

07;12

Кинетика вейгерт-эффекта азокрасителей в полимерных матрицах с разной степенью активности

© С.С. Петрова, Н.М. Чичинадзе, В.Г. Шавердова

Институт кибернетики АН Грузии,
Грузинский технический университет,
380086 Тбилиси, Грузия

(Поступило в Редакцию 6 апреля 2004 г.)

Приводятся экспериментальные данные кинетики фотоанизотропии азокрасителей, введенных в различные полимерные матрицы. Показаны зависимость вейгерт-эффекта данных красителей в различных матрицах с учетом их строения от актиничной поляризованной засветки, а также их темновая релаксация.

Для задач поляризационной голографии необходимо использование светочувствительных сред, реагирующих на воздействие поляризованного света возникновением в них анизотропии [1]. В качестве анизотропных сред могут быть использованы органические азокрасители, введенные в полимерные матрицы. Результаты проведенных ранее исследований показали, что фотоанизотропные свойства сред зависят от структуры матрицы и красителя [2,3]. Большинство азокрасителей при нормальных условиях могут существовать в виде транс- и цисизомеров с преобладанием трансизомера, имеющего больший объем. Для поглотивших свет молекул красителя энергии квантов из видимого или ближнего УФ диапазона недостаточно для разрыва двойной –N–N–связи, но эта связь настолько ослабляется, что делает возможным поворот концевых групп вокруг этой связи и реализуется конфигурационная транс-, цисизомеризация [4]. Дальнейшее облучение приводит к возрастанию концентрации цисизомеров с одновременным уменьшением трансизомеров. После прекращения облучения происходит спонтанное превращение цисизомера в энергетически более выгодное транссостояние. Причем если в твердых матрицах квантовый выход транс-, цисизомеризации в 2–3 раза ниже, чем в жидких растворах, то эффективность обратного перехода не зависит от агрегатного состояния среды, но при некоторых условиях возвращение к исходной форме может затрудняться [5].

Под действием линейнополяризованного света с большей вероятностью в фотореакциях принимают участие те из беспорядочно ориентированных молекул красителя, оси осцилляции которых составляют сравнительно небольшой угол с осью колебания электрического вектора линейнополяризованного света. Согласно феноменологической модели, число элементарных ячеек, ориентированных в диапазоне $d\theta$ вблизи θ составляет

$$dN = \frac{N}{\pi} d\theta,$$

после воздействия поляризованного света число оставшихся в первоначальном состоянии ячеек в предположении экспоненциального закона фотореакции равно

$$dN'(\theta) = e^{-\rho(H_1+H_2)} dN(\theta).$$

Здесь N — общее число ячеек, ρ — коэффициент эффективности фотореакции. В этих условиях число прореагировавших со светом ячеек той же ориентации равно

$$dN''(\theta) = dN(\theta) - dN'(\theta).$$

В процессе засветки линейнополяризованным светом молекула будет подвергаться фотореакции с последующей переориентацией до тех пор, пока ориентация ее поглощательного осциллятора не станет достаточно близкой к ортогональной по отношению к вектору поляризации воздействующего излучения [6].

Количественные измерения фотоиндуцированной анизотропии проводились в реальном масштабе времени при помощи фотометрической схемы, позволяющей проводить одновременно запись на длине волны $\lambda = 4416 \text{ \AA}$ и считывание фотоанизотропии на длине волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ при помощи одного измерения. Измеряемой величиной в данной работе служила эффективная анизотропия (A_{eff}), представляющая собой модуль анизотропного инварианта матрицы Джонса среды

$$A_{\text{eff}} = |\gamma^2| = \frac{1}{2} \exp\{-2\chi d(\bar{n}\tau)\} [\text{ch } \chi d\Delta(n\tau) - \cos \chi d\Delta n],$$

где $\chi d(\bar{n}\tau)$ — характеризует среднее поглощение среды, $\chi d\Delta(n\tau)$ — дихроизм и $\chi d\Delta n$ — двулучепреломление среды.

Анизотропный инвариант $|\gamma^2|$ численно равен пропусканию исследуемого образца, помещенного между двумя скрещенными поляризаторами, когда угол между осью наведенной анизотропии и осью пропускания одного из поляризаторов равен 45° . Из приведенного выражения для A_{eff} следует, что эта величина характеризует совместный вклад дихроизма, двулучепреломления и скалярного поглощения в наведенную анизотропию образца [7].

