

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:535.3:547.1'128

ГИБРИДНЫЙ ФОТОПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ  
(8-АКРИЛОИЛ-1,4-ДИТИА-8-АЗАСПИРО[4.5]ДЕКАН-2-ИЛ)МЕТИЛ  
АКРИЛАТА И ТИОЛ-СИЛОКСАНОВОГО КОМПОНЕНТА  
ДЛЯ ЗАПИСИ МИКРОСТРУКТУР: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ  
И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2020 г. Д. И. Деревянко<sup>a,\*</sup>, В. С. Басистый<sup>a</sup>, В. В. Шелковников<sup>a</sup>, И. К. Шундрин<sup>a</sup>,  
А. Д. Бухтоярова<sup>a</sup>, Г. Е. Сальников<sup>a</sup>, В. Н. Бережная<sup>a</sup>, А. А. Чернонос<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 9, Россия

<sup>b</sup> Институт химической биологии и фундаментальной медицины  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 8, Россия

\*e-mail: derevyanko@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 31.03.2020 г.

После доработки 23.04.2020 г.

Принята к публикации 07.05.2020 г.

Получен прозрачный гибридный фотополимерный материал на основе (8-акрилоил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан-2-ил)метилакрилата и 3-[3-(3-меркаптопропил)-1,1,3,5-тетраметокси-5,5-дифенилтрисилоксан]пропан-1-тиола. Методами ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии исследована способность тиол-силоксанового соединения к самопроизвольной гидролитической конденсации при хранении. В результате фотополимеризации композиции, составленной из указанных соединений в мольных соотношениях от 16 : 1 до 1 : 2, получены шитые пленки гибридного полимера, изучены их термомеханические и оптические свойства. Определены значения модуля упругости (0.9–2.3 ГПа), температуры стеклования (73–111°C) и показателя преломления (1.56–1.59). На основе гибридной композиции состава 4 : 1 представлена реплика рельефных микроструктур с характерными размерами квадратных элементов 5 × 0.8 мкм.

DOI: 10.31857/S2308113920050046

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка элементов дифракционной и интегральной оптики, а также устройств на их основе, таких как планарные интерферометры, плоские дисплеи, оптические датчики, является актуальным направлением фотоники [1–3]. В связи с этим, создание материалов для изготовления оптических элементов представляется очень востребованным и перспективным.

Большое распространение получили позитивные фоторезисты серии AZ, используемые для многоуровневой лазерной записи и аналоговой фотолитографии [4]. Однако данные материалы характеризуются невысокими механическими характеристиками [5]. Также часто используют фоторезист SU-8 производства “MicroChem Corp.”, который считается негативным резистом на эпоксидной основе. Одним из основных недостатков таких резистов можно назвать необходи-

мость процесса пред- и постэкспозиционной термообработки с точным контролем температуры перед облучением и проявлением фотополимера.

Много внимания уделяется разработке гибридных фотополимерных неорганически-органических материалов (ГФМ) для изготовления механически стойких компонентов интегрально-оптических элементов, имеющих меньшее оптическое затухание, чем полимерные оптические волокна на основе ПММА или поликарбоната [6–8].

Неорганический блок, придающий твердость и стойкость механическим стираниям ГФМ, как правило, включает в себя атомы Si, Zr, Ag, Au и т.д. [9–11]. В качестве органического блока могут быть использованы полиэфир-акрилатные мономеры. Известно [12], что карбоцепные полиамидные гомо- и сополимеры превосходят соответствующие сложноэфирные аналоги по прочностным

свойствам, имеют более высокие значения температуры стеклования, труднее гидролизуются. Можно ожидать, что использование полиакрилатных мономеров смешанного акрилатно-акриламидного типа позволит получить сшитые материалы с улучшенными термомеханическими характеристиками.

При разработке гибридных материалов для дифракционной оптики необходимо также учитывать паразитное переотражение дифрагирующего света на границе раздела между стеклом и слоем материала, которое усиливается при увеличении разницы их показателей преломления. Поэтому показатель преломления фотоотвержденного материала должен быть близок к показателю преломления подложки.

Показатель преломления оптических стекол, широко используемых для изготовления дифракционных элементов, находится в диапазоне от 1.52 до 1.6 [13, 14]. Показатель преломления также важен для изготовления интегральных оптических элементов, в частности сердцевина обладает более высоким показателем преломления, чем обкладка волноводов. Поэтому разработка композиции, позволяющей варьировать оптические свойства, представляется актуальной задачей. Среди подходов к изменению показателя преломления материала значится использование алкоксидов металлов (например, циркония или титана) при изготовлении фотополимеров с помощью золь-гель реакции [15]. Стоит отметить, что раствор прекурсора, содержащий алкоксиды металлов, не всегда достаточно стабилен для изготовления прозрачных и гомогенных гибридных материалов посредством золь-гель процесса из-за высокой активности алкоксидов металлов [16, 17].

Увеличение показателя преломления материалов может быть достигнуто за счет введения атомов серы в структуру органического блока, что влечет увеличение молекулярной рефракции [18, 19]. Одной из задач данной работы является синтез нового акрилат-акриламидного спироциклического дитиомономера — (8-акрилоил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан-2-ил)метилакрилата), обладающего высоким показателем преломления.

Двойные связи органической части мономера раскрываются по радикальному механизму под действием излучения в присутствии фотоинициатора, в результате чего образуется сетка сшитого гибридного полимера. Однако фотополимеризация в тонких пленках может ингибироваться атмосферным кислородом. Известно, что использование тиольных групп в акрилатных фотополимерных композициях снижает вызванное кислородом ингибирование радикальной полимеризации [20, 21]. В частности, показано, что тиол-силоксановое соединение, синтезированное конденсацией дифенилсиландиола и 3-мер-

каптопропил-3-метоксисилана, эффективно подавляет ингибирование кислородом [22]. При этом были получены термостабильные отвержденные гибридные полимерные пленки с модулем упругости до 1.88 ГПа; температура, при которой наблюдается 10%-ная потеря веса в атмосфере воздуха, выше 314°C [23]. Помимо эффекта снятия кислородного ингибирования, добавление тиольных групп приводит к формированию полимерной пленки по двум механизмам — радикальной полимеризации мономера за счет раскрытия двойных связей и тиол-еновой полимеризации (схема 1).

Однако из-за влажности окружающей среды или содержания следового количества воды в органических растворителях может протекать гидротлитическая конденсация молекул с образованием полимерной цепочки  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , что влияет на прозрачность гибридных полимерных пленок [24, 25].

Цель настоящего исследования — получение прозрачного гибридного фотополимерного материала на основе (8-акрилоил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан-2-ил)метилакрилата и 3-[3-(3-меркаптопропил)-1,1,3,5-тетраметокси-5,5-дифенилтрисилоксан]пропан-1-тиола с варьируемым показателем преломления, пригодного к созданию фотополимерных микроструктур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали дифенилсиландиол 98% производства “Avocado” (США), 2,3-димеркапто-1-пропанол 97% и 4-пиперидон моногидрат гидрохлорид 98% компании “Acros” (Германия), 3-(меркаптопропил)триметоксисилан 95%, акрилоилхлорид 98% и триметоксибороксин 99% фирмы “Aldrich” (Германия). Растворителями служили дихлорметан и хлороформ (“Reachem”, Россия, аналитический класс), которые применяли без дополнительной очистки. Хлористый метилен сушили над хлористым кальцием.

### *Синтез (8-акрилоил-1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декан-2-ил)метилакрилата (AA)*

2,3-Димеркаптопропан-1-ол (0.021 моля) добавляли к суспензии моногидрата гидрохлорида 4-пиперидона (0.002 моля) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 мл). Затем вводили  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  (0.004 моля) и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 суток (схема 2).  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  декантировали, твердый остаток обрабатывали серным эфиром и фильтровали. Выход гидрохлорида 1,4-дитиа-8-азаспиро [4, 5]декан-2-илметанола (соединение I) в виде осадка белого цвета составил 92%, температура плавления  $T_{\text{пл}} = 125\text{--}133^\circ\text{C}$ . Выделенный продукт I использовали далее без дополнительной очистки.

