

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ХРОМОФОРОВ С ДИВИНИЛХИНОКСАЛИНОВЫМ π -ЭЛЕКТРОННЫМ МОСТИКОМ

© 2020 г. Т. А. Вахонина*, А. А. Калинин, Н. В. Иванова, А. А. Кадырова, С. М. Шарипова, М. А. Смирнов, А. Ш. Мухтаров, М. Ю. Балакина

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова,
Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»,
ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия
e-mail: TanyaVakhonina@yandex.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2019 г.

После доработки 31 июля 2019 г.

Принято к печати 6 августа 2019 г.

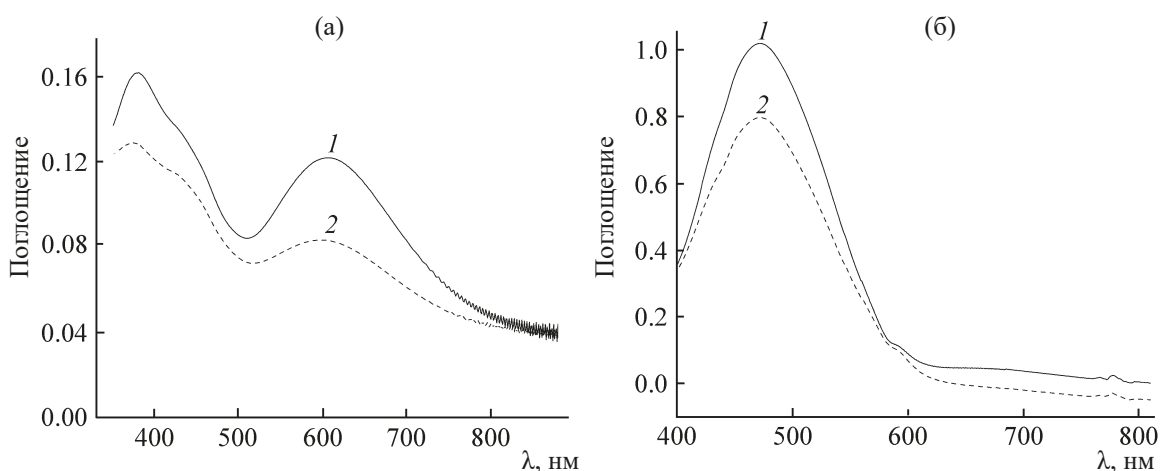
Исследовано влияние различных полимерных матриц на нелинейно-оптические свойства композиционных материалов с хромофорами-гостями, содержащими дивинилхиноксалиновый π -электронный мостик. В качестве полимерных матриц были использованы полиметилметакрилат и различные метакриловые сополимеры, а также эпоксиаминные олигомеры с азохромофорами в основной или боковой цепи. Установлено, что использование полимерной матрицы, содержащей карбоксильные группы, приводит к существенному снижению нелинейно-оптического коэффициента d_{33} по сравнению с полиметилметакрилатом при содержании хромофора-гостя 20 мас%. Для материалов с бинарными хромофорами для всех исследованных материалов получены значения d_{33} выше, чем для обычного композита.

Ключевые слова: метакриловые полимеры, эпоксиаминные олигомеры, гетероциклический хромофор, электретирирование, нелинейно-оптический коэффициент

DOI: 10.31857/S0044460X20030187

Полимерные материалы, проявляющие высокий квадратичный нелинейно-оптический отклик на приложенное электрическое поле большой интенсивности, привлекают пристальное внимание исследователей благодаря возможности их использования в фотонике и оптоэлектронике для хранения больших массивов данных и высокоскоростной передачи информации в оптоволоконных линиях связи [1, 2]. Величина нелинейно-оптического отклика определяется, в первую очередь, эффективностью органических хромофоров, введенных в полимерную матрицу и формирующих

эффект на молекулярном уровне. Поиску эффективных хромофоров в литературе уделено существенное внимание [3–5]. Полимерные матрицы, которые используются для создания материалов с нелинейно-оптическим откликом, как правило, должны удовлетворять требованиям высокой термостойкости и оптической прозрачности [1, 2]. Несмотря на то, что влияние полимерной матрицы на нелинейно-оптический отклик материала является общепризнанным, детальное исследование этого фактора проведено лишь в незначительном числе работ [6–12]. Это влияние проявляется в



УФ спектры полимерных пленок материалов ПММА/7-DBA-VQV-TCF (а) и ММА-МА3/7-DBA-VQV-TCF (б) с 10 мас% загрузкой хромофора до (1) и после полинга (2).

