

# Нелинейно-оптические свойства комплексов серии модифицированных олигомерных $\omega$ , $\omega'$ -диаминопропиленоксидов с полиамидами

© А.О. Савицкий, А.В. Теньковцев, В.А. Лукошкин\*, F. Vöhme\*\*

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

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

\*\* Institut für Polymerforschung,  
D-01069 Dresden, Germany

E-mail: avt@hq.macro.ru

(Поступила в Редакцию 11 июля 2007 г.)

В окончательной редакции 21 ноября 2007 г.)

Методом генерации третьей гармоники (THG) на длине волны 1064 nm исследована нелинейная оптическая (NLO) восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)}$  в серии комплексов модифицированных олигомерных  $\omega$ ,  $\omega'$ -диаминопропиленоксидов с полиоктаметиленацетамидином. Методом УФ-спектроскопии показано, что при взаимодействии указанных хромофор-терминированных полимеров с полиамидином возникают сетчатые структуры, в которых образование полимерной сетки происходит вследствие ионного взаимодействия. Формирующиеся при этом ионные межмолекулярные комплексы способны к генерации третьей гармоники. Увеличение длины полимерной цепи в серии модифицированных  $\omega$ ,  $\omega'$ -диаминопропиленоксидов приводит к уменьшению коэффициента поглощения хромофорного фрагмента, а также к значительному снижению величины NLO-отклика  $\chi^{(3)}$ .

PACS: 82.35.Ej, 42.65.-k

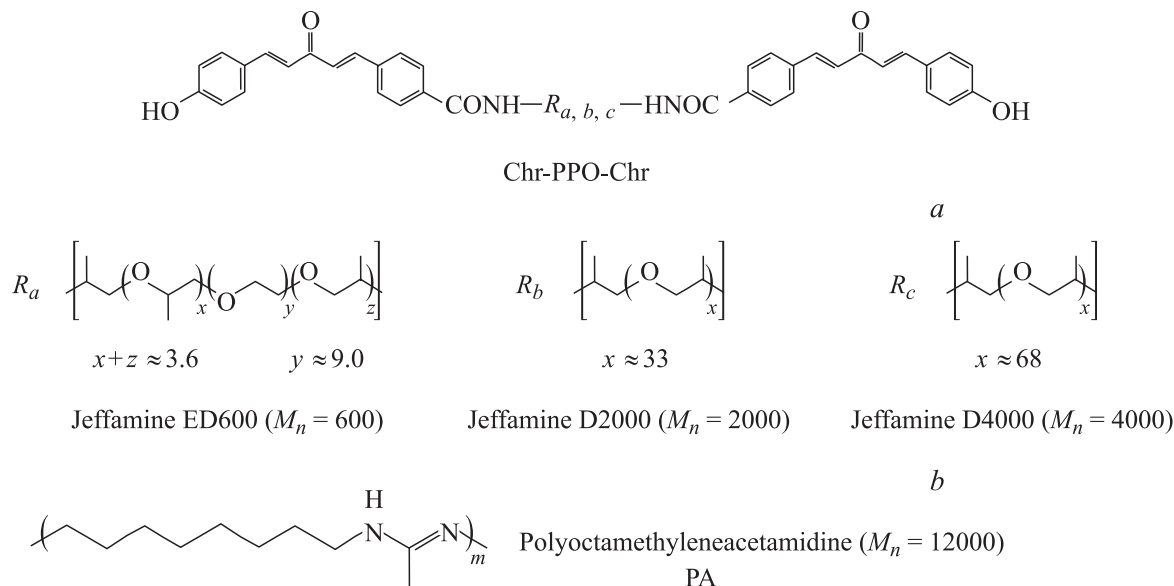
## 1. Введение

В настоящее время проблема межмолекулярных взаимодействий в смесях полимеров привлекает все возрастающее число исследователей [1,2]. Это связано с широким применением полимерных систем при создании новых материалов с улучшенными физико-механическими, оптическими и другими характеристиками [3,4]. Тем не менее использование физических смесей полимеров ограничено вследствие недостаточной совместимости полимеров, даже если макромолекулы сходны по строению и обладают близкой полярностью. Существенное влияние на совместимость оказывают не только термодинамические, но и химические факторы. Лучше всего смешиваются полимеры, в состав которых входят группы, способные образовывать водородные, донорно-акцепторные, ионные,  $\pi$ - и другие связи. При неполной совместимости компонентов в смесях полимеров происходит микрофазное разделение. Вследствие наличия специфических взаимодействий между компонентами возможны образование совместных надмолекулярных структур, упорядочивание полимерных цепей, что и приводит к размытию границ раздела между фазами и к существованию достаточно протяженного переходного слоя. Структура граничного слоя и площадь истинного контакта фаз существенно влияют на происходящие в межфазной области процессы. Для количественного описания таких процессов наиболее часто используемые методы, такие как ЯМР, УФ- или ИК-спектроскопия, недостаточно чувствительны, поскольку объемная доля

