

RYSZARD JANIK^{*)}, STANISŁAW KUCHARSKI

Politechnika Wroclawska

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

e-mail: ryszard.janik@pwr.wroc.pl

Otrzymywanie i właściwości fotoczułych, organicznych i hybrydowych (nieorganiczno-organicznych) materiałów polimerowych z chromoforowym ugrupowaniem diazenylowym^{**)}

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHOTSENSITIVE ORGANIC AND HYBRID INORGANIC-ORGANIC POLYMER MATERIALS CONTAINING CHROMOPHORIC DIAZENE MOIETY

Summary — Two methods of the synthesis of new photosensitive methacrylate polymers (PM) or hybrid polymer materials (PH) containing chromophoric diazene moieties of structures described by general Formulas (I), (II) or (III) were presented. The first one (Scheme A) was based on radical polymerization of chromophoric methacrylate monomer (MM) or copolymerization of this monomer with a non-chromophoric MM in solution. An alternative way to get the title polymers was modification of non-chromophoric polymers by coupling reaction of diazonium salts with dialkylaminophenyl group present in the side chain of the polymers (Scheme B). The yield of the synthesis of chromophoric PM was above 70 %, their number average molecular weight was in the range 3400—23000 and polydispersity was 1.1—3.0. All PM obtained (homo-, co- and terpolymers) were able to form transparent photosensitive films on glass substrates. The photosensitive PH materials (XV) were obtained *via* sol-gel process. The first step of the process was reaction of the free OH groups containing monomers (IV) (Scheme A) or co- and terpolymers PH [(X), R₅ or R₆ = CH₂CH₂OH; Scheme A] with 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate (ICTESP) followed by co-hydrolysis and condensation reaction of the resulting carbamate with tetraethoxysilane. The sol obtained was deposited onto glass plates and hardened to transparent glassy film at *ca.* 120 °C. The chromophoric methacrylate polymers showed reverse *trans-cis* isomerization [reaction (5); Fig. 1] in solutions and in thin films under illumination with light. The course of isomerization was dependent on the kind of material containing the chromophore moiety and reaction environment (solution, film). The organic and hybrid polymer glass showed ability to form holographic grating on the films in two beam coupling arrangement with using green laser (532 nm) use. The grating formation was reversible at relatively short illumination period but relatively stable when prolonged beam interference caused thickness gradient in the film. Both types of the gratings could be used in holographic data recording. Detail characteristics of PM and PH obtained (chemicals structure, yield of synthesis, values of \overline{M}_n , $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, T_g as well as parameters describing *trans*↔*cis* isomerization) are given in Table 1. **Key words:** chromophoric methacrylate polymers, chromophoric hybrid polymers, synthesis, diazene chromophores, photoisomerization, holographic grating formation.

^{*)} Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

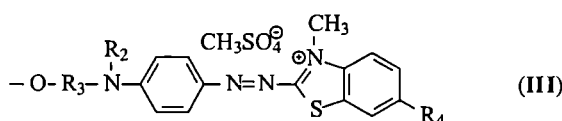
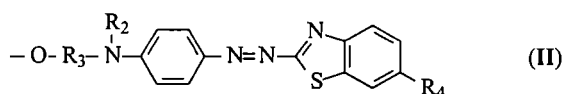
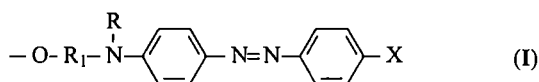
^{**)} Artykuł zawiera materiał przedstawiony w ramach XLVII Zjazdu PTChem, Wrocław, 12—17 września 2004 r.

W grupie chromoforowych materiałów polimerowych z ugrupowaniem diazenylowym, wykazujących właściwości fotochromowe, nieliniowo optyczne (NLO)

i fotorefraktywne, dominującą pozycję zajmują polimery metakrylanowe (homo-, ko- lub terpolimery) (PM) oraz hybrydowe (nieorganiczno-organiczne) materiały polimerowe (PH) zawierające kowalencyjnie związane z organicznym łańcuchem polimetakrylanowym lub nieorganiczną siecią polioksycylanową chromoforowe ugrupowania diazenylowe [1—5]. W polimerach metakrylanowych występują następujące diazenylowe ugrupowania chromoforowe: azobenzeno-4-oksyloze bez podstawnika [6, 7] lub z grupą karboksylową [8], dimetyloaminową [8], bądź nitylową [9, 10] w pozycji 4'; diazenylobenzeno-4-(*N*-alkiloamino)etylowe z grupą nitrową [11—17] lub 1-hydroksyalkilo-5-nitro-1*H*-benzimidazol-2-iloze w pozycji 4' [18]; [(antra-9,10-chinon-2-yl)diazenylo]fenylo-4-oksyloze [19] albo [[3-(4-nitrofenylo)diazenylo]-9*H*-karbazol-9-ilo]alkilowe [20, 21]. Polimery metakrylanowe z ugrupowaniem karbazolilowym, niezawierające chromoforowego ugrupowania diazenylowego, stosowano jako materiały fotorefraktywne [22] lub foto- i elektroluminescencyjne [23].

Podstawione w powyższym zestawieniu literaturowym chromoforowe PM otrzymywano w rodnikowej (wobec AIBN jako inicjatora) polimeryzacji chromoforowych monomerów metakrylanowych (MM) lub ich mieszanin z metakrylanami niechromoforowymi, prowadzonej w rozpuszczalniku [toluen, dimetyloformamid, 1,2-dichloroetan, 1,2-dichlorobenzen, tetrahydrofuran (THF), dioksan], w temp. 60 °C lub w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej (THF). Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy otrzymywanych chromoforowych PM nie przekraczał 40 000, a ich polidispersyjność mieściła się w przedziale 1,4—2,8.

W niniejszej pracy omawiamy wyniki naszych badań dotyczących syntezy oraz właściwości optycznych (chromoforowych, fotochromowych i tworzenia siatki holograficznej) organicznych PM, zawierających ugrupowania diazenylowe w łańcuchu bocznym, a także nieorganiczno-organicznych PH z chromoforowymi ugrupowaniami diazenylowymi. Chemiczną budowę ugrupowań diazenylowych występujących w obydwu rodzajach polimerów opisują wzory (I)—(III)



gdzie: R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₄H₉; R₁ = (CH₂)₂, (CH₂)₃, CH₂CH₂OCH₂CH₂, CH₂(CH₂OCH₂)₂CH₂, CH₂(CH₂OCH₂)₃CH₂; R₂ = CH₃; R₃ = (CH₂)₂; R₄ =

CH₃O, C₂H₅O; X = NO₂, SO₂NH-heteroarył, 1,3-benzotiazol-2-il (heteroarył = grupa 1,3-tiazol-2-ilowa, pirymidyn-2-ylowa, 4,6-dimetylopirymidyn-2-ylowa, 2,6-dimetylopirymidyn-4-ylowa, 5-metyloizoksazol-3-ilowa).

