

УДК 547.221: 535.34: 544.527.2

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АКРИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМИ ХРОМОФОРАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

В.И. Соколов^{1,2}, А.С. Ахманов^{1,2}, И.М. Ашарчук¹, И.О. Горячук¹, С.И. Молчанова¹,
Ю.Е. Погодина³, Е.В. Полунин³, К.В. Хайдуков¹

¹*Институт фотонных технологий, Федеральный научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
visokol@rambler.ru.*

²*Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных
исследований» РАН, Москва, Россия*

³*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

Аннотация: Синтезирован новый электрооптический полимер, к фторсодержащей макромолекуле которого ковалентно присоединен фторсодержащий электрооптический хромофор. Степень фторирования полимера, определяемая как отношение количества атомов фтора к количеству атомов фтора и водорода в макромолекуле, составляет 28.6%. Исследованы оптические и физические свойства полученного полимера. Показано, что он способен к пленкообразованию и может быть использован для создания оптических волноводов. Установлено, что под действием лазерного излучения видимого диапазона происходит необратимое фотоосветление хромофора в боковой цепи, которое сопровождается уменьшением показателя преломления полимера. Методом фотоосветления сформированы одномодовые канальные волноводы в электрооптическом полимере. Полимер обладает повышенной оптической прозрачностью в телекоммуникационном С-диапазоне длин волн и перспективен для создания электрооптических модуляторов, работающий в ближней ИК-области спектра.

Ключевые слова: фторсодержащие электрооптические хромофоры, фторсодержащие акриловые полимеры, фотоосветление, лазерное рисование, полимерные волноводы.

Введение

Электрооптические (ЭО) полимерные материалы находят широкое применение при создании высокоскоростных интегрально-оптических модуляторов и переключателей,

работающих в телекоммуникационном С – диапазоне длин волн 1530-1565 нм [1-8]. Для создания таких материалов используются хромофоры, способные изменять показатель преломления под действием приложенного электрического поля. Электрооптический полимер может быть изготовлен либо путем внедрения молекул хромофора в пассивную матрицу (система guest-host) [4-6], либо путем их ковалентного встраивания в боковые цепи полимерных макромолекул (система side-chain) [7-9]. Последний подход более перспективен, поскольку препятствует агрегации хромофоров, приводящей к снижению электрооптического коэффициента r_{33} . Важное значение имеет синтез новых ЭО полимеров, которые, наряду с большим коэффициентом r_{33} , обладают высокой оптической прозрачностью в С-диапазоне. Повышение прозрачности может быть достигнуто путем использования фторсодержащих хромофоров и полимеров, поскольку замена легких атомов водорода на более тяжелые атомы фтора приводит к смещению колебательных полос поглощения в сторону больших длин волн [10]. В результате открываются окна прозрачности ЭО полимерного материала в С-области спектра. Кроме того, замена атомов водорода на атомы фтора может повысить электроотрицательность акцепторной части молекулы хромофора, увеличивая ее дипольный момент.

В литературе ранее сообщалось о создании ряда фторсодержащих полимеров, в которых либо хромофор, либо полимер содержал атомы фтора [8, 9, 11]. В настоящей статье сообщается о синтезе нового ЭО полимера типа «side-chain» на основе хромофора типа «дисперсный красный», в котором и хромофор, и полимер являются фторсодержащими. Он представляет собой сополимер метилметакрилата с ковалентно присоединенным фторсодержащим хромофором DR-1218 (см. ниже) и фторсодержащего акрилата. Изготовлены световедущие пленки толщиной 0.5-4 мкм из ЭО полимера. Показано, что под действием лазерного излучения видимого диапазона (440 нм) происходит осветление полимера, обусловленное фотодеструкцией хромофора в боковой цепи. Установлено, что в этом процессе показатель преломления n полимерного материала уменьшается, причем изменение n может достигать $\Delta n=0.04$. Это позволяет путем селективного лазерного фотоосветления изготавливать в световедущих полимерных пленках каналные волноводы, волноводные разветвители и другие элементы интегрально – оптических устройств.

