

*В.В. МОГИЛЬНЫЙ, А.И. СТАНКЕВИЧ, А.В. ТРОФИМОВА**

ПРИРОДА УСТОЙЧИВОГО ФОТОНАВЕДЕННОГО ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В БЕНЗАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ

In the present paper we experimentally studied birefringence induced in benzaldehyde-containing polymers by linear-polarized UV radiation and revealed its sign alternating. The effect was explained by superposition of negative and positive photoanisotropy contributions alternated in the course of the recording. The positive birefringence is referred to mutual benzaldehyde photodehydrogenation, the negative one is a result of photoattachment to other H-containing groups of polymeric surroundings. The numerical simulation of the photoanisotropy kinetics on the basis of oscillator model confirms hypothesis developed. Two ways of birefringence value amplification by temperature increasing and polymeric glass-transition temperature decreasing were proposed.

Фоточувствительные полимерные материалы широко используются в качестве сред для оптической поляризационно-фазовой записи, в основе которой обычно лежит процесс наведения двулучепреломления δn в полимерных слоях под действием линейно-поляризованного излучения. Фотонаведенное двулучепреломление характерно для многих полимеров, однако для большинства из них оно неустойчиво к тепловому воздействию. В то же время термостабильность фотоанизотропии имеет большое значение для таких практических применений, как создание поляризационно-оптических элементов, фотохимическая запись скрытых защитных изображений и т. д.

Эффективен механизм образования фотонаведенного двулучепреломления в полимерах, содержащих фотоизомеризующиеся хромофоры типа азобензола [1, 2]. Под действием поляризованного излучения эти хромофоры подвергаются последовательным транс-цис-транс-фотоизомеризациям и

* Авторы статьи – сотрудники кафедры физической оптики.

стремятся ориентироваться перпендикулярно направлению электрического вектора, что приводит к фотонаведенному двулучепреломлению [3]. Однако образующийся ансамбль ориентированных молекул относительно легко хаотизируется тепловым движением, т. е. фотонаведенное двулучепреломление стирается при нагревании [4].

Этот механизм формирования фотоанизотропии (транс-цис-транс-фотоизомеризация) – существенный, но не единственный для полимеров, содержащих циннамоильные [5] и халконовые [6] группы в боковой цепи. В них также происходят необратимые фотохимические превращения (фотодимеризация) с образованием молекулярных структур, обладающих почти изотропной поляризуемостью [5]. В этом процессе при облучении полимерного слоя формируются уже два ансамбля ориентированных молекул, но двулучепреломление обуславливает лишь один из них – ансамбль анизотропных исходных фрагментов. Высокая подвижность последних, как и в случае азополимеров, делает наведенную анизотропию чувствительной к тепловому воздействию.

В [7] показано, что в слоях бензальдегидсодержащих полимеров в результате необратимых фотопревращений поляризованное УФ-излучение создает двулучепреломление, стабильное при повышенных температурах. Согласно выдвинутым в [7] гипотезам положительные значения δn указывают на преимущественную ориентацию молекулярного ансамбля с преобладающим вкладом в двулучепреломление вдоль электрического вектора возбуждающего излучения. Ансамбль бензальдегидных фрагментов, не вступивших в реакцию, вносит отрицательный вклад в суммарную величину δn [7].

Цель настоящей работы – экспериментально выявить основные особенности процессов оптической записи двулучепреломления в бензальдегидных полимерах, определяющих ее кинетику в различных условиях, и их физическое обоснование.

Экспериментальные образцы и методики измерений

Экспериментальные образцы представляли собой стеклообразные полимерные пленки толщиной $10 \div 20$ мкм, полученные поливом раствора материала на стеклянную подложку. Концентрация бензальдегидных групп в слоях варьировалась в пределах $0,1 \div 1$ мол/л. Рассчитанные на основе метода групповых вкладов [8] значения температур стеклования исследуемых полимеров составили 280, 300 и 375 К.

Экспонирование образцов, помещенных в термостатируемую камеру, осуществляли линейно-поляризованным излучением ртутной лампы ДРШ-250. Поляризация обеспечивалась стопой кварцевых пластинок, установленных под углом Брюстера. Измерение двулучепреломления проводили одновременно с его записью согласно методике, описанной в [9].

