

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА НА ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ, НАВОДИМОЕ ПОЛЯРИЗОВАННЫМ УФ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ

Д.А. Фролова, В.В. Могильный

Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики,
пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь, 220030, тел. +375 17 2095511, moqilny@bsu.by

Наряду с подавлением обнаружено усиление двулучепреломления при его наведении поляризованным УФ излучением в слоях фоточувствительных полимеров в присутствии кислорода воздуха. Для объяснения эффекта усиления предложена качественная модель, основанная на представлении о росте эффективности генерации синглетного кислорода в процессе экспонирования образцов. Приведены экспериментальные подтверждения модели.

Введение

Кислород воздуха оказывает ингибирующее воздействие на многие фотохимические реакции в полимерах, являясь тушителем возбужденных состояний и инициируя процессы фотоокисления [1,2]. Это относится и к реакциям фотоприсоединения, лежащим в основе фотоиндуцированного двулучепреломления в фоторефрактивном полимерном материале [3]. Двулучепреломление, записываемое в слоях этого материала, обладает высокой фото- и термоустойчивостью, но его величина относительно невелика ($\sim 10^{-4}$). Это ограничивает возможности практического применения полимера и делает актуальной задачу повышения фотоанизотропии, в частности, поиска путей устранения ингибирующих эффект факторов, одним из которых может быть кислород воздуха.

Ранее было обнаружено, что кислород деструктивно влияет на запись двулучепреломления, и была предложена модель, описывающая влияние кислорода на фотоанизотропию [4]. В ней предполагалось, что синглетный кислород генерируют фоточувствительные фрагменты, которые затем подвергаются фотоокислению. Последний процесс неизбежно ведет к уменьшению анизотропии. Рассчитанные согласно модели кинетики двулучепреломления согласуются с экспериментальными данными для слоев толщиной 5-7 мкм при интенсивности активирующего линейно-поляризованного излучения ртутной лампы ~ 60 -70 мВт/см². Однако в дальнейших экспериментах были обнаружены явления, которые можно интерпретировать как усиление кислородом фотонаведенного двулучепреломления в процессе записи.

Кинетики фотонаведенного двулучепреломления в воздухе и вакууме

Экспонирование образцов, находящихся в вакуумируемой камере, вели излучением ртутной лампы ДРШ-250, поляризованным стопой кварцевых пластин. Измерение фотоанизотропии осуществляли зондированием двулучепреломляющего полимерного слоя линейно-поляризованным излучением He-Ne лазера с длиной волны 632.8 нм. Интенсивность зондирующего излучения, прошедшего через образец и анализатор, регистрировалась фотоприемником. По величине про-

пускания системы I/I_0 находили усредненную величину двулучепреломления по формуле:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi l} \arcsin \left(\sqrt{I/I_0} \right)$$

где l - толщина полимерного слоя, λ - длина волны зондирующего излучения 632.8 нм.

На рис.1-3 приведены характерные примеры кинетик двулучепреломления. Для слоев толщиной 6-7 мкм наблюдалось, как и ранее, существенное превышение максимальных значений Δn при вакуумировании. Увеличение толщины приводило к постепенному сближению этих значений и смене порядка их следования (рис.2). Сближение кинетических кривых происходило и для слоев толщиной 6-7 мкм при меньших интенсивностях активирующего излучения (рис.3).

Приведенные экспериментальные результаты можно объяснить, предполагая, что синглетный

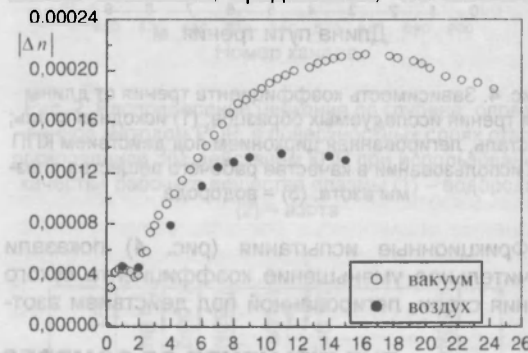


Рис. 1. Кинетики $|\Delta n|$, записанные в воздухе и в вакууме; $l \sim 6$ -7 мкм, интенсивность 66 мВт/см²

