

УДК 539.23:547–304.4:535.012

Ж. Д. ЧАПЛАНОВА, А. А. МУРАВСКИЙ, В. Е. АГАБЕКОВ, Е. А. ГРАЧЕВА,
В. С. МИКУЛИЧ, С. Н. ЛАРИКОВА

**ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ДИХРОИЗМ ТОНКИХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ БИСАЗОПРОИЗВОДНОГО САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

Институт химии новых материалов НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 15.05.2015)

Фотоиндуцированная анизотропия в пленках на основе азокрасителей возникает в результате переориентации поглощающего осциллятора, обусловленной изменением конформации молекул красителя в процессе облучения [1]. Результаты работ [2, 3] свидетельствуют, что матрица, в которой диспергирован краситель, играет определяющую роль при создании фотоанизотропного материала. Так, эффективная анизотропия пленок на основе ряда промышленных красителей в значительной мере зависит от конформационной структуры полимерной матрицы, ее химической активности, наличия свободного объема [2]. Светоиндуцированное двулучепреломление и величина анизотропного поглощения красителя протравного чисто-желтого в матрице поливинилпирролидона (ПВП) существенно выше, чем в матрицах поливинилового спирта и желатина при одинаковых условиях эксперимента [3]. ПВП также препятствует агрегированию красителей в пленках и улучшает совместимость анизотропного и изотропного слоев при формировании многослойных тонкопленочных покрытий на основе бисазопроизводных солей сульф- и салициловой кислот и органических полимеров [4, 5].

В работе [6] показано, что тонкопленочный материал, полученный из водного раствора калий 4,4'-бис[1-(4-оксипентил-3-карбоксилат)фенилазо]-дифенила, ориентируется при взаимодействии с линейно поляризованным светом (синий светодиод с длиной волны излучения 450 нм и интенсивностью 15 мВт/см²) и перспективен для использования в качестве функционального слоя в различных жидкокристаллических устройствах. В то же время пленка из калий 4,4'-бис[1-(4-оксипентил-3-карбоксилат)фенилазо]-дифенила (АВА-2422) не чувствительна к фотооблучению.

Цель данной работы – установить влияние ПВП на фотоиндуцированный дихроизм, кинетику изомеризации и морфологию АВА-2422 в тонких пленках.

Экспериментальная часть. Краситель АВА-2422 получали аналогично [6]. Его структура подтверждена методами ИК, ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. ИК (ν , см⁻¹): 3424, 2975, 1605, 1580, 1556, 1468, 1412, 1374, 1244, 1178, 1077, 1034, 917, 826. ¹H ЯМР (500 МГц, D₂O/ДМСО-*d*₆, δ): 0.66 с (6H), 1.12 с (4H), 1.46 с (4H), 3.6 с (4H), 6.49 с (2H), 7.27 с (2H), 7.42 с (8H), 7.76 с (2H). ¹³C ЯМР (125 МГц, D₂O/ДМСО-*d*₆, δ): 11.15, 17.11, 26.54, 67.5, 114.35, 123.96, 124.87, 125.11, 127.89, 131.82, 142.07, 146.53, 152.52, 159.64, 175.04.

Соолигомер стирола с циклогексадиеном (СЦГД) (5:95 мас.%, $[\eta] = 0,18$ дл/г) получали анионной сополимеризацией мономеров в присутствии бутиллития по методике, приведенной в работе [7]. ПВП медицинский (Plasdone K12 M_w = 4000) применяли без дополнительной очистки. Используемые растворители очищали согласно методике [8]. Пленки на основе АВА-2422 формировали методом осаждения из соответствующих растворов с использованием центрифуги Vacuum Spin Coater VTC-100 (MTI CORP, США). Кварцевые и кремниевые подложки предварительно обрабатывали в системе УФ очистки Photo Surface Processor PL16-110D (Sen Lights Corp, Япония). Электронные спектры поглощения растворов и пленок на основе АВА-2422 регистри-

ровали на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь). Морфологию пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIIa (Veeco, США). Шероховатость поверхности пленок (R_{ms}) рассчитана с использованием программного обеспечения Nanoscope 5.31r1:

$$R_{ms} = \sqrt{\sum Z_i^2 / n},$$

где Z_i – отклонение высоты от средней плоскости в каждой измеряемой точке поверхности, n – число точек.

