

УДК 541.49; 621:373

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ 4-((2-НИТРОФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)ФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА С ОКТИЛМЕТАКРИЛАТОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННО- ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ СРЕД

В.В. ТАРАСЕНКО⁺, В.Г. СЫРОМЯТНИКОВ, Н.А. ДАВИДЕНКО, И.И. ДАВИДЕНКО, В.А. ПАВЛОВ,
С.Л. СТУДЗИНСКИЙ, Н.Г. ЧУПРИНА

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, химический факультет, ул. Владимирская, 64/13, 01601, г. Киев, Украина.

Методом радикальной сополимеризации синтезированы сополимеры 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилата с октилметакрилатом. На основе пленок этих сополимеров созданы регистрирующие среды для поляризационной голографии. Установлено, что величина дифракционной эффективности и скорость записи больше для сополимера с меньшей температурой размягчения. Это объясняется термопластическими свойствами сополимеров.

Ключевые слова: азобензолсодержащие сополимеры, фотоиндуцированная оптическая анизотропия, поляризационная голография, термопластические свойства, рельеф поверхности.

Введение

Связанные с основной полимерной цепью азобензольные боковые группы проявляют фотоактивные свойства и их можно использовать для создания электрооптических модуляторов света и регистрирующих сред для поляризационной голографии [1–8]. Под действием линейно поляризованного света в этих пленках появляется фотоиндуцированная оптическая анизотропия, которая вызвана процессами *транс-цис*-изомеризации азофрагментов. Этот эффект является определяющим для использования рассматриваемых материалов в качестве поляризационно-чувствительных голографических регистрирующих сред (ГРС). В частности, аморфные азополимерные пленки могут образовывать устойчивые модели рельефа поверхности при воздействии поглощаемого света [1, 7]. Начиная с тонких слоев азополимеров, можно создать множество фотонных элементов, таких как дифракционные решетки, массивы микролинз, плазмонные датчики, просветляющие покрытия и наноструктурированные преобразователи световой поляризации. Это явление было изучено в различных классах азобензольных полимеров в том числе полимерных матриц, таких как эпоксидные, полиакрилатные, сложные полиэферы и, среди прочих, сопряженные полимеры. Голограммы, записанные на этих полимерах, являются стабильными при хранении ниже температура раз-

мягчения (T_g). Однако большое количество азобензольных функциональных полимеров имеют T_g в пределах от 70 до 250 °С. Поэтому перед записью поляризационных голограмм ГРС подогревают [9, 10] до температуры, которая близка к T_g . Рельефы поверхности ГРС могут быть стерты оптически даже ниже T_g или путем нагревания образцов выше T_g . Так как подготовка ГРС к записи поляризационных голограмм зачастую содержит этап нагрева пленки азополимера, что не всегда является удобным для пользователя, то перспективным есть создание РС не требующих предварительного нагревания.

Цель работы – поиск и создание ГРС с T_g близкой к комнатной.

Материалы и методы исследования

Для достижения поставленной цели были синтезированы сополимеры 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилата с октилметакрилатом (ОМА), при синтезе которых использовали молярные соотношения мономеров (4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилата и ОМА соответственно 1:4 (сополимер Azo 1) и 1:1 (сополимер Azo 2). Полученные сополимеры обладают хорошими пленкообразующими свойствами и имеют низкие значения T_g , что позволяет их применять для создания поляризационно-чувствительных ГРС.

Синтезированные вещества идентифицировали

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: tarasenkovitaliy@ukr.net.

