



УДК 541.64

© 2011

О. М. Надтока

Поліметакрилати з азофрагментами в бічних ланцюгах як матеріали для нелінійної оптики та оптичного запису інформації

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. П. Хилею)

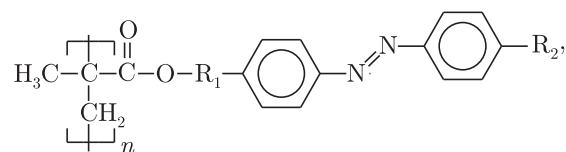
Нові фотохромні полімери синтезовано на основі метакрилових естерів. Бічні азобензольні ланки отриманих полімерів містять різні групи донорно-акцепторної природи, а також гнучкий алкільний спейсер. Вивчення процесів орієнтації нелінійно-оптичних (НЛО) фрагментів у метакрилових полімерах під дією лазерного опромінення було поєднано з дослідженням їх НЛО-сприйнятливості третього порядку ($\chi^{(3)}$). Показано, що зростання внутрішньомолекулярного спряження та висока концентрація НЛО-хромофорів у макромолекулярному ланцюгу впливає на посилення НЛО-ефекту третього порядку. Водночас на орієнтаційні властивості полімерів істотно впливає рухливість власне азофрагментів та макроланцюга, що визначається їх хімічною будовою.

З розвитком та вдосконаленням фотонних технологій як найбільш прогресивних при оптичній обробці інформації зростає інтерес науковців до полімерних матеріалів, властивостями яких можна керувати за допомогою світла. Найпопулярнішими хромофорами, що надають полімерам фоточутливості, є азобарвники, які мають систему делокалізованих π -електронів та полярні донорно-акцепторні замісники. Комбінація анізотропних властивостей з фотовідкликом забезпечує використання азополімерів у таких галузях, як рідкокристалічні дисплеї, нелінійно-оптичні (НЛО) матеріали, прилади для збереження інформації тощо [1, 2].

Ефективність і стабільність індукованих процесів у полімерах залежить від хімічної природи хромофора й полімеру, а також від способу введення хромофора в полімер.

Автором цього повідомлення вивчено вплив хімічної будови азохромофора на здатність до орієнтації під дією поляризованого ультрафіолетового світла плівок полімерів шляхом зміни замісників, які мають різний електронний вплив на азобензольну групу. Крім того, досліджено НЛО-сприйнятливості третього порядку ($\chi^{(3)}$) у ряду азобензолвмісних полімерів, що мають НЛО-хромофор у кожному бічному ланцюзі. В полімерах азобензольний залишок повторюється у кожній бічній ланці, в результаті чого посилено відповідний макроскопічний НЛО-ефект. Зазначимо що, введення метакрилатної ланки з метакрилхлориду покращило розчинність азобензольних складових і забезпечило якісне плівкоутворення.

Експериментальна частина. Синтезовано азополімери загальної структури:

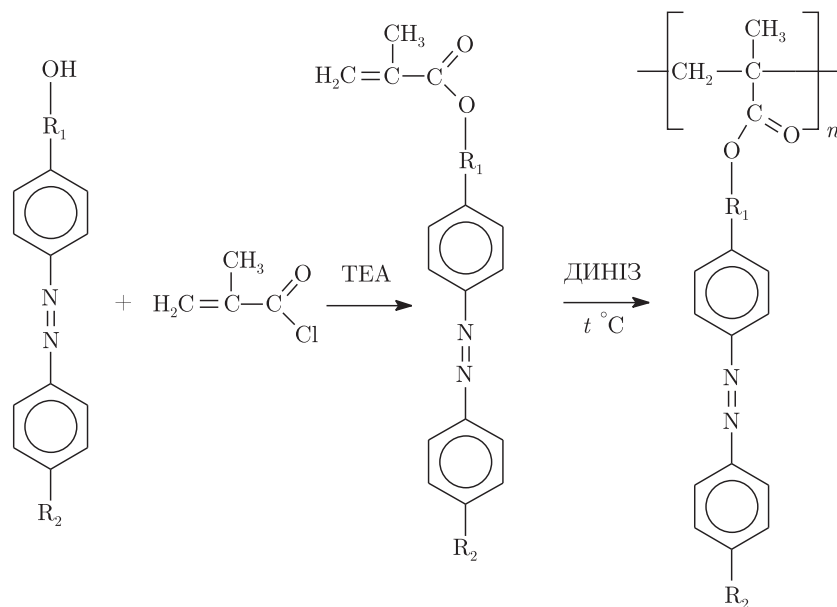


де R_1 — алкільний спейсер; R_2 — донорний або акцепторний замісник.