Для качественной оценки анизотропии исследуемых молекулярных структур был выполнен квантово-химический расчет их тензоров поляризуемости с использованием полуэмпирического метода PM-3 в программном комплексе GAMESS [10].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 *а* приведены полученные в процессе экспонирования характерные кинетики наведенного двулучепреломления для слоев сополимеров с различной концентрацией фоточувствительных бензальдегидных групп. Как видно, по мере облучения в слое материала первоначально записывается отрицательная анизотропия, по модулю большая для концентраций $\sim 0,1$ мол/л (кривая 1). Затем двулучепреломление меняет свой знак на положительный, достигая существенных значений, больших уже для концентраций ~ 1 мол/л (кривая 2). Изучение постэкспозиционного темнового поведения двулучепреломления показало, что его отрицательная составляющая постепенно стирается даже при комнатной температуре, тогда как положительная – достаточно устойчива к нагреву вплоть до $T = 400$ К.

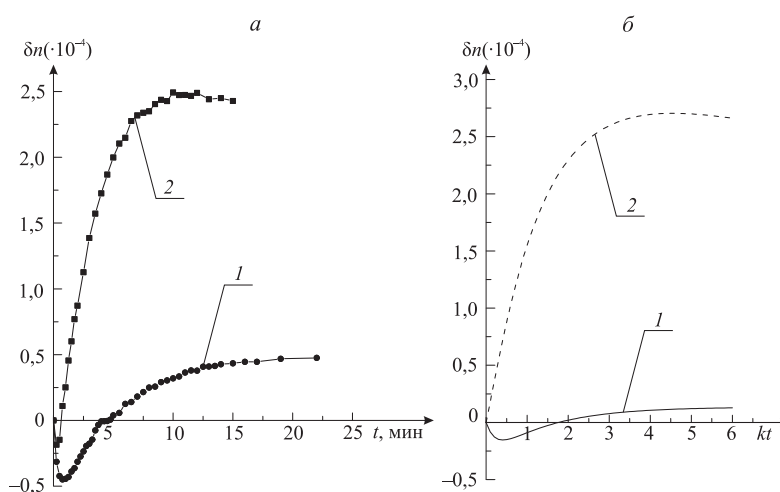


Рис. 1. Экспериментальные (*а*) и рассчитанные (*б*) кинетики фотонаведенного двулучепреломления при различных содержаниях бензальдегидных групп: 0,2 (1) и 1 (2) мол/л

Наблюдаемое изменение в соотношении вкладов в δI при переходе от меньших к большим концентрациям бензальдегидных фрагментов (см. рис. 1 *a*) естественно связать с изменением характера их фотохимических превращений. Можно выделить два типа фотовосстановления бензальдегидных групп: в одном случае донором водорода служат различные алифатические группы полимерного окружения, в другом – сами бензальдегидные группы. Были проанализированы все возможные продукты фотовосстановления бензальдегидов на водородсодержащих группах полимерного окружения (на рис. 2 *a* представлен пример такого фотовосстановления). На основе квантово-химического расчета, выполненного в соответствии с методом [10], выявлено, что во всех случаях фотореакция идет с понижением анизотропии поляризуемости, т. е. поляризуемость образующегося фотопродукта оказывается меньшей, чем для исходного бензальдегидного фрагмента. В результате этого ансамбль остаточных молекул приобретает преимущественную ориентацию перпендикулярно электрическому вектору активирующего излучения, что обуславливает возникновение отрицательной ветви двулучепреломления на кинетической кривой его записи (см. рис. 1 *a*). Наиболее очевидный фотопродукт взаимного дегидрирования бензальдегидов – бензоин (рис. 2 *б*) [11] также обладает довольно низкой анизотропией поляризуемости. Однако среди других фотопродуктов бензальдегид-бензальдегидного взаимодействия авторами работы [12] был обнаружен стильбендиол (рис. 2 *в*), являющийся таутомерной формой бензоина. Его молекулярная структура обеспечивает, согласно выполненному нами расчету, более высокую анизотропию поляризуемости, чем у пары взаимодействующих бензальдегидных фрагментов. В связи с этим мы полагаем, что ансамбль анизотропных фотопродуктов взаимного дегидрирования бензальдегидов (стильбендиолоподобной структуры), ориентированный вдоль электрического вектора, обеспечивает возникновение положительной ветви двулучепреломления на кинетической кривой (см. рис. 1 *a*).