Для изучения фотоиндуцированной оптической анизотропии пленки на основе АВА-2422 облучали линейно поляризованным светом. Источником света служил синий светодиод с длиной волны излучения 450 нм и интенсивностью 10 мВт/см². Спектры поляризованных пленок регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics HR4000-CG-UV-NIR, США. При экспонировании и поляризационных спектральных измерениях использовали решетчатые поляризаторы Broad Band UVB01A (Moxtek, США). Для исследования кинетики *транс-цис*-изомеризации АВА-2422 пленки на его основе облучали полным светом лампы ДРТ-1000.

Предварительные опыты показали, что АВА-2422 кристаллизуется на подложках при осаждении из растворов красителя в воде, этиловом спирте, диметилформамиде. Использование в качестве растворителя смеси $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (1:0,3 мас.%) позволило сформировать пленки АВА-2422 [АВА-2422(CH_3OH)] на кварцевых подложках удовлетворительного качества. Навеску АВА-2422 ($\leq 0,4$ мас.%) растворяли в водно-спиртовой смеси при нагревании (70 °С) и перемешивании. Охлажденный до комнатной температуры раствор фильтровали и хранили в плотно закрытой стеклянной посуде.

Раствор АВА-2422 (~0,1 мл) центрифугировали со скоростью 800 и 1000 об/мин в течение 3 и 60 с соответственно. Пленку АВА-2422 выдерживали 5 мин при 40 °С и 30 мин при 60 °С. При получении многослойной композиции последовательно чередовали операции нанесения слоев красителя и СЦГД. На пленку АВА-2422 наносили 0,1 мл 10%-ного раствора СЦГД в толуоле и центрифугировали со скоростью 800 (3 с) и 2000 (60 с) об/мин. В работе [9] установлено, что олигомеры циклогексадиена легко окисляются кислородом воздуха, причем при повышении температуры окисления превалирует деструкция, а при понижении – процесс структурирования олигомера. Чтобы избежать разложения СЦГД в процессе сушки, композиционные пленки после нанесения слоя олигомера выдерживали 10 мин при 40 °С, а затем 40 мин при 60 °С.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Максимумы поглощения раствора АВА-2422 ($\lambda_{\text{max}} = 387$ нм) и пленок АВА-2422(CH_3OH), АВА-2422(CH_3OH)/СЦГД ($\lambda_{\text{max}} = 386$ нм) практически совпадают (рис. 1, кривые 1–3). По-видимому, молекулы красителя не взаимодействуют друг с другом с образованием ассоциатов в твердофазном состоянии.

