

Фотоиндуцированное двойное лучепреломление в гребнеобразных поли-н-фторалкилметакрилатах и их углеводородных аналогах с нелинейно-оптическими хромофорами в боковых цепях

© Г.К. Лебедева, В.Н. Иванова, С.А. Иванов*, В.А. Лукошкин**, Н.Н. Смирнов, И.М. Соколова***, Л.В. Хохлова, В.В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kudryav@hq.macro.ru

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: V.Lukosh@mail.ioffe.ru

*** Государственный электротехнический университет,
197022 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 мая 2003 г.
В окончательной редакции 7 июля 2003 г.)

Синтезирован ряд гребнеобразных (со)полимеров сложных эфиров метакриловой кислоты с проявляющими нелинейную оптическую активность фотохромными хромофорами в боковой цепи. Изучен процесс нарастания наведенного двулучепреломления под действием лазерного облучения в поли-н-фторалкилметакрилатах и их углеводородных аналогах. Показана связь химической структуры и состава (со)полимеров с процессами роста и спада фотоиндуцированного двулучепреломления, а также стабильностью сигнала генерации второй гармоники.

Благодаря развитию и совершенствованию фотонных технологий как наиболее прогрессивных при оптической обработке информации, в настоящее время возрос интерес к полимерным материалам, свойствами которых можно управлять с помощью света. Наиболее популярными хромофорами, придающими полимерам фоточувствительность, являются азо- и азометиновые красители с развитой системой делокализованных π -электронов и полярными донорно-акцепторными заместителями. Эти красители, как правило, имеют большие величины нерезонансных нелинейных оптических (НЛО) восприимчивостей, а также способны претерпевать обратимую транс-цис-фотоизомеризацию, приводящую к существенному изменению физических и химических свойств полимеров [1]. Быстрота отклика позволяет надеяться на перспективность таких хромофоров для создания быстродействующих систем обработки информации.

Эффективность и стабильность индуцированных процессов в полимерах зависит как от химической природы хромофора и полимера, так и от способа введения хромофора в полимер (композиционное или ковалентное; в основную цепь полимера или в боковую; через гибкую развязку или „жестко“) [2].

Продолжая изучение процессов ориентации нелинейных оптических фрагментов под влиянием внешних полей [3] и процессов релаксации в метакриловых (со)полимерах с хромофорными группами в боковой цепи [4,5], в настоящей работе мы исследовали кинетику фотоориентации хромофорных групп под действием лазерного луча.

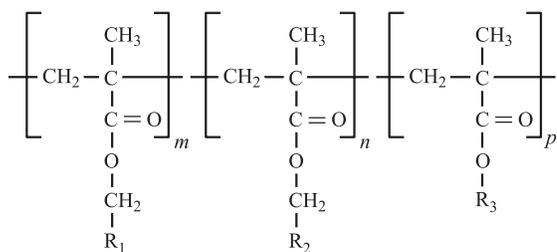
Для проведения исследований был синтезирован ряд гребнеобразных (со)полимеров эфиров метакриловой кислоты, химические структуры и обозначения которых представлены в таблице.

Полимеры отличаются строением второго сомомера — алкильная (СП3, СП6) или фторалкильная (СП2, СП4, СП5) боковая цепь; введением третьего сомомера, увеличивающего „свободный объем“ (СП2–СП6); строением НЛО фрагмента — включением в цепочку сопряжения азо-(СП5, СП6) или азометиновой (П1, СП2–СП4) группы и гетероциклического фрагмента — бензтиазола (СП6); строением развязки (спейсера), соединяющей хромофор с основной цепью макромолекулы (боковая цепь является последовательностью $-\text{CH}_2(\text{СП2}-\text{СП6})-$ или $-\text{CF}_2(\text{П1})-$ групп). Выбранные структуры позволяют проследить связь динамики фотоиндуцированных процессов с химическим строением (со)полимеров. Отметим, что до сих пор в литературе не рассматривалось влияние на фотоиндуцированное двулучепреломление (ДЛП) наличия в структуре полимера фторсодержащих метиленовых последовательностей, а в структуре хромофора — гетероциклических фрагментов.

