

Структура, фазово-агрегатное состояние и оптические свойства нового термостойкого полимера с нелинейно-оптическим хромофором

© Н.В. Климова, Ю.Г. Баклагина, А.Э. Бурсиан, О.Е. Праслова, Л.И. Рудая,
А.В. Сидорович, И.М. Соколова, В.А. Лукошкин*, Г.К. Лебедева

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

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: rudi@mail.avmgroup.ru, v.lukosh@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 16 сентября 2005 г.)

Этерификацией боковых гидроксильных групп в цепях Si-содержащего поли(о-гидроксиамида) (I) 4'-((6-хлоргексил)метиламино)-4-нитроазобензолом (хромофор) в условиях межфазного катализа синтезирован новый термостойкий сополимер (II) с нелинейно-оптическим хромофором в боковой цепи. Методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы его структура и фазово-агрегатные состояния. Показано, что замещение до 15% водородных атомов гидроксильных групп аморфного сополимера I хромофором, по всей вероятности, приводит к их независимой упаковке и формированию кристаллических доменов. Наличие такой упорядоченности оказывает существенное влияние на стабильность и эффективность нелинейно-оптических свойств пленок сополимера II и, вероятно, объясняет достаточно медленный спад интенсивности второй гармоники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 04-03-33011, 04-03-32951).

PACS: 61.41.+e, 78.40.Me, 42.65.Ky

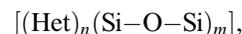
Интенсивное развитие методов оптической обработки информации как одной из наиболее прогрессивных наносистемных технологий записи, хранения и передачи информации определяет все возрастающий интерес к новым полифункциональным полимерным материалам.

Такие полимерные системы содержат светочувствительные группы или фрагменты — хромофоры, ковалентно связанные с полимерной цепью или композиционно введенные в полимерную матрицу по принципу гость-хозяин, которые под воздействием внешних полей (электрического, лазерного луча и др.) способны формировать в „smart“ полимере ориентированные (организованные) структуры. Эффективность работы системы определяется стабильностью этих структур [1]. Наиболее перспективными матрицами для таких целей представляются термостойкие полимеры, обладающие высокими температурами размягчения и стеклования, с функциональными группами, которые можно модифицировать.

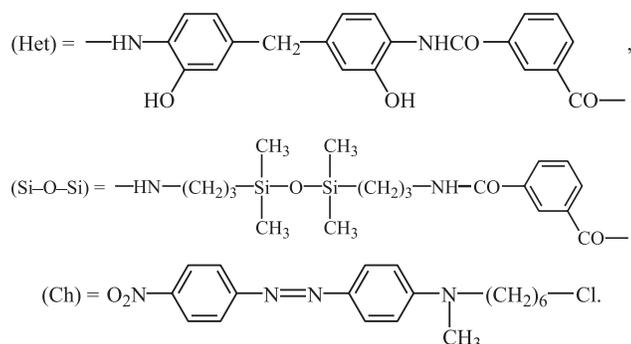
Известно, что термостойкие полиимиды и полиамидоимиды со светочувствительными хромофорными группами проявляют нелинейную оптическую активность [2,3]. В последнее время все большее внимание привлекают поли(о-гидроксиамиды). Они обладают более высокой химической стойкостью и используются в качестве полимерной основы уникальных фотолаков, применяемых в полупроводниковых технологиях для формирования термостабильного фоторельефа. При многослойном монтаже такой фоторе-

льеф может выполнять функцию межслойной изоляции, термостойкой планаризационной или конформной структуры, а в сочетании с определенными красителями — светофильтра в жидкокристаллических дисплеях [4–7]. Наличие реакционноспособных гидроксильных групп в боковой цепи макромолекулы, обеспечивающих возможность введения в полимерную цепь хромофора, позволяет надеяться на перспективность этого полимера в оптоэлектронике. Публикаций, касающихся изучения структуры, фазово-агрегатных состояний термостойких полимеров на основе поли(о-гидроксиамидов), в том числе со светочувствительными хромофорами в боковой цепи, нам не встречалось.

