

## **ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ**

УДК 541.15

*Ю. И. МАТУСЕВИЧ, Л. П. КРУЛЬ*

### **ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛАМИДОМ**

*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета*

*(Поступила в редакцию 19.08.2013)*

В качестве носителей информации в новых информационных технологиях часто используют голографические изображения в виде оптических фазовых решеток, которые записывают в специальных регистрирующих средах. В ряду материалов для записи и обработки оптической информации значительное место занимают полимерные среды, в частности, на основе полиметилметакрилата (ПММА) [1–5]. Из композиций на основе этого полимера, содержащих в качестве фоточувствительной добавки органический краситель 9, 10-фенантренхинон (ФАХ), можно формировать оптически прозрачные пластины и пленки, пригодные для записи, хранения и воспроизведения информации [6–8]. Фоточувствительная добавка, вводимая в ПММА, под воздействием светового излучения изменяет свою химическую структуру. Образовавшийся при этом фотопродукт (семихиноновый радикал) присоединяется к макромолекулам ПММА, теряя при этом свою подвижность. В результате при записи голографической решетки в фоточувствительной системе ПММА–ФАХ формируется периодическое пространственное распределение полимера разного состава, каждый элемент которого имеет свой оптический показатель преломления [9]. Возникает периодическая голографическая структура, на которой свет дифрагирует как на дифракционной решетке [10, 11]. Место, где записана такая решетка, остается прозрачным, а сама она термически стабильна вплоть до температур, близких к температуре стеклования ПММА. Однако в некоторых случаях, например при совмещении с многослойным триплексным стеклом, регистрирующая среда может испытывать длительное воздействие более высоких температур (140–160 °С) [12], в результате чего записанное в ней голографическое изображение может искажаться. При этом низкая адгезия ПММА к стеклу негативно сказывается на самом процессе совмещения. В связи с этим возникает необходимость в одновременном решении двух задач, направленных на расширение области применения ПММА в качестве основы для оптических регистрирующих сред. Это в первую очередь повышение теплостойкости ПММА, характеризующей его способность сохранять исходную форму в условиях воздействия повышенных температур и вследствие этого качество записанного в нем голографического изображения, а также улучшение адгезии фоточувствительного ПММА к силикатному стеклу, влияющей на технологичность процесса совмещения этих материалов.

Решить первую из поставленных задач можно путем химического модифицирования ПММА, направленного на включение в структуру его макромолекул мономерных звеньев другой природы, способных оказывать влияние на взаимодействие между макромолекулами этого полимера. Наличие же в модифицирующих мономерных звеньях полярных химических групп, способных физически взаимодействовать с поверхностью силикатного стекла, должно способствовать решению второй задачи – улучшению адгезии к нему регистрирующей среды.

Для решения указанных задач в работах [13, 14] предлагается модифицировать ПММА путем сополимеризации метилметакрилата (ММА) с полярными сомономерами, такими как акриловая

(АК) и метакриловая (МАК) кислоты, образующими при гомополимеризации более термически стойкие по сравнению с ПММА полимеры, имеющие высокую молекулярную массу, которая близка к молекулярной массе ПММА ( $10^5-10^6$ ). Было показано, что продолжительность записи голографических изображений в таких регистрирующих средах определяется главным образом межмолекулярным взаимодействием. Чем в большей степени полярные сомономеры способствуют его увеличению (за счет своей химической природы или содержания в СП), тем дольше длится процесс записи голографического изображения. Известно, что межмолекулярное взаимодействие в полимерах в значительной степени зависит от их молекулярной массы. Можно допустить, что на продолжительность записи голограмм и их качество будут оказывать влияние молекулярно-массовые характеристики регистрирующей среды, в которой они записываются. Однако этот вопрос ранее не рассматривался. В связи с этим цель настоящей работы – установление особенностей формирования голографического изображения в полимерной регистрирующей среде, существенно отличающейся по молекулярной массе от рассмотренных в приведенных выше работах. Для этого в качестве основы регистрирующей среды был выбран ПММА, модифицированный в процессе полимеризации полярным метакриламидом (ММА) [13,15]. При этом указанный СП имел молекулярную массу на два-три порядка более низкую ( $\sim 10^2-10^3$ ), чем у СП ММА с АК и МАК.

