

WOJCIECH MAZELA, PIOTR CZUB^{*)}, JAN PIELICHOWSKI

Politechnika Krakowska
Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Zastosowanie żywic epoksydowych w elektronice i optoelektronice

Cz. III. ŻYWICE EPOKSYDOWE O NIELINIOWYCH WŁAŚCIWOŚCIACH OPTYCZNYCH^{**)}

Streszczenie — W artykule o charakterze przeglądu literaturowego omówiono podstawowe zagadnienia związane z problematyką nieliniowych właściwości optycznych (NLO) materiałów, uwzględniając klasyczne materiały nieorganiczne, kryształy organiczne oraz charakteryzujące się licznymi zaletami materiały polimerowe. Zastosowanie polimerów umożliwia przygotowanie cienkich (kilkadziesiąt μm) warstw materiału NLO, koniecznych w przypadku optyki zintegrowanej. Najwięcej miejsca poświęcono obszernemu omówieniu materiałów NLO opartych na żywicach epoksydowych (EP) wyróżniających się łatwością przetworstwa oraz orientacji aktywnych optycznie cząstek a także małymi stratami optycznymi w porównaniu z innymi materiałami polimerowymi. Scharakteryzowano metody otrzymywania i właściwości użytkowe opartych na EP materiałach NLO usieciowanych różnymi metodami (aminami, pod wpływem światła, w układzie zol/żel), w tym epoksydowych materiałów NLO typu IPN.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, nieliniowe właściwości optyczne, synteza, stabilność termiczna.

APPLICATIONS OF EPOXY RESINS IN ELECTRONICS AND OPTOELECTRONICS. PART III. EPOXY RESINS WITH NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES

Summary — In the review the basic problems concerning nonlinear optical properties (NLO) of the materials (classical inorganic materials, organic crystals and polymeric materials showing many advantages) were discussed. Applications of polymers make possible the preparation of thin layers (a few to a few dozen of μm) of NLO materials which are necessary in case of integrated optics. The most attention has been paid to wide discussion of epoxy resin (EP) based NLO materials distinguishing themselves with ease of processing and orientation of optically active molecules as well as low optical losses in comparison with another polymeric materials. The methods of preparation and functional properties of EP based NLO materials, various ways cured (with amines, by light, in sol-gel system), including IPN type EP based NLO materials (Scheme B—H, Table 1) were characterized.

Key words: epoxy resins, nonlinear optical properties, synthesis, thermal stability.

Pierwszą część naszej pracy poświęciliśmy omówieniu zagadnień związanych z hermetyzacją zespołów i podzespołów elektronicznych za pomocą żywic epoksydowych (EP) [1], a w drugiej jej części przedstawiliśmy aktualne kierunki badań mających na celu ograniczenie palności takich żywic [2]. Niniejsza trzecia część przedstawia możliwości wykorzystania EP jako produktów spełniających potrzeby optyki nieliniowej. Ponieważ urządzenia wykorzystujące sygnał optyczny zamiast elektrycznego umożliwiają szybsze przetwarzanie danych i ich transmisję, materiały wykazujące nieliniowe właściwości optyczne są obecnie przedmiotem intensywnych badań. Omówiliśmy tu podstawowe zagadnie-

nia związane z problematyką nieliniowych właściwości optycznych materiałów, uwzględniając zarówno klasyczne materiały nieorganiczne, jak i mające coraz większe znaczenie układy polimerowe. Dokonaliśmy obszernego przeglądu prac poświęconych materiałom opartym na żywicach epoksydowych, skupiając uwagę zwłaszcza na metodach ich otrzymywania i właściwościach przetwórczych, na ocenie parametrów optycznych a także na cechach użytkowych gotowych produktów.

WARUNKI WYSTĘPOWANIA ZJAWISKA OPTYCZNEJ NIELINIOWOŚCI

Zastosowanie urządzeń wykorzystujących jako nośnik sygnał optyczny zamiast elektrycznego umożliwia szybsze przetwarzanie danych i ich transmisję. Stąd też

^{*)} Autor do korespondencji: pczub@usk.pk.edu.pl

^{**)} Cz. II — por. [2].

potrzeba poszukiwania nowych materiałów o nieliniowych właściwościach optycznych, a co za tym idzie — nowych, efektywnych technologii ich otrzymywania. Materiały takie powinny pozwalać na zmianę transmisji sygnału optycznego oraz na łączenie urządzeń optycznych z elektrycznymi, a więc umożliwiać uzyskiwanie urządzeń elektrooptycznych.

Optyka nieliniowa (*nonlinear optics* — NLO) zajmuje się opisem zjawisk związanych z oddziaływaniem fali elektromagnetycznej na ośrodek, w którym fala ta się rozchodzi, jak również z pojawianiem się w wyniku tego oddziaływania nowych, lokalnych pól o zmienionych parametrach, takich jak faza, częstotliwość i amplituda [3]. Optyka nieliniowa obejmuje zjawiska niespełniające zasady superpozycji fal. Są to zjawiska, w których optyczne właściwości ośrodka — np. skrócenie płaszczyzny polaryzacji w polu magnetycznym (zjawisko Faradaya), samoogniskowanie się światła, nasycenie absorpcji bądź ramanowskie rozpraszanie światła — zależą od natężenia padającego światła [4].

Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z danym ośrodkiem powoduje polaryzację znajdujących się w nim cząsteczek. Indukowana przez lokalne pole elektryczne polaryzacja może być opisana szeregiem potęgowym intensywności takiego pola. Przedstawia to równanie (1) będące podstawowym równaniem opisującym efekty optyczne na poziomie molekularnym [3]:

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (1)$$

gdzie: P — polaryzacja wzbudzona przez pole elektryczne E ; α , β , γ — polaryzowalność, odpowiednio, pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu.

Na poziomie makroskopowym stosuje się przybliżenie w postaci równania (2):

$$P_i = \epsilon_0 \left(\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (2)$$

gdzie: ϵ_0 — stała dielektryczna, $\chi^{(1)}$ — zjawiska liniowe, $\chi^{(2)}$ — najważniejsze z praktycznego punktu widzenia zjawiska nieliniowe drugiego rzędu [generacja drgań harmonicznnych, generacja częstości sumacyjnych i różnicowych, efekt Pockelsa ($-\omega; \omega$)], $\chi^{(3)}$ — zjawiska nieliniowe trzeciego rzędu (nieliniowa zmiana współczynnika załamania światła).

Wielkości $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ stanowią podatności pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu, będące stałymi materiałowymi zależnymi od budowy cząsteczkowej, a z reguły również od temperatury.

Na podstawie badań i symulacji komputerowych ustalono, że wartości efektów nieliniowych w różnych materiałach zależą przede wszystkim od ich właściwości chemicznych [5], a dokładniej od stopnia, w jakim elektrycznie naładowane cząstki — zazwyczaj jony dodatnie lub elektrony — mogą oddziaływać ze światłem i przemieszczać się z położenia równowagi oraz od rozkładu ładunków wewnątrz materiału.

Istotną sprawą jest również środek symetrii punktowej ośrodka. Występowanie efektów nieliniowych dru-

giego rzędu wymaga mianowicie niesymetrycznego rozkładu ładunku wewnątrz materiału. Ponadto, cząsteczki muszą być ustawione wzdłuż linii prostej; wiąże się to z faktem, że w przypadku padania na nie światła — w celu uzyskania większej wydajności efektu — wszystkie cząsteczki powinny być orientowane w jednakowym kierunku. Materiały z podatnością drugiego rzędu nadają się do podwajania częstotliwości fali świetlnej (generacja drugiej harmonicznej, ang. *Second Harmonic Generation* — SHG), czyli do transformacji światła o częstotliwości ω w światło o częstotliwości 2ω .

Kolejnym nieliniowym efektem optycznym drugiego rzędu jest liniowy efekt elektrooptyczny (efekt Pockelsa), wiążący się ze zmianą współczynnika załamania światła środowiska optycznego w polu elektrycznym.

Możliwości zastosowań materiałów wykazujących podatność drugiego rzędu to np. przełączniki elektrooptyczne bądź obszar przetwarzania danych i optyki zintegrowanej, mianowicie połączenia optyczne *chip-chip*, prowadzenie światła w warstwach elektrooptycznych, interferometri Macha—Zendera lub przetwarzanie sygnałów optycznych w technologii sensorowej.

Aby uzyskać wystarczający nieliniowy efekt optyczny drugiego rzędu, podatność dielektryczna drugiego rzędu $\chi^{(2)}$ musi przekraczać 10^{-9} jednostek elektrostatycznych, tzn. że hiperpolaryzowalność musi być większa niż 10^{-30} jednostek elektrostatycznych [6].

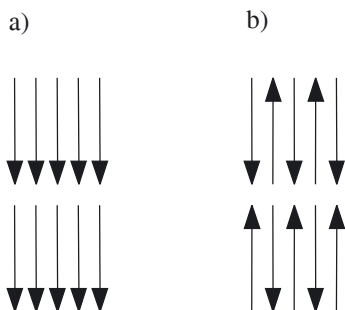
Następnym fundamentalnym warunkiem otrzymania nieliniowego efektu optycznego drugiego rzędu jest występowanie niecentrosymetrycznej orientacji cząsteczek w nieliniowym optycznym środowisku [czyli w równaniu (2) $\chi^{(2)} = 0$]. Można to osiągnąć dzięki orientacji dipoli cząsteczkowych, jeżeli nie jest ona wcześniej ustalona przez strukturę krystaliczną, co ma miejsce w przypadku materiałów krystalicznych. Tak więc, największe wartości $\chi^{(2)}$ optycznie nieliniowego ośrodka osiągnięto na drodze orientacji dipoli cząsteczkowych w polu elektrycznym [6].

Materiały z podatnością dielektryczną trzeciego rzędu są odpowiednie do potrajania częstotliwości padającej fali świetlnej. Konkretny przykład zastosowań tego typu materiałów stanowią optyczne przełączniki do konstrukcji całkowicie optycznych komputerów i holograficznego przetwarzania danych [6].