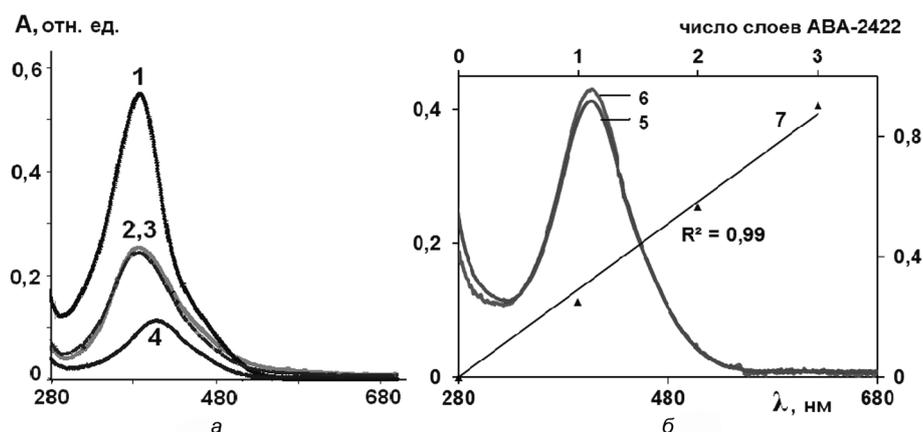


Рис. 1. Спектры поглощения раствора АВА-2422 в CH_3OH (1), пленок АВА-2422(CH_3OH) (2), АВА-2422(CH_3OH)/СЦГД (3), АВА-2422(ПВП) (4) и пятислойной композиционной пленки АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. (5) после хранения на воздухе в течение 10 дней (6); зависимость оптической плотности от числа слоев красителя в пятислойной пленке АВА-2422(CH_3OH)/СЦГД/.. (7)

Спектры поглощения пленок АВА-2422(CH₃ОН) и АВА-2422(CH₃ОН)/СЦГД идентичны (рис. 1, кривые 2, 3). Оптическая плотность пятислойной пленки АВА-2422(CH₃ОН)/СЦГД/.. линейно зависит от числа слоев красителя (рис. 1, прямая 7).

Однако полученные по описанной методике многослойные пленки имели неоднородную поверхность, в некоторых случаях происходила кристаллизация красителя на слое СЦГД. Указанные недостатки были устранены при использовании ПВП в качестве полимерной матрицы для АВА-2422. ПВП относится к химически активным матрицам. Благодаря наличию атома азота в пиррольном кольце молекула ПВП образует комплексы с молекулами красителя, что способствует его изомеризации при взаимодействии с квантами поляризованного света [2]. Авторы [10] предположили, что в водных растворах возможно также диполь-дипольное взаимодействие азокрасителя с ПВП по кетонной связи пиррольного кольца, при этом происходит образование комплекса «краситель–ПВП» за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Композиционную пленку АВА-2422 в матрице ПВП [АВА-2422(ПВП)] формировали центрифугированием 0,1 мл 5 %-ного раствора ПВП в метиловом спирте, содержащего 0,25 мас.% АВА-2422, со скоростью 800 (3 с) и 1200 (60 с) об/мин. ПВП улучшает совместимость пленок АВА-2422 и СЦГД и повышает стабильность многослойного покрытия, о чем свидетельствует незначительное изменение оптической плотности покрытия, содержащего 3 слоя АВА-2422 и 2 слоя СЦГД, при длительном хранении на воздухе (рис. 1, кривые 5, 6).

В спектре поглощения пленки АВА-2422(ПВП) наблюдается bathochromный сдвиг максимума поглощения ($\lambda_{\max} = 408$ нм) (рис. 1, кривая 4) относительно максимумов поглощения раствора и пленки индивидуального красителя ($\lambda_{\max} = 386$ нм). ПВП прозрачен в исследуемой области спектра и смещение λ_{\max} на 22 нм может быть обусловлено образованием комплекса между АВА-2422 и ПВП.

Спектр поглощения пятислойной пленки АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. облученной полным светом ртутной лампы, характеризуется гипсохромным смещением λ_{\max} и наличием изобестической точки при $\lambda = 365$ нм (рис. 2, кривые 1–6), которые свидетельствуют о *транс-цис*-изомеризации красителя при фотооблучении. В работе [11] показано, что *цис-транс*-изомеризация азокрасителей в растворах описывается уравнением реакции первого порядка. Однако в полимерных матрицах *цис-транс*-изомеризация азокрасителей при температурах ниже температуры стеклования полимеров представляет собой сложный процесс, состоящий из двух и более реакций первого порядка, протекающих одновременно [11–13]. Авторы объясняют это неоднородностью среды и различной доступностью свободного объема для распределения красителя в аморфной фазе стеклообразной полимерной матрицы. В термической и фотоиндуцированной реакциях *цис-транс*-изомеризации азокрасителей в матрице полиметилметакрилата наблюдается распределение реагирующих частиц по реакционной способности [14, 15]. Причиной кинетической неэквивалентности молекул красителя, по мнению авторов, является неоднородная структура локального окружения реагирующей частицы.