Хімічну будову всіх проміжних та кінцевих продуктів було підтверджено рідинною ^1H ЯМР спектроскопією. Отримані результати добре узгоджуються з запропонованою раніше структурою [3]. Питому теплоємність (c_p) реєстрували в стандартному режимі ДСК при швидкості нагрівання $q^+ = 20 \text{ K/хв}$ (прилад DSC-2 Perkin Elmer, удосконалений і оснащений програмним забезпеченням фірмою IFA GmbH, Ulm). Калібрування калориметра було виконано, згідно з існуючими рекомендаціями [4] з використанням еталонних зразків сапфіру та кварцу. Молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл визначено методом ексклюзивної рідинної хроматографії (табл. 1).

Полімери P-1 — P-6 було синтезовано вільнорадикальною полімеризацією [5] з відповідних метакрилових азономерів.

Схему синтезу ілюструють такі формули:



Таблиця 1

Зразок полімеру	R_1	R_2	$T_{\text{скл}}, \text{K}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	M_n	M_w	M_w/M_n
P-1	—	COOC_4H_9	396	330	4500	5670	1,26
P-2	—	NO_2	433	360	5600	7800	1,39
P-3	$(\text{CH}_2)_6\text{O}$	NO_2	385	360	3000	4200	1,38
P-4	—	OCH_3	432	345	6500	8500	1,32
P-5	—	OC_5H_{11}	396	352	2000	2600	1,30
P-6	$(\text{CH}_2)_6\text{O}$	OC_5H_{11}	378	360	3200	4320	1,35

Полімеризацію проведено в 10%-му за масою розчині мономера в толуолі з ДИНІЗом як ініціатором (1% за масою мономера) при 80 °С, тривалість полімеризації становила понад 10 год. Полімери було виділено з реакційної суміші в ізопропанол, очищено шляхом переосадження з толуолу в ізопропанол та висушено при кімнатній температурі до постійної маси.

Методи дослідження. *Генерація змішування чотирьох хвиль.* Нелінійно оптичні властивості розчинів азополімерів у диметилформаміді (ДМФА) (12 мг/мл) було досліджено методом змішування чотирьох вироджених хвиль (ЗЧВХ) [6]. Виміри методом ЗЧВХ було проведено з використанням Nd : YAG-лазера (Quantel Model YG472) з довжиною хвилі опромінення 532 нм у пікосекундному режимі $\tau = 30$ пс та частотою імпульсів 1 Гц. Дисульфід вуглецю було використано як матеріал порівняння для калібрування вимірів тим самим методом ($\chi_{CS_2}^{(3)} = 1,11 \cdot 10^{-12}$ esu*).

Поляризаційна спектроскопія. Визначення параметра орієнтаційного порядку. Анізотропію в плівках було індуковано ультрафіолетовим світлом ртутної лампи з $\lambda_{36} = 365$ нм та $I = 1,5$ мВ/см². Лінія опромінювання 365 нм виділялася інтерференційним фільтром. Світло лінійно поляризувалося призмою Глана–Томпсона. Отриманий таким чином пучок поляризованого монохроматичного світла спрямовувався на плівку полімеру так, що поляризація збуджувального світла була паралельною осі плівки x . Опромінення проводили в кілька етапів, які супроводжувалися вивченням орієнтації.

Отримані спектроскопічним методом [7] значення оптичної густини D_x , D_y й D_z було використано для розрахунку головних компонент тензора орієнтаційного порядку азофрагментів \hat{S} . Наприклад, компонента S_{xx} обчислюється формулою

$$S_{xx} = \frac{D_x - \frac{1}{2}(D_y + D_z)}{D_x + D_y + D_z}.$$

Результати та їх обговорення. *Нелінійно-оптичні властивості полімерів з бічними азофрагментами.* Знайдено, що всі метакрилові азополімери мають високі показники коефіцієнта НЛО-активності третього порядку для азохромофорів, які входять до їх складу. Значення НЛО-сприйнятливості третього порядку ($\chi^{(3)}$) розчинів полімерів та параметра порядку S_{xx} фотоорієнтованих плівок азополімерів у стані насичення демонструє табл. 2.