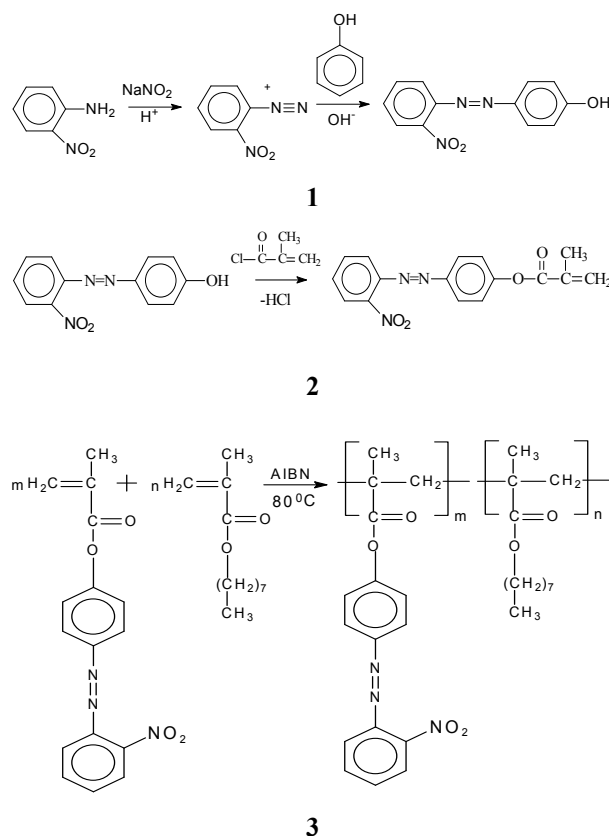
по данным элементного анализа, ^1H NMR- и УФ-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Исходными веществами при синтезе азосоединений **1–3** (см. схему) были коммерчески доступные реактивы марки «х.ч.»: 2-нитроанилин и динитрил азоизомасляной кислоты (AIBN), предварительно перекристаллизованные из этанола, и фенол, использованный без дополнительной очистки, а также предварительно перегнанные хлорангидрид метакриловой кислоты и триэтиламин. Все растворители для синтеза и дальнейших исследований были марки «х.ч.», их дополнительно высушивали и перегоняли непосредственно перед применением.

Элементный анализ полученных исходных азосоединений **1** и **2** проводили на CHNOS элементном анализаторе Elementar GmbH «Vario Micro Cube».

^1H NMR-спектры всех полученных веществ снимали на ^1H NMR-спектрометре Varian «Mercury-400» в DMCO-d_6 с внутренним стандартом тетраметилсиланом.



УФ-спектры всех полученных веществ снимали на UV-VIS спектрофотометре Varian «Cary-50» в диапазоне длин волн $\lambda = 200\text{--}700$ нм в этаноле.

Температуру размягчения сополимеров T_g измеряли по известной методике [11], а именно по определению температуры, при которой твердый образец сополимера находящийся на поверхности подогреваемой электрическим током стеклянной пластины с электропроводящим слоем $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$

(ITO) начинает «прилипать» к этой поверхности. Данная методика позволяет достаточно точно определить T_g сополимера.

Результаты и их обсуждение

Синтез сополимеров 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилата с октилметакрилатом (Azo 1 и Azo 2)

Сополимеры Azo 1 и Azo 2, необходимые для исследования, синтезировали в три стадии, согласно представленной ниже схеме.

На первой стадии получали исходное гидроксизосоединение 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенол (**1**) диазотированием 2-нитроанилина нитритом натрия в кислой среде при охлаждении до 0°C с последующим азосочетанием полученной соли арилдiazония с фенолом.

На второй стадии получали азономер 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилат (**2**) ацилированием 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенола (**1**) хлорангидридом метакриловой кислоты в сухом ацетоне при охлаждении до 0°C с добавлением триэтиламина для связывания HCl .

Ход реакций и чистоту веществ контролировали методом ТСХ. Очищали перекристаллизацией из этанола в присутствии активированного угля.

На третьей стадии получали необходимые сополимеры Azo 1 и Azo 2 радикальной сополимеризацией 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилата (**2**) с ОМА в присутствии AIBN в качестве инициатора.

Характеристики полученных исходных азосоединений приведены ниже.