По полученным данным были построены кинетические кривые $A_{\text{eff}} = f(t)$ для исследуемых образцов и рассчитана фотоанизотропная чувствительность, определяемая как величина, обратная экспозиции, необходимой для достижения A_{eff} , превышающей начальный

уровень Q_0 на определенную величину Q_{cr} , называемую критерием фотоанизотропной чувствительности,

$$S = \{H_Q = Q_0 + Q_{cr}\}^{-1}, \quad Q = \lg A_{eff}.$$

Обычно принимается $Q_0 = 0.3$, что обусловлено порогом чувствительности большинства приборов, и $Q_{cr} = 0.2$. Такое описание фотоанизотропной чувствительности позволяет сравнивать между собой фотоанизотропные материалы на базе одного красителя в разных матрицах и разных красителей в одной матрице. Темновая релаксация оценивалась по величине $\tau_{1/2}$ (т.е. время, за которое A_{eff} уменьшается в два раза).

При проведении данной работы были исследованы матрицы с разной степенью активности: желатин, полиакриловая кислота (ПАК), полимерный комплекс полиакриловой кислоты с капролактамом (КЛ), нитроцеллюлоза (НЦ), эпоксидный полимер (ЭП), поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС), полистирол (ПС) и 14 азокрасителей. Концентрация красителей составляла 0.3%, а полимеров — 3%. Гомогенные растворы красителя и полимера смешивались и производился полив на стеклянные подложки. Толщина высохших слоев составляла $\sim 10 \mu\text{m}$.

Рассмотрим более подробно фотоанизотропные свойства системы краситель+матрица в каждой из исследованных матриц. Матрица желатины относится к нейтральным, имея форму глобулярного клубка с переменным значением свободного объема, между отдельными сегментами макромолекулы желатины. Водорастворимые азокрасители, рассмотренные в данной работе, диссоциируя в водном растворе, могут присоединяться к молекулам желатины, имеющей амфотерные свойства, или же диффундировать внутри свободного объема между отдельными фрагментами молекулы желатины [8].

Специфика наведения фотоанизотропии в данной матрице заключается в том, что процесс накопления дисформ происходит плавно, на достижение максимума анизотропии требуется достаточно длительное время. Обратный процесс темновой релаксации из дис- в трансформу протекает очень медленно, материал стабильный. При защите образцов водонепроницаемым слоем наведенная анизотропия сохраняется длительное время. Поэтому данный материал используется для поляризационно-голографической задачи, получения поляризационно-оптических элементов, дифракционных решеток анизотропного профиля. Возможно такая стабильность материала объясняется уменьшением свободного объема в жесткой матрице, затрудняющей обратный разворот молекул. В пользу этого предположения говорит исчезновение наведенной анизотропии при увлажнении образца. Материал реверсивен и допускает многократную запись-перезапись информации. Стирание фотоанизотропии может быть получено также засветкой образцов той же длиной волны, но с ортогональной поляризацией (рис. 1, *a*, *b*).

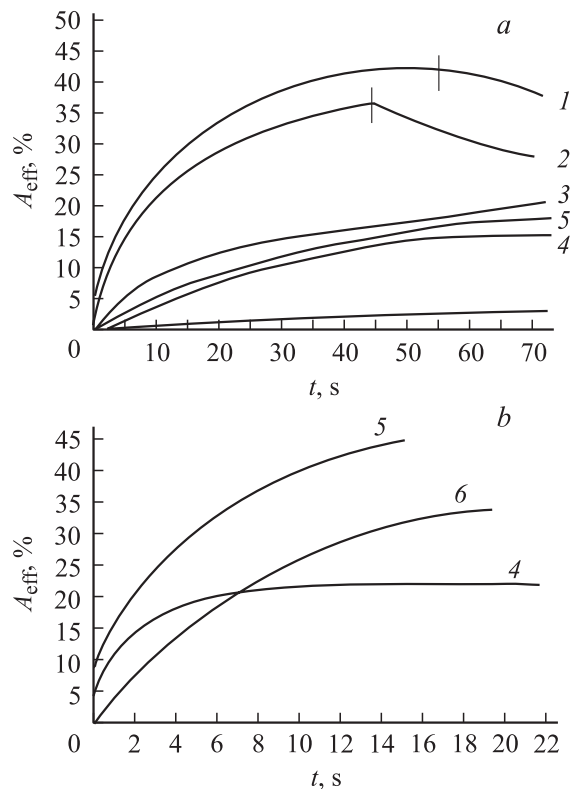


Рис. 1. Кинетика фотоанизотропии в матрице желатины: *a* — $A_{eff} = f(t)$ для красителей хромовый желтый „К“ (1), хромовый желтый „3“ (2), протравной чисто-желтый (3), кислотный желтый для валки (4); *b* — $A_{eff} = f(t)$ для красителей хризофенин (5), яркий желтый (6).