W przypadku polimerów typu PH chromoforowe ugrupowania diazenylowe, pochodzące od związków małowymiarowych z wolną grupą hydroksylową lub zawarte w łańcuchach bocznych polimerów typu PM z wolną grupą hydroksylową, wiązaliśmy kowalencyjnie z nieorganiczną siecią polioksycylanową.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Odczynnikowe: *p*-nitroanilinę cz. (Aldrich), sulfatiazol cz. (Aldrich), sulfadiazynę cz. (Aldrich), sulfametazynę cz. (Sigma), sulfizomidynę cz. (Aldrich), sulfametaksozol cz. (Sigma), 2-amino-6-metoksy- i 2-amino-6-etoksybenzotiazol cz. (Aldrich), 2-(*N*-etyloanilino)etanol cz. (Aldrich), 1,1'-azobis(izobutyronitryl) (AIBN) cz. (Fluka), izocyjanian 3-(trietoksylo)propylu (ICTESP) cz. (Aldrich), tetraetoksylian (TEOS) cz. (Aldrich), bezwodnik kwasu metakrylowego cz. (Aldrich) oraz 4-dimetyloaminopirydynę (4-DMAP) cz. (Aldrich) stosowano do syntez bez oczyszczania. Pozostałe *N*-alkilo-*N*-hydroksyalkiloaniliny otrzymywano w laboratorium stosując *N*-metylo- lub *N,N*-dimetyloanilinę cz. bądź 2-(*N*-anilino)etanol cz., a także 2-chloroetanol cz., 3-bromopropan-1-ol cz., 2-(2-chloroetoksy)etanol cz., 2-[2-(2-chloroetoksy)-etoksy]etanol cz. (wszystkie te związki firmy Aldrich) i otrzymany w laboratorium 2-[2-(2-chloroetoksy)-etoksy]etoksy]etanol.

Z odczynnikowych metakrylanów metylu, etylu, *n*-butylu oraz 2-hydroksyetylu usuwano w znany sposób inhibitory przed ich użyciem do syntez polimetakrylanów. Pirydynę cz.d.a. (Aldrich) odwadniano nad stałym NaOH, THF cz.d.a. (POCh Gliwice) i dioksan cz.d.a. (POCh Gliwice) odwadniano nad CaH₂, a γ -butyrolakton cz.d.a. (Aldrich) oraz sulfotlenek dimetylowy (DMSO) cz.d.a. (Aldrich) odwadniano nad sitami 4 Å.

Techniczny siarczan dimetylowy oczyszczano przechowując nad bezwodnym węglanem potasu w celu usunięcia kwaśnych zanieczyszczeń, po czym poddawano destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymywanie fotoczułych, organicznych i hybrydowych materiałów polimerowych

Synteza monomerów metakrylanowych

Chromoforowe monomery metakrylanowe otrzymywano w sposób opisany w innej publikacji [24]. Tę samą metodę stosowano w odniesieniu do niechromoforowych monomerów metakrylanowych otrzymywanych z *N*-alkilo-*N*-hydroksyalkiloanilin.

Synteza chromoforowych i niechromoforowych polimetakrylanów metodą rodnikowej reakcji polimeryzacji monomerów metakrylanowych w rozpuszczalniku [metoda a)]

Ogólny sposób otrzymywania chromoforowych i niechromoforowych polimerów metakrylanowych polegał na rodnikowej polimeryzacji metakrylanu lub mieszaniny metakrylanów prowadzonej w atmosferze argonu w rozpuszczalniku, będącym mieszaniną THF:γ-butyrolakton (7:3 obj./obj.), w obecności AIBN jako inicjatora, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej w ciągu 72 h. Stosowano 10 % mas. AIBN w stosunku do monomeru lub komonomerów oraz 35 cm³ rozpuszczalnika na 5,0 g monomerów. Ochłodzoną do temperatury pokojowej mieszaninę poreakcyjną wylewano, mieszając, do ok. 10-krotnie większej objętości wody destylowanej i pozostawiano do następnego dnia. Wydzielony osad lub zawiesinę produktu odsączano na lejku ze spiekim szklanym, trzykrotnie przemywano produkt na lejku wodą i suszono w temp. ok. 60 °C.

W syntezie niechromoforowych polimetakrylanów z niechromoforowych metakrylanów i chromoforowych ko- lub terpolimerów o małej zawartości merów chromoforowych, po wylaniu mieszaniny poreakcyjnej do wody otrzymywano produkty w postaci szklistej masy. W takich przypadkach dekantowano roztwór wodny, polimer rozpuszczano w THF i otrzymany roztwór ponownie wylewano do wody. Wydzielony po raz wtóry polimetakrylan jeszcze dwukrotnie poddawano opisanemu cyklowi oczyszczania.

Synteza chromoforowych polimetakrylanów metodą reakcji sprzęgania soli diazoniowych (otrzymanych z amin aromatycznych) z polimetakrylanami niechromoforowymi [metoda b)]

Sole diazoniowe, będące pochodnymi pierwszorzędowych amin aromatycznych, ulegają reakcji sprzęgania z niechromoforowymi polimetakrylanami zawierającymi w łańcuchach bocznych ugrupowania *N,N*-dialkiloaminofenyłowe. W reakcji tej powstają chromoforowe ugrupowania diazenyłowe związane z polimerem. Stosowane w pracy pierwszorzędowe aminy aromatyczne o różnej budowie poddawano w ogólnie znany sposób reakcji diazowania za pomocą HNO₂, prowadzonej w temp. 0—5 °C, w środowisku mieszaniny stężony kwas octowy:kwas propionowy (5:1 obj./obj.). Do mieszaniny poreakcyjnej o temp. 0—5 °C zawierającej sól diazoniową diazowanej aminy dodawano następnie ochłodzony również do temp. 0—5 °C roztwór niechromoforowego polimetakrylanu w mieszaninie THF:dioksan (1:1 obj./obj.), zawierający równoważną molowo w stosunku do ilości soli diazoniowej ilość merów metakrylanu 2-(*N*-alkilo-*N*-fenylo)aminoetylu i całość mieszaninę w podanej temperaturze w ciągu 1 h. Następnie wprowadzano bezwodny octan sodu, po wymieszaniu pozostawiano w łaźni chłodzącej na 24 h, po czym rozcieńczano 10-krotną ilością wody destylowanej. Wytrącony chromoforowy polimetakrylan odsączano i postępowano dalej identycznie jak w metodzie a).

Synteza polimerów hybrydowych zawierających kowalencyjnie związane z nieorganiczną siecią polioksylanową chromoforowe związki małowcząsteczkowe albo chromoforowe ko- lub terpolimery metakrylanowe z wolną grupą hydroksylową

Syntezę chromoforowych polimerów hybrydowych z wykorzystaniem małowcząsteczkowych związków o wzorze (I), zawierających grupę 2-hydroksyetyłową przy aminowym atomie azotu [$R_1 = (CH_2)_n$] albo chromoforowych ko- lub terpolimerów metakrylanowych z merami pochodzącymi od metakrylanu 2-hydroksyetylowego, prowadzono zgodnie z metodą opisaną przez Marino I. G. i wsp. [25, 26], a stosowaną przez nich dla DR1 {4-[*N*-etylo-*N*-(2-hydroksyetylo)amino]-4'-nitrodiazenylobenzenu}. Zgodnie z tą metodą, najpierw związek małowcząsteczkowy lub polimer metakrylanowy poddawano trwającej 24 h reakcji z izocyjanianem ICTESP w bezwodnej pirydynie, w temp. 70—80 °C, po czym, po dodaniu TEOS, bezwodnego alkoholu etylowego i rozcieńczonego, wodnego roztworu HCl, prowadzono w ciągu 45 min jednoczesne reakcje kohydrolizy i kondensacji ugrupowań etoksylanowych w temperaturze pokojowej, przy użyciu łaźni ultradźwiękowej. Otrzymany układ typu zol-żel bezpośrednio stosowano do wytwarzania fotoczułych błon polimerowych na szkle.

