

# Нелинейные оптические и светочувствительные свойства полиамидоимидов, содержащих промышленные азокрасители

© Е.Л. Александрова\*, М.Я. Гойхман, Л.И. Субботина, Н.Н. Смирнов,  
А.Э. Бурсиан, А.В. Якиманский, В.В. Кудрявцев

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

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

(Получена 14 марта 2006 г. Принята к печати 28 марта 2006 г.)

Для серии гребнеобразных полимеров, полученных путем полимераналогичных превращений, исследованы нелинейные оптические и светочувствительные свойства. В основу химической модификации положено взаимодействие полиамидоимидов с боковыми карбоксильными группами с глицидиловыми эфирами азокрасителей, выпускаемых промышленностью (DR-1, DO-13, DY-7). Показано, что прозрачные пленки этих полимеров обладают достаточно высокой электрофотографической светочувствительностью (на уровне  $10^4$  см<sup>2</sup>/Дж), а коэффициент генерации второй гармоники  $d_{33}$ , характеризующий нелинейные оптические свойства, находится в пределах 4.5–6 пм/В.

PACS: 73.61.Ph, 78.66.Qn, 79.60.Fr

## 1. Введение

Вот уже несколько десятилетий в мировой науке огромное внимание уделяется созданию полимеров, обладающих нелинейными оптическими (НЛО) свойствами [1,2]. Ведется поиск новых материалов, способных составить конкуренцию традиционным НЛО средам — неорганическим кристаллам [3]. Наиболее перспективными направлениями в этой области являются синтез хромофорсодержащих мономеров, а затем — полимеров на их основе [4,5], а также ковалентное присоединение хромофоров к полимерам с боковыми реакционноспособными группами [6,7]. Среди термостойких гетероциклических полимеров, используемых в качестве матриц для светочувствительных и НЛО материалов, внимание исследователей привлекают полиамидоимиды (ПАИ). Эти полимеры, благодаря растворимости в амидных растворителях и достаточно хорошим физико-механическим, термическим и диэлектрическим свойствам, находят широкое применение в микроэлектронике [8]. Возможность введения в боковую цепь полимера хромофоров, обладающих достаточно высокими дипольными моментами в возбужденном состоянии ( $\mu_1$ ), а также оптическая однородность и прозрачность делают ПАИ с боковыми хромоформными группами перспективными материалами для новых оптических технологий, в частности для изготовления светочувствительных и НЛО сред.

В данной работе были изучены НЛО свойства и светочувствительность новых синтезированных гребнеобразных полимеров, полученных путем этерификации карбоксилсодержащего ПАИ глицидиловыми эфирами азокрасителей. Красители этого класса характеризуются эффективным переносом заряда в возбужденном состоянии и высокими значениями  $\mu_1$ . Кроме того, промышленное производство азокрасителей значительно упрощает синтез НЛО полимеров.

## 2. Объекты и методики исследования

Исследования выполнены на ПАИ, модифицированных хромофорами различной структуры. Схема модификации представлена на рис. 1.

Модификацию ПАИ глицидиловыми эфирами азокрасителей проводили по методике [9]. Гексаметилендиамин, N-метил-2-пирролидон (N-МП) очищали перегонкой в вакууме. Хлористый тионил, эпихлоргидрин очищали простой перегонкой. 3,5-диаминобензойную кислоту, диметилбензиламин (ДМБА) очищали согласно [10]. Исходный ПАИ был синтезирован в соответствии с методикой [11]. Глицидиловые эфиры гидроксилсодержащих азокрасителей получали по методике [12]. Степень замещения карбоксильных групп молекулами азокрасителей (степень этерификации  $\alpha$ ) в ПАИ определяли с помощью метода <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии.

Для определения светочувствительности полимеров разбавленные растворы модифицированных ПАИ в N-МП наносили методом центрифугирования (или „висящего мениска“) на стеклянные подложки с проводящим покрытием. Для определения НЛО свойств 12%-е растворы полимеров в N-МП наносили на покровные стекла методом центрифугирования. Сушили пленки в вакууме при 50°С в течение 2 сут. После сушки толщина полимерных слоев составляла 1–3 мкм. Поляризацию образцов для создания ориентированной структуры в пленках проводили в поле коронного разряда. Расстояние от вольфрамового игольчатого электрода до образца составляло 1 см. Напряжение коронного разряда равнялось 6 кВ. Ток через образец не превышал 2 мкА.

