

0- 813363

На правах рукописи

НАЗМИЕВА ГУЛЬШАТ НАИЛОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННЫХ ОЛИГОМЕРОВ И
РАЗВЕТВЛЕННЫХ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ С
НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В БОКОВОЙ ЦЕПИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Казань-2015

Работа выполнена в Лаборатории функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Марина Юрьевна Балакина

Официальные оппоненты: Бадамшина Эльмира Рашатовна,
доктор химических наук, профессор, заместитель
директора ФГБУН Институт проблем химической
физики РАН, г. Черноголовка;

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



Гойхман Михаил Яковлевич,
доктор химических наук, доцент, ведущий
научный сотрудник ФГБУН Институт
высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-
Петербург;

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, г. Москва.

Защита состоится « 2 » декабря 2015 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 на базе ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте www.kstu.ru.

Автореферат диссертации разослан «29» 09 2015 г.
Отзывы на автореферат просим высылать в 2-х экз. по адресу: 420015, г.Казань, ул. К. Маркса, 68, e-mail: upak@kstu.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Черезова

Елена Николаевна Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние несколько десятилетий сформировался устойчивый интерес к органическим полимерным нелинейно-оптическим (НЛО) материалам с квадратичным откликом на приложенное электрическое поле большой интенсивности. Этот интерес обусловлен возможными применениями подобных материалов в фотонике и оптоэлектронике и их существенными преимуществами по сравнению с неорганическими кристаллическими материалами, предназначенными для тех же целей. Среди преимуществ полимерных материалов можно назвать большие значения нелинейной электрической восприимчивости, быстрый отклик, исключительное химическое разнообразие – возможность вводить в состав материала различные функциональные группы, а также сравнительную простоту получения и обработки. На основе органических полимеров в настоящее время созданы материалы с квадратичными НЛО характеристиками, которые существенно превосходят соответствующие параметры неорганических НЛО материалов (например, для LiNbO_3 $d_{33} = 30$ пм/В).

Квадратичный НЛО отклик полимерных материалов обусловлен введенными в них органическими хромофорами, которые могут быть либо молекулами-гостями в композиционных материалах, либо могут вводиться в боковую или основную цепь полимера. Наиболее популярными являются органические дипольные хромофоры, которые имеют в своем составе концевые электронодонорные и электроноакцепторные группы, соединенные π -электронным мостиком. В частности, азохромофоры, используемые в работе, характеризуются умеренными значениями молекулярных поляризуемостей, однако их выбор обусловлен тем, что они являются термически стабильными и достаточно легко вводятся в олигомер.

В качестве полимерной матрицы, на основе которой создаются органические НЛО материалы, обычно используют полимеры с достаточно высокой температурой стеклования; их выбор определяет температурно-временные режимы полинга (или электретирирования) – необходимой стадии изготовления материала, на которой он становится нецентросимметричным и способным к проявлению квадратичной НЛО активности. Полинг состоит в ориентации хромофорных групп относительно выбранного направления и не должен приводить к их разрушению. Важное требование к квадратичным НЛО материалам заключается в долговременной релаксационной стабильности отклика: достигнутый на стадии полинга ориентационный порядок

хромофоров должен сохраняться длительное время (принятое требование: в течение 1000 часов при температуре 85 °С). В связи с этим в настоящее время существуют два принципиальных подхода к выбору полимерной матрицы: во-первых, используют полимеры с очень высокой температурой стеклования, например, полиимиды с $T_g \sim 250$ °С, что приводит к необходимости использовать очень высокую температуру полинга; во-вторых, для полимеров с умеренной T_g , таких, как эпоксины или (мет)акрилаты, проводят сшивание полимерных цепей в процессе электретирирования с образованием сетчатых структур, что и обеспечивает релаксационную стабильность НЛО характеристик.

Одна из ключевых задач, возникающих при создании полимерных НЛО материалов, состоит в эффективном преобразовании квадратичной молекулярной поляризуемости хромофоров в макроскопическую восприимчивость полимерного материала. Наличие сильного межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия хромофорных групп при их большой концентрации в полимерной матрице затрудняет упорядочение в приложенном электрическом поле, приводит к нежелательной агрегации и, в результате, понижает НЛО активность материала. Для преодоления этой проблемы предлагается использовать подход, основанный на соблюдении принципа *пространственной изоляции* хромофорных групп в материале, который реализуется при создании дендритных и разветвленных полимеров.

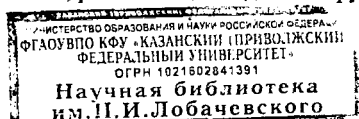
Таким образом, исследование эффективности разных подходов к созданию полимерных материалов с квадратичной нелинейностью, включающих выбор как методики синтеза полимерной матрицы различной топологии (линейной, разветвленной или сшитой), так и структуры НЛО-активных единиц, ковалентно присоединенных к боковой цепи полимера, определяет актуальность настоящей работы.

Цель и задачи исследования.

Цель работы состояла в разработке оптимальных методов синтеза новых полимерных материалов, проявляющих квадратичную НЛО активность, на основе разветвленных метакриловых сополимеров и линейных эпоксиаминных полимеров с хромофор-содержащими фрагментами различного строения в боковой цепи.

Для достижения названной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать хромофор-содержащие соединения дендритного типа с ароматическим центром ветвления, различающиеся длиной групп, привязывающих



хромофор к центру ветвления.

2. Подобрать методику синтеза и получить линейные олигомеры на основе диглицидилового эфира бисфенола А и *п*-аминобензойной кислоты с реакционноспособными группами, позволяющими вводить в боковые цепи хромофор-содержащие фрагменты и получить НЛО материал с оптимальными характеристиками.
3. Синтезировать метакриловые сополимеры разветвленного строения с различным содержанием азохромофорных групп.
4. Получить сетчатые материалы на основе синтезированных полимеров для обеспечения релаксационной стабильности квадратичного НЛО отклика.
5. Установить зависимость значений НЛО коэффициентов от строения синтезированных полимеров.

Научная новизна.

Впервые синтезированы разветвленные метакриловые сополимеры с различным содержанием азохромофоров, проявляющие квадратичный НЛО отклик; показано, что при оптимальном содержании азохромофоров (10 мол. %) в таких сополимерах получены достаточно высокие (до 80 пм/В) значения НЛО коэффициентов.

Впервые синтезированы хромофор-содержащие НЛО-активные соединения дендритного типа: 3,5-бис[2-(*N*-этил-4-(4'-нитрофенилазо)анилино)этоксид]бензиловый спирт и 3,5-бис[6-(*N*-метил-4-(4'-нитрофенилазо)анилино)гексаоксид]бензиловый спирт.

Впервые синтезированы эпоксиаминные полимеры, содержащие в боковых цепях НЛО фрагменты дендритного строения, и исследовано влияние их структуры, в частности, длины групп, привязывающих хромофоры к центру ветвления, на НЛО характеристики материала.

Практическая значимость.

Разработана эффективная методика синтеза линейных эпоксиаминных олигомеров на основе диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) и *п*-аминобензойной кислоты, содержащих в боковой цепи различные НЛО-активные фрагменты с хромофорными группами.

Разработана методика получения разветвленных хромофор-содержащих метакриловых сополимеров.

Оработана методика получения тонких плёнок (до 1 мкм) из эпоксиаминных

НЛО материалов и метакриловых сополимеров разветвлённого строения, перспективных для использования в электрооптических устройствах.

Разработаны температурно-временные режимы электретирирования полимерных плёнок в поле коронного разряда.

На защиту выносятся:

- * синтез новых хромофор-содержащих НЛО-активных соединений дендритного типа: 3,5-бис[2-(*N*-этил-4-(4'-нитрофенилазо)анилино)этокси] бензилового спирта и 3,5-бис[6-(*N*-метил-4-(4'-нитрофенилазо)анилино)гексаокси] бензилового спирта;
- * синтез новых эпоксиаминных олигомеров на основе диглицидилового эфира бисфенола А и *n*-аминобензойной кислоты с НЛО-активными фрагментами в боковой цепи;
- * синтез новых разветвленных метакриловых сополимеров, проявляющих квадратичный НЛО отклик, и определение оптимального содержания хромофорных групп в них;
- * использование одностадийной функционализации линейных олигомеров на основе ДГЭБА и *n*-аминобензойной кислоты для получения полимеров с хорошим выходом и высокой степенью функционализации, характеризующихся достаточно высокими НЛО коэффициентами;
- * проведение эффективного полинга хромофоров в полимерных плёнках, отлитых из метакриловых сополимеров разветвлённого строения и линейных эпоксиаминных полимеров, при температуре не ниже температуры стеклования;
- * влияние строения НЛО-активных фрагментов и концентрации хромофорных групп на значения НЛО коэффициентов синтезированных полимеров.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов проведённых исследований подтверждается использованием большого набора физических методов: ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, ГПХ, ДСК, ТГА, АСМ, диэлектрической спектроскопии, а также теоретических методов и подходов.

Апробация работы. Материалы диссертации представлялись в качестве устных, стендовых сообщений и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: XIX-XXI Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Россия, Яльчик, 2012-2014); VIII Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Россия, Санкт-Петербург, 2012); X Санкт-Петербургской

конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Россия, Санкт-Петербург, 2014); Всероссийской научной конференции «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений» (Россия, Уфа, 2012); XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Россия, Ярославль, 2013); Шестой Всероссийской Каргинской конференции «ПОЛИМЕРЫ-2014» (Россия, Москва, 2014); 11-ой Международной школе молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (Россия, Яльчик, 2014); Всероссийской школе-конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Материалы и технологии XXI века» (Россия, Казань, 2014); V Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров (Россия, Волгоград, 2015); а также на итоговых конференциях Казанского научного центра РАН (Казань, 2013-2015 г.г.).

Публикации. Основные результаты работы изложены в 3-х статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Министерстве образования и науки РФ, и 2-х статьях в сборниках материалов конференций. По материалам диссертации также опубликованы тезисы 12 докладов на всероссийских конференциях и конференциях с международным участием.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации принимала участие в разработке плана исследований, подготовке публикаций по теме диссертационной работы, а также в обсуждении положений, выносимых на защиту, и выводов работы. Соискателем проведен анализ литературы, выполнена синтетическая часть работы, осуществлены анализ и обработка данных физико-химических методов исследования, обобщены результаты проделанной экспериментальной работы.

Автор выражает безмерную благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю, д.х.н. Балакиной Марине Юрьевне, за выбор интересной темы исследования, поддержку и неоценимую помощь на всех этапах выполнения работы, за ценные консультации и наставления, которые позволили получить значимые научные результаты. Автор выражает глубокую признательность и благодарность к.х.н. Вахоиной Татьяне Анатольевне за ежедневную поддержку, ценные советы, помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов. Также автор признательна сотрудникам лаборатории функциональных материалов ИОФХ им. А. Е. Арбузова и соавторам публикаций.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 11-03-00959-а, 15-03-04423) и грантом Академии наук Республики Татарстан (№ 03-142т/г2014).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 135 страницах и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение собственных результатов, выводы и список использованной литературы (152 наименования), а также Приложение. Текст диссертации проиллюстрирован 83 рисунками, 12 таблицами, 11 схемами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава работы содержит описание основных понятий нелинейной оптики и представляет собой обзор литературы, посвященной изучению полимерных НЛО материалов. Рассмотрены основные классы полимерных НЛО материалов, описаны их характеристики, а также методики синтеза. Обсуждаются преимущества и недостатки полимеров, используемых при создании НЛО материалов, а также различные способы введения хромофоров в полимеры. Проанализированы основные подходы, позволяющие улучшить характеристики НЛО-активных полимеров и увеличить релаксационную стабильность ориентированных хромофоров в изучаемых полимерах.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть и посвящена описанию объектов исследования, методик их синтеза и способов изучения.

Третья глава содержит описание и обсуждение результатов, полученных в ходе выполнения данной работы. В первом разделе описан синтез хромофоров и хромофор-содержащих соединений дендритного типа, применяемых для создания полимеров с НЛО-активными фрагментами в боковой цепи. Во втором разделе обсуждаются синтез и свойства полимерных материалов на основе эпоксиаминных олигомеров с хромофор-содержащими НЛО-активными фрагментами различного строения в боковой цепи. В третьем разделе обсуждаются синтез и свойства разветвленных метакриловых сополимеров.

В Приложении приведены некоторые дополнительные спектры и рисунки, не вошедшие в основной текст диссертации.

Синтез хромофоров и НЛО-активных соединений дендритного типа

Квадратичные НЛО свойства полимерных материалов обусловлены хромофорами - полярными сопряженными молекулами с большим дипольным моментом и большой электронной первой гиперполяризуемостью.

В качестве НЛО-активных соединений, отвечающих за проявление квадратичного НЛО эффекта на молекулярном уровне, были использованы хромофор дисперсный красный, *N*-этил-*N*-(2-гидроксиэтил)-4-(4'-нитрофенилазо)анилин, ДК1, синтезированные нами хромофор *N*-метил,*N*-(6-гидроксигексил)-4-(4'-нитрофенилазо)анилин, ДК1_6, а также хромофор-содержащие соединения дендритного строения: 3,5-бис[2-(*N*-этил-4-(4'-нитрофенилазо)анилино)этокси]бензиловый спирт, ДФ1, и 3,5-бис[6-(*N*-метил-4-(4'-нитрофенилазо)анилино)-гексаокси] бензиловый спирт, ДФ2 (См. Рисунок 1).

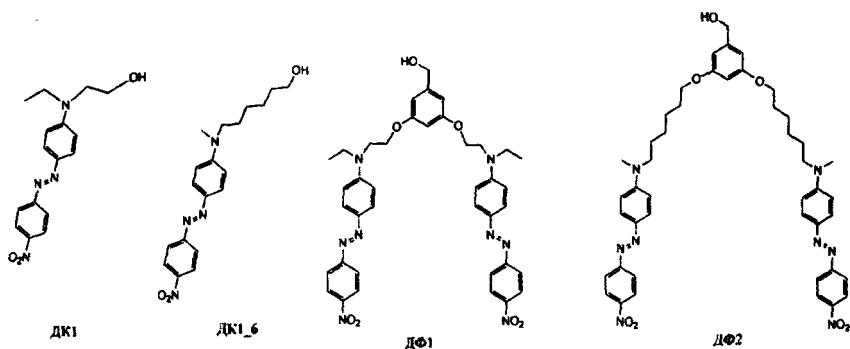


Рисунок 1. Структура изучаемых НЛО-активных соединений.

НЛО-активные соединения дендритного строения являются перспективными при создании НЛО материалов, поскольку их структура способствует пространственному разделению хромофоров и позволяет минимизировать нежелательные диполь-дипольные взаимодействия между ними, которые могут привести к агрегации и, следовательно, к снижению НЛО отклика. Синтезу хромофор-содержащих дендритных соединений предшествовал молекулярный дизайн, целью которого являлось установление взаимосвязи между их структурой и квадратичными НЛО свойствами. В ходе молекулярного моделирования было установлено, что гексильные группы, привязывающие хромофоры к центру ветвления в дендроне,

способны обеспечить большую подвижность хромофоров, что определяет их предпочтительность с точки зрения НЛО активности по сравнению с этильными привязывающими группами. Результаты молекулярного моделирования были использованы при синтезе новых НЛО-активных соединений дендритного строения.

Хромофор-содержащие дендритные соединения ДФ1 и ДФ2 получены с хорошими выходами от 60 до 85%. Они хорошо растворимы в полярных органических растворителях и имеют $T_{пл}$ (ДФ1) = 172 °С, $T_{пл}$ (ДФ2) = 120 °С. Растворы полученных соединений имеют полосы поглощения в видимой области УФ-спектра с λ_{max} = 460 нм (ДФ1), λ_{max} = 480 нм (ДФ2).

Эпоксисаминные олигомеры с НЛО активными фрагментами в боковой цепи

В качестве полимера, несущего в себе хромофоры и хромофор-содержащие дендритные фрагменты, на основе диглицидилового эфира бисфенола-А (ДГЭБА) и *l*-аминобензойной кислоты (*l*-АБК) был синтезирован новый реакционноспособный полиэфирполиол ОАБ; схема синтеза олигомера представлена на Рисунке 2.

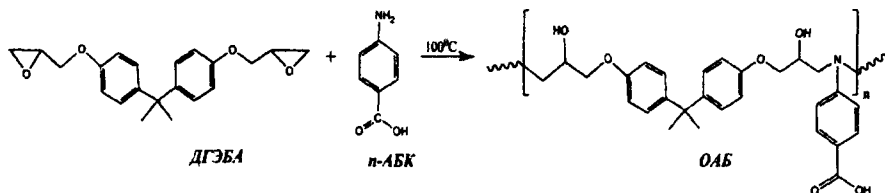


Рисунок 2. Схема синтеза олигомера ОАБ.

Олигомеры получали полиприсоединением в массе, поскольку этот метод оказался предпочтительнее, чем метод синтеза олигомера в растворе. При синтезе в массе олигомеры получают с хорошими выходами и характеризуются достаточно высокой ММ, тепло- и термостойкостью, обладают хорошей пленкообразующей способностью. Полученные продукты представляют собой порошки кремового цвета, хорошо растворимые в полярных органических растворителях. Структура полученных олигомеров была подтверждена физико-химическими методами исследования. На Рисунке 3а представлен спектр ^1H ЯМР олигомера ОАБ(24), полученного полиприсоединением в массе при 100 °С в течение 24 часов.

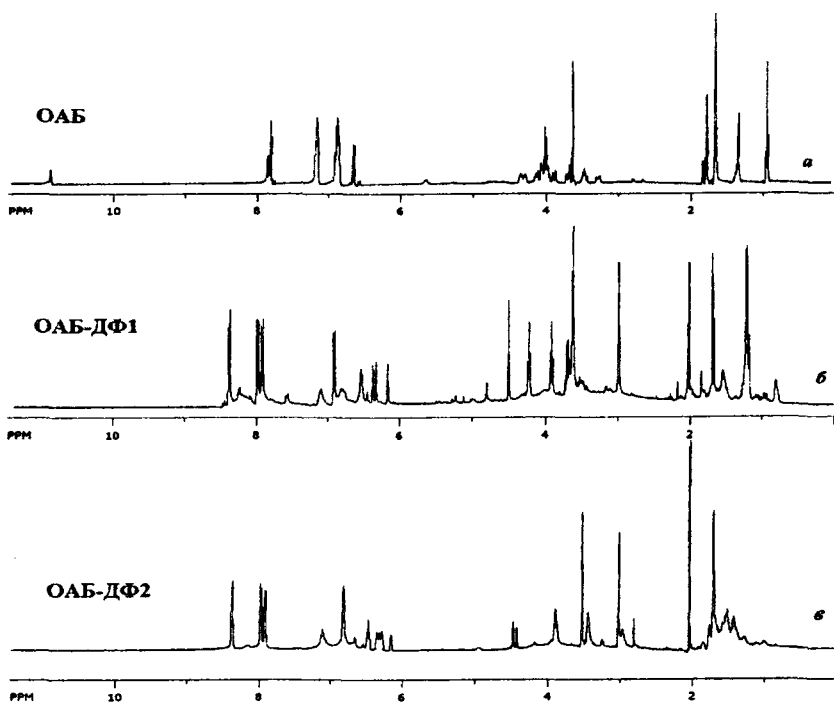


Рисунок 3. Спектры ^1H ЯМР олигомеров ОАБ(24) до (а) и после (б, в) функционализации дендритными фрагментами ДФ1, ДФ2.