Раствор акрилоилхлорида (0.08 моля) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 мл) добавляли по каплям при 5°C при интен-

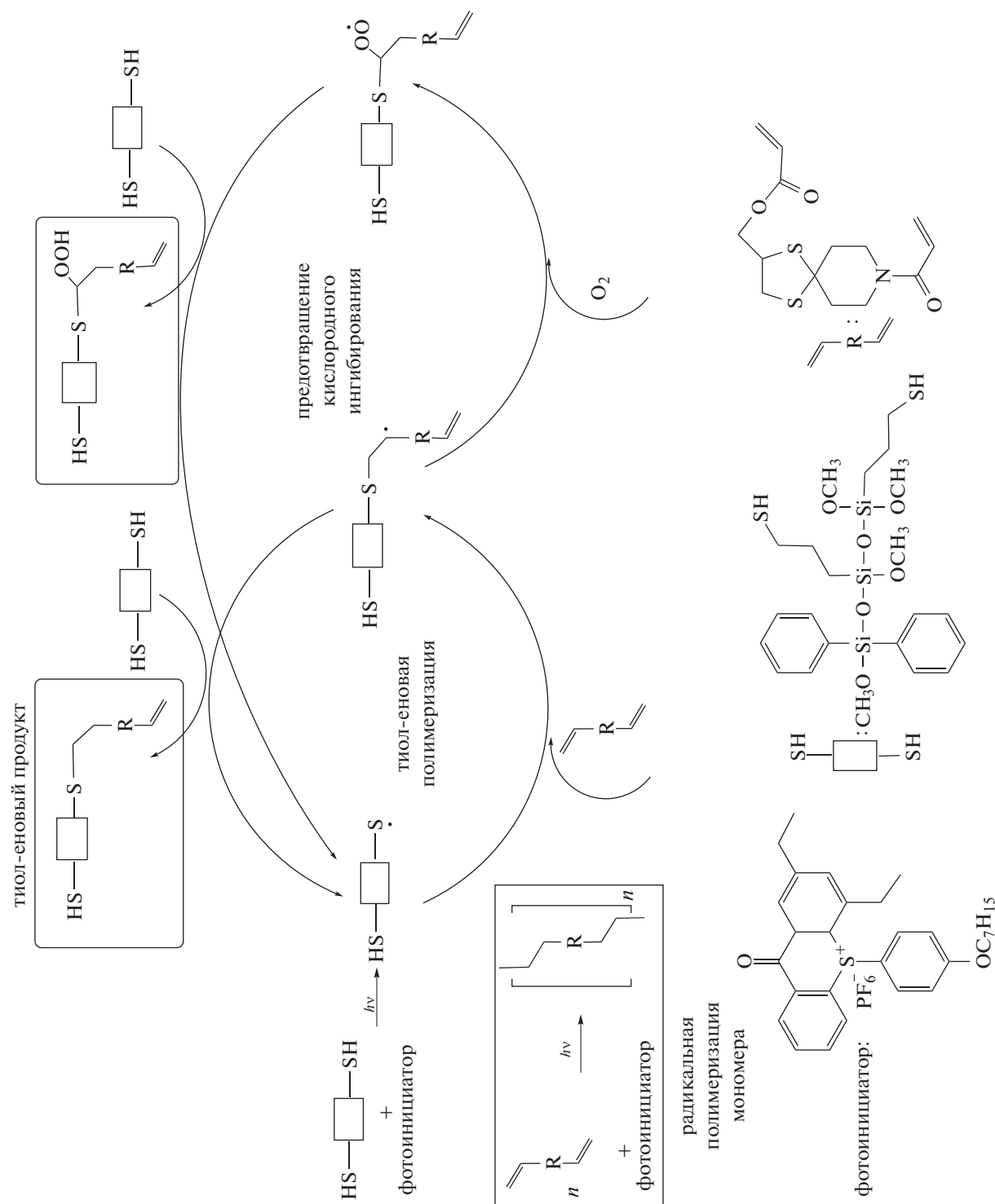


Схема 1.

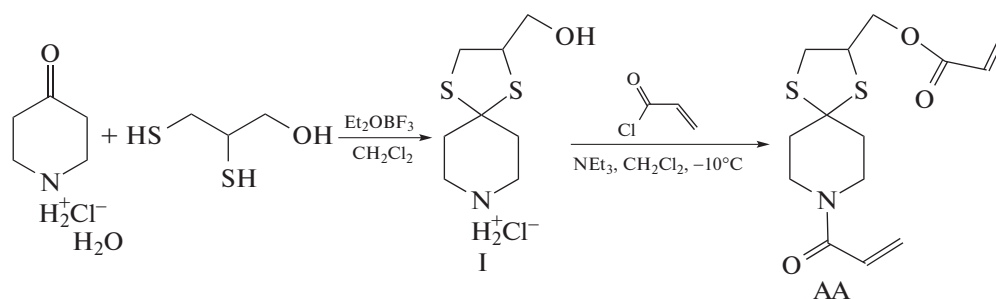


Схема 2.

сивном перемешивании к раствору I (0.02 моля) и  $\text{NEt}_3$  (0.1 моля) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Органический слой промывали водой ( $3 \times 40$  мл), отделяли и сушили над  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель концентрировали при пониженном давлении, хроматографировали на силикагеле, элюент  $\text{CHCl}_3$ . Выход продукта составил 68%. Найдено: 313.08. Вычислено  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_1^{32}\text{S}_2$ : 313.08. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.06 (dt, 4H,  $2\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 23.4$ ,  $J_2 = 5.2$ ), 3.26 (dd, 1H,  $\text{SCH}_2$ ,  $J_1 = 12.7$ ,  $J_2 = 3.6$ ), 3.35 (m, 1H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.61 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.75 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.01 (m, 1H,  $\text{SCH}$ ), 4.29 (dd, 1H,  $\text{SCH}_2$ ,  $J_1 = 9.5$ ,  $J_2 = 1.6$ ), 5.66 (dd, 1H,  $\text{NCH}=\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 10.5$ ,  $J_2 = 1.9$ ), 5.85 (dd, 1H,  $\text{OCH}=\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 10.5$ ,  $J_2 = 1.4$ ), 6.09 (dd, 1H,  $\text{OCH}=\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 17.5$ ,  $J_2 = 10.5$ ), 6.24 (dd, 1H,  $\text{NCH}=\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 17.0$ ,  $J_2 = 1.9$ ), 6.41 (dd, 1H,  $\text{OCH}=\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 17.5$ ,  $J_2 = 1.4$ ), 6.53 (dd, 1H,  $\text{NCH}=\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 17.0$ ,  $J_2 = 10.5$ ).

#### Синтез 3-[3-(3-меркаптопропил)-1,1,3,5-тетраметокси-5,5-дифенилтрисилоксан]пропан-1-тиола

3-[3-(3-Меркаптопропил)-1,1,3,5-тетраметокси-5,5-дифенилтрисилоксан]пропан-1-тиол (**ТС**; соединение **II**) получали реакцией конденсации дифенилсиландиола и меркаптопропилтриметоксисилана. Структуру тиол-силоксанового олигомера определяли методами ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , COSY, HSQC, HMBC и масс-спектрометрии MALDI-TOF [23]. Установили, что соединение **II** является продуктом конденсации одной молекулы дифенилсиландиола и двух, трех и более молекул 3-(меркаптопропил)триметоксисилана, с преимущественным преобладанием продукта конденсации молекулы дифенилсиландиола с двумя молекулами 3-(меркаптопропил)триметоксисилана (схема 3).