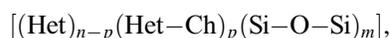
Настоящая работа посвящена изучению свойств нового сополимера (II) — полифункционального поли(о-гидроксиамида), модифицированного Si-содержащими фрагментами с определенным мольным соотношением гетероароматических (Het) и кремнийсодержащих (Si—O—Si) фрагментов (Het:Si—O—Si = $n:m$), в котором часть звеньев (p) содержит ковалентно связанный с гидроксильной группой (Het) фрагмента хромофор (Ch). Исследованы его структура и фазово-агрегатные состояния, а также структура и фазово-агрегатные состояния нелинейно-оптического хромофора — 4'-((6-хлоргексил)метиламино)-4-нитроазобензола — и исходного поли(о-гидроксиамида) — сополимера I, формула для которого имеет вид



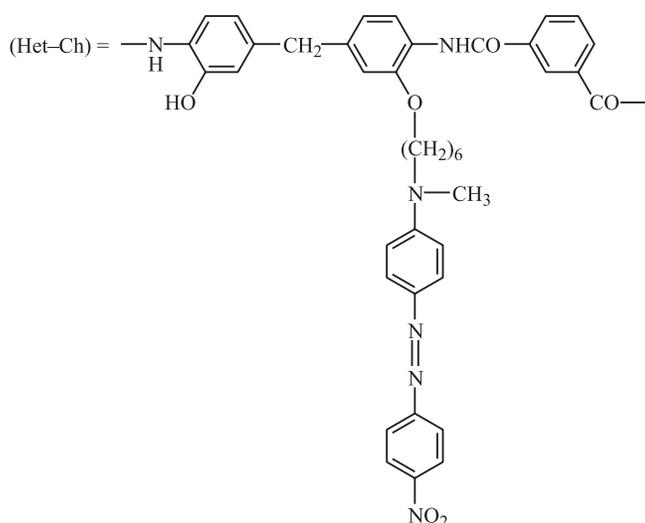
где



Формула сополимера II имеет следующий вид:



где



Были проведены рентгеновские и калориметрические исследования, позволяющие охарактеризовать структурную организацию макроцепей, подвижность их звеньев, выявить обратимость и температурные интервалы протекающих процессов. Такая информация важна при разработке молекулярного дизайна „smart“ полимера и выборе оптимальных режимов воздействия внешних полей на макромолекулу для получения максимально эффективных и стабильных структур с учетом задач, выдвигаемых оптоэлектроникой и наносистемной техникой.

1. Эксперимент

Сополимер I получен низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана и бис(аминопропил)-тетраметилсилоксана, взятых в соотношении 60:40 (mol.%), с дихлоридом изофталевой кислоты в диметилацетамиде. Пленки поли(о-гидроксиамида) с таким соотношением исходных мономеров имели наилучшие физико-механические характеристики [8,9]. Образцы полимеров были получены осаждением из

реакционных растворов водой или смесью хлороформ: изопропиловый спирт, взятых в соотношении 2:1 (по объему).

Сополимер II получен этерификацией боковых гидроксильных групп сополимера I 4'-{(6-хлоргексил)метиламино}-4-нитроазобензолом, который был синтезирован по методикам, аналогичным [10]. Для этерификации впервые применен метод межфазного катализа. Количество вводимого нами хромофора составляло 10% от массы полимера. Очистка сополимера II от не вступившего в реакцию красителя проводилась экстракцией последнего хлороформом.

Механическая смесь сополимера I с хлороформом была приготовлена смешиванием компонентов, взятых в соотношении сополимер I: хромофор = 10:1 (mass.%). После растворения такой смеси в DMFA с последующим пересаживанием получалась полимерная композиция по типу гость-хозяин.