Некоторые свойства синтезированных олигомеров представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза и свойства эпоксиаминных олигомеров.

Условия реакции		Температура реакции, °С	Время реакции, час	Выход, %	Молекулярная масса			T_g , °С (ДСК)	$T_{10\%}$, °С (ТГА)
					MALDI	ГПХ			
						M_w	M_w/M_n		
В растворе (анизол)		80	5	40	1116	-	-	-	-
		80	10	57	1114	-	-	-	-
		100	10	65	1432	-	-	-	-
В массе	ОАБ(10)	100	10	71	2294	3232	1,69	79	90
	ОАБ(24)	100	24	96	4428	5133	1,89	98	120
	ОАБ(48)	112	48	67	7234	8236	2,48	143	177

Хромофоры и хромофор-содержащие дендроны были введены в полимер этерификацией в мягких условиях по методу Стеглиха. Введение НЛО-активных фрагментов в полимер проводили двухстадийной или одностадийной функционализацией олигомера. Например, при введении азохромофора ДК1 по двухстадийной методике на первой стадии проводилась этерификация по карбоксильной группе олигомера N-этил(N-гидроксиэтил)анилином, а на второй стадии – реакция азосочетания, где в качестве азосоставляющей выступает функционализированный анилин-содержащий олигомер, а в качестве диазосоставляющей – 4-нитробензолдиазоний тетрафторборат (схема синтеза представлена на Рисунке 4). Однако данные ^1H ЯМР спектроскопии и элементного анализа показали, что степень функционализации в этом случае составляет всего ~30 мол %.

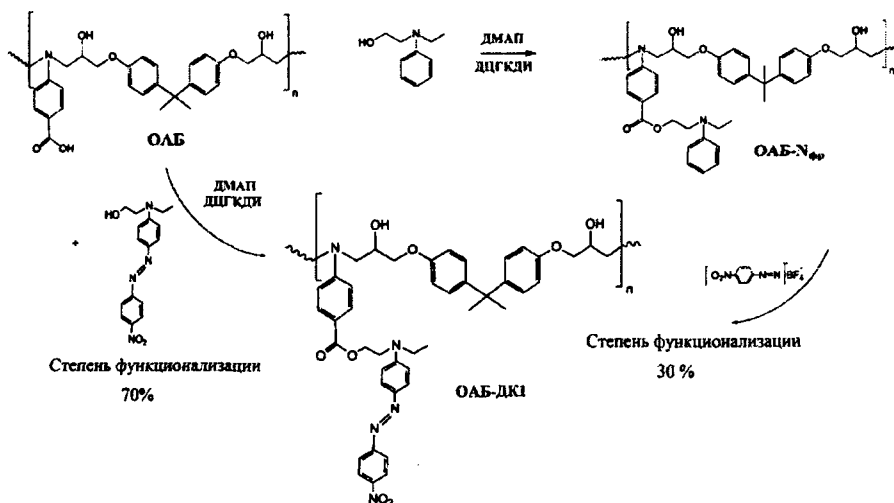


Рисунок 4. Функционализация олигомера ОАБ азохромофором ДК1.

Одностадийную функционализацию эпоксиаминного олигомера ОАБ проводили с небольшим избытком хромофора ДК1 (схема синтеза представлена на Рисунке 4). Степень функционализации олигомера, рассчитанная по элементному анализу на азот и по ^1H ЯМР спектрам, составила 70% мол. Таким образом, одностадийный способ введения хромофора оказался предпочтительным с точки зрения получения олигомера с более высоким содержанием хромофорных групп.

Поэтому в дальнейшем при введении хромофор-содержащих дендронов ДФ1 и ДФ2 в боковую цепь полимера был использован именно одностадийный метод функционализации.

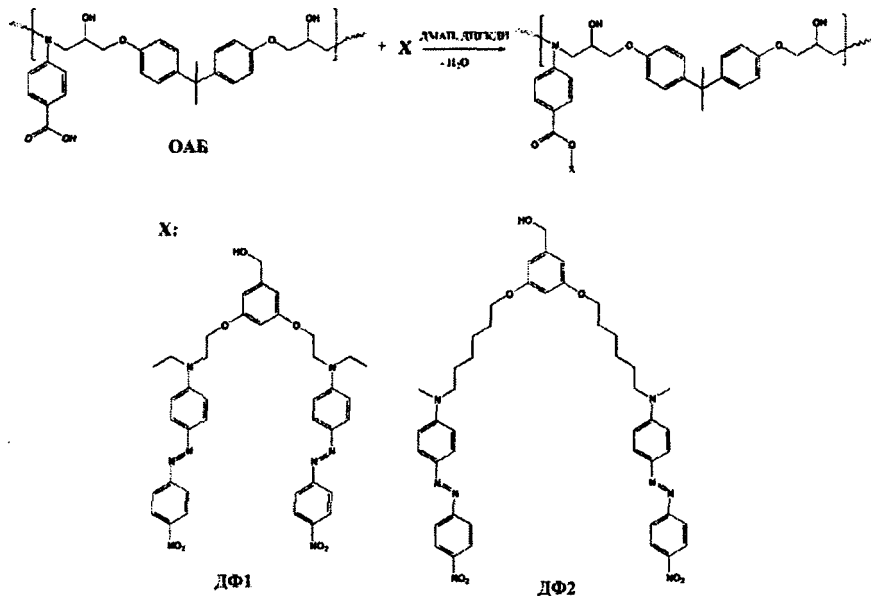


Рисунок 5. Функционализация олигомера ОАБ хромофор-содержащими дендритными фрагментами.