Кинетика изменения оптической плотности пятислойной композиционной пленки АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. при облучении полным светом ртутной лампы (рис. 2, б) позволяет предположить, что *транс-цис*-изомеризация красителя в матрице ПВП протекает по реакции первого порядка с эффективной константой скорости $k_{\text{эфф}} = 5,45 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Участок, отсекаемый прямой ($\lg(A_0/A_t) - t$) на оси ординат, по-видимому, обусловлен примесью *цис*-изомера в АВА-2422.

Оптическая плотность (A) раствора АВА-2422 в метаноле линейно зависит от его концентрации (C) в диапазоне (1,5–5,5 моль/л). Из графика зависимости A от C АВА-2422 в растворе определяли его концентрацию в композиционной пленке АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. по величине оптической плотности. Эффективные константы скорости реакции изомеризации, рассчитанные из кинетических кривых изменения концентрации АВА-2422 в многослойной пленке ($\lg(C_0/C_t) - t$, $k = 5,80 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) и ее оптической плотности (рис. 2, б), практически совпадают. Таким образом, полученные результаты позволяют определять содержание АВА-2422 в тонких пленках на его основе, используя данные по поглощению красителя в растворе.

В темновом процессе протекает термическая *цис-транс*-изомеризация АВА-2422 (рис. 2, кривые 6–7) с образованием *транс*-изомера и структура многослойной пленки АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. восстанавливается.