Najlepsze efekty w zakresie optyki nieliniowej wykazują związki o bardzo wysokim stopniu polaryzowalności (hiperpolaryzowalności). Jest też pożądane, aby takie cząsteczki miały bardzo duże wartości współczynnika β występującego w równaniu (1) w połączeniu z E^2 . Największymi wartościami współczynnika β charakteryzują się związki organiczne zawierające układ zdekalizowanych elektronów π , czyli o cząsteczkach z podstawnikami elektronodonorowymi (D) i elektronoakceptorowymi (A) [wzór (I)]:



Warto jednak podkreślić, że znane są cząsteczki o dużej wartości współczynnika β nie wykazujące jednak nieliniowości optycznej. O nieliniowości decyduje bowiem również odpowiednie ułożenie cząsteczek względem siebie (rys. 1).

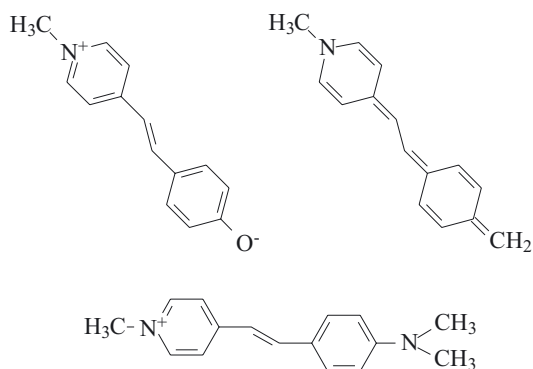


Rys. 1. Schemat obrazujący ułożenie cząsteczek w przypadku maksymalnej nieliniowości (a) bądź wygaszania nieliniowości (b)

Fig. 1. Scheme illustrating the molecular arrangement in cases of maximal nonlinearity (a) or nonlinearity extinction (b)

Maksymalnym efektem optycznej nieliniowości charakteryzują się niecentrosymetryczne układy cząsteczek — zarówno nieorganicznych, jak i organicznych. Najlepsze właściwości pod tym względem mają związki organiczne ze zdelokalizowanymi elektronami π oraz z podstawnikami zmniejszającymi wartości energii poszczególnych struktur rezonansowych. Przykładem takiego związku jest nitroanilina. Największy efekt nieliniowy wykazuje jej izomer *para* a następnie — *orto*. Natomiast w izomerze *meta* brak jest możliwości przeniesienia ładunku, co powoduje jego znikomą nieliniowość. Ważna jest również długość wiązania uczestniczącego w sprzężeniu podstawników elektronodonorowych z elektronoakceptorowymi.

Na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych stwierdzono, że największe wartości współczynnika β wykazują barwniki nerocyjaninowe (schemat A). Acz-



Schemat A. Przykłady budowy chemicznej niektórych barwników nerocyjaninowych

Scheme A. Examples of the chemical structures of selected nerocyanine dyes

kolwiek wartość współczynnika β można obliczyć, nie jest jednak możliwe przewidzenie ułożenia cząsteczek, dlatego też wartość β wyznacza się jedynie w odniesieniu do konkretnych materiałów.

MATERIAŁY O NIELINIOWYCH WŁAŚCIWOŚCIACH OPTYCZNYCH — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Klasyczne materiały nieorganiczne

Typowe materiały nieorganiczne o nieliniowych właściwościach optycznych stanowią niobian litu (LiNbO_3) i diwodorofosforan potasu (KH_2PO_4) [6]. W związkach tych dodatnie jony litu lub potasu są w kryształach związane dość słabo, co zapewnia asymetrię pola.

Istnieją także inne związki nieorganiczne, np. arsenek galu (GaAs), fosforek galu (GaP) lub antymonek indy (InSb) [6], w których nieliniowość pojawia się dzięki swobodnym elektronom, choć nie jest już tak silna i nie pozwala na generowanie drugiej harmonicznej. Mają one natomiast tę zaletę, że mogą działać jak lasery lub detektory światła. Oznacza to możliwość zintegrowania różnych urządzeń w jeden układ zbudowany z tego samego materiału. Istotną jednak wadą wymienionych związków są przede wszystkim skomplikowane i kosztowne metody ich przetwórstwa (proces ten składa się z kilku bardzo czasochłonnych i wymagających dużej dokładności etapów) oraz duża wartość stałej przenikalności dielektrycznej. Ponadto, nie nadają się one do zastosowania w elementach elektrooptycznych pracujących w warunkach wysokiej modulacji częstotliwości.

Materiały organiczne i polimerowe

W porównaniu z niobianem litu, organiczne monokryształy mają większy współczynnik elektrooptyczny drugiego rzędu i lepszą stabilność fotochemiczną [6]. Występuje też w nich pożądana, znaczna orientacja nieliniowych optycznie cząsteczek. Pojawiają się jednak trudności związane z przemysłowym zastosowaniem ze względu na to, że do produkcji elementów elektrooptycznych wymagane są monokryształy, które otrzymuje się w tym przypadku z roztworu bądź z fazy stopionej bardzo czasochłonnymi metodami (14—30 dób). Ponadto, temperatura topnienia kryształów nie przekracza z reguły $100\text{ }^\circ\text{C}$, tak więc temperatura pracy elementu elektrooptycznego nie może być wyższa niż $90\text{ }^\circ\text{C}$. Co więcej, niewielkie wymiary poprzeczne monokryształów organicznych utrudniają wykonywanie z nich zespołów elektrooptycznych [6].

Prace nad materiałami polimerowymi wykazującymi nieliniowe właściwości optyczne drugiego rzędu rozpoczęto na początku lat 80. ubiegłego stulecia [7]. Ze względu na możliwość zastosowania w telekomunikacji optycznej, w dziedzinie obróbki danych, w obszarze optyki zintegrowanej oraz w przetwarzaniu sygnałów op-

tycznych w technologii sensorowej stanowią one grupę materiałów intensywnie badanych w ostatnich latach [3, 8—9].

Z zastosowaniem polimerów w optyce nieliniowej wiąże się występowanie dwóch istotnych zjawisk [9]. Pierwsze z nich to tzw. rozcieńczenie efektu nieliniowości optycznej polimeru, które występuje np. wtedy, gdy cząsteczki substancji o nieliniowych właściwościach optycznych wprowadza się do materiału wykazującego tylko liniowe właściwości optyczne. Drugie zjawisko stanowi spowodowana procesami termicznymi relaksacja orientacji grup wykazujących nieliniowość optyczną wzdłuż zorientowanego polimeru.

Jedną z metod otrzymywania produktów polimerowych wykazujących nieliniowość optyczną polega na rozpuszczeniu bądź rozproszeniu w wyjściowym polimerze związków małowielkościowych charakteryzujących się nieliniowymi właściwościami optycznymi (*host/guest system*). W technologii tej często pojawiają się trudności związane z małą rozpuszczalnością dodawanego związku, jego nieodpowiednim rozmieszczeniem w polimerze oraz migracją cząstek dodatku w matrycy polimerowej i wynikającą z tego utratą niecentrosymetrycznej orientacji jego aktywnych cząsteczek, występującą nawet w temperaturze pokojowej.

Drugą metodą prowadzi do produktów, w których aktywne optycznie związki są połączone z matrycą polimerową za pomocą wiązań kowalencyjnych. Mimo to, że w przypadku obydwu możliwych do wykorzystania tu rodzajów polimerów wyjściowych — ciekłokrystalicznych albo amorficznych — cząsteczki wykazujące nieliniowość optyczną są połączone z polimerem za pomocą wiązań kowalencyjnych, w układach takich może wystąpić zjawisko dużej lokalnej koncentracji aktywnych cząsteczek [6]. W tej sytuacji, skupione cząsteczki naruszają sprzężenie ruchliwości cząsteczek tworzących segment o nieliniowych właściwościach optycznych z ruchliwością łańcucha polimerowego. Następuje przy tym znaczne obniżenie temperatury zeszklenia. W przypadku zastosowania takiego polimeru w przedziale temperatury odpowiadającej jego temperaturze zeszklenia może wystąpić zjawisko utraty orientacji cząsteczkowej cząsteczek wykazujących nieliniowość optyczną, a przez to zanik nieliniowej aktywności optycznej całego materiału. Ciekłokrystaliczne polimery NLO na obecnym etapie rozwoju nie spełniają jeszcze wymagań stawianych materiałom przeznaczonym na potrzeby optoelektroniki i optyki zintegrowanej, ponieważ w ich przypadku straty optyczne są większe niż 20 dB/cm, co jest spowodowane naturalnym rozpraszaniem uporządkowanych fragmentów struktury [6].

W przypadku polimerowych materiałów NLO niecentrosymetryczne ustawienie aktywnych cząsteczek osiąga się najczęściej na drodze regulacji biegunowości chromoforów za pomocą pola elektrycznego. W tym celu ogrzewa się próbkę do temperatury wyższej od jej temperatury zeszklenia i umieszcza w polu elektrycz-

nym, co prowadzi do orientacji cząsteczek NLO. Następnie pozostającą wciąż w polu elektrycznym próbkę ochładza się, „zamrażając” zorientowane cząsteczki. Oprócz tej najczęściej stosowanej metody wykorzystującej pole elektryczne (*corona electric field*), aby uzyskać odpowiednią orientację chromoforów używane są również inne metody, np. orientacja optyczna (*all-optical poling*) lub orientacja wspomagana fotooptycznie (*photo-assisted poling*) [10].