Строение и состав синтезированного сополимера II подтверждены данными ЯМР ^1H , УФ-спектроскопии. Его структура исследована с помощью рентгеновского анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Specord M-400. ЯМР ^1H -спектры сняты на приборе Bruker AC-200 (200.1 MHz) относительно сигналов растворителя — дейтерированного диметилсульфоксида (DMSO- d_6). Рентгеновские исследования образцов проводились на установке ДРОН-2, использовалось медное излучение, фильтрованное никелем.

Фазово-агрегатное состояние сополимеров I, II и хромофора изучено методом ДСК на сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М при скорости сканирования $16^\circ\text{C}/\text{min}$ (навеска 4–5 mg, пороговая чувствительность 10^{-4} W) [11] и оптическим методом на нагревательном столике Бюэтиуса.

Нелинейно-оптические свойства образцов сополимера II и композиции гость-хозяин изучались методом генерации второй гармоники импульсным лазером (YAG- Nd^{3+}). Длина волны падающего излучения составляла $1.06\ \mu\text{m}$, длительность импульса 15 ns, энергия излучения в импульсе 30 mJ. Образцы полимерных пленок на стеклянных подложках толщиной $170\ \mu\text{m}$ были изготовлены методом центрифугирования из растворов полимеров в DMFA. Толщина полимерных слоев варьировалась от 0.5 до $0.8\ \mu\text{m}$. Образцы подвергались термообработке в вакууме при 50°C в течение четырех суток. Далее проводилась поляризация образцов в поле коронного разряда постоянного тока. При этом расстояние от вольфрамового игольчатого электрода до образца составляло 1 см, напряжение коронного разряда равнялось 5 kV, а ток через образец не превышал $1\ \mu\text{A}$. Образцы подвергались воздействию коронного разряда при температуре 140–145 $^\circ\text{C}$ в течение 30 min, после чего нагрев прекращался и образцы остывали до комнатной температуры в присутствии электрического поля.

2. Обсуждение результатов

В электронном спектре сополимера II наблюдается характерный для красителя максимум поглощения в области 500 nm.

В спектре ЯМР ^1H сополимера II обнаружено изменение положения сигнала двух протонов группы $-\text{CH}_2-$, обусловленное заменой Cl на группу $\text{O}-\text{Ph}$ при ковалентном просоединении красителя к сополимеру I. Определенная по соотношению интенсивностей сигналов двух протонов группы $\text{N}-\text{CH}_2-$ красителя в спектре ЯМР ^1H сополимера II и двух протонов группы $-\text{CH}_2-$ между фенильными кольцами в полимерной цепи степень замещения гидроксильных групп в сополимере II составила 15%.

Рентгеноструктурные исследования порошкообразных образцов сополимера I с разным соотношением мономеров, переосажденного из различных растворителей, свидетельствуют о том, что независимо от природы осадителя полимер обладает аморфной структурой. Дифрактограммы сополимеров I, II и хромофора представлены на рис. 1. В таблице приведены межплоскостные расстояния d для рефлексов, наблюдаемых на этих дифрактограммах.

Из сравнения дифракционных картин видно, что в отличие от аморфного сополимера I у сополимера II в области углов отражения $2\theta = 4-35^\circ$ наблюдается большое число рефлексов, что указывает на формирование в образце кристаллической структуры. Большинство из этих рефлексов фиксируется и на дифракционной кривой хромофора, а соответствующие им межплоскостные расстояния аналогичны (см. таблицу).

Можно предположить, что взаимная упаковка ковалентно связанных с полимерной цепью хромофоров близка или аналогична кристаллической структуре исходного хромофора.

