

УДК 541(64+14+673)

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИХИНАЗОЛОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХАЛКОНЫ ИЛИ АЗОХРОМОФОРЫ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ¹

© 2011 г. Г. И. Носова*, И. Г. Абрамов**, Н. А. Соловская*, Н. Н. Смирнов*, Е. В. Жукова*,
В. Б. Лысков**, О. В. Доброхотов**, Е. Л. Александрова***, И. А. Масляницын****,
В. Д. Шигорин****, А. В. Якиманский*

* Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88

*** Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**** Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А.М. Прохорова
119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 17.03.2010 г.

Принята в печать 08.06.2010 г.

Синтезированы растворимые ароматические, карбоксил- и гидроксилсодержащие полиимиды, полиимиды смешанного типа и полихиназолонны различного химического строения, а также серия новых дицианоазобензольных хромофоров. В боковые цепи полимеров введено 20–80 мол. % хромофорных групп. Исследованы термические, светочувствительные и нелинейные оптические свойства (генерация второй гармоники) полученных хромофорсодержащих полимеров. Найдено, что наибольшую нелинейность проявляют полимеры с ковалентно присоединенными группами красителя DR-13 или азопроизводных 4-фталонитрила. Синтезированные полиимиды имеют $T_c = 165–215^\circ\text{C}$ и температуру 5%-ной потери массы $290–350^\circ\text{C}$, а измеренные величины коэффициентов генерации второй гармоники d_{33} целого ряда поляризованных пленок хромофорсодержащих полимеров достигают значений в несколько десятков пикометров на вольт. Введение хромофорных групп в боковые цепи полиимидов приводит к возрастанию светочувствительности полимеров на порядок по сравнению с исходными полимерами ($S_{0,1} = (3–4) \times 10^5 \text{ см}^2/\text{Дж}$ в области поглощения красителя).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время по-прежнему проявляется большой интерес к поиску и исследованию новых полимерных материалов для оптоэлектронных систем обработки, записи и хранения информации. Это связано с широкими возможностями варьирования структуры и свойств полимеров, появлением новых технологий химического синтеза и получения тонких пленок, которые уже сейчас применяются в полупроводниковой микроэлектронике и в интегральной оптике [1–5].

В основе работы оптических модуляторов и переключателей, устройств прямой оптической записи лежит эффект изменения (модуляции) показателя преломления n под действием электрического поля. Этот электрооптический эффект Поккельса сопровождается поляризацией среды, пропорциональной электрооптическому коэффициенту r , представляющему собой тензор третьего ранга, отличный от нуля только в нецентросимметричных средах. Аналогичным свойством обладает и тензор d , описывающий процесс удвоения средой частоты падающего на нее оптического излучения — генерацию второй гармоники. Причем поляризация среды на удвоенной частоте пропорциональна d и квадрату электрического поля падающего излучения, т.е. нелинейна (квадратична) по полю. Поэтому d называют коэффициентом второй гармоники, определяющим

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов” (координатор — академик В.А. Тартаковский) по направлению “Полифункциональные материалы для молекулярной электроники” (руководитель направления — академик С.М. Алдошин).

E-mail: klengi@yandex.ru (Носова Галина Ивановна).

квадратичную (по полю световой волны) поляризацию среды или квадратичную нелинейность среды.

В “жестких” нецентросимметричных пленках с доминирующей ролью электронной поляризации и низкой диэлектрической проницаемостью ϵ процесс генерации второй гармоники и эффект Поггеля имеют одинаковую природу, и в случае слабой частотной дисперсии выполняется соотношение

$$r = -4d/\epsilon n^2,$$

где n — показатель преломления среды. Такие пленки могут быть использованы в сверхбыстрых электрооптических модуляторах и переключателях. Полимерные пленки, обладающие фотопроводимостью и электрооптическими свойствами, перспективны для создания голографических запоминающих устройств, в основе работы которых лежит фоторефрактивный эффект [6–8]. Относительный уровень фотопроводимости, обусловленной фотогенерацией и транспортом носителей заряда, можно оценивать на стадии разработки материала по его электрофотографической светочувствительности.

Эффективность процесса генерации второй гармоники, всегда имеющего чисто электронный механизм, зависит от величины d , которая определяется квадратичной поляризуемостью хромофоров, диспергированных в полимерной матрице или ковалентно включенных в основную или боковые цепи полимера, и степенью их полярного упорядочения. Квадратичная поляризуемость особенно высока у квазиодномерных хромофоров с электронодонорными и электроноакцепторными группами, соединенными протяженной системой сопряженных связей (хромофоры вида Д- π -А) [9].

Постоянный дипольный момент хромофоров благоприятствует их преимущественной ориентации в статическом электрическом поле, используемом для формирования в исходных центросимметричных полимерных пленках электрооптических или нелинейных оптических свойств. Сначала пленки нагревают до температуры, близкой к температуре стеклования, для придания хромофорам необходимой подвижности. Затем накладывают постоянное электрическое поле, и появляется вызванное им внутреннее поле, в котором происходит полярное упорядочение дипольных хромофоров (так называемый полинг), конкурирующее с разориентирующим действием теплового движения. Последующее охлаждение образцов в электрическом поле приводит к фиксации (“замораживанию”) достигнутой ориентации хромофоров. Температурно-временная стабильность полярного упорядочения зависит от скорости ориен-

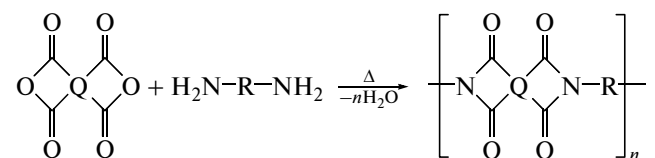
тационной релаксации вследствие подвижности хромофоров, ограничить которую можно путем повышения температуры стеклования. Однако при этом температура стеклования не должна быть больше температуры термического разложения хромофоров [10].

Возникающие после выключения поля релаксация и разупорядочение хромофоров связано с проникновением зарядов в пленку и изменением поверхностного потенциала. Достижение долговременной стабильности упорядоченного состояния хромофоров и обусловленных этим свойств, устойчивость полимеров к тепловым, световым и другим воздействиям окружающей среды является сложной задачей, решение которой откроет путь к практическому применению поляризованных полимерных пленок.

Ковалентное введение хромофоров в полимерные цепи позволяет достичь оптимального компромисса между уровнем нелинейного оптического отклика и его температурно-временной стабильностью. В связи с этим особый интерес проявляется к ароматическим ПИ. Они обладают хорошими пленкообразующими свойствами, низкими оптическими потерями. Высокая термостойкость ПИ позволяет проводить полинг при нагревании до температуры стеклования, а достаточно высокая жесткость полимерных цепей обеспечивает хорошую температурно-временную стабильность нелинейно-оптических свойств и широкую полосу пропускания электрооптических устройств на их основе [11–22].

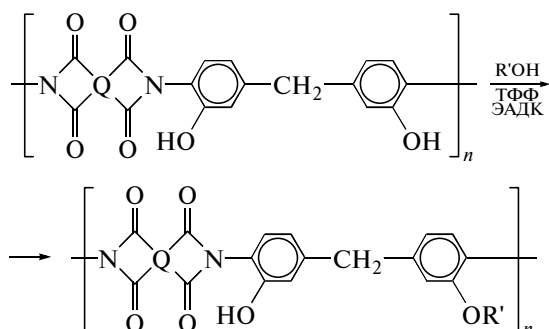
ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были синтезированы малоизученные растворимые ароматические ПИ и полихиназоны (ПХ) с ковалентно присоединенными к полимерным цепям известными и новыми хромофорными группами. Для достижения максимального нелинейного оптического отклика варьировали жесткость полимерной матрицы, строение и концентрацию хромофорных групп. Синтез хромофорсодержащих ПИ проводили в соответствии со схемой

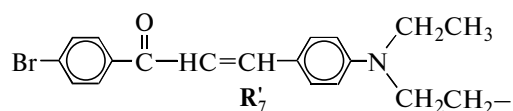
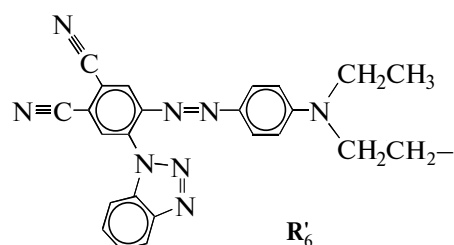
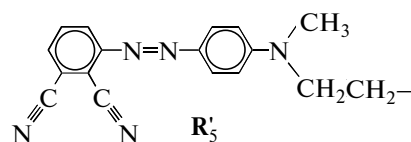
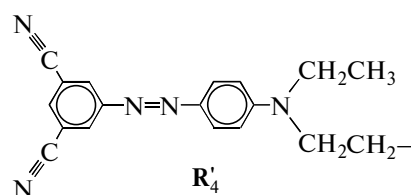
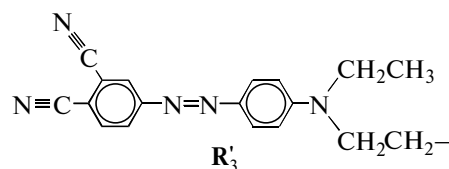
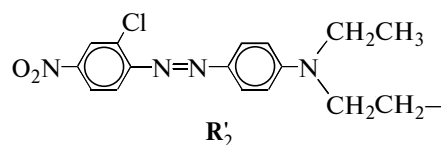
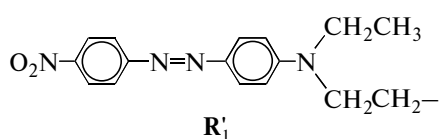
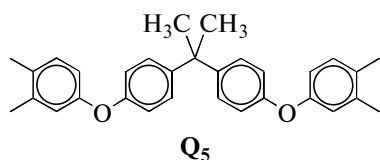
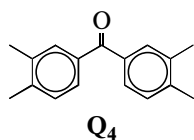
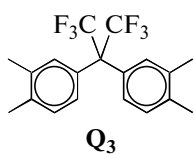
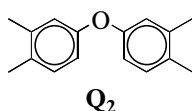
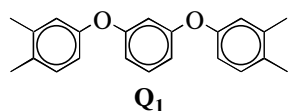


