

Нелинейные оптические свойства термостойкого кремнийсодержащего поли(о-гидроксиамида) с ковалентносвязанным хромофором в боковой цепи

© А.Э. Бурсиан, Н.В. Климова, Л.И. Рудая, 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 25 июня 2007 г.)

В изотермическом и термостимулированном режимах исследована временная зависимость нелинейных оптических свойств пленок кремнийсодержащего поли(о-гидроксиамида), имеющего в боковой цепи ковалентносвязанный хромофор на основе 4-нитроазобензола.

Обнаружена нетипичная зависимость изменения сигнала генерации второй гармоники во времени, наблюдаемая при добавлении к раствору полимера ониевой соли — трифенилсульфоний-гексафторфосфата. Выдвинуто предположение, что введение ониевой соли способствует образованию в процессе поляризации (полинга) бензоксазольной структуры, облегчающей ориентирование нелинейно-оптических фрагментов, что соответственно приводит к усилению нелинейных оптических свойств полимерной пленки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33011-а.

PACS: 82.35.Ej, 42.65.Ky

1. Введение

Настоящая работа является продолжением исследования, начатого в [1], и посвящена изучению взаимосвязи структуры макромолекулы и степени организации нелинейно-оптического хромофора (красителя) в полимере с эффективностью его нелинейно-оптических свойств. В частности, изучено влияние ониевой соли — трифенилсульфоний-гексафторфосфата (ТФС) — на процессы, способствующие образованию ориентированных ансамблей молекул хромофора, химически связанного с полимером, и формированию новой нелинейно-оптической (НЛО) среды.

Усиление НЛО-свойств органической среды может достигаться образованием упорядоченных ансамблей красителя или молекулярных агрегатов, в которых расположение молекул НЛО-хромофора оптимально для диполь-дипольного переноса энергии возбуждения [2]. Наряду с получением значительного по величине НЛО-сигнала важна также и стабильность НЛО-свойств во времени, что, в частности, может обеспечиваться увеличением жесткости структуры полимерной цепи. Одним из способов формирования организованных молекулярных структур является введение в композицию структурирующих добавок, например микрочастиц серебра [3] или кластеров золота [4]. В настоящей работе в роли такой добавки к полимеру был использован ТФС. Из литературы известно, что ониевые соли используются в качестве катализатора реакций катионной полимеризации, структурирования или гетероциклизации, а также в качестве инициаторов различных химических превращений и перегруппировок [5–7].

Изучение структуры порошкообразных образцов кремнийсодержащего поли(о-гидроксиамида), далее обозначаемого как сополимер (I), с НЛО-хромофором, а именно с 4'-{(6-хлоргексил)метиламино}-4-нитро-азобензолом, в боковой цепи методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что ковалентное присоединение имеющего кристаллическую структуру НЛО-хромофора к боковой цепи аморфного полимера приводит к формированию доменной структуры с упорядоченной кристаллической упаковкой [1]. Такая структура макромолекулы представляется перспективной для формирования НЛО-сред, так как при ее реализации может существенно повыситься стабильность НЛО-свойств полимерных пленок. В настоящей работе изучались процессы возможного формирования упорядоченной структуры в тонких пленках исследуемого полимера. Проведено сравнительное исследование НЛО-свойств полимерных пленок с красителем, введенным в полимерную матрицу композиционно, и красителем, ковалентно связанным с полимерной цепью (введенным в боковую цепь полимера), а также изучено влияние ониевой соли, введенной в качестве ионной добавки, на свойства этих полимерных пленок.

2. Экспериментальная часть

На рис. 1 приведены структурные формулы исследованных образцов: сополимера (I), хромофора сополимера (II), а также сополимера (III), образующегося в результате частичной гетероциклизации основной цепи сополимера (II).