Как видно из рис. 1, протравные моноазокрасители хромовый желтый „К“ и хромовый желтый „3“ (кривые 1, 2) уже на начальных этапах засветки обнаруживают быстрое нарастание эффективной анизотропии при довольно высоких абсолютных значениях A_{eff} и плавный асимптотический спад при прекращении облучения.

В протравных диазокрасителях протравной чисто-желтый (ПЧЖ) (кривая 3) и его метильный аналог ПЧЖ „М“ (кривая 4) растет число возможных структурных изомеров, что обеспечивает большие абсолютные значения A_{eff} , хотя это же обстоятельство приводит, на наш взгляд, к малой светочувствительности материала на начальных этапах засветки и значительный прирост анизотропии с увеличением экспозиции. Темновая релаксация протекает очень медленно.

В диазокрасителях кислотный желтый для валки (КЖВ) (кривая 5), хризофенин (кривая 6), яркий желтый (кривая 7), светочувствительность не велика и на начальных этапах засветки абсолютные значения наведенной анизотропии также малы. Однако, как следует из проведенных ранее исследований, большие экспозиции приводят к резкому возрастанию численных значений эффективной анизотропии [9]. Все вышесказанное в большей степени относится к красителю яркий желтый, в котором из-за сопряжения гидроксильной группы с

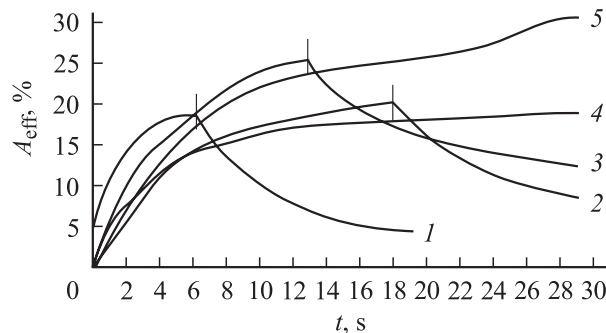


Рис. 2. Кинетика фотоанизотропии в матрице ПВС $A_{\text{eff}} = f(t)$ для красителей метилоранж (1), тропеолин 00 (2), метиловый желтый (3), протравной чисто-желтый „М“ (4), ализариновый желтый (5).

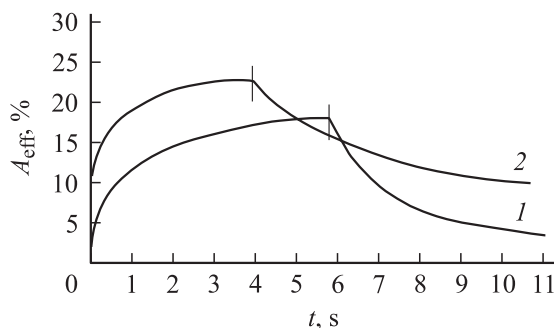


Рис. 3. Кинетика фотоанизотропии в матрице ПС $A_{\text{eff}} = f(t)$ для красителей диметиловый желтый (1), метиловый красный (2).

азогруппой возможно образование водородных мостиков. Наличие конкурирующих факторов приводит к тому, что анизотропия происходит при малых засветках мала. При больших экспозициях удельный вклад транс-, цисизомеризации возрастает, что и приводит с учетом большой электронодонорности гидроксильной группы по сравнению с этоксигруппой в красителях хризофенин и кислотный желтый для валки к резкому возрастанию фотоанизотропии (рис. 1, *b*).

Из нейтральных водородосодержащих матриц в данной работе рассмотрены поливиниловый спирт (ПВС) и полистирол (ПС). В обеих матрицах взаимодействие малых молекул красителя с сегментами макромолекул полимера происходит предположительно за счет сил Ван-дер-Ваальса и диффузии малых молекул внутри свободного объема в макромолекулах данных полимеров (рис. 2, 3).

Для всех рассмотренных красителей, введенных в данные матрицы, характерен быстрый рост A_{eff} на начальных этапах засветки. Светочувствительность материалов достигает 50 J/m^2 , темновая релаксация находится в интервале от 20 до 4.5 с.