СП ММА с МАА синтезировали в соответствии с методикой, приведенной в [16,17]. Его состав изучали методом ИК-спектроскопии поглощения. Мольную долю звеньев МАА в СП ( $\beta$ ) определяли по отношению оптической плотности полосы поглощения  $1650\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в амидной группе, к оптической плотности полосы поглощения  $1730\text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям карбонильной группировки в сложноэфирной группе звеньев ММА ( $D_{1650}/D_{1730}$ ) [18]. Экспериментальные данные по зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси в системе ММА–МАА представлены на рис. 1, где  $\alpha$  – мольная доля полярного сомономера в смеси мономеров,  $\beta$  – мольная доля звеньев полярного сомономера в СП. Согласно ему, при  $\alpha$  до 0,2 соотношение звеньев ММА и МАА в исходной мономерной смеси и в СП практически одинаковы. В интервале значений  $\alpha$  от 0,2 до 0,6 наблюдается обеднение СП метакриламидными звеньями. При более высоком содержании МАА состав СП близок к составу смеси сомономеров.

В качестве фоточувствительной системы для записи голографических изображений использовали пленки толщиной 90 мкм, которые были получены из растворов в дихлорэтаноле (пленки из ПММА) или в ледяной уксусной кислоте (пленки из СП ММА с МАА) с добавками ФАХ. Содержание ФАХ в пленках составляло 6 мол. %. Запись голографических решеток осуществляли в соответствии с методикой, описанной в работе [13]. Их дифракционная эффективность (DE) измерялась в процессе записи каждые 15 с. Ее значения  $\eta$  рассчитывали, как отношение интенсивности луча после прохождения дифракционной

решетки ( $I_{\text{вых}}$ ) к интенсивности луча, падающего на решетку ( $I_{\text{вх}}$ ) [13]:

$$\eta = (I_{\text{вых}}/I_{\text{вх}})100\%.$$

Измерения выполняли на приборах Ophir PD-300-3W и Ophir Nova Display.

ФАХ поглощает в видимой спектральной области. При введении его в прозрачный полимер последний приобретает желтый цвет. После записи голограмм полимер в месте, где они записаны, становится бесцветным (прозрачным), что служит признаком исчезновения там фоточувствительной добавки.

Для подтверждения фотохимического взаимодействия фоточувствительной добавки с полимерной основой, происходящего при действии лазерного излучения на фоточувствительный полимер, проводили обработку образца лазерным

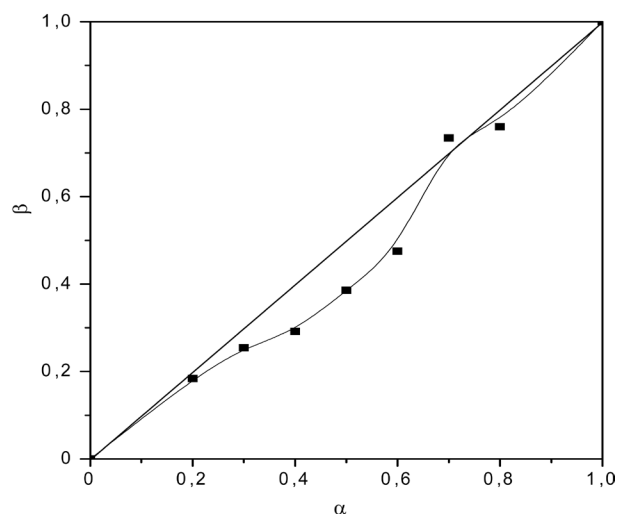


Рис. 1. Зависимость мольной доли звеньев полярного сомономера МАА ( $\beta$ ) в составе СП ММА с МАА от его мольной доли ( $\alpha$ ) в смеси с ММА

лучом (514 нм) мощностью 60 мВт/см<sup>2</sup>, равной суммарной мощности двух лучей, использовавшихся при записи решетки. Электронные спектры поглощения записывали на приборе AvaSpec-2048.

На рис. 2 представлена зависимость величины нормализованной DE от времени записи фазовой решетки в фоточувствительном СП ММА с МАА, содержащем 6 мол. % ФАХ (отнесение сделано к максимальному значению DE решетки, достигаемому при записи). Зависимость приведена для СП с  $\alpha = 0,5$ . ФАХ, введенный в СП такого состава, при воздействии светового излучения химически присоединяется к нему в максимальном количестве. Это подтверждается тем, что после воздействия лазерного излучения на СП интенсивность поглощения в спектральном диапазоне 400–550 нм (рис. 3, а), характерного для ФАХ, уменьшается, а максимум поглощения смещается в низковолновую область, указывая на появление в фоточувствительном материале нового химического соединения – продукта взаимодействия ФАХ с СП.

