8), 63 (9), 70 (10), 77 (11), 83 (12) и  $95^\circ\text{C}$  (13). I – область  $\alpha$ -перехода, II и III – области межслоевой макромолекулярной поляризации.

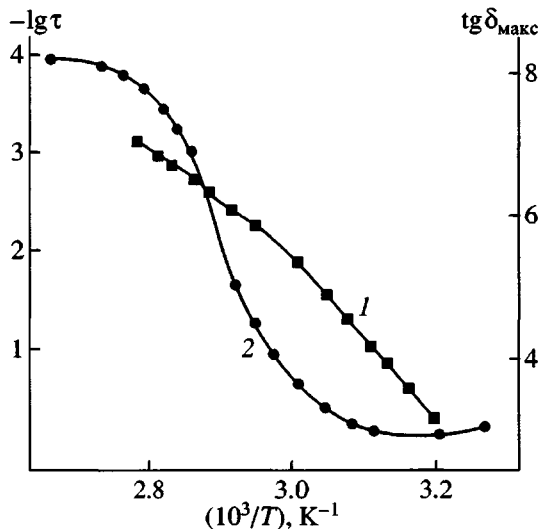


Рис. 4. Температурные зависимости времени релаксации (1) и  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  (2) макромолекулярной межслоевой поляризации.

менами можно объяснить проявлением различных видов подвижности амидиновой группы в зависимости от конфигурации амидиновых групп, межцепных взаимодействий и локальной морфологии.

Известно, что дизамещенные амидины могут существовать в виде нескольких изомерных форм. В их числе рассматривают *син*- и *анти*-изомеры,

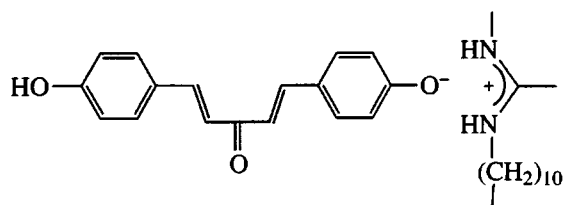
причем конкретный тип изомера в значительной мере определяется заместителем при центральном атоме углерода в амидиновой группировке. Для полиацетиамидинов преобладающим является *анти*-изомер, но количественное соотношение *син*-*анти*-звеньев может изменяться под влиянием растворителя и температуры [9, 10]. Оба изомера амидиновой группы образуют межцепные водородные связи, благодаря которым формируется пространственная молекулярная сетка. Структура сетки в случае *син*- и *анти*-изомеров различна, поэтому динамические характеристики амидиновых групп, составляющих узлы сеток, также могут существенно отличаться. Таким образом, есть основания утверждать, что подвижность амидиновых групп в ПА-10 и связанные с ней времена локальной релаксации будут отличаться в зависимости от того, являются ли эти группы свободными или образуют узлы водородосвязанной сетки и каков изомерный состав, т.е. соотношение *син*-*анти*-изомеров в цепи. Множественность локальных релаксационных процессов следует приписать неоднородности потенциальных барьеров внутрицепного ориентационного движения амидиновых групп, вызванного различием молекулярных взаимодействий в описанных выше ситуациях.

При температурах выше  $T_c$  наблюдаются две области, где диэлектрические потери ПА-10 проходят через максимум (рис. 3). Первый из них (при  $6\text{--}10^\circ\text{C}$ ), выраженный довольно слабо, может быть отнесен к  $\alpha$ -переходу, так как его температура при частоте 1 Гц, обычно соответствующая температуре стеклования, совпадает с  $T_c$  ( $+4^\circ\text{C}$ ), найденной калориметрически [11]. Энергия активации дипольной поляризации, полученная по наклону зависимости  $\lg \tau = \varphi(1/T)$ , составляет 167 кДж/моль, что также характерно для кооперативного движения кинетических сегментов макромолекул.