Powszechnie wymieniane właściwości stanowiące zaletę polimerów jako substancji wyjściowych w procesie otrzymywania materiałów NLO to krótki czas odpowiedzi, mała wartość stałej przenikalności dielektrycznej, dobre liniowe właściwości optyczne, duża podatność nieliniowa, znaczna odporność na uszkodzenia oraz stosunkowo proste metody przetwórstwa [11]. Zastosowanie polimerów umożliwi przygotowanie bardzo cienkich warstw nieliniowego optycznie materiału (grubości od kilku do kilkudziesięciu μm), koniecznych w przypadku optyki zintegrowanej. Natomiast do wad materiałów polimerowych należy zaliczyć przede wszystkim małą stabilność parametrów optycznych w czasie [12]. Wywołane oddziaływaniem stałego pola elektrycznego niecentrosymetryczne ustawienie chromoforów jest stanem niestabilnym termodynamicznie, dlatego też w wyniku procesów relaksacyjnych z czasem może nastąpić zanik odpowiedzi NLO układu polimerowego. Istotny problem związany z zastosowaniem takich materiałów w urządzeniach elektrooptycznych stanowi również brak stabilności nieliniowych właściwości optycznych w podwyższonej temperaturze [13]. Jest więc pożądane, aby polimerowy materiał NLO nie tracił swoich nieliniowych właściwości optycznych w toku przetwarzania i montażu w urządzeniach elektrooptycznych.

ŻYWICE EPOKSYDOWE JAKO NOWE MATERIAŁY W OPTYCE NIELINIOWEJ

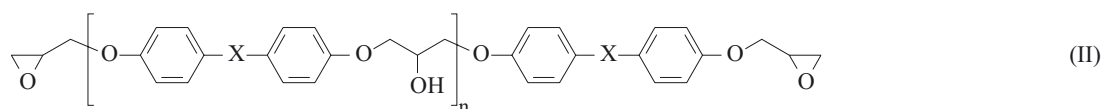
Podczas badań nad opracowywaniem nowych materiałów NLO wiele uwagi poświęca się poprawie stabilności ich parametrów optycznych w toku użytkowania. Jak już wspomniano, jedną z obiecujących strategii jest wbudowanie na drodze modyfikacji chemicznej chromoforów do trójwymiarowej sieci molekularnej matrycy polimerowej. Materiały polimerowe oparte na żywicach epoksydowych (EP), głównie dianowych, są przedmiotem wielu prac poświęconych rozwojowi produktów wykazujących nieliniowe właściwości optyczne drugiego rzędu. Zaletą EP jest łatwość ich przetwórstwa oraz orientacji aktywnych optycznie cząsteczek, a także mniejsze straty optyczne niż w przypadku innych materiałów polimerowych [14]. Ponadto, w odróżnieniu od polimerów liniowych, ze względu na usieciowaną strukturę żywicy możliwe jest zastosowanie materiałów opartych na EP do formowania struktur falowodowych [6]. Natomiast podstawową ich wadą stanowi stosunko-

wo niska temperatura zeszklenia (T_g), co znacznie pogarsza stabilność termiczną otrzymanych materiałów NLO. Niska temperatura zeszklenia żywic epoksydowych jest też przyczyną szybkiego zanikania sygnału drugiej harmonicznej wskutek łatwości przechodzenia w warunkach doświadczalnych spolaryzowanego układu w stan nieuporządkowany [14]. Dlatego też podczas omawiania kompozycji EP przeznaczonych do otrzymywania materiałów NLO szczególną uwagę zwracamy na charakteryzujące je wartości T_g .

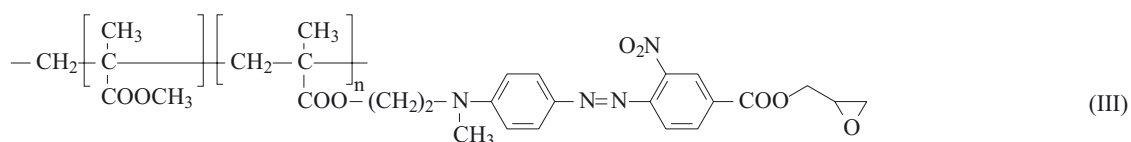
Sieciowanie aminami

Materiały NLO charakteryzujące się znaczną trwałością właściwości w funkcji czasu oraz dobrymi parametrami optycznymi można otrzymać na podstawie EP sieciowanych powszechnie do tego celu stosowanymi aminami (por. np. [15, 16]). Nieliniowe właściwości optyczne wykazują w szczególności żywice epoksydowe utwardzane aminami aromatycznymi zawierającymi podstawniki elektroakceptorowe, które połączone z pierścieniem aromatycznym powodują generowanie momentu dipolowego.

Zgłoszenie patentowe firmy The Dow Chemical Company dotyczy sposobu otrzymywania materiałów NLO z szeregu różnych żywic epoksydowych usieciowanych aminami [17]. Jako przykłady wymieniono żywice epoksydowe o wzorze ogólnym (II) przedstawione z kolei w patencie firmy Ciba-Geigy Corporation [18].

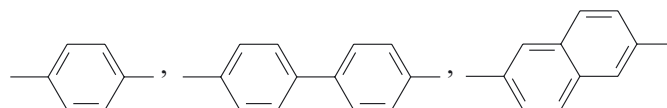


gdzie: $n = 0-50$ oraz $X = -CH_2-$, $-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-$, $-\overset{O}{\parallel}{S}-$ lub $-\overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{C}}-$



gdzie: $n = \text{ok. } 0,4$

Można również stosować inne etery diglicydydowe, np. eter diglicydydowy rezorcyny, katechiny bądź hydrochinonu. Kolejne przykłady eterów diglicydydowych przedstawiono w dwóch patentach amerykańskich [19, 20]. Do utwardzania wymienionych żywic można wykorzystać szereg amin, np. *p*-nitroanilinę lub aminy opisane w literaturze patentowej [21—23] o wzorze ogólnym A-R-X, gdzie A — grupa z podstawnikiem elektroakceptorowym ($-NO_2$, $-CN$, $-CHO$), R — ugrupowanie z układem sprzężenia, np.

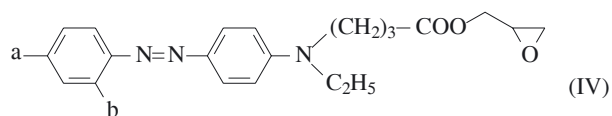


X — grupa elektronodonorowa (np. zawierająca podstawnik $-NH_2$).

W takich materiałach jedynie w ograniczonym zakresie występuje spowodowane ruchami cieplnymi cząsteczek zjawisko reorientacji. Właściwości optyczne omawianych produktów pozwalają na zastosowanie ich w telekomunikacji optycznej oraz w urządzeniach do przetwarzania danych.

Autorzy publikacji [12] opisali wyniki prac nad optymalizacją sposobu wytwarzania oraz oceną właściwości elektrooptycznych dwóch materiałów przygotowanych na podstawie dwóch różnych związków epoksydowych usieciowanych poliaminą alifatyczną (trietylenotetraminą — TETA). W pierwszym przypadku substancją wyjściową był elektroaktywny kopolimer o wzorze (III), natomiast w drugim — małowcząsteczkowa EP [wzór (IV)] z wbudowanymi grupami chromoforowymi (a) i (b). Celem takiego doboru związków EP — charakteryzujących się obecnością grup chromoforowych w łańcuchu głównym — było osiągnięcie dużej trwałości struktury po orientacji w polu elektrycznym i usieciowaniu, jak również uzyskanie materiału o bardzo dobrych nieliniowych właściwościach optycznych.

W ocenie nieliniowych parametrów optycznych materiału w postaci cienkiej warstwy istotny wpływ na wynik wywiera jakość warstwy, tzn. grubość, równomier-



przy czym

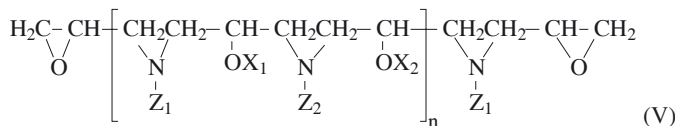
chromofor A: $a = \text{diglycidyl ether group}$; $b = NO_2-$

chromofor B: zamiana umiejscowienia podstawników a oraz b

ność oraz ewentualna obecność dziur i spękań. Warstwy takie nanosi się z roztworów, najczęściej na podłoża szklane takie jak szkiełka mikroskopowe lub szkiełka pokryte tlenkiem indowo-cynowym (ITO).

W omawianym przypadku do przygotowania roztworów użyto chloroformu, charakteryzującego się niską temperaturą wrzenia, dobrą rozpuszczalnością żywicy i utwardzacza oraz ewentualnie innych składników uzupełniających, jak również zapewniającego wymaganą zwilżalność szklanych podłoży pokrytych ITO. W celu poprawy jakości cienkiej warstwy polimeru, a zwłaszcza aby uniknąć spękań oraz uzyskać zadawalające właściwości mechaniczne warstwy a także odpowiednią jej grubość, do mieszaniny można wprowadzić środki uelastyczniające. Po doborze w odniesieniu do każdego układu właściwych warunków sieciowania i orientacji w polu elektrycznym, oceniono ich stabilność termiczną. Stwierdzono, że utwardzone materiały charakteryzują się znacznie lepszą trwałością właściwości elektrooptycznych w przedziale temperatury od 80 °C do 130 °C niż polimery zawierające chromofory NLO w łańcuchu bocznym. Początkowa wartość współczynnika elektrooptycznego (r_{33}) — po zorientowaniu i usieciowaniu układów za pomocą TETA — wynosiła 1,55 pm/V w odniesieniu do kopolimeru (III) oraz 0,9 pm/V i 3,5 pm/V w przypadku żywicy, odpowiednio, (IVa) i (IVb). W wyniku starzenia termicznego (3 h w temp. 80°C + 30 min w temp. 130 °C) wartość współczynnika r_{33} stanowiła kolejno 55 %, 85 % i 42 % wartości wyjściowej. Pomimo zastosowania aminy alifatycznej zamiast aromatydznej, po to aby uzyskać w pełni usieciowaną strukturę wymagany tu był długi czas utwardzania (3,5—6 h). Zaobserwowana wysoka temperatura zeszklenia badanych układów, wynosząca odpowiednio 150 °C, 145 °C i 135 °C, jest skutkiem włączenia chromoforów z obydwu ich końców, co, jak udowodniono, stanowi główny czynnik wpływający na stabilność termiczną.