#### Методы исследования

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  регистрировали на спектрометрах “Bruker AV-400” и “Bruker AV-600” в  $\text{CDCl}_3$  в химическом исследователем центре коллективного пользования Сибирского отделения РАН. Для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  в качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы растворителя ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$  7.24 м.д.;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$  76.9 м.д.), для ЯМР  $^{29}\text{Si}$  – внешний стандарт тетраметилсилан ( $\delta_{\text{Si}}$  0 м.д.). Спектры DOSY регистрировали с помощью импульсной программы типа LED (стимулированное эхо с биполярными градиентами для подавления паразитных токов) при следующих значениях параметров:  $\Delta$  100 мс,  $\delta$  2.4 мс, сила градиента 5.57 Г/см А, температура 25°C.

Масс-спектры записывали на масс-спектрометре “Autoflex Speed” (“Bruker Daltonics”, Германия) в ЦКП “Центр масс-спектрометрического анализа” (ИХБФМ СО РАН). Образцы получали методом “сухой капли” в матрице – 2,5-дигидроксибензойной кислоты. Равные объемы образца и раствора матрицы предварительно смешивали и 1 мкл этой смеси наносили на полированную стальную мишень МТР 384, высушивали при 25°C и влажности окружающей среды ~60%. Положительные ионы регистрировали в режиме отражения в диапазоне 200–4800 Да с помощью программного обеспечения FlexControl и анализировали. Внешнюю калибровку проводили с помощью коммерчески доступной мишени МТР 384 с приготовленными стандартами.

Для измерения показателя преломления растворы гибридной фотополимерной композиции в хлороформе со временем хранения до трех суток и содержанием фотоинициатора 5 мас. % наносили на стеклянную подложку при влажности 35% и сушили для удаления растворителя на горизонтальном нагревательном столе при 40°C в течение 1 ч. В результате экспериментальные образцы представляли собой слои неотвержденного аморфного материала толщиной 60 мкм на стеклянной подложке.

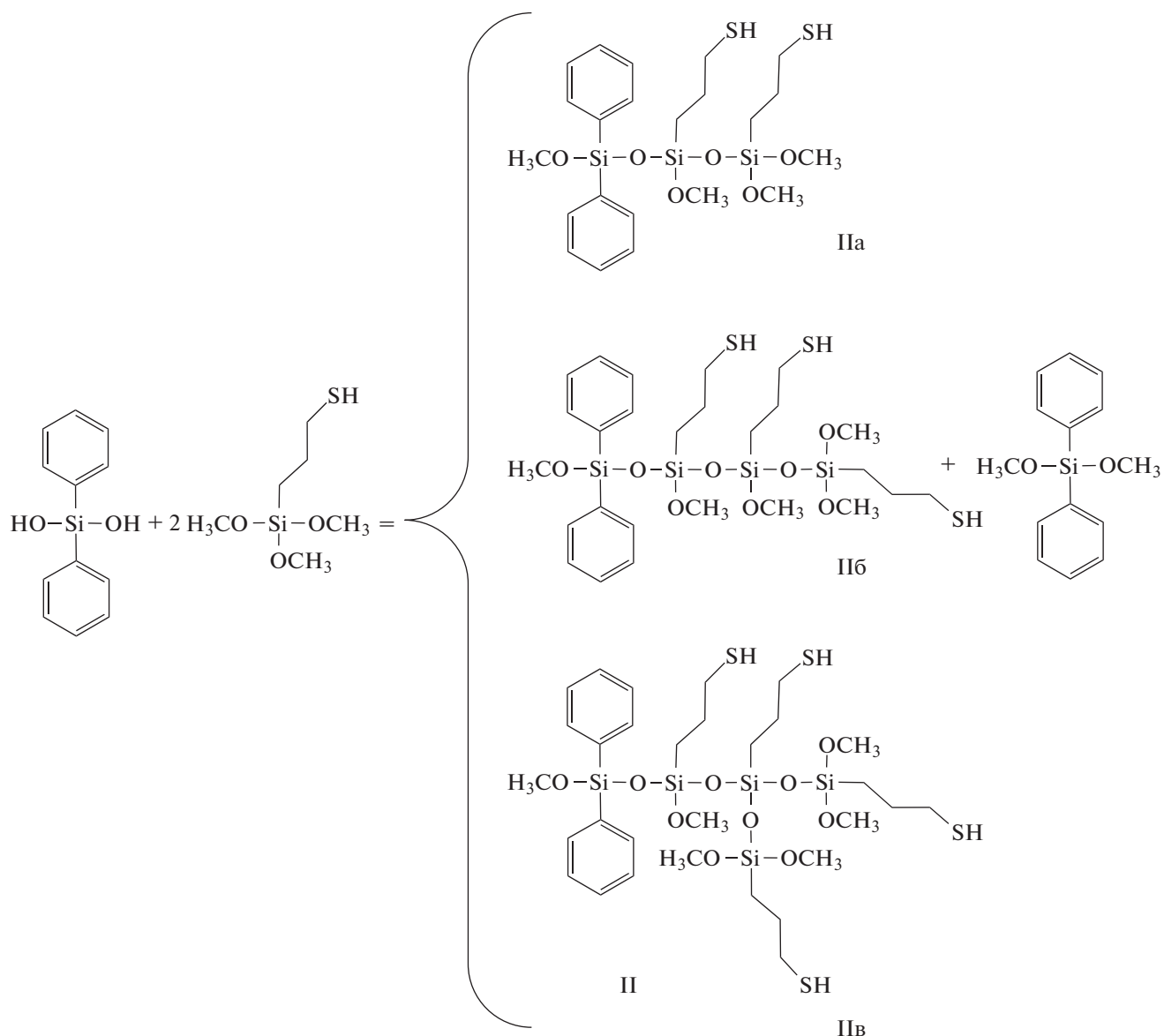


Схема 3.

УФ-отверждение образцов осуществляли с использованием облучателей “ELC-500” (“Electro-light Co”, США) в течение 10 мин для изучения свойств пленок, после чего пленки отслаивали от подложки (толщина пленок составляла 60–70 мкм), и “CS-410” (“ThorLabs”, США) с интенсивностью выходного излучения УФ-лампы 90 мВт/см<sup>2</sup> (расстояние от источника излучения до образца составляло 2 см) для определения конверсии связи C=C.

Показатели преломления твердых полимерных пленок измеряли с использованием  $\alpha$ -бромнафталина (CAS: 90–11–9,  $n_D^{25} = 1.659$ ) в качестве иммерсионной жидкости на Аббе-рефрактометре DR-M2 (“ATAGO CO”, Япония).

Конверсию двойных связей оценивали методом ИК-спектроскопии. Готовили пленки фотополимерных композиций с толщиной слоя 10 мкм на подложке КВг. В качестве фотоинициатора применяли соль сульфония на основе тиоксантен-9-она (5 мас. %) [26]. ИК-спектры в области 2000–400 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрометре FT-IR “Tensor 27” фирмы “Bruker”.

Температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь фотополимерных сшитых пленок определяли методом динамического механического анализа с использованием ДМА 242С (“NETZSCH”) в режиме растяжения при частоте 1 Гц и скорости нагревания 3 град/мин.