1. Синтез фторсодержащего электрооптического полимера MMA-DR1218/FluoroAc

Синтез фторсодержащих полимеров с ЭО хромофором в боковой цепи проводится, как правило, в три стадии [1-3]. На первой стадии синтезируется собственно хромофор. Затем

этот хромофор ацилируется метакрилоилхлоридом (или его аналогом) с образованием эфира. Третья стадия - радикальная сополимеризация полученного эфира с метилметакрилатом, метилакрилатом или их фторсодержащими аналогами. Таким способом, например, был синтезирован полимер на основе альфа-фторакрилата с ковалентно присоединенным хромофором DR1 [11]. В данной работе мы впервые использовали фторсодержащий хромофор DR1218, эфир которого был сополимеризован с фторсодержащим акрилатом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$. Таким образом, впервые создан электрооптический полимер, включающий как фторсодержащую макромолекулу, так и фторсодержащий хромофор. Методика синтеза описана в разделе 5.

2. Исследование оптических и физических свойств электрооптического полимера

Исследование свойств полученного полимера проводилось методами ИК Фурье-спектроскопии (FTIR), рефрактометрии, призмного возбуждения волноводных мод, широкоугольной рентгеновской дифракции, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. На Рис. 1 показан спектр пропускания пленки сополимера MMA-DR1218/FluoroAc толщиной 32 мкм на KBr подложке, измеренный на FTIR-спектрометре Shimadzu 8400S. Как видно из Рис. 1, основные полосы поглощения сополимера лежат в области длинных волн, ниже 4000 см^{-1} ; в телекоммуникационном С-диапазоне длин волн 1530-1565 нм ($6390\text{--}6535\text{ см}^{-1}$) поглощение этого полимера мало.

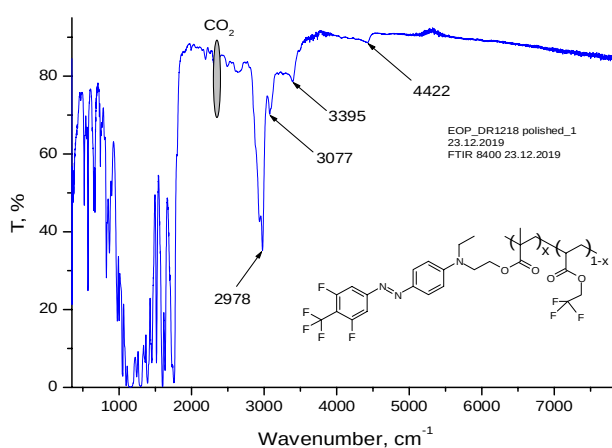


Рисунок 1. Спектр пропускания пленки сополимера MMA-DR1218/FluoroAc на KBr подложке, измеренный на FTIR-спектрометре Shimadzu 8400S. На вставке показан фрагмент структуры полимера.

На Рис. 2 приведена термомеханическая кривая образца полимера **3**, измеренная на приборе TMA Q400 (TA Instruments, США) при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (диаметр зонда 6 мм, усилие на зонде 1Н). Как следует из Рис. 2, полученный материал характеризуется двумя

температурными переходами – низкотемпературным, который связан с температурой стеклования, и высокотемпературным, обусловленным течением полимера.

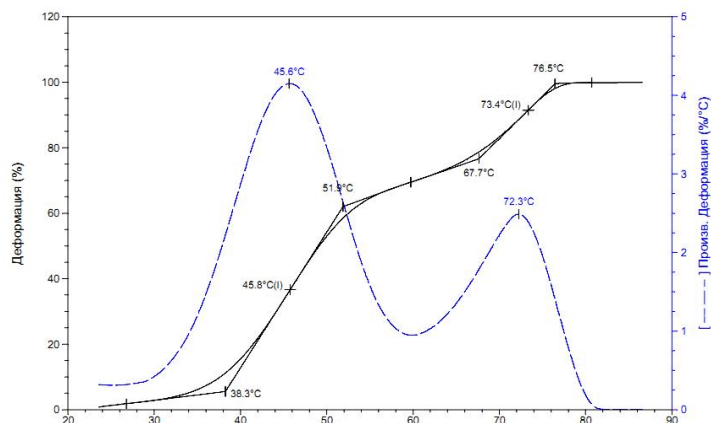


Рисунок 2. Термомеханическая кривая полимера MMA-DR1218/FluoroAc, измеренная на приборе TMA Q400 (TA Instruments, США) при скорости нагрева 5°C/мин.