Были получены серии растворимых полиимидов ПИ-I–ПИ-V с функциональными фенольными (ПИ-I–ПИ-IV) и карбоксильными (ПИ-V) группами на основе следующих диаминов: 3,3’-

дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметан (ПИ-I), 3,3'-дигидроксibenзидин (ПИ-II), 4-гидрокси-4',4''-диаминотрифенилметан (ПИ-III), 2,4-диаминофенол (ПИ-IV), 3,5-диаминобензойная кислота (ПИ-V). Эти ПИ подвергали этерификации гидроксилсодержащими хромофорами (R'OH) в условиях реакции Мицунобу в присутствии трифенилфосфина (ТФФ) и этилазодикарбоксилата (ЭАДК), например (в случае ПИ-I)

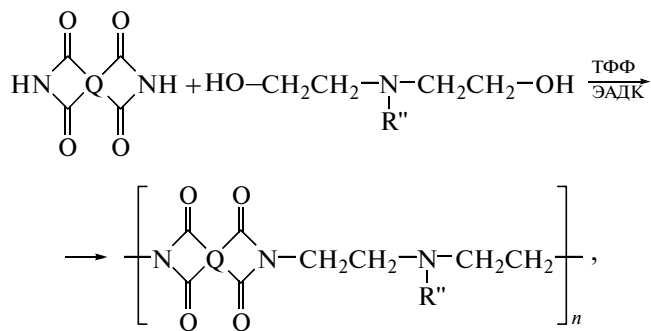


При этом использовали диангидриды со следующими фрагментами Q и красители с приведенными ниже хромоформными группами R':



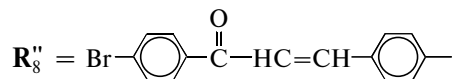
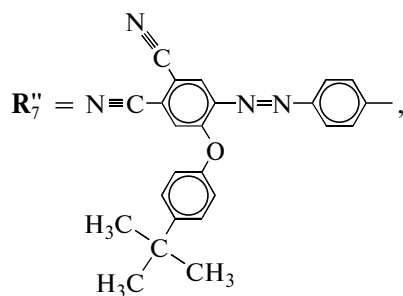
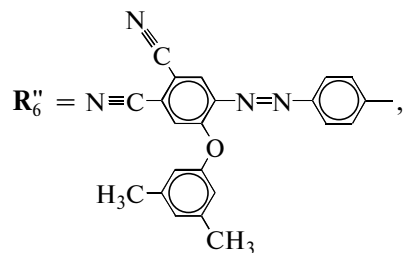
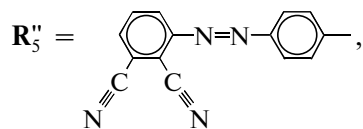
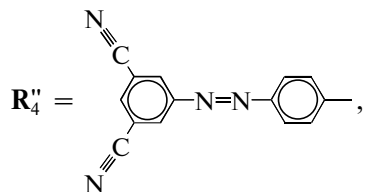
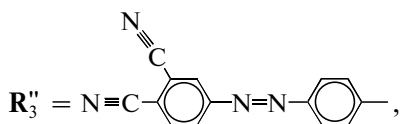
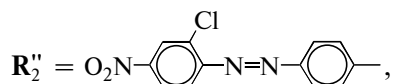
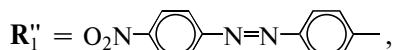
Следует отметить, что реакция Мицунобу в цепях ПИ-I—ПИ-V с красителями R'OH проходила с выходом 20–80%, т.е. хромофорные группы не удавалось ввести в каждое мономерное звено полимеров. С целью получения хромофорсодержащих ПИ регулярного строения с высокой плотностью хромофоров в полимерных цепях осуществляли поликонденсацию диимидных производных диангидридов Q₁ и Q₃ с хромофорсодержащими

диолами $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{R}''$ в условиях реакции Мицунобу:



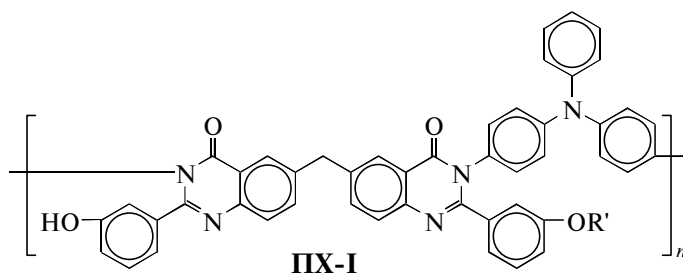
ПИ-VI

где

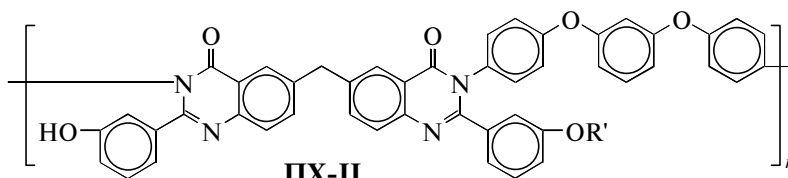


При этом были синтезированы полиимиды ПИ-VI смешанного типа, содержащие как ароматические, так и алифатические фрагменты в основной цепи.

ПХ-I и ПХ-II с хромоформными группами $\text{R}' = \text{R}'_1, \text{R}'_2, \text{R}'_3$

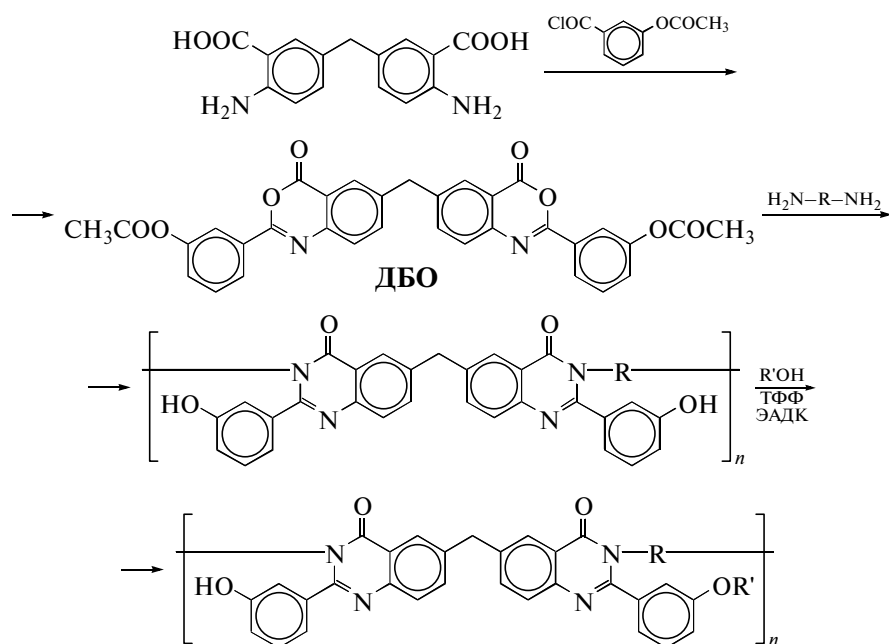


ПХ-I



ПХ-II

получали через дибензоксазиносин (ДБО) согласно схеме



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре “Bruker AC-400” (400 МГц) в DMSO-d_6 . Электронные спектры поглощения растворов хромофоров в ТГФ и полимерных пленок измеряли на спектрофотометре “Specord M-400”. Температуру стеклования T_c определяли с помощью сканирующего калориметра “NTNZSCH: DSC-204-F1” в токе аргона (25 мл/мин), скорость нагревания 20 град/мин. Термогравиметрический анализ проводили на приборе “NTNZSCH: TG-209-F1” в токе аргона (25 мл/мин) при скорости нагревания 20 град/мин ($T_{5\%}$ – температура 5%-ной потери массы полимера).

Для измерения нелинейного отклика получали пленки толщиной $d = 0.1\text{--}2.0$ мкм на предметных стеклах методом центрифугирования из 5–10%-ных растворов полимеров в циклогексаноне или с добавлением 10 об. % N-метилпирролидона (МП). Образцы сушили в течение 8 ч при 50–70°C и 4 ч в вакууме при 120°C. Поляризацию образцов осуществляли на лабораторной установке в поле коронного разряда при напряжении на игле 6.5 кВ. Ток, протекающий через образец, не превышал 2 мкА. Расстояние от вольфрамового игольчатого электрода до образца составляло 1 см. Время полинга варьировали от 40 до 60 мин, а температуру ($T_{\text{пол}}$) – от 150 до 200°C. Образец нагревали до заданной температуры, а после действия коронного разряда охлаждали до комнатной температуры в электрическом поле. Коэффициент дипольной ориентации хромофоров в на-

правлении поляризации рассчитывали из электронных спектров по формуле

$$K_{\text{оп}} = 1 - A_1/A_0, \quad (1)$$

где A_0 и A_1 – оптическая плотность в полосе поглощения хромофора до и после полинга.

