

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.31; 681; 2.738; 584-14

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПЛЕНКАХ ТРИФЕНИЛАМИНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНА

© 2014 г. Г. М. Павлов^{*,**}, доктор физ.-мат. наук; Н. А. Михайлова^{*}, канд. физ.-мат. наук;
Н. А. Соловская^{**}, канд. хим. наук; Г. И. Носова^{**}, канд. хим. наук;
А. В. Якиманский^{**}, доктор хим. наук

^{*} Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

^{**} Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург

E-mail: georges.pavlov@mail.ru, 18257@mail.ru

При наклонном падении поляризованного луча вращение пленки вокруг оси, перпендикулярной к ее поверхности, приводит к двойному лучепреломлению, которое изучается в представленной работе. Исследовалось поверхностное двойное лучепреломление в пленках полигетероарилена, содержащего трифениламин, в зависимости от угла падения света и толщины пленок. Полученные результаты позволили провести оценку параметра ориентационного порядка фрагментов макромолекул в приповерхностных слоях, а также оценить длину статистического сегмента цепей полигетероарилена.

Ключевые слова: пленки, ориентационный порядок, двойное лучепреломление, поляризованный свет.

Коды OCIS: 230.0230; 230.3720

Поступила в редакцию: 20.11.2013

Введение

Термостойкие полигетероарилены, содержащие трифениламин, успешно используются в устройствах оптоэлектроники. Они имеют высокий уровень светочувствительности и благодаря своим дырочно-проводящим свойствам находят применение в качестве транспортных слоев, например в светодиодных устройствах [1–3]. Композиционные материалы, обладающие фотопроводимостью и электрооптическим откликом, перспективны также для создания голографических запоминающих устройств, эффективность которых зависит от фоторефрактивных свойств полимеров [4]. В отличие от наиболее широко применяемых проводящих полимеров – полифениленвиниленов и полифлуоренов, полигетероарилены проявляют высокую термоокислительную стабильность на воздухе и фотостабильность [5]. Необходимым технологическим условием применения этих

полимеров в различных устройствах является их растворимость в низкокипящих растворителях (например, хлорированных углеводородах), что позволяет упростить технологический процесс за счет нанесения полимерных слоев с использованием методов центрифугирования, струйной печати и др. Такую растворимость имеет и поли-(4,4'-амино трифенилен гексафторизопропилен дифталимид), электронотранспортные свойства которого были исследованы в работе [3]. Свойства пленочных материалов на основе полимеров, в том числе полигетероариленов, определяются характером организации макромолекулярных фрагментов в приповерхностных слоях, степенью их ориентационной упорядоченности. Для получения количественной информации об ориентационном порядке в поверхностных слоях измерялось двойное лучепреломление (ДЛ), возникающее при прохождении поляризованного света через пленку под различными

углами i к поверхности [7–9]. Метод основан на измерении разности фаз δ между лучами, поляризованными в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

В настоящей работе исследовалось поверхностное ДЛ в пленках полигетероарилена, содержащего трифениламин, в зависимости от угла падения наклонного поляризованного света и толщины пленок. Полученные результаты позволили провести оценку параметра ориентационного порядка фрагментов макромолекул в приповерхностных слоях, а также оценить длину статистического сегмента цепей полигетероарилена.

Экспериментальная часть

Поли-(4,4'-амино трифенилен гексафторизопротиледен дифталамид) (6Ф-ТФА-ПИ), структурная формула которого представлена на рис. 1, был синтезирован на основе 4,4'-трифениламина и 4,4'-(гексафторизопротиледен)дифталевого ангидрида в *N*-метилпирролидоне по методу, изложенному в работе [6]. Молекулярная масса полимера была определена методом седиментационно-диффузионного анализа и составила 75000 г/моль, чему соответствует количество повторяющихся звеньев в основной цепи 110.

Для получения пленок разной толщины концентрация растворов (w) варьировалась в пределах 6–15 мас %. Полиимидные пленки получали из раствора 6Ф-ТФА-ПИ в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле поливом на предметные стекла, а при меньших концентрациях ($w < 4$ мас %) – испарением растворов, помещенных на вращающуюся подложку (*spin-coating*) со скоростью вращения менее 2000 об/мин. Пленки сушились при 40–60 °С в сушильном шкафу, а затем в вакууме при 100–150 °С. Толщина пленок измерялась вертикальным оптическим длинномером (ИЗВ-1), а также с помощью микрометра. Толщина пленок изменялась от 0,3 до 30 мкм.