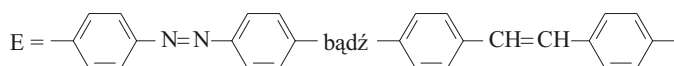
W patencie firmy Siemens Aktiengesellschaft (Niemcy) przedstawiono sposób otrzymywania materiałów o nieliniowych właściwościach optycznych na podstawie małowielkocząsteczkowych żywic epoksydowych o wzorze ogólnym (V) [6].



Spośród szeregu związków tego typu najbardziej pożądaną są układy o następującej budowie:

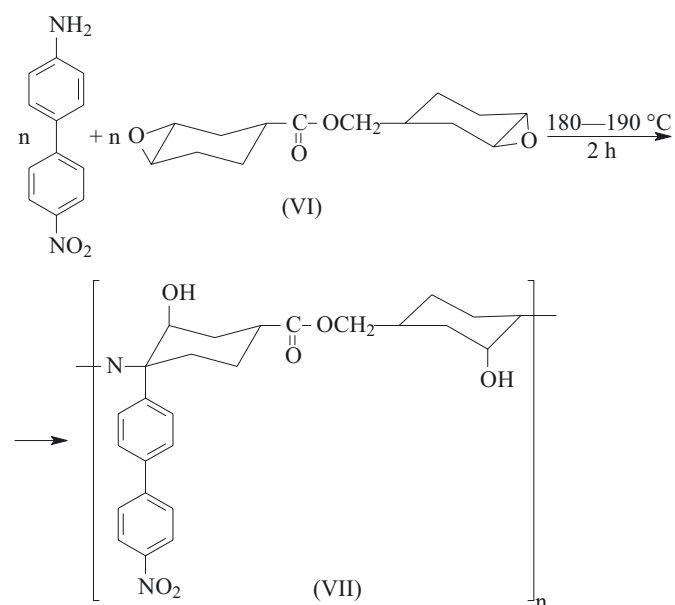
$$n = 1-20; X_1 = X_2 = \text{H lub } -\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH};$$

$$Z = -\text{E}-\text{A}, \text{ gdzie: } A = -\text{NO}_2 \text{ albo } -\text{CH}=\underset{\text{CN}}{\text{C}}-\underset{\text{CN}}{\text{CN}};$$



Przykład może stanowić żywica otrzymana w reakcji 4-(N,N-diglicydyloamino)-4'-nitroazobenzenu z 4-amino-4'-nitrostilbenem, odznaczająca się wysoką temperaturą zeszklenia (160 °C) oraz współczynnikiem elektrooptycznym $r_{33} = 70$ pm/V. W omawianych produktach segmenty wykazujące nieliniowość optyczną są połączone z matrycą epoksydową wiązaniami kowalencyjnymi. Tego rodzaju materiały charakteryzują się znacznym udziałem fragmentów wykazujących nieliniowość optyczną, małymi stratami optycznymi i wysoką wartością T_g , co umożliwia ich przemysłowe zastosowanie. Ponadto, przebieganie procesu sieciowania w trakcie formowania warstwy o właściwościach NLO pozwala na uformowanie struktur falowodowych.

Modyfikowane EP charakteryzujące się dużą nieliniową aktywnością optyczną zsyntetyzowano stosując m.in. 4-nitro-4'-aminobifenyl, którego cząsteczka jest chromoforem o dużej hiperpolaryzowalności molekularnej i niewielkiej absorpcji [24]. W celu uniknięcia niepożądanego sieciowania, reakcje tego związku z handlowymi gatunkami EP, np. z żywicą CY179 (Ciba-Geigy) [por. wzór (VI) w schemacie B], prowadzono w atmosferze azotu, w ściśle kontrolowanych warunkach:



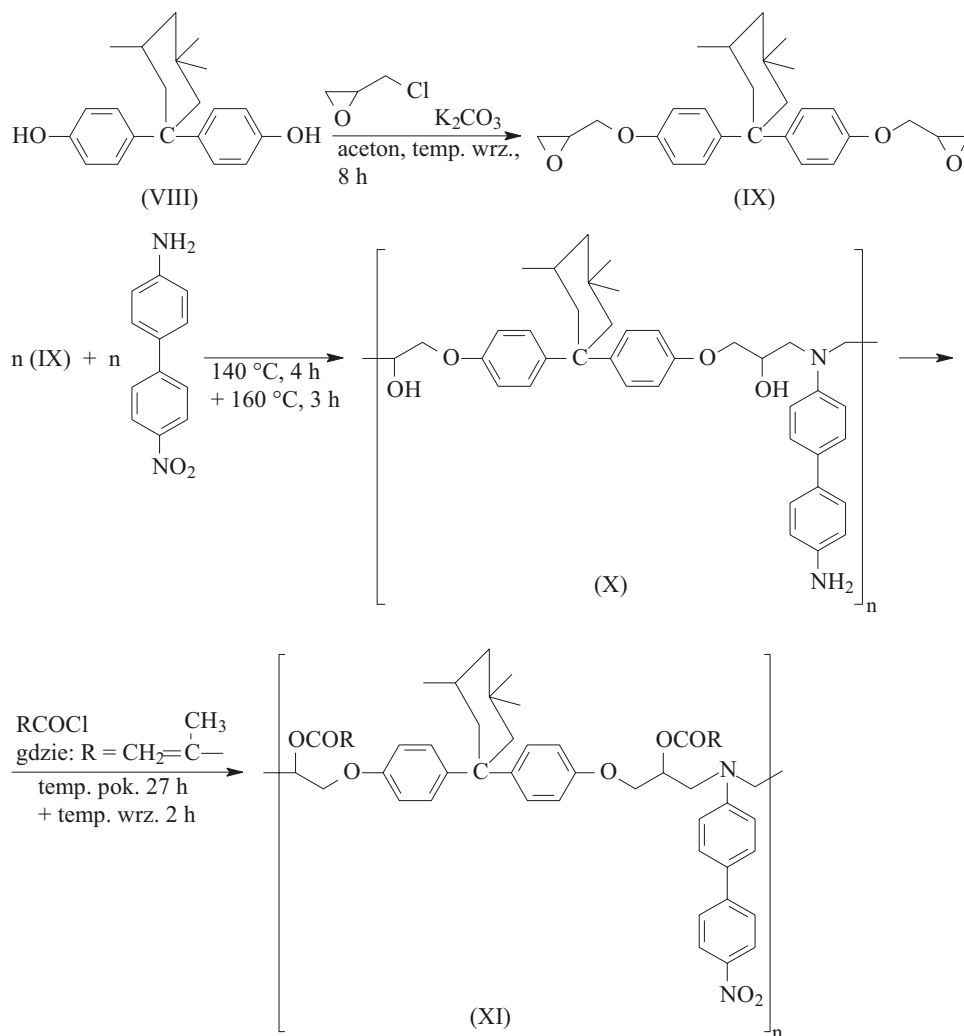
Schemat B. Reakcje żywicy epoksydowej CY179 (VI) z 4-nitro-4'-aminobifenylem
Scheme B. Reactions of epoxy resin CY179 (VI) with 4-nitro-4'-aminobiphenyl

Otrzymano w ten sposób liniowe polimery (VII) zawierające grupy funkcyjne przyłączone jako podstawniki do łańcucha głównego. Następnie, po rozpuszczeniu w acetonie oraz dodaniu utwardzacza (trimeru diizocyanianu heksametylenu) i przyspieszacza (trietyloaminy), przygotowano cienkie powłoki polimerowe na podłożach szklanych. Próbkę, po umieszczeniu w polu elektrycznym, ogrzewano od temperatury otoczenia do

temp. 100 °C. Aby trwający jednocześnie w trakcie orientacji dipolowej proces sieciowania przebiegł całkowicie, warstwy pozostawiono w temp. 100 °C przez 45 min po czym ochłodzono je, uzyskując w ten sposób swoiste zamrożenie zorientowanych dipoli. Tak otrzymane materiały — oprócz dużej nieliniowej aktywności optycznej określonej na podstawie względnych pomiarów drugiej

na eterze diglicydylowym dianu, zawierające sztywne układy wbudowane pomiędzy pierścienie fenylenowe w cząsteczce dianu (schemat C).

Na pierwszym etapie, w reakcji epichlorohydryny z handlowym bisfenolem o wzorze (VIII), powstaje odpowiedni eter diglicydylowy (IX), poddawany następnie polimeryzacji z otwarciem pierścienia epoksydowego



Schemat C. Synteza epoksydowych materiałów NLO wg [14]
Scheme C. Syntheses of NLO epoxy materials according to [14]

harmonicznej — charakteryzują się stosunkowo dużą trwałością tej aktywności w czasie. Mianowicie, po upływie 3—4 dób intensywność drugiej harmonicznej maleje do ok. 20 % wartości początkowej i utrzymuje się już na tym poziomie w ciągu co najmniej 5 miesięcy.

Sieciowane pod wpływem światła

Ze względu na możliwość wykorzystania materiałów o nieliniowych właściwościach optycznych w konstrukcji urządzeń do fotolitografii prowadzi się badania nad polimerami utwardzanymi pod wpływem światła. Tak więc, autorzy pracy [14] otrzymali materiały oparte

inicjowanej przez nukleofilowy chromofor aminowy. Na kolejnym etapie, do łańcucha tak otrzymanego polimeru (X) wprowadzono grupy metakryloilowe, co umożliwia sieciowanie uzyskanego prepolimeru (XI) pod wpływem promieniowania UV. Prepolimer może zostać zorientowany, a następnie usieciowany na drodze reakcji cykloaddycji [2+2], dzięki czemu uzyskuje się materiał o trwałych, nieliniowych właściwościach optycznych drugiego rzędu.