Записать голографическую решетку в СП другого состава практически невозможно. После воздействия лазерного излучения на такой СП поглощение в видимом спектральном диапазоне либо не изменяется, указывая на отсутствие химического взаимодействия ФАХ и СП, либо незначительно уменьшается, как это имеет место при  $\alpha$ , равном 0,3 (рис. 3, б). В последнем случае спектр поглощения фоточувствительного СП еще до воздействия лазерного излучения соответствует продукту его взаимодействия с ФАХ. Связано это может быть со слабым межмолекулярным взаимодействием в этом СП, вызванным низким содержанием полярного сомономера МАА и невысокой молекулярной массой. В результате движение ФАХ, а следовательно, и его взаимодействие с СП в фоточувствительном материале происходит настолько быстро, что практически весь ФАХ еще до начала записи голографического изображения успевает под воздействием света внешней среды вступить в химическое взаимодействие с СП. ФАХ как фоточувствительная добавка в полимерной матрице исчезает и тем самым исключает возможность записи в ней голограммы.

В порядке усиления межцепного взаимодействия в СП сомомеры, применявшиеся в процессах сополимеризации с ММА, располагаются в ряд: МАК < АК < МАА, причем порядок расположения мономеров в этом ряду коррелирует с эффективностью образования водородных связей между соседними макромолекулами СП [13]. Согласно [13], максимум экспериментально измеряемой DE голографической решетки, записываемой в ПММА, достигается за 90 с, а в СП

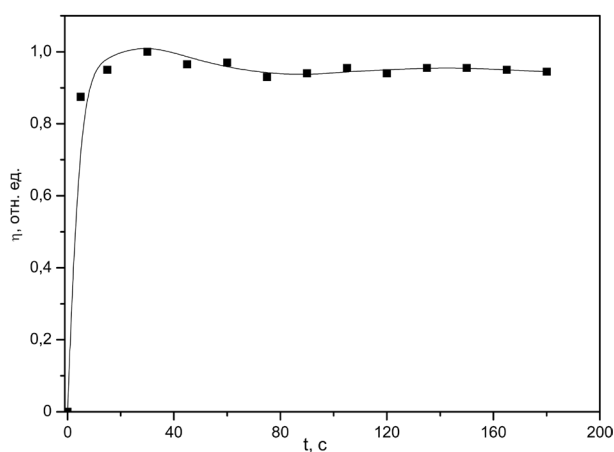


Рис. 2. Зависимость DE голографической решетки от времени ее записи в СП ММА с МАА ( $\alpha = 0,5$ ;  $\beta = 0,39$ )

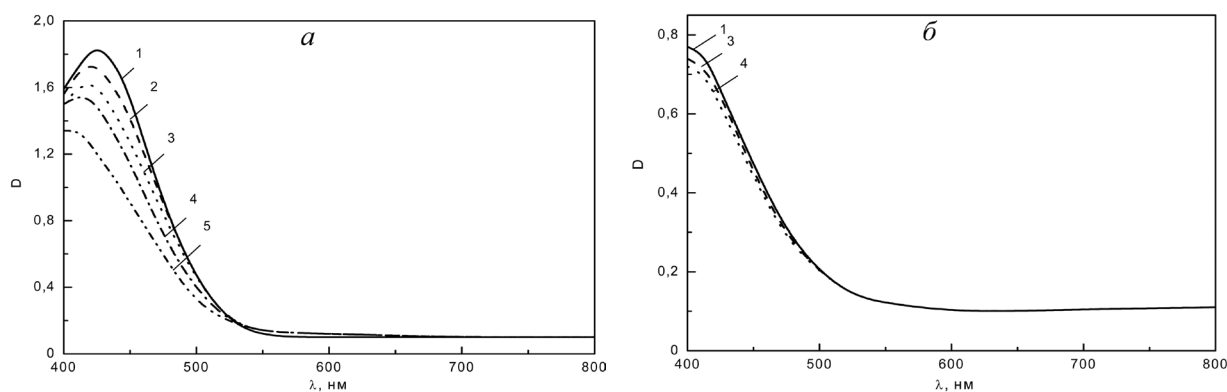


Рис. 3. Спектр поглощения до (1) и после засвечивания СП ММА с МАА  $\alpha = 0,5$  (а) и  $0,3$  (б) в течение 3 (2), 10 (3), 20 (4) и 60 мин (5)