Низкотемпературный переход начинается при 38,3°C и заканчивается при 51,9°C с появлением большой деформации на кривой. При дальнейшем нагревании образец переходит в текучее состояние с температурой начала текучести при 67,7°C. При достижении 100% деформации при 76,5°C визуально наблюдалось, что в виае остается жидкость, что может говорить о линейной структуре полученного полимера. Температура стеклования T_g синтезированного полимера определялась двумя способами: через три касательные и с помощью кривой производной деформации от температуры. Найденная температуры стеклования составила $T_g \gg 45,6^\circ\text{C}$.

Структура ЭО полимера исследовалась на широкоугловом рентгеновском спектрометре Rigaku Miniflex600 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Дифрактограмма пленки полимера MMA-DR1218/FluoroAc приведена на Рис. 3. Видно, что в спектре MMA-DR1218/FluoroAc отсутствуют резкие дифракционные пики, при этом наблюдаются широкие гало с центрами вблизи $2\theta = 18.8$ и 41.3 град. Из анализа дифрактограммы можно заключить, что электрооптический полимер MMA-DR1218/FluoroAc является аморфным.

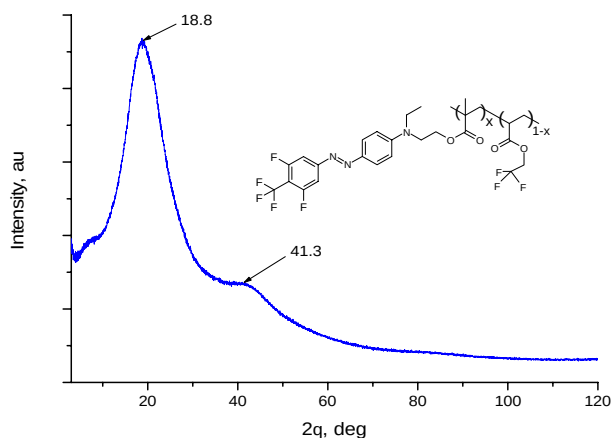


Рисунок 3. Дифрактограмма пленки полимера MMA-DR1218/FluoroAc, измеренная на широкоугольном рентгеновском спектрометре Rigaku Miniflex600.

3. Фотоосветление электрооптического полимера

Пленки из синтезированного ЭО полимера формировались методом центрифугирования из растворов MMA-DR1218/FluoroAc в хлорбензоле на кварцевых подложках, а также на кремниевых подложках с термически выращенным оксидным слоем. Спектр поглощения свеженанесенной на кварцевую подложку пленки MMA-DR1218/FluoroAc показан на Рис. 8 (кривая 1). Как видно из Рис. 8, полимер имеет интенсивную полосу поглощения шириной 103 нм с центром вблизи 438 нм. Дополнительная, менее интенсивная полоса поглощения, расположена вблизи 269 нм. Данные полосы обусловлены поглощением света молекулами хромофора. Отметим, что электрооптический полимер MMA-DR1218/FluoroAc имеет заметное поглощение только в видимой и УФ областях спектра, в ближнем ИК диапазоне длин волн поглощение этого полимера мало, см. Рис. 1 и Рис. 4.