4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенол, 1. Ярко-красный осадок. Выход 73%. $T_{\text{пл}} = 158^\circ\text{C}$. $R_f = 0,50$ (элюент – этилацетат:толуол = 1:1). ^1H NMR (400 МГц, DMCO-d_6), δ (ppm): 10,32 (s, 1H, OH); 7,96 (d, 2H, Ar), 7,76 (d, 2H, Ar), 7,67 (d, 2H, Ar), 6,93 (d, 2H, Ar). Электронный спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$: 360 нм. Для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ вычислено, %: C 59,26; H 3,70; N 17,28. Найдено, %: C 61,82; H 3,779; N 18,47.

4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилат, 2. Красный осадок. Выход 72%. $T_{\text{пл}} = 84^\circ\text{C}$. $R_f = 0,90$ (элюент – ацетон:гексан:бензол = 10:5:7). ^1H NMR (400 МГц, DMCO-d_6), δ (ppm): 8,04 (d, 2H, Ar), 7,82 (d, 2H, Ar), 7,71 (d, 2H, Ar), 7,33 (d, 2H, Ar); 6,35 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$), 5,89 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$); 2,05 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$). Электронный спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$: 325 нм. Для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ вычислено, %: C 61,74; H 4,18; N 13,50. Найдено, %: C 63,98; H 4,145; N 14,67.

Синтез сополимеров 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилата с ОМА (**3**)

Радикальную сополимеризацию 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилата (**2**) с ОМА проводили в 10%-ном растворе сухого ДМФА в присут-

ствии 5% от суммарной массы мономеров AIBN в качестве инициатора при 80 °С в течение 60 ч. Полученные сополимеры Azo 1 и Azo 2 высаживали в 10-ти кратный избыток этанола. Очищали трехкратным переосаждением из ДМФА в этанол и сушили при комнатной температуре в течение нескольких суток.

Выход сополимеров составляет 51% для Azo 1 и 47% для Azo 2.

T_g для Azo 1 и Azo 2 составляет соответственно 21 ± 1 °С и 29 ± 1 °С.

Запись голограмм

Для испытаний по практическому применению были приготовлены образцы ГРС в виде структур (стеклянная подложка) – (пленка сополимера Azo 1) и (стеклянная подложка) – (пленка сополимера Azo 2). Пленки сополимеров готовили путем полива раствора сополимера в хлористом метиле на стеклянные подложки, сушки в течение 24-х часов в термощкафу при температуре +80 °С для полного испарения остатков растворителя. Толщина пленок была 1,8–2,0 мкм и ее измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. В этих образцах измеряли спектры оптической плотности (D) с помощью спектрофотометра Varian «Cary-50» в диапазоне длин волн света $\lambda = 400$ –700 нм.

Для записи голограмм плоского волнового фронта использовали полупроводниковый лазер с $\lambda = 532$ нм при соотношении интенсивности света в объектном (I_1) и опорном (I_2) лучах 1:1, пространственная частота 600 мм⁻¹. Мощность излучения лазера 50 мВт. Величину дифракционной эффективности (η) голограммы плоского волнового фронта определяли по общепринятой методике [12] как отношение интенсивности света в -1 -м порядке дифракции к интенсивности опорного луча I_2 .

На рис. 1 представлены нормированные спектры оптической плотности пленок сополимеров Azo 1 и Azo 2. В видимой области спектры этих пленок идентичны, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия хромофоров азобензольных групп между собой при увеличении их концентрации в исследуемых сополимерах.

В исследуемых образцах зарегистрированы голограммы в случае параллельной ($e_1 \parallel e_2$) и перпендикулярной ($e_1 \perp e_2$) ориентации электрических векто-

