

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАПИСИ ФОТОНАВЕДЕННОГО ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова
Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, тел. +375 17 2095511, mogilny@bsu.by

Рассмотрены кинетики фотонаведенного двулучепреломления в полимерах бензальдегидного типа при различных температурах записи и установлено ее оптимальное значение. Обнаружен рост достигаемой величины фотоанизотропии при наличии электронодонорного заместителя в бензальдегидном фрагменте.

Введение

Фотонаведенное двулучепреломление в полимерных материалах возникает в результате фотохимических реакций при облучении слоев линейно-поляризованным светом, однако в большинстве случаев оно недостаточно фото- и термоустойчиво. В работах [1,2] было показано, что устойчивое двулучепреломление может быть записано в слоях полимеров, содержащих бензальдегидные группы. Механизм наведения анизотропии в материалах подобного типа основан на реакции фотовосстановления, образующей сшивки между макромолекулами. Наведенное при этом двулучепреломление положительно, поскольку сшивки обладают значительно большей анизотропией поляризуемости по сравнению с исходными бензальдегидными звеньями [3]. Термоустойчивость записанной в материале анизотропии обеспечивается отсутствием вращательной подвижности сшивок [2]. Однако для бензальдегидсодержащих полимеров (БП) при обычных условиях величина двулучепреломления невелика ($\sim 10^{-4}$) и задача ее увеличения является актуальной. В работе [4] было изучено влияние кислорода воздуха на процесс формирования анизотропии в БП и установлено, что для слоев толщиной до 20 мкм он оказывает заметное ингибирующее воздействие. В то же время оценки, выполненные по результатам приведенного в работе [5] теоретического моделирования, показывают, что наиболее эффективно запись двулучепреломления осуществляется в слоях толщиной $10 \div 20$ мкм. В работе [2] было рассмотрено постэкспозиционное поведение кинетик фотонаведенной анизотропии в БП при различных температурах и выявлено, что наблюдаемое темное усиление двулучепреломления связано с вращательной релаксацией непрореагировавших бензальдегидных звеньев цепи. При записи анизотропии подвижность фоточувствительных групп также может оказывать положительное влияние, восполняя убыль молекул с ориентацией вдоль светового вектора. Тем самым повышается вероятность поглощения ими поляризованного активирующего излучения и степень упорядоченности образующихся сшивок. Очевидно, что на степень упорядоченности фотопродуктов влияет и поляризация полос поглощения фоточувствительного материала. Поскольку осцилляторы полос поглощения БП имеют существенно отличные друг от друга направления [6], это может создать зависимость величины наведенной анизотропии от спектрального состава активирующего излучения.

В связи с этим целью настоящей работы является оптимизация температуры и спектрального состава при записи фотонаведенного двулучепреломления в слоях БП.

Эксперимент

Экспериментальные образцы представляли собой полимерные слои на кварцевых подложках, нанесенные методом полива раствора полимера с последующей сушкой. Химическая структура исследуемых полимеров БП 1 и БП 2 представлена на рис.1.

Экспонирование образцов, помещенных в ва-

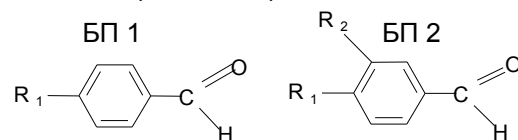


Рис.1. Химическая структура полимеров:
R₁ – макромолекула полимерной цепи,
R₂ – электронодонорный заместитель.

кумируемую камеру, осуществляли линейно-поляризованным излучением ртутной лампы ДРШ-250. Поляризация при этом обеспечивалась стопой кварцевых пластинок, установленных под углом Брюстера. Вариация степени поляризации осуществлялась путем использования в стопе различного числа пластинок [7]:

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot n}{1 + n^2}\right)^{4m}} \quad (1),$$

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} – интенсивности составляющих излучения с параллельной и перпендикулярной ориентацией светового вектора, n – показатель преломления кварца, m – число пластинок в стопе, P – степень поляризации.