НЛО свойства образцов изучали методом регистрации интенсивности генерации в них второй гармоники при облучении импульсным лазером (YAG-Nd<sup>3+</sup>). Длина волны падающего излучения составляла 1.06 мкм, длительность импульса 15 нс. Эффективность генерации второй гармоники характеризовали нелинейным оптическим коэффициентом пленки  $d_{33}$ .

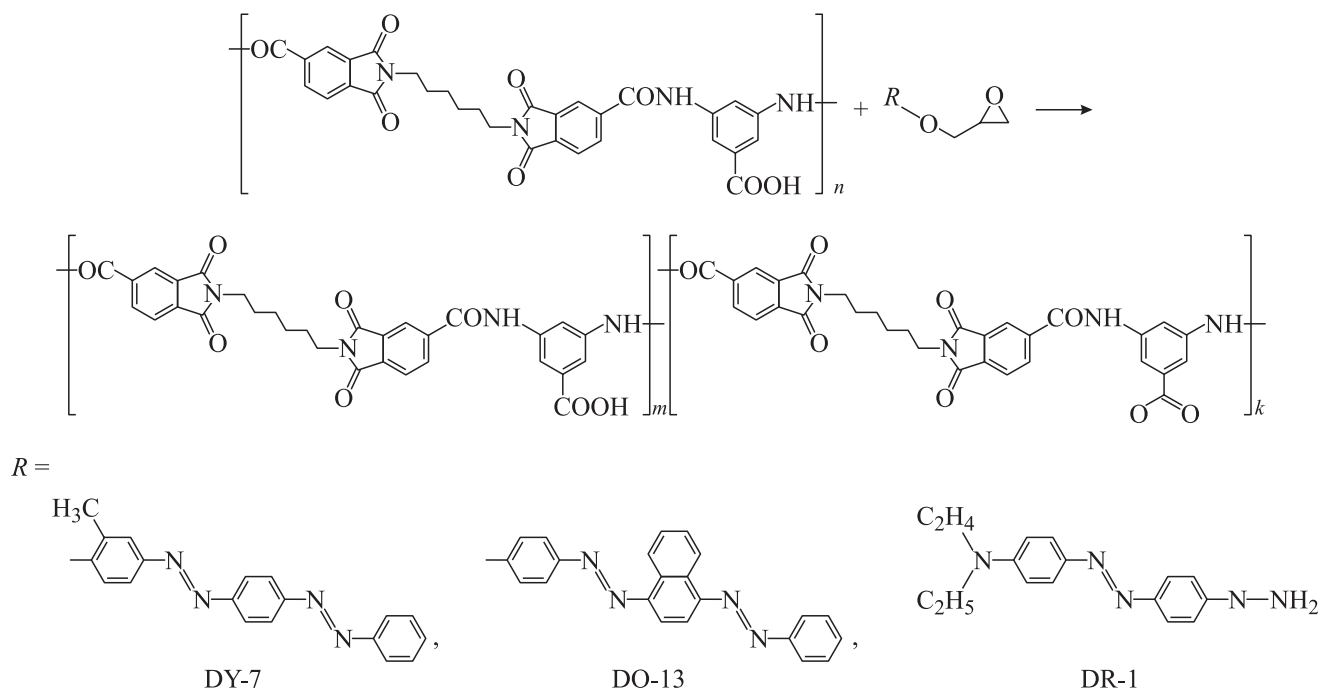


Рис. 1. Схема модификации.

Светочувствительность  $S_{0.1}$  и квантовый выход фотогенерации носителей заряда  $\eta$  определяли в электрофотографическом режиме при напряженности электрического поля  $\mathcal{E} = (0.2-1) \cdot 10^5$  В/см в области спектра 400–700 нм по методике [13]. По наклону полевых зависимостей  $\eta(\mathcal{E})$  согласно модели Онзагера, описывающей процесс фотогенерации в полимерах как средях с низкой подвижностью носителей заряда, рассчитывали квантовый выход образования связанных пар  $\eta_0$  и радиус термализации связанных в пары носителей заряда  $r_T$ . Критерием светочувствительности  $S_{0.1}$  (как энергетической, так и интегральной) является величина спада поверхностного потенциала слоя  $V$  на 10% от начальной величины (т.е.  $\Delta V/V = 0.1$ ).

### 3. Результаты и их обсуждение

Химическую модификацию ПАИ глицидиловыми эфирами красителей проводили в оптимальных условиях, которые были описаны в предыдущей работе [14]. При помощи метода  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии было установлено, что при введении глицидиловых эфиров красителей DO-13 и DY-7 имеет место ковалентное присоединение хромофоров к полимеру. В случае введения DR-1 была получена легированная система, в которой краситель равномерно распределен в объеме полимера. Для оптических исследований были получены образцы модифицированных полимеров, содержащих около 40% хромофоров либо в виде боковых групп полимера для хромофоров DO-13 и DY-7, либо в виде отдельных молекул или агрегатов молекул для DR-1.