1. Эксперимент

Гомополимер (П1) получен термической полимеризацией. Его выделение, очистка, спектральные и физические характеристики приведены в [3]. Сополиме-

Строение объектов исследования



Полимер	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>R</i> ₃
П1	100	0	0		—	—
СП2	20	80	0		-(CF ₂) ₄ H	—
СП3	20	80	0		-(CH ₂) ₄ H	—
СП4	25	35	40		-(CF ₂) ₄ H	-H
СП5	5	90	5		-(CF ₂) ₄ H	
СП6	20	45	35		-(CH ₂) ₄ H	-H
p2MAN [11]	100	0	0		—	—

ры (СП2–СП6) были получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в растворе, в N,N-диметилацетамиде (30 wt.%), с инициатором — динитрилом азодиизомасляной кислоты (1 wt.%) при температуре 60°C. Характеристики сополимеров (СП2, СП3) приведены в [5], (СП5) — в [6]. Строение и состав синтезированных полимеров подтверждены данными ЯМР 1H и УФ спектроскопии. ЯМР 1H спектры сняты на приборе Bruker AC-200 (200.1 MHz) относительно сигналов растворителя. В качестве растворителей были использованы дейтерированные ацетон (CD₃)₂CO и диметилсульфоксид (DMSO-d₆).

Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Specord M-400. По соотношению сигналов протонов отдельных групп в спектрах ЯМР 1H сополимеров оценено количество (процентное) повторяющихся звеньев в сополимерах (n:m:p). В УФ

спектрах полимерных пленок имеются характерные для хромофора полосы поглощения в области 328–344 (П1, СП2–СП4) и 540 nm (СП6).

Хромофоры — производные 4'-(4-нитробензилиденамино)фенола синтезированы по методике, аналогичной [7]; 2-[4'-(N-метил,N-6-гидроксигексил)аминофенилазо]-6-нитробензтиазол получали по аналогии с [8]. Синтез хромофорсодержащих метакриловых эфиров осуществлялся по методике [7]. Фазово-агрегатное состояние полимеров (П1), (СП4–СП6) изучено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на сканирующем калориметре ДСМ-2М при скорости сканирования 16°C в минуту (навеска 20 mg, пороговая чувствительность 10⁻⁴ W); сополимеров (СП2, СП3) — методом диэлектрической спектроскопии путем измерения диэлектрических потерь в интервале температур от -160 до 150°C на установке TR-9701 [5].

Температура размягчения (T_g) составила по данным ДСК около 80 (П1 и СП4), 280 (СП5) и 135°C (СП6); по данным диэлектрической спектроскопии — 60–70°C (СП2, СП3). Для изучения процессов фотоиндуцированного ДЛП, ориентации хромофорных групп при электризации с применением коронного разряда и генерации второй гармоники (ГВГ) использовались образцы в виде полимерных пленок толщиной около 2 μm , отлитых на покровных стеклах толщиной 180 μm методом центрифугирования. Образцы подвергались термообработке при температуре 100°C в течение трех часов и при 50°C в вакууме в течение 100 часов.

Кинетику фотоиндуцированного ДЛП изучали на фотооптической установке [9,10]. „Записывающий“ луч аргонового лазера ($\lambda = 488 \text{ nm}$, интенсивность $P = 0.18 \text{ W/cm}^2$), поляризованный вертикально, направляли на выбранную часть полимерной пленки. Для регистрации фотоиндуцированных изменений в полимерной пленке ту же часть образца одновременно освещали „считывающим“ лучом He-Ne-лазера ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Угол между плоскостями поляризации „записывающего“ и „считывающего“ лучей составлял 45°. Интенсивность „считывающего“ луча, прошедшего через образец и анализатор, измеряли с помощью фотодиода и специальной регистрирующей системы. По результатам этих измерений определялся сдвиг фаз $\varphi(t)$ между компонентами „считывающего“ луча, поляризованными параллельно и перпендикулярно поляризации „записывающего“ луча.

Электризация образцов осуществлялась в коронном разряде постоянного тока, не превышающего 5 μA , с использованием трехэлектродной схемы включения по методике [3].

Исследование ГВГ проводилось на установке, описанной в [3]. Источником генерации второй гармоники служил импульсный лазер на гранате с неодимом (YAG-Nd³⁺), работающий в режиме модулированной добротности, длина волны излучения составляла 1.064 μm ; длительность импульса 15 ns.