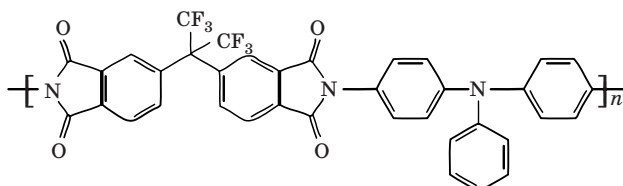


Рис. 1. Химическая структура повторяющегося звена полигетероарилена.

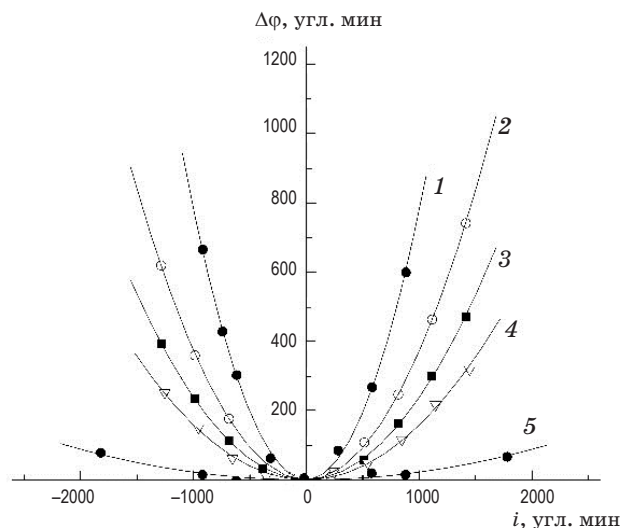


Рис. 2. Зависимости разности отсчетов компенсатора ($\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$) от угла падения i луча на поверхность полимерной пленки, где φ – отсчет при прохождении поляризованного луча под углом i к оптической оси, φ_0 – при его нормальном падении. Кривые соответствуют толщине пленок $H \times 10^{-3}$, мм, равной 27 (1), 12 (2), 10 (3), 3,2 (4), 0,27 (5).

Изучалось ДЛ, возникающее при прохождении поляризованного света через пленку под различными углами i к поверхности. Количественной мерой поверхностного ДЛ является оптическая разность фаз δ , которая измерялась визуально с использованием компенсатора Брейса. При небольших значениях разности фаз δ_0 , создаваемой слюдяной пластинкой компенсатора, оптическая разность фаз δ , создаваемая пленкой, равна $\delta_0 \sin 2\Delta\varphi$, где $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ есть разность отсчетов компенсатора при расположении пленки под углом к оптической оси установки и при нормальном падении поляризованного луча на пленку, а $\delta_0 = 0,076$. Значение δ зависит от угла падения луча i следующим образом: $\delta = B(1 - \cos 2i) = 2B \sin^2 i$, где B – коэффициент поверхностного ДЛ. На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости δ от i пленок разной толщины. Видно, что с увеличением угла падения разность фаз увеличивается.

Результаты и обсуждение

Коэффициент поверхностного ДЛ в соответствии с теориями [7, 10, 11] зависит от толщины пленок, химической структуры полимера, степени ориентационной упорядоченности

фрагментов цепи и определяется следующим образом:

$$B = -\frac{\pi N_A \rho (a_{\parallel} - a_{\perp})}{n^3 \lambda M_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \times \\ \times S_0 H_0 [1 - \exp(-H / H_0)] = \\ = B_0 [1 - \exp(-H / H_0)], \quad (1)$$

где ρ – плотность полимера, H – толщина пленки, n – показатель преломления полимера, N_A – число Авогадро, λ – длина волны света, $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ – разность главных оптических поляризуемостей мономерного звена, M_0 – его молекулярная масса, H_0 – толщина, характеризующая расстояние от поверхности пленки, на котором параметр ориентационного порядка уменьшается в e раз по сравнению с параметром ориентационного порядка фрагментов молекулярных цепей вблизи поверхности пленки S_0 , который определяется как

$$S_0 = \left(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right) / 2, \quad (2)$$

где θ – угол между направлением оси мономерного звена и нормалью к поверхности пленки.

Значение S_0 изменяется в пределах от $-0,5$ до 1 . Значению $S_0 = -0,5$ соответствует идеальная планарная упаковка, а $S_0 = 1,0$ характеризует идеальную ортогональную к поверхности упаковку фрагментов макромолекул при формировании пленки.