Charakterystyczną cechą omawianego układu jest obecność wbudowanego w jego strukturę chromoforu opartego na cząsteczce bifenylu. Chromofor ten został wybrany w celu ograniczenia strat absorpcji układu po-

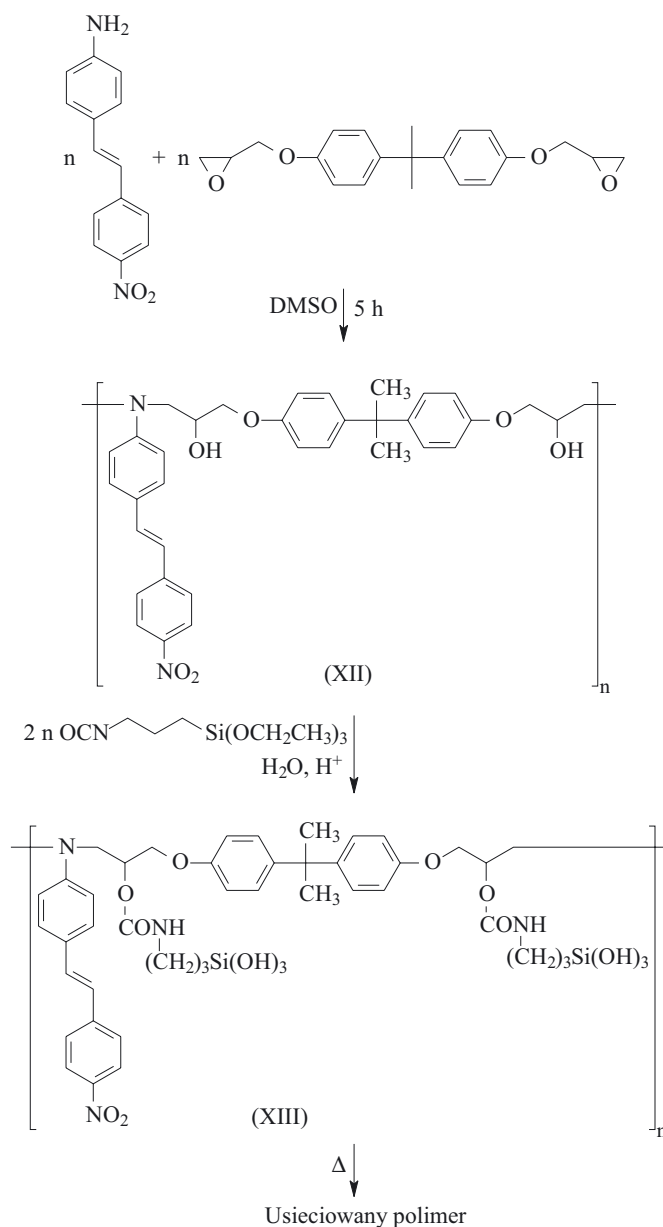
limerowego w zakresie podwójonej częstotliwości, co pozwala na uzyskiwanie materiału o mniejszych stratach optycznych w porównaniu z układem zawierającym chromofory NLO oparte na azobenzenu. Aby przygotować cienkie filmy do pomiarów współczynnika nieliniowości optycznej drugiego rzędu (d_{33}), prepolimer rozpuszczono, a następnie naniesiono metodą rozwirowania (*spin-coating*) na przezroczyste szkiełka mikroskopowe. Przeciętna grubość warstwy polimerowej wynosiła 0,5 μm . Warstwy te suszono w ciągu 24 h pod obniżonym ciśnieniem w temp. 60 $^{\circ}\text{C}$.

Do orientacji chromoforów NLO zastosowano pole elektryczne w postaci wyładowań koronowych, przykładanych do próbek ogrzanych do temp. 110 $^{\circ}\text{C}$. Po 20 min próbki chłodzono do temp. 80 $^{\circ}\text{C}$ i sieciowano za pomocą światła UV (długość fali = 254 nm, czas 5 min). Pozostawiając próbki w polu elektrycznym, dalej powoli chłodzono je do temperatury pokojowej. Trwałość charakterystyki NLO próbek w temperaturze pokojowej oceniano na drodze pomiaru zaniku współczynnika d_{33} w funkcji czasu. Zorientowane i usieciowane polimery wykazują stabilną wartość tego współczynnika wynoszącą 19,5 pm/V, podczas gdy w takich samych warunkach w przypadku polimeru nieusieciowanego obserwuje się zmniejszenie początkowej wartości d_{33} o ponad 50 %. Straty optyczne otrzymanego materiału wynosiły 5,6 dB/cm (grubość 0,633 μm).

Sieciowanie w układzie zol/żel

Jak stwierdzili autorzy publikacji [13], sieciowanie polimeru w podwyższonej temperaturze lub pod wpływem światła pozwala co prawda na podniesienie wartości T_g matrycy polimerowej, jednak takie warunki utwardzania mogą powodować znaczne pogorszenie właściwości optycznych materiału, co wyraźnie ograniczałoby obszar jego stosowania. Dlatego też w zaproponowanym przez nich rozwiązaniu utwardzanie prepolimeru epoksydowego zawierającego wbudowane chromofory NLO przeprowadza się w układzie zol/żel. Technika ta od wielu już lat jest intensywnie badana i wykorzystywana w celu przygotowania związków organiczno-nieorganicznych. Proces sieciowania EP składa się z trzech etapów: przygotowania chromoforu NLO zakończonego grupą aminową, polimeryzacji prepolimeru epoksydowego oraz chemicznego przyłączenia do prepolimeru — w układzie zol/żel — zdolnej do sieciowania cząsteczki.

Mianowicie, otrzymany na drodze reakcji Wittiga-Emons chromofor zakończony grupą aminową poddano kopolimeryzacji z diglicydylowym eterem Bisfenolu A, otrzymując w ten sposób prepolimer (XII) (schemat D). Aczkolwiek charakteryzuje się on zdolnością do tworzenia cienkich błon, jego nieliniowe właściwości optyczne zanikają szybko już w temperaturze pokojowej ze względu na niską wartość T_g . Dlatego też na kolejnym etapie syntezy przyłączono do prepolimeru w



Schemat D. Przykład sieciowania w układzie zol/żel
Scheme D. Example of curing in sol-gel system

układzie zol/żel zdolny do sieciowania trietoksylian. Z otrzymanego w ten sposób polimeru (XIII) w postaci roztworu w DMF wykonano cienkie błony grubości ok. 1 μm . Wysoki stopień orientacji dipolowej uzyskano umieszczając próbki w polu elektrycznym (temp. 100 $^{\circ}\text{C}$, 0,5 h). Następnie, wygrzewając je w temp. 220 $^{\circ}\text{C}$ w ciągu 1 h, uzyskano usieciowany materiał. Nieliniowość optyczną otrzymanych warstw określono wykorzystując technikę pomiaru generacji drugiej harmonicznej (przy 1064 μm). Wartość współczynnika d_{33} oszacowano zakładając, że $d_{31} = 1/3 d_{33}$. Współczynnik d_{33} badanych błon wynosi 41 pm/V i wartość ta w temperaturze pokojowej nie ulega istotnemu zmniejszeniu nawet po upływie kilku dób. Omawiane błony polimerowe zachowują w ponad 90 % parametry NLO w temp. 100 $^{\circ}\text{C}$ przez ok. 17 min, natomiast w temp. 150 $^{\circ}\text{C}$ wartość tych

parametrów powoli zmniejsza się do 40 % wartości początkowej. W temperaturze 180 °C nieliniowość optyczna próbek, praktycznie biorąc, zanika w sposób nieodwracalny — nawet po ochłodzeniu do temperatury pokojowej aktywność NLO już nie powraca. Stabilność termiczna usieciowanych próbek jest wyraźnie lepsza niż materiału nieutwardzonego. Tak więc, wprowadzenie w układzie zol/żel silanowego związku sieciującego do żywicy EP skutecznie poprawia jej stabilność termiczną jak również zmniejsza efekt rozpraszania, występujący powszechnie w układach usieciowanych.

Zastosowanie materiałów epoksydowych typu IPN

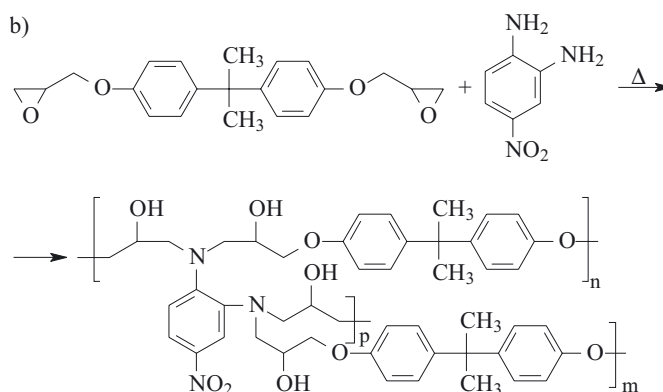
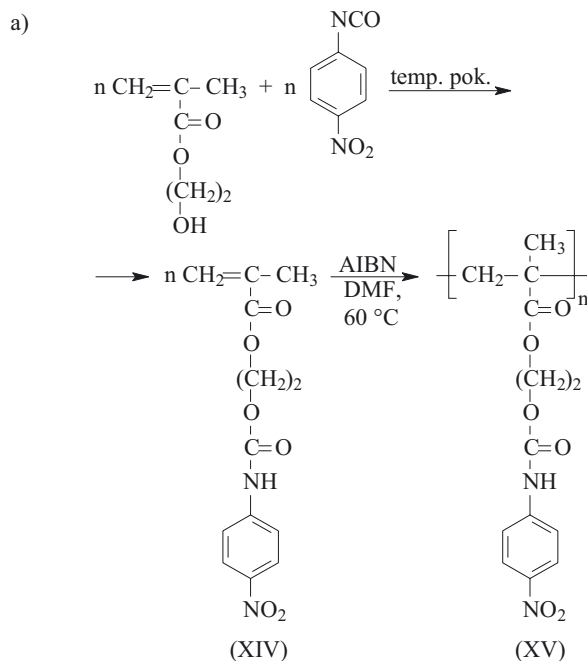
Obecność wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (IPN — *Interpenetrating Polymer Network*) umożliwia ograniczenie zjawiska pęcznienia i płynięcia materiału polimerowego. Ruch każdego z łańcuchów polimerowych w sieci IPN jest redukowany dzięki ich wzajemnemu splątaniu. Dlatego też zastosowanie tego typu układów pozwala na uzyskanie polimerów o nieliniowych właściwościach optycznych i dodatkowo charakteryzujących się zwiększoną stabilnością zorientowanych chromoforów.

