

УДК 541.15

Ю. И. МАТУСЕВИЧ

**ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ**

(Представлено академиком А. И. Лесниковичем)

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск

Поступило 15.10.2014

Введение. В современных оптических информационных технологиях в качестве носителей информации часто используют голографические изображения, записанные в специальных регистрирующих средах в виде фазовых голографических решеток. Основой таких сред в ряде случаев служит полиметилметакрилат (ПММА) [1–3], содержащий в качестве фоточувствительной добавки 9,10-фенантренхинон (ФАХ). Под воздействием лазерного излучения, используемого для записи голографического изображения, химическая структура фоточувствительной добавки изменяется, в результате чего происходит химическое взаимодействие добавки с макромолекулами полимера. В месте воздействия светового излучения образуется полимерный материал, который отличается по химической природе от исходного ПММА и имеет другой оптический показатель преломления. Это позволяет при записи голографического изображения в системе ПММА–ФАХ получить периодическую амплитудную модуляцию указанного параметра. На возникшей периодической структуре (голограмме) свет дифрагирует как на дифракционной решетке. Записанная в таком фоточувствительном материале голографическая решетка при нагреве сохраняется вплоть до 140 °С. Однако в ряде случаев, например, при совмещении с многослойным триплексным стеклом, фоточувствительный материал (регистрирующая среда) может испытывать длительное воздействие более высоких температур, в результате чего записанное в ней голографическое изображение может искажаться [4; 5]. Это ограничивает область применения системы ПММА–ФАХ в качестве оптической регистрирующей среды [6]. Кроме того, ПММА обладает низкой адгезией к поверхности стекол, что отрицательно сказывается на возможности его совмещения с другими оптическими материалами. В связи с этим возникает необходимость в одновременном повышении термической устойчивости этого полимера и в улучшении его адгезии к силикатному стеклу.

Решить первую из поставленных задач можно путем включения в структуру макромолекул ПММА мономерных звеньев более термически стойких полимеров, способных в то же время оказывать влияние на его межмолекулярное взаимодействие. ПММА – аморфный полимер с неупорядоченной на надмолекулярном уровне структурой и, в результате этого, слабым межмолекулярным взаимодействием. Любое увеличение взаимодействия между его макромолекулами за счет введения модифицирующих звеньев будет ограничивать их подвижность и, тем самым, способствовать повышению теплостойкости полимера, т. е. сохранению его исходной формы. Одновременно с увеличением межмолекулярного взаимодействия можно ожидать ограничения доступа кислорода внутрь полимера, что, в свою очередь, должно препятствовать термоокислительной деструкции и, тем самым, содействовать дополнительному повышению термостойкости полимера. Присутствие же в модифицирующих мономерных звеньях полярных химических групп, способных физически взаимодействовать с поверхностью силикатного стекла, позволит решить вторую задачу – повысить адгезию регистрирующей среды к нему.

Одним из путей одновременного решения указанных задач может быть сополимеризация метилметакрилата (ММА) с полярными мономерами, образующими при гомополимеризации полимеры, более тепло- и термостойкие по сравнению с ПММА, обладающие при этом высокой адгезией к стеклу [7]. Для этого в предыдущих наших работах [6; 8–10] предложено в качестве сомономера использовать полярные мономеры акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот. Гомополимеры этих соединений обладают подобными свойствами. В указанных работах изучался состав этих сополимеров (СП). Была установлена зависимость мольной доли в СП звеньев полярных сомономеров (β) от их мольной доли в исходной смеси мономера (α), использовавшейся при сополимеризации. С помощью термомеханического анализа [6] было показано, что такое модифицирование ПММА АК и МАК способствует усилению в нем межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, повышению температур релаксационных переходов. В частности, температура течения (T_f) у СП с мольными долями АК и МАК, равными 0,34 и 0,4, соответственно на 62 и 70 °С выше, чем у гомополимера ММА. Это позволяет сохранять исходную форму и размер полимерного материала вплоть до 200 °С. Было установлено, что термоокислительные процессы в этих СП, изученные нами с помощью совмещенного ДСК/ТГ анализа [10; 11], начинаются при температурах, превышающих 200 °С. Присутствие в макромолекулах СП ММА с АК и МАК функциональных карбоксильных групп, склонных к образованию водородных связей с гидроксильными группами на поверхности силикатного стекла, способствует их более высокой адгезии к силикатному стеклу по сравнению с гомополимером ММА. При оптимальном составе СП система силикатное стекло–СП ММА с АК или МАК адгезионная прочность клеевого соединения соответственно в 7,5 и 3,4 раза превосходит значение этого показателя, относящееся к клеевому соединению силикатное стекло–ПММА [12].