Параболические зависимости (рис. 2) преобразуются в линейные зависимости в координатах

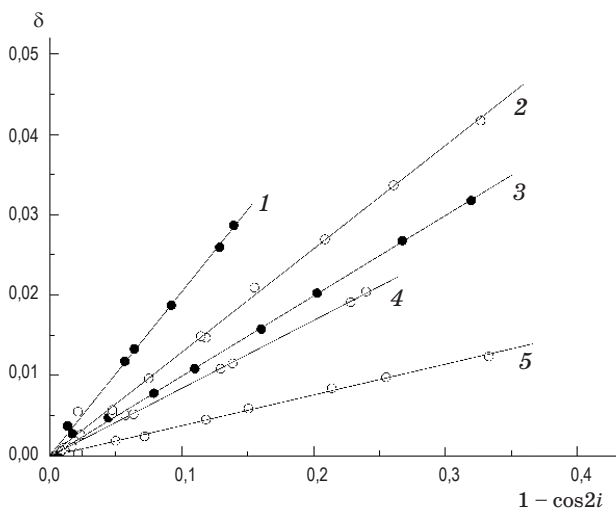


Рис. 3. Зависимости разности фаз δ от $(1 - \cos 2i)$ тех же пленок полигетероарилена (см. рис. 2).

натах δ от $(1 - \cos 2i)$ (рис. 3), из тангенса угла наклона которых определяется коэффициент поверхностного ДЛ B (1).

Второй (после угла падения света) величиной, изменяемой в эксперименте, является толщина пленок H . Зависимость коэффициента B от H пленок 6Ф-ТФА-ПИ представлена на рис. 4. Эта зависимость обнаруживает тенденцию к насыщению значения параметра B с увеличением толщины пленки, предсказываемую теоретическим соотношением (1). Совокупность данных рис. 4 удовлетворительно описывается уравнением $B = 0,22[1 - \exp(-H/17)]$, соответствующим теоретическому соотношению (1) (коэффициент корреляции зависимости $r = 0,990$). Таким образом, у пленок полигетероарилена 6Ф-ТФА-ПИ на стеклянных подложках получены следующие оценки: $B_0 = 0,22 \pm 0,02$ и $H_0 = 17 \pm 3$ мкм.

Зависимость коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B от толщины пленок, полученных разными способами, описываются единой кривой (рис. 4, кривая 1). Можно полагать, что мягкий режим получения пленок испарением растворов с вращающейся подложки не влияет на степень ориентационной упорядоченности макромолекул вблизи поверхности.

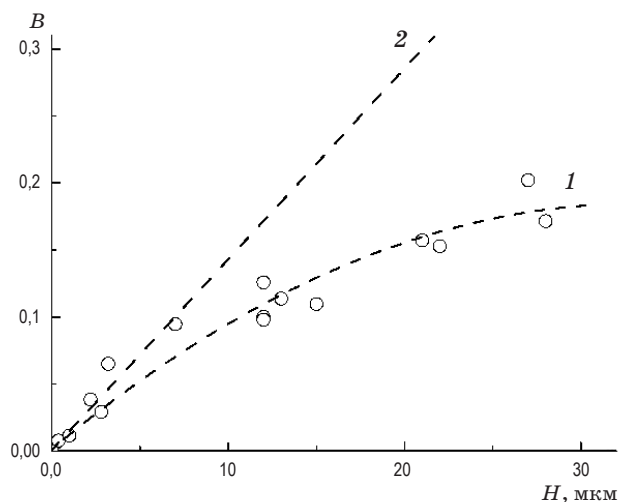


Рис. 4. Зависимость коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B от толщины пленок H . Кривая 1 – аппроксимация экспериментальных точек зависимостью $B = 0,22[1 - \exp(H/17)]$ с коэффициентом корреляции $0,990$, 2 – прямая проведена по начальным точкам при толщине пленок менее $7,5$ мкм. Наклон прямой 2 равен $dB/dH = 140 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (коэффициент линейной корреляции $0,963$).