Известно, что боковые мезогенные группы полимеров обладают большой свободой движения и самостоятельно способны создавать упорядоченные домены, если они

Углы отражения 2θ и соответствующие им межплоскостные расстояния

Хромофор		Сополимер II	
2θ , deg	d , nm	2θ , deg	d , nm
5	1.76	5	1.76
11.5	0.77	—	—
16.5	0.54	16.5	0.54
—	—	18.25	0.49
20.7	0.43	20.7	0.43
—	—	21.5	0.41
23	0.39	23	0.39
23.75	0.37	23.75	0.37
26.75	0.34	26.25	0.34
28.2	0.31	28.5	0.31
29.2	0.3	29.2	0.3

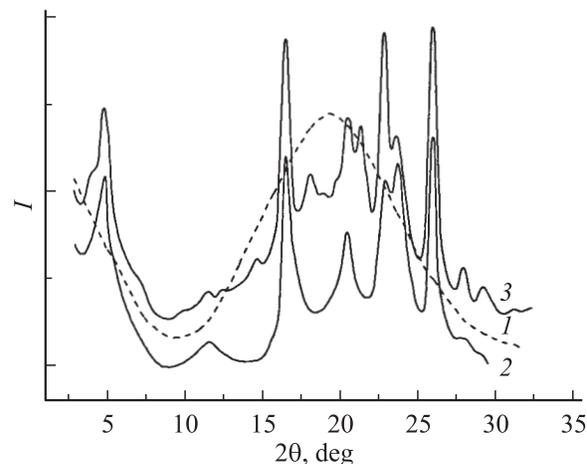


Рис. 1. Дифрактограммы сополимера I (1), хромофора-красителя (2) и сополимера II (3).

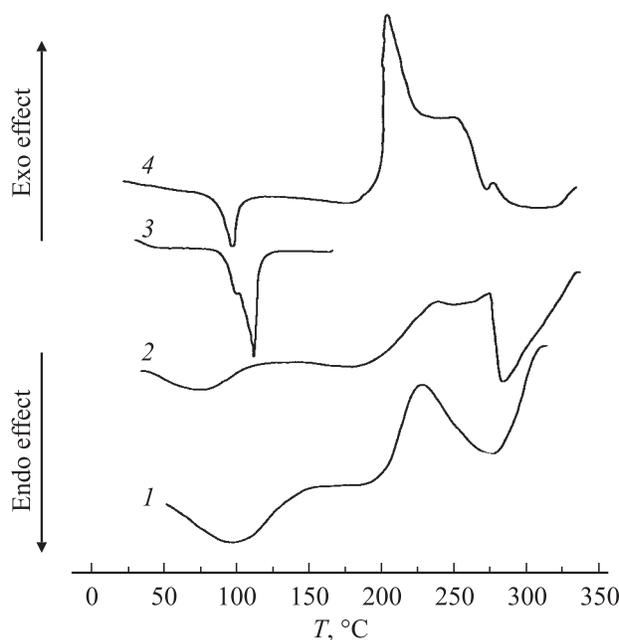


Рис. 2. Результаты calorиметрических исследований. 1 — сополимер I, 2 — механическая смесь „сополимер I + хромофор“, 3 — краситель: 4'-((6-хлоргексил)-метиламино)-4-нитроазобензол (хромофор), 4 — сополимер II.

присоединены к основной цепи посредством длинной гибкой развязки. Реализации независимой упаковки таких боковых групп способствует также повышенная подвижность основной полимерной цепи [12,13]. В нашем случае роль мезогенных групп выполняют азофрагменты, ковалентно связанные с основной достаточно подвижной полимерной цепочкой посредством гибкой гексаметиленовой развязки. Наблюдаемые на дифрактограммах различия в соотношении интенсивностей ряда рефлексов на кривых 2 и 3 (рис. 1) или появление дополнительных отражений в области углов $2\theta = 18.25$

и 21.5° на кривой 3 (рис. 1) можно объяснить влиянием полимерной цепи на взаимную упаковку боковых звеньев.