Ранее было показано, что ковалентное присоединение хромофора к полимеру не оказывает существенного влияния на положение максимума полосы поглощения хромофорного фрагмента по сравнению с чистым красителем. В связи с этим мы исследовали спектральные свойства свободных хромофоров, полагая при этом, что они будут аналогичны спектральным характеристикам полимеров, модифицированных хромофорами [15]. На рис. 2 представлены спектры поглощения в ультрафиолетовой (УФ) области для глицидиловых эфиров исследуемых красителей.

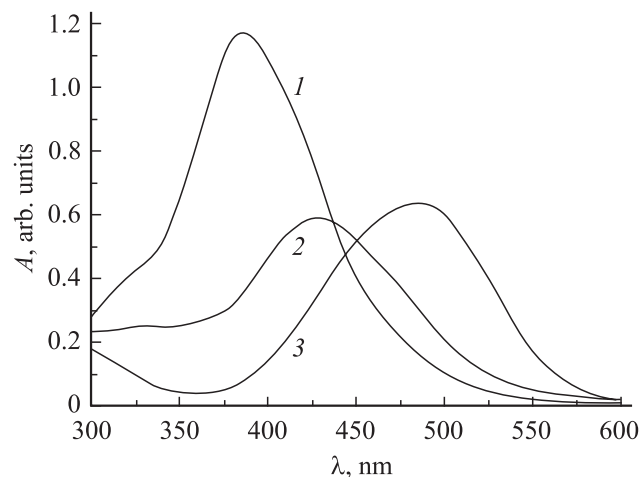


Рис. 2. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области для глицидиловых эфиров промышленных азокрасителей: 1 — DY-7, 2 — DO-13, 3 — DR-1.

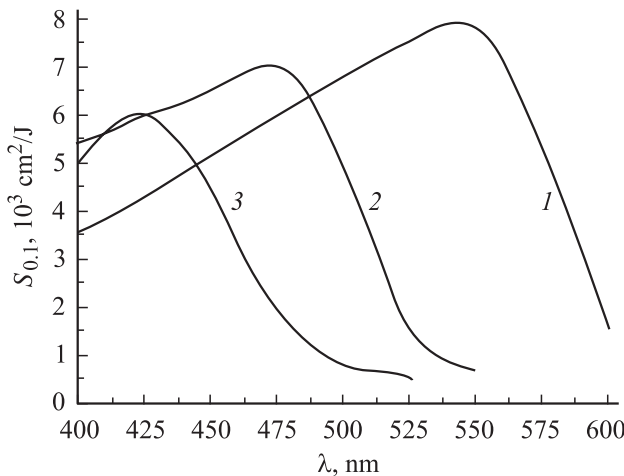
Как видно из спектров, максимумы полос поглощения  $\lambda_{\max}$  хромофоров определяются их химической структурой, причем существенное влияние на их положение оказывает в первую очередь наличие полярных заместителей (как в красителе DR-1). Этот фактор также должен влиять и на светочувствительность полимеров, содержащих хромофоры в связанном или свободном состоянии.

Спектры fotocувствительности  $S_{0,1}(\lambda)$  приведены на рис. 3. Из них видно, что  $S_{0,1}$  максимальна для ПАИ, содержащего DR-1, при  $\lambda = 535$  нм, что соответствует смещению их максимума поглощения на  $\sim 0.15$  эВ в длинноволновую область спектра по сравнению с  $\lambda_{\max}$  самого красителя. Для ПАИ, содержащих DY-7 и DO-13, смещение максимума спектра  $S_{0,1}(\lambda)$  относительно максимума спектра поглощения самого красителя составляет 0.3 и 0.4 эВ соответственно.

Для ПАИ, содержащего фрагмент красителя DO-13, максимум светочувствительности приходится на область  $\lambda < 500$  нм, для ПАИ, содержащего фрагмент DY-7, — на область  $\lambda < 450$  нм. Наибольшая интегральная светочувствительность для ПАИ, содержащего DR-1, составила  $7 \cdot 10^{-4}$  (лк · с)<sup>-1</sup> (см. таблицу). Для этого же образца достигнуты и наибольшие квантовые выходы  $\eta$  и  $\eta_0$ . Параметры фотогенерации, квантовые выходы и светочувствительность увеличиваются в ряду красителей DY-7, DO-13, DR-1, что напрямую связано со структурой хромофора. Мы предполагаем, что наличие сильной акцепторной группы —NO<sub>2</sub> в красителе DR-1 обуславливает сдвиг максимума полосы поглощения до 500 нм на  $\sim 0.75$  эВ по сравнению с DY-7 и наибольшее изменение дипольного момента в данном ряду хромофоров. Соответственно возрастает и величина квантового выхода фотогенерации носителей заряда [16]:

$$\eta \propto \exp[(E_A - c)/kT] \tag{1}$$

( $E_A$  — сродство к электрону акцепторного фрагмента,  $c$  — константа), и обусловленная им величина светочув-