изменении электронного состояния хромофоров (что проявляется в модификации их спектров) [6, 7], в изменении локального поля, действующего на хромофор в материале [6, 9], в электростатическом диполь-дипольном взаимодействии между хромофором и полимером [9, 10], в специфических невалентных взаимодействиях *гость-хозяин*, наконец, полимерная матрица может проявлять собственный нелинейно-оптический отклик [1]. Вязкоупругие свойства полимерной матрицы могут влиять на вращательную динамику хромофора при повышенных температурах [10, 13], что определяет эффективность стадии полинга – одной из ключевых при создании нецентросимметричного расположения хромофоров в полимерной матрице, необходимого для проявления материалом квадратичных нелинейно-оптических свойств [14]. Влияние способа введения хромофоров в материал – в качестве допантов или ковалентно-при-

соединенных фрагментов основной/боковой цепи полимера – также требует дополнительного исследования с точки зрения эффективности процедуры полинга.

В настоящей работе исследованы квадратичные нелинейно-оптические свойства композиционных материалов на основе различных полимерных матриц, в которых в качестве молекулярного источника эффекта выступает органический хромофор 7-DBA-VQV-TCF с дибутиланилиновой электронодонорной, трицианофурановой акцепторной группами и дивинилхиноксалиновым π -электронным мостиком (схема 1) [15]. Используемые полимерные матрицы принадлежат к двум классам – метакриловых и эпоксиаминных полимеров, среди них есть нелинейно-оптические нейтральные [полиметилметакрилат (ПММА) и сополимеры метилметакрилат–метакриловая кислота (ММА-МАК)] и содержащие нелинейно-оптические

Схема 1.