На дифракционной картине механической смеси хромофора с сополимером I на фоне аморфного гало наблюдалось пять рефлексов слабой интенсивности в областях, соответствующих самым интенсивным рефлексам хромофора. При растворении и пересадении механической смеси (композиции гость-хозяин) получался аморфный полимер.

Таким образом, по всей вероятности, только ковалентное введение хромофора в боковые цепи аморфного сополимера вызывает изменение фазово-агрегатного состояния сополимера II. Этот вывод подтверждается данными калориметрических и оптических исследований.

На рис. 2 приведены термограммы сополимеров I, II и хромофора.

Для сополимера I (кривая 1 на рис. 2) наблюдается эндоэффект в интервале температур $50\text{--}100^\circ\text{C}$, связанный с десорбцией воды, поглощенной порошкообразным образцом, и остатков легколетучих растворителей, используемых при пересадении полимера. Экзоэффекты при температуре $180\text{--}190^\circ\text{C}$ и после 290°C соответствуют началу дегидратации с интенсивно протекающим процессом гетероциклизации фрагментов гидроксиамида до бензоксазола. По данным оптических наблюдений при температуре выше 210°C происходит потемнение образца, в максимуме экзоэффекта при 220°C — размягчение частиц порошка, при 270°C — их спекание.

Термограмма красителя типична для процессов плавления кристаллических веществ при нагревании и кристаллизации при охлаждении. При повторных (четырёхкратных) измерениях тепловых эффектов процессов плавления-кристаллизации (нагревание образцов до 170°C и охлаждение) было установлено, что температура плавления красителя составляет $115\text{--}118^\circ\text{C}$ (максимум эндоэффекта в интервале температур $90\text{--}130^\circ\text{C}$) (кривая 3 на рис. 2), температура кристаллизации равна $59\text{--}65^\circ\text{C}$; в процессе охлаждения кристаллическая структура полностью восстанавливается. Потери в весе образца и изменения величины максимума теплоэффекта не наблюдалось. При нагревании до 230°C потеря в весе составила 2.5%. Дальнейшее повышение температуры сканирования ведет к нарастанию потери массы и уменьшению максимума теплоэффекта, который исчезает при увеличении температуры сканирования до 240°C .

Полученные данные, а также результаты исследований гребнеобразных сополимеров, кристаллизующихся за счет упаковки боковых цепей [14], позволили однозначно интерпретировать термограмму сополимера II (кривая 4 на рис. 2). Эндоэффект в интервале температур $90\text{--}130^\circ\text{C}$ с максимумом при 111°C связан с процессом плавления хромофора-красителя, введенного в боковую цепь полимера. Температура кристаллизации хромофора в сополимере II при охлаждении составляет 47°C . Трехступенчатый экзоэффект в интервале $190\text{--}300^\circ\text{C}$

соответствует нескольким химическим процессам: химически необратимым процессам, происходящим в боковой цепи (деструкция нелинейно-оптического хромофора), и дегидратации, связанной с началом гетероциклизации фрагментов гидроксиамида до бензоксазола. Следует отметить, что этот экзоэффект у сополимера II наблюдается в более широком интервале температур (до 310°C), чем у сополимера I (до 270°C). После 310°C у обоих сополимеров наблюдается идентичный экзоэффект, соответствующий полной гетероциклизации гетероароматических фрагментов.

Оптические наблюдения подтверждают результаты калориметрических измерений. При температуре выше 190°C изменяется цвет образца. Усиление интенсивности окраски связано с удлинением цепи сопряжения за счет образования полибензоксазола. При 250°C порошкообразный образец, в результате отщепления воды и циклизации „течет“; при температуре выше 300°C наблюдается „спекание“ вещества, сопровождающееся экзоэффектом.