**Рис. 3.** Спектры fotocувствительности пленок полиамидоимидов, содержащих: 1 — DR-1, 2 — DO-13, 3 — DY-7.

Оптические и нелинейные оптические свойства полиамидоимидов (ПАИ), модифицированных глицидиловыми эфирами промышленных азокрасителей DY-7, DO-13, DR-1

Азокраситель	$\lambda_{\max}^*$ , нм	$\hbar\omega^{**}$ , эВ	$\eta$	$\eta_0$	$r_T$ , нм	$S_{0,1}$ , $10^4$ (лк · с) <sup>-1</sup>	$d_{33}$ , пм/В
DY-7	385	3.22	$0.02 \pm 0.01$	0.07	2.0	1.3	4.5
DO-13	427	2.91	$0.05 \pm 0.02$	0.11	2.5	3.0	—
DR-1	502	2.47	$0.08 \pm 0.03$	0.15	2.5	7.0	6.0

*Примечание:*  
 \* Максимумы полос поглощения промышленных азокрасителей.  
 \*\*  $\hbar\omega$  — энергия фотонов, соответствующая максимумам поглощения азокрасителей.

ствительности:

$$S_{0,1} \propto A\eta f(\mathcal{E}, d, \mu_h), \tag{2}$$

где  $A$  — коэффициент поглощения пленки,  $f(\mathcal{E}, d, \mu_h)$  — функция, определяющая эффективность переноса носителей заряда (дырок) с подвижностью  $\mu_h$  через образец толщиной  $d$  в электрическом поле напряженностью  $\mathcal{E}$ .

Максимальному значению  $S_{0,1}$  для ПАИ, содержащего DR-1, отвечает максимальный квантовый выход  $\eta$ , равный 0.08. Для ПАИ, модифицированного аналогичным красителем, но с меньшей  $\lambda_{\max} = 375$  нм, оцененная величина  $\eta \approx 5 \cdot 10^{-2}$ , радиус термализации  $r_T \approx 1.5$  нм, квантовый выход образования связанных пар  $\eta_0 \approx 1.5 \cdot 10^{-1}$  [14]. Эти величины находятся в хорошем соответствии со значениями параметров фотогенерации для изученного ряда красителей. Однако определенные величины  $\eta$  уступают квантовым выходам ( $\eta = 0.4-0.7$ ) в оптимизированных по составу и структуре электрофотографических (ЭФ) материалах на основе азопигментов [17], имеющих строение, аналогичное исследуемым в работе азокрасителям. По-видимому, это обусловлено более эффективным переносом фотогенерированных носителей заряда через объем ЭФ пленочного материала. Таким образом, оценка светочувствительности модифицированных полимеров показывает, что введенные фрагменты красителя обладают высокой эффективностью разделения зарядов в пределах функциональных групп красителя и не обеспечивают транспорт фотогенерированных носителей заряда через образец ( $f(\mathcal{E}, d, \mu_h) < 1$  в формуле (2)), необходимый для достижения высокой светочувствительности ЭФ среды. Ранее было показано, что наличие в образцах транспортных молекул, например молекул дифениламина [14], приводит к существенному увеличению светочувствительности гребнеобразных полимеров. Следовательно, введение в пленочные материалы на основе ПАИ, модифицированных глицидиловыми эфирами красителей DO-13 и DY-7, транспортных молекул, обеспечивающих перенос фотогенерированных зарядов ( $f(\mathcal{E}, d, \mu_h) = 1$ ), позволит существенно (до 2 порядков величины) увеличить  $S_{0,1}$  исследуемых полимеров. В связи с этим следует отметить, что максимальная светочувствительность ПАИ, содержащего DR-1, может

быть связана не только с эффективным дипольным моментом молекул самого красителя, но и с композиционным строением системы. Вместе с тем проведенные ранее исследования показали, что ПАИ обладают и собственной светочувствительностью [14], которая, по видимому, связана с наличием карбоксильных групп, благодаря которым перенос свободных носителей заряда в отсутствие транспортных молекул также имеет место. При химической модификации ПАИ происходит уменьшение содержания карбоксильных групп, что и приводит к общему снижению светочувствительности системы.

Выполненные исследования НЛО свойств ПАИ, модифицированных азокрасителями, показали, что ПАИ, содержащий 40% глицидилового эфира красителя DR-1, имеет  $d_{33} = 6$  пм/В, тогда как ПАИ, содержащий 40% ковалентно присоединенных молекул красителя DY-7, демонстрирует величину  $d_{33} = 4.5$  пм/В. Из сравнения данных, приведенных в таблице, видно, что величина  $d_{33}$  возрастает с ростом  $\eta$  и  $\eta_0$  в ряду изученных ПАИ, модифицированных азокрасителями. Такая корреляция связана с тем, что и  $d_{33}$ , и  $\eta$ , и  $\eta_0$  определяются величиной дипольного момента поглотившей фотон молекулы красителя  $\mu_1$ :  $\eta \approx \eta_0 \approx \mu_1$ ,  $d_{33} = f(\mu_1)$ . Дипольный момент  $\mu_1$  в свою очередь увеличивается с усилением акцепторных свойств заместителя в красителе, т.е. параметры, определяющие светочувствительность и НЛО свойства, коррелируют с величиной  $\lambda_{\max}$  красителей, которыми модифицированы ПАИ.

#### 4. Заключение

1. Синтезированы новые гребнеобразные полиамидоимиды, содержащие боковые хромофорные группы промышленных красителей DO-13, DY-7 и способные генерировать вторую гармонику с эффективностью до 6 пм/В.

2. Показано, что НЛО свойства синтезированных ПАИ коррелируют с величиной их светочувствительности. При этом светочувствительность находится на достаточно высоком уровне  $\sim 10^4$  см<sup>2</sup>/Дж.

3. Оптические свойства данных полимеров делают их перспективными для создания на их основе НЛО материалов.

#### Список литературы

- [1] L.A. Hornak. *Polymers in lightwave and integrated optics, technology and applications* (N.Y., Marcel Dekker, 1992) p. 231.
- [2] G. Lindsay. Symposium Series 601, Am. Chem. Soc., 1 (1995).
- [3] А.А. Блистанов. *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики* (М., МИСИС, 2000) с. 432.
- [4] E. Gubbeldmans, T. Verbiest, M. Van Beylen, A. Persoons, C. Samyn. *Polymer*, **43**, 1581 (2002).
- [5] H. Saadeh, A. Gharavi, D. Yu, L. Yu. *Macromolecules*, **30**, 5403 (1997).
- [6] T.-A. Chen, A.K.-Y. Jen, Y. Cai. *Macromolecules*, **29**, 535 (1996).
- [7] K. Van den Broeck, T. Verbiest, M. Van Beylen, A. Persoons, C. Samyn. *J. Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2629 (1999).
- [8] В.А. Гусинская, С.С. Чурганова, М.М. Котон. *ЖПХ*, **57** (8), 1819 (1984).
- [9] М.Я. Гойхман, К.А. Ромашкова. *ЖПХ*, **72** (3), 473 (1999).
- [10] В.А. Гусинская, М.М. Котон. *Высокомолекуляр. соединения*, **18A** (12), 2681 (1976).
- [11] X. Jing, C. Yang, Y. Wang, F. Wang. *J. Synthetic Metals*, **71**, 1727 (1995).
- [12] H.-R. Lee, Y.-D. Lee. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **21**, 1481 (1989).
- [13] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **84** (5), 1047 (1988).
- [14] Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, Л.И. Субботина, К.А. Ромашкова, И.В. Гофман, В.В. Кудрявцев, А.В. Якиманский. *ФТП*, **37** (7), 849 (2003).
- [15] М.Я. Гойхман, Л.И. Субботина, И.В. Гофман, А.В. Якиманский, А.Э. Бурсиан, В.А. Лукошкин, Г.Н. Федорова, А.В. Сидорович, О.Е. Праслова, Н.Н. Смирнов, И.В. Аба-лов, В.В. Кудрявцев. *Изв. АН. Сер. хим.*, № 6, 1438 (2005).
- [16] Е.Л. Александрова. *Опт. журн.*, **67** (3), 43 (2000).
- [17] K.-Y. Jaw, I.J. Tarnowsky. *Image Sci.*, **38** (2), 118 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

#### Nonlinear optical and light-sensitive properties of polyamidimides

E.L. Alexandrova\*, M.Ya. Goyhman, ..., V.V. Kudryavtsev

The Institute for High-Molecular Compounds,  
Russian Academy of Sciences,  
\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia