

УДК 547.221: 535.34: 544.527.2

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АКРИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМ ХРОМОФОРОМ DR1 В БОКОВОЙ ЦЕПИ

В.И. Соколов¹, И.О. Горячук¹, Н.К. Давыдова², С.И. Молчанова¹,
Е.В. Полуни³, В.Н. Сергеев²

¹Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,
119333, Ленинский проспект, д. 59, г. Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Ленинский проспект, д. 47, г. Москва, Россия

Аннотация: Методом сверхвысокого давления без использования инициаторов синтезирован новый фторсодержащий акриловый полимер с ковалентно подсоединенным электрооптическим хромофором 2-(этил(4-((4-нитрофенил)дiazенил)фенил)амино)этилом (DR1) в боковой цепи. Полученный полимер способен к пленкообразованию и может быть использован для создания световедущих пленок и оптических волноводов. Установлено, что под действием излучения видимого диапазона происходит необратимое фотоосветление полимера, которое сопровождается уменьшением его показателя преломления и позволяет формировать каналные волноводы в полимерной пленке. Фторсодержащий электрооптический полимер обладает повышенной оптической прозрачностью в телекоммуникационном С-диапазоне длин волн и перспективен для создания оптических модуляторов, работающих в ближней ИК области спектра.

Ключевые слова: электрооптические хромофоры, фторсодержащие акриловые полимеры, световедущие пленки, фотоосветление, 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 используют хромофоры, способные изменять свой показатель

преломления под действием приложенного электрического поля. ЭО 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 спектра. 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 ближней ИК 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 ЭО полимеров, в которых либо хромофор, либо полимер содержал атомы фтора [8, 9, 11]. В настоящей статье сообщается о синтезе нового фторсодержащего ЭО полимера типа «side-chain» на основе хромофора «дисперсный красный» DR1. Получен акриловый ЭО полимер, имеющий высокую степень фторирования. Изготовлены световедущие пленки толщиной 0,5-4 мкм из ЭО полимера. Показано, что под действием излучения видимого диапазона происходит осветление полимера, обусловленное фотодеструкцией хромофора в боковой цепи. Установлено, что в этом процессе показатель преломления n полимерного материала уменьшается. 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

Синтез полимеров с ЭО хромофорами 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 акрилатами или их фторсодержащими аналогами. Таким способом, например, был синтезирован полимер на основе альфа-фторакрилата с ковалентно присоединенным хромофором DR1 [11].

В данной работе нами впервые выполнен синтез сополимера метакрилового эфира MADR1 с ковалентно присоединенным хромофором DR1 и 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафторгептил акрилата (FA1) путем радикальной полимеризации при сверхвысоком давлении без использования инициаторов. Схема синтеза ЭО полимера MADR1/FA1 показана на Рис. 1.

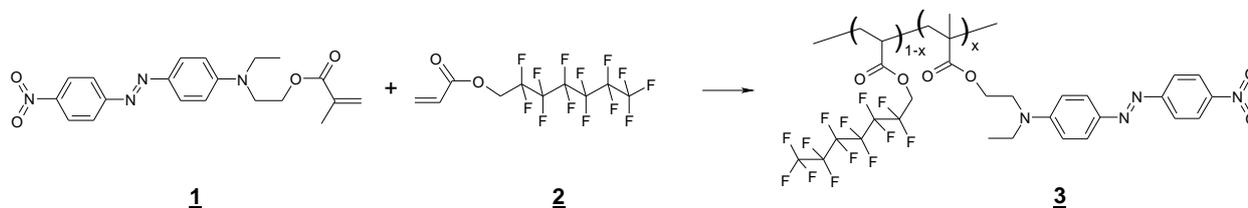


Рисунок 1. Схема синтеза ЭО полимера MADR1/FA1 **3** методом сверхвысокого давления без использования инициаторов. **1** - метакриловый эфир MADR1 с ковалентно присоединенным хромофором DR1, **2** – фторсодержащий акриловый мономер FA1. x - мольная доля звеньев MADR1 в макромолекуле полимера.

Синтез 2-(этил(4-((4-нитрофенил)дiazенил)фенил)амино)этанола (DR1).

Для синтеза хромофора DR1 нами была модифицирована методика [12] в части подбора оптимальных условий для растворения исходного соединения – 4-нитроанилина. 4-Нитроанилин (7,0 г, 50 ммоль) растворяют в смеси воды (150 мл), ДМФА (150 мл) и концентрированной соляной кислоты (25 мл) при перемешивании и нагревании до 30°C. К полученному раствору добавляют по каплям раствор нитрита натрия (3,60 г, 52 ммоль) в 10 мл воды при 0-5°C и перемешивают 30 мин. К реакционной смеси добавляют по каплям раствор N-этил-N-гидроксиэтиланилина (10,00 г, 60 ммоль) в 50 мл 10%-ного водного раствора соляной кислоты при 0-5°C. Реакционную массу перемешивают в течение 30 мин при 0-5°C и 1 час при комнатной температуре, выливают на лед, добавляют охлажденную воду (600 мл) и нейтрализуют 10%-ным водным раствором NaOH до pH 7,0. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой (3×200 мл), высушивают и перекристаллизовывают дважды из изопропанола. Получают 9,05 г (58%) DR1 в виде красно-коричневых кристаллов.

LC/MS (M^+ , $C_{16}H_{18}N_4O_3$) расчет, 314,34; получено, 315,1 [$M+H$] $^+$, 337,1 [$M+Na$] $^+$.

Синтез 2-(этил(4-((4-нитрофенил)дiazенил)фенил)амино)этил метакрилата (MADR1).

Синтез эфира MADR1 проводили по методике, описанной в работе [13]. К раствору DR1 (4,72 г, 15,0 ммоль) в 40 мл безводного хлористого метилена добавляют триэтиламин (3,35 г, 4,17 мл, 30,0 ммоль), охлаждают до 0°C, добавляют по каплям раствор свежес-

перегнанного хлорангидрида метакриловой кислоты (2,09 г, 1,905 мл, 20,0 ммоль) в 10 мл безводного хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин при 0°C и 1 час при комнатной температуре, промывают насыщенным раствором NaCl (100 мл), 10%-ным раствором карбоната калия (100 мл), упаривают в вакууме. Очистку технического продукта проводят методом колоночной хроматографии на силикагеле 60-100 нм в системе этилацетат/гексан, 1:4. Получают 4,38 г (76%) MADR1 в виде темно-красного порошка.

LC/MS (M^+ , $C_{20}H_{22}N_4O_4$) расчет, 382,41; получено, 383,1 $[M+H]^+$, 405.1 $[M+Na]^+$.

1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1,29 (т, 3H, CH_3), 1,97 (с, 3H, CH_3), 3,58 (кв, 2H, CH_2), 3,76 (т, 2H, CH_2), 4,40 (т, 2H, CH_2), 5,62 (с, 1H, $CH=$), 6,14 (с, 1H, $CH=$), 6,85 (д, 2H, CH аром.), 7,94 (м, 4H, CH аром.), 8,35 (д, 2H, CH аром.).

1H и ^{19}F ЯМР спектры синтезированного мономера MADR1 и фторсодержащего акрилата FA1 производства компании «ПиМ-Инвест» приведены на Рис. 2. В спектре 1H ЯМР мономера FA1 сигнал 4,69 м.д. соответствует двум атомам водорода метиленовой группы, а сигналы 6,02, 6,21 и 6,55 м.д. – протонам винильной группы (Рис. 2б). В спектре ^{19}F ЯМР мономера FA1 сигнал -80,80 м.д. соответствует трем атомам фтора концевой трифторметильной группы, а сигналы -119,50, -122,19, -122,87, -123,38 и -126,18 м.д. – пяти группам CF_2 полифторированной алифатической цепи мономера (Рис. 2в).

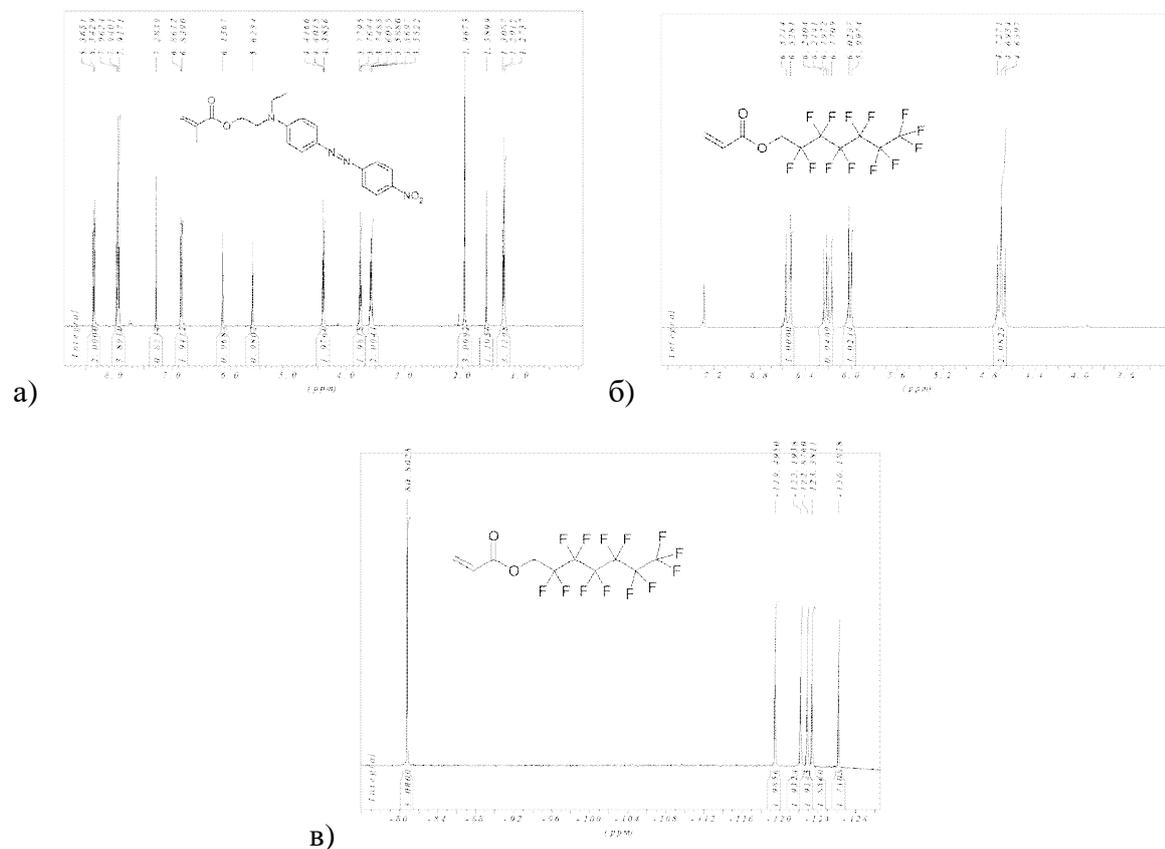


Рисунок 2. ^1H ЯМР спектр мономера MADR1 (а) и фторсодержащего акрилового мономера FA1 (б). ^{19}F ЯМР спектр мономера FA1 (в). Спектры зарегистрированы на ЯМР спектрометре «Bruker AM-300» (300 МГц) в CDCl_3 . На вставках показаны структуры мономеров.

Синтез ЭО полимера при сверхвысоком давлении.

Синтез ЭО полимера MADR1/FA1 проводился в тефлоновых ампулах объемом 10 мл в пресс-формах типа цилиндр-поршень при давлении 7 тыс. атм. и температуре 70°C . Никакие инициаторы радикальной полимеризации не использовались. Время реакции варьировалось от 96 до 192 часов. Перед синтезом мономер FA1 перегонялся в атмосфере аргона. Затем мономеры MADR1 и FA1 растворялись в ДМФА в концентрации не более 8 вес. % (слабо концентрированные растворы использовались для того, чтобы предотвратить поперечную сшивку полимеров). Раствор помещали в тефлоновую ампулу и дегазировали с целью удаления растворенного кислорода, который, как известно, является ингибитором реакции радикальной полимеризации. После синтеза ампулу извлекали из пресс-формы и в раствор полимера в ДМФА добавляли метанол. Это приводило к помутнению смеси и выпадению полимера в осадок. ЭО полимер извлекался из раствора путем центрифугирования. ^1H и ^{19}F ЯМР спектры полученного ЭО полимера MADR1/FA1 зарегистрированы на приборе «Bruker AM-300» и представлены на Рис. 3.