находящихся на границе раздела фаз и взаимодействующих друг с другом фрагментов молекул мала. Необходимо использовать методы, обладающие большей чувствительностью и селективностью, например нелинейно-оптические (NLO) методы, поскольку известно, что NLO-свойства молекул не только определяются их химическим строением, но также зависят и от ближайшего окружения молекулы в материале [5]. Целью настоящей работы является использование метода нелинейной оптики-генерации третьей гармоники — для изучения взаимодействия в смесях полимеров.

## 2. Экспериментальная часть

Синтез полиоктаметиленацетамидина (PA) с использованием реакции между аминогруппами октаметиленадиамина с триэтилортоацетатом проведен по методике, описанной в [6]. Олигомерные диаминопропиленоксиды Jeffamine<sup>®</sup> ED-600, Jeffamine<sup>®</sup> D-2000 и Jeffamine<sup>®</sup> D-4000 производства компании Huntsman для удаления следов влаги высушивались при 60°C до достижения постоянной массы. В качестве NLO-активного фрагмента в настоящей работе использовался (4-гидроксистирил)-(4'-карбоксистирил)-кетон (Chr). С использованием реакции карбоксильной группы хромофорного фрагмента с концевыми аминогруппами серии  $\omega$ ,  $\omega'$ -диаминопропиленоксидов Jeffamines<sup>®</sup> (DA-PPO) различной молекулярной массы ( $M_n = 600, 2000, 4000$ ) получены модифицированные полипропиленокси-



**Рис. 1.** Объекты исследования: серия модифицированных хромофорными фрагментами  $\omega, \omega'$ -диаминопропиленоксидов (в случае DA-PPO с  $M_n = 600$  молекула содержит также этиленоксидные звенья) (a) и полиоктаметиленациетамидин (b).

ды (Chr-PPO-Chr) (рис. 1) [7]. Комплексы Chr-PPO-Chr с PA с различным мольным соотношением хромофора на мономерное звено полимера были приготовлены смешиванием спиртового раствора PA с различными количествами спиртовых растворов Chr-PPO-Chr. Образцы пленок для нелинейно-оптических исследований были получены из концентрированных растворов комплексов в этаноле методом нанесения на вращающуюся стеклянную подложку, с последующим испарением растворителя. Полученные пленки перед проведением измерений высушивались в вакууме до постоянной массы.

### 3. Описание эксперимента

Для оценки величины оптических нелинейностей третьего порядка разработано несколько широко применяемых в настоящее время методик, таких как вырожденное четырехволновое смешение [8], метод продольного сканирования (Z-scan) [9], генерация третьей гармоники (ТНГ) и другие. Среди них ТНГ является одним из самых эффективных и простых в технической реализации способов. В данном случае определяется чисто электронный вклад  $\chi^{(3)}$  в нелинейно-оптическую восприимчивость третьего порядка.

В настоящей работе для оценки нелинейно-оптических свойств синтезированных материалов был использован метод ТНГ. Для возбуждения гармоники в образцах применялся импульсный лазер на гранате с неодимом, длина волны излучения составляла 1064 nm. Лазер работал в режиме модулированной добротности, длительность импульса 15 ns. Энергия излучения в импульсе варьировалась в широких пределах (до 30 mJ). На исследуемый образец *p*-поляризованное излучение

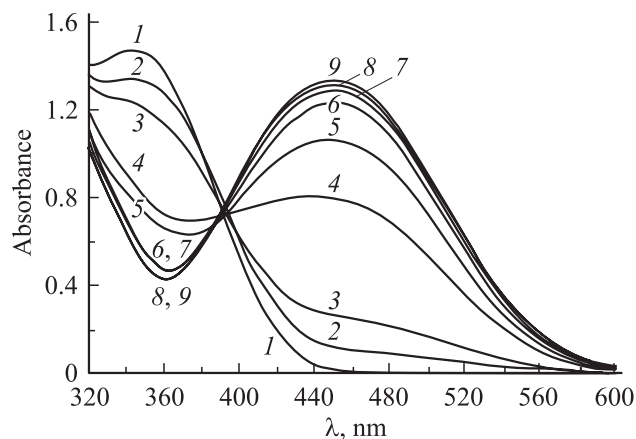
фокусировалось выпуклой сферической линзой с фокусным расстоянием 100 mm. Часть светового потока (около 4%) направлялась светоделителем на откалиброванный фотодиод ФД-24К. После образца излучение третьей гармоники линзовой системой направлялось на входную щель решеточного монохроматора МДР-2 и далее на фотоумножитель ФЭУ-106. Электрические сигналы с обоих фотоприемников поступали на интегрирующие АЦП и через приборный интерфейс КАМАК на персональный компьютер для последующей обработки.