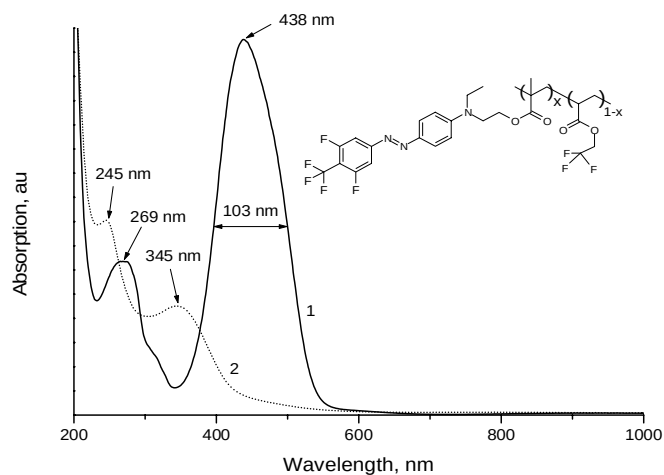


Рисунок 4. Спектры поглощения пленки из электрооптического полимера MMA-DR1218/FluoroAc в видимом и ближнем ИК диапазоне длин волн. (1) - до, (2) - после экспонирования лазерным излучением с длиной волны 440 нм. На вставке показана молекулярная структура ЭО полимера.

На Рис. 4 приведен также спектр поглощения данной пленки после экспонирования излучением диодного лазера с интенсивностью 50 Вт/см^2 и длиной волны 440 нм, расположенной вблизи пика поглощения MMA-DR1218/FluoroAc (кривая 2). Из сравнения кривых 1 и 2 следует, что в процессе экспонирования интенсивность полос поглощения с центрами вблизи 438 и 269 нм уменьшается, при этом возникают новые полосы поглощения с центрами вблизи 345 и 245 нм. Такое изменение спектра поглощения обусловлено, по-видимому, необратимой фотодеструкцией хромофора с потерей окраски (эффект фотоосветления [6, 12]).

Фотодеструкция молекул хромофора DR1218 сопровождается изменением их поляризуемости и, как следствие, изменением показателя преломления n полимерного материала. Для определения величины изменения показателя преломления Δn , методом центрифугирования на кремниевых подложках с термически выращенным оксидным слоем толщиной 3.7 мкм были изготовлены пленки из полимера MMA-DR1218/FluoroAc толщиной около 3.3 мкм. Измерение показателя преломления полимера в процессе фотоосветления осуществлялось методом резонансного возбуждения волноводных мод в пленке на длине волны 632.8 нм с использованием призмного устройства связи Metricon/2010M (Metricon corp., США). Результаты измерений представлены в Табл. 1.

Таблица 1. Показатели преломления n пленки из сополимера MMA-DR1218/FluoroAc на длине волны 632.8 нм, измеренные на призмном устройстве связи Metricon/2010M при TE и TM поляризации зондирующего лазерного луча.

Поляризация	n свеженанесенной пленки	n пленки после воздействия излучением диодного лазера с длиной волны 440 нм
TE	1.5823	1.5421
TM	1.5824	1.5447

Из Табл. 1 следует, что показатели преломления свеженанесенной полимерной пленки для TE и TM поляризации близки, что свидетельствует о ее однородности и изотропности. Также видно, что показатель преломления полимера уменьшается в процессе фотоосветления, причем уменьшение может достигать $\Delta n \gg 0.04$. Такое изменение n является достаточным для формирования канальных оптических волноводов с числовой апертурой

ЧА = 0.35. Таким образом, электрооптический полимер MMA-DR1218/FluoroAc способен к пленкообразованию и позволяет формировать пленки хорошего качества.

4. Лазерное рисование волноводных структур в ЭО полимере

Процесс формирования канальных волноводов в пленках из электрооптического полимера [9, 12] проходит следующим образом: под действием пространственно-селективного фотоосвещения в пленке создаются области с пониженным показателем преломления, служащие оболочкой волновода, а неэкспонированный материал с более высоким n является световедущей жилой, в которой может распространяться оптическое излучение. На Рис. 5 приведена фотография волноводного разветвителя, сформированного в пленке из MMA-DR1218/FluoroAc под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм.