^1H ЯМР (CDCl_3) δ , м.д.: 8,39 (д, 2H, CH^{a}), 7,97 (м, 4H, $2\text{CH}^{\text{b}}+2\text{CH}^{\text{c}}$), 6,88 (д, 2H, CH^{d}), 4,61-4,77 (м, 2H, CH_2^{n}), 4,44 (т, 2H, CH_2^{h}), 3,80 (т, 2H, CH_2^{g}), 3,63 (кв, 2H, CH_2^{e}), 2,00, 1,31 (м, протоны цепи сополимера + 3H, CH_3^{f}), 0,96-0,90 (м, 3H, CH_3^{i}) (Рис.3а).

В спектре ^{19}F ЯМР полимера MADR1/FA1 сигнал -80,77 м.д. соответствует трем атомам фтора концевой трифторметильной группы звеньев мономера FA1 в ЭО полимере, а сигналы -119,45 м.д., -122,16 м.д., -122,85 м.д., -123,32 м.д., -126,15 м.д. – пяти группам CF_2 полифторированной алифатической цепи в ЭО полимере (Рис. 3б). Из сравнения интегральных интенсивностей сигналов хромофорного фрагмента и сигналов метиленовых протонов полифторированного фрагмента (4,60-4,77 м.д.) следует, что соотношение хромофорного и полифторированного фрагментов в ЭО полимере составляет ~ 1:3.

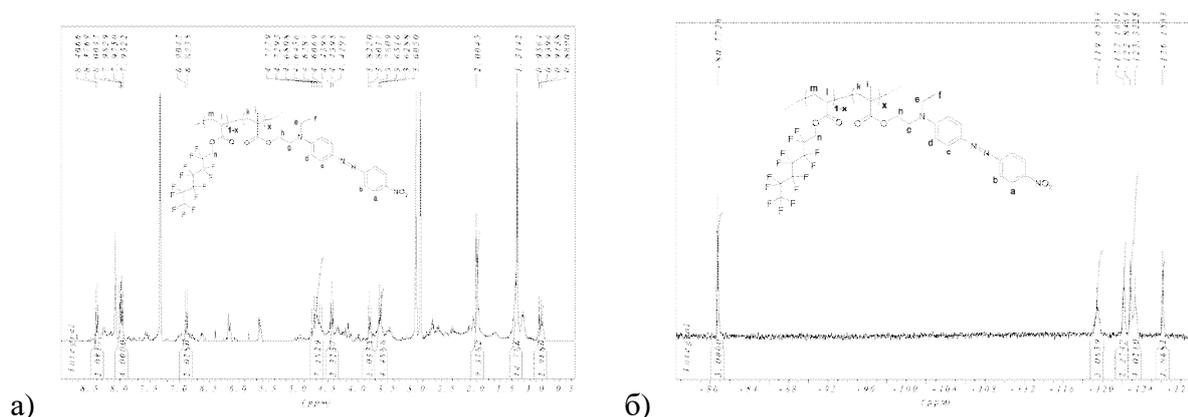


Рисунок 3. ЯМР спектры ^1H (а) и ^{19}F (б) фторсодержащего ЭО полимера MADR1/FA1. Спектры зарегистрированы на ЯМР спектрометре «Bruker AM-300» (300 МГц) в CDCl_3 . На вставках показан фрагмент структуры полимера. x – мольная доля звеньев MADR1 в макромолекуле полимера.

Для оценки молекулярного веса M_w полученного полимера MADR1/FA1 был измерен гидродинамический диаметр D молекулярных глобул этого полимера в хлороформе с использованием анализатора размеров наночастиц/белков 90Plus_Zeta (Brookhaven Instruments Corp., США), см. Рис. 4. Как видно из Рис. 4, средний гидродинамический диаметр составляет $\langle D \rangle = 0,4$ нм. Это свидетельствует о том, что молекулярный вес полимера не превышает $M_w \gg 1 \times 10^4$ г/моль. Для увеличения M_w следует увеличивать время синтеза.