Для оценки величины нелинейно-оптических восприимчивостей исследуемых материалов была использована методика сравнения с образцом, имеющим известные нелинейно-оптические восприимчивости, помещенным в аналогичные условия. В качестве эталона применялась пластина плавленого кварца толщиной 0.5 mm, выставленная по первому максимуму интенсивности третьей гармоники биений Мейкера [10].

В этом случае величину  $\chi^{(3)}$  для исследуемых материалов можно определить в соответствии с простым выражением, сравнивая интенсивности сигналов третьей гармоники от образца и эталона [10]:

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \left( \frac{2}{\pi} \right) \left[ \frac{I^{1/2}(3\omega)/I^c}{[I_s^{1/2}(3\omega)/I^{c,s}]}, \right]$$

где  $I(3\omega), I^s(3\omega)$  — интенсивности сигналов третьей гармоники от образца и эталона соответственно,  $I^c, I^{c,s}$  — соответствующие длины когерентности нелинейно-оптического взаимодействия и  $\chi_s^{(3)} = 3.11 \cdot 10^{-14}$  esu для SiO<sub>2</sub> при  $\lambda = 1064$  nm. Из этого выражения видно, что точное определение  $\chi^{(3)}$  невозможно без знания длины когерентности изучаемого ма-



**Рис. 2.** УФ-спектр спиртового раствора Chr-PPO-Chr с  $M_{\text{PPO}} = 4000$  при добавлении различного количества щелочи (соотношение числа гидроксильных групп к числу хромофорных групп)  $x$ : 1 — 0, 2 — 1.23, 3 — 2.06, 4 — 2.47, 5 — 3.29, 6 — 4.11, 7 — 4.93, 8 — 9.25, 9 — 15.08.

териала. Однако относительное значение кубической восприимчивости можно качественно оценить, пренебрегая различиями в длинах когерентности для разных веществ.

#### 4. Обсуждение результатов

Ранее нами были исследованы ионные комплексы NLO-активных хромофоров с полиамидами [11] и показано, что образование хиноидных структур вследствие ионизации хромофоров приводит к достаточно термостабильным, устойчивым в течение длительного времени полимерным комплексам, имеющим трехмерную структуру и способным к эффективной генерации третьей гармоники.

В качестве объектов исследования нами были выбраны термодинамически несовместимые полиоктаметилацетамидин (РА) и полипропиленоксиды, модифицированные хромофорными группами (Chr-PPO-Chr). Функционализация одного из составляющих смеси хромофорными группами дает возможность применения NLO-методов для описания явлений на границе раздела фаз. Выбранный хромофорный фрагмент вследствие наличия фенольной гидроксильной группы способен депротонироваться в присутствии оснований. При взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов происходит изменение окраски хромофора с желтой на темно-красную. На спектрах поглощения в УФ- и видимой областях (рис. 2) наблюдается bathochromic сдвиг полосы по-

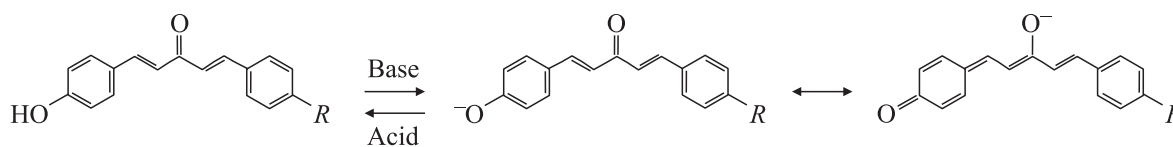
глощения при депротонировании гидроксильной группы Chr, который связан с делокализацией отрицательного заряда аниона вследствие сопряжения. Интенсивность полосы поглощения протонированного Chr при 360 nm падает, в то время как интенсивность полосы поглощения депротонированного Chr при 460 nm возрастает по мере увеличения относительного содержания щелочи. Существование изобестической точки указывает на наличие равновесия между двумя формами. Сдвиг полосы поглощения можно объяснить тем, что в депротонированной форме значителен вклад хиноидной структуры, которая вследствие более сильной линейной  $\pi$ -сопряжения более планарная и обладает большей конформационной жесткостью (рис. 3). При этом THG присутствует только у депротонированной формы, а у свободного хромофора полностью отсутствует, что соответствует имеющимся представлениям, согласно которым наибольшими нелинейными эффектами третьего порядка обладают одномерные сопряжения системы, например полидиацетилен [3]. Значительное различие в электронных свойствах протонированной и депротонированной форм выбранного хромофорного фрагмента позволяет применять такой фрагмент для исследования состояния границы раздела фаз в полимерных системах.