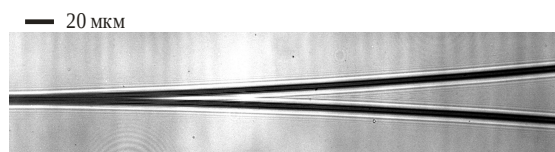


Рисунок 5. Фотография волноводного разветвителя, сформированного в пленке из полимера MMA-DR1218/FluoroAc под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм. Темные полосы шириной 10 мкм (неосвещенные участки) являются световедущими жилами волноводов.

Таким образом, путем лазерного фотоосвещения электрооптических полимерных пленок можно изготавливать различные элементы интегрально – оптических устройств, в частности, волноводы и волноводные разветвители, являющиеся составными частями интерферометров Маха – Цендера, которые необходимы для создания высокоскоростных интегрально – оптических модуляторов [13].

5. Экспериментальная часть

5.1. Синтез фторсодержащего хромофора DR1218

Схема синтеза ЭО хромофора 4-(4-трифторметил-3,5-дифторфенилазо)-N-этил-N-(2-гидроксиэтил)анилина DR1218 показана на Рис. 6.

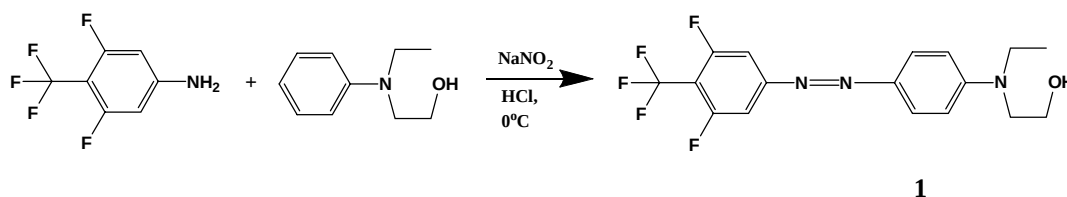


Рисунок 6. Схема синтеза фторсодержащего хромофора 4-(4-трифторметил-3,5-дифторфенилазо)-N-этил-N-(2-гидроксиэтил)анилина (1) DR1218.

4-Трифторметил-3,5-дифторанилин (6,122 г, 31 мМ) растворили в смеси 16,4 мл конц. HCl и 9,6 мл воды. Охладили до -3°C и добавили маленькими порциями за 1 час 2,14 г (31 мМ) NaNO_2 . Раствор перемешивали 30 мин при температуре $-3-0^{\circ}\text{C}$. N-этил-N-гидроксиэтиланилин (4,9 мл, 31 мМ) растворили в 15 мл 20% HCl, за 10 мин прибавили этот раствор по каплям к реакционной смеси и перемешивали при 0°C в течение часа. Затем добавили при $10-20^{\circ}\text{C}$ 10% раствор NaOH до pH 8, смесь экстрагировали (3' 50 мл) хлороформом. Органическую фракцию высушили над безводным Na_2SO_4 , отфильтровали и упарили в вакууме до постоянного веса. Получено 9,2 г вещества, по ТСХ остался исходный оксиэтиланилин.

Полученную смесь делили на колонке с силикагелем (Merck M60), элюент - смесь этилацетата и петролейного эфира (40-70) в соотношении 1:3, с последующим повышением содержания полярного компонента до 1:1. Фракции с целевым продуктом были объединены и упарены в вакууме. Получено 2,2 г хромофора **1** (выход 18%) в виде кристаллов темно-красного цвета, т.пл. $103-106^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3 , Bruker AM-300): 1.22(t, 3H), 3.6(m, 2H), 3.85(t, 4H), 6.8(d, 2H), 7.65(d, 2H), 7.9(m, 2H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): 11.58, 45.93, 52.31, 60.16, 106.09 (д), 111.54, 122 (к), 126.47, 129 (м), 143, 151.93, 156.78, 161 (д). ^{19}F ЯМР (CDCl_3): -56,97 (т, 3F), -111.02 (к, 2F). MS-ES (70 эв): M^+ 373, выч. 373.33.

5.2. Синтез эфира MMA-DR1218

Схема синтеза эфира 4-(4-трифторметил-3,5-дифторфенилазо)-N-этил-N-(2-метакролеилоксиэтил)анилина (MMA-DR1218) приведена на Рис. 7.