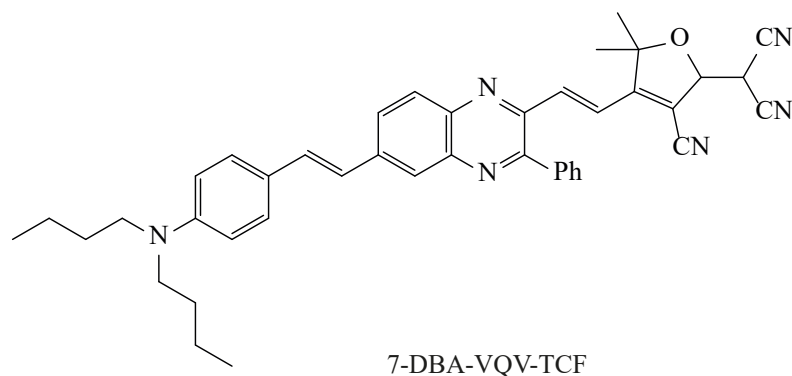
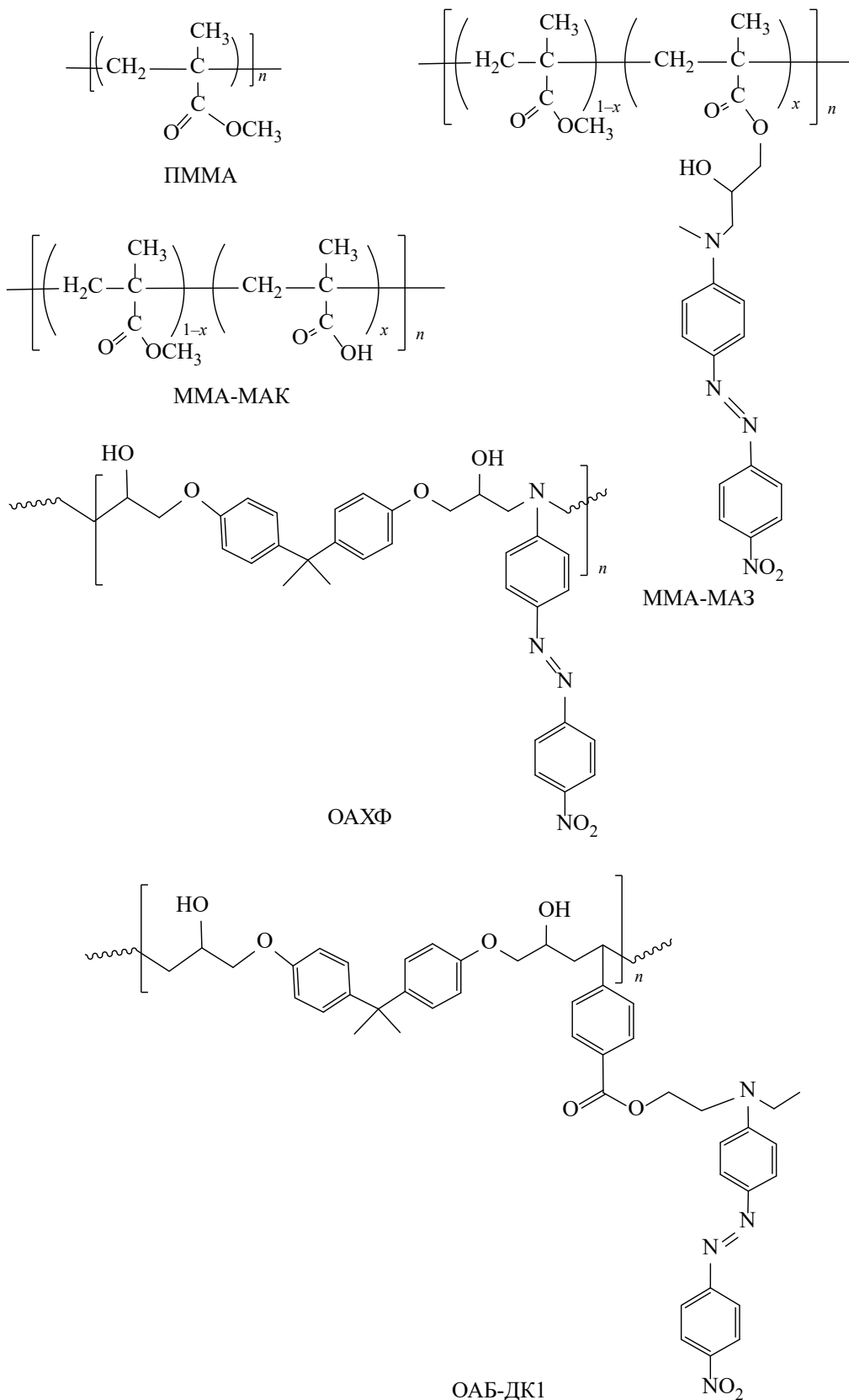


Схема 2.



Значения нелинейно-оптических коэффициентов и некоторые характеристики исследованных пленок

Композит	Содержание хромофора, мас%	T_c , °C	Толщина пленки, нм	T_{II} , °C	η	d_{33} , пм/В
ПММА/7-DBA-VQV-TCF	20	105	360	116	0.25 ^a	61
	10	90	325	116	0.3 ^a	19
	10	90		117	0.45 ^a	24
ММА-МАК/7-DBA-VQV-TCF	20	127	430	142	0.45 ^b	28
ММА-МАЗ/7-DBA-VQV-TCF	10	126	300	140	0.21 ^b	75
ОАХФ/7-DBA-VQV-TCF	10	140	395	153	0.17 ^b	57
ОАБ-ДК1/7-DBA-VQV-TCF	10	138	275	152	0.45 ^b	65

^a Параметр порядка определен по $\lambda_{\max} = 608$ нм. ^b Параметр порядка определен по $\lambda_{\max} = 480$ нм.