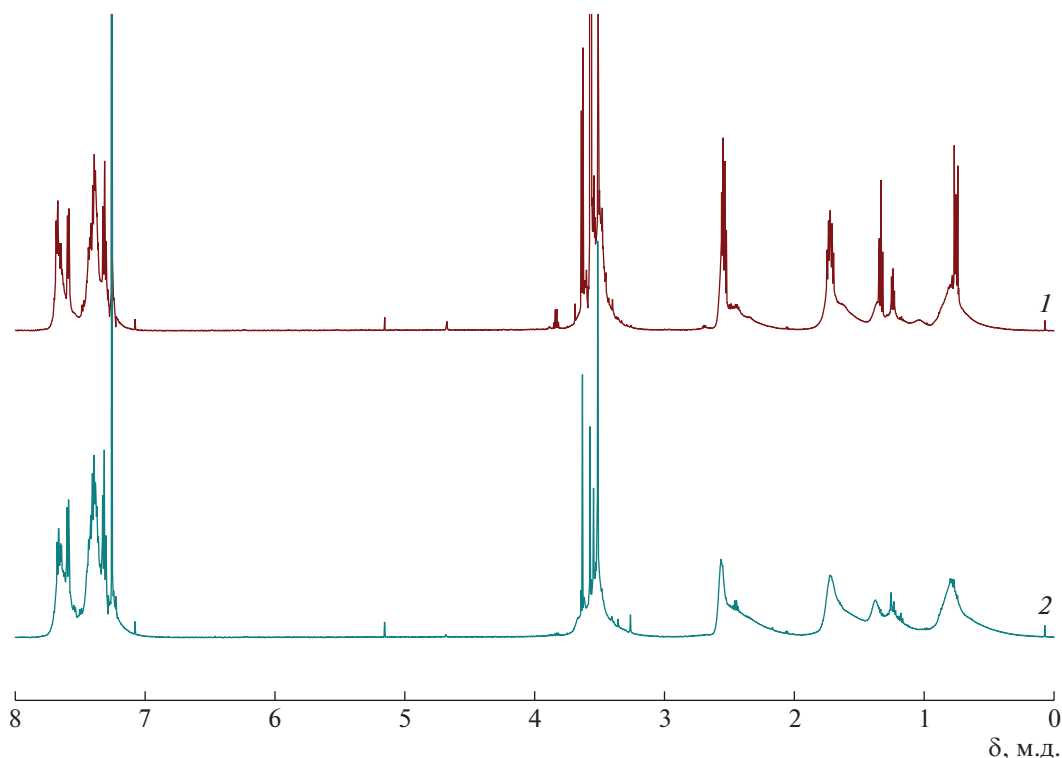


Рис. 1. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ТС через 1 сутки (1) и 30 суток (2).

Термогравиметрический анализ проводили на приборе “NETZSCH STA 409”. Образцы (2–3 мг) помещали в алюминиевые тигли с отверстием в крышке и нагревали со скоростью 10 град/мин в потоке  $\text{He}:\text{O}_2$  (80 : 20) 30 мл/мин. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения “NETZSCH” Proteus Thermal Analysis.

Влажность окружающей среды измеряли с помощью цифрового термогигрометра “TFA 30.5005” (“TFA Dostmann GmbH & Co”, Германия).

#### Фоторепликация

На первом этапе изготовления микроструктур методом фоторепликации 200 мл 35%-ного раствора гибридных фотополимерных композиций в хлороформе с мольным отношением синтезированных АА : ТС = 4, наносили на мастер-копию с квадратной топологией (влажность воздуха 30%,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Пред-термообработку пленок осуществляли в течение 60 мин на программируемой нагревательной плите при  $60^\circ\text{C}$ . Образцы отверждали с использованием УФ-облучателя “ELC-500” на протяжении 10 мин. На заключительном этапе облученную пленку механически отслаивали от подложки. Толщину пленок измеряли интерферометром “МИИ-4М” (“Дифракция”, Россия).

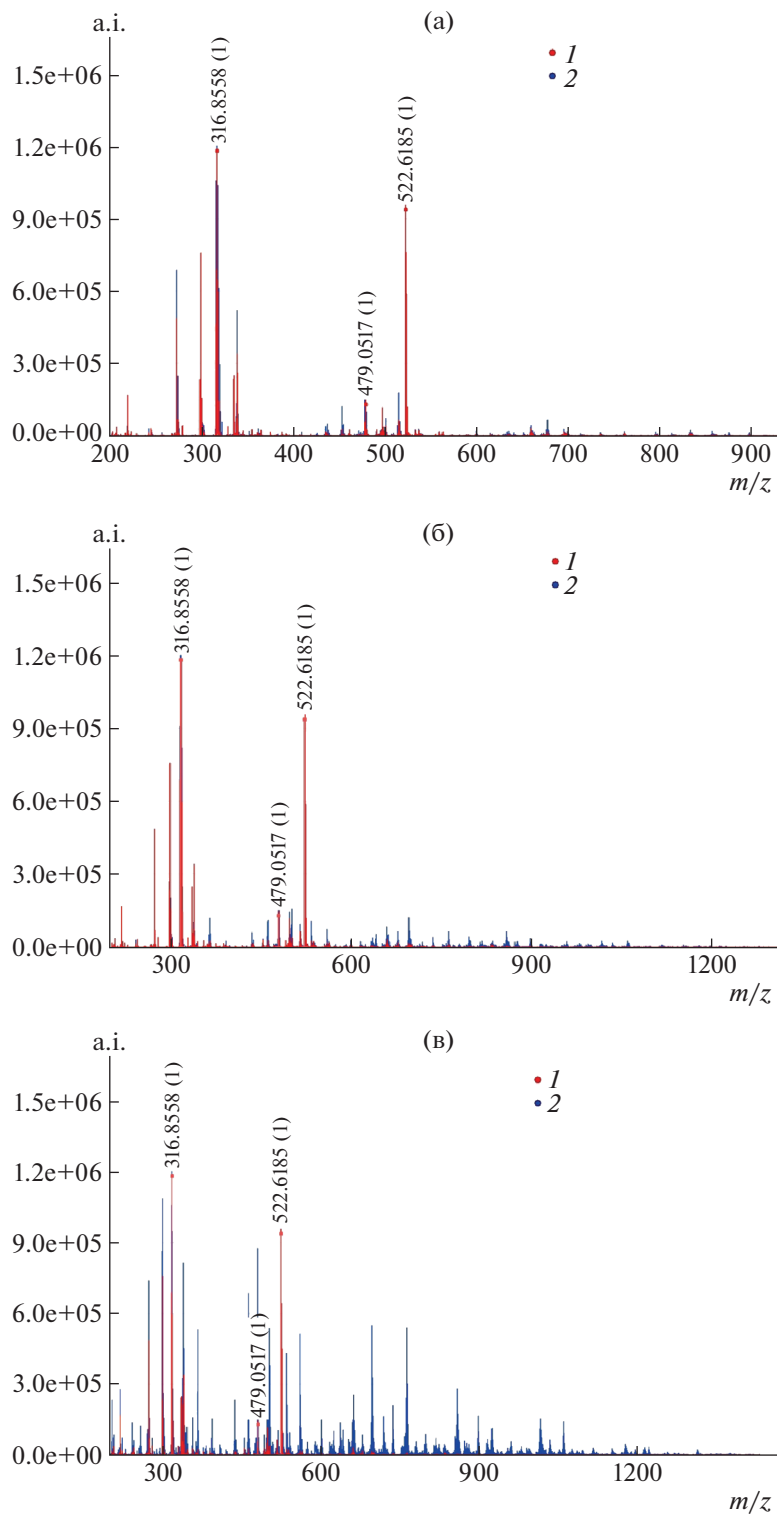
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Конденсация тиол-силоксанового соединения

Анализ структуры исходного кремнийорганического соединения позволяет предположить, что в зависимости от времени хранения его раствора при комнатной температуре возможно протекание реакции конденсации по силоксановым связям. На рис. 1 видно, что спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , зарегистрированные после синтеза и выдерживания раствора в течение месяца, различны: сигналы, которые соответствуют протонам 3-меркаптопропила, уширены. Такое уширение характерно для процесса конденсации силоксановых связей с образованием  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  полимерных цепей [27, 28]. При этом сигналы протонов тиольной группы сохраняются, что свидетельствует об отсутствии протекания тиол-еновой полимеризации в растворе. Следовательно, можно ожидать и изменения в масс-спектрах исследуемого вещества в зависимости от времени хранения раствора.