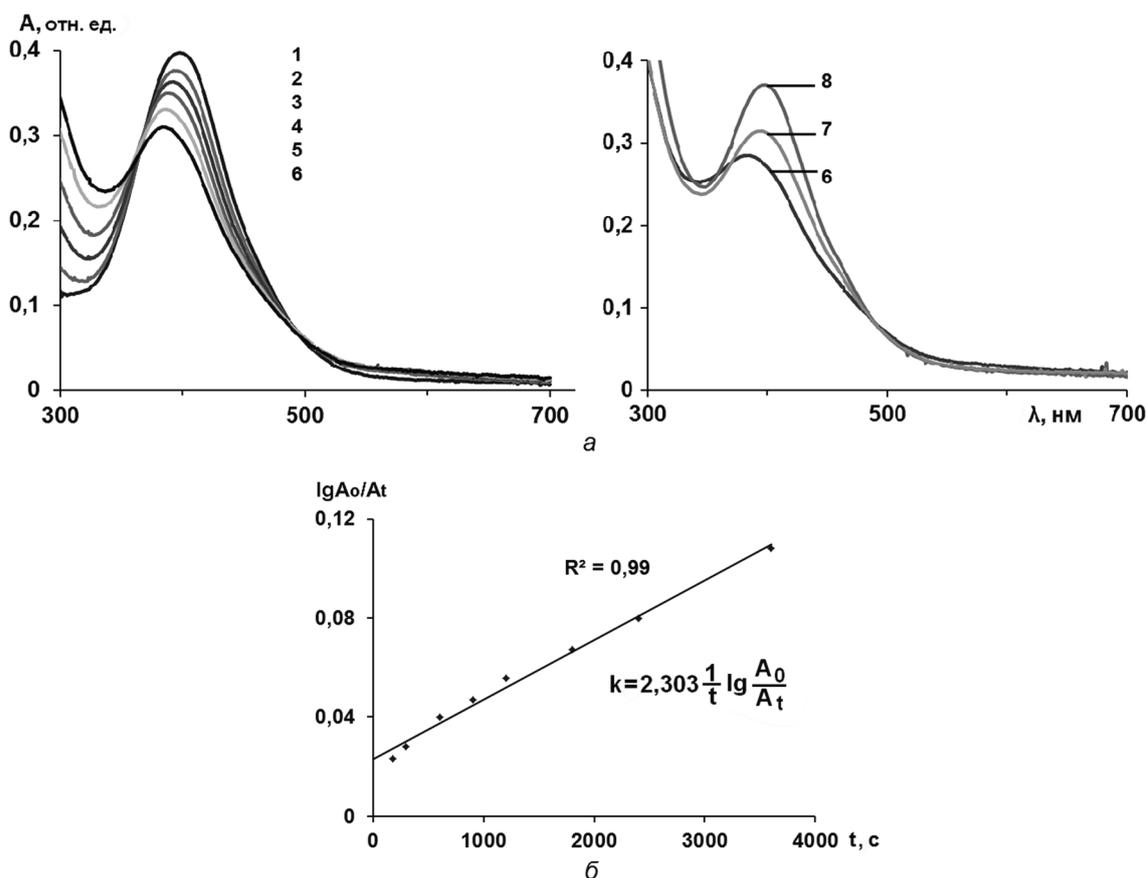


Рис. 2. Изменения спектров поглощения пятислойной композиционной пленки АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. при облучении полным светом ртутной лампы ДРТ-1000 (1–6) и хранения на воздухе (7–8) в течение 0(1), 180(2), 600(3), 1200(4), 2400(5), 3600(6) с, 2(7), 10(8) дней (а); полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой изменения оптической плотности ($\lambda_{\max} = 408$ нм) пленки АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. при облучении (б)

Пленки на основе АВА-2422 поляризуются при облучении линейно поляризованным светом. Для пятислойной пленки АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. значение дихроичного отношения ($DR = A_{\perp}/A_{\parallel}$, где A_{\perp} и A_{\parallel} – поглощение линейно поляризованного зондирующего излучения в перпендикулярном и параллельном направлениях относительно поляризации экспонирующего излучения) значительно выше (рис. 3, кривая 1), чем для соответствующей пленки АВА-2422(CH_3OH)/СЦГД/.. (рис. 3, кривая 3). Следовательно, матрица ПВП способствует ориентации молекул красителя

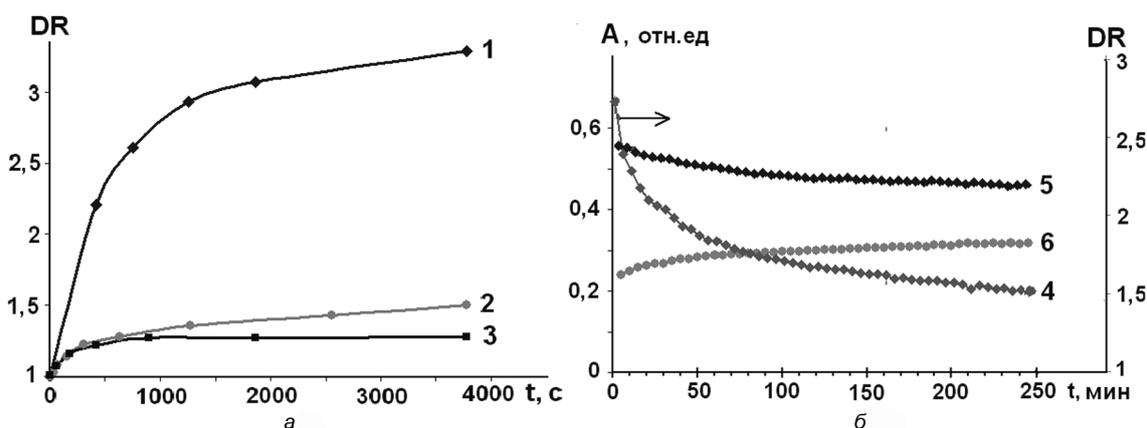


Рис. 3. Кинетика изменения дихроичного отношения для пленок АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. (1, 4), АВА-2422(CH_3OH) (2), АВА-2422(CH_3OH)/СЦГД/.. (3) и оптической плотности поляризованной пленки АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. в перпендикулярном (5) и параллельном направлениях относительно поляризации экспонирующего излучения (6) при облучении линейно поляризованным светом (1–3) и в темновом процессе (4–6)