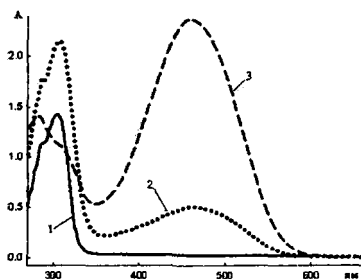


Рисунок 6. УФ/вид. спектры полиазирполиолов: ОАБ (1), ОАБ-ДФ1, полученный в две стадии (2) и в одну стадию (3).

Олигомеры ОАБ-ДФ1, ОАБ-ДФ2 полученные по схеме, представленной на Рисунке 5, с хорошими выходами, имеют достаточно высокие степени функционализации (см. Таблицу 2).

После функционализации в видимой области УФ спектра появляется интенсивная полоса поглощения, характерная для азо-фрагмента (Рисунок 6).

На Рисунке 3 представлены спектры ^1H ЯМР олигомеров ОАБ после функционализации соединениями ДФ1

(Рисунок 3б) и ДФ2 (Рисунок 3в). Как видно, во всех спектрах олигомеров после

функционализации сигнал протонов карбоксильной группы олигомера **ОАБ** с химическим сдвигом 10.8 м.д. исчезает, что свидетельствует о достаточно высокой степени функционализации, появляются новые сигналы *о*- и *м*- протонов азобензольных фрагментов ($\delta = 7.85$ м.д., 7.93 м.д. и 8.31 м.д.). В случае олигомеров **ОАБ-ДФ1** в области 4.0 м.д. и 4.2 м.д. проявляются сигналы протонов этильной привязывающей группы, метильные протоны при азохромофоре проявляются в области 1.1 м.д. В случае **ОАБ-ДФ2** протоны метиленовых групп гексильной привязывающей группы, находящихся рядом с атомами азота и кислорода, проявляются двумя триплетами в области 3.3 м.д. и 3.8 м.д., а сигналы других метиленовых групп привязывающей группы в виде уширенного мультиплета в области 1.35 м.д. и 1.20 м.д. что также подтверждает структуру искомым продуктов.

В Таблице 2 представлены некоторые физико-химические свойства полученных олигомеров.

Таблица 2. Свойства функционализированных олигомеров.

№	Олигомер	Выход, %	Степень функционализации по ^1H ЯМР спектру, мол. %	λ_{max} , нм	T_{c} , °C	$T_{10\%}$, °C
1	ОАБ-ДК1**	80	29	-	149	249
2	ОАБ-ДК1*	83	70	488	148	234
3	ОАБ-ДФ1	83	60	460	149	240
4	ОАБ-ДФ2	91	45	480	107	236

** двухстадийная функционализация; * одностадийная функционализация

Для изучения НЛО свойств эпоксиаминных олигомеров были изготовлены тонкие плёнки методом наливки при вращении из 7% раствора олигомера в циклогексаноне. Толщина плёнок, определенная методом АСМ, составляла 200-500 нм, а шероховатость не превышала 10 %.

Для проявления квадратичного НЛО-отклика полимерных материалов хромофоры, введенные в полимерную матрицу, должны иметь нецентросимметричную организацию, поэтому одной из ключевых стадий при создании НЛО материала является процедура полинга. В процессе полинга полимерные пленки переводятся в электретное состояние с ненулевой макроскопической поляризацией, которая возникает за счет ориентирования хромофорных фрагментов в приложенном электрическом поле.

Электрети́рование полимерных плёнок проводили в поле коронного разряда на созданном в лаборатории коронном триоде. Протокол ориентирования разрабатывался с учетом T_c полученных олигомеров и полимеров. Качество ориентирования хромофоров контролировали методом УФ-спектроскопии по сопоставлению интенсивностей

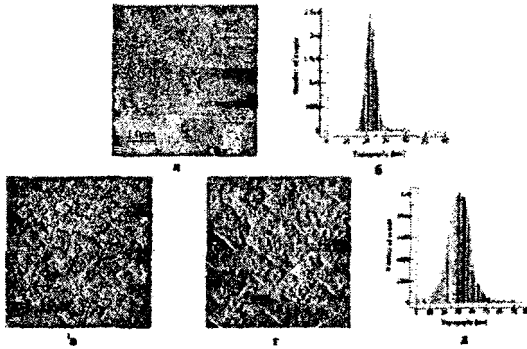


Рисунок 7. Поверхность пленки ОАБ-ДФ2 до (а) и после (в, г) электрети́рования; шероховатость плёнки до (б) и после (д) электрети́рования.

поверхности плёнки заметно увеличивается (до ~ 30 нм).

НЛО свойства полученных материалов изучали методом генерации второй гармоники (ГВГ) с использованием излучения импульсного Nd^{3+} : YAG лазера ($\lambda=1064$ нм, длительность импульса 15 нс, плотность мощности на образце 10 кВт/см²). В Таблице 3 представлены характеристики полученных полимерных плёнок. Полимеры ОАБ-ДФ1 и ОАБ-ДФ2 проявляют достаточно высокую квадратичную НЛО активность. Условия полинга существенно влияют на величину НЛО отклика пленки: на примере (ОАБ-ДФ1) и (ОАБ-ДФ1)+МДИ видно, что при использовании температуры полинга $T_{пол}$, превышающей T_c , удастся достичь более эффективной ориентации хромофоров и, как следствие, более высоких значений НЛО коэффициента d_{33} .

поглощения пленки до и после электрети́рования. Величина параметра порядка η для исследуемых образцов лежит в пределах от 0.1 до 0.3. Рисунок 7 демонстрирует изменение поверхности плёнки олигомера ОАБ-ДФ2 в процессе электрети́рования. В результате полинга шероховатость

Таблица 3. Характеристики полученных эпоксиаминных полимерных плёнок.

№ п/п	Полимер	Толщина пленки, нм	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пол}}, ^\circ\text{C}^a$	η^b	$d_{33}, \text{пм/В}$
1	ОАБ-ДК1	350	148	157	0.47	21
2	(ОАБ-ДК1)+МДИ	540	148 ^a	150	0.20	36
3	ОАБ-ДФ1	140	149	135	0.10	5
4		190		153	0.30	29
5	(ОАБ-ДФ1)+МДИ	160	149 ^a	125	0.20	10
6		240		155	0.30	25
7	ОАБ-ДФ2	350	107	143	0.30	40
8	(ОАБ-ДФ2)+МДИ	200	107 ^a	142	0.21	25

^a $T_{\text{пол}}$ – температура полинга;

^b η – величина параметра порядка изучаемых полимерных плёнок;

^a – для сетчатых материалов T_c принята как T_c линейных полимеров;

НЛО коэффициент олигомера ОАБ-ДФ2 выше (40 пм/В), чем для ОАБ-ДФ1 (29 пм/В). Возможно, это связано в первую очередь со структурой дендритного фрагмента: наличие гексильных привязывающих групп способствует повышенной подвижности хромофоров. При этом в случае олигомера ОАБ-ДФ1 концентрация хромофорных групп составила 30 %, что заметно выше, чем в случае ОАБ-ДФ2, где эта концентрация составляет 22 %.