Niektóre właściwości fizykochemiczne i charakterystyka spektralna polimerów

Ciężar cząsteczkowy

Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (\overline{M}_n) i wagowo średni ciężar cząsteczkowy (\overline{M}_w) polimetakrylanów wyznaczano metodą GPC, stosując γ-butyrolakton jako rozpuszczalnik, kolumnę „Waters 2000117”, refraktometr różnicowy jako detektor i wzorce polistyrenowe do cechowania układu pomiarowego.

Temperatura zeszklenia

Temperaturę zeszklenia (T_g) polimerów wyznaczano wykorzystując różnicowy mikrokalorymetr skaningowy firmy Mettler Toledo.

Widma UV-VIS

Widma UV-VIS produktów rejestrowano za pomocą spektrofotometru „Diode Array Hewlett Packard 8452A”. Badano roztwory o stężeniu ok. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ w sulfotlenku dimetylowym lub dioksanie, stosując kuwety grubości 1 cm; przedmiotem badań były też błony polimerowe naniesione na płytki szklane.

Widma ¹H NMR

Widma ¹H NMR produktów rejestrowano przy użyciu spektrometru „Bruker Avance DRX 300” (częstotliwość generatora 300 MHz), badając w temperaturze pokojowej roztwory w DMSO-*d*₆ lub CDCl₃, wobec TMS jako wzorca wewnętrznego.

Ocena właściwości optycznych

Wytwarzanie błon polimerowych na podłożu szklanym

Błony polimetakrylanów na szkłe otrzymywano na mikroskopowych płytkach szklanych o wymiarach 2,5 × 4,0 cm, wylewając określone objętości 2–3-proc. roztworów tych polimerów w THF lub w mieszaninie THF, bezwodnej pirydyny i bezwodnego alkoholu etylowego, której skład dobierano w zależności od rodzaju nanoszonego produktu. Po odparowaniu rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej powstawały przezroczyste błony grubości 1–25 μm.

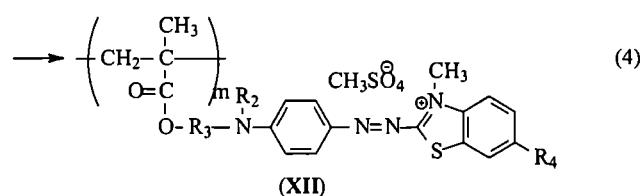
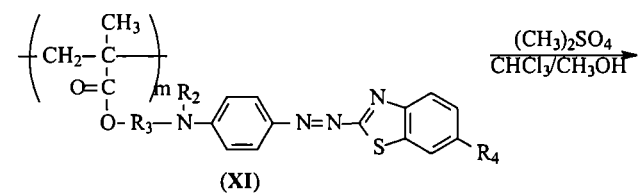
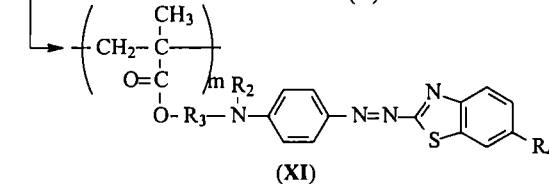
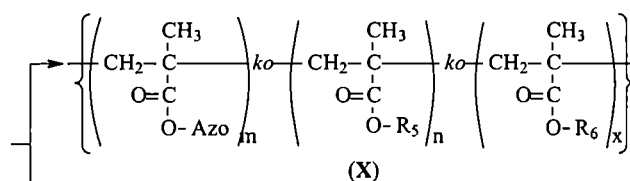
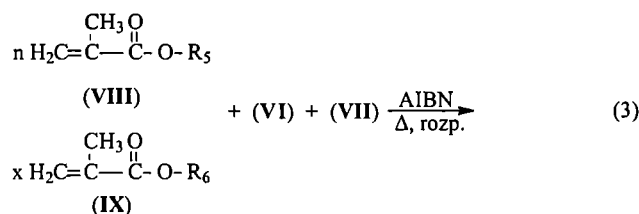
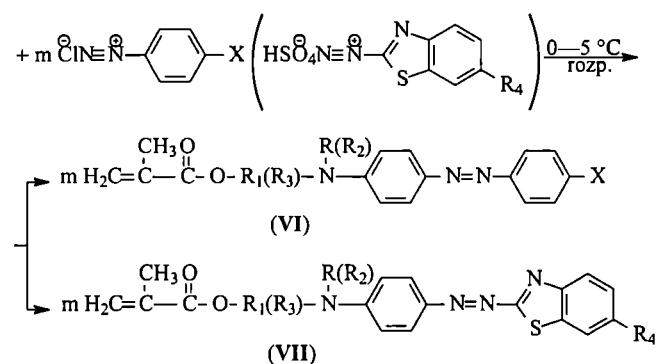
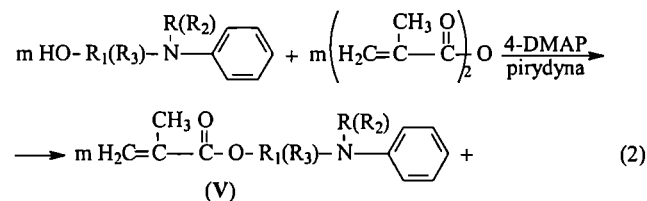
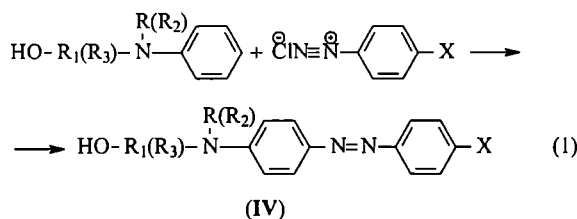
W przypadku polimerów hybrydowych nanoszono roztwory zol/żel w mieszaninie tych samych rozpuszczalników i po ich odparowaniu dodatkowo termicznie utwardzano utworzoną polimerową błonę hybrydową w temp. 120 °C w ciągu 0,5–1 h. Stosowano również metodę „*spin-coating*” polegającą na nanoszeniu roztworów polimerów (zarówno PM, jak i PH) na wirującą płytkę szklaną; w tym przypadku otrzymywano błony grubości ok. 0,2–0,3 μm.

Zdolność do odwracalnej izomerizacji *trans* ↔ *cis* ugrupowań diazenylowych w polimerach

Ocena wymienionej w tytule zdolności ugrupowań diazenylowych zawartych w otrzymanych organicznych i hybrydowych materiałach polimerowych polegała na rejestrowaniu w funkcji czasu zmian widm UV-VIS roztworów polimerów lub błon polimerowych na szkłe w trakcie naświetlania światłem niebieskim (400–600 nm, fotoizomerizacja *trans* → *cis*) i po zakończeniu naświetlania badanych próbek („termiczna” izomerizacja *cis* → *trans* w temperaturze pokojowej w ciemności). Ilościową miarę badanej zdolności stanowił czas połowicznego zaniku izomeru *trans* ugrupowania diazenylowego w trakcie fotoizomerizacji, udział izomeru *cis* w stanie fotostacjonarnym oraz czas połowicznego zaniku izomeru *cis* w trakcie izomerizacji termicznej.