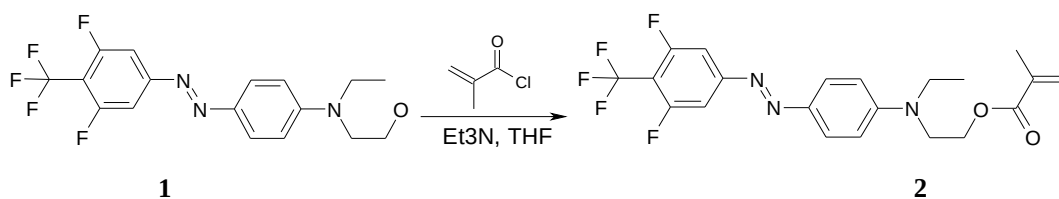


Рисунок 7. Схема синтеза эфира 4-(4-трифторметил-3,5-дифторфенилазо)-N-этил-N-(2-метакролеилоксиэтил)анилина. (1) – Хромофор DR1218. (2) – Эфир MMA-DR1218.

4-(4-Трифторметил-3,5-дифторфенилазо)-N-этил-N-(2-гидроксиэтил)анилин **1** (2,01 г, 5,4 мМ) растворили в 15 мл ТГФ, прибавили 0,81 мл (5,5 мМ) триэтиламина, охладили до 0°C и при перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 мин прибавили раствор 0,62 мл (6,5 мМ) свежеперегнанного метакрилоилхлорида в 5 мл ТГФ. Перемешивали 2 ч при 20°C , затем прибавили еще 0,81 мл триэтиламина и 0,62 мл метакрилоилхлорида и оставили

на ночь. Смесь упарили в вакууме на роторном испарителе, растворили ее в 50 мл хлороформа, промыли раствор дистиллированной водой (3 ´ 20 мл) и высушили над безв. Na₂SO₄. Сульфат натрия отфильтровали, раствор пропустили через колонку с силикагелем (Merck 60) высотой 6 см и диаметром 3 см, затем упарили на роторном испарителе до постоянного веса при температуре 65°C для удаления примеси метакриловой кислоты. Получили 1,61 г (выход 67,3%) эфира **2** в виде темно-бордового масла, R_f 0,5 (Silufol, гексан-этилацетат 2:1).

¹H ЯМР (CDCl₃, Bruker AM-300): 1,28 (т, 3H), 1,95 (с, 3H), 3,58 (к, 2H), 3,76 (т, 2H), 4,30 (т, 3H), 5,60 (с, 1H), 6,13 (с, 1H), 6,81 (д, 2H), 7,47 (д, 2H), 7,90 (д, 2H). ¹⁹F ЯМР (CDCl₃): 57,07 (3F), 110,9 (2F).

5.3. Получение электрооптического полимера MMA-DR1218/FluoroAc.

Схема получения ЭО полимера MMA-DR1218/FluoroAc путем радикальной сополимеризации 4-(4-трифторметил-3,5-дифторфенилазо)-N-этил-N-(2-метакролеил-оксиэтил)анилина и 2,2,2-трифторэтилакрилата (FluoroAc) дана на Рис. 8.

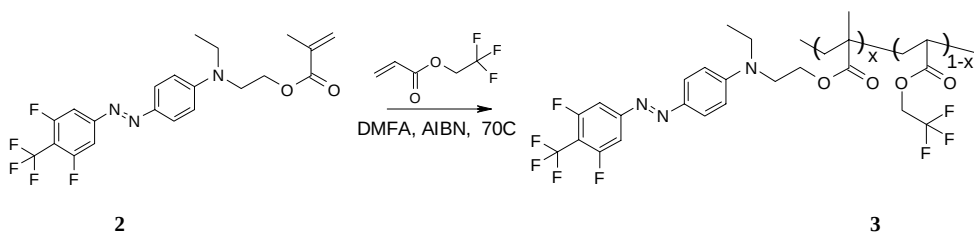


Рисунок 8. Схема получения полимера MMA-DR1218/FluoroAc **3**. *x* - молярная концентрация звеньев с ковалентно присоединенным хромофором в макромолекуле.