азохромофоры в основной (ОАХФ) [16] и боковой цепи (ММА-МАЗ [17] и ОАБ-ДК1 [18]) (схема 2). Композиционные материалы, в которых хромофор-гость 7-DBA-VQV-TCF введен в хромофор-содержащую матрицу, называют материалами с бинарными хромофорами.

Для исследования нелинейно-оптических свойств композиционных материалов, полученных на основе различных полимерных матриц с добавлением хромофора 7-DBA-VQV-TCF, были изготовлены тонкие пленки. В УФ спектре тонкой пленки композиционного материала ПММА/7-DBA-VQV-TCF наблюдаются полосы, относящиеся к хромофору: интенсивный пик максимума поглощения в видимой области с $\lambda_{\max} = 608$ нм и плечо 425 нм, наряду с интенсивной полосой поглощения с $\lambda_{\max} = 380$ нм (см. рисунок). Первая полоса соответствует полосе переноса заряда от донора к акцептору [15].

При переходе от матрицы ПММА к матрицам, содержащим азокромофоры (ММА-МАЗ, ОАХФ, ОАБ-DR1), наиболее интенсивной становится полоса переноса заряда ($\lambda_{\max} = 480$ нм) в азокромофорном фрагменте олигомеров (см. рисунок). Эта интенсивная широкая полоса поглощения имеет плечо как в батохромной области, так и в гипсохромной области, которые можно отнести к вышеупомянутым полосам поглощения хромофора 7-DBA-VQV-TCF, интенсивность которых заметно меньше основной полосы при 480 нм вследствие меньшего (10 мас%) содержания хромофора в композиционном материале по сравнению с содержанием азокромофора в полимере (от

41 мас% в ОАХФ до 28.3 мас% в сополимере ММА-МАЗ), а также и более низкого коэффициента экстинкции полос поглощения хромофора (около $30000 \text{ M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) по сравнению с азокромофором ($34800 \text{ M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) бокового фрагмента олигомера.

Тонкие пленки композиционных материалов были электретированы в поле коронного разряда при температуре выше T_c соответствующих полимеров (см. таблицу). Качество электретирования контролировали методом УФ спектроскопии до и после полинга (см. рисунок) и характеризовали параметром порядка η , рассчитанным из формулы (1).

$$\eta = 1 - (A/A_0), \quad (1)$$

где A_0 и A – поглощение полимерной пленки до и после полинга (см. таблицу).

Значения нелинейно-оптических коэффициентов d_{33} были определены на основе измерений методом генерации второй гармоники. Поскольку степень ориентации хромофоров, достигнутая в результате полинга, имеет определяющее значение для получения оптимального нелинейно-оптического отклика, в литературе неоднократно отмечалась важная роль использованных значений параметров полинга, в первую очередь, температуры полинга T_{II} [10]. Принято считать, что необходимо использовать значения T_{II} , сравнимые по величине с температурой стеклования полимера T_c . Однако в наших исследованиях локальной подвижности хромофорных групп и фрагментов полимерной цепи, в которых использовалось сочетание диэлектрической спектроскопии и атомистического

моделирования, было показано, что эффективная переориентация азохромофоров, ковалентно связанных к цепям эпоксиаминных олигомеров и метакриловых сополимеров разветвленного строения, происходит при температуре, заметно превышающей температуру стеклования (на $\sim 30^\circ\text{C}$) [19, 20]. Поэтому во всех случаях для полинга пленок из исследованных материалов использовали условие, при котором $T_{\text{п}} > T_{\text{с}}$.