Zdolność do tworzenia holograficznej siatki dyfrakcyjnej w błonach polimerowych na podłożu szklanym

Ocenę tej cechy prowadzono metodą polegającą na sprzęganiu dwóch zielonych promieni laserowych (λ = 532 nm) w jednym punkcie błony polimerowej (TBC) i pomiarze zmian w czasie intensywności plamki inter-



Schemat A. Synteza chromoforowych polimetakrylanów w rodnikowej polimeryzacji (monomery chromoforowe) lub kopolimeryzacji (monomery chromoforowe i niechromoforowe) monomerów metakrylanowych w rozpuszczalniku

Scheme A. Synthesis of chromophoric polymethacrylates by radical polymerization (chromophoric monomers) or copolymerization (chromophoric and non-chromophoric monomers) of methacrylate monomers in solution

ferencyjnej I-rzędu w warunkach włączonego na stałe promienia odczytującego i okresowego włączania i wyłączenia promienia zapisującego.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

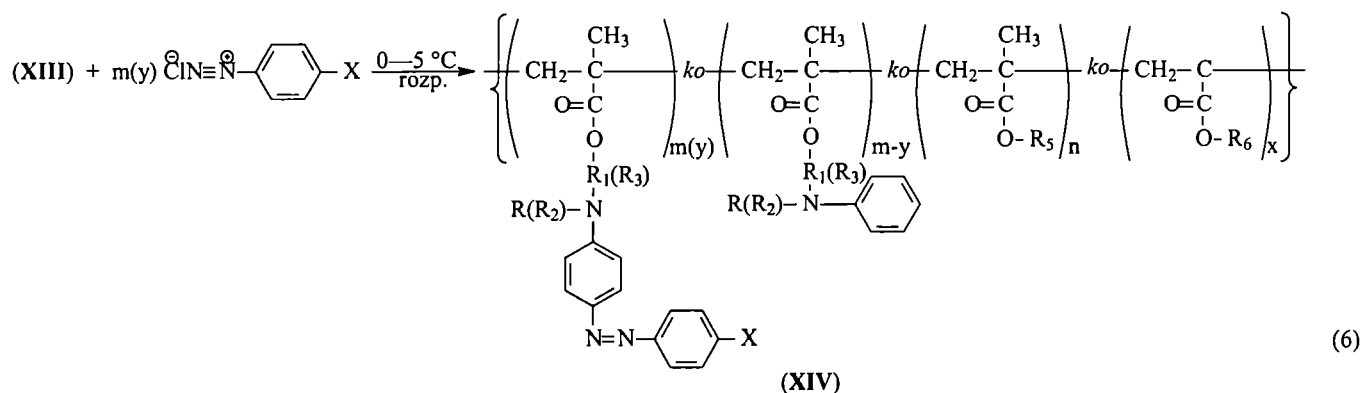
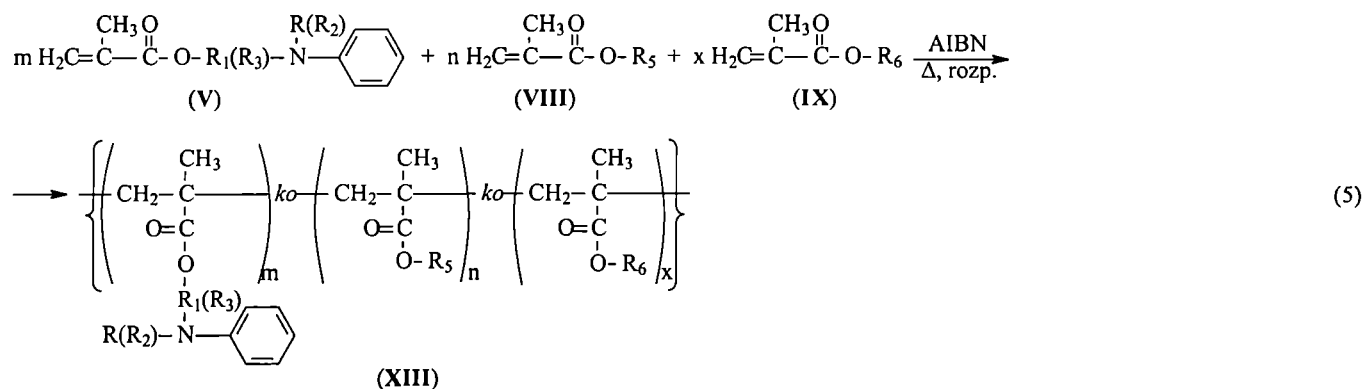
Synteza, właściwości fizykochemiczne i charakterystyka spektralna

Chromoforowe, organiczne materiały polimerowe, zawierające ugrupowania diazenylowe o budowie przedstawionej wzorami (I), (II) i (III), które wykorzystywano do wytwarzania fotoczułych błon polimerowych naniesionych na szkło, otrzymywaliśmy w kilkustopniowych procesach [Schematy (A) i (B)] obejmujących syntezy związków chromoforowych z wolną grupą hydroksylową (IV), niechromoforowych i chromoforowych monomerów metakrylanowych (V), (VI) i (VII) oraz niechromoforowych polimerów metakrylanowych, z których na końcowym etapie syntezy otrzymywano chromoforowe homo-, ko- i terpolimery metakrylanowe o wzorach (X), (XI) i (XIV) [wzór (X) odpowiada np. kopolimerowi a nie terpolimerowi wówczas, gdy wartość wskaźnika n bądź x wynosi 0]. Ponadto, w przypadku homopolimetakrylanu (XI), zawarte w łańcuchu bocz-

nym chromoforowe ugrupowanie diazenylowe (II) przekształcano w strukturę kationowoczynną (III) uzyskując nowy chromoforowy polimetakrylan (XII) o innym widmie absorpcji w zakresie widzialnym [Schemat (A)].

Chromoforowe związki z wolną grupą hydroksylową (IV) otrzymywaliśmy z dobrą wydajnością (>90 %) w reakcji (1) sprzęgania soli diazoniowych, otrzymanych z amin aromatycznych o różnej budowie, z *N*-alkilo-*N*-hydroksyalkiloanilinami. Chromoforowe monomery metakrylanowe (VI) i (VII) zsyntetyzowano również z dobrą wydajnością (>80 %) w reakcji sprzęgania odpowiednich soli diazoniowych z metakrylanami *N*-alkilo-*N*-fenoaminoalkilu.

Chromoforowe homopolimery, kopolimery i terpolimery metakrylanowe otrzymywaliśmy stosując dwie metody ich syntezy. W pierwszej z nich chromoforowe polimetakrylany otrzymywano z wydajnością 70–90 % w prowadzonej w rozpuszczalniku, inicjowanej przez AIBN, rodnikowej polimeryzacji chromoforowego monomeru metakrylanowego (VII) lub kopolimeryzacji mieszaniny chromoforowego komonomera metakrylanowego (VI) z niechromoforowymi komonomerami metakrylanowymi (VIII) i (IX). Otrzymano odpowiednio homopolimer (XI), bądź terpolimer albo kopolimer (X).



Schemat B. Synteza chromoforowych polimetakrylanów w reakcji sprzęgania soli diazoniowych z niechromoforowymi polimetakrylanami zawierającymi grupę *N,N*-dialkiloaminofenylową

Scheme B. Synthesis of chromophoric polymethacrylates by coupling reaction of diazonium salts with non-chromophoric polymethacrylates containing *N,N*-dialkylaminophenyl group

Stosowaną ilość 10 % mas. AIBN w przeliczeniu na monomer(y) przyjęliśmy korzystając z doświadczeń autorów innych prac [13, 14, 16, 18—20] i własnych prób otrzymywania z dobrą wydajnością chromoforowych polimerów metakrylanowych w warunkach całkowitego przereagowania monomeru lub komonomerów.

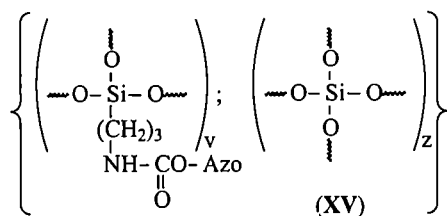
Przemiana (XI) → (XII) [reakcja (4) w schemacie A] polega na czwartorzędowaniu atomu azotu w pierścieniu tiazolilowym ugrupowania 6-alkoksybenzotiazolilowego chromoforowych homopolimetakrylanów (XI).