Масс-спектр MALDI-TOF для тиол-силоксановых олигомеров после синтеза показывает три группы сигналов при  $m/z \sim 317, 479$  и  $522$  (рис. 2)<sup>1</sup>. Ионы с этими значениями  $m/z$  близки к полученным ранее в работе [23] и могут соответствовать связям, образованным путем присоединения

<sup>1</sup> Цветное изображение рисунков см. в электронной версии журнала.

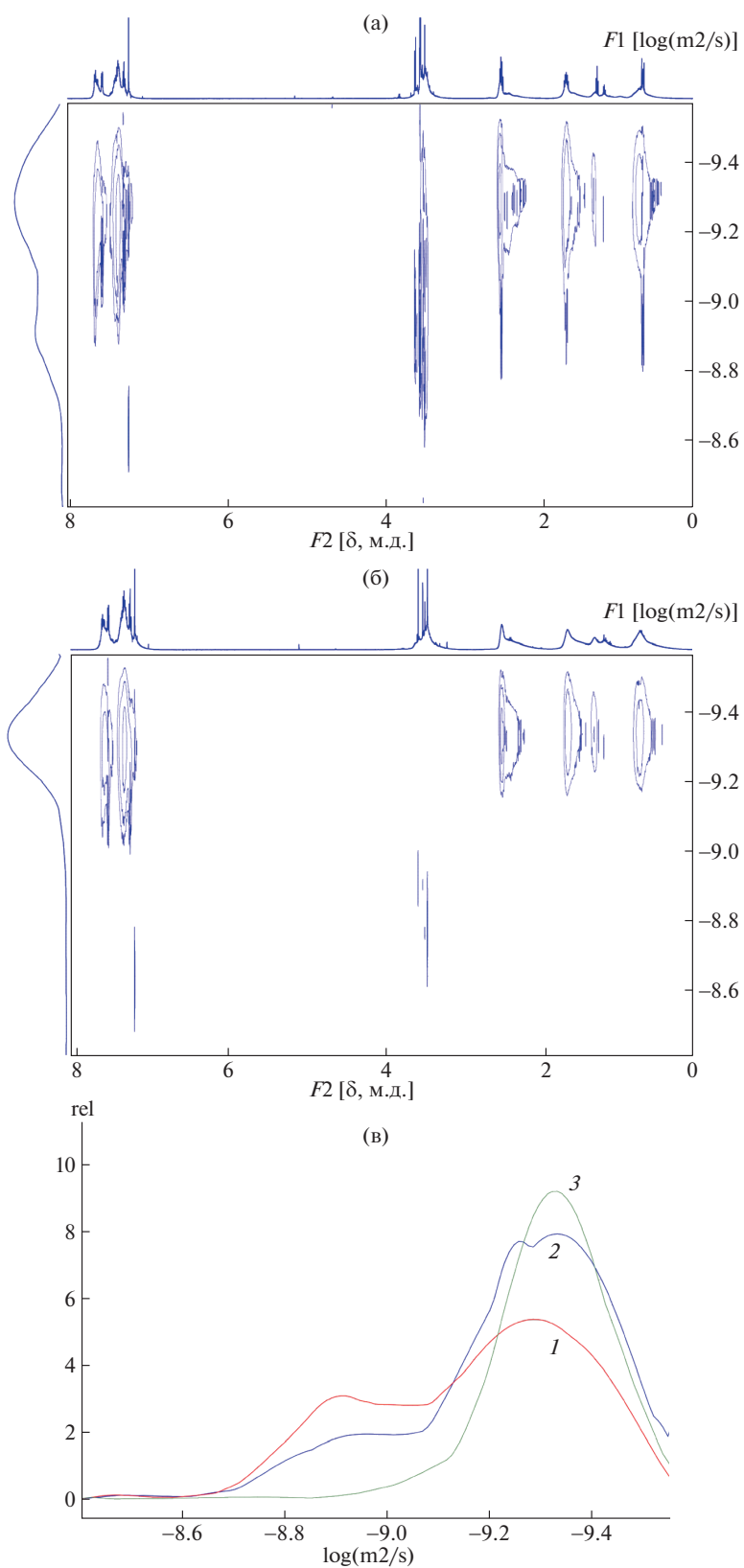


**Рис. 2.** Масс-спектры MALDI-TOF ТС в режиме положительных ионов после синтеза (1, красного цвета) и после выдерживания (2, синего цвета) в течение 7 (а), 14 (б) и 30 суток (в). а.и. — исходная интенсивность пика (без коррекции базовой линии).

двух, трех и четырех молекул 3-(меркаптопропил)-триметоксисилана к дифенилсиландиолу.

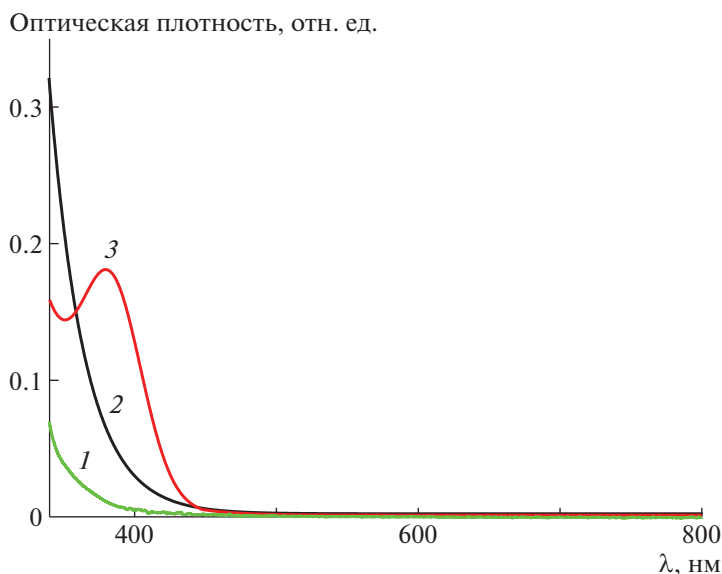
После хранения раствора ТС в течение 7 суток при комнатной температуре не наблюдается уве-

личения молекулярной массы вещества (рис. 2а). Через 14 суток видно значительное увеличение интенсивности ионного сигнала в масс-спектре MALDI-TOF, которое соответствует  $m/z > 545$



**Рис. 3.** Спектры DOSY TC после синтеза (а) и выдерживания в течение 15 суток (б); по оси  $F1$  изображена проекция алифатической части спектра DOSY (0–3.25 м.д.). в – Проекция алифатической части (0–3.25 м.д.) спектров DOSY TC после синтеза (1), выдерживания в течение 5 (2) и 15 суток (3).





**Рис. 4.** Спектр поглощения пленок ГФМ без фотоинициатора (1), с добавлением фотоинициатора (2) и после облучения (3).

(рис. 2б). После выдерживания в течение 30 суток дополнительно появляются сигналы при  $m/z > 1000$  (рис. 2в). Таким образом, видно, что при хранении образцов в течение месяца происходит увеличение молекулярной массы олигомеров.