Макроскопічний НЛО-ефект третього порядку полімерів посилюється накладенням цих ефектів повторюваних азобензольних хромофорів у кожній полімерній ланці молекулярного макроланцюга та деяких інших ефектів, таких як фотоелектрична кон'югація та селективна орієнтація полімерної ланки.

Для порівняння брали речовини, що характеризуються найкращими НЛО показниками, такі як фталоціанін кобальта (CoPc) — $25,2 \cdot 10^{-13}$ esu та рідкий кристал (РК) — $0,3 \cdot 10^{-13}$ esu [8].

Нами було отримано, що значення НЛО-сприйнятливості третього порядку ($\chi^{(3)}$) досліджуваних полімерів на один порядок вище, ніж для РК. У молекулярній структурі азобензольної проміжної сполуки 4'-гідрокси-4-нітроазобензолу замісник з одного кінця азобензолу є гідроксилем з донорною природою. Коли електронно-дефіцитна група, така як нітрогрупа, знаходиться на другому кінці азобензолу, утворюється пушпульна електронна структура. Рухливість електронів у молекулярному ланцюзі покращується і реалізується

*Електростатична одиниця.

Таблиця 2

Параметри НЛО та орієнтаційні	Зразок полімеру					
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
$\chi_{\text{ДМФА}}^{(3)}, 10^{-13}$ esu	2,26	3,03	3,71	9,15	7,05	6,11
$ S_{xx} $	0,115	0,125	0,101	Плівка ізотропна	Плівка ізотропна	Плівка ізотропна

внутрішньомолекулярне перенесення заряду, що є сприятливим для посилення НЛО-властивостей [9]. Проте метоксигрупа на іншому кінці азобензолу в 4'-гідрокси-4-метоксіязобензолі не може утворювати пушпульну електронну структуру з гідроксилом. Після реакції естерифікації з метакрилоїлхлоридом спряження в молекулі азобензолу збільшується, дефіцит енергії між енергетичними рівнями зменшується, що позитивно відбивається на НЛО-ефекті третього порядку. Крім того, після естерифікації замісник на кінці молекули азобензолу перетворюється з гідроксильної на естерну групу, яка здатна формувати пушпульну електронну структуру з метоксигрупою на іншому кінці молекули азобензолу. Ось чому після полімеризації значення коефіцієнта НЛО-активності третього порядку ($\chi^{(3)}$) азобензолвмісного полімеру P-4 найвище, ніж для решти досліджуваних азополімерів.

Значення коефіцієнта нелінійно-оптичної активності третього порядку $\langle \chi^{(3)} \rangle$ для СоРС вище, ніж для азополімерів. Проте на відміну від неорганічної сполуки дані азополімери мають низку значних переваг. Насамперед, усі вони характеризуються відмінними плівкотвірними та пластичними властивостями, а також є хімічно інертними. Полімерні матеріали можуть надавати системам унікальних можливостей та підвищеної гнучкості порівняно з неорганічними матеріалами завдяки відносно нескладному шляху використання органічних полімерних матеріалів у таких практичних мікроприладах, як мікропристрої й мікроелектронні механічні системи тощо.

Орієнтаційні властивості полімерів. У ряду описаних вище метакрилових азополімерів було також досліджено особливості фотоіндукованого впорядкування при опроміненні поляризованим випромінюванням ртутної лампи ($\lambda = 365$ нм). Процес фотоорієнтації має характер насичення. Орієнтація в стані насичення принципово залежить від кінцевого замісника в азофрагменті. Для хромофорів з акцепторними замісниками (NO_2 , COOC_4H_9) реалізується одноосьова орієнтація азофрагментів із їх рівномірним розподілом у площині, що перпендикулярна поляризації збуджувального світла [10]. У випадку донорних замісників (OCH_3 , OC_5H_{11}) розподіл азофрагментів у насиченні є ізотропним. Така відмінність пов'язана з часом життя *cis*-ізомерів та домінуючим механізмом фотовпорядкування.

