

# Оптические и светочувствительные свойства гребнеобразных полиамидоимидов

© Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, Л.И. Субботина, К.А. Ромашкова, И.Ф. Гофман, В.В. Кудрявцев, А.В. Якиманский

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

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Разработан новый метод модификации полимеров с боковыми карбоксильными группами глицидиловыми эфирами гидроксилсодержащих азобензольных красителей. Исследованы спектральные, термомеханические и светочувствительные свойства модифицированных красителем полиамидоимидов с различной степенью загрузки. Показано, что пленки этих полимеров практически прозрачны в области длин волн выше 500 нм и обладают достаточно высокой подвижностью боковых хромофорных групп, что обуславливает их перспективность для нелинейно-оптических сред. Кроме того, эти полимеры обладают светочувствительностью ( $10^3 - 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$ ), которая существенно повышается при легировании молекулами дифениламида, осуществляющими транспорт носителей заряда.

## 1. Введение

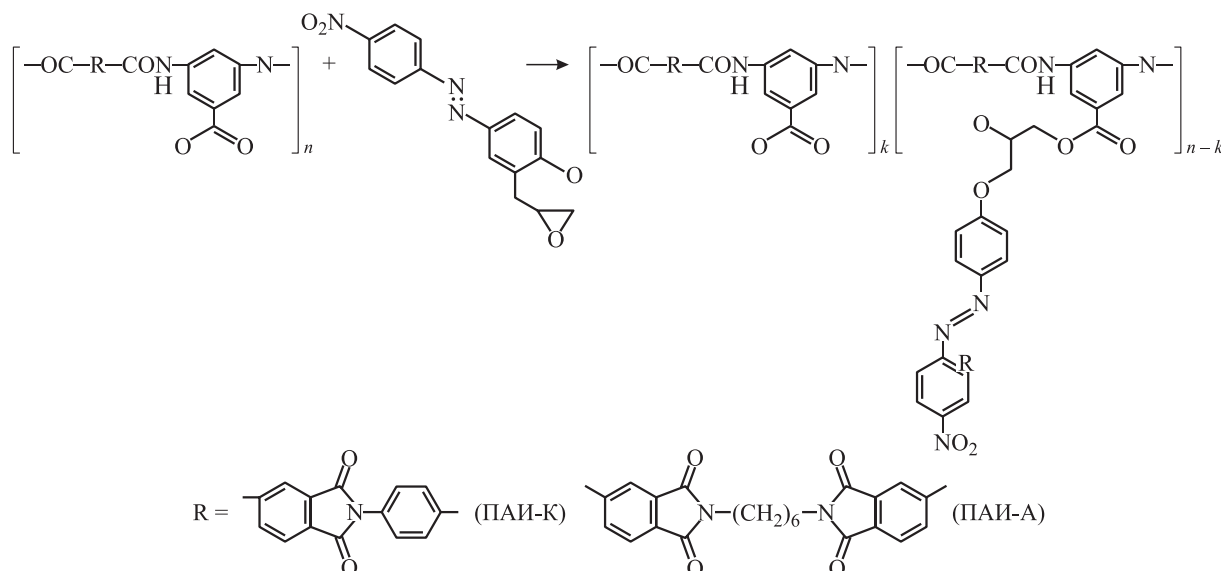
Создание полимеров, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, является актуальной задачей современной химии полимеров, поскольку эти материалы играют ключевую роль в разрешении фундаментальной проблемы взаимодействия лазерного излучения с веществом, в результате чего изменяются характеристики падающего лазерного излучения [1]. Среди термостойких гетероциклических полимеров, используемых в качестве матриц для светочувствительных материалов, внимание исследователей привлекают полиамидоимиды (ПАИ). Эти полимеры, благодаря растворимости в амидных растворителях и достаточно высоким физико-механическим, термическим и диэлектрическим свойствам, находят широкое применение в микроэлектронике [2,3]. Возможность введения в боковую цепь различных функциональных групп, обладающих достаточно высокими дипольными моментами в возбужденном состоянии

( $\mu_e$ ), а также оптическая однородность и прозрачность делают полиамидоимиды перспективными материалами для новых оптических технологий, в частности, светочувствительных и нелинейно-оптических (НЛО) сред.