Budowę otrzymanych tą metodą chromoforowych polimetakrylanów potwierdzano na podstawie widm $^1\text{H NMR}$, stwierdzając m.in. brak przy ok. 5,6 i 6,1 ppm sygnałów protonów grupy $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ pochodzących od nieprzereagowanego monomeru metakrylanowego oraz obecność poszerzonych względem wyjściowych monomerów sygnałów protonów wszystkich grup i ugrupowań, a także określając liczbowe udziały odpowiednich merów w produktach.

Otrzymywanie chromoforowych PM drugą metodą (Schemat B) polegało na reakcji chemicznej modyfikacji niechromoforowych polimetakrylanów (XIII) solami diazoniowymi amin aromatycznych z udziałem obecnych w (XIII) grup N,N -dialkiloaminofenyloowych. Chromoforowe polimetakrylany otrzymywano tą metodą z nieco lepszą wydajnością (>90 %). Wykonana z zastosowaniem spektroskopii UV-VIS i spektrometrii $^1\text{H NMR}$ ilościowa analiza produktów tej reakcji sprzężania (XIV) wykazała, że w przypadku równomolowego stosunku soli diazoniowej i merów z grupą N,N -dialkiloaminofenyloową pozostaje nieprzereagowanych ok. 30—50 % tych merów. W widmach $^1\text{H NMR}$ obserwuje się poszerzone sygnały rezonansowe protonów występujących w grupach lub ugrupowaniach polimeru.

Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy wszystkich otrzymanych chromoforowych polimerów metakrylanowych mieścił się w przedziale 3400—23 000, ich poli-dyspersyjność wynosiła 1,1—3,0, a $T_g = 37$ —164 °C (Tabela 1).

Podane w tabeli 1 maksima pasm absorpcji $\lambda_{maks.}$ (DMSO, nm) występowały przy 486—488 [(X), X = NO_2], przy 446—448 [(X), X = 1,3-benzotiazol-2-il, SO_2NH -heteroaryl], przy 500—508 [(XI), $R_4 = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$] bądź przy 620—624 [(XII), $R_4 = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$]. Wspomniane uprzednio czwartorzędowanie atomu azotu w chromoforowych homopolimetakrylanach (XI) powoduje bathochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji o ok. 120 nm w (XII) (ok. 500 nm → ok. 620 nm, tabela 1).

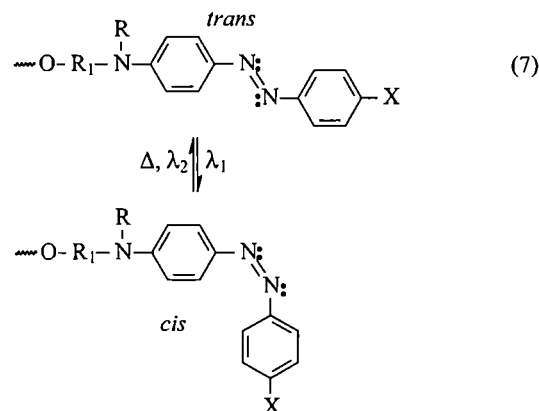


Chromoforowe polimery hybrydowe o budowie przedstawionej wzorem ogólnym (XV), wykorzystywane w pracy jako nieorganiczno-organiczne, fotoczułe materiały polimerowe, otrzymywano z wydajnością ok. 100 % z małowartościowych monomerów chromoforowych (IV) (por. Schemat A) lub chromoforowych ko- i terpolimerów metakrylanowych (X) w sposób opisany już w części doświadczalnej. Powstający roztwór typu żół/żel stosowano do wytwarzania hybrydowych błon polimerowych (XV) na szkle.

Położenie maksimum pasm absorpcji chromoforowych polimerów metakrylanowych w organicznej błonie polimerowej i tych samych polimerów w hybrydowej błonie polimerowej ulega hipsochromowemu przesunięciu do ok. 10 nm w stosunku do roztworów polimetakrylanów w DMSO. W przypadku chromoforowych polimerów hybrydowych, zawierających wbudowane w sieć polioksyilanową małowartościowe monomery chromoforowe z grupą hydroksylową (IV), położenie maksimum pasm ich absorpcji w hybrydowej błonie polimerowej jest natomiast hipsochromowo przesunięte o ok. 20—30 nm w stosunku do roztworów tych monomerów w DMSO.

Właściwości fotochromowe

Fotochromowe ugrupowania diazenylowe (I), występujące w łańcuchach bocznych polimerów metakrylanowych w nieobecności światła w konformacji *trans*, ulegają odwracalnej reakcji fotoizomeryzacji *trans* ↔ *cis* [reakcja (7)]. Pod wpływem światła o długości fali λ_1 postać *trans* ugrupowania diazenylowego fotoizomery-



zuje do postaci *cis* tego ugrupowania, która w nieobecności światła ulega tzw. termicznej izomeryzacji lub pod wpływem fali świetlnej o długości λ_2 fotoizomeryzacji *cis* → *trans* czyli do trwalszej konformacji [27]. W naszych badaniach stosunkowo łatwo rejestrowaliśmy zmiany spektralne związane z odwracalną izomeryzacją *trans* ↔ *cis* ugrupowania diazenylowego o budowie (I) [z wyłączeniem elektronoakceptorowej grupy nitrowej (X = NO_2)] w odniesieniu do chromoforowych monome-

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna opisanych polimerów PM i PH¹⁾
 Table 1. Physicochemical characteristics of PM and PH polymers obtained