На основе СП ММА с АК и МАК созданы новые полимерные материалы, предназначенные для записи фазовых голограмм, отличающиеся повышенной формоустойчивостью и высокой адгезией к силикатному стеклу [13]. В их состав входит 94,2–94,5 мас. % сополимера ММА с АК или МАК (содержание карбоксилсодержащих звеньев 15–35 %) и 5,5–5,8 мас. % ФАХ. Введение карбоксилсодержащих звеньев в состав макромолекул акрилового полимера обеспечивает повышение важнейшей характеристики формоустойчивости материала (температуры течения) на 40–90 °С, а также увеличение адгезии к силикатному стеклу в 2–8 раз по сравнению с гомополимером ММА или СП ММА с этилметакрилатом или пропилметакрилатом, используемыми для записи голографических изображений (таблица).

Термические и адгезионные параметры полимерных основ голографического материала

Состав акрилового сополимера /мол. %/	T_f , °С	σ , МПа
Полиметилметакрилат	168	0,35
Поли(ММА /85/ -со- этилметакрилат /15/)	159	0,31
Поли(ММА /65/ -со- этилметакрилат /35/)	148	0,28
Поли(ММА /85/ -со- изопропилметакрилат /15/)	164	0,36
Поли(ММА /65/ -со- изопропилметакрилат /35/)	151	0,39
Поли(ММА /85/ -со- АК /15/)	212	2,15
Поли(ММА /65/ -со- АК /35/)	230	2,28
Поли(ММА /85/ -со- МАК /15/)	221	0,75
Поли(ММА /65/ -со- МАК /35/)	238	0,90

Ниже на примере СП ММА с АК оценивается возможность записи голографических изображений в регистрирующих средах на основе этих СП, а также термическая устойчивость записанных изображений.

Материалы и методы исследования. ПММА и его СП синтезировали в соответствии с методикой, приведенной в [10; 11]. Для записи голографических изображений использовали их пленочные образцы размером 10 × 15 мм, содержащие ФАХ. ФАХ в количестве 6 мол. % вводили в раствор полимера в процессе получения пленок. Мольная доля полярного сомономера АК в смеси с ММА равнялась 0,5 и соответствовала оптимальному с точки зрения его термической

стойкости составу СП. Аналогичная мольная доля МАК в СП, оптические свойства которого исследовались в работе [14], составляла 0,3.

Запись и воспроизведение голографических решеток осуществлялись в соответствии со схемой, предложенной в [6]. В качестве источника монохроматического света при записи решеток использовался аргоновый лазер (514 нм). Интенсивности двух интерферирующих лучей на входе были одинаковыми и составляли по 30 мВт/см² каждая. Изменение решетки во времени при ее записи контролировалось детектором. Дифракционная эффективность (ДЭ) записанной в среде голографической решетки рассчитывалась как отношение интенсивности луча после дифракционной решетки, фиксируемой на детекторе, к интенсивности входящего луча, попадающего на решетку.

Результаты и их обсуждение. Результаты измерений эффективности дифракции голографических решеток, записанных в изучаемых системах, включающих ФАХ в качестве фоточувствительной добавки, свидетельствуют о том, что введение в макромолекулу ПММА чужеродных кислотных звеньев не препятствует записи и воспроизведению голографических изображений (рис. 1). Экспериментально фиксируемая дифракционная решетка появляется в фоточувствительном ПММА с момента начала ее записи, и максимум ее ДЭ достигается через 90 с (рис. 1, *a*).