W publikacji [25] opisano wpływ struktury typu IPN na charakterystykę NLO materiału polimerowego. Epoksydowo-akrylowe układy typu *semi-IPN* (50/50) otrzymano na drodze jednoczesnej polimeryzacji, rozwirowania i utwardzenia. W pierwszej kolejności, w wyniku reakcji metakrylanu hydroksyetylu z izocyjanianem 4-nitrofenylowym, otrzymano monomer (XIV), który następnie poddano polimeryzacji rodnikowej, uzyskując polimer liniowy (XV) (schemat Ea).

Natomiast usieciowany składnik IPN w postaci rozpuszczalnego prepolimeru wytworzono w reakcji diglicydyłowego eteru Bisfenolu A z 4-nitro-1,2-fenyleneodiaminą, zawierającą chromofory NLO (schemat Eb).

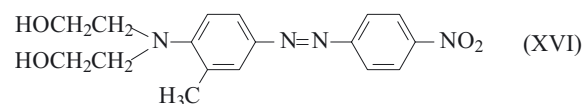
Kolejny etap syntezy obejmował kopolimeryzację mieszaniny roztworów liniowego polimeru i usieciowanego prepolimeru z utworzeniem końcowego układu *semi-IPN* (50/50). Materiał taki jest homogeniczny (nie wykazuje separacji faz) i charakteryzuje się jedną temperaturą zeszklenia, wynoszącą 90 °C. Do orientacji cienkich błon przygotowanych na szklanych podłożach pokrytych tlenkiem indow-cynowym zastosowano pole elektryczne z wykorzystaniem wyładowań koronowych. Zmierzone wartości współczynnika d_{33} błon grubości 1,047 μm z polimeru liniowego, z usieciowanego prepolimeru oraz z układu *semi-IPN* wyniosły odpowiednio 0,9 pm/V, 12,2 pm/V i 4,2 pm/V.

Innym przykładem materiałów w postaci IPN mogą być dwa rodzaje wzajemnie przenikających się sieci polimerowych opisane w publikacji [26]. Pierwszy z nich opierał się na liniowym polimerze poliuretan/EP (układ pseudo-IPN), natomiast drugi to sieć polimerowa na podstawie poli(metakrylanu metyłu) (PMMA) i EP (układ IPN). W pierwszym przypadku wyjściowe skład-



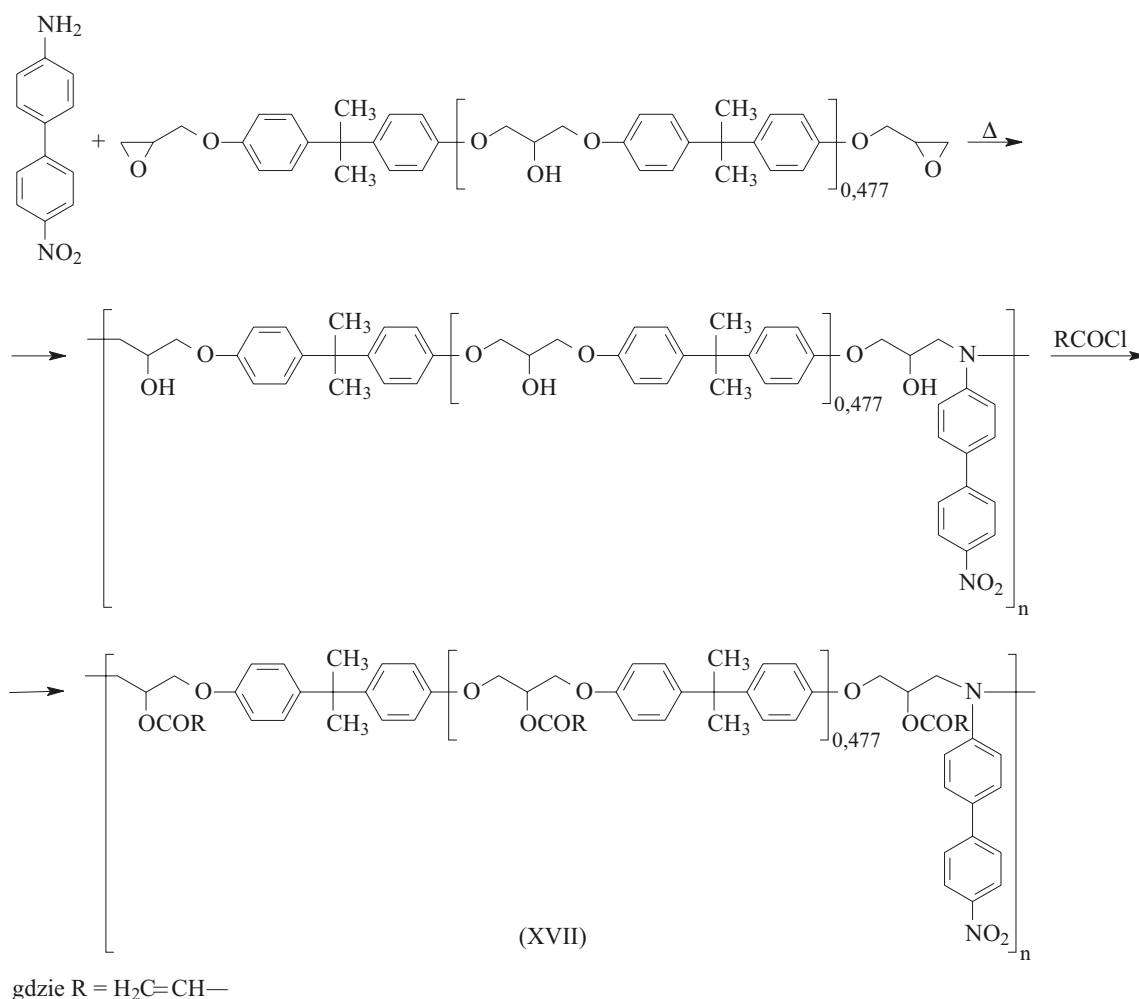
Schemat E. Synteza składników epoksydowo-akrylowego układu typu *semi-IPN*: a) otrzymywanie składnika liniowego, b) otrzymywanie składnika usieciowanego w postaci jeszcze rozpuszczalnego prepolimeru

Scheme E. Synthesis of the components of epoxy-acrylic system of *semi-IPN* type: a) preparation of linear component, b) preparation of cured component in the form of still soluble prepolymer



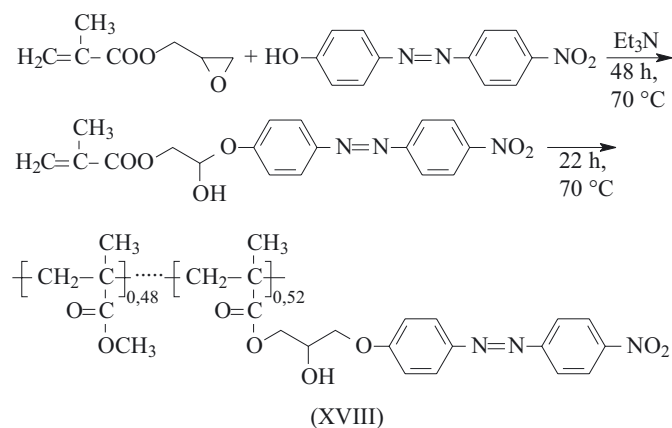
niki układu tworzącego IPN stanowiły barwnik azobenzonowy (XVI) i polimer (XVII) otrzymany zgodnie ze schematem F oraz trietanolamina, pełniąc funkcję katalizatora.

Drugi układ otrzymano stosując polimer o wzorze (XVIII) (otrzymany zgodnie ze schematem G), polimer o wzorze (XVII) (por. schemat F) oraz, podobnie trietyloaminę jako katalizator. W obydwu przypadkach czynnikiem sieciującym był diizocyjanian toluilenu.



Schemat F. Synteza polimeru (XVII) stanowiącego składnik sieci typu pseudo-IPN

Scheme F. Synthesis of polymer (XVII) constituting the component of pseudo-IPN type network