Методами УФ-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что при взаимодействии Chr-PPO-Chr с РА образуются ионные интерполимерные комплексы вследствие переноса протона от гидроксильных групп хромофорных фрагментов Chr-PPO-Chr к высокоосновным амидиновым фрагментам. Однако следует отметить, что депротонирование хромофорных фрагментов в Chr-PPO-Chr происходит при большом молярном избытке РА. Таким образом, взаимодействия между полимерными цепями РА и Chr-PPO-Chr препятствуют переносу протона от гидроксильных групп хромофора к амидиновым фрагментам РА.

Методом нанесения на вращающуюся подложку из спиртовых растворов были получены пленки комплексов с различным молярным соотношением хромофорный фрагмент/ амидиновое звено, которые затем исследовались на NLO-активность методом THG. Значения  $\chi^{(3)}$ , измеренные относительно стандарта, для учета внутреннего поглощения гармоники в образце пересчитывались по формуле [12]:

$$\chi_{\text{abs}}^{(3)} = \chi^{(3)} \left[ \frac{\alpha}{2[1 - \exp(-\alpha l/2)]} \right],$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения образца на длине волны третьей гармоники,  $l$  — толщина образца.



**Рис. 3.** Равновесие между протонированной и депротонированной формами хромофорного фрагмента.

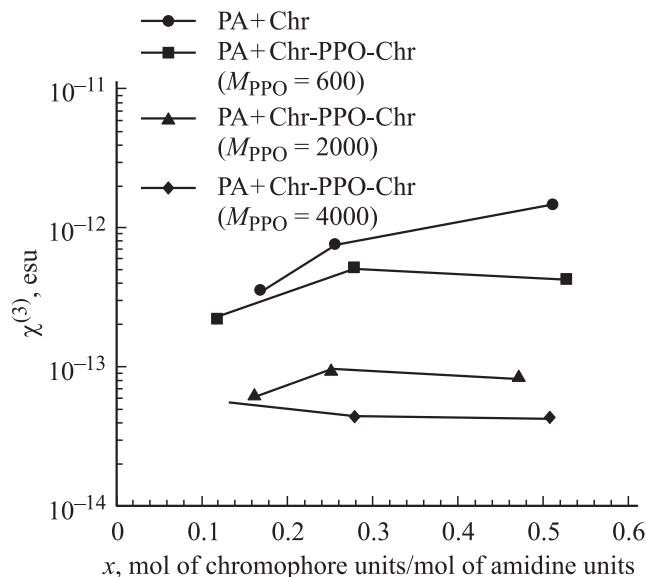


Рис. 4. NLO-отклик третьего порядка  $\chi^{(3)}$  для пленок комплексов ПА с Chr-PPO-Chr с различной молекулярной массой.

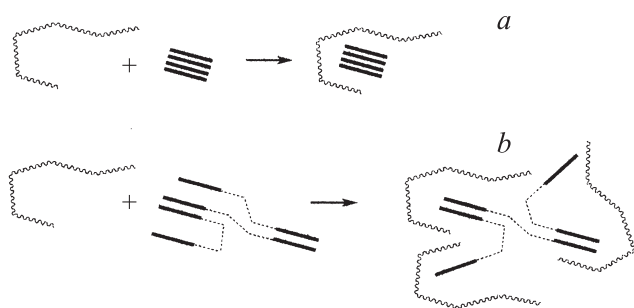


Рис. 5. Схематическое представление образования комплексов. *a* — ПА с Chr, *b* — ПА с Chr-PPO-Chr.