ММА с МАК и АК – еще за более продолжительный промежуток времени. Если исходить из приведенной выше корреляции, можно предположить, что максимум экспериментально измеряемой DE решетки, записываемой в СП ММА с МАА, должен достигаться еще дольше. Однако, согласно зависимости, приведенной на рис. 2, в этом СП дифракционная решетка формируется значительно быстрее, чем в фоточувствительном ПММА и его СП с АК и МАК. Ее DE достигает максимума за 30 с и практически не зависит от продолжительности дальнейшей записи. Связано это может быть с низкой молекулярной массой рассматриваемого СП (на два-три порядка более низкой по сравнению с гомополимером ММА и другими его СП), разрыхляющей его надмолекулярную структуру. В результате диффузионные процессы, сопровождающие образование и разрушение голографических решеток в СП, начинаются и заканчиваются значительно быстрее, чем в других рассматриваемых материалах.

Таким образом, на примере фоточувствительного СП ММА с МАА подтверждено, что межмолекулярное взаимодействие в СП оказывает влияние на процесс записи в нем голографического изображения. В свою очередь молекулярная масса СП, оказывая влияние на межмолекулярное взаимодействие в нем, также влияет на этот процесс. Ее снижение разрыхляет надмолекулярную структуру СП, ускоряет диффузию в нем фоточувствительной добавки и в результате этого ускоряется запись голограммы.

### Литература

1. Kar Ajoy K. // Polym. Adv. Technol. 2000. Vol. 11, N 8–12. P. 553–559.
2. Steckman G. J., Solomatine I. O., Zhou G., Psaltis D. // Opt. Lett. 1998. Vol. 23, N 16. P. 1310–1312.
3. Veniaminov A. V., Sillescu H. // Macromolecules. 1999. Vol. 32, N 6. P. 1828–1837.
4. Veniaminov A. V., Bartsch E. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2002. Vol. 4, N 4. P. 387–392.
5. Mahilny U. V., Marmysh D. N., Stankevich A. I. et al. // Appl. Phys. B. 2006. Vol. 82. P. 299–302.
6. Veniaminov A. V., Bartsch E., Popov A. P. // Opt. and Spectrosc. 2005. Vol. 99, N 5. P. 744–750.
7. Hsiao Yi.-N., Whang W.-T., Lin Sh. H. // Opt. Eng. 2004. Vol. 43. P. 1993–2002.
8. Hsu K. Y., Lin Sh. H., Hsiao Yi.-N. // Opt. Eng. 2003. Vol. 42. P. 1390–1396.
9. Вениаминов А. В., Седунов Ю. Н. // Высокомогл. соед. Сер. А. 1996. Т. 38, № 1. С. 71–76.
10. Андреева, О. В. // Опт. журн. 2000. Т. 67, № 12. С. 27–33.
11. Оптическая голография / Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лиин. М.: Мир, 1973.
12. Tolstik E., Winkler A., Matusevich. V. et al. // IEEE Photonics Technology Letters. 2009. Vol. 21, N 12 P. 784–786.
13. 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.
14. Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Егорова Е. Л. и др. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, вып. 9. С. 1535–1541.
15. Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Егорова Е. Л. и др. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, вып. 5. С. 830–837.
16. Казюка Е. О., Поликарпов А. П., Паплевка И. Г. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, вып. 11. С. 1874–1877.
17. Якимцова Л. Б., Федорук С. Л., Егорова Е. Л. и др. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2008. №3. С. 23–28.
18. Kuo Sh.-W., Kao H.-Ch., Chang F.-Ch. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 6873–6882.

Yu. I. MATUSEVICH, L. P. KRUL

### PHOTOSENSITIVE MATERIAL BASED ON A METHYLMETHACRYLATE-METHACRYLAMIDE COPOLYMER

### Summary

A new photosensitive polymer based on methylmethacrylate with methacrylamide and phenanthrenequinone has been obtained and investigated. The possibility for recording of holographic gratings in this material is shown. Chemical conditions for the formation of holograms has been discussed and confirmed by the spectral characteristics of the material.