Параметр порядку в стані насичення було розраховано для всіх гомологів із азофрагментами, що містять акцепторний замісник (див. табл. 2). Полімер, у якого азофрагмент зв'язаний з основним ланцюгом із допомогою алкільного спейсера, має менший показник параметра порядку, що пояснюється його більшою рухливістю через наявність вільного об'єму в полімері. Азофрагменти, "жорстко" зв'язані з поліметакрилатом, проявляють кращі орієнтаційні властивості, які стабільні в часі та термічно стійкі.

Таким чином, шляхом вільнорадикальної полімеризації метакрилових азобензолвмісних мономерів було отримано світлочутливі поліметакрилати, що містять хромофор у кожній бічній ланці.

Азополімери мають високий коефіцієнт нелінійно-оптичної активності третього порядку ($\chi^{(3)}$), значення якого зростає при збільшенні внутрішньомолекулярного спряження. Електронна природа замісників в азобензольній групі також істотно відображається на нелі-

нійно оптичних властивостях полімерів. При утворенні пушпульної електронної структури електрон в молекулярному ланцюзі вільно рухається і дефіцит енергії спряжених систем зменшуються, що посилює НЛО-властивості полімерів.

Здатність до плівкоутворення свідчить на користь полімерів щодо їх застосування в практичних приладах, зокрема у приладах для реверсивного запису інформації. Найбільш придатними до фотоорієнтації виявилися поліметакрилати, що містять азофрагменти з акцепторними замісниками.

1. *Sutherland R. L.* Handbook of Nonlinear Optics. – New York: Marcel Dekker, 1996. – 685 p.
2. *Kumar G. S.* Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design. – Lancaster: Technom. Publis., 1992. – 158 p.
3. *Nadtoka O., Syromyatnikov V., Olkhovik L. et al.* Photoinduced Spatial Orientational Order in Methacrylic Azopolymers // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2007. – **468**. – P. 63–76.
4. *Wunderlich B.* Reversible crystallization and the rigid amorphous phase in semicrystalline macromolecules // Prog. Polym. Sci. – 2003. – **28**. – P. 383–450.
5. *Надтока О. М., Ольховик Л. А., Сиром'ятніков В. Г., Привалко В. П.* Синтез і ДСК-дослідження нових азополімерів на основі естерів метакрилової кислоти // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Сер. Хімія. – 2005. – **42**. – С. 51–53.
6. *Nadtoka O., Krupka O., Luk J. et al.* Nonlinear Optical Effects In Polymeric Azoesters // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – **496**. – P. 302–309.
7. *Yaroshchuk O. V., Kiselev A. D., Zakrevskyy Yu. et al.* Spatial reorientation of azobenzene side groups of a liquid crystalline polymer induced by linearly polarized light // Eur. Phys. J – 2001. – **6**. – P. 57–67.
8. *Handbook of liquid crystal research / Ed. P. J. Collings, J. S. Patel.* – New York: Oxford univ. press, 1997. – 591 p.
9. *Li N., Lu J., Xu Q., Wang L.* Synthesis and the third-order non-linear optical properties of new azobenzene-containing side-chain polymers // Opt. Mat. – 2006. – **28**. – P. 1412–1416.
10. *Надтока О. Н., Ярощук О. В., Бідна Т. В. и др.* Фотоиндуцированная ориентационная упорядоченность в ряду метакриловых азополимеров // Высокомолек. соединения. – 2010. – **52**, № 3. – С. 414–425.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 28.02.2011

О. М. Nadтока

Polymethacrylates with side-chain azobenzene moieties as materials for nonlinear optics and optical recording of information

New photochromic polymers based on methacrylic esters are synthesized. Side azobenzene chains of the obtained polymers contain different donor/acceptor groups, as well as a flexible alkyl spacer. Studying the orientation of nonlinear optical fragments in methacrylic polymers under laser irradiation is combined with the research of the nonlinear optic susceptibility of polymers. It is shown that the high intramolecular conjugation and an augmentation of the concentration of azofragments in a macromolecular chain increase the nonlinear optic efficiency. At the same time, photoorientational polymer properties depend on the mobilities of azofragments and the macrochain, which is determined by their chemical structure.