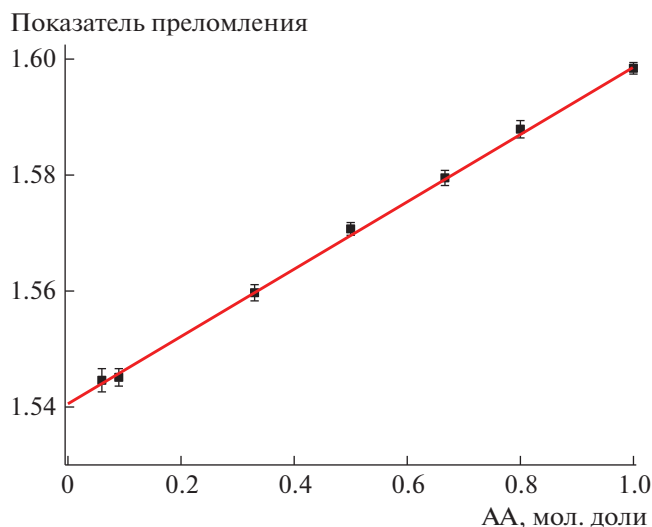
Спектры DOSY, записанные после приготовления раствора ТС, демонстрируют присутствие как тяжелых олигомеров с коэффициентами диффузии  $3 \times 10^{-10}$ – $8 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, так и более легких с коэффициентами диффузии  $1.0 \times 10^{-9}$ – $1.8 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с (рис. 3). Согласно уравнению Стокса–Эйнштейна, такое соотношение коэффициентов диффузии соответствует различию размеров частиц в 2–3 раза. При хранении образцов ТС при температуре окружающей среды легкие олигомеры медленно превращаются в более тяжелые и после 15 суток хранения практически полностью исчезают. Дальнейшее хранение в течение 1 месяца не приводит к существенным изменениям в спектрах DOSY. Возможно присутствие в растворе и еще более тяжелых соединений, которые не проявляются в спектрах DOSY из-за слишком быстрой релаксации.

#### *Оптические свойства гибридных фотополимерных неорганически-органических материалов*

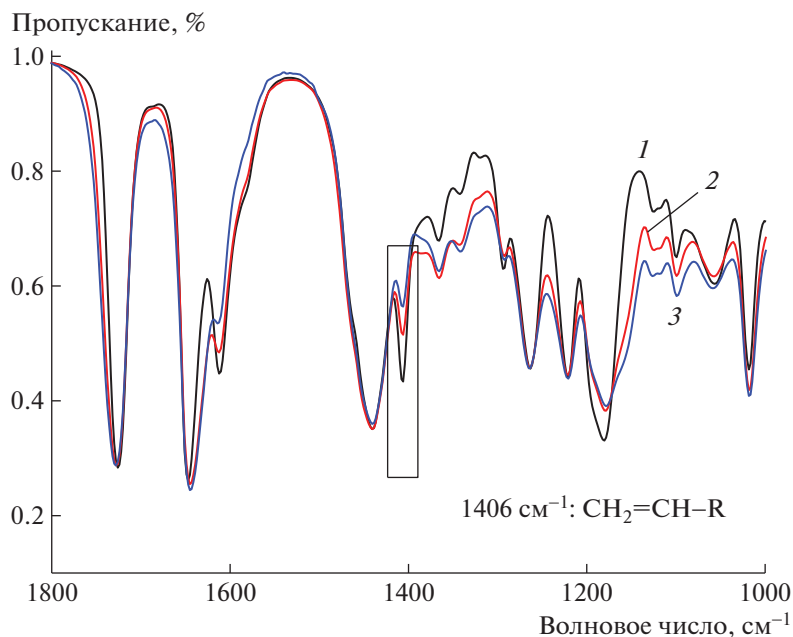
На рис. 4 показаны спектры поглощения гибридной фотополимерной пленки толщиной 20 мкм (молярное отношение AA : ТС = 1) до и после фотополимеризации. Видно, что добавление соли сульфония приводит к появлению дополнительного поглощения в УФ-области. После облучения ГФМ появляется поглощение в области

375 нм, что соответствует поглощению продуктов распада фотоинициатора [22]. Пленки ГФМ прозрачны в спектральном диапазоне 450–850 нм.

На рис. 5 показана зависимость показателя преломления ГФМ от мольной доли AA в гибридных фотополимерных неорганически-органических материалах. Показатель преломления линейно возрастает с увеличением мольной доли AA от 1.54 до 1.60. Линейная зависимость наблю-



**Рис. 5.** График зависимости показателя преломления ( $n_D^{25}$ ) гибридной пленки от мольной доли AA в гибридных фотополимерных неорганически-органических материалах.



**Рис. 6.** ИК-спектры поглощения гибридных фотополимерных композиций (AA:ТС = 8:1) перед облучением (1, черного цвета), после облучения (2, красного цвета) и после облучения и термической обработки (3, синего цвета).

дается и для других гибридных фотополимерных композиций [29, 30]. Зависимость показателя преломления ГФМ от состава может быть использована для конструирования оптических устройств, сформированных на разных подложках. Эти значения выше, чем у плавленого кварца ( $n_D^{25} = 1.48585$ ) или ПММА ( $n_D^{25} = 1.492$ ) и близки к поликарбонату ( $n_D^{25} = 1.590$ ) [6]. Также, используя различное соотношение структурных блоков ГФМ, может быть получена волоконная сердцевина (более высокий показатель преломления) и ее обкладки с более низким показателем преломления. Оптические свойства разрабатываемого ГФМ указывают на его перспективность для фотонных приложений.

*Степень конверсии двойных связей*

Эффективность предотвращения эффекта кислородного ингибирования тиольными группами оценивалась из данных ИК-спектроскопии [31–33]. На рис. 6 приведен ИК-спектр гибридных пленок с мольным отношением AA:ТС = 8 до и после облучения, и после термической обработки.

Степень конверсии двойных связей (СК, %) рассчитывали по формуле [34]:

$$СК = \left( 1 - \frac{(A_{C=C})_{post}}{(A_{C=C})_{resin}} \right) \times 100\%,$$

где  $(A_{C=C})_{resin}$  и  $(A_{C=C})_{post}$  – интенсивность полос поглощения при  $1406 \text{ см}^{-1}$  до и после УФ-облуче-

ния или термообработки (табл. 1). Видно, что пленки, содержащие только мономер AA и подвергнутые УФ-отверждению на воздухе, имеют самую низкую степень превращения двойных связей (24%). После полимеризации экспонированные пленки были липкими относительно образцов после термообработки при  $80^\circ\text{C}$  в течение 16 ч. Добавление тиол-силоксанового олигомера эффективно препятствует эффекту ингибирования атмосферным кислородом. При мольном отношении AA:ТС = 16 степень конверсии двойных связей увеличивается до 46%, а при их отношении равном 0.5 она выше 80% и увеличивается до 90% после термообработки.

*Термомеханические свойства ГФМ*

Термические свойства полимерных пленок, полученных УФ-отверждением с последующей термообработкой при  $80^\circ\text{C}$  в течение 16 ч, были

**Таблица 1.** Конверсия двойных связей после УФ-облучения и термообработки композиций для разных соотношений AA : ТС

Конверсия, %	Мольное соотношение AA : ТС						
	1 : 2	1 : 1	2 : 1	4 : 1	8 : 1	16 : 1	100 : 0
после облучения	81	77	73	70	54	46	24
после облучения и термической обработки	93	88	79	75	68	62	60

**Таблица 2.** Термомеханические свойства гибридных пленок

AA : TC	$T_{3\%}, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$E', \text{ГПа}$ (при 25 $^\circ\text{C}$ )	$E', \text{МПа}$ (при 150 $^\circ\text{C}$ )
16 : 1	292	111	1.2	93
8 : 1	288	111	2.3	131
4 : 1	289	94	2.1	83
2 : 1	285	88	1.0	47
1 : 1	292	82	0.9	3
1 : 2	290	73	1.2	1

исследованы методами ТГА и ДМА (табл. 2). Видно, что ГФМ подвергается термическому разложению при температуре выше  $\sim 280^\circ\text{C}$ .

Гибридные пленки, содержащие в своей структуре кремнийорганические фрагменты, проявляют единственную температуру стеклования, что указывает на гомогенную однофазную морфологию всех полученных пленок (рис. 7). При увеличении доли соединения ТС в композициях температура стеклования пленок уменьшается. Максимальное значение модуля упругости  $E'$  (25 $^\circ\text{C}$ ) наблюдается для отношения AA : TC = 8. Можно предположить, что при меньшей концентрации ТС (AA : TC = 16) количество тиольных групп в композиции недостаточно для эффективного ингибирования кислорода. Остаточный мономер может действовать как пластификатор, понижая температуру стеклования и модуль упругости.