Нелинейные оптические свойства полимеров изучали методом генерации второй гармоники излучения импульсного Nd^{3+} : YAG-лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульса 15 нс, плотность мощности на образце 10 кВт/см²). Интенсивность генерации второй гармоники измеряли на автоматизированной установке. В качестве эталона в канале сравнения использовали пластинку α -кварца (X-срез). Характеризующие квадратичную нелинейность коэффициенты d_{ij} определяли из условия наилучшего согласия расчетных угловых зависимостей интенсивности генерации второй гармоники с экспериментальными. При расчете угловых зависимостей учитывали внутреннюю симметрию, толщину, показатели преломления и поглощение пленок.

Спектральную светочувствительность образцов $S_{0.1}$ измеряли на пленках полимеров толщиной 2–3 мкм, нанесенных на стеклянные подложки с прозрачным проводящим слоем ИТО $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ и высушенных при 120°C. Величину $S_{0.1}$ и квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда η определяли в электрофотографическом режиме в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2\text{--}1.0)E_0$, где E_0 – предельная напряженность поля для данного материала [23]. Из полевых зависимостей $\eta(E)$ по модели Онзагера нахо-

дили радиусы термализации r_t , т.е. расстояния, на которые образовавшиеся при поглощении фотона связанные в пары носители заряда приходят в равновесие с решеткой, и квантовый выход образования связанных пар носителей заряда η_0 . Интегральную светочувствительность S'_{01} определяли в электрофотографическом режиме в тех же условиях при освещении образца галогенной лампой КГМ-300 (мощность 300 Вт).

Растворители МП, ДМАА сушили CaH_2 и перегоняли в вакууме, ТГФ перегоняли над Na, а затем над LiAlH_4 . 4,4'-Диамино-4''-гидрокситрифенилметан получали по методике [24]. 3-Гидроксibenзойную кислоту ацилировали равнообъемной смесью уксусного ангидрида с пиридином, 3-ацетоксибензойную кислоту выделяли водой и высушивали. Хлорангидрид 3-ацетоксибензойной кислоты синтезировали при кипячении раствора кислоты с избытком хлористого тионила в бензоле.

6,6'-Метилен-бис-(3-ацетоксибензол-3,1-бензоксазин-4-он) получали исходя из метилен-бис-антраниловой кислоты и хлорангидрида 3-ацетоксибензойной кислоты в соответствии с методикой [23]. Выход 60%, $T_{\text{пл}} = 243\text{--}244.5^\circ\text{C}$ (из смеси ДМФА с уксусным ангидридом). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 2.13 (с, 6H, COCH_3); 4.31 (с, 2H, CH_2); 7.35 (д, 2H_{ар}); 7.58 (т, 2H_{ар}); 7.64 (д, 2H_{ар}); 7.85 (д, 2H_{ар}); 7.91 (с, 2H_{ар}); 8.06 (д, 2H_{ар}); 8.11 (с, 2H_{ар}).

1-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенил}-3-(4-бромфенил)-2-пропен-1-он ((НОСН₂СН₂)₂N-R₈) синтезировали по методике [25] $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм. Аналогично был получен 1-{4-[этил-(2-гидроксиэтил)амино]фенил}-3-(4-бромфенил)-2-пропен-1-он (R'₅ОН): $T_{\text{пл}} = 148\text{--}149.5^\circ\text{C}$ (из смеси спирта с ацетоном). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 3.04 (с, 3H, CH_3); 3.49 (т, 2H, NCH_2); 3.57 (т, 2H, OCH_2); 6.73 (д, 2H_{ар}); 7.47–7.72 (м, 2H, 6H_{ар}); 8.02 (д, 2H_{ар}). $\lambda_{\text{макс}} = 422$ нм.

4-{4-[Этил-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}фталонитрил (R'₃ОН) и 4-{4-[бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}фталонитрил ((НОСН₂СН₂)₂N-R₃) с $\lambda_{\text{макс}} = 495$ и 494 нм соответственно синтезировали по методике, приведенной в работах [26, 27]. Длинноволновое поглощение промышленных красителей в ТГФ R'₁ОН, R'₂ОН и (НОСН₂СН₂)₂N-R₁ соответствовало $\lambda_{\text{макс}} = 490$, 514 и 488 нм.

4-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}-2-хлор-4-нитробензол ((НОСН₂СН₂)₂N-R'₂) получали исходя из N-фенилдиэтанолamina и 2-хлор-4-нитроанилина в условиях работы [27]. Выход 73%. $T_{\text{пл}} = 171\text{--}172.5^\circ\text{C}$ (спирт). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 3.58–3.69 (м, 8H, CH_2); 4.90 (т, 2H,

ОН); 6.94 (д, 2H_{ар}); 7.78 (д, 1H_{ар}); 7.84 (д, 2H_{ар}); 8.25 (д, 2H_{ар}); 8.44 (с, 1H_{ар}); $\lambda_{\text{макс}} = 512$ нм.

Хромофоры R'₄ОН, R'₅ОН, (НОСН₂СН₂)₂N-R'₄, (НОСН₂СН₂)₂N-R'₅ синтезировали аналогично методике [27].

5-{4-[Этил(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}изофталонитрил (R'₄ОН) получали из N-этил-N-(2-гидроксиэтил)анилина и 5-аминоизофталонитрила. $T_{\text{пл}} = 177\text{--}178^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 1.17 (т, 3H, CH_3); 3.50–3.60 (м, 4H, CH_2); 3.62 (т, 2H, NCH_2); 4.85 (т, 1H, ОН); 6.88 (д, 2H_{ар}); 7.82 (д, 2H_{ар}); 8.42 (с, 1H_{ар}); 8.43 (д, 1H_{ар}); $\lambda_{\text{макс}} = 478$ нм.

5-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}изофталонитрил ((НОСН₂СН₂)₂N-R'₄) синтезировали из N-фенилдиэтанолamina и 5-аминоизофталонитрила. $T_{\text{пл}} = 187\text{--}189^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 3.58–3.63 (м, 8H, CH_2); 3.80 (т, 2H, ОН); 6.91 (д, 2H_{ар}); 7.91 (д, 2H_{ар}); 8.42 (с, 2H_{ар}); 8.45 (с, 1H); $\lambda_{\text{макс}} = 472$ нм.

3-{4-[Метил(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}фталонитрил (R'₅ОН) получали из N-метил-N-(2-гидроксиэтил)анилина и 3-аминофталонитрила. $T_{\text{пл}} = 169\text{--}171^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 3.15 (с, 3H, CH_3); 3.71–3.51 (м, 4H, CH_2); 4.88 (т, 1H, ОН); 6.94 (д, 2H_{ар}); 7.85 (д, 2H_{ар}); 7.93 (т, 1H_{ар}); 8.07 (д, 1H_{ар}); 8.10 (д, 1H_{ар}); $\lambda_{\text{макс}} = 483$ нм.

3-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}-фталонитрил ((НОСН₂СН₂)₂N-R'₅) синтезировали из N-фенилдиэтанолamina и 3-аминофталонитрила. $T_{\text{пл}} = 167\text{--}170^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 3.58–3.66 (м, 8H, CH_2); 4.90 (т, 2H, ОН); 6.97 (д, 2H_{ар}); 7.83 (д, 2H_{ар}); 7.93 (т, 1H_{ар}); 8.08 (д, 1H_{ар}); 8.10 (д, 1H_{ар}); $\lambda_{\text{макс}} = 488$ нм.

4-{4-[Этил-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}-5-(бензтриазо-1-ил)фталонитрил (R'₆ОН). На первой стадии получили 4-нитро-3-бензтриазолилфталонитрил по методике [28], который восстанавливали до 4-амино-3-бензтриазолилфталонитрила аналогично методике [29], а затем реакцией его диазотирования и сочетания с N-метил-N-(2-гидроксиэтил)анилином синтезировали хромофор в соответствии с методикой [30]. Выход 21%, $T_{\text{пл}} = 234\text{--}235.5^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 1.08 (т, 3H, CH_3); 3.52 (к, 4H, NCH_2); 3.55 (т, 2H, OCH_2); 4.80 (т, 1H, ОН); 6.69 (д, 2H_{ар}); 7.26 (д, 2H_{ар}); 7.71 (т, 1H_{ар}); 7.74 (т, 1H_{ар}); 7.90 (д, 1H_{ар}); 8.00 (д, 1H_{ар}); 8.65 (с, 1H_{ар}); 9.29 (с, 1H_{ар}) $\lambda_{\text{макс}} = 467$ нм.

4-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо}-5-(3,5-диметилфенокси)фталонитрил ((НОСН₂СН₂)₂N-R'₆). Исходный 4-бром-5-нитрофталонитрил получили по методике [31], на основе которого синтезировали 4-(3,5-диметилфенокси)-5-нитрофтало-

нитрил по аналогии с работой [32]. Восстановление нитросоединения и синтез хромофора из N-фенилдиэтанолamina и 4-(3,5-диметилфеноксид)-5-аминофтalonитрила проводили как в работах [26, 27]. $T_{пл} = 215–217^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСO-d₆), δ_{H} , м.д.: 2.30 (с, 6H, CH₃); 3.54–3.67 (м, 8H, CH₂); 6.76 (с, 2H_{ар}); 6.79 (д, 2H_{ар}); 6.82 (с, 1H_{ар}); 7.59 (с, 1H_{ар}); 7.68 (д, 2H_{ар}); 8.13 (с, 1H_{ар}); $\lambda_{\text{макс}} = 497$ нм.