Поскольку олигомер ОАБ в своем составе имеет реакционноспособные гидроксильные группы, на основе синтезированных олигомеров были получены сетчатые материалы. В качестве сшивающего агента был использован 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат (МДИ). Сшивка, проведенная в процессе полинга, ограничивает локальную подвижность цепи полимера и хромофорного фрагмента, тем самым способствуя улучшению релаксационной устойчивости ориентационного порядка диполей хромофоров. Значения НЛО коэффициентов полимера (ОАБ-ДК1)+МДИ несколько выше, чем для линейного полимера ОАБ-ДК1.

Измерения d_{33} , повторенные через 9 месяцев на тех же пленках на основе эпоксиаминных олигомеров с различными НЛО-активными фрагментами в боковой цепи, показали, что НЛО коэффициент для линейных олигомеров уменьшился вдвое, а для сшитых полимеров на 40%.

Метакриловые НЛО сополимеры разветвленного строения

Использование полимеров разветвленной структуры является одним из перспективных направлений в создании материалов, проявляющих квадратичную НЛО активность. Архитектура таких полимеров позволяет свести к минимуму нежелательные диполь-дипольные взаимодействия хромофоров, приводящие к снижению НЛО активности материала.

Создание полимерных НЛО материалов на основе разветвлённых метакриловых сополимеров проводилось в две стадии. Первая стадия заключалась в синтезе полимера-прекурсора путём радикальной сополимеризации метилметакрилата и анилин-содержащего мономера N-метил-N-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропил)анилина (АМА) при эквимольном соотношении диметакрилата этиленгликоля как разветвителя и декантиола в качестве передатчика цепи (схема синтеза представлена на Рисунке 8). Этот синтез был проведён в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) с использованием синтезированного нами мономера АМА. Анилин-содержащие прекурсоры РП1, РП2 и РП3 с мольными соотношениями реагентов [ММА]:[АМА]:[ДМЭГ]:[ДТ] 90:10:12:12, 80:20:12:12 и 70:30:12:12, соответственно, получены с хорошими выходами 90÷95%. Они хорошо растворимы в полярных органических растворителях.

Для получения сополимеров с НЛО-активными группами на второй стадии синтеза была проведена реакция азосочетания, где в качестве азосоставляющей выступали разветвленные анилинсодержащие олигомеры РП1 – РП3, а в качестве диазосоставляющих использовали 4-нитробензолдиазоний тетрафторборат или 3-гидроксиметил-4-нитробензолдиазоний хлорид (схема синтеза представлена на Рисунке 8). В результате проведенной реакции получены с хорошими выходами полимеры РПН1 - РПН3 и РПНГМ1 - РПНГМ3, представляющие собой порошки красного цвета, хорошо растворимые в полярных органических растворителях.

Сополимеры характеризуются высокими ММ (M_w до 70000) и достаточно широкой полидисперсностью, что характерно для разветвленных полимеров. На Рисунке 9 представлено изменение ИК-спектра сополимера РП3 в результате функционализации: появляются новые полосы поглощения в области 1377 см^{-1} и 1339 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $-N=N-$ и $-NO_2$ групп, соответственно.

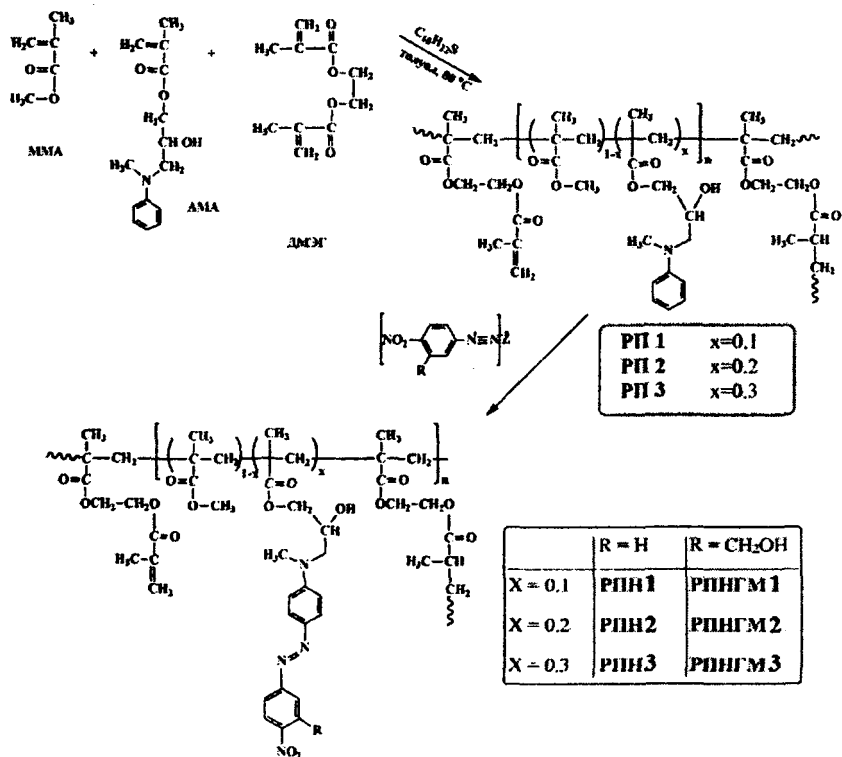


Рисунок 8. Синтез разветвленных метакриловых форполимеров.

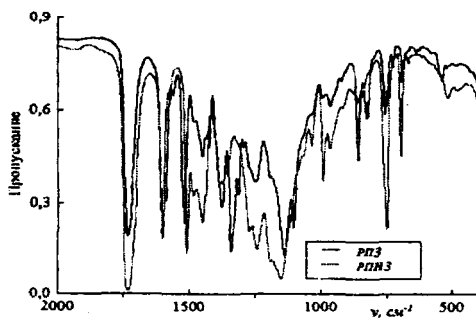


Рисунок 9. ИК-спектры сополимера РПЗ до и после функционализации (РПНЗ).