2. Обсуждение результатов

В полимерах, содержащих фрагменты, способные к транс-цис-изомеризации (фотохромы, например, азопроизводные), под действием линейно поляризованного лазерного излучения происходит фотоориентация как молекул фотохрома-азокрасителя, так и соседних с ним боковых групп [2,9,10]. При этом преимущественным является такое расположение молекул, при котором их длинные оси перпендикулярны вектору напряженности электрического поля E световой волны, что и служит причиной возникновения ДЛП. Первоначально оптически изотропная полимерная пленка приобретает оптические свойства, подобные свойствам одноосного кристалла, оптическая ось которого параллельна вектору E .

В общем случае процесс фотоориентации имеет сложный характер и состоит из нескольких стадий (транс-цис-транс... изомеризация, фотоселекция, ориентация

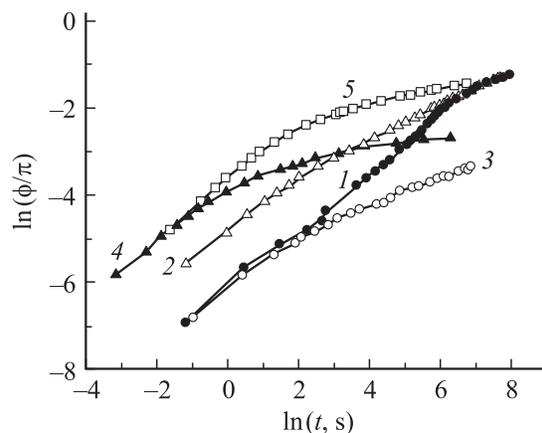


Рис. 1. Зависимость фазового сдвига φ/π от времени облучения образцов: 1 — СП2, 2 — СП3, 3 — СП4, 4 — СП5, 5 — p2MAN.

молекул красителя и мезогенных групп, движение основной цепи и др. [2,10]). Это находит отражение в кинетике нарастания и спада фотоиндуцированного ДЛП.

Кинетические кривые фотоиндуцированного ДЛП в образцах сополимеров СП2–СП5 и гомополимера p2MAN [11] приведены на рис. 1.

Полимеры П1, СП2, СП3, СП4 содержат одинаковый азометиновый краситель, а также (кроме СП3) одинаковые последовательности групп $-\text{CF}_2$. Эти группы отличаются сильным межмолекулярным взаимодействием и пространственной упорядоченностью [12], а также склонностью к образованию водородных связей протоном конечной группы $-\text{CF}_2\text{H}$ [13]. Как видно из рис. 1, замена атомов водорода в боковом радикале на фтор приводит к существенному замедлению скорости нарастания ДЛП (рис. 1). Особенно это заметно для малых экспозиций ($t < 20 \text{ s}$), когда происходит формирование „ближнего“ порядка. В этом процессе основную роль играют те молекулы красителя, длинная ось которых параллельна вектору E записывающего излучения (для этих молекул скорость процесса транс-цис-изомеризации максимальна). На этом этапе, по видимому, подвижность основной цепи существенной роли не играет. Действительно, начальные участки кинетических кривых для полимеров СП2 и СП4 (рис. 1) мало отличаются, хотя конечное значение ДЛП в сополимере СП4 существенно меньше, чем в СП2. Такой характер изменения ДЛП можно объяснить, если учесть, что в процессе фотоориентации важную роль играет не только подвижность молекул красителя (начальный участок кинетической кривой), но также и подвижность основной цепи (при длительных экспозициях). В полимере СП4 более протяженный спейсер, чем в СП2, что могло бы обеспечивать большую подвижность фотохромных фрагментов [2]. Но наличие третьего сомономеров в СП4 приводит к образованию множественных водородных связей, которые увеличивают „жесткость“ системы (матрицы) и уменьшают эффективность процесса фотоориентации. Структура сополимера СП2 отличается от

СПЗ только химической природой боковой цепи второго сомономера (см. таблицу). Как было отмечено выше, фторсодержащие последовательности способствуют значительному изменению фотохромных свойств полимера, что может быть обусловлено сильным взаимодействием фторметиленовых участков молекул метакриловых эфиров [13,14]. При экспозициях ($t > 400$ s) кинетика фотоиндуцированного ДЛП в сополимерах СП2 и СПЗ практически одинакова (кривые 1, 2 на рис. 1). По-видимому, данное обстоятельство связано с тем, что протон конечной группы CF_2H , склонный к образованию водородной связи, удален от основной цепи, поэтому наличие группы $-\text{CF}_2\text{H}$ в меньшей степени влияет на подвижность основной цепи, наиболее существенно влияние этой группы проявляется на начальных стадиях процесса фотоориентации.