Выше температуры стеклования (150 $^\circ\text{C}$ ) значение модуля упругости составляет десятки МПа и зависит от состава исходной композиции. Это позволяет сделать вывод о сетчатой топологии пленок. Из табл. 2 видно, что пленки сополимеров с большей долей мономера AA обладают более высокими значениями  $E'$  при 150 $^\circ\text{C}$ . Увеличение в составе композиции кремнийорганическо-

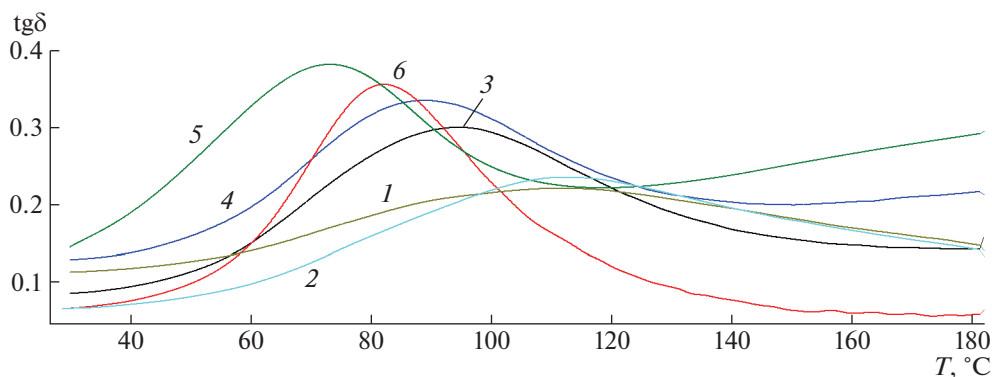
го мономера повышает степень конверсии двойных связей мономера. Напротив, это влечет уменьшение плотности полимерной сетки в пленке. Возможные топологии пленок при разных составах композиций представлены на рис. 8.

Стоит отметить, пленки для измерения термомеханических свойств были получены при использовании фотополимерной композиции со сроком хранения не более трех суток и при влажности окружающей среды  $\sim 35\%$ . В случае хранения гибридной композиции (с концентрацией ТС больше 12%) на протяжении более 14 суток, получение бездефектных пленок для измерений термомеханических свойств затруднительно. Кроме того, пленки до фотополимеризации имеют высокую чувствительность к влажности окружающей среды. На рис. 9 приведены фотографии пленок при разной влажности, выполненные на оптическом микроскопе. На врезке даны фотографии пленок, нанесенных на стеклянную подложку. Видно, что увеличение влажности приводит к появлению дефектов в пленках. Таким образом, для воспроизведения свойств ГФМ пленок необходимо контролировать влажность и температуру окружающей среды.

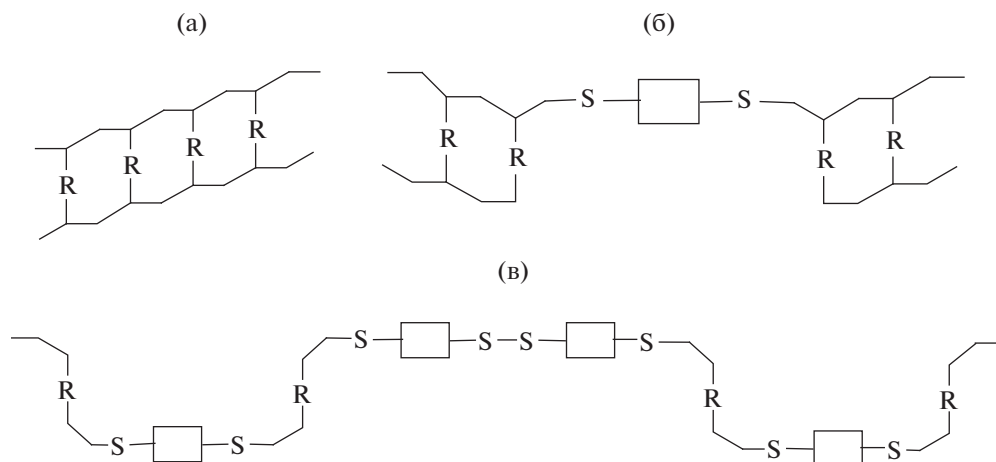
#### Фоторепликация

Высокие значения термомеханических свойств ГФМ и нечувствительность тиол-еновой реакции к кислороду воздуха создают предпосылки для изготовления реплик на основе разрабатываемого материала. Как показано выше, для проведения фотополимеризации и получения сшитых бездефектных пленок срок хранения композиции и влажность окружающей среды не должны превышать 14 суток и 35%.

Одним из широко распространенных способов изготовления микроструктур является УФ-репликация [34, 35]. Она включает нанесение композиции на рельефный шаблон, УФ-облуче-



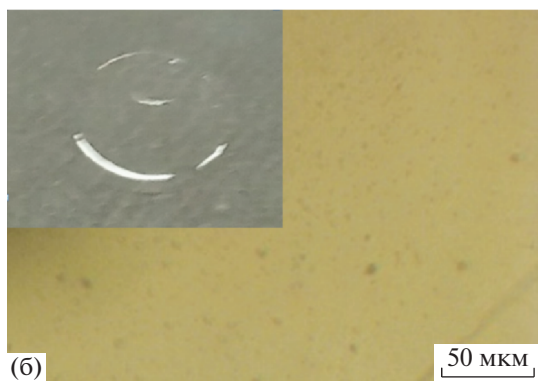
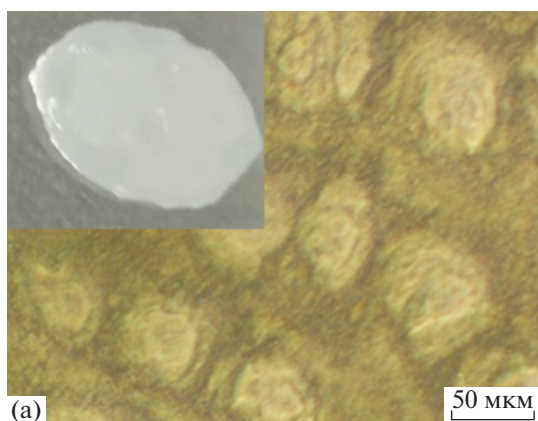
**Рис. 7.** Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  на частоте 1 Гц для гибридных пленок AA : TC = 16 : 1 (1), 8 : 1 (2), 4 : 1 (3), 2 : 1 (4), 1 : 1 (5) и 1 : 2 (6).



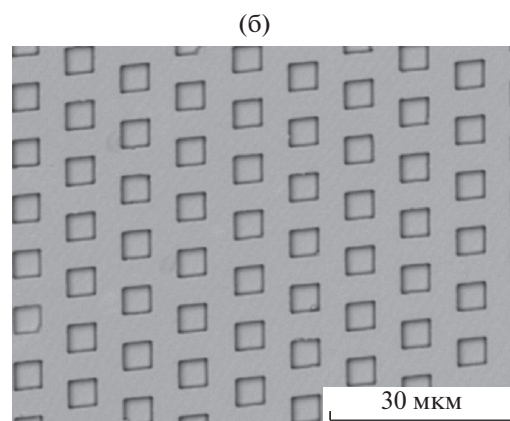
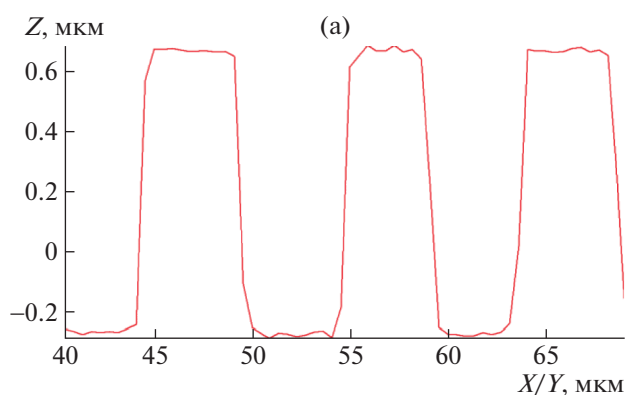
**Рис. 8.** Гипотетическая топология отвержденных полимерных пленок при соотношении AA : TC = 1 : 0 (а), 4 : 1 (б) и 1 : 1 (в).