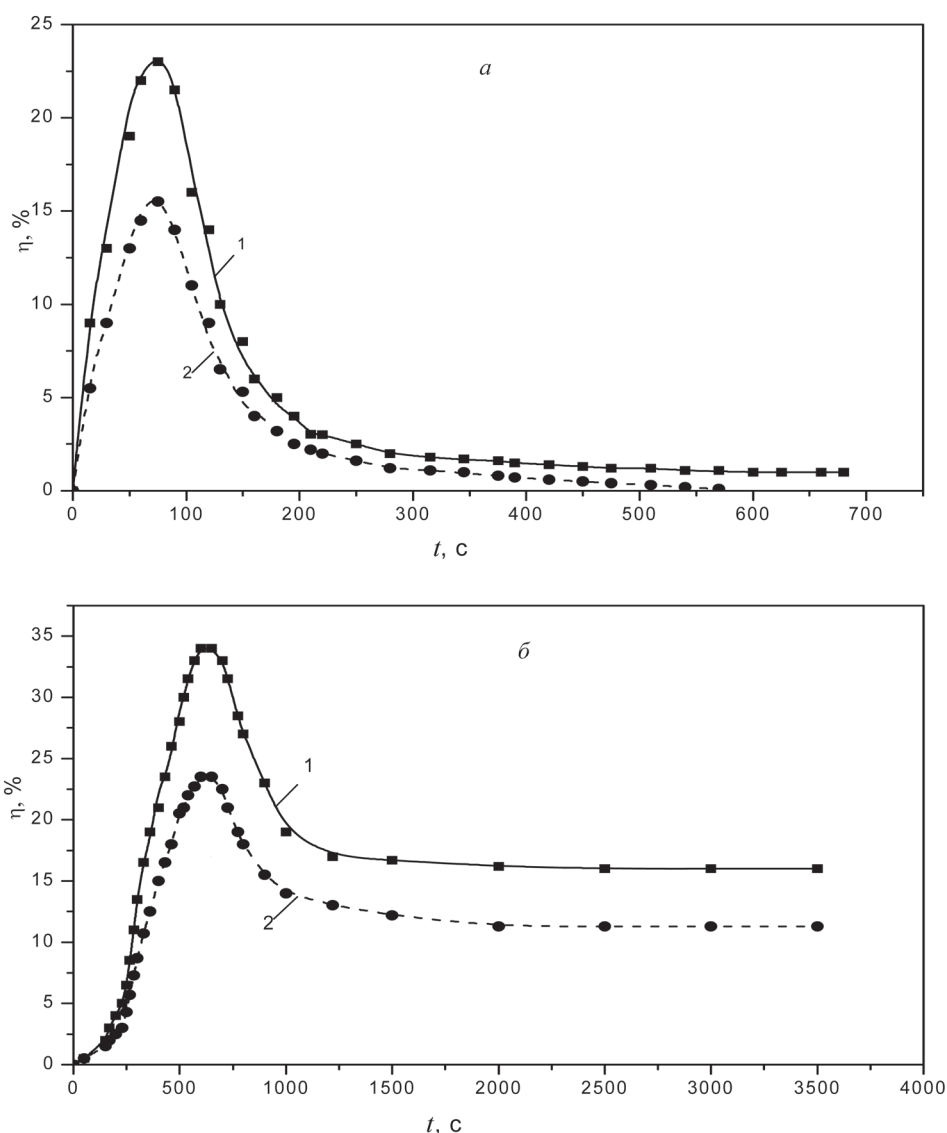


Рис. 1. Зависимость ДЭ голографических решеток с периодом 576 нм, записанных при комнатной температуре с помощью аргонового лазера в ПММА (*a*) и в СП MMA с АК (*б*), от времени. Воспроизведение голографической решетки: 1 – с помощью аргонового лазера (514 нм); 2 – с помощью гелий-неонового лазера (633 нм)

Далее величина этого показателя экспоненциально снижается практически до нуля, т. е. решетка, фиксируемая экспериментально, полностью разрушается. Максимум экспериментально измеряемой ДЭ голографической решетки, записываемой в СП ММА с МАК, имеющем оптимальный, с точки зрения эффективности записи, состав, достигался за более продолжительный промежуток времени – 150 с [14]. При записи решетки в фоточувствительном СП ММА с АК оптимального состава дифракция возникает через 60 с с начала записи, и в течение 600 с ее эффективность возрастает до максимального значения, в 1,5 раз более высокого, чем аналогичный показатель решетки, записанной в гомополимере (рис. 1, б). В течение последующих 1000 с величина ДЭ снижается практически в два раза до стабильного уровня, примерно в 15 раз более высокого, чем в случае ПММА.