При больших экспозициях кинетика нарастания ДЛП в основном определяется особенностями формирования (или переориентации) микродоменов [2]. Для полимера СП2 это соответствует, по-видимому, экспозициям $t > 400$ s. И если в начальной стадии процесса фотоориентации сильное межмолекулярное взаимодействие групп $-\text{CF}_2$ [12] препятствует этому процессу, то на следующей стадии (первоначальное расположение молекул азометинового красителя нарушено, но микродомены не образовались) это же взаимодействие, напротив, может ускорить процесс фотоориентации (кривая 1 на рис. 1; время экспозиции $t = 20 \dots 400$ s).

Наиболее радикально влияние фторметиленовых последовательностей на кинетику ДЛП наблюдается в гомополимере П1. Введение этого фрагмента в состав спейсера приводит к подавлению процесса фотоориентации (ДЛП отсутствует). Возможно, здесь играет роль также тот факт, что в этом гомополимере отсутствует „свободный объем“ (или он имеет минимальное значение в сравнении с полимерами СП2–СП4).

Из сопоставления полученных результатов с данными [3] следует, что именно в образцах с „жесткой“ структурой (гомополимер П1), препятствующий изомеризации и переориентации, достигается максимальная степень ориентации хромофорных групп и самая высокая эффективность и стабильность сигнала ГВГ.

При облучении образцов сополимеров СП5, СП6, отличающихся строением фотохрома, обнаружилось, что фотоиндуцированные эффекты в этих полимерах также различны.

В сополимере СП6 ДЛП не наблюдается, несмотря на достаточно „рыхлую“ структуру полимера (наличие третьего сомономера, отсутствие фторсодержащих боковых заместителей, протяженный спейсер при хромофоре (см. таблицу)). Известно [15], что замена фенильного кольца на нафталиновое в хромофоре приводит к существенному уменьшению скорости нарастания фотоиндуцированных процессов. В нашем случае сопряжения бензольного кольца с тиазольным (см. таблицу), имеющим плоскостное строение и два гетероатома [16], по-видимому, также приводит к подавлению процесса транс-цис-изомеризации.

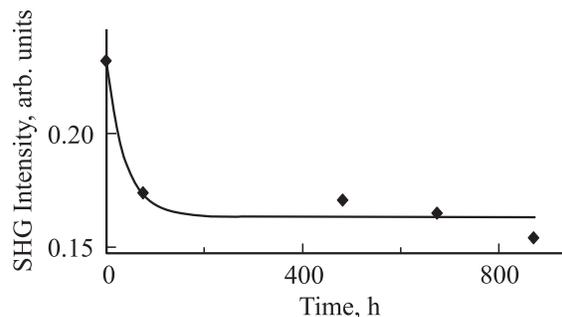


Рис. 2. Кинетика спада интенсивности сигнала второй гармоники в пленке сополимера СП6 толщиной $\sim 2 \mu\text{m}$ при температуре 20°C после электризации пленки при $T_e = 100^\circ\text{C}$.

Для СП5, содержащего 5% „классического“ фотохрома — N-замещенного 4-нитроазобензола, временная зависимость роста наведенного ДЛП подчиняется тем же закономерностям, что и в гомополимере p2MAN с этим же фотохромом (кривые 4, 5 на рис. 1). В начальный период наблюдается быстрый рост ДЛП, сравнимый с ДЛП в p2MAN. При дальнейшем облучении нарастание ДЛП с СП5 резко замедляется и выходит на почти стационарный участок. Такое поведение можно объяснить тем, что в начальный период протяженная развязка при фотохроме в СП5 облегчает протекание фотоиндуцированных процессов, но по мере увеличения длительности облучения начинают проявляться специфические свойства фторированных боковых цепей [17], приводящие к ограничению подвижности фотохромных фрагментов, после чего процесс стабилизируется.

Следует отметить, что воздействие внешнего электрического поля коронного разряда на образцы сополимера СП6, как и в случае гомополимера П1, также приводит к эффективному ориентированию хромофорных групп в полимерной пленке и появлению стабильного сигнала второй оптической гармоники. Из приведенной на рис. 2 временной зависимости интенсивности сигнала ВГ в СП6 видно, что за первые трое суток интенсивность сигнала уменьшается приблизительно на 20% и в течение последующего месяца практически не меняется.