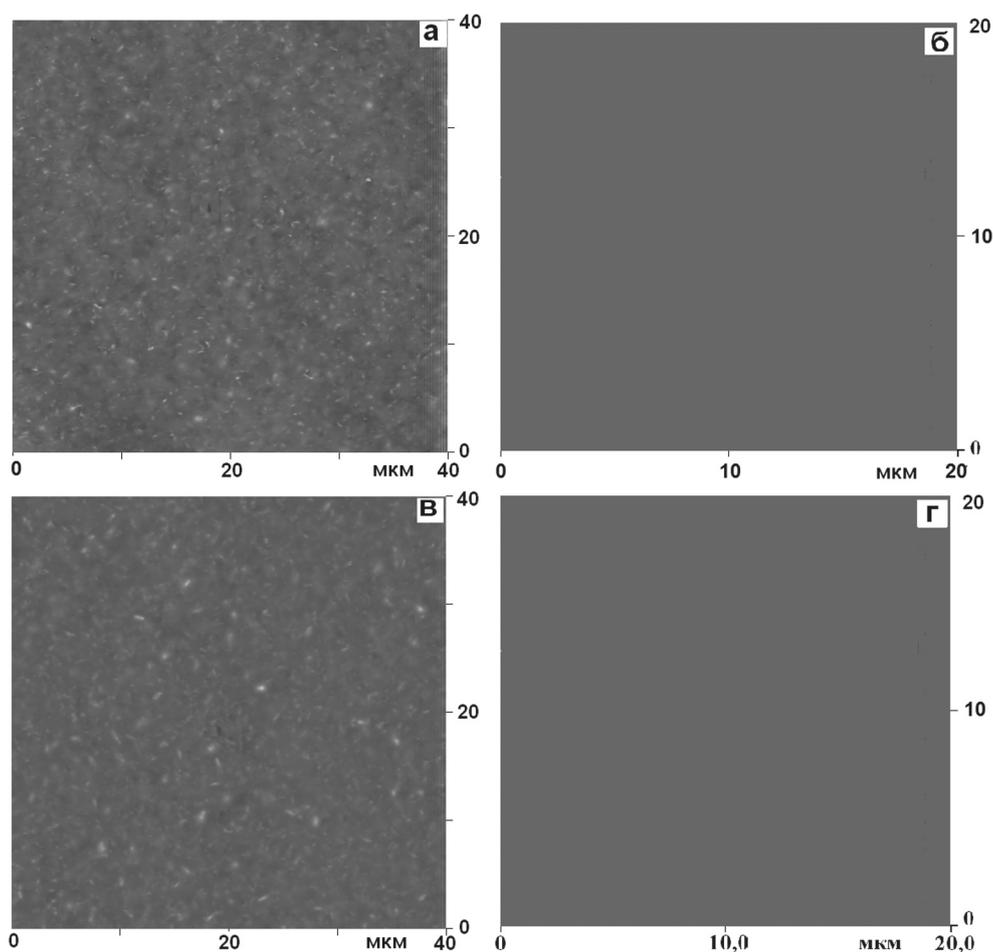


Рис. 4. АСМ-изображения топологии поверхности пленки АВА-2422(ПВП) на кремниевой подложке (а), слое СЦГД (в) и пленок ПВП (б) и СЦГД (г) на кремниевой подложке

при облучении. В темновом процессе величина DR уменьшается (рис. 3, кривая 4) и через 24 ч композиционная пленка АВА-2422(ПВП)/СЦГД/.. становится оптически анизотропной ($DR = 1$). Пленки на основе АВА-2422 сохраняют способность к повторной поляризации после длительного хранения на воздухе.