Динамика формирования голографической решетки при ее записи в фоточувствительной полимерной среде на основе ПММА и его СП определяется, главным образом, двумя диффузионными процессами [15]. Первый из них связан с диффузией свободных молекул фоточувствительной добавки, второй – с диффузией сегментов макромолекул полимера, химически связанных с ней. Оба процесса напрямую зависят от межмолекулярного взаимодействия в полимерной среде. Изменяя, даже незначительно, взаимодействие между макромолекулами в исходном полимере, можно изменять качество и скорость формирования голографического изображения. В результате процесс образования экспериментально фиксируемой дифракционной решетки в фоточувствительном СП ММА с АК, обладающем наиболее сильным межмолекулярным взаимодействием, длится значительно дольше. Но при этом могут быть достигнуты более высокие значения ДЭ записанной голографической решетки.

Введение в ПММА полярных сомономеров, существенно повышающее его термическую стойкость, должно отражаться на термической устойчивости записываемых в нем голографических изображений. Для подтверждения этого полимерные пленки, содержащие в качестве сомономера АК, в которых были записаны дифракционные решетки, подвергали термической обработке при разных температурах, вплоть до 200 °С (рис. 2). Начальные значения экспериментально фиксируемых ДЭ решеток соответствовали максимальным значениям, достигаемым при их записи, и приняты за единицу.

В процессе нагрева при 100 °С экспериментально фиксируемая ДЭ фазовой решетки, записанной в ПММА, изменяется экстремальным образом, достигая максимума через 15 мин с начала термообработки (рис. 2, а). Увеличение ДЭ на начальной стадии термического воздействия может быть вызвано ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице и повышением в результате этого подвижности свободных молекул ФАХ. Свободные молекулы фоточувствительной добавки, не связавшиеся химически с полимером при записи решетки, вступают в химическое взаимодействие с ним. ДЭ решетки, фиксируемая экспериментально, возрастает в несколько раз, достигая своего максимума. К этому моменту практически все молекулы ФАХ оказываются химически связанными с полимером [15]. Их пространственное движение как свободных молекул завершается. Формирование решетки также прекращается. При более длительном термическом воздействии на ДЭ решетки оказывает влияние уже подвижность молекул ФАХ, химически связанных с полимером. Их диффузия вместе с присоединенными звеньями макромолекул ПММА, разрушающая дифракционную решетку, происходит значительно медленнее. В результате ее ДЭ снижается постепенно.

Экспериментально фиксируемые значения ДЭ дифракционной решетки, записанной в фоточувствительных СП ММА с АК, при нагревании при температуре 100 °С изменяются под воздействием тех же процессов, что и в фоточувствительном ПММА. Однако малая подвижность сегментов макромолекул СП, вызванная более сильным межмолекулярным взаимодействием, ограничивает диффузию свободных молекул ФАХ и, тем самым, замедляет процессы усиления решетки, формируемой продуктами химического взаимодействия ФАХ с полимером. В результате экспериментально фиксируемая ДЭ решеток, записанных в СП ММА с АК, достигает своего максимума при более продолжительном нагреве в течение примерно 60 мин (рис. 2, а). Аналогичным образом, за более длительный промежуток времени достигается максимум ДЭ у решетки, записанной и в СП ММА с МАК. Наблюдаемое ослабление экспериментально фиксируемой