Таким образом, полученные результаты показали, что особенности строения и химической природы как полимерной основы, так и самого фотохрома являются факторами, определяющими возникновение, интенсивность и кинетические параметры фотоиндуцированного ДЛП в полимерах. Замена в боковых алкильных заместителях (мет)акриловых эфиров атомов водорода на атомы фтора снижает фотоиндуцированное ДЛП за счет увеличения „жесткости“ структуры. Изменение структуры азокрасителя введением в цепь сопряжения тиазольного кольца с двумя гетероатомами привело к полному подавлению ДЛП, что можно объяснить как плоскостным строением бензтиазольного фрагмента, так и способностью гетероатомов к образованию водородных связей [16]. Выявлена корреляция между фотоиндуцированным ДЛП полимера и стабильностью нелинейно-

оптических свойств, а именно для полимеров с заметным ДЛП сигнал ГВГ оказывается нестабильным [3], а наивысшая стабильность сигнала ГВГ наблюдается в полимерах, в которых фотоиндуцированное ДЛП отсутствовало. Следовательно, можно предположить, что структуры, в которых процессы фотоиндуцированной транс-цис-изомеризации и переориентации затруднены, являются перспективными для нелинейной оптики.

Авторы выражают благодарность С.Г. Костромину за предоставленные образцы полимера p2MAN.

Список литературы

- [1] J.A. Delaire, K. Nakatani. *Chem. Rev.* **100**, 1817 (2000).
- [2] A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **102**, 11, 4139 (2001).
- [3] Г.К. Лебедева, И.М. Соколова, В.Н. Иванова, В.А. Лукошкин, Н.Л. Лорецян, В.В. Кудрявцев. *ФТТ* **43**, 4, 750 (2001).
- [4] Н.В. Афанасьева, Т.И. Борисова, Г.К. Лебедева, В.Н. Иванова, В.А. Шевелев, В.В. Кудрявцев. *Высокомолекул. соединения Б* **40**, 12, 2083 (1998).
- [5] 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. *ФТТ* **45**, 5, 936 (2003).
- [6] Г.К. Лебедева, Н.Л. Лорецян, В.Н. Иванова, К.А. Ромашкова, В.А. Лукошкин, В.В. Кудрявцев. *ФТТ* **44**, 2, 379 (2002).
- [7] В.К. Mandal, T. Takahashi, M. Maeda, S. Kurnar, A. Blumstein, T. Sukant. *Macromol. Chem.* **192**, 1009 (1991).
- [8] H.-Q. Xie, Z.-H. Liu, J. Sh. Guo. *Polymer* **39**, 12, 2393 (1998).
- [9] V.P. Shibaev, S.G. Kostromin, S.A. Ivanov. *Polymers as Electrooptical Active Media* / Ed. by V.P. Shibaev. Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [10] В.П. Шибаев, С.Г. Костромин, С.А. Иванов. *Высокомолекул. соединения А* **39**, 1, 43 (1997).
- [11] S. Freiberg, F. Lagugne-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn. *Macromolecules* (2003), in press.
- [12] Л.Д. Будовская, В.Н. Иванова, Л.Н. Оскар, Л.Ю. Тихонова, В.В. Шаманин, В.К. Лаврентьев, Ю.Г. Баклагина, В.М. Денисов. *ЖФХ* **LXIII**, 5, 1231 (1989).
- [13] Л.Д. Будовская, Ю.М. Боярчук, В.М. Денисов, А.И. Кольцов, В.Н. Иванова, Л.Н. Оскар. *Высокомолекул. соединения А* **34**, 7, 98 (1992).
- [14] Л.Д. Будовская, В.Н. Иванова, Л.Н. Оскар, С.В. Лукасов, Ю.Г. Баклагина, А.В. Сидорович, Д.М. Наследов. *Высокомолекул. соединения А* **32**, 3, 561 (1990).
- [15] M.S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **28**, 6124 (1995).
- [16] Б.И. Степанов. *Введение в химию и технологию органических красителей*. Химия, М. (1971). 448 с.
- [17] Т.П. Степанова, Л.Л. Бурштейн, Л.Д. Баклагина, В.Н. Иванова, Н.А. Никонорова, Н.И. Ткачева. *ЖФХ* **LVIII**, 8, 1949 (1984).