Schemat G. Synteza polimeru (XVIII) stanowiącego składnik sieci IPN

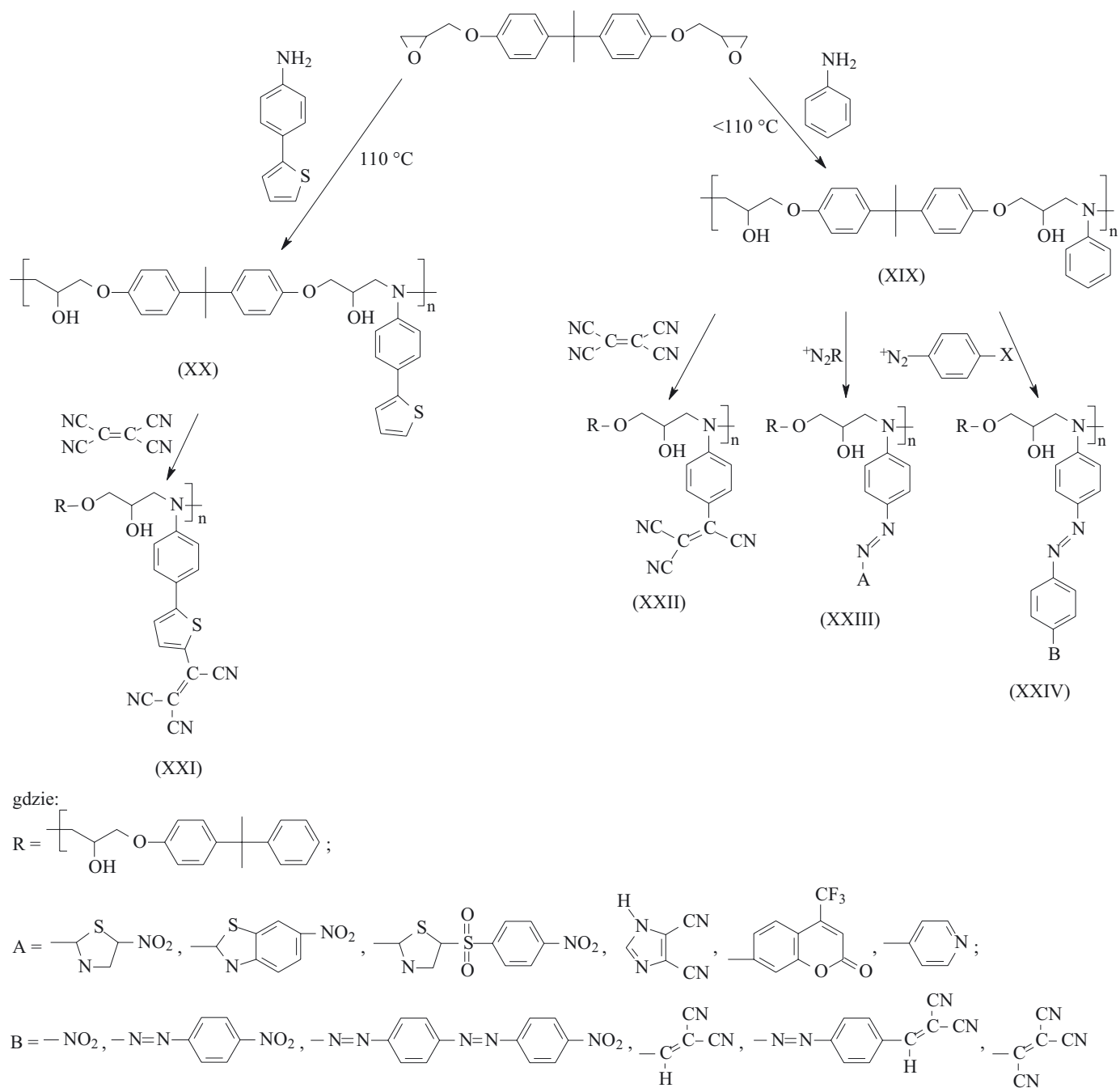
Scheme G. Synthesis of polymer (XVIII) constituting the component of IPN network

Z tak uzyskanych dwóch mieszanin przygotowano roztwory w 1,4-dioksanie, z których metodą rozwirowania naniesiono na przezroczystych podłożach szklanych warstwy grubości ok. 15 μm. Proces orientacji i sieciowa-

nia prowadzono jednocześnie, umieszczając próbki w polu elektrycznym i stopniowo je ogrzewając od temperatury pokojowej do temp. 160 °C. Obydwa materiały wykazywały pojedyncze wartości T_g , co wskazuje na homogeniczność budowy morfologicznej badanych IPN. Współczynnik nieliniowości optycznej drugiego rzędu wynosił w przypadku pseudo-IPN $d_{33} = 2,8 \cdot 10^{-7}$ jednostek elektrostatycznych oraz w przypadku sieci IPN $1,86 \cdot 10^{-7}$ jednostek elektrostatycznych. Na podstawie wyników badania stabilności parametrów optycznych w temperaturze zarówno pokojowej, jak i podwyższonej (120 °C) stwierdzono, że oparty na PMMA i EP materiał typu IPN wykazuje lepszą stabilność orientacji grup chromoforowych niż produkt uzyskany z PUR i EP (sieć pseudo-IPN). Jak już zaznaczyliśmy, dzieje się tak dzięki całkowitemu splątaniu dwóch składników sieci w przypadku rzeczywistego układu IPN.

Inne przykłady opartych na żywicach epoksydowych materiałach NLO

Ośrodkiem naukowym prowadzącym zaawansowane badania w dziedzinie polimerów o nieliniowych



Schemat H. Otrzymywanie materiałów NLO na podstawie diglicydylowego eteru Bisfenolu A oraz aniliny lub 4-(2-tienylo)aniliny

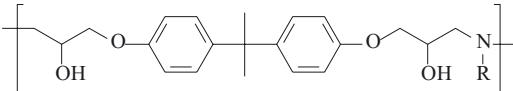
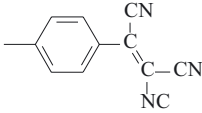
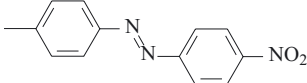
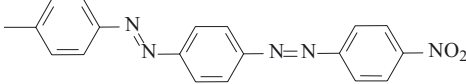
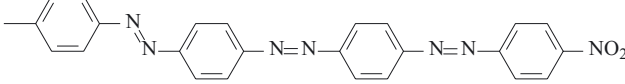
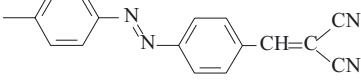
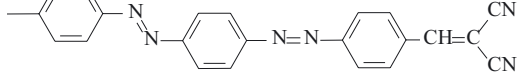
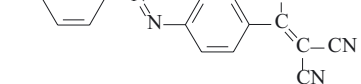
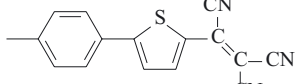
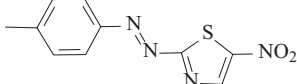
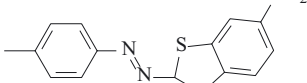
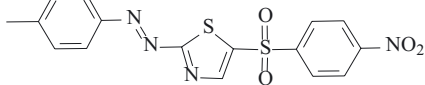
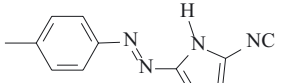
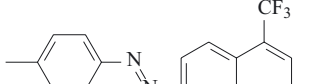
Scheme H. Preparation of NLO materials based on diglycidyl ether, Bisphenol A and aniline or 4-(2-thienyl)aniline

właściwościach optycznych jest University of Massachusetts Lowell (USA). W szczególności, uzyskane tam wyniki odnoszące się do materiałów NLO opartych na diglicydylowym eterze Bisfenolu A są przedmiotem publikacji [27—29] oraz zgłoszeń patentowych [30—32]. Na pierwszym etapie procesu na drodze reakcji diglicydylowego eteru Bisfenolu A z aniliną lub 4-(2-tienylo)aniliną otrzymywano odpowiednie prekursory polimerowe [schemat H, związki (XIX) i (XX)].

Proces polimeryzacji prowadzono w temp. $\leq 110\text{ }^\circ\text{C}$ aby uniknąć reakcji powstających tu drugorzędowych

grup OH z grupami epoksydowymi Bisfenolu A. Na kolejnym etapie otrzymane polimery frakcjonowano, usuwając oligomery o najmniejszych ciężarach cząsteczkowych. Określone metodą GPC wartości \bar{M}_n to 57 400 i 36 800 w odniesieniu, odpowiednio, do produktów (XIX) i (XX), natomiast ich stopnie polidispersji wynosiły 1,56 i 2,71. Następnie do polimeru (XIX) na drodze reakcji sprzęgania azowego przyłączano różne podstawniki, otrzymując odpowiednie pochodne [(XXII)—(XXIV)] zawierające wbudowane chromofory azowe. Natomiast w wyniku reakcji polimeru zarówno

T a b e l a 1. Wartości temperatury zeszklenia (T_g) oraz współczynnika nieliniowości optycznej drugiego rzędu (d_{33}) wybranych polimerów opartych na EPT a b l e 1. Glass transition temperature (T_g) and second-order NLO coefficient (d_{33}) values for selected EP based polymers [27, 29]

				
R	T_g	d_{33} przy 1,064 μm	d_{33} przy 1,550 μm	d_{33} przy 1,542 μm
	128	178	27	27
	121	124	28	28
	135	—	—	42
	128	—	—	—
	114	—	—	38
	128	—	—	—
	140	—	—	66
	126	76	80	—
	141	104	24	—
	128	19	—	—
	139	108	14	—
	179	24	—	—
	136	59	6	—

(XIX), jak i (XX) z tetracyanoetylenem uzyskano odpowiednie produkty — (XXI) i (XXII) — zawierające chromofory tricyjanowinylowe. Polimery z tego typu chromoforami były badane również przez inne zespoły [33—38]. Obecność grup tricyjanowinylowych o właściwościach silnie elektronoakceptorowych nadaje polimerom nieliniowość optyczną. Modyfikowane w taki sposób produkty wykazują nieliniowość optyczną drugiego rzędu, która jest względnie stabilna w temp. 80 °C w ciągu 1000 h. Mianowicie, w przypadku produktu (XXII) wartość odpowiedzi NLO maleje do 65 %, natomiast w przypadku produktu (XXI) — do ok. 85 % wartości początkowej.

Wartości temperatury zeszklenia oraz charakterystykę nieliniowych właściwości optycznych (wyrażoną współczynnikiem d_{33}) szeregu polimerów otrzymanych na podstawie EP przedstawiono w tabeli 1. Przyłączenie podstawników powoduje znaczne podwyższenie T_g w porównaniu z wyjściowym prekursorem polimerowym [wartości T_g związków (XIX) i (XX) wynoszą, odpowiednio, 87 °C i 103 °C]. Wiąże się to z wymiarami przyłączanej grupy jak również ze zwiększeniem momentu dipolowego.

Wprowadzenie podstawników powoduje pogorszenie stabilności termicznej. Podczas gdy obydwie wspomniane wyjściowe prekursory [(XIX) i (XX)] zachowują stabilność co najmniej do temp. 330 °C, w przypadku większości otrzymanych na ich podstawie produktów podstawienia znaczny ubytek masy następuje już w temp. 230—260 °C.