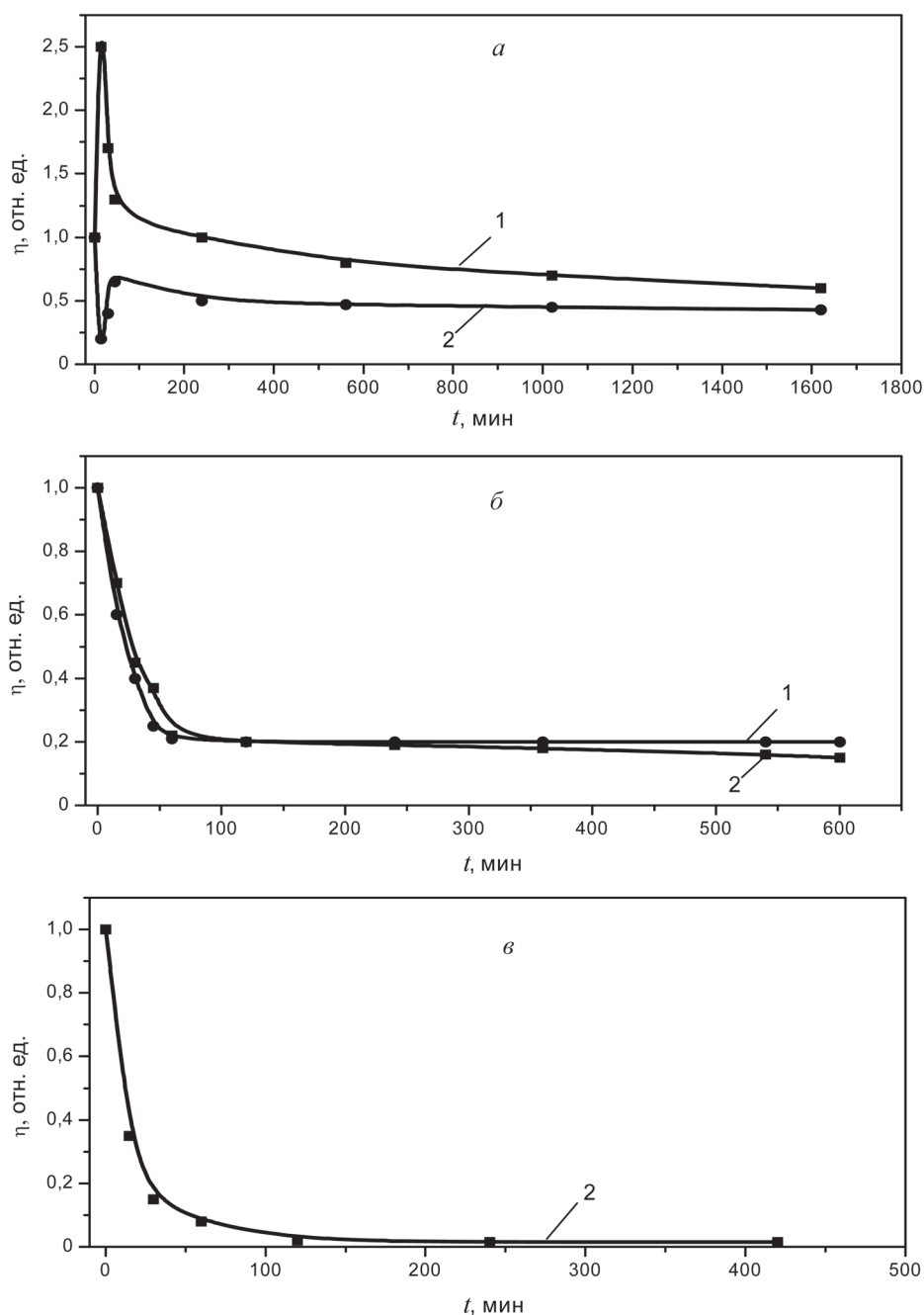


Рис. 2. Зависимость нормализованной ДЭ ПММА+ФАХ (1) и сополимера ММА сАК+ФАХ (2) от времени термообработки при температурах 100 °С (а), 160 °С (б) и 200 °С (в)

ДЭ решетки, записанной в СП, при непродолжительном нагреве (рис. 2, а) может быть результатом появления и последующего разрушения решетки, формируемой свободными молекулами ФАХ. Последние формируют нестабильную дифракционную решетку, находящуюся в противофазе к решетке, образованной ФАХ, химически связанным с полимером [15].

При температуре 160 °С ПММА и его СП переходят в вязкотекучее состояние, в результате чего межмолекулярное взаимодействие в них резко ослабевает, а процессы, связанные с диффузией свободных молекул ФАХ, значительно ускоряются. В результате уже через 15 мин термического воздействия на ПММА и СП ММА с АК (рис. 2, б) в эксперименте достигается величина параметра η , соответствующая далекому процессу разрушения дифракционной решетки, образованной ФАХ, химически связанным с полимером. За 60–120 мин экспериментально фиксируемая ДЭ снижается до минимально возможного значения (рис. 2, в). При этом зависимо-

сти ДЭ от времени, относящиеся к ПММА и СП ММА с АК, практически накладываются друг на друга. Примерно за такое же время при 160 °С до состояния насыщения снижается ДЭ решетки, записанной в фоточувствительном СП ММА с МАК [14]. Следует отметить, что при этой же температуре наблюдается химическая деструкция ПММА, которая проявляется в потемнении пленок и появлении в них пузырей.