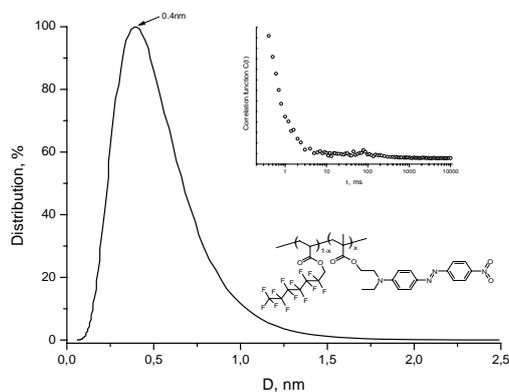


Рисунок 4. Гистограмма распределения макромолекулярных глобул фторсодержащего ЭО полимера MADR1/FA1, измеренная в хлороформе. D - гидродинамический диаметр глобул. На вставках показан вид автокорреляционной функции и фрагмент структуры полимера.

2. Исследование свойств электрооптического полимера

Исследование оптических свойств полученного полимера проводилось методами УФ/ВИД спектроскопии, ИК Фурье-спектроскопии и призмного возбуждения волноводных мод. На Рис. 5 показан спектр поглощения пленки MADR1/FA1 на кварцевой подложке в УФ

и видимом диапазоне длин волн, измеренный на спектрометре Cary50. Как следует из Рис. 5, в спектре ЭО полимера имеются полосы поглощения с центрами вблизи $\lambda = 462, 352$ и 265 нм.

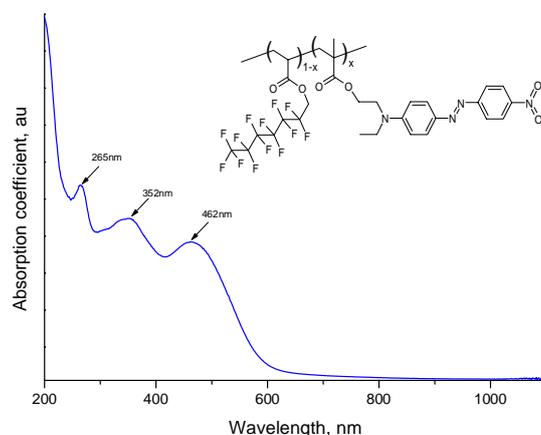


Рисунок 5. Спектр пропускания пленки сополимера MADR1/FA1, измеренный на спектрометре Cary50. На вставке показан фрагмент структуры полимера.

На Рис. 6 приведен спектр пропускания пленки полимера MADR1/FA1 на KBr подложке, измеренный на Фурье-спектрометре Shimadzu 8400S. Из Рис. 6 видно, что основные полосы поглощения полимера лежат в области длин волн вблизи 6 мкм (основной тон колебаний C-H связей) и 8 мкм (основной тон колебаний C-F связей). В телекоммуникационном C-диапазоне длин волн 1530-1565 нм поглощение света в полимере определяется обертонами этих связей и, как следует из Рис. 6, мало.

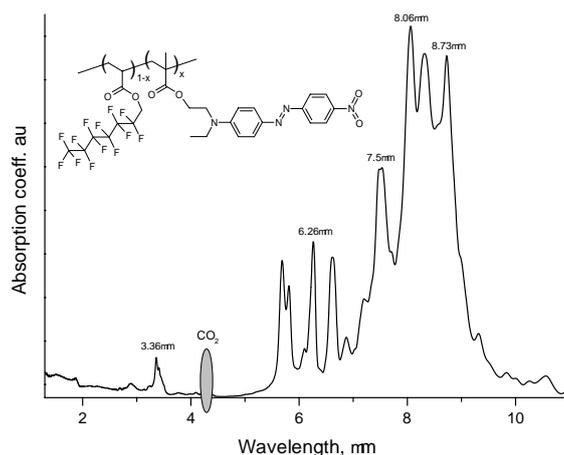


Рисунок 6. Спектр поглощения пленки полимера MADR1/FA1 в ИК диапазоне, измеренный на ФТИР спектрометре Shimadzu8400.

3. Фотоосветление электрооптического полимера

Пленки из синтезированного ЭО полимера формировались методом центрифугирования из растворов MADR1/FA1 в ДМФА на кварцевых подложках. Спектр поглощения свеженанесенной пленки соответствует кривой 1 на Рис. 7. Кривые 2 и 3 на этом рисунке соответствуют спектрам поглощения пленки после экспонирования световым излучением с длиной волны 200-600 нм, т.е. в полосах поглощения хромофора.