Związek	Struktura	Wydajność, %	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_g, ^\circ\text{C}$	Widma UV-VIS		Izomeryzacja <i>trans</i> ↔ <i>cis</i>		
						λ_{maks} , nm	ϵ_{maks}	$\tau_{0,5(\text{trans})}$, s	$\tau_{0,5(\text{cis})}$, s	χ_{cis} , % mol
PM										
X	Azo = I [X = NO ₂ , R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	84	14 300	1,08	115,7	486	19 920 ^{a)}	—	—	—
	Azo = I [X = NO ₂ , R = C ₄ H ₉ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	74	13 100	1,13	89,4	488	17 710 ^{a)}	—	—	—
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(5-metyloizoksazol-3-il), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	73	13 400	1,19	123,1	446	25 730 ^{a)}	1,2	26,7	40
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(5-metyloizoksazol-3-il), R = C ₄ H ₉ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	70	19 870	1,22	104,7	448	26 730 ^{a)}	1,7	16,3	50
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(1,3-tiazol-2-il), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	72	15 770	1,58	166,4	446	25 840 ^{a)}	1,5	355	10
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(1,3-tiazol-2-il), R = C ₄ H ₉ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	85	20 600	1,77	153,4	448	25 480 ^{a)}	1,7	79,1	32
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(pirymidyn-2-yl), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	90	17 700	1,28	125,7	446	27 450 ^{a)}	1,0	149	43
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(pirymidyn-2-yl), R = C ₄ H ₉ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	70	22 900	1,15	143,8	448	25 420 ^{a)}	1,0	77,9	43
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂], n = x = 0	82	10 350	1,37	118,2	446	24 800 ^{a)}	1,6	125	45
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R = CH ₃ , R ₁ = CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂], n = x = 0	90	11 700	1,30	74,2	446	22 000 ^{a)}	1,5	105	46
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(5-metyloizoksazol-3-il), R = CH ₃ , R ₁ = CH ₂ (CH ₂ OCH ₂) ₂ CH ₂], n = x = 0	90	12 800	1,29	67,7	448	24 890 ^{a)}	1,2	85,5	49
	Azo = I [X = NO ₂ , R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₃], m = n = 0,5, x = 0	87	12 700	1,14	108,0	488	29 780 ^{a)}	—	—	—
	Azo = I [X = NO ₂ , R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂ , R ₅ = C ₄ H ₉], m = n = 0,5, x = 0	88	14 440	1,27	86,9	488	29 790 ^{a)}	—	—	—
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(1,3-tiazol-2-il), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₃], m = n = 0,5, x = 0	82	11 700	1,24	111,3	446	29 420 ^{a)}	0,7	1015	40
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(1,3-tiazol-2-il), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂ , R ₅ = C ₄ H ₉], m = n = 0,5, x = 0	80	11 400	1,20	111,8	446	29 400 ^{a)}	1,1	36	40
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(pirymidyn-2-yl), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₃], m = n = 0,5, x = 0	81	15 400	1,16	119,0	446	28 760 ^{a)}	1,1	161	52
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(pirymidyn-2-yl), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂ , R ₅ = C ₄ H ₉], m = n = 0,5, x = 0	70	5900	2,01	86,9	446	28 760 ^{a)}	0,8	387	57
	XI	R ₂ = CH ₃ , R ₃ = (CH ₂) ₂ , R ₄ = CH ₃ O	90	15 700	1,15	—	500	24 500 ^{a)}	—	—
R ₂ = C ₄ H ₉ , R ₃ = (CH ₂) ₂ , R ₄ = CH ₃ O		88	16 600	1,11	—	504	31 450 ^{a)}	—	—	—
XII	R ₂ = CH ₃ , R ₃ = (CH ₂) ₂ , R ₄ = CH ₃ O	99	—	—	—	622	23 100 ^{a)}	—	—	—
	R ₂ = C ₄ H ₉ , R ₃ = (CH ₂) ₂ , R ₄ = CH ₃ O	97	—	—	—	624	30 000 ^{a)}	—	—	—
XIV	X = NO ₂ , R(R ₂) = CH ₃ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , m = 0,5, n = x = 0	92	3400	2,99	—	488	20 100 ^{a)}	—	—	—
	X = SO ₂ NH-(1,3-tiazol-2-il), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = C ₄ H ₉ , m = n = 0,5, x = 0, y = 0,45	98	7950	2,85	—	446	24 450 ^{a)}	1,2	220	43
	X = SO ₂ NH-(5-metyloizoksazol-3-il), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , m = 1,0, n = x = 0, y = 0,33	95	4850	2,25	—	448	25 500 ^{a)}	0,9	191	48
	X = SO ₂ NH-(2,6-dimetylopirymidyn-4-yl), R(R ₂) = CH ₃ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = C ₂ H ₅ , m = n = 0,5, x = 0, y = 0,125	91	4100	2,38	—	448	23 650 ^{a)}	—	—	—
	X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, m = n = 0,5, x = 0	90	—	—	—	448	30 050 ^{a)}	—	—	24
	X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, R ₆ = C ₂ H ₅ , m = 0,5, n = x = 0,25	93	—	—	—	446	28 900 ^{a)}	—	—	28
		—	—	—	440	4400 ^{b,c)}	—	—	19 ^{c)}	

Związek	Struktura	Wydajność, %	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_g, ^\circ\text{C}$	Widma UV-VIS		Izomeryzacja <i>trans</i> \leftrightarrow <i>cis</i>		
						λ_{maks} , nm	ϵ_{maks}	$T_{0,5(trans)}$, s	$T_{0,5(cis)}$, s	χ_{cis} , % mol
XIV	X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, R ₆ = C ₄ H ₉ , m = 0,5, n = x = 0,25	97	—	—	—	446	26 550 ^{a)}	—	—	54
		—	—	—	—	440	4890 ^{b,c)}	—	—	27 ^{c)}
	X = SO ₂ NH-(2,6-dimetylopirymidyn-4-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, m = n = 0,5, x = 0	98	—	—	—	448	28 500 ^{a)}	—	—	35
		—	—	—	—	440	3160 ^{b,c)}	—	—	25 ^{c)}
	X = SO ₂ NH-(2,6-dimetylopirymidyn-4-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, R ₆ = C ₂ H ₅ , m = 0,5, n = x = 0,25	98	—	—	—	446	28 500 ^{a)}	—	—	38
		—	—	—	—	438	3800 ^{b,c)}	—	—	25 ^{c)}
	X = SO ₂ NH-(2,6-dimetylopirymidyn-4-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, R ₆ = C ₄ H ₉ , m = 0,5, n = x = 0,25	96	—	—	—	446	29 900 ^{a)}	—	—	39
		—	—	—	—	440	3830 ^{b,c)}	—	—	21 ^{c)}

PH (v, z — ułamki molowe)

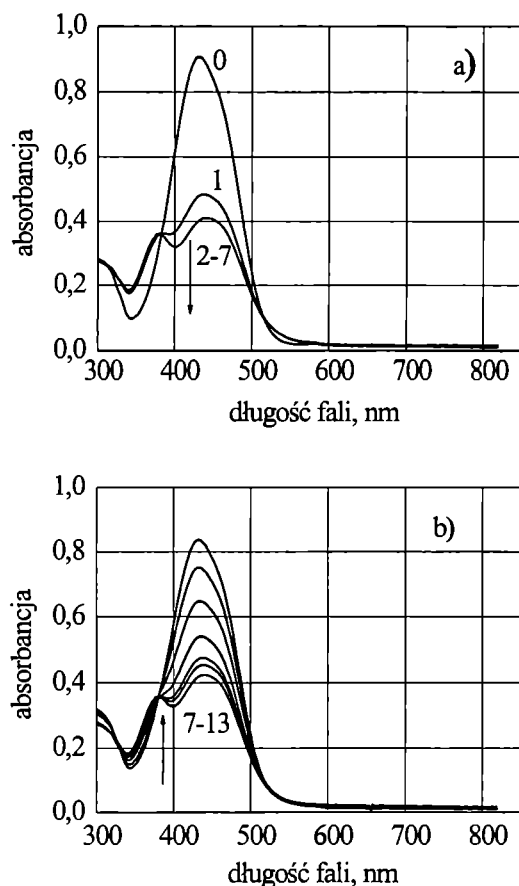
XV	Azo = I [X = NO ₂ , R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂], v = 1,0, z = 0	~ 100	—	—	—	414	6440 ^{b,d)}	—	—	—
	Azo = I [X = NO ₂ , R = C ₂ H ₅ , R ₁ = (CH ₂) ₂], v = 1,0, z = 0	~ 100	—	—	—	420	9090 ^{b,d)}	—	—	—
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(5-metyloizoksazol-3-il), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂], v = 1,0, z = 0	~ 100	—	—	—	422	6720 ^{b,d)}	—	—	—
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R = CH ₃ , R ₁ = (CH ₂) ₂], v = 1,0, z = 0	~ 100	—	—	—	442	9420 ^{b,d)}	—	—	—
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R = C ₄ H ₉ , R ₁ = (CH ₂) ₂], v = 1,0, z = 0	~ 100	—	—	—	442	8460 ^{b,d)}	—	—	11
	Azo = I [X = SO ₂ NH-(2,6-dimetylopirymidyn-4-yl), R = C ₄ H ₉ , R ₁ = (CH ₂) ₂], v = 0,3, z = 0,7	~ 100	—	—	—	424	8310 ^{b,d)}	—	—	—
	Azo = XIV [X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, m = n = 0,5, x = 0], v = 0,3, z = 0,7	~ 100	—	—	—	442	6140 ^{b,d)}	—	—	18
XV	Azo = XIV [X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, R ₆ = C ₂ H ₅ , m = 0,5, n = x = 0,25], v = 0,3, z = 0,7	~ 100	—	—	—	440	5120 ^{b,d)}	—	—	30
	Azo = XIV [X = SO ₂ NH-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂ , R ₅ = CH ₂ CH ₂ OH, R ₆ = C ₄ H ₉ , m = 0,5, n = x = 0,25], v = 0,3, z = 0,7	~ 100	—	—	—	440	4800 ^{b,d)}	—	—	18