При температуре 200 °С дифракционная решетка, присутствующая в ПММА, быстро разрушается и через 15 мин нагрева (первая точка измерения ДЭ при нагреве) уже не фиксируется. В более термостойком фоточувствительном СП ММА с АК только при 200 °С проявляются некоторые признаки деструкции, а дифракционная решетка фиксируется даже после 360 мин термообработки (рис. 2, в). При этой же температуре в образцах из фоточувствительного СП ММА с МАК голографическая решетка, хотя и менее продолжительно, но тоже фиксируется.

Заключение. Установлена возможность использования СП ММА с АК и МАК, содержащих добавку ФАХ, в качестве фоточувствительного материала, предназначенного для записи и хранения голографических изображений. На их основе созданы новые полимерные материалы для записи фазовых голограмм, отличающиеся повышенной формоустойчивостью и высокой адгезией к силикатному стеклу. Время записи голографических изображений в рассмотренных фоточувствительных материалах в значительной степени определяется их межмолекулярным взаимодействием. Процесс образования экспериментально фиксируемой ДЭ в фоточувствительном СП ММА с АК, обладающем более сильным межцепным взаимодействием по сравнению с фоточувствительным ПММА, длится значительно дольше, но при этом может быть достигнута более высокая ДЭ решетки. Высокая термическая устойчивость СП ММА с АК и МАК позволяет сохранять записанную в них информацию в технологических процессах, сопровождающихся нагревом до температур порядка 200 °С.

Литература

1. Steckman G. J., Solomatine I., Zhou G., Psaltis D. // Opt. Lett. 1998. Vol. 23, N 16. P. 1310–1312.
2. Kar Ajoy K. // Polym. Adv. Technol. 2000. Vol. 11, N 8–12. P. 553–559.
3. Veniaminov A. V., Bartsch E. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2002. Vol. 4, N 4. P. 387–392.
4. Krul L. P., Matusevich V., Hoff D. et al. // Optics express. 2007. Vol. 15, N 14. P. 8543–8549.
5. Tolstik E., Winkler A., Matusevich V. et al. // IEEE Photonics Technology Letters. 2009. Vol. 21, N 12. P. 784–786.
6. Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Якимцова Л. Б., Бутовская Г. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск: БГУ, 2008. С. 422–446.
7. Kuo S.-W., Kao H.-C., Chang F.-C. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 6873–6882.
8. Krul L. P., Matusevich Yu. I., Matusevich V. Yu. et al. // STEPI 7. 7th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. France, Montpellier, 2005. 2 S.T.L. P. 163.
9. Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Матусевич В. Ю. и др. // Материалы Междунар. конф. по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности». Санкт-Петербург, 2006. С. 192–193.
10. Якимцова Л. Б., Егорова Е. Л., Мурашко Е. А. и др. // ЖПХ. 2008. Т. 81, вып. 4. С. 632–635.
11. Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Егорова Е. Л. и др. // ЖПХ. 2011. Т. 84, вып. 1. С. 830–837.
12. Якимцова Л. Б., Егорова Е. Л., Яценко В. С. и др. // ЖПХ. 2011. Т. 84, вып. 12. С. 2043–2046.
13. Полимерный материал для записи фазовых голограмм: Патент РБ № 15381 / Л. П. Круль, Ю. И. Матусевич, Г. В. Бутовская, Л. Б. Якимцова, Е. Л. Егорова, А. Ю. Матусевич; заявитель НИИ ФХП БГУ – № 20100641, заявл. 28.04.2010; опубл. 07.10.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2012. № 1. С. 157–158.
14. Tolstik E., Egorova E., Hoff D. et al. // J. Polym. Res. (2012) 19:9742 DOI 10.1007/s10965-011-9742-z.
15. Матусевич Ю. И., Круль Л. П. // ЖПХ. 2013. Т. 86, вып. 8. С. 1288–1293.

Yu. I. MATUSEVICH

polymer@bsu.by

PHOTOSENSITIVE OPTICAL MATERIALS BASED ON THE METHYLMETHACRYLATE, MODIFIED BY COPOLYMERIZATION WITH ORGANIC ACIDS

Summary

A new photosensitive optical materials based on methylmethacrylate, modified organic acids, and phenanthrenequinone is obtained and investigated. The possibility of the recording of holographic gratings in this material is shown. Chemical conditions for the formation of holograms are discussed. Thermal and adhesive properties were improved with the aim of expanding the range of polymer application and generating of diffractive elements with long term stability and high optical quality.