В настоящей работе изучены оптические свойства новых синтезированных гребнеобразных ПАИ, полученных путем этерификации карбоксилсодержащих полиамидоимидов глицидиловым эфиром азокрасителя. Красители этого класса характеризуются эффективным переносом заряда в возбужденном состоянии и высокими значениями  $\mu_e$ .

## 2. Объекты и методики исследования

Исследования выполнены на модифицированных ПАИ, различающихся жесткостью основной цепи. Модификацию проводили по следующей схеме:



Модификацию ПАИ глицидиловым эфиром азокрасителя проводили по методике [4]. Гексаметилендиамин, фенол, *N, N*-диметилформамид (ДМФА), *N*-метил-2-пирролидон (*N*-МП) очищали перегонкой в вакууме. Хлористый тионил, эпихлоргидрин очищали простой перегонкой. 3,5-диаминобензойную кислоту, диметилбензиламин (ДМБА) очищали согласно [5]. Исходные полиамидоимиды были синтезированы в соответствии с методикой [6]. 4-нитро-4'-гидрокси-азобензол и его глицидиловый эфир получали по методике [7]. Растворы ПАИ в *N*-МП наносили на стеклянные подложки с проводящим покрытием. После сушки толщина полимерных слоев составляла 1–3 мкм.

Степень замещения карбоксильных групп (степень этерификации  $\alpha$ ) в ПАИ определяли потенциометрическим титрованием растворов переосажденных образцов этирифицированных полимеров в ДМФА водным раствором КОН на милливольтметре „рН-121“. Механические испытания пленок проводили на универсальной установке УТС-10 в режиме одноосного растяжения. Температуру стеклования определяли термомеханическим методом при помощи прибора УМИВ-3 при нагрузке на образец  $\sigma = 0.01\sigma_p$ .

При оценке светочувствительности модифицированных полимеров учитывали, что введенные фрагменты красителя обладают высокой эффективностью разделения зарядов в пределах функциональных групп красителя и не обеспечивают транспорт носителей через образец, необходимый для достижения высокой светочувствительности среды. Поэтому в материал добавляли ароматическое азотсодержащее соединение с низким потенциалом ионизации  $I_D = 7.0 \text{ эВ}$  — дифениламин (ДФА). Его концентрация составляла 3%, что соответствует расстоянию между транспортными молекулами ДФА  $\sim 100 \text{ нм}$ , обеспечивающему перенос свободных носителей заряда. Это соединение обеспечивает подвижность носителей заряда (дырок) на уровне  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Светочувствительность  $S_{0,1}$ , квантовые выходы фотогенерации носителей заряда  $\eta$ , образования связанных пар  $\eta_0$  и радиусы термолитизации определялись в электрофотографическом режиме в области спектра 400–700 нм по методике [8].

### 3. Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы были выбраны оптимальные условия модификации ПАИ. При этом варьировались температура реакции, катализатор, мольное соотношение красителя и полимера. Был найден оптимальный режим этерификации, температура 60°C, катализатор — диметилбензиламин, двойной мольный избыток хромофора. В указанных условиях были получены образцы модифицированных полимеров с различной степенью этерификации  $\alpha = 20, 40, 60, 80\%$ .

На рис. 1 приведены спектры поглощения пленки ПАИ-А ( $\alpha = 80\%$ ) и чистого хромофора. Из-за соб-

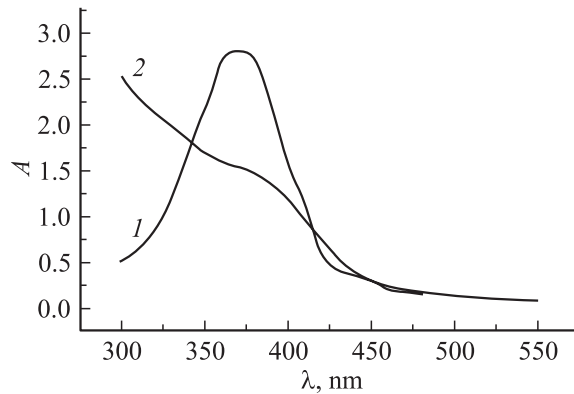


Рис. 1. Спектры поглощения 4-нитро-4'-гидрокси-азобензола (1) и пленки ПАИ-А ( $\alpha = 80\%$ ) (2).