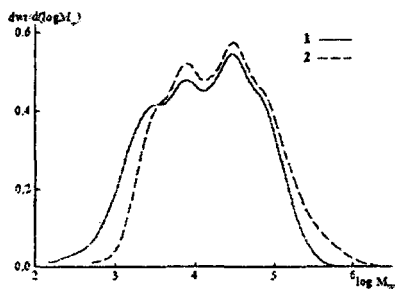


Рисунок 10. Хроматограммы для РПН1 (1) и РПН1 (2), полученные методом ГПХ.

На Рисунке 10 представлены хроматограммы РП1 и РПН1; сравнение кривых 1 и 2 показывает, что после функционализации доля низкомолекулярных фракций уменьшается, а доля высокомолекулярных увеличивается.

Сополимеры РПН1 - РПН3 характеризуются достаточно высокими значениями T_c : 94 - 113 °С. Введение гидроксиметиленовой группы во второе бензольное кольцо хромофора в РПНГМ1 - РПНГМ3 приводит к снижению T_c (51 - 79°С).

Некоторые физико-химические характеристики полученных сополимеров представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Физико-химические характеристики функционализированных сополимеров.

Образец	[ММА]:[МАЗ], % мол.	Выход сополимера, %	ГПХ (RI)		T_c , °С	$\lambda_{\text{плэк}}$, нм
			$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n		
РПН1	86:14	90	63.9	9	94	476
РПН2	79:21	86	175.8	24	105	475
РПН3	71:29	82	203.8	31	113	474
РПНГМ1	86:14	81	51.9	7	79	470
РПНГМ2	79:21	76	69.8	8	51	471
РПНГМ3	71:29	94	207.5	30	72	470

Тонкие плёнки, изготовленные из полученных функционализированных сополимеров, были электретированы в поле коронного разряда. НЛО свойства полученных материалов были изучены методом ГВГ. Сополимер РПН1 с самым низким содержанием хромофоров показал самое высокое значение НЛО коэффициента (Таблица 5). С увеличением содержания хромофоров в сополимерах РПН1-РПН3 значения НЛО коэффициентов снижаются. Возможно, такая закономерность вызвана возникновением нежелательных диполь-дипольных взаимодействий между хромофорными группами при повышении их содержания в полимере, приводящих к понижению величины НЛО-отклика.

Таблица 5. Характеристики электретированных разветвленных сополимеров.

Образец	[ММА]:[МАЗ], мол. %	Толщина пленок, нм	T _c , °C	T _{пл} , °C	η	d ₃₃ , пм/В	
						после полинга	после 5 месяцев
РПН1	86:14	270	94	90	0.24	77	45
РПН2	79:21	260	105	100	0.17	45	35
РПН3	71:29	270	113	110	0.15	28	28
РПНГМ1	86:14	300	79	84	0.19	20	-
РПНГМ2	79:21	300	51	58	0.17	40	-
РПНГМ3	71:29	300	72	80	0.23	26	-

Среди сополимеров с 3-гидроксиметил-4-нитроазобензолом в качестве источника эффекта высокие значения НЛО коэффициента показал сополимер РПНГМ2 с 20 % содержанием хромофор-несущих звеньев.

Для исследования долговременной стабильности НЛО активности материала через пять месяцев проведены повторные измерения значений d₃₃. Эти измерения показали понижение НЛО активности разветвленных сополимеров в среднем на 20%, причём наибольшие потери НЛО отклика зафиксированы для РПН1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезирован новый эпоксиаминный олигомер ОАБ на основе ДГЭБА и *m*-аминобензойной кислоты, содержащий реакционноспособные группы, предназначенные для введения НЛО активных фрагментов в состав олигомера.
2. Синтезированы и охарактеризованы новые хромофор-содержащие соединения дендритного типа: 3,5-бис[2-(*N*-этил-4-(4'-нитрофенилазо)анилино)этокси]бензиловый спирт (ДФ1), 3,5-бис[6-(*N*-метил-4-(4'-нитрофенилазо)анилино)-гексаокси] бензиловый спирт (ДФ2), структура которых позволяет реализовать пространственное разделение хромофоров, приводящее к понижению вероятности нежелательного диполь-дипольного взаимодействия между ними.
3. Получены новые эпоксиаминные НЛО олигомеры на основе ОАБ, содержащие азохромофоры в боковой цепи. При сравнении двух способов введения хромофора в

цепь олигомера было установлено преимущество одностадийного процесса, так как степень функционализации в этом случае достигает 60-70% мол.

4. Получены новые НЛО полимеры, несущие в боковой цепи хромофор-содержащие фрагменты дендритного строения с ароматическим центром ветвления и разной длиной привязывающих групп.

5. Определены НЛО характеристики полиэфирполиолов с НЛО-активными фрагментами различного строения в боковой цепи. Установлено, что олигомеры, содержащие в боковой цепи хромофор-содержащие фрагменты дендритного типа, характеризуются более высокими значениями d_{33} (29 пм/В для ОАБ-ДФ1 и 40 пм/В для ОАБ-ДФ2) по сравнению с соответствующими значениями для олигомеров с обычными азохромофорами (21 пм/В для ОАБ-ДК1).

6. Установлена большая релаксационная стабильность НЛО отклика сетчатых эпоксиаминных полимеров, содержащих НЛО-активные фрагменты в боковой цепи: для линейных олигомеров значение d_{33} , измеренное через 9 месяцев, уменьшилось вдвое, а для сшитых полимеров - на 40% по сравнению с определенным после электретирирования.

7. Впервые синтезированы разветвленные метакриловые сополимеры с различным содержанием азохромофоров 4-[N-метил-N-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]амино-4'-нитроазобензола и 4-[N-метил-N-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]амино-4'-нитро-3'-гидрокси-метилазобензола.

8. Полимерные пленки, полученные на основе разветвленных метакриловых сополимеров с 4-амино,4'-нитро-азобензольными группами, характеризуются достаточно высокими значениями НЛО коэффициентов (до 80 пм/В) при содержании хромофорных групп 10 мол. %.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Назмиева, Г.Н. Синтез и нелинейно-оптические свойства полиэфирполиолов с азохромофорными группами различного строения / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.М. Шарипова, Н.В. Иванова, И.Р. Низамеев, М.И. Валитов, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.35. – №7. – С.59-67.
2. Vakhonina, T.A. Synthesis and nonlinear optical properties of branched copolymers with covalently attached azochromophores / T.A. Vakhonina, M.Yu. Balakina, G.N. Nazmieva, N.V. Ivanova, S.V. Kurmaz, I.S. Kochneva, M.L. Bubnova, E.O. Perepelitsina, N.N. Smirnov, A.V. Yakimansky, O.G. Sinyashin. // Eur. Polym. J. – 2014. – V.50. – P.158-167.