MONOMERY

VI	X = NO ₂ , R(R ₂) = CH ₃ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂	84	—	—	—	492	30 100 ^{a)}	—	—	—
	X = NO ₂ , R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂	90	—	—	—	496	29 600 ^{a)}	—	—	—
	X = SO ₂ NH-(1,3-tiazol-2-il), R(R ₂) = CH ₃ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂	70	—	—	—	448	29 700 ^{a)}	1,2	3970	45
	X = SO ₂ NH-(1,3-tiazol-2-il), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂	93	—	—	—	448	26 600 ^{a)}	1,1	3350	41
	X = SO ₂ NH-(pirymidyn-2-yl), R(R ₂) = CH ₃ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂	84	—	—	—	448	29 400 ^{a)}	1,2	2580	55
	X = SO ₂ NH-(pirymidyn-2-yl), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂	86	—	—	—	450	28 000 ^{a)}	1,1	1890	50
	X = SO ₂ NH-(5-metyloizoksazol-3-il), R(R ₂) = CH ₃ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂	88	—	—	—	450	30 300 ^{a)}	0,6	293	53
	X = SO ₂ NH-(5-metyloizoksazol-3-il), R(R ₂) = C ₄ H ₉ , R ₁ (R ₃) = (CH ₂) ₂	86	—	—	—	450	30 100 ^{a)}	1,6	528	60

^{a)} Znaczenia symboli — por. tekst. ^{a)} W dm³ · mol⁻¹ · cm⁻¹, dotyczy roztworów w DMSO o stężeniu 5 · 10⁻⁵ mola meru chromoforowego w 1 dm³.

^{b)} W cm⁻¹, dotyczy błon polimerowych na szkle. ^{c)} Dotyczy organicznych błon polimerowych. ^{d)} Dotyczy hybrydowych błon polimerowych.



Rys. 1. Zmiany widm absorpcji w trakcie naświetlania roztworu w DMSO kopolimeru metakrylanowego o wzorze (X) [Azo = ugrupowanie o wzorze (I), $R = \text{CH}_3$, $R_1 = (\text{CH}_2)_2$, $R_5 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, X = grupa N-(pirymidyn-2-ylo)sulfonamidowa; $m = 0,5$; $n = 0,5$; $x = 0$] w trakcie: a — naświetlania światłem niebieskim, czyli fotoizomeryzacji $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$, b — izomeryzacji termicznej $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$. Cyfry na rysunku oznaczają kolejne widma w funkcji czasu

Fig. 1. Changes of absorption spectra during illumination of methacrylate copolymer of Formula (X) DMSO solution [Azo = unit of Formula (I), $R = \text{CH}_3$, $R_1 = (\text{CH}_2)_2$, $R_5 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, X = N-(pyrimidin-2-yl)sulfonamide group, $m = 0.5$, $n = 0.5$, $x = 0$] during: a) illumination with blue light, that is, photoisomerization $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$, b) thermal isomerization $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$. Digits in the figure mean consecutive spectra versus time

rów oraz do homo-, ko- i terpolimerów metakrylanowych w roztworze w DMSO, a także w organicznych i hybrydowych błonach polimerowych na szkle. Typowe dla tych materiałów zmiany w widmach w zakresie widzialnym związane z izomeryzacją $\text{trans} \leftrightarrow \text{cis}$ zarówno pod wpływem naświetlania badanych próbek światłem niebieskim o długości fali $\lambda = 400\text{--}600$ nm, jak i w ciemności, po wyłączeniu naświetlania, ilustruje rys. 1.

Pod wpływem naświetlania (rys. 1a) pojawia się, obok symetrycznego pasma absorpcji izomeru trans z maksimum przy ok. 446 nm, nowe pasmo z maksimum przy 380 nm związane z absorpcją powstającego izomeru cis . Odwrotna reakcja izomeryzacji $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$

powoduje, że naświetlanie układu nie prowadzi do całkowitego przejścia izomeru trans w postać cis i układ szybko (po ok. 2—3 s) osiąga stan fotostacjonarny, tj. stan równowagi reakcji odwracalnej $\text{trans} \leftrightarrow \text{cis}$. Dowodem na to, że naświetlana próbka stanowi układ dwóch różnych izomerów tego samego ugrupowania będących w stanie równowagi, są obserwowane, charakterystyczne dla takiego układu, punkty izobestyczne przy $\lambda = 320, 370$ i 520 nm. Pozostawienie naświetlonej próbki w ciemności powoduje powolny powrót układu do stanu przed naświetlaniem, czyli zaniku izomeru cis (rys. 1b).

Przebieg całego procesu odwracalnej izomeryzacji $\text{trans} \leftrightarrow \text{cis}$ omawianego ugrupowania diazenyloвого — pod względem podanych w tabeli 1 wartości połówkowego czasu przemiany $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ [$\tau_{0,5(\text{trans})}$], udziału molowego izomeru cis w stanie fotostacjonarnym (x_{cis}) i połówkowego czasu zaniku izomeru cis [$\tau_{0,5(\text{cis})}$] — zależy zarówno od rodzaju próbki, w której występuje ugrupowanie fotochromowe (monomer, homo-, ko- lub terpolimer), jak i od środowiska w jakim przebiega fotoizomeryzacja (roztwór próbki w DMSO, organiczna lub hybrydowa błona polimerowa na podłożu szklanym). Na przykład, udział izomeru cis w stanie fotostacjonarnym w przypadku roztworów w DMSO maleje w szeregu

monomer > kopolimer \approx terpolimer > homopolimer,

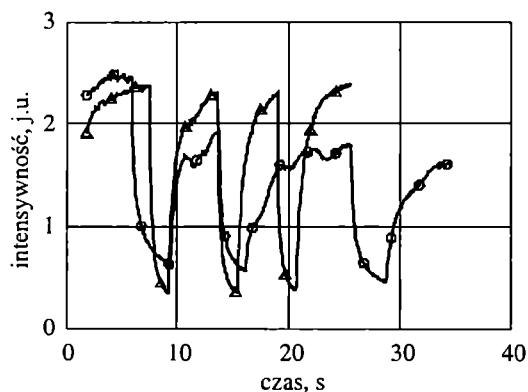
natomiast szybkość powrotnej reakcji izomeryzacji $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ maleje w szeregu

homopolimer > kopolimer \approx terpolimer > monomer.

Udział izomeru cis w stanie fotostacjonarnym w odniesieniu do organicznych błon polimerów metakrylanowych na szkle stanowi 50—70 % udziału obserwowanego w przypadku roztworów tych samych polimerów w DMSO.