4-{4-[Бис-(2-гидроксиэтил)амино]фенилазо-5-(4-трет-бутилфеноксид)фтalonитрил ((НОСН₂СН₂)₂N–R₇)} синтезировали аналогично хромофору (НОСН₂СН₂)₂N–R₆). $T_{пл} = 225–226^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСO-d₆), δ_{H} , м.д.: 1.29 (с, 9H, CH₃); 3.57–3.59 (м, 8H, CH₂); 4.85 (т, 1H, OH); 6.81 (д, 2H_{ар}); 7.08 (д, 2H_{ар}); 7.43 (д, 2H_{ар}); 7.60 (д, 2H_{ар}); 7.80 (с, 1H_{ар}); 8.18 (с, 1H_{ар}); $\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм.

Полиимиды ПИ-V получали на основе 3,5-диаминобензойной кислоты и различных диангидридов в МП. Синтезированную полиамидокислоту имидизовали смесью уксусный ангидрид–пиридин (2 : 1 по объему). Полимер выделяли спиртом. Гидроксилсодержащие ПИ-I–ПИ-IV получали в ДМАА, циклодегидратацию форполимера проводили при 150–160°C с отгоном азеотропа толуол–вода. ПИ выделяли из растворов высаживанием в спирт. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ ПИ равны 0.6–1.2 дл/г.

Полихиназолонны получали на основе ДБО и 4,4'-диаминотрифениламина (ПХ-I) или 4,4'-(диаминофеноксид)-(1,3-бензола) (ПХ-II) в м-крезоле при температуре 120–170°C по методике [23]. Полимеры осаждали спиртом, сушили при 100°C в вакууме, $[\eta] = 0.31–0.42$ дл/г.

Хромофорные группы в полимерные цепи вводили в условиях реакции Мицунобу по аналогии с работами [19]. Ковалентное присоединение хромофоров проводили в разбавленных растворах (концентрация ~2 мас. %).

Смешанные ПИ-VI на основе бисфталимидов и хромофорсодержащих диолов получали в ТГФ как в работе [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез функционализированных полиимидов и полихиназолонов

В процессе получения ПИ-I–ПИ-V оказалось необходимым применять разные методы циклодегидратации соответствующих полиамидокислот. Так, полиамидокислоты на основе 3,5-диаминобензойной кислоты (ПИ-V) подвергали имидизации в растворе МП под действием смеси уксусного ангидрида с пиридином (2 : 1 по объему) при 20–60°C, в то время как высокотемпературная имидизация приводила к частичному гелеобразованию. ПИ высаживали в спирт, тщательно промывали и сушили. Химическая имидизация

полиамидокислот позволяет получать ПИ с молекулярной массой, соизмеримой с исходной, и с высокой степенью чистоты.

В полиамидокислотах на основе бисаминофенолов при химической имидизации происходит ацилирование фенольных групп, поэтому полимеры ПИ-I–ПИ-III получали высокотемпературной циклодегидратацией в растворе ДМАА или МП с использованием толуола для удаления воды при 160–170°C.

Данный способ синтеза имеет свои преимущества по сравнению с химической имидизацией, поскольку в таком случае модификацию ПИ хромофорами можно проводить и без его промежуточного выделения. Для этого полученные растворы полимеров разбавляли ДМАА или ТГФ до концентрации ~2 мас. %. Затем в раствор ПИ вводили хромофор, ТФФ и ЭАДК и в мягких условиях реакции Мицунобу при 20–25°C этерифицировали фенольные группы. Таким способом были получены ПИ-II и ПИ-III, в которых степень замещения фенольных групп хромофорами составляла 50–60 мол. %, причем результаты имели хорошую воспроизводимость.

Если же для модификации хромофорами использовали ПИ, переосажденные в спирт, то степень замещения фенольных групп хромофорами в них составляла 18–43 мол. % и результат существенно зависел от качества предварительной осушки полимера.

ПИ-I имеют более широкий набор растворимых структур по сравнению с ПИ-II и ПИ-IV, которые при использовании диангидридов Q₂ и Q₄ теряли растворимость в амидных растворителях.

Этерификация карбоксильных групп ПИ-V протекала на большую глубину по сравнению с гидроксилсодержащими ПИ, и степень замещения составляла 40–85 мол. %.

В спектрах ЯМР ^1H хромофорсодержащих полимеров имеются сигналы хромофоров 0.95 м.д. (СН₃), 3.75 м.д. (NCH₂), 4.3 м.д. (ОСН₂). В ароматической области уменьшается сигнал фенольной группы (9.8 м.д.) по сравнению с исходным полимером. Появляются новые сигналы протонов акцепторного кольца хромофора в области 8.3–8.5 м.д. (протоны в орто-положении к группам NO₂ или CN), а также протонов донорного кольца в области 6.6–6.7 м.д. (протоны в орто-положении к аминогруппе), которые использовали для расчета степени замещения групп OH и COOH.

В УФ-спектрах хромофорсодержащих ПИ наблюдалось поглощение в области 380–600 нм, характерное для π – π^* -переходов азохромофоров, или 350–510 нм в случае халконового фрагмента, что также свидетельствовало о введении хромофоров в полимерные цепи. В табл. 1 приведены

Таблица 1. Температура стеклования T_c , полинга $T_{пол}$, температура 5%-ной потери массы полимера $T_{5\%}$, длина волны максимума полосы поглощения $\lambda_{макс}$, коэффициент дипольной ориентации хромофоров $K_{ор}$, коэффициент генерации второй гармоники d_{33} , толщина полимерной пленки d с концентрацией хромофоров c

Полимер	c , мол. %	$\lambda_{макс}$, нм	d , мкм	$T_{5\%}$, °C	T_c , °C	$T_{пол}$, °C	d_{33} , пм/В	$K_{ор}$, %
ПИ-I (Q ₁ -R' ₁)	50	500	0.62	—	192	180	5.1	24
ПИ-I (Q ₁ -R' ₂)	43	512	0.54	296	180	190	30	22
ПИ-I (Q ₁ -R' ₃)	18	500	0.81	315	233	190	17.6	17
ПИ-I (Q ₁ -R' ₇)	58	425	0.81	—	186	130	7.1	26
ПИ-I (Q ₂ -R' ₁)	40	498	0.14	302	192	175	19.1	27
ПИ-I (Q ₂ -R' ₂)	57	508	0.54	—	186	190	10.2	16
ПИ-I (Q ₂ -R' ₂)	57	508	0.11	—	186	190	22.2	29
ПИ-I (Q ₂ -R' ₃)	57	497	0.54	310	193	190	10.1	16
ПИ-I (Q ₂ -R' ₇)	40	440	0.62	321	199	175	2.5	28
ПИ-I (Q ₃ -R' ₁)	29	480	0.81	—	200	170	6.7	15
ПИ-I (Q ₃ -R' ₂)	28	503	1.08	300	170	170	11.3	14
ПИ-I (Q ₄ -R' ₂)	45	512	0.11	—	188	190	27.6	32
ПИ-I (Q ₅ -R' ₁)	23	495	0.45	297	208	190	11.3	33
ПИ-I (Q ₅ -R' ₂)	27	512	0.64	294	199	190	52	28
ПИ-I (Q ₅ -R' ₂)	27	512	0.56	294	199	200	13.3	19
ПИ-I (Q ₅ -R' ₂)	60	512	0.18	297	169	190	24.8	32
ПИ-I (Q ₅ -R' ₂)	60	512	0.28	294	169	170	35.5	19
ПИ-I (Q ₅ -R' ₃)	20	505	0.14	302	221	190	24.1	22
ПИ-II (Q ₁ -R' ₂)	60	508	0.3	310	178	194	22.6	19
ПИ-II (Q ₁ -R' ₃)	55	495	0.28	310	184	192	15.5	19
ПИ-III (Q ₁ -R' ₁)	43	490	0.67	307	220	190	3.1	25
ПИ-III (Q ₃ -R' ₂)	70	505	0.54	304	219	190	10	25
ПИ-III (Q ₅ -R' ₃)	20	500	0.60	322	210	200	11.3	22
ПИ-IV (Q ₁ -R' ₁)	70	493	1.89	302	203	150	10	20
ПИ-IV (Q ₅ -R' ₂)	64	515	0.31	—	200	192	17.6	27
ПИ-IV (Q ₅ -R' ₃)	50	505	0.30	314	211	190	10.1	30
ПИ-V (Q ₁ -R' ₁)	75	—	1.35	—	189	150	15	19
ПИ-V (Q ₁ -R' ₂)	80	—	0.13	323	201	160	16	27
ПИ-V (Q ₃ -R' ₃)	60	495	0.61	258	170	190	16	20
ПИ-V (Q ₅ -R' ₁)	85	488	0.30	—	—	196	21.3	27
ПИ-V (Q ₅ -R' ₂)	64	508	1.08	330	192	190	46.2	27

Таблица 1. Окончание

Полимер	c , мол. %	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	d , мкм	$T_{5\%}$, °C	T_c , °C	$T_{\text{пол}}$, °C	d_{33} , пм/В	$K_{\text{оп}}$, %
ПИ-V ($Q_5-R'_2$)	70	508	0.3	327	185	192	21.3	18
ПИ-V ($Q_5-R'_2$)	45	508	0.53	327	194	198	20.1	13
ПИ-V ($Q_5-R'_3$)	85	495	0.24	345	192	190	23.8	20
ПИ-V ($Q_5-R'_4$)	88	480	0.42	351	194	190	16.3	11
ПИ-V ($Q_5-R'_5$)	70	486	0.55	—	—	194	3.8	22
ПИ-V ($Q_5-R'_6$)	86	460	0.49	298	215	190	3.9	9.4
ПИ-VI (R''_1)	—	460	0.8	263	202	190	18.1	—
ПИ-VI (R''_2)	—	475	0.54	334	191	190	13.8	—
ПИ-VI (R''_3)	—	470	0.81	557	206	190	10.1	11
ПИ-VI (R''_3)	—	470	0.14	357	206	190	62.1	27
ПИ-VI (R''_4)	—	456	0.6	337	193	190	11.3	13
ПИ-VI (R''_5)	—	464	0.5	378	201	190	8.7	17
ПИ-VI (R''_6)	—	473	0.24	—	192	190	15.1	—
ПИ-VI (R''_7)	—	475	0.27	308	202	200	35.1	26
ПИ-VI (R''_8)	—	408	0.52	319	177	180	3.1	19
ПХ-I (R_2)	40	510	0.95	307	—	190	1.5	—
ПХ-II (R_1)	55	490	0.54	303	193	190	11.1	18
ПХ-II (R_2)	46	510	1.03	—	207	188	9.4	16

значения длины волн максимумов соответствующих полос $\lambda_{\text{макс}}$.