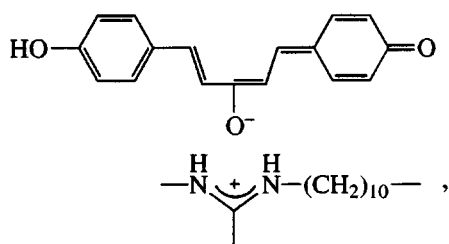
При самых высоких температурах ( $50\text{--}100^\circ\text{C}$ ) обнаружен дебаеподобный релаксационный процесс с диэлектрическими потерями, на два порядка превосходящими  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  в области  $T_c$ . До  $50^\circ\text{C}$  величины  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  остаются неизменными при повышении температуры, при более высоких температурах происходит их возрастание (рис. 3 и 4). В области  $50^\circ\text{C}$  наблюдается резкое падение времен релаксации (рис. 4), энергия активации уменьшается от 188 до 125 кДж/моль. Повторные циклы нагревание–охлаждение с разными скоростями не влияют ни на температуру, ни на масштаб данного эффекта. Прямые методы исследования структуры ПА-10 при этой температуре каких-ли-

бо переходов не обнаруживают. Диэлектрические параметры рассматриваемой области релаксации позволяют отнести ее происхождение к межслоевой макроскопической поляризации вблизи поверхности электродов и в объеме образца (поляризация Максвелла–Вагнера–Силларса) [12]. Межслоевая поляризация в электрическом поле связана с выделением зарядов в процессе их миграции на границе слоев или внутренних включений. Практически она происходит всегда, если выполняется условие  $\gamma_1 \epsilon_2 \neq \gamma_2 \epsilon_1$ , где  $\gamma_{1,2}$  – проводимость, а  $\epsilon_{1,2}$  – диэлектрическая проницаемость матричного вещества и включения соответственно. Изменения закономерностей диэлектрических характеристик при 50°C следует, по-видимому, рассматривать как смену доминирующего влияния поверхностного и объемного макроскопических механизмов поляризации.

Введение в полиамидин молекул красителя существенно влияет на межмолекулярные взаимодействия и строение водородосвязанной сетки. Для ПА-10 и хромофоров X-1 и X-2 вероятно образование комплексов типа, например



или



где водородная связь присоединяет молекулу X-2 (или X-1) через периферийный атом кислорода или латерально [6]. Не исключено вторичное комплексообразование за счет несвязанных групп OH и C=O, в результате чего в комплексах образуется сеточная структура, отличная от той, которая существует в чистом полиамидине с доминирующим содержанием в цепи *син*- или *анти*-изомеров. Это может вызвать изменение характеристик диэлектрической релаксации в комплексах по сравнению с чистым ПА-10.

На рис. 1 кривые 2–5 описывают изохронные зависимости  $\text{tg } \delta$  для комплексов ПА-10 с X-1 или X-2. Видно, что введение различных количеств X-1 вызывает подавление  $\beta'$ - и  $\beta''$ -областей ло-

кальной дипольной релаксации ПА-10, нарастающее с увеличением содержания хромофора. Влияние на диэлектрические потери обоих хромофоров в принципе одинаково, хотя при одном и том же содержании более эффективное понижение  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  наблюдается для хромофора X-2. Например, значения  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$   $\beta'$ - и  $\beta''$ -процессов в комплексах с 25 мол. % X-1 понижены по сравнению с ПА-10 на ~10%, в комплексах тем же количеством X-2 – на 70%. В комплексах сохраняется сложная форма обеих областей  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ , по крайней мере, их дублетный характер. Таким образом, можно заключить, что введенный хромофор в области низких температур не проявляет собственных релаксационных процессов, связанных с дипольной ориентацией его молекул как целого в электрическом поле. (Для большого числа низкомолекулярных веществ различной структуры, распределенных в полимерной матрице на молекулярном уровне, процессы дипольной релаксации молекулы как целого наблюдались в рассматриваемом интервале температур [13,14].) В то же время понижение пиков  $\beta'$  и  $\beta''$  указывает на изменение эффективного дипольного момента соответствующей кинетической единицы, в данном случае – амидиновой группы и(или) на изменение (увеличение) времени релаксации, иными словами, на смещение областей диэлектрических потерь в другой частотный диапазон. Каждый из этих эффектов может возникнуть в результате образования ионных комплексов амидиновых групп и хромофора. В соответствии с молекулярным отнесением  $\beta'$ - и  $\beta''$ -областей в чистом ПА-10, предложенным выше, можно полагать, что в комплексообразовании с хромофором участвуют только свободные, не вошедшие в водородосвязанную сетку амидиновые группы, причем комплексообразование происходит более активно с X-2.