По данным АСМ пленка АВА-2422(ПВП) на подложке из монокристаллического кремния имела гладкую однородную поверхность (рис. 4, а) и характеризовалась низким значением шероховатости (R_{ms}). Значение R_{ms} на окне сканирования 40,0 мкм равно 1,7 нм. R_{ms} пленки индивидуального ПВП составляет $\sim 0,5$ нм (рис. 4, б). При нанесении красителя на слой СЦГД (рис. 4, в) шероховатость пленки увеличивается в $\sim 2,2$ раза ($R_{ms} = 3,7$ нм). R_{ms} пленки индивидуального СЦГД (рис. 4, г) $\sim 0,6$ нм.

Заключение. Использование ПВП в качестве полимерной матрицы для АВА-2422 способствует *транс-цис*-изомеризации и ориентации молекул красителя при облучении линейно поляризованным светом. Тонкие пленки на основе АВА-2422, диспергированного в ПВП, оптически анизотропны, характеризуются высоким дихроичным отношением и низкой шероховатостью.

Литература

1. Шаталин И. Д. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66, вып. 2. С. 362–364.
2. Петрова С. С., Чичинадзе Н. М., Шавердова В. Г. // ЖТФ. 2005. Т. 75. С. 89–93.
3. Какауридзе Г. А., Шавердова В. Г., Швайцер Я. А., Шаталин И. Д. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16, вып. 24. С. 59–63.
4. Чапланова Ж. Д., Муравский А. А., Рогачев А. А., Агабеков В. Е., Грачева Е. А. // Журн. прикл. спектр. 2013. Т. 80, № 5. С. 675–679.
5. Чапланова Ж. Д., Муравский А. А., Агабеков В. Е., Грачева Е. А., Микулич В. С. // Журн. прикл. спектр. 2015. Т. 82, № 2. С. 169–174.

6. Микуліч В. С., Муравскі А. А. // Молодежь в науке – 2014. Приложение к журн. «Весці НАН Беларусі». 2014. Ч. 1. С. 43–48.
7. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Докл. АН Беларусі. 1986. Т. 30, № 1. С. 66–69.
8. Вайсбергер А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Мир. 1965.
9. Agabekov V. E., Chaplanova Zh. D., Gudimenko Yu. I. // Intern. J. Polymeric. Mater. 1990. Vol. 13. P. 199–209.
10. Sheth G. N., Bhattacharya N. // Textile Research J. 1987. Vol. 57. P. 92–97.
11. Dubini-Paglia E., Beltrame P. L., Marcandalli B., Carniti P. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. Vol. 31. P. 1251–1260.
12. Beltrame P. L., Dubini-Paglia E., Castelli A., Tantardini C. F. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. Vol. 49. P. 2235–2239.
13. Paik C. S., Morawetz H. // Macromolecules. 1972. Vol. 5. P. 171–177.
14. Гребенкин С. Ю., Большаков Б. В. // Химическая физика. 1991. Т. 10, № 7. С. 936–942.
15. Grebenkin. S. Yu., Bol'shakov B. V. // Polymer Sci. 1991. Vol. 33, N 9. P. 1739–1743.

Zh. D. CHAPLANOVA, A. A. MURAVSKY, V. E. AGABEKOV, E. A. GRACHEVA,
V. S. MIKULICH, S. N. LARYKAVA

**PHOTOINDUCED DICHROISM OF THIN FILMS BASED ON A SALICYLIC ACID BIS-AZO DERIVATIVE
AND (POLY)VINYLPYRROLIDONE**

Summary

Using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a polymer matrix for potassium 4,4-*bis*[1-(4-hydroxybutyl-3-carboxylate)phenylazo] biphenyl (ABA-2422) promotes *trans-cis*-isomerization and orientation of dye molecules on irradiation by linearly polarized light. Composite films based on ABA-2422 dispersed in PVP are optically anisotropic, have high dichroic ratio and low roughness.