Из химически активных матриц мы исследовали матрицы поливинилпирролидона (ПВП), нитроцеллюлозу (НЦ), эпоксидный полимер (ЭП), полиакриловую кис-

лоту (ПАК) и полимерный комплекс полиакриловой кислоты с капролактамом (КЛ). Матрица ПВП с введенными красителями тропеолин 00, метаниловый желтый, хромовый желтый „К“, хромовый желтый „З“, протравной чисто-желтый (ПЧЖ) и его метильный аналог ПЧЖ „М“ характеризуется высокой светочувствительностью и большими абсолютными значениями эффективной анизотропии A_{eff} . Такой ход наведения анизотропии в данном случае может быть объяснен тем, что благодаря наличию атома азота в пиррольном кольце молекулы она приобретает способность к комплексообразованию с молекулами красителя и при взаимодействии с квантами поляризованного света облегчается протекание изомеризационных процессов [10].

На рис. 4 приведены кинетические кривые эффективной анизотропии для системы краситель+ПВП. Для диазокрасителей, таких как ПЧЖ, ПЧЖ „М“ в ПВП, характерен такой же ход наведения анизотропии, как и для желатины, т.е. абсолютные значения A_{eff} растут с увеличением экспозиции и достигают значительных величин через 15–20 min после начала засветки.

Следующей химически активной матрицей является НЦ. Присутствие атомов азота в матрице полимера очевидно и определяет ее химическую активность, что про-

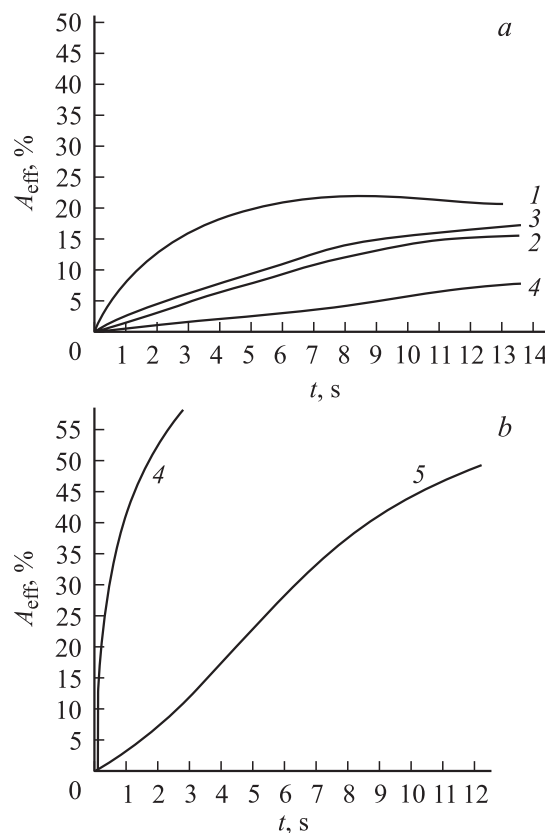


Рис. 4. Кинетика фотоанизотропии в матрице ПВП: *a* — $A_{\text{eff}} = f(t)$ для красителей тропеолин 00 (1), хромовый желтый „К“ (2), метаниловый желтый (3), протравной чисто-желтый „М“ (4); *b* — $A_{\text{eff}} = f(t)$ для красителей протравной чисто-желтый (4), протравной чисто-желтый „М“ (5).

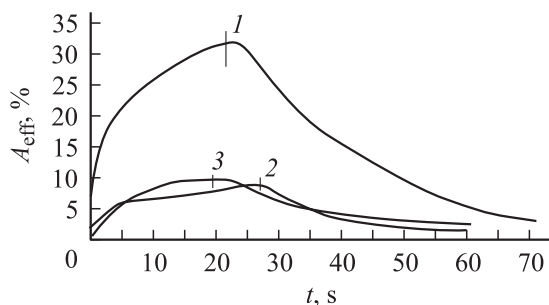


Рис. 5. Кинетика фотоанизотропии в матрице нитроцеллюлоза $A_{\text{eff}} = f(t)$ s для красителей диметилвый желтый (1), метилвый красный (2), бензиловый оранжевый (3).