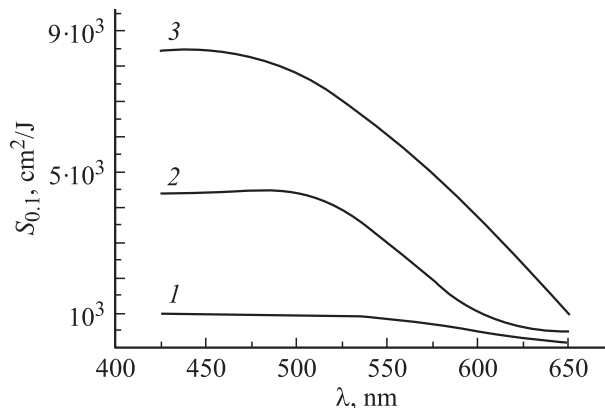
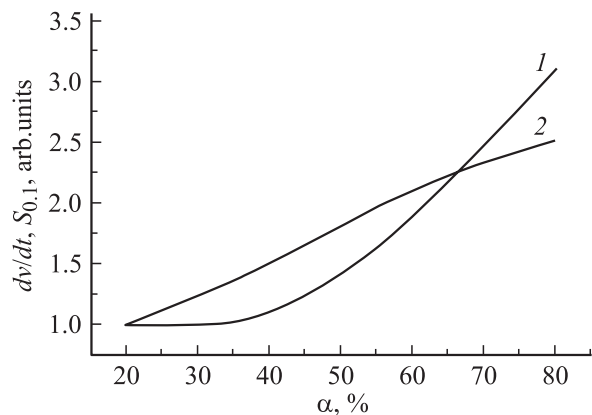


Рис. 2. Светочувствительность пленок ПАИ-А ( $\alpha = 40\%$ ) (1), ПАИ-К ( $\alpha = 40\%$ ) (2), ПАИ-К ( $\alpha = 40\%$ ) + 3% ДФА (3) в зависимости от длины волны  $\lambda$ .

ственного поглощения полимерной матрицы в области 300–380 нм в спектре модифицированного полимера наблюдается только плечо от максимума поглощения хромофора в этой области. Максимум поглощения чистого хромофора наблюдается при  $\sim 370 \text{ нм}$ , что характерно для хромофоров этого класса [9]. Оптическая прозрачность как хромофора, так и пленок ПАИ-А в области выше 500 нм обуславливает перспективность этих систем как НЛО активных сред при использовании лазеров с длиной волны излучения 1064 нм. Об этом свидетельствуют также данные о НЛО активности полипептидов, содержащих в боковой цепи хромофоры этого типа [9]. Поскольку использование хромофорсодержащих полимеров в НЛО процессах генерации второй гармоники требует ориентации хромофоров, эффективность которой сильно зависит от термомеханических свойств полимерной матрицы, нами были проведены термомеханические исследования пленок ПАИ-К и ПАИ-А.

Термомеханические исследования образцов показали, что как исходный ПАИ-К, так и его эфиры не имеют четко выраженного перехода в высокоэластическую область, что не позволяет провести ориентацию хромофор-



**Рис. 3.** Светочувствительность пленок модифицированного ПАИ-А (1) и скорость темнового спада потенциала (2) в зависимости от степени этерификации  $\alpha$ .

ных групп, так как она проводится вблизи температуры стеклования. В то же время термомеханические кривые образцов модифицированного ПАИ-А показывают, что все эти полимеры размягчаются в области температур 115–125°C. Это делает пленки ПАИ-А перспективными для планируемых нами в дальнейшем исследований их НЛО свойств.

Спектры светочувствительности  $S_{0,1}$  приведены на рис. 2. Из них видно, что  $S_{0,1}$  максимальна в области спектра  $\lambda < 550$  нм и при больших  $\lambda$  монотонно снижается. Величина  $S_{0,1}$  модифицированного ПАИ-К выше в 2.5 раза, чем у модифицированного ПАИ-А, что обусловлено большей энергией сродства к электрону диимидного фрагмента  $R_1$ . Поэтому возрастает и величина квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta \propto \exp(E_A/kT)$  (где  $E_A$  — сродство к электрону) [10], а следовательно, и  $S_{0,1} \propto A \cdot \eta$  (где  $A$  — коэффициент поглощения пленки). Оцененная величина  $\eta \approx 5 \cdot 10^{-3}$  при значении диэлектрической проницаемости  $\epsilon \approx 4.5$ –5.0 [4]. Определенный по наклону полевой зависимости величины  $\eta$  радиус термализации  $r_t \approx 1.5$  нм, квантовый выход образования связанных пар  $\eta_0 \approx 1.5 \cdot 10^{-2}$ .