Измерение двулучепреломления δn проводили во время записи зондированием образца в скрещенных поляризаторах лазерным пучком ($\lambda = 650$ нм) [3]. Абсолютное значение наводимого двулучепреломления рассчитывали по формуле:

$$|\delta n| = \frac{\lambda}{2\pi \cdot z} \arcsin \sqrt{\frac{I_{out}}{I_{in}}} \quad (2),$$

где I_{in} и I_{out} – интенсивность зондирующего пучка перед образцом и на фотоприемнике, соответственно, z – толщина слоя.

Спектры оптического поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре «SPERCORD M-40», спектр испускания ртутной лампы ДРШ-250 был получен с помощью анализатора спектрального состава излучения.

Результаты и обсуждение

Для определения оптимальной температуры записи двулучепреломления было проведено экспонирование экспериментальных образцов при температурах 18÷75С. С увеличением температуры максимальные δn растут вплоть до оптимального значения температуры ($\approx 55^\circ\text{C}$), а затем начинают падать (рис. 2).

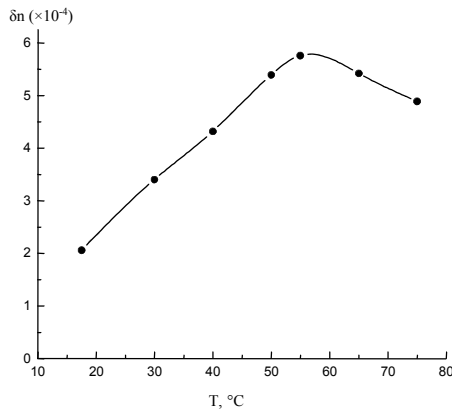


Рис. 2 Зависимость максимальной величины двулучепреломления от температуры записи

Наблюдаемый эффект температурного роста δn может быть объяснен, исходя из представлений о хаотизации ансамбля непрореагировавших бензальдегидных групп [2], усиливающейся с температурой. Повышение температуры не оказывает существенного влияния на ориентацию образующихся анизотропных сшивок, жестко связанных с макромолекулами. В то же время не вступившие в фотореакцию бензальдегидные группы обладают относительной свободой вращения, которое интенсифицируется в условиях повышенных температур. В работе [1] моделирование записи двулучепреломления в предположении «быстрого» вращения бензальдегидных групп привело к выводу о почти двукратном росте фотоанизотропии в этих условиях. Как видно из экспериментальных результатов (рис.2) повышение температуры вызывает заметно большее увеличение δn . Другим фактором, вызывающим возрастание δn с температурой может быть рост эффективности образования анизотропного фотопродукта. Согласно [3], при комнатной температуре положительное двулучепреломление возникает благодаря фотопревращениям димеризованных бензальдегидных групп. Наиболее вероятный тип такого фотопревращения – это фотовосстановление одной бензальдегидной группы путем дегидрирования второй. Вполне вероятно температурная активация этой фотореакции за счет увеличения подвижности альдегидных групп. В то же время согласно [3] побочной по отношению к процессу образования положительного двулучепреломления является фотовосстанов-

ление бензальдегидных групп при отрыве водорода от других фрагментов макромолекулы, содержащих С-Н связи. Более того, эта реакция при комнатной температуре создает отрицательное двулучепреломление, конкурирующее с положительным и уменьшающее его величину. С развитием такого отрицательного вклада в двулучепреломление можно связать падение максимального δn при температурах выше оптимальной. Естественно, что значения δn , достигаемые при оптимальной температуре, существенно зависят от степени поляризации активирующего излучения. На рис. 3 приведены характерные примеры кинетик фотонаведенного двулучепреломления при различной степени поляризации. Рост P , очевидно, повышает степень фотоселекции и, тем самым, улучшает упорядоченность создающих положительную фотоанизотропию фотопро-