Для композиционных материалов, в которых использована нелинейно-оптически нейтральная полимерная матрица, измерения проведены для полимерных пленок на основе материалов с различным содержанием хромофора-гостя (10 и 20 мас%). Пример материала ПММА/7-DBA-VQV-TCF свидетельствует о сильном влиянии концентрации хромофоров в матрице на величину нелинейно-оптического отклика: повышение содержания 7-DBA-VQV-TCF от 10 до 20 мас% приводит к почти трехкратному увеличению значения d_{33} . В то же время композиционный материал, в котором в качестве матрицы вместо полиметилметакрилата использован сополимер ММА-МАК, содержащий полярные карбоксильные группы, характеризуется вдвое меньшими значениями нелинейно-оптического коэффициента при таком же достаточно высоком содержании хромофора-гостя (20 мас%). Возможно, это связано с неблагоприятным влиянием на хромофор кислых протонов матрицы. Кроме того, возможно, использованная в этом случае температура полинга была слишком высока, что могло привести к частичному разрушению хромофора-гостя.

Для композиционных материалов с бинарными хромофорами содержание хромофора-гостя 7-DBA-VQV-TCF составляло 10 мас%, при этом для всех исследованных материалов такого состава получены значения d_{33} выше, чем для обычных композитов, в частности, для метакриловых (со)полимеров увеличение составляет 3.75 раза для ММА-МАЗ/7-DBA-VQV-TCF по сравнению с ПММА/7-DBA-VQV-TCF. Введение дополнительных хромофоров-гостей 7-DBA-VQV-TCF в хромофорсодержащую матрицу приводит к заметному увеличению значения d_{33} ; в случае матрицы ММА-МАЗ это увеличение составляет 2.3 раза по сравнению с самим хромофорсодержащим полимером ММА-МАЗ. Что касается ма-

териалов на основе эпоксиаминных олигомеров, введение гостя приводит к трехкратному увеличению значений d_{33} для ОАБ-ДК1/7-DBA-VQV-TCF по сравнению со значением 22 пм/В для ОАБ-ДК1 [18]. Для материала ОАХФ/7-DBA-VQV-TCF отмеченный рост несколько меньше (он составляет 1.4 раза). Интересно заметить, что введение в матрицу ОАХФ азохромофора ДОЗ в качестве гостя привел к сопоставимому росту значения d_{33} [21].

Таким образом, установлено, что на величину нелинейно-оптического отклика композиционных материалов оказывает заметное влияние природа полимерной матрицы. Наличие карбоксильных групп в полимере ММА-МАК оказывает негативное влияние на значение нелинейно-оптического коэффициента материала гость-хозяин по сравнению с композитом на основе полиметилметакрилата, в то время как содержащие азохромофорный фрагмент в основной или боковой цепи матрицы существенно увеличивают значение d_{33} композиционных материалов, допированных хромофором с дивинилхиноксалиновым π -электронным мостиком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители (толуол, гексан, тетрагидрофуран, диметилформамид и циклогексанон) очищали с помощью стандартных методик. Хромофор 7-DBA-VQV-TCF получали по методике [15]. Мономеры [метилметакрилат (Alfa Aesar, 99%), метакриловую кислоту (Aldrich, 98%), диглицидиловый эфир бисфенола А (ACROS Organics, 99%)] использовали без предварительной очистки. Инициатор динитрил азобисизомасляной кислоты (AIBN) перекристаллизовывали из этанола. Метакриловые (со)полимеры синтезировали методом радикальной полимеризации в растворе.

Полиметилметакрилат получали в толуоле в присутствии 2×10^{-2} моль/л AIBN в среде аргона. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 5.5 ч. Полимер высаживали в гексан, далее очищали 2-кратным переосаждением из ТГФ в гексан и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Выход 97%.

Сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой с соотношением мономеров 80:20 мол% получали по методике [22]. Синтез сополимера метилметакрилата с 4'-[N-метил-(3-

метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]амино-4-нитроазобензолом (ММА-МАЗ) с соотношением мономеров 80:20 мол% получали по методике [17]. Хромофорсодержащие эпоксиаминные олигомеры получали по двухстадийной методике. Сначала методом поликонденсации диглицидилового эфира бисфенола А с различными аминами (анилином или *n*-аминобензойной кислотой) получали олигомеры. Затем, используя различные реакции функционализации (азосочетание в первом случае, этерификация – во втором), вводили в олигомеры азохромофорные фрагменты. Эпоксиаминные олигомеры с азохромофорами в основной цепи (ОАХФ) получали по методике [23]; синтез эпоксиаминных олигомеров, содержащих азохромофоры в боковой цепи (ОАБ-ДК1) проводили по методике [18].