Изменение способа введения хромофора (композиционное по типу гость-хозяин, а не ковалентное присоединение по гидроксильной группе боковой цепи полимера) существенно влияет на термические характеристики. На термограмме механической смеси (кривая 2 на рис. 2) отсутствует эндоэффект ($111\text{--}118^\circ\text{C}$), характерный для процесса плавления красителя в сополимере II. Наблюдаются два широких эндоперехода в областях $40\text{--}120$ и $140\text{--}200^\circ\text{C}$ и экзопереход ($200\text{--}300^\circ\text{C}$) в интервале температур, характерном для сополимера I, II, причем эндоэффект в области $40\text{--}120^\circ\text{C}$ однозначно связан с десорбцией влаги, содержащейся в образце. Он отсутствует на термограмме, полученной при повторном сканировании образца до 300°C сразу после предварительного сканирования до 130°C , и снова появляется при повторном сканировании до 300°C образца, выдержанного на воздухе после предварительного сканирования до 130°C . Эндоэффект в районе $140\text{--}200^\circ\text{C}$ связан с удалением остаточных количеств высококипящего растворителя диметилацетамида, используемого при синтезе и пересадении сополимера I. Такие эффекты отсутствуют на термограммах сополимера II.

Таким образом, термографические исследования позволили обнаружить фундаментальное отличие друг от друга двух полимерных систем с разным способом введения красителя. Оно заключается в отсутствии области плавления в системе гость-хозяин и большей способности этой системы поглощать атмосферную влагу. Меньшее влагопоглощение сополимера II вызвано, очевидно, гидрофобизацией гидроксильных групп хромофором.

После поляризации в поле коронного разряда в образцах сополимера II наблюдался эффект генерации второй гармоники. Методом генерации второй гармоники была исследована стабильность нелинейно-оптических свойств поляризованных пленок сополимера II и механической смеси „сополимер I + хромофор“ в изотермическом и термостимулированном режимах. В полученных

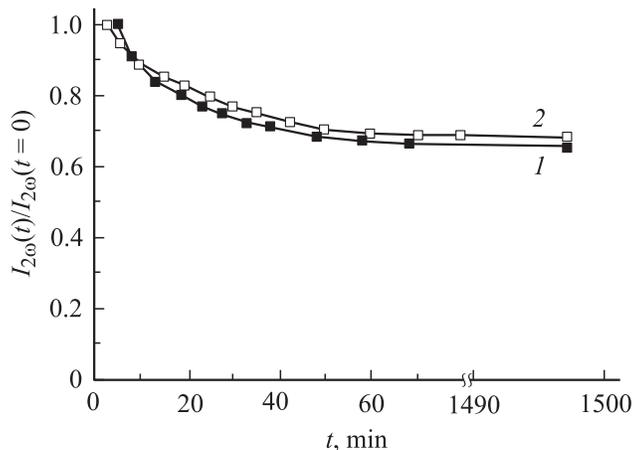


Рис. 3. Кинетика изотермического спада интенсивности генерации второй гармоники в поляризованных пленках сополимера II (1) и механической смеси „сополимер I + хромофор“ (2).

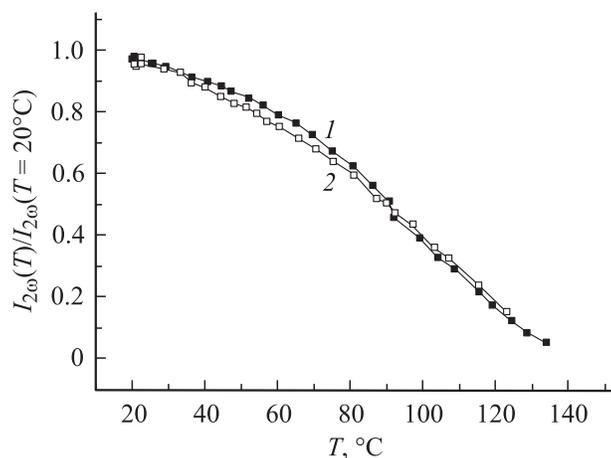


Рис. 4. Кинетика термостимулированного спада интенсивности генерации второй гармоники в поляризованных пленках сополимера II (1) и механической смеси „сополимер I + хромофор“ (2).