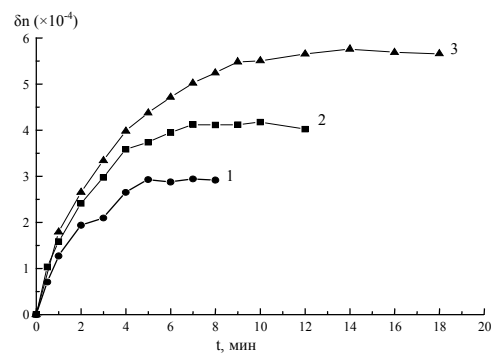


Рис.3. Кинетика фотонаведенного двулучепреломления при степени поляризации активирующего излучения 38 (1), 66 (2) и 84 (3) %.

дуктов.

На эффективность фотоселекции при возбуждении бензальдегидных групп линейнополяризованным излучением также влияет взаимная ориентация осцилляторов поглощения и образующихся фотопродуктов. На рис. 4 представлены спектры испускания ртутной лампы и спектры поглощения БП (кривые 1, 2). Как известно [6], спектр электронного поглощения бензальдегидных фрагментов, характеризуется тремя основными полосами. Интенсивная π - π^* полоса ($\nu_{\max} \approx 41500 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\max} \sim 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) – результат взаимодействия карбонильной группы бензальдегидного фрагмента с орбиталями бензольного кольца, при котором происходит внутримолекулярный перенос заряда (ВПЗ) от бензольного кольца к карбонильной группе. Полоса средней интенсивности ($\nu_{\max} \approx 36000 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\max} \sim 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) является полосой бензольного поглощения. Поскольку полоса ВПЗ и полоса бензольного поглощения перекрываются друг с другом, последняя проявляется в виде перегибов. Третья, малоинтенсивная n - π^* полоса ($\epsilon_{\max} \sim 10^2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) расположена вблизи 30000 см^{-1} . Направление поляризации полос ВПЗ и n - π^* совпадают друг с другом и ориентированы примерно вдоль длинной оси молекулы, в то время как бензольная полоса поляризована вдоль ее короткой оси [6].

Как показывает сопоставление спектров поглощения БП 1 и испускания лампы (рис.4), линии возбуждения в области $\nu = 33500 \div 36000 \text{ см}^{-1}$ приходится на полосу бензольного поглощения, а наиболее интенсивные линии ($\nu = 31000 \div 33000 \text{ см}^{-1}$) поглощаются слабой пикетической полосой. Возбуждение бензальдегидных групп в области бензольной полосы может оказаться неэффективным для записи положительного δn , поскольку осциллятор этой полосы перпендикулярен длинной оси бензальдегидной группы, а значит и оси анизотропии поляризуемости основного фотопродукта [3].

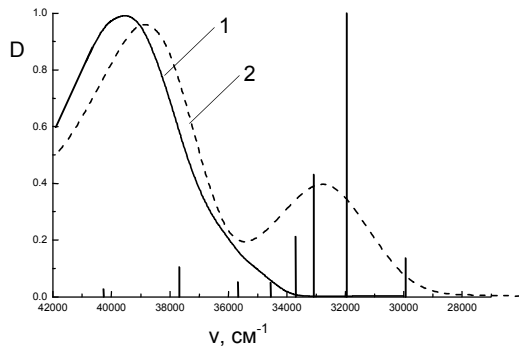


Рис.4 Спектр испускания лампы и спектры поглощения БП 1 (1) и БП 2 (2)

С целью преодолеть эти недостатки был синтезирован полимер БП 2, бензальдегидные фрагменты которого содержат в бензольном кольце электронодонорный заместитель R_2 (рис.1). В спектре электронного поглощения наличие заместителя такого типа приводит к появлению достаточно интенсивной полосы в области 32000 см^{-1} . Согласно [8] это полоса ВПЗ от заместителя R_2 к карбонильной группе. Можно ожидать, что направление осциллятора этой полосы близко к длинной оси бензальдегидного фрагмента, и рассчитывать на достижение большей величины фотонаведенного двулучепреломления. Максимальное значение двулучепреломления в слоях БП 2, действительно, превосходит δn для БП 1 (рис. 5). Кроме того, при экспонировании слоя излучением с меньшим вкладом коротковолновой составляющей (использовался фильтр БС-5) анизотропия достигает величины $\sim 9 \cdot 10^{-4}$ (рис.5, кривая 3), что к настоящему времени является максимальным значением δn для полимеров бензальдегидного типа.