Соединение **2** (2,29 г, 5,2 мМ) и 2,2,2-трифторэтилакрилат (800 мг, 2,8 мМ) растворили в 5 мл свежеперегнанного ДМФА, прибавили 130 мг AIBN (3 мол. %) и перемешивали при 70°C в течение 8 ч. После этого смесь охладили до 20°C, через 16 ч прибавили еще 130 мг AIBN и возобновили перемешивание при 70°C. Повторили процедуру еще раз, после чего пятно вещества **2** на ТСХ исчезло. Полученную смесь вылили в 100 мл охлажденного до 0°C метанола, полимер **3** выпал в виде красно-оранжевого вязкого масла. Это масло упарили до постоянного веса на роторном испарителе при 70°C, затем растворили в 100 мл хлороформа и трижды промыли раствор порциями по 50 мл воды, хлороформенный раствор высушили Na₂SO₄ и упарили. Получившийся сополимер MMA-DR1218/FluoroAc **3** растворяется в дихлорметане, хлороформе, хлорбензоле, ДМФА, ограниченно растворяется в метаноле. Для удаления низкомолекулярных фракций и очистки от ионных примесей сополимер растворили в метаноле и переосадили в воду для выделения целевого продукта. Получен

полимер **3** в виде твердого порошка темно-красного цвета, 1.82 г, выход 58,2%. Спектр ^1H ЯМР (CHCl_3 , Bruker AM-300) синтезированного полимера приведен на Рис. 9.

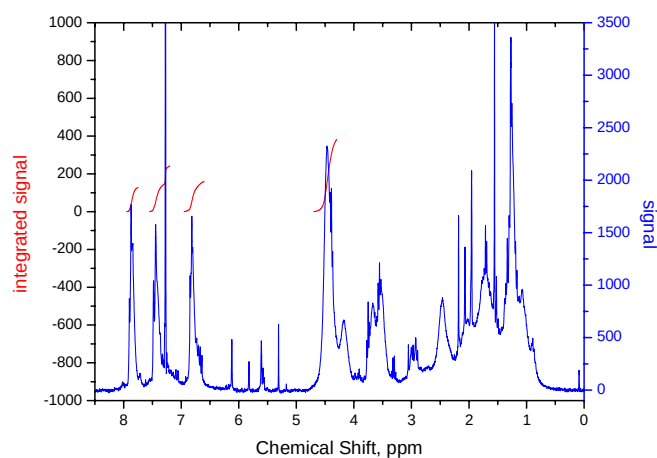


Рисунок 9. ^1H ЯМР спектр сополимера MMA-DR1218/FluoroAc с фторсодержащим электрооптическим хромофором DR1218 в боковой цепи.

Из анализа спектра, представленного на Рис. 9, можно заключить, что соотношение звеньев 2,2,2-трифторэтилакрилата и метакрилового эфира хромофора в макромолекуле полимера составляет » 3:1, что следует из сравнения интегральных интенсивностей сигналов при 7,8 м.д. (2 протона бензольного кольца с фторными заместителями) и 4,5 м.д. (2 протона группы OCH_2CF_3). Таким образом, степень фторирования полученного полимера, определяемая как отношение количества атомов фтора к количеству атомов фтора и водорода в макромолекуле, составляет 28.6 %. Степень фторирования можно увеличить, например, за счет применения при сополимеризации вместо 2,2,2-трифторэтилакрилата, мономера 2,2,2-трифторэтил-1-фторакрилата $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$. Средняя молекулярная масса полученного сополимера составила $M_w = 4.8$ кДа.

Заключение

Синтезирован новый фторсодержащий электрооптический полимер MMA-DR1218/FluoroAc с ковалентно подсоединенным фторсодержащим хромофором в боковой цепи. Степень фторирования полимера составляет 28.6 %, что обеспечивает его высокую оптическую прозрачность в телекоммуникационном C - диапазоне.