W procesie izomeryzacji hybrydowe błony polimerowe, zawierające chemicznie związane z siecią nieorganiczną ko- lub terpolimery metakrylanowe, charakteryzują się mniejszym udziałem izomeru cis w stanie fotostacjonarnym oraz mniejszą szybkością reakcji powrotnej $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ niż organiczne błony tych samych PM. Znacznie większa różnica w przebiegu procesu izomeryzacji omawianych ugrupowań diazenyloowych występuje natomiast pomiędzy hybrydowymi błonami polimerowymi zawierającymi kowalencyjnie związane z siecią nieorganiczną chromoforowe monomery a zawierającymi analogicznie wbudowane w tę sieć chromoforowe ko- lub terpolimery metakrylanowe.

Zdolność otrzymanych przez nas fotoczułych organicznych i hybrydowych błon polimerowych na szkle do tworzenia holograficznej siatki dyfrakcyjnej ocenialiśmy metodą TBC. Rysunek 2 przedstawia przykład takiej oceny terpolimeru o wzorze ogólnym (X). Wyniki dotyczą pomiarów intensywności plamki interferencyjnej I rzędu w funkcji czasu w następujących warunkach: promień odczytujący włączony na stałe, promień zapisujący okresowo włączany i wyłączany; przedmiot ba-



Rys. 2. Zmiany w czasie intensywności plamki interferencyjnej I rzędu wytwarzanej metodą TBC w błonie polimerowej zawierającej terpolimer metakrylowy o wzorze ogólnym (X) [Azo = ugrupowanie o wzorze (I), $R = n-C_4H_9$, $R_1 = (CH_2)_2$, X = grupa N-(4,6-dimetylopirymidyn-2-ylo)sulfonamidowa, $R_5 = CH_2CH_2OH$, $R_6 = n-C_4H_9$; $m = 0,50$; $n = 0,25$; $x = 0,25$] w kolejnych cyklach zapis-odczyt; Δ — organiczna błona terpolimeru, O — hybrydowa błona z terpolimerem

Fig. 2. Time dependent changes of intensity of 1st order interference spot generated by TBC method in polymer film containing methacrylic copolymer of general Formula (X) [Azo = diazene unit (I), $R = n-C_4H_9$, $R_1 = (CH_2)_2$, X = N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)sulfonamide group, $R_5 = CH_2CH_2OH$, $R_6 = n-C_4H_9$, $m = 0.50$, $n = 0.25$, $x = 0.25$] in the subsequent recording-reading cycles; (Δ) — organic film of terpolymer, (O) — hybrid polymer film containing terpolymer

dań stanowiły organiczna i hybrydowa błona polimerowa.

Badane błony polimerowe, wykonane z tego samego fotochromowego polimeru organicznego, wykazują różną zdolność zapisu holograficznej siatki dyfrakcyjnej (różna intensywność plamki interferencyjnej po włączeniu i po wyłączeniu promienia zapisującego siatkę w błonie) i niejednakową powtarzalność cykli zapis-odczyt plamki. Ponadto w błonie hybrydowej po każdym kolejnym zapisie intensywność plamki jest mniejsza niż w zapisie poprzedzającym.

Tworzenie siatki było odwracalne pod wpływem krótkotrwałego naświetlania promieniami laserowymi bądź względnie trwałe wówczas, gdy przedłużona w czasie interferencja tych promieni powodowała gradient grubości błony. Obydwa te typy siatki można wykorzystać w holograficznym zapisie informacji.

PODSUMOWANIE

Przedstawiliśmy opracowane przez nas dwie grupy metod syntezy fotochromowych polimerów metakrylanowych zawierających chromoforowe ugrupowania diazenylowe typu diazenylobenzenu z elektronoakceptorową grupą sulfonamidową z podstawnikiem heteroaromatycznym przy atomie azotu tej grupy i elektrondonorową grupę dialkiloaminową. Metody z pierwszej

grupy polegają bądź na rodnikowej polimeryzacji w rozpuszczalniku chromoforowych monomerów metakrylanowych lub ich kopolimeryzacji z niechromoforowymi monomerami metakrylanowymi. Druga grupa metod obejmuje reakcje sprzęgania soli diazoniowych, otrzymanych z pierwszorzędowych amin aromatycznych, z niechromoforowymi polimerami metakrylowymi zawierającymi mery z grupą (dialkilo)aminofenyłową w łańcuchu bocznym. Omówione metody pozwalają na otrzymywanie z dobrą wydajnością chromoforowych polimetakrylanów nadających się do wytwarzania przezroczystych, fotoczułych, organicznych i hybrydowych błon polimerowych na podłożu szklanym. Błony te wykazują dobre właściwości fotochromowe i dobrą zdolność do zapisu holograficznej siatki dyfrakcyjnej.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers” (red. Nalwa H. S., Myiata S.), CRC Press, Boca—Raton—NY—London—Tokyo, 1997.
2. Praca zbiorowa: „Polymers for Second-Order Nonlinear Optics” (red. Lindsay G. A., Singer K. D.), ACS Symposium Series, tom. 601, ACS, Washington, DC, 1995.
3. Praca zbiorowa: „Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites”, tom 1 „Hybrid Materials” (red. Nalwa H. S.), ASP, California, 2003.
4. Burland D. M., Miller R. D., Walsh C. A.: *Chem. Rev.* 1994, **94**, 31.
5. Moerner W. E., Silence S. M.: *Chem. Rev.* 1994, **94**, 127.
6. Ruhmann R., Zschuppe V., Dittmer M., Wolff D.: *Makromol. Chem.* 1992, **193**, 3073.
7. Stumpe J., Läsker L., Fischer T., Rutloh M., Kostromin S., Ruhmann R.: *Thin Solid Films* 1996, **284—285**, 252.
8. Haitjema H. J., Buruma R., Alberda Van Ekenstein G. O. R., Tan Y. Y., Challa G.: *Eur. Polym. J.* 1996, **32**, 1437.
9. Czapla S., Ruhmann R., Rübner J., Zschuppe V., Wolff D.: *Makromol. Chem.* 1993, **194**, 243.
10. Altomare A., Andruzzi L., Ciardelli F., Solaro R., Mirrelli N.: *Makromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 601.
11. Iftime G., Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* 2002, **35**, 365.
12. Choi D. H., Kim J. H.: *Polym. Bull.* 2001, **46**, 395.
13. Ho Mei-Sing, Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* 1996, **29**, 44.
14. Meng X., Natansohn A., Barrett C., Rochon P.: *Macromolecules* 1996, **29**, 946.
15. Ho Mei-Sing, Natansohn A., Barrett C., Rochon P.: *Can. J. Chem.* 1995, **73**, 1773.
16. Xie S., Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* 1994, **27**, 1885.
17. Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S.: *Macromolecules* 1992, **25**, 2268.

18. Cross E. M., White K. M., Moshrefzadeh R. S., Francis C. V.: *Macromolecules* 1995, **28**, 2526.
19. Springer J., Leitner M. B., Ruhmann R.: *Polimery* 1999, **44**, 13.
20. Barrett C., Choudhury B., Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* 1998, **31**, 4845.
21. Ho Mei-Sing, Barrett C., Paterson J., Esteghamatian M., Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* 1996, **29**, 4613.
22. Zhang Y., Wada T., Sasabe H.: *J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 809.
23. Bogdał D., Stępień I., Sanetra J., Gondek E.: *Polimery* 2003, **48**, 111.
24. Janik R., Kucharski S., Kubaińska A., Łyko B.: *Polish J. Chem.* 2001, **75**, 241.
25. Marino I. G., Bersani D., Lottici P. P.: *Opt. Mater.* 2000, **15**, 175.
26. Marino I. G., Bersani D., Lottici P. P.: *Opt. Mater.* 2001, **15**, 279.
27. Tamai N., Miyasaka H.: *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1877.