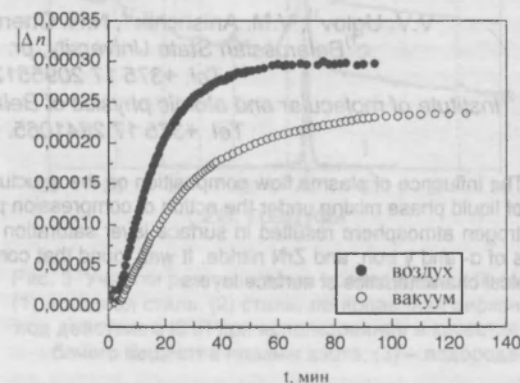


Рис. 2. Кинетики $|\Delta n|$; $l \sim 34$ -36 мкм, 66 мВт/см²

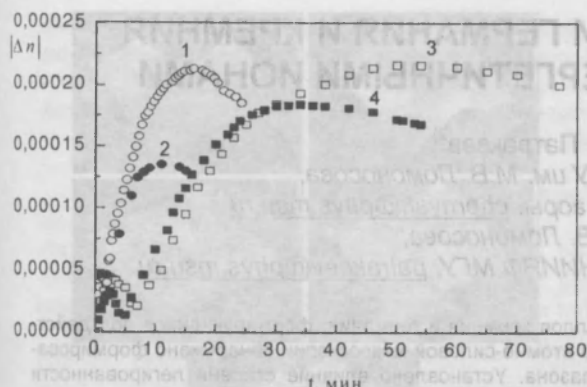


Рис.3. Кинетики $|\Delta n|$, записанные в воздухе и в вакууме при различных интенсивностях активирующего излучения: 1 – вакуум, 66 мВт/см²; 2 – воздух, 66 мВт/см²; 3 – вакуум, 19 мВт/см²; 4 – воздух, 19 мВт/см²

кислород генерируется не только исходными фоточувствительными группами макромолекул, но и фотопродуктами. Поглощение фотопродуктов в области интенсивных линий ртутной лампы ДРШ-250 (300-370 нм) более значительно. Увеличение их концентрации может приводить к росту скорости генерации синглетного кислорода в ходе экспонирования. По этой причине процесс окисления остаточных фоточувствительных фрагментов, создающих компенсирующий вклад в двулучепреломление [3] может эффективно развиваться уже после образования ориентированного ансамбля фотопродуктов. По-видимому, слой большей толщины и меньшие интенсивности активирующего излучения создают условия, при которых «запаздывающая» генерация синглетного кислорода становится преобладающей. В результате синглетный кислород окисляет преимущественно оставшиеся фоточувствительные фрагменты, тем самым, увеличивая двулучепреломление.

В пользу вышеизложенного предположения о механизме усиления двулучепреломления синглетным кислородом, генерируемым фотопродуктами, свидетельствуют следующие эксперименты. В них образец экспонировали в вакууме либо в воздухе сначала полным потоком лампы ДРШ-250 до достижения максимального значения двулучепреломления, а затем через фильтр, пропускающий излучение с длиной волны больше 330 нм. На втором этапе записи во всех случаях наблюдался рост фотоанизотропии (рис.4), кото-

рый, однако, был существенно больше для последовательности вакуум-воздух. Продолжение записи при экспонировании через фильтр – прежде всего результат более глубокого проникновения в слой слабопоглощаемого активирующего излучения. На фоне этого тривиального эффекта выделяется случай, описываемый кривыми 1 и 1' на рис.4. Он явно свидетельствует об усиливающем влиянии кислорода воздуха на фотоиндуцированное двулучепреломление при возбуждении фотопродукта длинноволновым излучением.

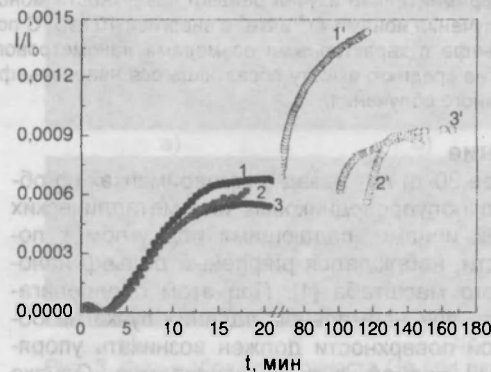


Рис. 4. Зависимость I/I_0 от времени экспонирования, толщина образцов $l \sim 12-13$ мкм; кривые 1-3 – экспонирование полным потоком, 1'-3' – экспонирование через фильтр (1, 3, 3' – вакуум, 2, 1', 2' – воздух)

Заключение

Экспериментально обнаружено неоднозначное влияние кислорода воздуха на процессы записи фотонаведенного двулучепреломления в полимерных слоях. Предложена качественная модель, которая позволяет объяснить кислородный эффект. Результаты работы могут быть использованы для оптимизации условий поляризационной записи.

Список литературы

1. Рэнби В., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М.: Мир, 1978. – 676 с.
2. Шляпинтох В.Я. Фотохимическое представление и стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
3. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы V Международной конференции. – Мн., 2003. – Ч.1. – С.179.
4. Фролова Д.А. // Сборник работ 63-й научной конференции студентов и аспирантов Белгосуниверситета. – Мн., 2006. – Ч.1. – С. 180.

OXYGEN INFLUENCE ON BIREFRINGENCE INDUCED BY POLARIZED UV LIGHT IN POLYMERIC LAYERS

D.A.Frolova, U.V.Mahilny,

Belarusian State University, F.Scoriny av., 4, Minsk, 220050, Belarus, moailny@bsu.by

An enhancement of the photoinduced birefringence in photosensitive polymeric layers has been observed in the presence of air along with suppression effect. The qualitative model based on the increasing of singlet oxygen generation effectiveness during the exposure has been proposed. Cited experimental data confirm this model.