временных зависимостях изотермического спада интенсивности генерации второй гармоники при комнатной температуре (рис. 3) имеются два участка: начальный (быстрый — около 40 min) и последующий (медленный), причем уровень сигнала на участке медленного спада составляет около 80% от начального.

В процессе линейного нагрева образцов (рис. 4) наблюдался постепенный спад сигнала вплоть до полного его исчезновения при 130°. Различий в характере зависимостей для двух типов образцов не наблюдалось. При сравнении полученных кривых (рис. 3, 4) можно сделать вывод, что химическое введение красителя в полимер не уменьшает его подвижности.

Таким образом, использование метода межфазного катализа при этерификации гидроксильных групп Si-содержащего поли(о-гидроксиамида) 4'-((6-хлоргексил)-метиламино)-4-нитроазобензолом позволило получить сопо-

лимер с активным нелинейно-оптическим хромофором в боковой цепи. Показано, что редкое замещение водородных атомов гидроксильных групп аморфного сополимера I хромофорами приводит к их независимой упаковке и формированию кристаллических доменов.

Наблюдаемый в сополимере II эффект генерации второй гармоники с достаточно медленным спадом интенсивности дополнительно может свидетельствовать в пользу того, что мезогенная (азобензольная) группа хромофоров, присоединенная к основной цепи сополимера I через гексаметиленовые развязки, формирует в сополимере II доменные структуры.

Авторы выражают благодарность В.М. Денисову за получение и интерпретацию ЯМР ^1H -спектров исследованных полимеров, позволивших установить строение сополимера II.

Список литературы

- [1] В.И. Минкин. Рос. хим. журн. **44**, 6 (II), 3 (2000).
- [2] J. Sakai, M. Ueda, T. Fukuda, H. Matsuda. J. Polymer Sci. A. Polymer Chem. **37**, 1321 (1999).
- [3] Z. Sekkat, Ph. Pretre, A. Knoesen. J. Opt. Soc. Am. B **15**, 401 (1998).
- [4] А.В. Ельцов, Л.И. Рудая, Н.В. Климова, С.С. Боголюбова, И.Г. Савич. ЖПХ **66**, 3, 595 (1993).
- [5] Л.И. Рудая, С.С. Боголюбова, Н.В. Климова. ЖПХ **68**, 1, 110 (1995).
- [6] Л.И. Рудая, Н.В. Климова, С.С. Боголюбова, О.В. Хроменко, Г.К. Лебедева, Г.С. Смирнова, А.В. Ельцов. ЖПХ **69**, 5, 812 (1996).
- [7] А.В. Ельцов, Н.В. Климова, Л.И. Рудая, Т.А. Юрре. Хим. пром-сть **6**, 374 (1998).
- [8] Н.В. Климова, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, Т.А. Юрре, И.М. Соколова, Н.С. Пшелко. Петербург. журн. электроники **3**, 32, 33 (2002).
- [9] S. Gomon, T. Yourre, N. Klimova, L. Rudaya. Eur. Semicond. **11**, 29 (2003).
- [10] Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей / Под ред. А.В. Ельцова. Химия, Л. (1985). С. 351.
- [11] А.В. Сидорович, Г.В. Котельников. Высокомолекуляр. соединения А **25**, 12, 2623 (1983).
- [12] В.В. Цукрук, В.В. Шилов. Структура полимерных жидких кристаллов. Наук. думка, Киев (1990). С. 189.
- [13] В.А. Гудков, И.Г. Чистяков, В.П. Шибасев, Б.К. Вайнштейн. Кристаллография **27**, 3, 537 (1982).
- [14] Н.А. Платэ, В.П. Шибасев. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. Химия, М. (1960). С. 82.