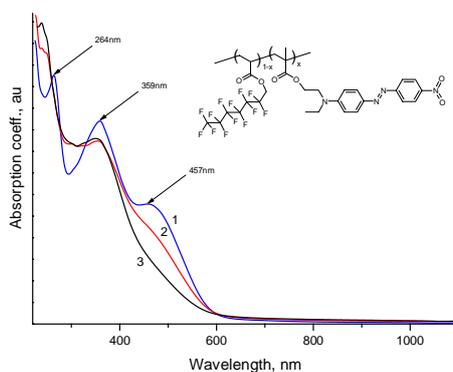


Рисунок 7. Спектры поглощения пленки из ЭО полимера MADR1/FA1 в видимом и ближнем ИК диапазоне длин волн. 1 - до, 2 - в процессе, 3 - после экспонирования излучением в диапазоне 200-600 нм. На вставке показана молекулярная структура ЭО полимера.

Из сравнения кривых 1, 2 и 3 следует, что в процессе экспонирования интенсивность полос поглощения с центрами вблизи ≈ 460 , 360 и 265 нм уменьшается. Такое изменение обусловлено необратимой фотодеструкцией хромофора с потерей окраски (эффект фотоосветления [6, 14]). Известно, что фотодеструкция молекул хромофора DR1 сопровождается изменением их поляризуемости и, как следствие, изменением показателя преломления n полимерного материала [8, 15]. Для определения величины изменения показателя преломления Δn в ЭО полимере MADR1/FA1 на кремниевых подложках были изготовлены световедущие пленки толщиной 1-3 мкм. Измерение n полимера до и после 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). Установлено, что показатель преломления полимера уменьшается в процессе фотоосветления, причем уменьшение достигает $\Delta n \approx 0,02$. Такое изменение n достаточно для формирования канальных оптических волноводов с числовой апертурой $ЧА=0,17$. Синтезированный фторсодержащий ЭО полимер может быть использован для изготовления различных элементов интегрально-оптических устройств, в частности, интегрально-оптических модуляторов на основе волноводных интерферометров Маха-Цендера [16].

Заключение

Методом сверхвысокого давления без использования инициаторов синтезирован новый фторсодержащий ЭО полимер с ковалентно подсоединенным хромофором DR1 в боковой цепи. Полимер обладает высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационном С-диапазоне длин волн 1530-1565 нм. Показано, что под действием светового излучения в диапазоне 200-600 нм происходит фотоосветление полимера, сопровождающееся уменьшением его показателя преломления n . Измеренное уменьшение n на длине волны 632,8 нм составило $\Delta n = 0,02$, что позволяет формировать различные элементы интегрально-оптических устройств. Полученный полимер перспективен для создания волноводных оптических модуляторов, работающих в ближней ИК области спектра.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках ГЗ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части синтеза ЭО полимеров и исследования их оптических свойств), ГЗ ИНЭОС РАН №075-00697-22-00 (в части синтеза и анализа мономеров с присоединенными хромофорами).

Литература

1. Dalton. L., Benight S., Theory-Guided Design of Organic Electro-Optic Materials and Devices, *Polymers*, **2011**, 3, 1325-1351.
2. Liu J., Xu G., Liu F., Kityk I., Liu X., Zhen Z., Recent advances in polymer electro-optic modulators, *RSC Advances*, **2015**, 5, 15784-15794.
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), 3136-3138.
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), 279-293.
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-1-75990I-14.

8. В.И. Соколов, А.С. Ахманов, Е.С. Василенко, И.О. Горячук, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полуниин., 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. Полуниин., Лазерное формирование световодов в электрооптических полимерах с фторсодержащими хромофорами в боковой цепи, *FluorineNotes*. **2018**, 6(121), 5-6.

10. W. Groh., Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers, *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 2861-2874.

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. S.H. Hosseini, M. Mohammadi, Preparation and characterization of new poly-pyrrole having side chain liquid crystalline moieties, *Materials Science and Engineering C*, **2009**, 29, 1503-1509.

13. E. Perju, E. Cuervo-Reyes, S. Shova, D.M. Opris, Synthesis of novel cyclosiloxane monomers containing push-pull moieties and their anionic ring opening polymerization, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 7569-757.

14. D. Bosc, F. Foll, B. Boutevin, A. Rousseau., Synthesis of a novel difunctional NLO azo-dye chromophore and characterizations of crosslinkable copolymers with stable electrooptic properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 74(4), 974-982.

15. 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), 1068-1073.

16. 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), 691-695.