ПИ смешанного типа (ПИ-VI) были получены в ТГФ и имели значения $[\eta] = 0.18-0.21$ дл/г. При использовании плохо растворимого диимида диангидрида Q_1 реакция протекала с образованием преимущественно димера.

Исходные ПИ обладают высокой температурой стеклования (250, 255, $>280^\circ\text{C}$ для ПИ-I- Q_5 , ПИ-V- Q_5 , ПИ-V- Q_3 соответственно). Замещение ОН- и СООН-групп ПИ хромофорами приводит к закономерному уменьшению количества водородных связей в полимерах, разрыхлению структуры, нарушению регулярности строения, что вызывает их аморфизацию, в результате чего T_c ПИ понижается на 40–85°C в зависимости от степени замещения реакционных групп хромофорами. При равной степени этерификации функциональных групп ПИ-III, ПИ-IV и ПИ-V имеют T_c на 15–25°C выше по сравнению с ПИ-I и ПИ-II, полученными на основе *бис-орто*-аминофено-

лов, что указывает на более высокую энергию межцепных взаимодействий в них.

Все функционализированные ПИ на основе фторсодержащего диангидрида Q_3 были хорошо растворимы в циклогексаноне, в то время как другие полимеры (за исключением ПИ-I, ПИ-II и ПИ-III на основе Q_1) образовывали из смеси циклогексанона с 5–10 об. % ДМАА или МП эластичные, оптически прозрачные полимерные покрытия на стеклах с хорошей адгезионной прочностью. При использовании менее растворимых халконсодержащих ПИ необходимо было добавлять в циклогексанон 30 об. % МП.

Для получения хромофорсодержащих полимеров в качестве матрицы применяли также и ПХ, которые по теплостойкости ($T_c = \sim 313^\circ\text{C}$) и термостойкости ($T_{5\%} = \sim 420^\circ\text{C}$) не уступают ПИ. Реакцию в цепях ПХ проводили в ДМАА, в результате которой было введено 40–50 мол. % азохромофоров в боковые цепи полимеров.

*Структура и оптические характеристики
азохромофоров*

Как видно из предыдущего раздела, мономеры для синтеза растворимых ПИ были выбраны таким образом, чтобы образующиеся полимерные цепи не только содержали функциональные группы для введения хромофоров в боковые цепи ПИ, но и имели гибкость, достаточную для обеспечения высокой растворимости в ТГФ и циклогексаноне, что связано с необходимостью получения из этих ПИ качественных пленочных покрытий. При этом жесткость полимерной цепи изменяли путем введения различных мостиковых групп в основную цепь ПИ. В качестве хромофорных групп были использованы как промышленные азокрасители ($R'_1\text{OH}$, $R'_2\text{OH}$ и $(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{R}'_1$), так и впервые синтезированные производные халкона и азофталонитрила, УФ-спектры красителей представлены на рис. 1. Азохромофоры со строением, характерным для нелинейных оптических структур, различаются акцепторными группами (NO_2 или две варьируемые по положению в бензольном кольце группы CN), и их длинноволновые полосы поглощения соответствует $\pi-\pi^*$ -переходу данного класса соединений.

Хромофоры, обладающие большим дипольным моментом, имеют тенденцию к centrosymmetric aggregation, возникающей в результате межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий, что затрудняет процесс их полярного упорядочения в процессе полинга.

В литературе описаны довольно сложные и дорогостоящие синтезы красителей, в которых для уменьшения centrosymmetric aggregation хромофоров были введены объемные заместители как в донорную, так и в акцепторную части молекулы красителя [33–37]. При этом использование одних и тех же хромофоров в различных полимерах приводило к довольно сильно различающимся показателям нелинейного отклика [38, 39].

Кроме того, результирующий эффект таких объемных групп в хромофоре на нелинейные оптические свойства полимеров трудно предсказать заранее, поскольку стерически нагруженные хромофоры обладают меньшей подвижностью, что может затруднить их ориентацию в электрическом поле [33].

Учитывая эти факторы, в акцепторное кольцо красителя были введены атом Cl ($R'_2\text{OH}$ и $(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-R'_2$), объемный бензтриазольный фрагмент ($R'_6\text{OH}$) или феноксигруппы ($(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-R'_6$) и $(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-R'_7$), которые могли бы препятствовать пространственному сближению и centrosymmetric aggregation боковых хромофорных групп в полимере.

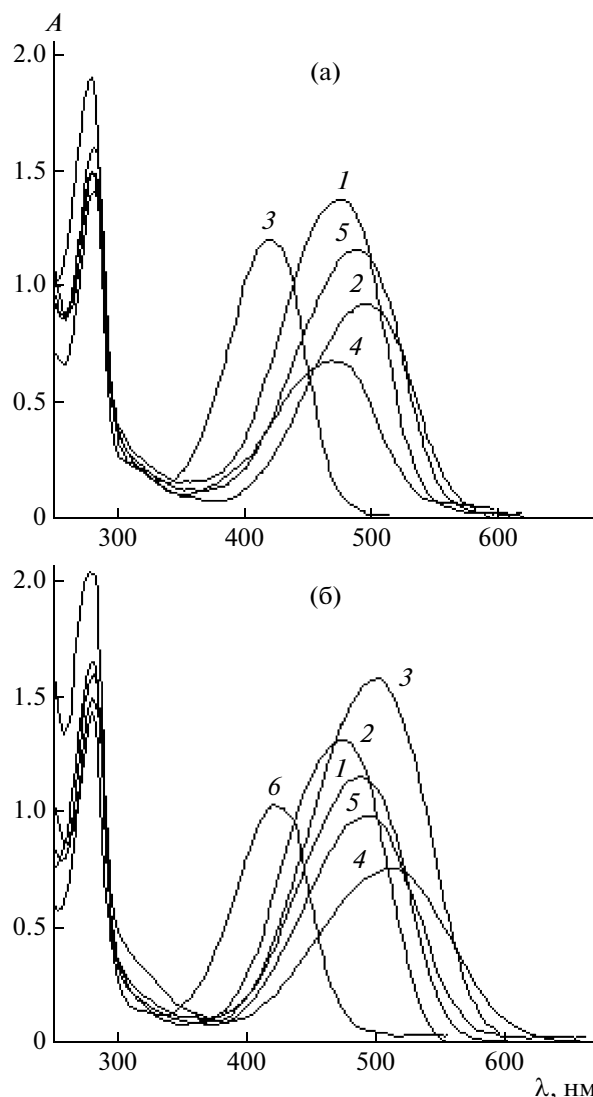


Рис. 1. Спектры поглощения хромофоров в ТГФ. а: 1 – $R'_4\text{OH}$, 2 – $R'_3\text{OH}$, 3 – $R'_7\text{OH}$, 4 – $R'_6\text{OH}$, 5 – $R'_5\text{OH}$; б: 1 – $(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\text{N}-R''_1$, 2 – $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{N}-R''_4$, 3 – $(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{N}-R''_7$, 4 – $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{N}-R''_2$, 5 – $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{N}-R''_3$, 6 – $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{N}-R''_8$.

Введение объемного бензтриазольного заместителя в акцепторный фталонитрильный фрагмент хромофорной группы R'_3 вызывает коротковолновый сдвиг на 28 нм максимума полосы поглощения (рис. 1а, кривая 4), указывающий на получение хромофора ($R'_6\text{OH}$) с более слабыми акцепторными свойствами по сравнению с ($R'_3\text{OH}$). В случае феноксизамещения ($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-R'_7$) происходит небольшой (на 6 нм) батохромный сдвиг того же максимума (рис. 1б, кривая 3). В качестве хромофоров использовали также про-

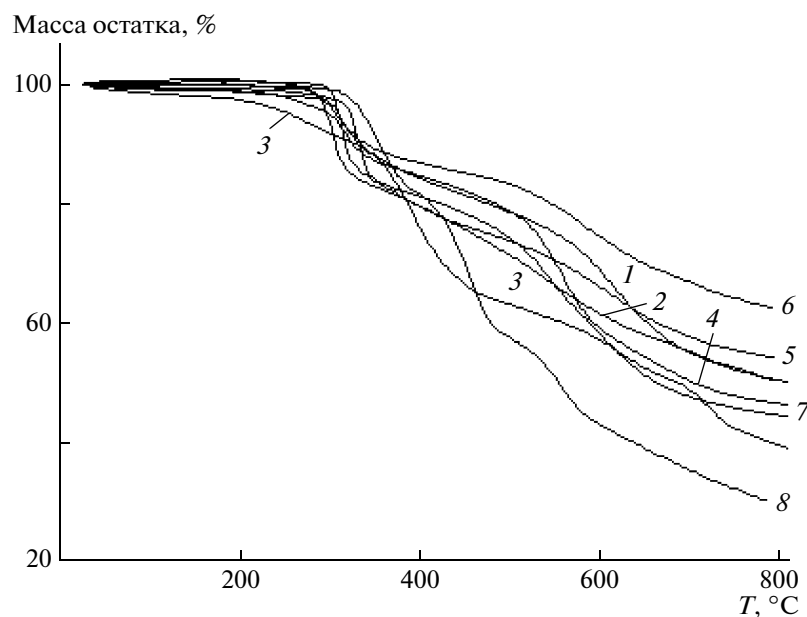


Рис. 2. Кривые ТГА: 1 – ПИ-IV ($Q_1-R_3^1$), 2 – ПИ-I ($Q_5-R_2^1$), 3 – ПИ-V ($Q_1-R_7^1$), 4 – ПИ-I ($Q_3-R_2^1$), 5 – ПИ-II ($Q_1-R_3^1$), 6 – ПХ-I (R_2^1), 7 – ПИ-V ($Q_5-R_3^1$), 8 – ПИ-VI ($Q_3-R_4^1$).