3. Nazmieva, G.N. Testing of the ways for synthesis of new nonlinear optical epoxy-based polymers with azochromophores in the side chain / G.N. Nazmieva, T. A. Vakhonina, N.V. Ivanova, A.Sh. Mukhtarov, N.N. Smirnov, A.V. Yakimansky, M.Yu. Balakina, O.G. Sinyashin. // Eur. Polym. J. – 2015. – V.63. – P.207–216.

Материалы конференций и тезисы докладов

4. Назмиева, Г.Н. Синтез и нелинейно-оптические свойства полиэфирполиолов с дендритными азохромофорными группами / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.М. Шарипова, Н.В. Иванова, И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина // «Структура и динамика молекулярных систем»: Сборник трудов XIX Всероссийской конференции, Москва, ИФХЭ РАН. – 2012. – Т.2. – С.33-35.

5. Назмиева, Г.Н. Синтез, структура и нелинейно-оптические свойства разветвлённых полиметакрилатов с азохромофорными группами / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.В. Курмаз, И.С. Кочнева, Е.О. Перепелицина, М.Л. Бубнова, Н.В. Иванова, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина // Сборник трудов XIX Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Москва, ИФХЭ РАН. – 2012. – Т.2. – С.36-38.

6. Вахонина, Т.А. Нелинейно-оптические материалы на основе дендритных и гиперразветвлённых олигомеров / Т.А. Вахонина, Г.Н. Назмиева, С.М. Шарипова, Н.В. Иванова, О.Д. Фоминых, С.В. Курмаз, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина. // Матер. Всерос. научн. конф. «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений». – Уфа. 2012. – С.61.

7. Назмиева, Г.Н. Синтез и нелинейно-оптические свойства полиэфирполиолов с дендритными азохромофорными группами / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.М. Шарипова, И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина. // Матер. XIX Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. 2012. –С.120.

8. Назмиева, Г.Н. Синтез, структура и нелинейно-оптические свойства разветвлённых полиметакрилатов с азохромофорными группами / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.В. Курмаз, И.С. Кочнева, Е.О. Перепелицина, М.Л. Бубнова, Н.В. Иванова, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина. // Матер. XIX Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. 2012. –С.121.

9. Назмиева, Г.Н., Синтез и свойства полиэфирполиолов с азохромофорами в боковой цепи / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.М. Шарипова, М.Ю. Балакина. // Матер. 8-й Санкт-Петербургской конф. мол. уч. с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. 2012. – С.22.

10. Назмиева, Г.Н. Синтез и нелинейно-оптические свойства полиэфирполиолов с азохромофорными группами различного строения. / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.М. Шарипова, Н.В. Иванова, И.Р. Низамеев, М.И. Валитов, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина. // Матер. XX Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. 2013. –С.127.

11. Вахонина, Т.А. Исследование физико-химических характеристик полимерных пленок, на основе разветвлённых метилметакрилатных сополимеров с различным содержанием хромофорных групп / Т.А. Вахонина, Г.Н. Назмиева, Н.А. Никонорова, Н.В. Иванова, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина. // Матер. XI

Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры–2013» – Ярославль. 2013. –С.110.

12. Вахонина, Т.А. Синтез и квадратичные нелинейно-оптические свойства метилметакрилатных сополимеров разветвленного строения с азокромофорами в боковой цепи / Т.А. Вахонина, Г.Н. Назмиева, С.В. Курмаз, И.С. Кочнева, Н.В. Иванова, М.Л. Бубнова, Е.О. Перепелицина, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина. // Матер. XI Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры–2013» – Ярославль. 2013. – С.43.

13. Вахонина, Т.А. Синтез и квадратичная нелинейно-оптическая активность разветвленных метакриловых сополимеров, содержащих азокромофорные группы / Т.А. Вахонина, Г.Н. Назмиева, С.В. Курмаз, Н.В. Иванова, Н.А. Никонорова, Н.Н. Смирнов, А.В. Якиманский, М.Ю. Балакина. // Матер. 6-й Всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2014».– Москва.2014. –Т.2. – С.564.

14. Назмиева, Г.Н. Синтез эпоксиаминных олигомеров с хромофорсодержащими дендритными фрагментами различного строения и определение их НЛО характеристик. Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.М. Шарипова, Н.В. Иванова, А.И. Тухбатулина, М.А. Смирнов, М.Ю. Балакина. / Матер. XXI Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. 2014.– С.30.

15. Назмиева, Г.Н. Синтез и НЛО свойства эпоксиаминных олигомеров с азокромофорами и хромофор-содержащими дендритными фрагментами в боковой цепи / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.М. Шарипова, Н.В. Иванова, А.И. Тухбатулина, М.А. Смирнов, М.Ю. Балакина. // Матер. 10-й Санкт-Петербургской конф. мол. уч. с междунар. участием «Современные проблемы науки о полимерах» – Санкт-Петербург. 2014. – С.54.

16. Назмиева, Г.Н. Хромофор-содержащие полиэфирполиолы как основа для нелинейно-оптических материалов / Г.Н. Назмиева, Т.А. Вахонина, С.М. Шарипова, Н.В. Иванова, М.А. Смирнов, М.Ю. Балакина. / Матер. Всерос. школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань. 2014. – С.279.

17. Вахонина, Т.А. Синтез и нелинейно-оптические свойства эпоксиаминных олигомеров с азокромофорными дендритными фрагментами в боковой цепи / Т.А. Вахонина, Г.Н. Назмиева, С.М. Шарипова, А.И. Левицкая, Н.В. Иванова, М.А. Смирнов, М.Ю. Балакина. // Матер.V Междунар. конф.-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2015». – Волгоград. 2015. – С.38.

Соискатель



НАЗМИЕВА Г.Н.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 2А, оф. 022
Тел: 295-30-36, 564-77-41, 564-77-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 25.09.2015 г. Печл. 1,5
Заказ № К-7515. Тираж 130 экз. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*