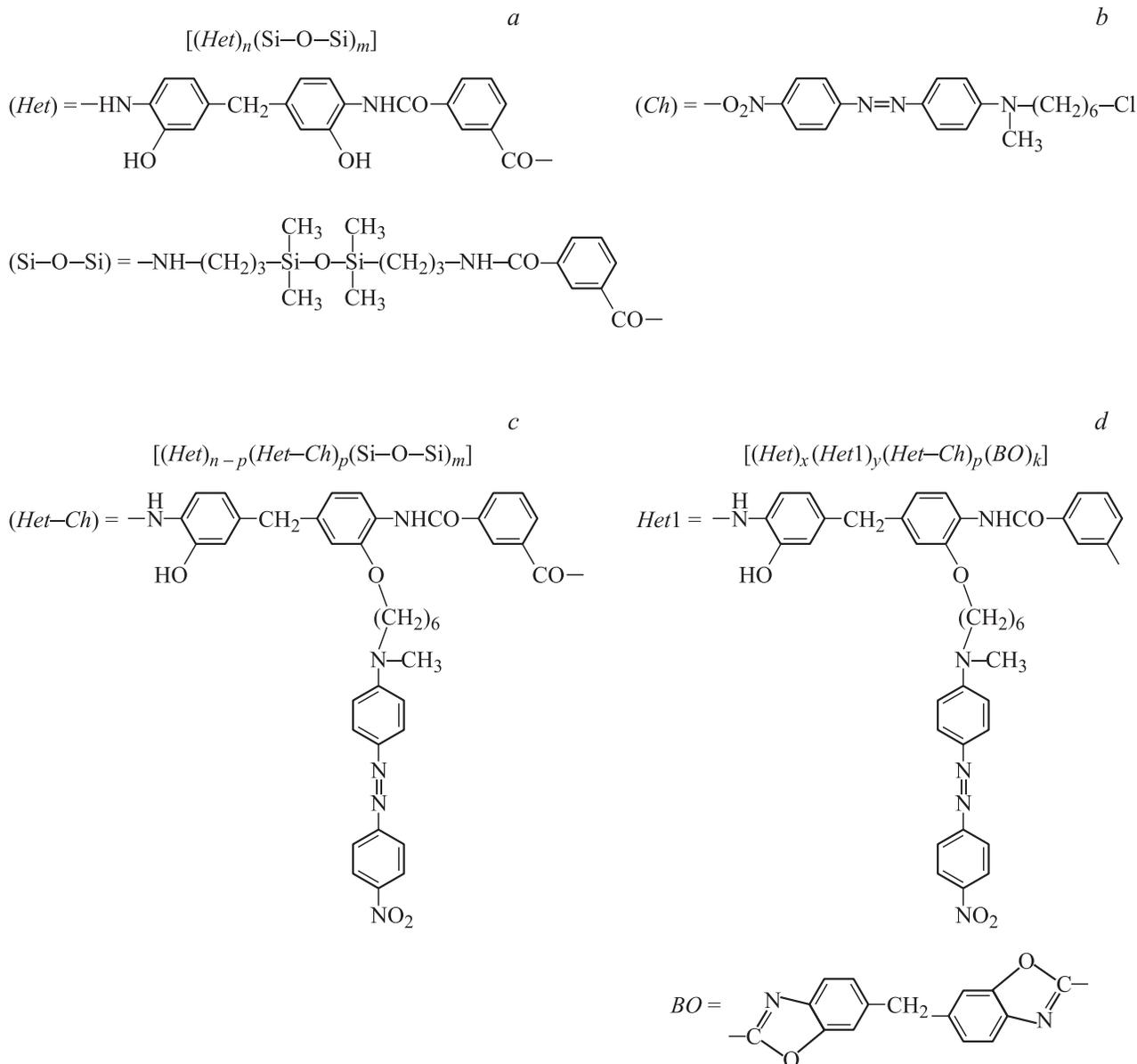


Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений: сополимера (I) (a), хромофора (b), сополимера (II) (c) и сополимера (III) (d).