ров падающих объектной (e_1) и опорной (e_2) световой волны. Величина η больше для образцов с пленками сополимера Azo 1 по сравнению с Azo 2 и для $e_1 \perp e_2$ по сравнению с $e_1 \parallel e_2$. Последнее объясняется тем, что в первом случае скрытое голографическое изображение формируется модуляцией поляризации света, поглощаемого ГРС, а во втором случае – модуляцией интенсивности интерферирующих лучей с I_1 и I_2 [8] и во втором случае есть лучшие условия для формирования геометрического рельефа поверхности ГРС [7]. На рис. 2, а и рис. 2, б представлены фотографии экрана, на который спроецированы изображения восстановленных голограмм плоского волнового фронта после записи в образцах ГРС с сополимерами Azo 1 и Azo 2 для случая $e_1 \parallel e_2$. Видно, что яркость порядков дифракции больше в случае ГРС с сополимером Azo 1. Последнее свидетельствует о лучших пластических свойствах сополимера Azo 1 по сравнению с сополимером Azo 2 и причиной этого является более низкое значение T_g первого сополимера по сравнению со вторым. О поляризационной природе записанных голограмм свидетельствует тушение дифракционных порядков при изменении поляризации восстанавливающего луча от условия $e_1 \parallel e_2$ к $e_1 \perp e_2$.

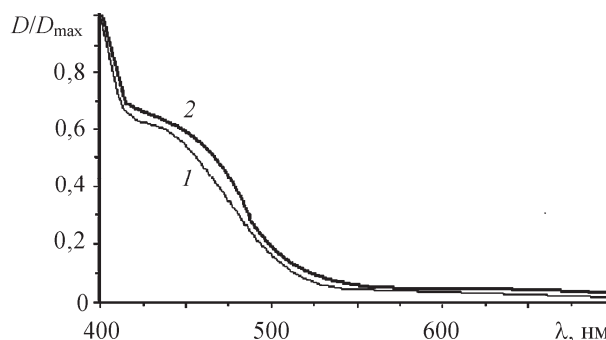


Рисунок 1 – Нормированные спектры оптической плотности ГРС с пленкой сополимера Azo 1 (кривая 1) и Azo 2 (кривая 2)

Выводы

Созданные голографические регистрирующие среды (ГРС) на основе сополимеров Azo 1 и Azo 2 могут быть использованы для записи поляризационных голограмм при комнатной температуре. Для практического применения синтезированных сополимеров этот результат важен, так как перед запи-

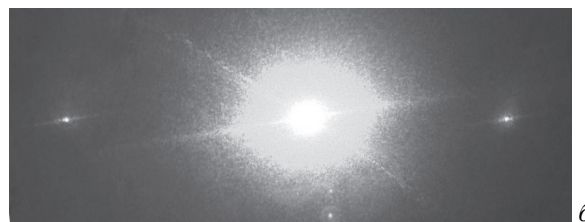
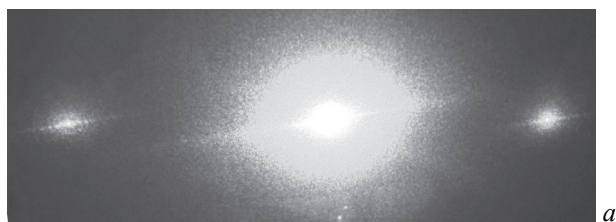


Рисунок 2 – Фотографии экрана, на который спроецированы изображения восстановленных голограмм плоского волнового фронта после записи в образцах ГРС с сополимерами Azo 1 (а) и Azo 2 (б). Длительность экспозиции при записи голограмм 30 с

сию голограммы не требуется специальной подготовки ГРС, а именно – предварительного подогрева фоточувствительной пленки. Условия формирования поверхностного рельефа при записи голограммы лучше для ГРС с пленками Azo 1 из-за более низкого значения T_g , но увеличивается риск уменьшения времени длительного хранения голограмм из-за возможности «залечивания» рельефа при температурных колебаниях в окружающей среде.