$\alpha$ -Переход, наблюдаемый при  $T_c$  или несколько выше, в комплексах практически сохраняется при тех же температурах, что и в чистом ПА-10 (рис. 2). Этот эффект следует рассматривать как результат влияния сеточной структуры на подвижность кинетических сегментов макроцепей ПА-10. По-видимому, кинетический сегмент имеет протяженность большую, чем расстояние между узлами, т.е. включает один или несколько узлов. На фоне уже существующей в ПА-10 молекулярной сетки образование дополнительных комплексов между молекулами ПА-10 и хромофора значительного влияния на времена движения сегмента не оказывает. Пик диэлектрических потерь выражен слабо или совсем неразличим (например, в образце с 50 мол. % хромофора). Эта

особенность может быть отнесена за счет более плотной сеточной структуры, которая подавляет сегментальное движение макроцепи, препятствуя переходу в высокоэластическое состояние. Следует отметить, что кривые рис. 3 хорошо воспроизводятся после трех-пяти циклов нагревание-охлаждение (до 100°C). Зависимости времени релаксации от обратной температуры для  $\alpha$ -перехода прямолинейны; характеристики макроскопической межслоевой поляризации в комплексах и в чистом полиамидине одинаковы.

Таким образом, изучение диэлектрической релаксации в ПА-10 и его комплексах с бис-(4-гидроксиарилиден)алканонами позволяет сделать некоторые заключения о динамике макроцепей и структурных особенностях как чистого полимера, так и его смесей с хромофорами, образующими сложную пространственную сетку за счет образования межмолекулярных комплексов ионного типа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bredas J. L., Adant G., Tackx P., Persoons A. // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. № 1. P. 243.
2. Zyss J. *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*. Boston: Acad. Press, 1993.
3. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* / Ed. by Nalwa H. S., Miyata S. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997.
4. Теньковцев А.В., Якиманский А.В., Лукошкин В.Н., Дудкина М.М., Бөehme F. // *Физика твердого тела*. 2000. Т. 42. № 11. С. 2099.
5. Stacey C.Y., Ostrovski M.H., Lackritz H.S., Runt J.P., Fitzgerald J.J. *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials. Fundamentals and Application*. Washington D.C.: Am. Chem. Soc. 1998. P. 395.
6. Böhme F., Häußler L., Tenkovtsev A.V., Yakimansky A.V. // *Polym. Prep.* 1999. № 2. P. 1140.
7. Böhme F., Rillich M., Kombler H. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 7. P. 3209.
8. Rillich M., Jehnichen D., Kombler H., Böhme F. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 10. P. 1635.
9. Böhme F., Kunert C., Klinger C., Kombler H. // *Macromol. Symp.* 1998. V. 128. P. 183.
10. Kombler H., Klinger C., Böhme F. // *Polymer.* 1997. V. 38. № 11. P. 2603.
11. Böhme F., Klinger C., Kombler H., Häußler L., Jehnicher D. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 6. P. 929.
12. Духин С.С., Шилов В.Н. *Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсионных системах и полиэлектrolитах*. Киев: Наукова думка, 1972.
13. Борисова Т.И., Чирков В.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 1974. Т. 14. № 10. С. 2222.
14. Борисова Т.И., Чирков В.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 1973. Т. 15. № 10. С. 2304.

## Relaxation of Dipolar Polarization in Poly(1,10-decamethyleneacetamide) and Its Ionic Compounds with Di(4-hydroxybenzalidene)alkanones

S. N. Kirpach\*, T. I. Borisova\*, M. M. Dudkina\*, A. V. Ten'kovtsev\*, and F. Böhme\*\*

\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\*Institute für Polymerforschung,  
Hohe st. 6, D-01069, Dresden, Germany

**Abstract**—Dielectric relaxation in poly(1,10-decamethyleneacetamide) and its complexes with di(4-hydroxybenzalidene)alkanones was studied. The multiplicity of the dipole polarization local relaxation processes was ascribed to the inhomogeneity of a spatial molecular network and the related difference in the orientation mobility of amidine groups in network junctions. A variation in dielectric losses in the system with the amount of the incorporated chromophore provides evidence for the predominant formation of chromophore ionic complexes with amidine groups not involved in the network.