Niecentrosymetryczną orientację dipoli uzyskano za pomocą wyładowań koronowych, ogrzewając wcześniej materiały do temperatury o 10—15 °C wyższej od ich temperatury zeszklenia. Zawarte w tabeli 1 wartości współczynnika nieliniowości optycznej drugiego rzędu (d_{33}) wyznaczono na podstawie odnoszącego się do długości fali 1,064, 1,542 i 1,550 μm pomiarów generacji drugiej harmonicznej. Jednakże ze względu na znaczne wzmocnienie rezonansowe, jakie przewidywano w przypadku fali 1,064 μm , w analizie uwzględniono wyniki dotyczące jedynie dwóch pozostałych wartości długości fali. Wśród polimerów o analogicznym układzie sprzężonych wiązań podwójnych wyraźne zwiększenie wartości współczynnika d_{33} występuje w przypadku chromoforów zawierających podstawniki tricyjanowinylowe, co jest konsekwencją efektu silnego wyciągnięcia przez nie elektronów. Zależność tę widać zwłaszcza na przykładzie związku (XXII) w odniesieniu do pomiarów odnoszących się do długości fali 1,550 μm (schemat H, tabela 1).

W reakcjach sprzęgania azowego i tricyjanowinylowania wybranego prekursora polimerowego otrzymano więc na podstawie EP szereg polimerów o nieliniowych właściwościach optycznych. Istotny wpływ na właściwości badanych polimerowych pochodnych wywiera budowa chromoforu. Z wyjątkiem chromoforów o wyjątkowo długim łańcuchu, produkty zawierające chro-

mofofory o dłuższych fragmentach wiązań sprzężonych w łańcuchu charakteryzują się lepszymi właściwościami optycznymi i większą stabilnością tych parametrów w funkcji czasu.

W Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie prowadzono badania nad otrzymywaniem żywic epoksydowych wykazujących efekt NLO i zawierających też w łańcuchu głównym czynnik mezogeniczny nadający im właściwości ciekłokrystaliczne [39]. W tym celu otrzymywano dwa typy żywic. Jeden uzyskiwano na drodze reakcji epichlorohydryny z czynnikiem mezogenicznym, którym była pochodna bifenyłu lub stilbenu, natomiast drugi — w reakcji addycji diglicydyłowego eteru glikolu alifatycznego (glikolu etylenowego, 1,4-butanodiolu lub 1,6-heksanodiolu) z czynnikiem mezogenicznym. Produktami wymienionych reakcji były EP o małym (ok. 500 g/mol) bądź większym (ok. 3000 g/mol) ciężarze cząsteczkowym. Na drugim etapie syntezy otrzymywano EP o właściwościach ciekłokrystalicznych z wbudowanymi chromoforami nadającymi nieliniowość optyczną. Wykorzystano przy tym dwa rodzaje chromoforów: 4-(4-nitrofenyloazo)anilinę i 4-izocyjaniano-4'-nitroazobenzen, zawierające aminową lub izocyjanianową grupę reaktywną. W przypadku żywic o mniejszym ciężarze cząsteczkowym chromofory wprowadzano do cząsteczki w reakcji grupy epoksydowej z grupą NH_2 chromoforu, natomiast w przypadku EP o ciężarze cząsteczkowym ok. 3000 g/mol, chromofory przyłączano w wyniku reakcji ich grupy NCO z grupami hydroksylowymi żywicy.

PODSUMOWANIE

Poszukiwanie nowych materiałów polimerowych o nieliniowych właściwościach optycznych stanowi odpowiedź na zapotrzebowanie szybko rozwijającego się przemysłu elektronicznego. Dzięki zastosowaniu opisanej w niniejszej publikacji grupy polimerów możliwe jest konstruowanie urządzeń zdolnych — poprzez wykorzystanie do sygnału optycznego — do znacznie szybszego przetwarzania i przesyłania danych. Nieliniowe właściwości optyczne materiału determinuje odpowiednia jego budowa cząsteczkowa. Przede wszystkim, materiał taki musi być uzyskiwany ze związków wykazujących bardzo dużą polaryzowalność oraz charakteryzować się obecnością niecentrosymetrycznych układów cząsteczek. Warunki te spełniają niektóre materiały nieorganiczne, monokryształy organiczne oraz polimery. Te ostatnie stanowią alternatywę dla klasycznych, wytwarzanych skomplikowanymi metodami, materiałów nieorganicznych, takich jak niobian litu lub diwodorofofosforan potasu, charakteryzujących się przy tym dużą stałą przenikalności dielektrycznej. Również monokryształy organiczne mają ograniczone zastosowanie ze względu na czasochłonne metody produkcji i stosunkowo niską temperaturę topnienia. Duże zainteresowanie polimerami dla potrzeb optyki nieliniowej wynika z szeregu cen-

nych właściwości tej grupy materiałów, mianowicie krótkiego czasu odpowiedzi, małej wartości stałej przenikalności dielektrycznej, dobrych liniowych właściwości optycznych, dużej podatności nieliniowej, znacznej odporności na uszkodzenia oraz stosunkowo prostym metodom przetwórstwa. Ponadto, zastosowanie polimerów umożliwia przygotowanie cienkich warstw materiału NLO koniecznych w przypadku optyki zintegrowanej. Wśród polimerów o nieliniowych właściwościach optycznych dużą grupę stanowią materiały oparte na żywicach epoksydowych, głównie dianowych. Charakterystycznym elementem prac z tej dziedziny jest dążenie do otrzymania materiałów NLO na drodze wbudowania aktywnych chromoforów w matrycę epoksydową. Pozwala to na osiągnięcie dobrej stabilności termicznej i odpowiednich właściwości optycznych a także zapewnia korzystne właściwości przetwórcze materiału. Potencjalne obszary zastosowania EP wykazujących nieliniowe właściwości optyczne, to np. budowa przełączników optycznych oraz pamięci optycznych, przetwarzanie informacji optycznych jak również produkcja modulatorów i innych urządzeń optycznych.

LITERATURA

- Mazela W., Czub P., Pielichowski J.: *Polimery* 2004, **49**, 3.
- Mazela W., Czub P., Pielichowski J.: *Polimery* 2005, **50**, 100.
- Pat. USA* 5 218 074 (1993).
- Schubert M., Wilhelmi B.: „Nonlinear Optics and Quantum Electronics”, John Wiley & Sons, New York 1986.
- <http://www.knf.pw.edu.pl>
- Pat. USA* 5 420 172 (1995).
- Meredith G., VanDusen J., Williams D.: *Macromolecules* 1982, **15**, 1383.
- Möhlmann G.: *Synt. Met.* 1990, **37**, 207.
- Pat. USA* 5 266 365 (1993).
- Zhang L., Cai Z., Xu Z., Yu Q., Liang Z.: *Polym. Int.* 1999, **48**, 467.
- Wang X., Yang K., Kumar J., Tripathy S. K., Chittibabu K. G., Li L., Lindsay G.: *Macromolecules* 1998, **31**, 4126.
- Muller S., Chastaing E., Le Barny P., Robin P., Pellé F.: *Synth. Met.* 1993, **54**, 139.
- Yoon Ch.-B., Shim H.-K.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 2433.
- Masse C. E., Conroy J. L., Cazeca M., Jiang X. L., Sandman D. J., Kumar J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **60**, 513.
- Cascaval C. N., Rosu D., Mititelu-Mija A., Rosu L.: *Polimery* 2006, **51**, 199.
- Friedrich H., Ulański J., Boiteux G., Seytre G.: *Polimery* 2006, **51**, 648.
- Zgłosz. pat. EP* 430 143 A2 (1990).
- Pat. USA* 4 330 659 (1982).
- Pat. USA* 4 829 133 (1989).
- Pat. USA* 4 710 429 (1987).
- Pat. USA* 4 659 177 (1987).
- Pat. USA* 4 707 303 (1987).
- Pat. USA* 4 707 305 (1987).
- Liang Z. X., Yan X. Z., Chen Y. L., Cai Z. G., Yang P. Q., Xu Z. L.: *React. Funct. Polym.* 1997, **32**, 75.
- Kim K., Kim S. Ch.: *Polym. Bull.* 1992, **29**, 393.
- Zhang L., Cai Z., Yu Q., Liang Z.: *Polym. Int.* 1999, **48**, 467.
- Wang X., Chen J. I., Marturunkakul S., Li L.: *Chem. Mater.* 1997, **9**, 45.
- Wang X., Kumar J., Tripathy S. K.: *Macromolecules* 1997, **30**, 219.
- Wang X., Yang K., Kumar J., Tripathy S. K.: *Macromolecules* 1998, **31**, 4126.
- Pat. USA* 5 532 320 (1996).
- Pat. USA* 6 106 948 (2000).
- Pat. USA* 6 294 593 B1 (2001).
- Rao V. P., Wong K. Y., Jen A. K. Y., Drost K. J.: *Chem. Mater.* 1994, **6**, 2210.
- Bednarz M., Pielichowski J., Bogdał D.: *Mod. Polym. Mater. Env. Appl.* 2004, **1**, 13.
- Bednarz M., Pielichowski J., Nizioł J.: *Polimery* 2006, **51**, 218.
- Nizioł J., Pielichowski J., Bednarz M.: *Mod. Polym. Mater. Env. Appl.* 2006, **2**, 117.
- Jen A. K. Y., Cai Y., Drost K. J., Liu Y. J., Rao V. P., Chen T. A., Mininni R. M., Kenney J. T.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1995, **72**, 213.
- Tamura K., Paradis A. B., Hall H. K., Peyghambarian N.: *Appl. Phys. Lett.* 1992, **60**, 1803.
- Szczepaniak B., Kłosowicz S., Rejdych J., Wiczorek D., Bańkowska A.: XLV Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 9—13 września 2002 r., Kraków, materiały str. 683.

Otrzymano 24 V 2006 r.