ние и отделение реплики от шаблона. На рис. 10 приведены профилограмма шаблона и фотография полученных реплик в результате реакции фотополимеризации. Исследуемый гибридный материал позволяет представлять микроструктуры,

имеющие следующие параметры: ширина 5 мкм и высота 0.8 мкм. Такие реплики не имеют дефектов, а разработанный материал может быть использован для изготовления оптических решеток, волноводов и других оптических компонент.



**Рис. 9.** Снимки пленок при влажности 55 (а) и 35% (б) и их структур, полученных на оптическом микроскопе. Фотографии пленок приведены в левых верхних углах (площадь пленки ~2 см<sup>2</sup>, толщина 80 мкм).



**Рис. 10.** а – Профилограмма мастер-копии, полученная с использованием интерферометра; б – фотография микроструктур в ГФМ, полученных с помощью электронного микроскопа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен синтез нового дитиоазаспирогетероциклического акрилат-акриламидного мономера с показателем преломления 1.6. Получены гибридные фотополимерные пленки с различным соотношением дитиоазаспирогетероциклического акрилат-акриламидного мономера и тиолсилоксанового олигомера в фотополимерной композиции. Показатель преломления гибридного фотополимерного материала можно изменять в интервале 1.54–1.6 в зависимости от состава композиции. Фотополимеризацией при относительной влажности 35% представлены прозрачные пленки гибридных полимеров с модифицированным модулем упругости в стеклообразном состоянии в диапазоне от 1.16 до 1.88 ГПа и температурой стеклования 73–111 °С.

Установлено, что в зависимости от времени хранения растворов ТС, происходит конденсация молекул с образованием полимерной цепочки –Si–O–Si–, а предотвращение гидролитической конденсации является важным фактором для силоксаносодержащих гибридных материалов. Показана возможность изготовления микроструктур путем фоторепликации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00226); масс-спектрометрический анализ проведен при поддержке российского государственного бюджетного проекта ИХБиФМ СО РАН (АААА-А17-117020210025-5).

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений. Профилометрия образцов осуществлена на оборудовании ЦКП “Высокоразрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред” в ИАиЭ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wei Hu, Chao Ping Chen, Yan Li, Zhenghong He, Xiao Li, Pengcheng Zhou, Jiangang Lu, Yikai Su // OSA OPTICS EXPRESS. 2015. V. 23. № 4. P. 4727.
- Guojin Liu, Lan Zhou, Guoqing Zhang, Liqin Chai, Yichen Li, Qinguo Fan, Jianzhong Shao // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. № 19. P. 8953.
- Sayed Ali Khan, Zhong Hao, Hu Wei-Wei, Lu-Yuan Hao // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 18. P. 10927.
- Microoptics: From Technology to Applications / Ed. by K.H. Brenner, J. Jahns. Heidelberg: Springer, 2004.
- Миронников Н.Г., Корольков В.П., Деревянко Д.И., Шелковников В.В. // Автометрия. 2017. Т. 53. № 5. С. 1.
- Polymers for Optical Fibers and Waveguides: An Overview / Ed. by J. Harmon. Chapt ACS Symp. Ser. 2001. V. 795. P. 1.
- Buestrich R., Kahlenberg F., Popall M., Martin A., Rusch O. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. V. 628. P. 981.
- Yoon K., Bae B., Popall M. // J. Nonlinear Optical Phys. Mater. 2005. V. 14. № 3. P. 399.
- Zhang J., Li L., Guo R., Zhou H., Li Z., Chen G., Zhou Z., Li Q. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 5989.
- Shibata S., Yano T., Segawa H. // JSTQE. 2008. V. 14. № 3. P. 1361.
- Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. // C.R. Chim. 2010. V. 13. P. 3.
- Derevyanko D.I., Orlova N.A., Shelkovnikov V.V., Shundrina I.K., Goldenberg B.G., Korolkov V.P. // High Energy Chem. 2019. V. 53. № 2. P. 136.
- Tryggve Baak // J. Opt. Soc. Am. 1969. V. 59. № 7. P. 851.
- Nedospasova T.A., Kozhevatin S.G., Artamonova M.V., Molev V.M. // Glass Ceramics. 1995. V. 52. № 6. P. 143.
- Jun-Young Bae, Seung Cheol Yang, Jung Ho Jin, Kyung Ho Jung, Joon-Soo Kim // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 58. P. 114.
- Coste S., Lecomte A., Thomas P., Champarnaud-Mesjard J.C., Merle-Me'jean T., Guinebretie're R. // J. Non-Cryst. Sol. 2004. V. 345. P. 634.
- Kickelbick G. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2008. V. 46. P. 281.
- Ye Ji-Myoung, Muchchintala M., Do Jung-Yun // Bull. Korean Chem. 2012. V. 33. № 8. P. 2494.
- Basistyi V.S., Bukhtoyarova A.D., Vasil'ev E.V., Shelkovnikov V.V. // Optics Spectroscopy. 2018. V. 125. № 1. P. 82.
- O'Brien A.K., Cramer N.B., Bowman C.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 2007.
- Lowe A.B. // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 17.
- Shelkovnikov V.V., Derevyanko D.I., Ektova L.V., Orlova N.A., Loskutov V.A., Vasil'ev E.V., Karpova E.V. // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 5. P. 519.
- Shelkovnikov V.V., Ektova L.V., Orlova N.A., Ogneva L.N., Derevyanko D.I., Shundrina I.K., Salnikov G.E., Yan-shole L.V. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 23. P. 7544.
- Evelisy Cristina de Oliveira Nassor, Lilian Rodrigues Avila, Paula Fabiana dos Santos Pereira, Katia Jorge Ciuffi, Paulo Sergio Calefi, Eduardo Jose Nassa // Mater. Res. 2011. V. 14. № 1. P. 1.
- Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // INEOS OPEN. 2018. V. 1. № 2. P. 71.
- Loskutov V.A., Shelkovnikov V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2006. V. 42. P. 1097.
- Devreux F., Boilot J.P., Chaput F., Lecomte A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1990. V. 180. P. 211.
- Yoshikawa M., Shibaa H., Kanegashi M., Wada H., Shimojima A., Tsuru T., Kuroda K. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 48683.
- Chao-Ching Chang, Liao-Ping Cheng, Feng-Hsi Huang, Chia-Ying Lin, Chi-Fa Hsieh, Wei-Hong Wang // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 55. P. 199.
- Yawen Lai, Lujiang Jin, Jianzhong Hang, Xiaoying Sun, Liyi Shi // J. Coat. Technol. Res. 2015. V. 12. № 6. P. 1185.
- Scherzer T. // Vibrational Spectroscopy. 2002. V. 29. № 11. P. 139.
- Salih A., Ahmad M.B., Nor A.I., Dahlan K., Tajau R., Mahmood M.H., Yunus W. // Molecules. 2015. V. 20. P. 14191.
- Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R. // Prog. Org. Coat. 2003. V. 48. P. 92.
- Lowe A.B. // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 17.
- Gale M.T., Gimkiewicz C., Obi S., Schnieper M., Ochtig J.S., Thiele H., Westenhofer S. // Opt. Lasers Eng. 2005. V. 43. P. 373.