Электронные спектры тонких пленок в УФ/видимой области снимали на спектрометре Lambda 35 PerkinElmer.

Изготовление пленок. Для получения тонких пленок предварительно готовились 7%-ные растворы полимеров в циклогексаноне, в которые добавляли рассчитанное (10 или 20 мас%) количество хромофора 7-DBA-VQV-ТСФ, затем растворы фильтровали через стандартные фильтры с размером пор 0.2 мкм. Тонкие пленки изготавливали методом наливки при вращении из приготовленных растворов полимеров на стеклянных подложках при скорости вращения центрифуги 5000 об/мин в течение 90 с. Для удаления остатков растворителя, образцы выдерживали в вакуумном шкафу при комнатной температуре в течение 10–16 ч.

Электретирование (полинг) пленок проводили на установке коронный триод (положительная корона), созданной в лаборатории функциональных материалов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова. Напряжение на вольфрамовой игле составляло 4.5–8.5 кВ, напряжение на сетке – управляющем электроде – изменялось в пределах от 500 до 1200 В, расстояние от иглы до поверхности пленки составляло 1 см.

Нелинейно-оптические характеристики полимерных пленок измеряли методом генерации второй гармоники; использовали излучение импульсного Nd³⁺:YAG лазера

($\lambda = 1064$ нм, длительность импульса – 15 нс, плотность мощности на образце – 10 кВт/см²).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-10215, исследование нелинейно-оптической активности композиционных материалов с бинарными хромофорами).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 25. doi 10.1021/cr9000429
2. Dalton L.R. // Pure. Appl. Chem. 2004. Vol. 76. N 7–8. P. 1421. doi 10.1351/pac200476071421
3. Dalton L.R., Harper A., Ren A., Wang F., Todorova G., Chen J., Zhang C., Lee M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. P.8. doi 10.1021/ie9705970
4. Sharipova S.M., Kalinin A.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53. P. 36. doi 10.1007/s10593-017-2017-9
5. Yamada T., Aoki I., Miki H., Yamada C., Otomo A. // Mater. Chem. Phys. 2013. Vol. 139. P. 699. doi 10.1016/j.matchemphys.2013.02.020
6. Banach M.J., Alexander M.D., Caracci S., Jr., Vaia R.A. // Chem. Mater. 1999. Vol.11. P. 2554. doi10.1021/cm9902725
7. Abbotto A., Beverina L., Bradamante S., Facchetti A., Klein C., Pagani G.A., Redi-Abshiro M., Wortmann R. // Chem. Eur. J. 2003. Vol. 9. P. 1991. doi10.1002/chem.200204356
8. Balakina M.Yu. // ChemPhysChem. 2006. Vol. 7. N 10. P. 2115. doi 10.1002/cphc.200600263
9. Makowska-Janusik M., Kityk I.V., Kulhánek J., Bureš F. // J. Phys. Chem. (A). 2011. Vol. 115. N 44. P. 12251. doi 10.1021/jp2013539
10. Makowska-Janusik M., Benard J.-F. // J. Phys. 2007. Vol.79. P. 012030. doi 10.1088/1742-6596/79/1/012030
11. Jespersen K.G., Pedersen T.G., Johansen P.M. // J. Opt. Soc. Am. (B). 2003. Vol. 20. N 10. P. 2179. doi 10.1364/JOSAB.20.002179
12. Pedersen T.G., Jespersen K., Johansen P.M., Wýller J. // J. Opt. Soc. Am. (B). 2002. Vol. 19. N 11. P. 2622. doi 10.1364/JOSAB.19.002622