Изготовлены световедущие пленки из данного полимера. Показано, что под действием лазерного излучения с длиной волны 440 нм происходит фотоосветление полимера, сопровождающееся уменьшением показателя преломления n материала. Измеренное уменьшение n на длине волны 632.8 нм составило $\Delta n = 0.04$, что позволяет формировать

различные волноводные элементы интегрально-оптических устройств в данном материале под действием лазерного излучения.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части создания тонкопленочных модуляторов и гранта РФФИ № 18-32-00948 в части лазерного рисования волноводов в полимерных пленках.

Литература

1. Dalton. L., Benight S., Theory-Guided Design of Organic Electro-Optic Materials and Devices, *Polymers*, **2011**, 3, 1325. 10.3390/polym3031325.
2. Liu J., Xu G., Liu F., Kityk I., Liu X., Zhen Z., Recent advances in polymer electro-optic modulators, *RSC Advances*, **2015**, 5, 1578. 10.1039/C4RA13250E.
3. Zhang H., Oh M.C., Szep A., Steier W.H., Zhang C., Dalton L.R., Erlig H., Chang Y., Chang D.H., Fetterman H.R., Push-pull electro-optic polymer modulators with low half-wave voltage and low loss at both 1310 and 1550 nm, *Applied Physics Letters*, **2001**, 78(20), 3136. 10.1063/1.1372203.
4. Zheng C.T., Zhang L.J., Qv L.C., Liang L., Ma C.S., Zhang D.M., Cui Z.C., Nanosecond polymer Mach-Zehnder interferometer electro-optic modulator using optimized micro-strip line electrode, *Opt. Quant. Electron*, **2013**, 45(3), 279. 10.1007/s11082-012-9629-1.
5. Nazmieva G.N., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Mukhtarov A.Sh., Smirnov N.N., Yakimansky A.V., Balakina M.Yu., Sinyashin O.G., Testing of the ways for synthesis of new nonlinear optical epoxy-based polymers with azochromophores in the side chain, *European Polymer Journal*, **2015**, 63, 207-216.
6. Соколов В.И., Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Горячук И.О., Хайдуков К.В., Назаров М.М., Формирование канальных оптических волноводов в полиметилметакрилате с внедренным электрооптическим хромофором DR13 методом фото осветления, *Оптика и спектроскопия*, **2017**, 122(3), 128–134.
7. Michel S., Zyss J., Ledoux-Rak I., Nguyen C.T., High-performance electro-optic modulators realized with a commercial side-chain DR1-PMMA electro-optic copolymer, *Proceedings of SPIE, Organic Photonic Materials and Devices XII*, **2010**, 7599, 75990I. 10.1117/12.841339.

8. В.И. Соколов, А.С. Ахманов, Е.С. Василенко, И.О. Горячук, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полунин, Синтез и исследование оптических свойств фторсодержащего хромофора дисперсный оранжевый DO1, Fluorine Notes, **2018**, 5(120), 1-2.
9. В.И. Соколов, А.С. Ахманов, И.М. Ашарчук, И.О. Горячук, И.В. Заварзин, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полунин, Лазерное формирование световодов в электрооптических полимерах с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи, Fluorine Notes, **2018**, 6(121), 5-6.
10. W. Groh, Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers, Makromol. Chem., **1988**, 189, 2861- 2874. 10.1002/macp.1988.021891213.
11. I. McCulloch, H. Yoon., Fluorinated NLO polymers with improved optical transparency in the Near Infrared., Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry., **1995**, 33, 1177-1183.
12. Nakanishi M., Sugihara O., Okamoto N., Hirota K., Ultraviolet photobleaching process of azo dyedoped polymer and silica films for fabrication of nonlinear optical waveguides, Applied Optics., **1998**, 37(6), 1068. 10.1364/AO.37.001068.
13. Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Позднякова С.А., Баля В.К., Жук Д.И., Фокина М.И., Полимерный электрооптический модулятор для радиофотоники, Оптика и спектроскопия, **2015**, 119(4), 691. 10.7868/S0030403415100104.