Обозначения

ГРС – голографическая регистрирующая среда; T_g – температура размягчения; ОМА – октилметакрилат; Azo 1 и Azo 2 – сополимеры 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилата с ОМА; (1) – 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенол; (2) – мономер 4-((2-нитрофенил)дiazенил)фенилметакрилат; ТСХ – тонкослойная хроматография; ДМФА – N,N-диметилформамид; AIBN – динитрил азоизомасляной кислоты; D – оптическая плотность; λ – длина волны; I_1 и I_2 – интенсивности света соответственно в объектном и опорном лучах; η – величина дифракционной эффективности голограммы; $(e_1||e_2)$ и $(e_1 \perp e_2)$ – соответственно параллельная и перпендикулярная ориентации электрических векторов падающих объектной (e_1) и опорной (e_2) световой волны.

Литература

1. Bian, S. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films / S. Bian, J.M. Williams, D.Yu. Kim, L. Li, S. Balasubramanian, J. Kumar, S. Tripathy // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 86, № 8. – P. 4498–4507.
2. Davidenko, N.A. Hologram recording and the electrooptic effect in azobenzene derivative polymers and azobenzene derivative-cobalt polycomplexes / N.A. Davidenko, I.A. Savchenko, I.I. Davidenko, A.N. Popenaka, A.N. Shumeluk, V.A. Bedarev // *Technical Physics*. – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 451–455.
3. Davidenko, N.A. Electro-optical effect in films of azobenzene polycomplexes with cobalt / N.A. Davidenko, I.I. Davidenko, I.A. Savchenko, A.N. Popenaka, L.B. Baath // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103, № 9. – P. 094223–094227.
4. Nikolova, L. Polarization Holography / L. Nikolova, P.S. Ramannujam // Cambridge, UK: Cambridge University Press. – 2009. – 239 P.
5. Yoshimura, T. Thin-film organic photonics: molecular layer deposition and applications // Boca Raton – London – New York: CRC Press. – 2011. – 370 P.
6. Naydenova, I. (Ed.). Holograms – Recording materials and applications // Intech: Rijeka, Croatia. – 2011. – 382 P.
7. Priimagi, A. Azopolymer-based micro- and nanopatterning for photonic applications / A. Priimagi, A. Shevchenko // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2014. – Vol. 52. – P. 163–182.
8. Davidenko I.I. Chemical adjustment possibilities in the physical properties of azobenzene polycomplexes with metal / *Applied Optics*. – 2016. – Vol. 55, N12. – P. B133–B138.
9. Simonov, A.N. Polarization-controlled optical recording in the films of azocontaining amorphous polymers / A.N. Simonov, D.V. Uraev, S.G. Kostromin, V.P. Shibaev, A.I. Stakhanov // *Laser Physics*. – 2002. – Vol. 12. – P. 1294–1299.
10. Cojocariu, C. Thermotropic sidechain liquid crystalline copolymers containing mono- and bisazobenzene mesogens: synthesis and properties / C. Cojocariu, P. Rochon // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – P. 9526–9532.
11. Schwetlick, K. *Organicum* // WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany). – 2001. – 852 P.
12. Collier, R.J. Optical holography / R.J. Collier, C.B. Burckhart, L.H. Lin // N. Y. and London: Academic Press. – 1973. – 624 P.

Tarasenko V.V., Syromyatnikov V.G., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G.

Synthesis and application of the copolymers of 4-[(2-nitrophenyl)diazanyl]phenyl methacrylate with octyl methacrylate for development of polarization sensitive holographic media.

Copolymers of the 4-[(2-nitrophenyl)diazanyl]phenyl methacrylate with octyl methacrylate have been synthesized by free-radical copolymerization. On the basis of the films of these copolymers recording media for polarization holography are created. It is found that the value of the diffraction efficiency and recording speed are higher for a copolymer with lower glass transition temperature. It is explained by the thermoplastic properties of copolymers.

Keywords: azobenzene-containing copolymers, photoinduced optical anisotropy, polarization holography, thermoplastic properties, surface relief.

Поступила в редакцию 17.01.2017.

© В.В. Тарасенко, В.Г. Сыромятников, Н.А. Давиденко, И.И. Давиденко, В.А. Павлов, С.Л. Студзинский, Н.Г. Чуприна, 2017.