Достигнутое увеличение δn может быть обусловлено несколькими причинами. Прежде всего, поглощение бензальдегидными фрагментами интенсивных линий в области $\nu = 31000 \div 33000 \text{ см}^{-1}$ снижает «отрицательное» влияние бензольной полосы поглощения. Дополнительный рост

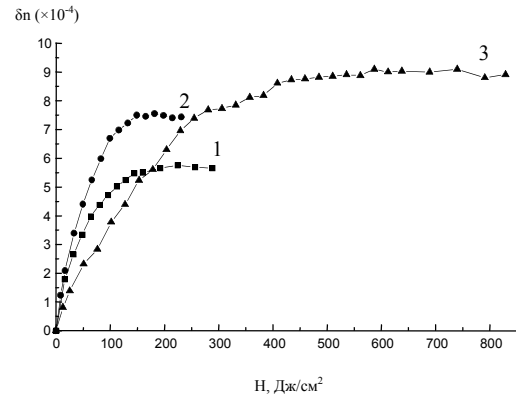


Рис. 5. Кинетика фотонаведенного двулучепреломления в слоях БП 1 (1) и БП 2 (2,3) при экспонировании полным потоком излучения лампы (1,2) и обрезанным фильтром (3)

δn при использовании фильтра БС-5 может происходить за счет удаления из спектра активирующего излучения коротковолновой компоненты, которая вызывает дальнейшее превращение основного фотопродукта. Не исключено также влияние вращательной хаотизации непрореагировавших бензальдегидных фрагментов, которое становится ощутимее с уменьшением скорости записи в присутствии светофильтра.

Заключение.

В результате проведенных исследований была установлена оптимальная температура записи двулучепреломления в БП, предложена возможность повышения фоточувствительности БП путем введения электронодонорного заместителя в бензальдегидную группу и обнаружен рост максимальной величины фотоанизотропии при записи активирующим излучением с $\nu < 34000 \text{ см}^{-1}$.

Список литературы.

1. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы.V Международной конференции. - Мн., 2003. - Ч.1. - С.179.
2. Могильный В.В., Трофимова А.В. // Известия РАН. Серия физическая. - 2008. - т.72, №12. - С. 1749.
3. Трофимова А.В., Могильный В.В. // Вестник БГУ. - 2008. - Сер.1. - С. 18.
4. Фролова А.И., Могильный В.В. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы.VII Международной конференции. - Мн., 2007. - Ч.1. - С.205.
5. Могильный В.В., Трофимова А.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы.VI Международной конференции. - Мн., 2005. - Ч.1. - С.246.
6. Ridley J., Zerner M. // Journal of Molecular Spectroscopy. - 1979, - V. 76. - P. 73
7. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - Москва, 1973. - 720 с.
8. Луцкий А.Е. // Оптика и спектроскопия. - 1973. - т.34, вып. 6. - С.1079.

AMPLIFICATION OF EFFICIENCY OF THE PHOTOINDUCED BIREFRINGENCE RECORDING IN BENZALDEHYDE POLYMERS

Uladzimir Mahilny, Aliaksandr Stankevich, Alexandra Trofimova

Belarusian State University, physical optics department, Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030, Belarus, Phone: +375-17-209-55-11, mogilny@bsu.by

Kinetics of photoinduced birefringence in benzaldehyde polymers at different recording temperatures is considered. The optimal temperature value is established. The growth of photoanisotropy in the presence of electron-donor substitute in benzaldehyde unit is revealed.