Во время эксперимента для каждого образца варьировалась толщина пленки, относительные значения которой оценивались по величине адсорбции пленки на длине волны максимума поглощения депротонированного хромофорного фрагмента при 460 nm. Полученные значения  $\chi_{\text{abs}}^{(3)}$  для разных образцов с одинаковым соотношением компонентов не зависели от толщины пленок, что позволяет заключить, что толщина пленок была значительно меньше длины когерентности образцов. Это позволяет провести прямое сравнение NLO-откликов образцов без точного определения длины когерентности. Значения  $\chi^{(3)}$  для комплексов Chr-PPO-Chr с ПА оказались значительно меньше, чем для комплекса ПА с низкомолекулярным Chr (рис. 4). При этом значения  $\chi^{(3)}$  комплексов уменьшались по мере увеличения молекулярной массы фрагмента PPO, соединяющего хромофорные группы в серии Chr-PPO-Chr, достигая разницы на два порядка.

Как было показано нами ранее [13] методом светорассеяния в растворах комплексов полиамидина с различными хромофорами, молекулы хромофоров не равномерно распределены вдоль полиамидиновой цепи,

а образуют ассоциаты за счет взаимодействия сопряженных  $\pi$ -орбиталей соседних молекул. Вероятно, присутствие длинных цепей PPO приводит к понижению степени ассоциации хромофорных фрагментов (рис. 5). На это также указывают данные УФ-спектроскопии.

Максимум полосы поглощения хромофорного фрагмента как в протонированной форме, так и в депротонированной в Chr-PPO-Chr сдвинут в сторону по сравнению с индивидуальным хромофором. При этом коэффициент поглощения ( $\epsilon = 14\,000\text{--}18\,000\text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  в спиртовых растворах) хромофорного фрагмента, привитого к серии DA-PPO, значительно ниже коэффициента поглощения самого Chr ( $\epsilon = 31\,000\text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Несмотря на то что при равных молярных концентрациях Chr-PPO-Chr и Chr в растворе первые имеют две хромофорные группы на молекулу, это приводит лишь к незначительному увеличению значения адсорбции раствора.

Таким образом, было установлено, что при взаимодействии Chr-PPO-Chr с ПА образуются ионные межмолекулярные комплексы, способные к генерации третьей гармоники. При этом за счет наличия фрагмента PPO в молекулах нарушается ассоциация хромофорных фрагментов, что приводит к уменьшению коэффициента поглощения хромофорного фрагмента, а также к значительному снижению величины NLO-отклика  $\chi^{(3)}$ . Полученные результаты показывают, что вследствие большой чувствительности к окружению NLO-активной молекулы нелинейно-оптические методы исследования могут успешно применяться для изучения взаимодействий между фазами в полимерных смесях.

## Список литературы

- [1] А.А. Аскадский. Успехи химии **68**, 349 (1999).
- [2] А.Д. Помогайло. Успехи химии **71**, 5 (2002).
- [3] D. Chemla, G. Zyss. Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. Academic Press, N.Y. (1987). 482 p.
- [4] Conjugated oligomers, polymers, and dendrimers: from polyacetylene to DNA / Ed. J. Bredas. De Boeck & Larcier s.a., Bruxelles (1999). 632 p.
- [5] Ф.А. Журавлев, Н.А. Орлова, А.М. Плеханов, С.Т. Раутиан, В.П. Сафонов, В.В. Шелковников. Письма в ЖЭТФ **56**, 264 (1992).
- [6] F. Böhme, C. Klinger, H. Komber, L. Häussler, D. Jehnichen. J. Polym. Sci. Polym. Chem. **36**, 929 (1998).
- [7] A.O. Savitsky, A.V. Tenkovtsev, U. Oertel, H. Komber, F. Boehme. Macromol. Rapid Commun. **28**, 641 (2007).
- [8] T. Hattori, T. Kobayashi. Chem. Phys. Lett. **133**, 230 (1987).
- [9] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland. Opt. Lett. **14**, 955 (1989).
- [10] K. Kubodera, H. Kobayashi. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **182** A, 103 (1990).
- [11] A.V. Tenkovtsev, A.V. Yakimansky, M.M. Dudkina, V.A. Lukoshkin, H. Komber, L. Häussler, F. Böhme. Macromolecules **34**, 7100 (2001).
- [12] X.H. Wang, D.P. West, N.B. McKeown, T.A. King. J. Opt. Soc. Am. B **15**, 1895 (1998).
- [13] M. Dudkina, V. Aseev, A. Tenkovtsev, H. Tenhu. J. Polym. Sci. B Polym. Phys. **43**, 398 (2005).