изводные α, β -ненасыщенного кетона (халкона) ($R_7^1\text{OH}$ и $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-R_8^1$), имеющие несимметричное строение и содержащие донорные и акцепторные группы. Низкомолекулярный аналог этих хромофоров 4-амино-4'-бромхалкон в кристаллическом состоянии обладает сильной квадратичной оптической нелинейностью, а в поляризованных пленках поли(арилэфирхалконов) и полиамидоимида с халконовым хромофором ($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-R_8^1$) ранее наблюдали генерацию второй гармоники [40–42].

Термические и нелинейно-оптические свойства полиимидов и их структура

Температура термического разложения хромофорсодержащих ПИ ($T_5 = 290\text{--}350^\circ\text{C}$), обусловленного началом распада хромофорных групп (рис. 2), на $\sim 100^\circ\text{C}$ превышала их T_c ($170\text{--}218^\circ\text{C}$), что дало возможность проводить полинг образцов при температурах не выше 210°C . ПХ-I имели T_c выше 250°C , что не позволило оптимизировать условия полинга. В результате поляризованные пленки этих полимеров давали менее интенсивные сигналы генерации второй гармоники по сравнению с полиимидами (табл. 1).

Степень ориентационной упорядоченности хромофорных групп синтезированных полимеров, рассчитанная по формуле (1), составляла 13–30%.

Незначительные изменения сигнала второй гармоники при двумерном сканировании поверх-

ности образцов сфокусированным лазерным пучком свидетельствовали о хорошей однородности исследуемых пленок. Отсутствие излучения гармоники, поляризованного перпендикулярно плоскости падения, и характер угловых зависимостей показали, что в плоскости пленок нет полярных направлений, но перпендикулярно этой плоскости существует полярная ось бесконечного порядка. Это указывает на симметрию ∞mm , при которой отличны от нуля только три независимых коэффициента d_{31} , d_{15} и d_{33} ; (1, 2, 3) \rightleftharpoons (x, y, z), оси x и y лежат в плоскости пленки. Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных зависимостей интенсивности генерации второй гармоники от угла падения лазерного излучения на образец достигалось при $d_{31} \approx d_{15} \approx d_{33}/3$, что характерно для указанной выше симметрии и слабой частотной дисперсии. Измеренные коэффициенты генерации второй гармоники d_{33} целого ряда поляризованных пленок ПИ достигали достаточно высоких значений в несколько десятков пикометров на вольт (табл. 1). Значения d_{33} зависели не только от температуры и напряжения на игле в процессе полинга, но и весьма значительно от толщины образцов.

Температуру полинга варьировали с учетом того, что в области T_c в результате возрастания молекулярной подвижности макроцепей ПИ достигается увеличение степени нецентросимметричной ориентации хромофорных групп электрическим полем, но в то же время в условиях высоких температур происходит рост удельной

проводимости полимеров, ухудшаются их диэлектрические свойства, что в свою очередь отрицательно влияет на ориентационный эффект. Полимер ПИ-II на основе Q_1 и R'_2 имеет хорошую температурно-временную стабильность нелинейного отклика: коэффициент d_{33} изменялся лишь на 7% при прогревании полимерной пленки при 125°C в течение 110 ч, а затем длительное время оставался неизменным. Жесткоцепной характер полимерных цепей ПИ и их относительно низкая подвижность обуславливают высокую релаксационную устойчивость наведенного ориентационного порядка хромофорных групп.

Халконсодержащие полиимиды ПИ-I и ПИ-V имеют самые низкие среди изученных полимеров коэффициенты $d_{33} = 2.5-7.1$ пм/В. С уменьшением температуры полинга от 175 до 130°C значения d_{33} несколько возрастают. Вероятно, вблизи температуры стеклования этих полиимидов ($T_c = 186^\circ\text{C}$) и при длительном прогревании частично протекает побочная реакция раскрытия двойных связей, на что косвенно указывает кажущийся высокий коэффициент ориентации (~30%), рассчитанный по формуле (1) (при раскрытии двойных связей, как и при ориентации хромофоров, уменьшается интенсивность их длинноволновой полосы поглощения). Данные термогравиметрического анализа также подтверждают это заключение (рис. 2, кривая 3). Введение халконо-вых групп через алкиламиногруппу в боковые цепи полиимидов привело к заметному понижению их термостойкости по сравнению с ароматическими полиимидами и полиамидоимидами, содержащими эти группы в основных или боковых цепях [42].

Из сопоставления значений d_{33} для ПИ-I, ПИ-III, ПИ-IV можно сделать вывод, что лишенные осевой симметрии хромофорные группы R'_2 и R'_3 имеют преимущество перед более симметричной группой R'_1 . Полуэмпирические расчеты методом РМ-3 [43] показывают, что хромофоры $R'_1\text{OH}$ и $R'_3\text{OH}$ обладают близкими значениями молекулярной гиперполяризуемости (22.4×10^{-30} esu и 20.6×10^{-30} esu соответственно). Возможно, усиление нелинейного отклика хромофорсодержащих полиимидов при замене хромофорных групп R'_1 на R'_3 вызвано тем, что нитрильная группа в *мета*-положении к азо-мостику создает стерические затруднения для centrosymmetricной агрегации хромофоров. Введение объемного акцепторного бензтриазольного фрагмента в акцепторное кольцо хромофорной группы R'_6 привело к резкому понижению степени ориентационной упорядоченности хромофоров при полинге и, как следствие, к падению величины d_{33} , при одновременном улучшении растворимости хромофорсо-

держащих ПИ и однородности пленочного покрытия.

Полученные результаты согласуются с известными из литературы данными о том, что с увеличением концентрации ковалентно присоединенных хромофорных групп в полимерах не всегда удается достигнуть повышения сигналов генерации второй гармоники из-за усиления диполь-дипольных взаимодействий хромофоров, приводящих к их centrosymmetricной агрегации [2, 43]. Так, смешанные ПИ (ПИ-VI) имеют наибольшую степень загрузки хромофорами, но при этом их значения d_{33} не превышают 10–18 пм/В (за исключением тонких пленок полимера ПИ-VI- R'_3 , для которого $d_{33} = 62$ пм/В). Смещение полос поглощения хромофорных групп на ~30 нм в коротковолновую область по сравнению с другими хромофорсодержащими ПИ свидетельствует о наличии сильных взаимодействий в полимерах.

ПИ-VI с хромофорными группами R'_7 , содержащими объемный 4-*трет*-бутил-феноксизаместитель, имеют существенно более высокие значения d_{33} , чем ПИ той же серии с хромофорными группами R'_3 (при тех же условиях приготовления образцов). Следовательно, положительный изолирующий эффект боковой группы, препятствующей агрегации хромофоров, подтверждает влияние стерика хромофоров на нелинейные оптические свойства хромофорсодержащих ПИ.

Необходимо отметить высокие значения d_{33} для ПИ-I (на основе Q_1, Q_2, Q_4, Q_5), ПИ-II, ПИ-IV и ПИ-V с редко используемым для этих целей промышленным красителем DR-13 (хромофорные группы R'_2). Эти полимеры имели в 2–3 раза более высокие значения d_{33} , чем аналогичные ПИ, содержащие хорошо исследованный промышленный краситель DR-1 (хромофорные группы R'_1). При наличии атома Cl в акцепторном кольце хромофоров $R'_2\text{OH}$ и $(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-R'_2\text{OH}$ наблюдается длинноволновое смещение полосы $\pi-\pi^*$ -перехода хромофора (а также и хромофорных групп ПИ) на 22 нм по сравнению с хромофорами $R'_1\text{OH}$ и $(\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-R'_1$ вследствие увеличения степени смещения электронной плотности от электронодонорного к электроноакцепторному концу хромофора. Наряду с изменением электронных свойств введение Cl приводит к нарушению осевой симметрии красителя. Поэтому наблюдаемое повышение нелинейного отклика хромофорсодержащих ПИ может быть также связано и с понижением centrosymmetricной агрегации хромофорных групп и, как следствие, более эффективной их ориентацией в процессе полинга.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что удлинение повторяющегося мономерного звена макромолекулы также может способствовать уменьшению агрегации хромофорных групп за счет их пространственного удаления друг от друга. Так, использование недорогого четырехъядерного диангирида Q_5 в синтезе хромофорсодержащих ПИ привело к понижению массовой доли хромофора в нем по сравнению с другими хромофорсодержащими ПИ, но при этом в большинстве случаев наблюдалось повышение нелинейного отклика полимеров.