При введении ДФА в модифицированный ПАИ-К светочувствительность увеличивается в 3 раза по сравнению с  $S_{0,1}$  ПАИ-К в отсутствие ДФА. Это обусловлено, по-видимому, эффективностью переноса носителей заряда (дырок) по молекулам ДФА, поскольку слои ПАИ-А (без добавления транспортных молекул ДФА) также обладают светочувствительностью. Исследования показали, что в структурах ПАИ наличие карбоксильных групп приводит к возникновению собственной фоточувствительности даже в отсутствие ДФА. Поэтому можно заключить, что перенос свободных носителей заряда в отсутствие транспортных молекул также имеет место и, скорее всего, обусловлен переносом электронов по незамещенным карбоксильным группам.

При увеличении концентрации боковых хромофорных групп (степени этерификации  $\alpha$ ) величина  $S_{0,1}$  возрастает (рис. 3, кривая 1) в 2–2.5 раза при повышении  $\alpha$  с 20 до 80%. При этом более чем в 3 раза возрастает темновая проводимость слоя, характеризующая скоростью темнового спада потенциала (рис. 3, кривая 2).

## 4. Заключение

1. Синтезированы новые полиамидоимиды, содержащие боковые хромофорные группы 4-нитро-4'-гидрокси-азобензола.

2. Найдена связь светочувствительности синтезированных ПАИ с их структурой. Показано, что светочувствительность находится на уровне  $10^3$ – $10^4$  см<sup>2</sup>/Дж и увеличивается в 3 раза с введением транспортных молекул ДФА.

3. Оптические и термомеханические свойства данных полимеров делают их перспективными для использования в НЛО приложениях.

## Список литературы

- [1] И.Е. Кардаш, А.В. Пиблак. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., **26**, 88 (1990).
- [2] Б.З. Моценят, В.А. Гусинская, М.М. Котон. Пласт. массы, **6**, 55 (1981).
- [3] В.А. Гусинская, С.С. Чурганова, М.М. Котон. ЖПХ, **57** (8), 1819 (1984).
- [4] М.Я. Гойхман, К.А. Ромашкова. ЖПХ, **72** (3), 473 (1999).
- [5] В.А. Гусинская, М.М. Котон. Высокомолекуляр. соединения, **18A** (12), 2681 (1976).
- [6] X. Jing, C. Yang, Y. Wang, F. Wang. J. Synthetic Metals, **71**, 1727 (1995).
- [7] H.-R. Lee, Y.-D. Lee. J. Polym. Sci. Polym. Chem., **21**, 1481 (1989).
- [8] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр. **84** (5), 1047 (1988).
- [9] T. Verbiest, C. Samyn, C. Bouton, S. Houbrechts, M. Kauranen. Adv. Mater., **8** (9), 756 (1996).
- [10] Е.Л. Александрова. Опт. журн., **67** (3), 43 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

## Optical and photosensitive properties of comb-shaped polyamidoimides

*E. Alexandrova, M. Goikhman, L. Subbotina, K. Romashkova, I. Gofman, V. Kudryavtsev and A. Yakimanskiy*

Institute for High-Molecular Compounds,  
Russian Academy of Sciences,  
199004 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A new method of modification of polymers containing carboxylic side chains by glycidilic esters of hydroxyl-containing azobenzolic dyes has been carried out. The photosensitivity, spectral characteristics and the thermo-mechanical properties of dye-modified poly(amidoimides) have been studied as a function of the dye concentration in the polymer. The films of the polymers under study were shown to be practically transparent at the wavelengths above 500 nm. The mobility of side chromophore chains in the polymers is rather high so they seem to be the promising materials for the non-linear optical applications. The polymers demonstrate the photosensitivity as high as  $10^3$ – $10^4$  cm<sup>2</sup>/J into the bargain that can be leveling up significantly under the doping of the polymers by the diphenylamine molecules which improve the charge transport properties of the materials.