Дальнейшая интерпретация связана с разделением вкладов – структурного $\beta_s = (a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0$ и ориентационного S_0 , в коэффициент поверхностного ДЛ

$$B_0 = -\frac{\pi N_{AP}}{n^3 \lambda} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \beta_s S_0 H_0. \quad (3)$$

Разность главных оптических поляризуемостей ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) мономерного звена может быть оценена с использованием валентно-оптической схемы [12, 13]. Этот подход с успехом применялся при исследовании ДЛ полигетероариленов, ароматических полиамидов и полифенилхиноксалинов, структур, содержащих оптически анизотропные фенильные и сопряженные циклы [14–17]. Анизотропия ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) оптической поляризуемости повторяющегося звена (рис. 1) поли-(4,4'-амино трифенилен гексафтор изопропилен дифталимид)а, рассчитанная по валентно-оптической схеме, оказалась положительной и равной 2×10^{-23} см³. Масса повторяющегося звена полимера 683 г/моль, что приводит к следующей оценке структурного параметра $\beta_s = 2,9 \times 10^{-26}$ см³ моль/г. Используя значения $\rho = 1,47$ г/см³, $n = 1,7$, $\lambda = 550$ нм, получаем параметр $S_0 = -0,16$. На рис. 4 кривая 2 проведена по экспериментальным точкам в области малых толщин ($H < 7,5$ мкм), что позволило определить начальный наклон $dB/dH = 140 \pm 10$ см⁻¹ и, соответственно, $S_0 = -0,17$. Данное значение хорошо коррелирует с приведенной выше оценкой. Отрицательный знак параметра S_0 показывает, что фрагменты макромолекул 6Ф-ТФА-ПИ вблизи межфазной границы ориентированы преимущественно планарно поверхности пленок. Абсолютное значение параметра S_0 свидетельствует, что цепи полигетероарилена могут быть отнесены к классу полужестких макромолекул [11].

В работах [11, 18, 19] установлено, что параметр S_0 однозначно зависит от длины статистического сегмента, характеризующего равновесную жесткость макромолекулярных цепей, образующих полимерную пленку. На рис. 5 представлена в логарифмическом масштабе зависимость модуля параметра S_0 различных полимеров от длины статистического сегмента A , которая изменяется в пределах от 1,3 до 240 нм, а параметр S_0 – в пределах от $-0,5$ до $-0,007$. Отметим, что интервалы значений A и S_0 практически покрывают возможные пределы их изменения. Совокупность полученных ранее экс-

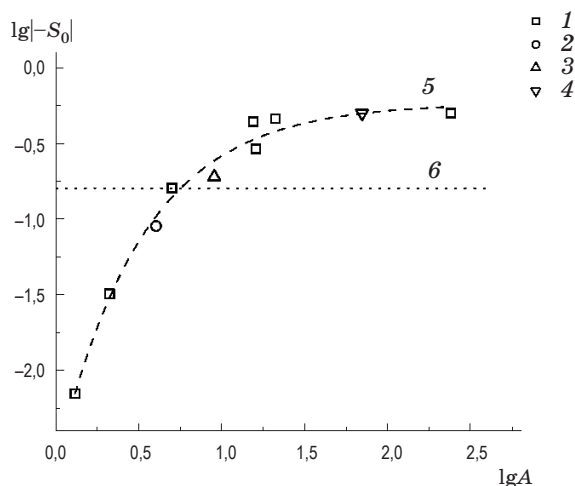


Рис. 5. Зависимость модуля параметра ориентационного порядка S_0 от длины статистического сегмента макромолекул. Сопоставляются результаты, полученные ранее для полисахаридов (1) [11, 18], полистиролсульфоната натрия (2) [19], ароматических сульфатированных полиамидов с мета-включенными кольцами (3) и пара-включенными фенильными кольцами (4), 5 – кривая, проведенная по точкам (1–4), 6 – линия соответствует значению $|S_0| = 0,16$, полученному для полигетероарилена.

периментальных данных хорошо аппроксимируется следующей эмпирической зависимостью $\lg(-S_0) = -0,23 - 2,4 \exp[-\lg(A/0,52)]$, которой соответствует кривая 5 на рис. 5 ($r = 0,9930$). Используя эту зависимость и полученное значение параметра S_0 , можно оценить длину статистического сегмента молекул поли-(4,4'-амино трифенилен гексафтор изопропилен дифталимид)а. Такая оценка приводит к $A \approx 5$ нм, которая находится в удовлетворительном соответствии с известными в литературе значениями длины статистического сегмента полигетероариленов близкого химического строения, и определенными при исследованиях их разбавленных растворов [16, 20].

Заключение

Получены пленки растворимого полигетероарилена – поли-(4,4'-амино трифенилен гексафтор изопропилен дифталимид)а и изучено ДЛ при наклонном прохождении пучка поляризованного света через пленку. Обнаружено, что положительное значение поверхностного ДЛ пленок выявляет тенденцию к насыщению с увеличением толщины пленки.