Влияние изомерии положения групп CN в хромофорных звеньях $R'_3-R'_5$ на нелинейные оптические свойства хромофорсодержащих ПИ было исследовано в ряду ПИ-V. При замене R'_3 на R'_5 величина d_{33} резко падает от 23.8 до 3.8 пм/В, что, очевидно, связано с уменьшением длины сопряжения в хромофорной группе R'_5 по сравнению с R'_3 . Относительно большое значение $d_{33} = 16$ пм/В наблюдалось при использовании изофталонитрильной хромофорной группы (R'_4), несмотря на то, что нитрильные группы при этом выведены из сопряжения с азогруппой. Вероятно, в данном случае расположение нитрильных групп способствует уменьшению агрегации хромофорных фрагментов.

Отметим, что ПИ-V на основе диангирида Q_1 часто образуют недостаточно качественные пленочные покрытия. Поэтому для улучшения качества пленок был синтезирован сополиимид, в котором 20 мол. % 3,5-диаминобензойной кислоты заменили на 4,4'-диаминотрифениламин. В качестве хромофора использовали DR-13 (R'_2OH). При этом d_{33} у сополиимида возросло на 40% по сравнению с исходным ПИ-V- $Q_1-R'_2$ (от 16 до 23 пм/В).

В целом близкий уровень оптической нелинейности ПИ-I, ПИ-II и ПИ-V, несмотря на более высокую степень замещения у последнего, указывает на относительное преимущество гибких простых эфирных связей в качестве спейсеров, отделяющих хромофор от основной цепи в ПИ-I и ПИ-II перед более жесткими сложноэфирными группами, которые играют роль таких спейсеров в ПИ-V. Тем не менее преимущество ПИ-V заключается в большей доступности исходных мономеров, особенно при использовании диангирида Q_5 .

Что касается ПИ-III, то наличие в них трифенилметановой группы способствовало улучшению их растворимости по сравнению с ПИ-IV и ПИ-V, но в то же время не наблюдалось снижения жесткости полимерных цепей и роста сигналов генерации второй гармоники.

Светочувствительные свойства синтезированных полимеров

Полученные значения интегральной светочувствительности $S'_{0,1}$ и параметров процесса фотогенерации свободных носителей заряда (радиуса термализации r_T , квантового выхода образования связанных пар носителей заряда η_0 и квантового выхода свободных носителей заряда η) представлены в табл. 2. Светочувствительность не содержащих хромофорных групп исходных ПИ и ПХ обусловлена их способностью образовывать межцепные комплексы с переносом заряда [25]. Величины $S'_{0,1}$ и η , а также спектральная светочувствительность $S_{0,1}$ исходных полимеров (рис. 3а, 3б, 3в) проявляют характерную для ПИ зависимость от донорно-акцепторных свойств мономерного звена полимера. При неизменном акцепторном бисфталымидном звене (Q_1) величины $S'_{0,1}$, $S_{0,1}$ и η изменяются по мере возрастания донорных свойств диаминных фрагментов мономерного звена ПИ в ряду ПИ-V < ПИ-I < ПИ-II (ПИ-V- Q_1 : $S'_{0,1} = 0.10 \times 10^{-3}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.01$) В ряду ПИ-I высокие значения $S'_{0,1}$ наблюдаются у образца 2, содержащего мономерное звено с более выраженными акцепторными свойствами.

Введение красителей в элементарное звено полимеров приводит к увеличению значений $S'_{0,1}$ и изменению вида спектров светочувствительности. Спектры $S_{0,1}$ повторяют спектры поглощения полимеров в области 400–600 нм, при этом значения $S_{0,1}$ для хромофорсодержащих ПИ в области максимума полосы поглощения увеличиваются по сравнению с исходными ПИ более, чем на порядок ($S_{0,1} = 3-4 \times 10^5$ см 2 /Дж). Относительно высокий уровень светочувствительности полиимидов на основе диангирида Q_5 со слабо выраженными акцепторными свойствами указывает на влияние структурного фактора ПИ на $S_{0,1}$. Введение в ПИ халконовых хромофорных групп (R'_7) приводит к наименьшей спектральной светочувствительности $S_{0,1}$ (рис. 3а, кривая 11; рис. 3б, кривая 5).

ПИ-VI характеризуются меньшими значениями $S_{0,1}$ (рис. 3б). Заметное понижение величин $S_{0,1}$ и η наблюдалось при введении в ПИ-VI хромофора $(HOCH_2CH_2)_2N-R'_7$, содержащего 4-*трет*-бутил-феноксигруппу (рис. 3б, кривая 6). Очевидно, большой объем хромофора приводит к затруднению транспорта фотогенерированных носителей заряда в полимере.

Необходимо отметить, что наблюдается корреляция величин $S_{0,1}$ с нелинейными оптическими свойствами хромофорсодержащих ПИ, а именно, более эффективную фотогенерацию носителей

Таблица 2. Интегральная светочувствительность $S'_{0.1}$, и параметры фотогенерации носителей зарядов полиимидов и полихиназолонов

Образец, №	Полимер	$S'_{0.1} \times 10^3, (\text{лк с})^{-1}$	η	$r_T, \text{нм}$	η_0
1	ПИ-I (Q ₁)	0.21	0.03	2.0	0.06
2	ПИ-I (Q ₃)	0.76	0.07	2.0	0.15
3	ПИ-I (Q ₅)	0.46	0.05	2.2	0.11
4	ПИ-II (Q ₁)	0.40	0.06	2.1	0.11
5	ПИ-II (Q ₅)	0.60	0.06	2.2	0.12
6	ПИ-IV (Q ₅)	0.48	0.06	2.0	0.12
7	ПИ-V (Q ₅)	0.75	0.07	2.0	0.14
8	ПИ-I (Q ₁ -R' ₂)	32	0.15	2.5	0.26
9	ПИ-I (Q ₁ -R' ₃)	15	0.11	2.8	0.16
10	ПИ-I (Q ₂ -R' ₂)	15	0.10	2.5	0.18
11	ПИ-I (Q ₂ -R' ₃)	12	0.08	2.6	0.14
12	ПИ-I (Q ₃ -R' ₁)	5.7	0.05	2.5	0.09
13	ПИ-I (Q ₃ -R' ₂)	21	0.12	2.5	0.21
14	ПИ-I (Q ₅ -R' ₁)	4.5	0.05	2.5	0.09
15	ПИ-I (Q ₅ -R' ₂)	32	0.16	2.7	0.28
16	ПИ-II (Q ₁ -R' ₂)	20	0.12	2.6	0.22
17	ПИ-II (Q ₁ -R' ₃)	15	0.11	2.8	0.19
18	ПИ-II (Q ₅ -R' ₂)	41	0.05	2.7	0.09
19	ПИ-III (Q ₁ -R' ₁)	11	0.09	2.5	0.17
20	ПИ-III (Q ₅ -R')	10	0.08	2.7	0.13
21	ПИ-IV (Q ₃ -R' ₂)	8.2	0.09	2.6	0.14
22	ПИ-IV (Q ₅ -R' ₃)	7.0	0.07	2.7	0.14
23	ПИ-V (Q ₅ -R' ₃)	7.0	0.08	2.8	0.14
24	ПИ-V (Q ₃ -R' ₆)	8.5	0.08	2.7	0.14
25	ПИ-V (Q ₃ -R' ₁)	6.4	0.06	2.5	0.095
26	ПИ-V (Q ₃ -R' ₂)	7.2	0.07	2.5	0.11
27	ПИ-V (Q ₅ -R' ₂)	8.6	0.08	2.8	0.14
28	ПИ-V (Q ₅ -R' ₁)	18	0.12	2.5	0.19
29	ПИ-VI (Q ₃ -R'' ₄)	2.0	0.04	2.5	0.06
30	ПИ-VI (Q ₃ -R'' ₂)	12	0.11	2.6	0.20
31	ПИ-VI (Q ₃ -R'' ₅)	8.0	0.06	2.5	0.11
32	ПХ-I (R' ₂)	7.5	0.07	2.8	0.12
33	ПХ-II (R' ₂)	1.5	0.02	2.8	0.4
34	ПХ-I	10	0.10	2.0	0.2