13. Burland D.M., Miller R.D., Walsh C.A. // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. N 1. P. 31. doi 10.1021/cr00025a002
14. Apitz D., Svanberg C., Jespersen K., Pedersen T.G., Johansen P.M. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. N 10. P. 6263. doi 10.1063/1.1621725
15. Kalinin A.A., Sharipova S.M., Burganov T.I., Levitskaya A.I., Fominykh O.D., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Khamatgalimov A.R., Katsyuba S.A., Balakina M.Yu. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2019. Vol. 370. P. 58. doi 10.1016/j.jphotochem.2018.10.034
16. Vakhonina T.A., Sharipova, S.M., Ivanova, N.V., Fominykh, O.D., Smirnov, N.N., Yakimansky, A.V., Balakina, M.Y. // Proceedings of SPIE. 2011. Vol. 7993. P. 799307. doi 10.1117/12.880944
17. Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Smirnov N.N., Yakimansky A.V., Balakina M.Yu., Sinyashin O.G. // Mendeleev Commun. 2014. Vol. 24. P.138. doi 10.1016/j.mencom.2014.04.002
18. Nazmieva G.N., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Mukhtarov A.Sh., Smirnov N.N., Yakimansky A.V., Balakina M.Yu., Sinyashin O.G. // Eur. Pol. J. 2015. Vol. 63. P. 207. doi 10.1016/j.eurpolymj.2014.12.003
19. Nikonorova N.A., Balakina M.Yu., Fominykh O.D., Pudovkin M.S., Vakhonina T.A., Diaz-Calleja R., Yakimansky A.V. // Chem. Phys. Lett. 2012. Vol. 552. P. 114. doi 10.1016/j.cplett.2012.09.053
20. Nikonorova N.A., Balakina M.Yu., Fominykh O.D., Sharipova A.V., Vakhonina T.A., Nazmieva G.N., Castro R.A., Yakimansky A.V. // Mater. Chem. Phys. 2016. Vol. 181. P. 217. doi 10.1016/j.matchemphys.2016.06.052
21. Balakina M.Yu., Fominykh O.D., Vakhonina T.A., Smirnov M.A., Sharipova A.V. // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2018. Vol. 25. N 3. P. 778. doi 10.1109/TDEI.2017.007028
22. Vakhonina T.A., Kadyrova A.A., Sarvarov T.M., Smirnov M. A., Ivanova N.V., Khamatgalimov A.R., Balakina M.Yu., Sinyashin O.G. // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. P. 272. doi 10.1016/j.mencom.2018.05.014
23. Шульдин С.В., Вахонина Т.А., Иванова Н.В., Губанов Э.Ф., Устюгов А.Н., Фоминых О.Д., Эстрина Г.А., Розенберг Б.А., Зувев М.Б. // Высокомолекул. соед. (А). 2005. Т. 47. № 8. С. 1438; Shulyndin S.V., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Gubanov E.F., Ustyugov A.N., Fominykh O.D., Estrina G.A., Rozenberg B.A., Zuev M.B. // Polym. Sci. (A). 2005. Vol. 47. N 8. P. 808.

Polymer Matrix Effect on Nonlinear Optical Response of Composite Materials Doped By A Chromophor with a Divinylquinoxaline π -Electron Bridge

T. A. Vakhonina*, A. A. Kalinin, N. V. Ivanova, A. A. Kadyrova, S. M. Sharipova, M. A. Smirnov, A. Sh. Mukhtarov, and M. Yu. Balakina

*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,
Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia
* e-mail: TanyaVakhonina@yandex.ru*

Received July 31, 2019; revised July 31, 2019; accepted August 6, 2019

The effect of various polymer matrices on the nonlinear-optical properties of composite materials with chromophores-*guests* containing a divinylquinoxaline π -electronic bridge was investigated. As polymeric matrices, polymethyl methacrylate and various methacrylic copolymers were used, as well as epoxy-amine oligomers with azochromophores in the main or side chain. The use of a polymer matrix containing carboxyl groups results in a significant decrease in the nonlinear-optical coefficient d_{33} , compared to the case of polymethyl methacrylate matrix with a *guest* chromophore content of 20 wt %. For materials with binary chromophores, d_{33} values for all studied materials were obtained higher than for ordinary composites.

Keywords: methacrylic polymers, epoxyamine oligomers, heterocyclic chromophores, poling, nonlinear-optical coefficient