Из общего хода зависимости поверхностного ДЛ от толщины пленок получены количественные оценки параметров V и H_0 , характеризующих ДЛ и толщину оптически анизотропного слоя. Проведена оценка собственной оптической анизотропии повторяющегося звена полимера, что позволило определить параметр ориентационного порядка полимерных фрагментов вблизи раздела фаз S_0 . Отрицательное значение S_0 свидетельствует о преимущественной планарной ориентации полимерных фраг-

ментов вблизи поверхности пленки. Сравнение параметра S_0 с полученной ранее зависимостью этого параметра от длины статистического сегмента A полимеров разного строения позволило оценить длину статистического сегмента макромолекул поли-(4,4'-амино трифенилен гексафтор изопропилен дифталимид)а ($A \approx 5$ нм), которая разумным образом коррелирует с длиной статистических сегментов макромолекул химически подобных полигетероариленов.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Jiang J., Jiang Ch., Yang W., Zhen H., Huang F., Cao Y. High-efficiency electrophosphorescent fluorene-alt-carbazole copolymers N-grafted with cyclometalated Ir complexes // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 10. P. 4072–4080.
2. Kruger H., Wedel A., Janietz S. Polymer multilayer systems for electronic applications // *Synth. Met.* 2002. V. 127. № 1–3. P. 267–271.
3. Носова Г.И., Якиманский А.В., Соловская Н.А., Жукова Е.В., Смыслов Р.Ю., Тамеев А.Р., Александрова Е.Л., Магдесиева Т.В. Синтез и электрооптические свойства трифениламин и оксадиазолсодержащих полимеров // *Высокомолек. соед. Б*. 2011. Т. 53. № 1. С. 111–120.
4. Tian Y.Q., Chen C.Y., Haller M.A., Tucker N.M., Ka J.W., Luo J.D., Huang S., Jen A.K.Y. Nanostructured functional block copolymers for electrooptic devices // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 1. P. 97–104.
5. Kulkarni A.P., Zhu Y., Jenekhe S.A. Quinoxaline-containing polyfluorenes: synthesis, photophysics, and stable blue electroluminescence // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 5. P. 1553–1563.
6. Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Якиманский А.В., Александрова Е.Л., Кудрявцев В.В. Светочувствительность полиимидов и полихиназолонов на основе ароматических и гетероароматических диаминов // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 7. С. 1524–1535.
7. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. О преимущественной ориентации макромолекул в поверхностных слоях полимерных пленок // *Высокомолек. соед. А*. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628–1634.
8. Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии. Л.: Химия, 1991. 239 с.
9. Грищенко А. Е., Черкасов А.Н. Ориентационный порядок в поверхностных слоях полимерных материалов // *УФН*. 1997. Т. 167. № 3. С. 269–285.
10. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. Структура оптически анизотропных поверхностных слоев и распределение ориентационного порядка по толщине полимерных пленок // *Высокомолек. соед. Б*. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347–1350.
11. Pavlov G.M., Grishchenko A.E. Polysaccharide film technologies: interfacial order and chain rigidity // *Bio-technology Genetic Eng Rev*. 1999. V. 16. P. 347–359.
12. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
13. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. 196 с.
14. Бессонов М.И. Исследование фотоэластического эффекта в некоторых полиимидах // *Высокомолек. соед. А*. 1967. Т. 9. № 1. С. 206–212.
15. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимидамы – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
16. Цветков В.Н., Коршак В.В., Штенникова И.Н., Раубах Х., Кронгауз Е.С., Павлов Г.М., Колбина Г.Ф., Цепелевич С.О. Конформация и равновесная жесткость молекул полифенилхиноксапинов // *Высокомолек. соед. А*. 1979. Т. 21. С. 83–92.

17. Павлов Г.М., Козлов А.Н., Якопсон С.М., Усова С.В., Эфрос Л.С. Двойное лучепреломление и равновесная жесткость некоторых полиамидбензимидазолов // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 30–35.
18. Павлов Г.М., Грищенко А.Е. Термодинамическая жесткость цепных молекул полисахаридов и ориентационная упорядоченность в поверхностных слоях их пленок // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882–1886.
19. Павлов Г.М., Губарев А.С., Зайцева И.И., Федотов Ю.А. Спонтанное двойное лучепреломление в пленках некоторых фенилсодержащих полимеров // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 8. С. 1571–1576.
20. Magarik S.Ya. Macromolecules of polyamic acids and polyimides in polyamic acids and polyimides synthesis, transformations, and structure / Ed. by Bessonov M.I., Zubkov V.A. Boca Raton: CRC Press Inc., 1993. P. 281–362.