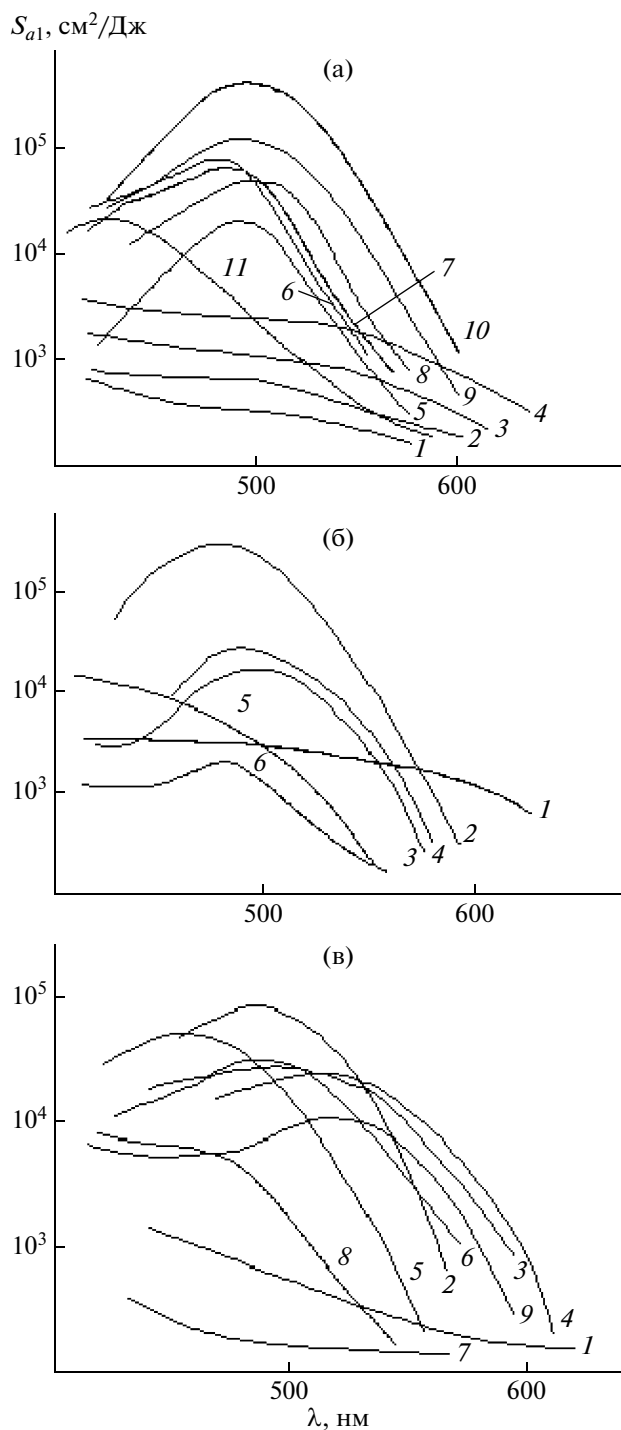


Рис. 3. Спектральная светочувствительность полиимидов. а: ПИ-I, 1 – (Q_1), 2 – (Q_2), 3 – (Q_5), 4 – (Q_3), 5 – ($Q_2-R'_2$), 6 – ($Q_5-R'_1$), 7 – ($Q_5-R'_3$), 8 – ($Q_1-R'_2$), 9 – ($Q_3-R'_2$), 10 – ($Q_5-R'_2$), 11 – ($Q_1-R'_7$); б: 1 – ПИ-II (Q_5), 2 – ПИ-II ($Q_5-R'_2$), 3 – ПИ-VI ($Q_3-R''_2$), 4 – ПИ-VI ($Q_3-R''_5$), 5 – ПИ-VI ($Q_3-R''_8$), 6 – ПИ-VI ($Q_3-R''_7$); в: ПИ-V, 1 – (Q_5), 2 – ($Q_5-R'_1$), 3 – ($Q_5-R'_2$), 4 – ($Q_5-R'_3$), 5 – ($Q_1-R'_5$), 6 – ($Q_3-R'_1$), 7 – (Q_1), 8 – сополиимид(Q_1), 9 – сополиимид($Q_1-R'_2$).

заряда проявляют полиимиды с хромофорными группами R'_2 .

Можно предположить, что введение в полимеры π -сопряженных хромофоров не только увеличивает эффективность фотогенерации вследствие внутримолекулярного разделения зарядов в хромофорах при их возбуждении в области π - π^* -перехода, но и способствует увеличению дрейфовой подвижности фотогенерированных дырок благодаря наличию в хромофорах электронодонорных третичных аминогрупп, что ведет к возрастанию фотопроводимости полимеров. О влиянии электронодонорных групп исходных не содержащих хромофоров полимеров на их светочувствительность свидетельствует также тот факт, что при замене 20 мол. % диаминобензойной кислоты в ПИ-V- Q_1 на 4,4'-диаминотрифениламин, т.е. при переходе от ПИ-V- Q_1 к сополиимиду, светочувствительность $S_{0.1}$ увеличилась в 1.5 раза. При введении хромофорных групп R'_2 в сополиимид величина $S_{0.1}$ возрастала на порядок, а максимум спектральной светочувствительности смещался в длинноволновую область (рис. 3в, кривые 8 и 9).

Из сравнения образцов ПИ-I (1–3 и 8–14), ПИ-II (4–5 и 16–18), ПИ-IV (6 и 21, 22) и ПИ-V (7 и 23–28) видно, что в результате присоединения хромофорных групп к указанным полимерам наблюдается увеличение значений радиусов термализации r_T от 2.0 до 2.5–2.8 нм и квантовых выходов η и η_0 , что характерно для сенсibilизированного фотолиза. Эти результаты могут быть связаны с образованием эксиплекса фотовозбужденного хромофора с электронодонорным диаминным фрагментом мономерного звена ПИ, что приводит к увеличению области термализации энергии фотовозбуждения. Полученные данные свидетельствуют о том, что хромофорные группы участвуют в формировании межцепных комплексов переноса заряда.

Таким образом, целый ряд полученных в настоящей работе полимерных материалов являются перспективными для использования в оптических удвоителях частоты, электрооптических модуляторах и переключателях, а также в качестве регистрирующих сред для устройств записи и хранения информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers/ Ed. by H.S. Halwa, S. Miyama. Boca Raton: CRS Press, 1997.
2. Dalton L.R. // Adv. Polym. Sci. 2002. V. 158. P. 1.
3. Hiroaki K., Masaki K., Takao T., Mitsunori H. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2002. V. 45. № 4. P. 865.
4. Kim S.K., Hyng Y.C., Se B.J., Gari K., Yuan W., Boronic B., Fetterman H.R. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87: 061112. P. 1.

5. Dalton L.R. // Organic Electro-Optic Materials. Boca Raton: CRS Press, 2007.
6. Baek W.S., Lee H. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. № 3. P. 1194.
7. Evans C.C., Baters E.C., Ward M.D. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 1. P. 236.
8. Tian Y.Q., Chen C.Y., Haller M.A., Tucker N.M., Ka J.W., Luo J.D., Huang S., Jen A.K.Y. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 1. P. 97.
9. Суновицкий К.Ю., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 6. С. 515.
10. Cho M.J., Choi D.H., Silivan P.A., Akelaitis A.J.P., Dalton L.R. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 11. P. 1013.
11. Yu D., Gharavi A., Yu L. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 47. P. 11680.
12. Kim H.K., Moon I.K., Lee H.-J., Han S.-G., Won J.H. // Polymer. 1998. V. 39. № 8–9. P. 1719.
13. Saadeh N., Yu D., Wang L.M., Yu L.P. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 9. P. 1865.
14. Chen T.-A., Jen A.K.-J., Gai Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 2. P. 535.
15. Yu D., Yu L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6718.
16. Lee H.J., Lee M.-H., Han S.H., Kim H.-J., Anh J.-N., Lee F.-M., Won J.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 2. P. 301.
17. Saadeh H., Gharavi A., Yu D., Yu L. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 18. P. 5403.
18. Van den Broeck K., Verbiest T., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 12. P. 2629.
19. Van den Broeck K., Verbiest T., Degryse J., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C. // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3315.
20. Kim T.-D., Lee K.-S., Lee G.U., Kim O.-K. // Polymer. 2000. V. 41. № 14. P. 5237.
21. Belfield K.D., Najjar O., Sriram S.R. // Polymer. 2000. V. 41. № 13. P. 5011.
22. Lee G.U., Jang H.-N., Lee J.-Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 9. P. 3078.
23. Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Якиманский А.В., Александрова Е.Л., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1524.
24. Ueda M., Nakayama T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6431.
25. Носова Г.И., Ртищев Н.Н., Соловская Н.А., Лукьяшина В.А., Галактионова Е.Ф., Ромашкова К.А., Смирнов Н.Н., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 723.
26. Лысков В.Б., Абрамов И.Г., Доброхотов О.В., Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В. // Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 8. С. 86.
27. Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В., Абрамов И.Г., Лысенко В.Б., Моковкина О.В., Горбань Н.Б. Пат. 2369597. Россия. 2009 // Б.И. 2009. № 28.
28. Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Воронько М.Н., Абрамов И.Г. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 9. С. 1551.
29. Майзлиш В.Е., Балакирев А.Е., Шишкина О.В., Шапошников Г.П. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 2. С. 274.
30. Фириц-Давид Г.Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 240.
31. Ивановский С.А., Абрамов И.Г., Смирнов А.В., Дорогов М.В. Пат. 2167855. Россия // Б.И. 2001. № 15.
32. Abramow I.G., Ivanovskii S.A., Dorogov M.V., Smirnov A.V., Abramova M.B. // Mendeleev Commun. 2000. № 2. P. 78.
33. Li Z., Li Z., Di C., Zhu Z., Li Q., Zeng Q., Zhang K., Liu Y., Ye C., Qin J. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 20. P. 6951.
34. Li Z., Yu G., Li Z., Liu Y., Ye C., Qin J. // Polymer. 2008. V. 49. № 4. P. 901.
35. Ju H.K., Lin J.S., Yoon S.C., Lee C., Choi B.P., Park S.K., Kim D.W. // Macromol. Symp. 2007. V. 249–250. P. 21.
36. Li Q., Yu G., Hung J., Liu H., Li Z., Yr C., Liu Y., Qin J. // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. № 10. P. 798.
37. Kwon O.-P., Rezzonico D., Kwon S.-J., Jazbinsek M., Gunter P. // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. № 7. P. 2219.
38. Zeng Q., Li Z., Li Zh., Ye C., Qin J., Tang B.Z. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 16. P. 5634.
39. Luo J., Haller M., Li H., Tang H.-Z., Jen A.K.-Y., Jaka K., Chou C.-H., Shu C.-F. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 2. P. 248.
40. Агринская Н.В., Кудрявцев В.В., Лукошкин В.А., Носова Г.И., Соловская Н.А., Якиманский А.В. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 11. С. 2884.
41. Tao X.T., Watanabe T., Kono K., Deguchi T., Nakayama M., Miyata S. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 6. P. 1326.
42. Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Лукьяшина В.А., Сидорович А.В., Гофман И.В., Александрова Е.Л., Абалов В.И., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 900.
43. Dalton L.R. // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 7–8. P. 1421.