Сополимер (II), содержащий ковалентно присоединенный хромофор, получен этерификацией боковых гидроксильных групп сополимера (I) 4'-{(6-хлоргексил)метиламино}-4-нитро-азобензолом. Механическая смесь сополимера (I) с хромофором была приготовлена путем смешивания растворов компонентов в диметилформамиде (ДМФА). Масса хромофора составляла 8% от массы сополимера (I). ТФС добавлялся в растворы сополимеров (I) и (II) в количестве 5% от массы сухого полимера.

Образцы полимерных пленок получали методом центрифугирования на стеклянных подложках толщиной 170 μm . Толщина пленок, измеренная с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, варьировалась от 0.5 до 0.8 μm . Изготовленные пленочные образцы

подвергали термообработке в вакууме при 50°C в течение 96 h. Поляризация образцов (полинг) проводилась в поле коронного разряда. Расстояние от вольфрамового игольчатого электрода до образца составляло 1 см. Напряжение коронного разряда варьировалось в пределах 4–6 kV так, чтобы ток через образец не превышал 1 μA . Полинг осуществлялся при температуре 120–130°C в течение 20–40 min, после чего нагрев отключали, и образцы остывали до комнатной температуры при сохранении воздействия электрического поля. НЛЮ-свойства образцов изучались методом генерации второй гармоники (ГВГ) с использованием импульсного лазера (YAG-Nd³⁺); длина волны падающего излучения составляла 1.06 μm , длительность импульса 15 ns, энергия излучения в импульсе 5 mJ.

Временная зависимость НЛО-свойств исследовалась в изотермическом и термостимулированном режимах для четырех типов образцов: *A*, *B*, *C* и *D*. Здесь *A* — пленки сополимера (II); *B1* и *B2* — пленки композиции, состоящей из сополимера (II) и ТФС. Образцы *A* и *B1* изготовлены из порошка сополимера (II), предварительно подвергнутого рентгеновскому облучению, *B2* — из порошка сополимера (II), не подвергавшегося такой обработке; *C* — пленки композиции, представляющей собой механическую смесь сополимера (I) и хромофора (*Ch*); *D* — пленки композиции, представляющей собой механическую смесь, состоящую из сополимера (I), хромофора (*Ch*) и ТФС.

3. Обсуждение результатов

После полинга исследовалось пространственное распределение поляризации НЛО-хромофоров. Для этого регистрировался сигнал ГВГ при сканировании лазерного луча по поверхности образца. Исследования проводились в изотермических условиях при комнатной температуре, а также в условиях повышенных температур в режиме линейного нагрева со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

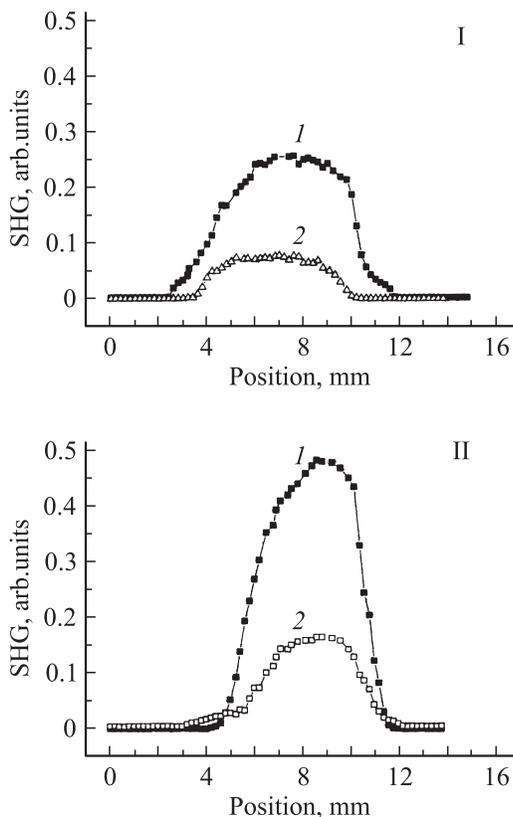


Рис. 2. Распределение интенсивности сигнала ГВГ в образцах серии *A*. I — после первого полинга, II — после повторного полинга. 1 — через 20 min после отключения электрического поля, 2 — через 10 суток после отключения электрического поля.