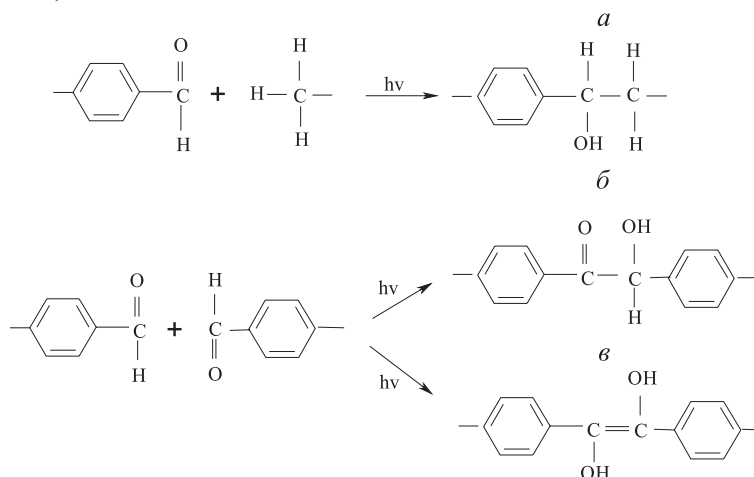


Рис. 2. Схема фотовосстановления бензальдегида на алифатических группах полимерного окружения (*a*) и других бензальдегидных группах (*б*, *в*) с образованием бензоиноподобного (*б*) и стильбендиолоподобного (*в*) фотопродуктов

В рамках предложенного качественного объяснения концентрационный рост положительного вклада (см. рис. 1 *a*, кривая *I*) можно интерпретировать как результат более эффективного взаимного дегидрирования бензальдегидных хромофоров при повышении их концентрации. Устойчивость положительного двулучепреломления можно рассматривать как следствие включения анизотропных фотопродуктов в состав практически неподвижных сшивок.

Для подтверждения развитых качественных представлений проводили расчет кинетик двулучепреломления на основе осцилляторной модели, предложенной в [7]. Согласно представлениям модели совокупности фоточувствительных молекул сопоставляют ансамбль линейных осцилляторов с заданной ориентацией (θ , φ), а фотопревращение какого-либо типа представляется в виде простого замещения ансамбля исходных молекул-осцилляторов (*I*) ансамблем осцилляторов-фотопродуктов *P*. Ориентационные распределения молекулярных ансамблей в процессе экспонирования задаются функциями $C_I(\theta, \varphi, t)$ и $C_P(\theta, \varphi, t)$, которые являются решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_I(\theta, \varphi, t)}{dt} = -k_I \cos^2 \theta \cdot C_I(\theta, \varphi, t), \\ C_I(\theta, \varphi, t) + C_P(\theta, \varphi, t) = C_I(\theta, \varphi, 0), \end{cases} \quad (1)$$

где k_I – константа скорости реакции, а $\cos^2\theta$ определяет вероятность поглощения осциллятором поляризованного света.

Расчет величины двулучепреломления $\delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp}$ осуществляется на основе формулы Лоренца – Лоренца согласно [13]:

$$\Delta n_{\parallel,\perp} = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \sum_{i=I,P} R_i [C_{i\parallel,\perp}(t) - C_{i\parallel,\perp}(0)], \quad (2)$$

где R_I и R_P – молярные рефракции осцилляторов I и P ,

$$C_{i\parallel}(t) = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} C_i(\theta, \varphi, t) \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta d\varphi, \quad (3)$$

$$C_{i\perp}(t) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} C_i(\theta, \varphi, t) \cos \varphi \cdot \sin^2 \theta \cdot d\theta d\varphi.$$

Уравнения (1) и следующие за ними выражения позволяют рассчитать двулучепреломление как функцию времени записи. Полагая, что фотовосстановление бензальдегидных групп на алифатических группах полимерного окружения и их взаимное фотодегидрирование происходят независимо друг от друга, мы рассчитывали отрицательный и положительный вклады в δn по описанной схеме (формулы (1–3)), а общее двулучепреломление находили как сумму полученных значений. Как показали результаты моделирования, расчетные кривые качественно согласуются с экспериментальными при условии, что соотношение между значениями констант скорости реакций лежит в определенном диапазоне. Так, взаимодействие бензальдегидных групп с другими Н-содержащими группами должно проходить быстрее, чем их взаимное дегидрирование (на рис. 1 б соотношение составило 6:1). Это представляется достаточно обоснованным, поскольку концентрация бензальдегидных хромофоров невелика (для исследуемых материалов до 1 мол/л).

При выполнении расчетов с использованием осцилляторной модели было выявлено, что достичь при записи большей величины δn можно, приняв исходные осцилляторы непрерывно вращающимися. Такая вращательная диффузия может восполнить убыль фоточувствительных молекул с ориентацией вдоль направления поляризации света