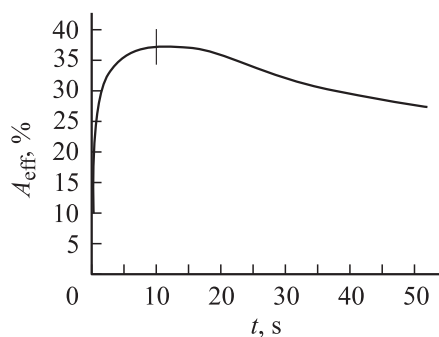


Рис. 6. Кинетика фотоанизотропии в матрице эпоксидный полимер $A_{\text{eff}} = f(t)$ для красителя диметилвый желтый.

является в изменении спектров поглощения введенных красителей по сравнению с нейтральными матрицами.

На рис. 5 приведены кинетические кривые эффективной анизотропии в НЦ. Как видно из рисунка, ход кривых всех трех красителей почти одинаков, но при малых экспозициях фотоанизотропия нарастает очень резко. Светочувствительность материала довольно высока — 50 J/m. Дальнейшее облучение образцов приводит лишь к незначительному увеличению фотоанизотропии, и насыщение наступает при сравнительно малых абсолютных значениях A_{eff} . Темновая релаксация примерно одинакова ~ 13 s.

Эпоксидный полимер представляет собой полимерный простой эфир фенола с концевыми эпоксидными группами, которые обладают большой химической активностью и легко вступают в химическую реакцию с разрывом цепи.

Как видно из рис. 6, на начальных этапах засветки мы имеем быстрое нарастание фотоанизотропии и, как следствие, светочувствительность системы краситель+матрица весьма велика — ~ 100 J/m. Абсолютные значения фотоанизотропии также достигают значительной величины ~ 37%. Темновая релаксация при этом ~ 1 min, что говорит о стабилизации молекул красителя в измененном состоянии.

Следующей химически активной матрицей, в которую были введены все использованные нами водораствори-

мые красители, была специально синтезированная матрица — полимерный комплекс полиакриловой кислоты с капролактамом (КЛ) [11]. Характер взаимодействия красителей с данной матрицей определяется их структурой. В спектрах поглощения кислотных моноазокрасителей метаниловый желтый, тропеолин 00, метилоранж при взаимодействии с данной матрицей возникает батохромный сдвиг. Красители бриллиантовый желтый, хризофенин, кислотный желтый для валки также обнаруживают изменения в спектрах поглощения, но оно имеет более сложный характер. Протравные азокрасители в матрице КЛ несколько обесцвечиваются, что также видно из их спектров поглощения. В красителях индийский желтый, азофлавин Н не происходит изменений в спектрах поглощения.

Облучение исследуемых образцов линейно поляризованным светом приводит к возникновению заметной анизотропии, хотя светочувствительность всех красителей в матрице КЛ сравнительно невелика, что указывает на протекание конкурирующих процессов изомеризации и химической реакции (рис. 7). Темновая релаксация образцов различных красителей в матрице КЛ обнаруживает значительный разброс от 1 s в красителях хромовый „К“ (кривая 5) до 40 s в красителе КЖВ (кривая 6).

Последней из рассмотренных матриц была матрица полиакриловой кислоты (ПАК). ПАК по своим химическим свойствам подобна многоосновным предельным кислотам. Характер взаимодействия красителей с данной матрицей подобен рассмотренному выше для матрицы КЛ, но более резко выражен. В красителях тропеолин 00, метаниловый желтый, метилоранж кислотность матрицы приводит к протонированию молекул красителя с образованием хиноидного бензольного кольца. Батохромный сдвиг более заметный. Аналогично выцветание протравных азокрасителей носит более выраженный характер. Спектр поглощения красителей бриллиантовый

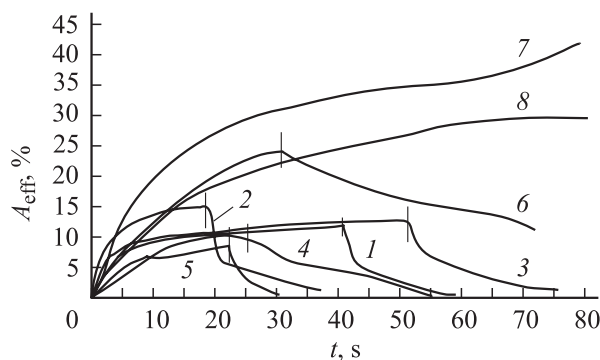


Рис. 7. Кинетика фотоанизотропии в матрице полимерный комплекс с капролактамом $A_{\text{eff}} = f(t)$ s для красителей тропеолин 00 (1), метаниловый желтый (2), индийский желтый (3), азофлавин Н (4), хромовый желтый „К“ (5), кислотный желтый для валки (6), яркий желтый (7), протравной чисто-желтый „М“ (8). Вертикальная линия — начало релаксации.

желтый, хризофенин неоднороден. Образцы окрашиваются в сложную гамму цветов.

Красители, содержащие в составе своих молекул такие сильные электроакцепторные группы, как нитрогруппа NO_2 и нитрозогруппа NO , имеют примерно одинаковый цвет как в исходной, так и в протонированной формах. Это — красители индийский желтый и азофлавин Н.

Независимо от изменений, происходящих в их спектрах поглощения или без таких изменений, облучение образцов со всеми рассмотренными красителями активным линейно поляризованным светом He–Cd лазера ($\lambda = 441.6 \text{ nm}$) не приводит к возникновению анизотропии.

Таким образом, можно со всей убедительностью утверждать, что во всех приведенных красителях химическая реакция с матрицей ПАК делает невозможной фотохимическую реакцию транс-, цисизомеризации, которая и является в красителях рассмотренного класса основной фотореакцией, ответственной за возникновение фотоанизотропии [12].

Как показали результаты проведенного исследования, при создании фотоанизотропного материала матрица играет определяющую роль.

Все использованные в данной работе матрицы можно подразделить на две группы: вступающие в химическую реакцию с молекулами азокрасителей и химически нейтральные.

Матрицы первой группы образуют при взаимодействии с молекулами красителей сложные комплексы. В некоторых случаях это приводит к позитивным результатам. Система полимер+краситель проявляет большую фотоанизотропную активность, светочувствительность таких материалов достаточно велика. К таким матрицам следует отнести ПВП, нитроцеллюлозу, эпоксидный полимер.

По всей видимости, во всех перечисленных полимерных матрицах комплексобразование не нарушает структуру молекулы красителя, и облучение таких систем активным линейно поляризованным светом облегчает протекание в них фотоизомеризационных процессов, что и обуславливает фотоанизотропные свойства получаемых материалов.

В некоторых случаях в результате протекания химических реакций в системе полимер+краситель изменяется π -электронная структура молекулы красителя с образованием резонансной хиноидной структуры.

Если при этом протекают конкурирующие реакции изомеризации и образование хиноидно-гидразонной формы красителя, то активное облучение приводит к возникновению анизотропии, но ее абсолютные значения и светочувствительность материала будут невелики. К таким матрицам относится КЛ.

В случае полного подавления изомеризационных процессов, как в матрице ПАК, облучение поляризованным светом не приводит к возникновению анизотропии.

В нейтральных матрицах желатина, ПВС ПС большую роль играет свободный объем между отдельными фрагментами макромолекулы полимера, в котором могут диффундировать малые молекулы красителя. Фотоанізотропные свойства таких материалов будут определяться легкостью протекания изомеризационных процессов, т. е. будут зависеть от жесткости матрицы, температуры, влагосодержания и т. д.

Поисковые и исследовательские работы в данном направлении продолжаются. Результаты проводимых исследований предполагается обсудить в последующих публикациях.

Список литературы

- [1] *Какичаивили Ш.Д.* Поляризационная голография. Л.: Наука, 1989. С. 6.
- [2] *Желтов А.А., Степанов Б.И., Шавердова В.Г.* // ЖПС. 1990. Т. 52. Вып. 2. С. 280–284.
- [3] *Какуридзе Г.А., Шавердова В.Г., Швайцер Я.А., Шаталин И.Д.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 24. С. 59–63.
- [4] *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. С. 208–209.
- [5] *Гиллет Дж.* Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 115.
- [6] *Какичаивили Ш.Д., Швайцер Я.А.* // Фотоанизотропные и фотогиротропные явления в конденсированных средах и поляризационная голография. Тбилиси, 1988. С. 28–29.
- [7] *Балабанов А.И., Какуридзе Г.А., Какичаивили Ш.Д., Шавердова В.Г.* // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. Вып. 2. С. 409–412.
- [8] *Брилл Т.* Воздействие на произведения искусства. М.: Мир, 1983. 168 с.
- [9] *Шавердова В.Г., Степанов Б.И., Желтов А.А.* // Векторная и трехмерная голография. Тблси, 1990. С. 136–141.
- [10] *Гиллет Дж.* Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 20.
- [11] *Чичинадзе Н.М.* Способ получения сополимеров. АС. № 179923. 1963.
- [12] *Бишон Э.* Индикаторы. М.: Мир, 1976. 106 с.