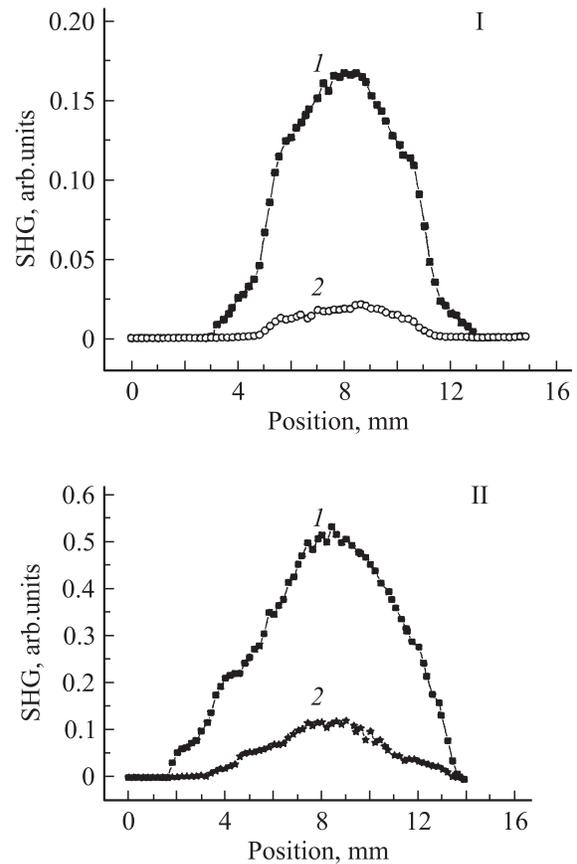


Рис. 3. Распределение интенсивности сигнала ГВГ в образцах серии *B1*. I — после первого полинга, II — после повторного полинга. 1 — через 20 min после отключения электрического поля, 2 — через 10 суток после отключения электрического поля.

Для образцов *C* и *D* (механическая смесь с хромофором) были получены стандартные временные зависимости интенсивности сигнала ГВГ, описанные ранее в работе [1], а именно типичное монотонное снижение сигнала ГВГ во времени от максимального значения, достигнутого сразу после окончания поляризации.

В образцах серий *A* и *B1* (ковалентное введение хромофора) также наблюдали снижение интенсивности сигнала с течением времени. Однако после повторного полинга в первоначальный момент времени после отключения электрического поля был зарегистрирован значительно больший по абсолютной величине сигнал ГВГ по сравнению с первым циклом поляризации (рис. 2, 3). При этом для образцов серии *B1* наблюдали возрастание сигнала в 3 раза, в то время как для образцов серии *A* сигнал увеличивался только в 2 раза.

Такие изменения величины сигнала ГВГ в образцах *A* и *B1* при проведении последовательных циклов поляризации могут интерпретироваться как своеобразное накопление эффекта поляризации, обусловленное возможными структурными изменениями в полимере. В частности, в процессе полинга под воздействием ко-

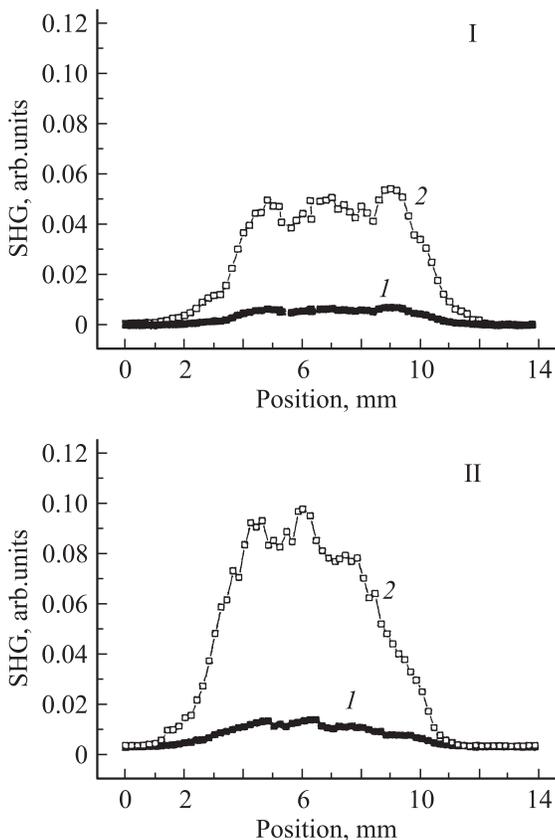


Рис. 4. Распределение интенсивности сигнала ГВГ в образцах серии *B2*. *I* — после первого полинга, *II* — после повторного полинга. *1* — через 20 min после отключения электрического поля, *2* — через 3 суток после отключения электрического поля.

ронного разряда возможна частичная гетероциклизация основной цепи полимера и снижение ее подвижности. По мере увеличения числа циклов поляризации степень гетероциклизации увеличивается и соответственно повышается жесткость основной цепи, что в свою очередь создает благоприятные условия для возникновения областей с упорядоченным расположением боковых цепей, содержащих хромофоры, т.е. для формирования ансамблей хромофоров. При этом, вероятно, формируется структура, сходная со структурой жидкокристаллического полимера с жестким мезогеном, включающим бензоксазольный фрагмент, и гибкой боковой цепью [8].

В образцах серии *B*, содержащих ТФС (ониевую соль), степень гетероциклизации полиоксамида выше, так как этот процесс катализируется кислотой, образующейся в результате химического превращения ониевой соли при воздействии коронного разряда [7].

Нестандартный результат был получен для образцов серии *B2*. Соответствующие зависимости приведены на рис. 4.

Для образцов этой серии имел место не только эффект возрастания сигнала ГВГ с увеличением числа последовательных полингов, но и эффект возрастания

интенсивности сигнала ГВГ примерно в 6–7 раз в течение первых 72 h после завершения поляризации, после чего этот уровень сигнала сохранялся в течение по крайней мере 10 суток. После термостимулированной деполяризации образца и его повторной поляризации эффект возрастания сигнала ГВГ повторялся (рис. 4), а абсолютная величина максимального значения сигнала ГВГ возрастала почти в 2 раза по сравнению с уровнем сигнала, достигнутым в первом цикле поляризации. Эффект усиления НЛЮ-активности в начальный период хранения образцов серии *B2* может быть связан с началом процесса гетероциклизации, развивающимся при комнатной температуре. Предположительно этот процесс может инициироваться продуктами распада ониевой соли с образованием аниона PF_6^- , происходящего во время полинга при комбинированном воздействии коронного разряда и повышенной температуры. После завершения полинга медленная химическая реакция, связанная с диффузией продуктов распада ониевой соли, вызывающих дополнительную гетероциклизацию, в тонкой пленке образца *B2* продолжается. В свою очередь реакция гетероциклизации способствует дополнительному упорядочению боковых фрагментов, содержащих НЛЮ-хромофоры, что, возможно, и приводит к возрастанию интенсивности сигнала ГВГ даже после прекращения полинга. Данное явление дополнительно свидетельствует в пользу формирования структуры хромофоров, близкой к структуре жидкокристаллических полимеров [8].

В случае же образцов *A* и *B1* подобная гетероциклизация в значительной степени прошла уже на стадии приготовления образца (вероятная причина — воздействие рентгеновского облучения и полинга), в связи с чем мы не наблюдаем стадии возрастания сигнала, а после завершения полинга уже в первоначальный момент имеем высокий сигнал ГВГ.

Через полгода хранения в условиях лаборатории в образце *B2* было зарегистрировано сохранение 30% от

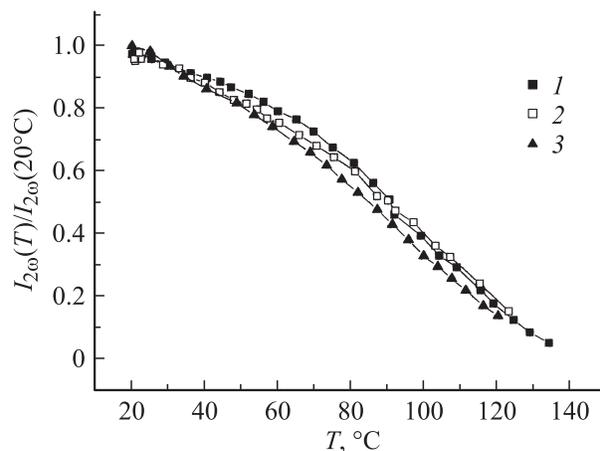


Рис. 5. Термостимулированная деполяризация, измеренная по относительному уменьшению сигнала ГВГ в условиях линейного нагрева со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{min}$, в различных образцах: *1* — серии *A* (сополимер (*II*)), *2* — серии *C*, *3* — серии *B2*.

максимального сигнала ГВГ, что также свидетельствует в пользу увеличения жесткости основной цепи.

На рис. 5 приведены данные по термостимулированной релаксации сигнала ГВГ в образцах серий А, В и С. Следует отметить одинаково невысокий уровень термостабильности сигнала ГВГ для образцов всех перечисленных серий. Падение уровня сигнала ГВГ, обусловленное возрастанием подвижности и разориентацией хромофорных ансамблей, начинается при температуре, превышающей 30°C, что косвенно также свидетельствует в пользу реальности процессов возможного „холодного“ ориентирования НЛЮ-ансамблей в отсутствие внешнего электрического поля.

4. Выводы

1) Процедура полинга, включающая комбинированное воздействие коронного разряда и температуры, не только способствует ориентации хромофоров, но и может приводить к структурным изменениям полимера (II). В ходе полинга возможна частичная гетероциклизация полимера, которая приводит к формированию менее подвижных участков основной цепи (мезогенов) и изменению условий ориентирования боковых НЛЮ-фрагментов, в частности к облегчению ориентации молекул хромофора при последовательных циклах проведения полинга и образованию ансамблей хромофоров.

2) Введение ониевого соли может стимулировать процессы подобных структурных изменений, повышая эффективность гетероциклизации основной цепи полимера, в том числе и при комнатной температуре, что потенциально дает возможность управлять процессом ориентирования.

3) Можно отметить явление „памяти“ структуры, проявляющееся в эффекте увеличения степени ориентации хромофоров при последовательных циклах поляризации.

Список литературы

- [1] 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. ФТТ **48**, 922 (2006).
- [2] В.В. Шелковников, В.П. Сафонов, А.И. Плеханов, Ф.А. Журавлев. ЖСХ **34**, 90 (1993).
- [3] С.Т. Раутиан, В.П. Сафонов, П.А. Чубаков, В.М. Шалаев, М.И. Штокман. Письма в ЖЭТФ **47**, 200 (1988).
- [4] Ф.А. Журавлев, Н.А. Орлова, А.М. Плеханов, С.Т. Раутиан, В.П. Сафонов, В.В. Шелковников. Письма в ЖЭТФ **56**, 264 (1992).
- [5] J.V. Crivello, J.H.W. Lam. J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Edition **17**, 977 (1979).
- [6] J.V. Crivello, J.H.W. Lam. Macromolecules **10**, 1307 (1977).
- [7] Л.И. Рудая, Н.В. Климова, С.С. Боголюбова, О.В. Хроменков, Г.К. Лебедева, Г.С. Смирнова, А.В. Ельцов. ЖПХ **69**, 812 (1996).
- [8] В.В. Шибаев. Жидкие кристаллы и их практическое использование **17**, 12 (2006).