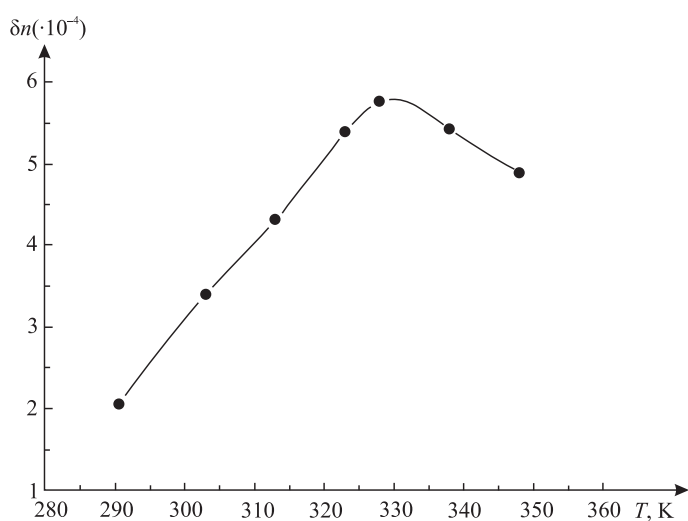


Рис. 3. Зависимость максимальной величины двулучепреломления от температуры записи

и повысить степень упорядоченности фотопродуктов. На рис. 3 показана температурная зависимость максимальной величины фотонаведенного двулучепреломления. С увеличением температуры максимальные δn растут вплоть до оптимального значения температуры (≈ 330 K), а затем начинают падать. Наблюдаемый температурного роста может быть объяснен, исходя из предположения о вращательной диффузии бензальдегидных групп, усиливающейся с температурой. Однако моделирование записи двулучепреломления в предположении «очень быстрого» вращения бензальдегидных групп (изотропное распределение) привело к выводу о почти двукратном росте фотоанизотропии в этих условиях. Экспе-

римент демонстрирует значительно большее возрастание δn (см. рис. 3). Другим фактором, вызывающим температурный эффект, может быть рост вероятности образования анизотропного фотопродукта вследствие термической активации реакции взаимного дегидрирования. При температурах выше 55°C , по-видимому, возрастает эффективность фотоприсоединения другого типа, что увеличивает отрицательную составляющую δn и снижает величину двулучепреломления (см. рис. 3).

Подвижность бензальдегидных звеньев можно изменять и при комнатной температуре, варьируя температуру стеклования полимера. Проведенные нами эксперименты показали, что в наиболее пластичных полимерах величина фотонаведенной анизотропии при комнатной температуре больше, вероятно, в силу высокой вращательной подвижности фоточувствительных групп. В рассмотренном

случае дополнительное положительное влияние может также оказывать уменьшение диэлектрической проницаемости окружения бензальдегидных групп благодаря росту концентрации неполярных алифатических фрагментов. Это должно усиливать межмолекулярные взаимодействия между бензальдегидными группами и потому увеличивать вероятность формирования анизотропных фотопродуктов.

Таким образом, экспериментально установлено, что фотонаведенное двулучепреломление в слоях бензальдегидных полимеров представляет собой суперпозицию отрицательного и положительного вкладов, несинхронно изменяющихся по мере его оптической записи. Систематический анализ различных продуктов фотовосстановления бензальдегидных групп позволил заключить, что отрицательная фотоанизотропия обусловлена реакцией их фотоприсоединения к алифатическим группам полимерного окружения, а положительная связана с формированием в результате их взаимного фотодегидрирования стильбеноподобных структур с высокой анизотропией поляризуемости. Расчетное моделирование предсказывает уменьшение отрицательного вклада и рост положительного в условиях лучшей вращательной подвижности fotocувствительных бензальдегидных фрагментов, которая экспериментально реализуется при повышении температуры записи или при понижении температуры стеклования полимерного материала.

1. Kiselev A.D. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 13418.
2. Martinez-Ponce G., Petrova T., Tomova N. et al. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2004. Vol. 6. P. 324.
3. Cojocariu C., Rochon P. // Pure Appl. Chem. 2004. Vol. 76. № 7. P. 1479.
4. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. // Appl. Opt. 1984. Vol. 23. № 23. P. 4310.
5. Li X., Saitoh H., Nakamura N. et al. // J. Polym. Sci. Tech. 1997. Vol. 10. № 1. P. 13.
6. Choi D., Cha Y. // Bull. Korean Chem. Soc. 2002. Vol. 23. № 3. P. 469.
7. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Материалы V Междунар. конф. ВИТТ: в 2 ч. Мн., 2003. Ч. 1. С. 179.
8. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 416.
9. Могильный В.В., Трофимова А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 12. С. 1744.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. № 11. P. 1347.
11. Bradshaw J., Knudsen R., Parish W. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972. Vol. 24. P. 1321.
12. Pawelka Z., Kryachko E., Zeegers-Huyskens Th. // Chem. Phys. 2003. Vol. 287. P. 145.
13. Fernandez-Pousa C.R., Carretero L., Fimia A. // J. Modern Opt. 2000. Vol. 47. № 8. P. 1422.

Поступила в редакцию 22.10.10.

Владимир Васильевич Могильный – доктор физико-математических наук, профессор.

Александр Ильич Станкевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Александра Владимировна Трофимова – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник.