



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 359

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 02 78
(21) PV 1263 - 78

(51) Int. Cl.³

C 08 F 222/06

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 30 11 83

(75)

Autor vynálezu MATĚJKA LIBOR RNDr. CSc., PRAHA
NEŠPŮREK STANISLAV RNDr. CSc., PRAHA
DUŠEK KAREL ing. DrSc., PRAHA
KUCHARSKI MACIEJ Mgr., PRAHA

(54)

Fotocitlivé polymery a způsob jejich výroby

1

Vynález se týká fotocitlivých polymerů pro záznam informace.

S prudkým rozvojem optoelektroniky vzniká současně nutnost přípravy nových materiálů, jejichž optické vlastnosti (index lomu, absorpce) je možné řídit světlem. Hlavním důvodem je vytváření nových optických prvků v integrované optice a optických sdělovacích systémech. Podobná situace vznikla v oblasti informační politiky. Stále rostoucí počet nových informací vyžaduje nové přístupy k záznamu a zpracování optických dat. Jednou z možností záznamu optické informace je holografický záznam. Tato metoda se odlišuje od klasického amplitudového záznamu především tím, že současně zaznamenává fázi světelného pole. Z výhod této metody uvedme zejména: větší kapacita záznamu, možnost získání prostorového obrazu, holografická interferometrie aj.

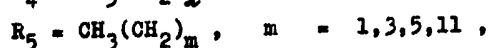
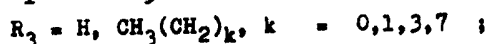
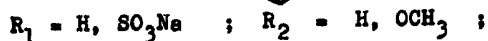
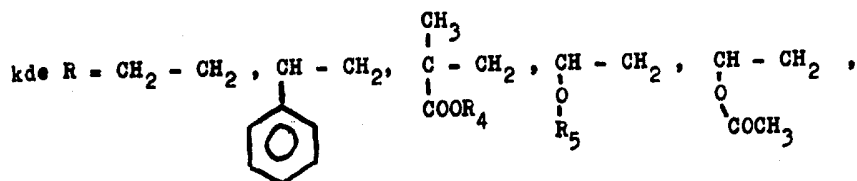
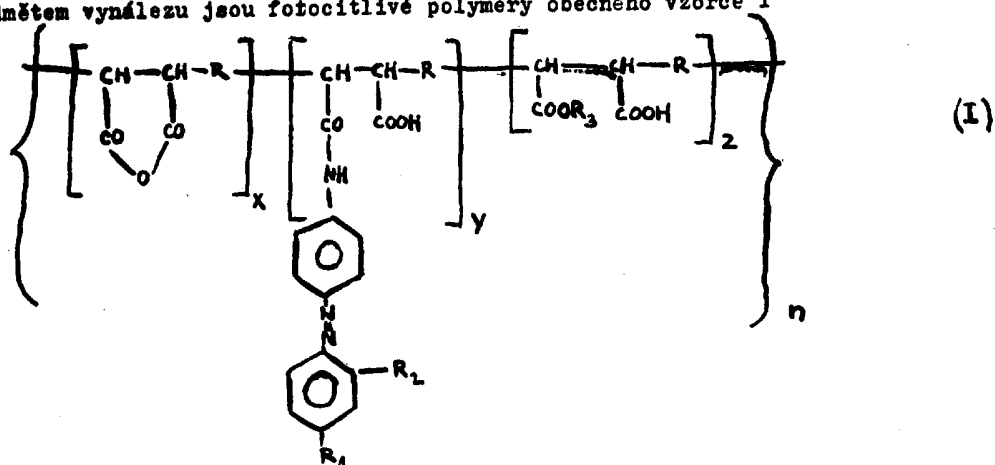
Hologram může být zaznamenán buď v celém objemu záznamového média nebo může vzniknout tvarovou modulací povrchu. Objemový záznam může mít amplitudový nebo fázový charakter podle toho, mění-li světelné pole koeficient absorpce nebo index lomu materiálu. Pro řadu aplikací je výhodné, jsou-li tyto změny reversibilní. V současné době je známa celá řada materiálů, které je možno použít pro trvalý holografický záznam, např. fotografické emulze, světlem polymerující a síťující materiály. Ze skupiny reversibilních médií je nutné zmínit se o fotochromních systémech, elektrooptických materiálech, termoplastických médiích aj. Z polymerních materiálů se pro reversibilní záznam informace používají např. fotocitlivé

fotocitlivé termoplastické vrstvy konjugovaných polymerů (Mylnikov V.G., Terenin A.N.: Dokl. AN SSSR 153, 1381, 1963; Sansom A. Kozol E.T.: Proc. Display, IEE Conf. str. 325, 1971) nebo tuhé polymerní matrice (polystyren, poly(vinylalkohol), poly(methylmethakrylát) polyakrylonitril), ve kterých je rozpouštěna fotochromní látka - spiropyran. Rozlišovací schopnost nejúčinnější fotochromní vrstvy - spiropyran v polystyrenu - činila 300 čar/mm. (Leščienický M.: Záznam informace do organických materiálů, ČSAV, 1974 a zde citovaná literatura).

Pro řadu aplikací je výhodné z hlediska velké difrakční účinnosti, kapacity záznamu informace a možnosti opakovaného záznamu užívat objemového, fázového holografického záznamu v reversibilních materiálech. Z této skupiny látek se již prakticky osvědčily některé elektrooptické krystaly, např. LiNbO_3 . Příprava těchto monokrystalů je však značně náročná. Objevily se proto snahy využít velkých možností variability organických struktur pro přípravu nových světlocitlivých materiálů, které by se nemusely připravovat ve formě monokrystalů. Zatím je však známo pouze několik látek pro objemový, fázový a reversibilní záznam, např. toluensulfát, deriváty stilbenu, atd. Velkou nevýhodou organických materiálů tohoto druhu je jejich malá citlivost a rychlá únava.

Nyní se ukázalo, že uvedené nedostatky lze odstranit reversibilními světlocitlivými materiály o vysoké difrakční účinnosti na bázi polymerů s kovalentně navázanou fotochromní složkou, zejména kopolymerů maleinanhydridu s některými vinylickými nebo alkenovými monomery, např. styrenem, alkylvinylethery, ethylenem atd. Fotochrom představují aromatické azosloučeniny.

Předmětem vynálezu jsou fotocitlivé polymery obecného vzorce I



$$n = 10^2 - 10^4$$

x, y, z , jsou molární zlomky, které se mohou měnit v tomto rozmezí :

$$x = 0,10 - 0,99$$

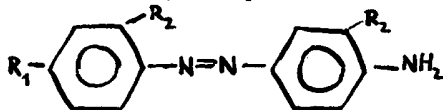
$$y = 0,01 - 0,90 \quad (x + y + z = 1)$$

$$z = 0,10 - 0,99$$

Fotocitlivé polymery obecného vzorce I se podle vynálezu připraví tak, že se na příslušný kopolymer maleinhydridu obecného vzorce II



kde R a n mají shora uvedený význam působí aromatickou azosloučeninou obsahující aminoskupinu vzorce



kde R_1 a R_2 mají shora uvedený význam, a výsledný produkt se solvolysuje reakcí se sloučeninou obecného vzorce R_3OH , kde R_3 má shora uvedený význam.

Tento systém je fotochromní a připraví se reakcí kopolymerů maleinhydridu a uvedených monomerů v roztoku s aromatickými azosloučeninami obsahujícími aminoskupinu. Obsah fotochromní složky v systému lze regulovat vzájemným poměrem obou reakčních komponent. Světlocitlivé polymery lze síťovat pomocí diaminů.

Kopolymery maleinhydridu s výše uvedenými monomery se připravují kopolymerací obou reakčních složek, výhodně např. v ekvimolárním poměru, podle způsobů popsaných v literatuře (např. L.Flett, Maleic Anhydride Derivatives, J. Willey & Sons, New York, 1952 a zde citovaná literatura). V příkladu 1 je uveden popis přípravy kopolymeru maleinhydridu se styrenem.

Z hlediska chemické stability je výhodné provést hydrolýzu anhydridových skupin polymerního materiálu nebo jejich částečnou esterifikaci alifatickým alkoholem v roztoku při zvýšené teplotě. Tuto modifikaci polymeru je možno uskutečnit přímo v reakční směsi po přípravě světlocitlivého polymeru reakcí s azosloučeninou nebo rozpuštěním již izolovaného fotocitlivého polymeru, resp. nabotněním zesíťovaného polymeru ve vhodném rozpouštědle.

Fotochromní polymery podle vynálezu jsou zpravidla do červena zbarvené tuhé látky. Intenzita zabarvení závisí na obsahu fotochromní složky v systému. Polymery jsou rozpustné v polárních organických rozpouštědlech jako je např. tetrahydrofuran, dioxan, aceton, dimethylformamid. Při přípravě světlocitlivé folie se polymer rozpustí v těkavém rozpouštědle, např. tetrahydrofuranu. Roztok se nalije na skleněnou desku a rozpouštědlo se nechá pomalu odpařit za laboratorní teploty. Tloušťku světlocitlivé folie lze regulovat koncentrací tetrahydrofuranového roztoku polymeru.

Sesíťované polymery jsou nerozpustné a lze je odlévat do vhodných forem.

Po ozáření ultrafialovým světlem dochází v aromatických azosloučeninách ke geometrické isomerizaci trans-cis okolo centrální dvojné vazby $-\text{N}=\text{N}-$. Fotokonverze na cis isomer závisí na vlnové délce použitého záření, rozpouštědle, teplotě a na dalších faktorech.

Ve tmě probíhá termicky aktivovaná zpětná reakce na stabilnější trans isomer. Zářením indukovaná isomerizace se projevuje změnou ultrafialového spektra. Absorpční spektra použitých azosloučenin vykazují v tetrahydrofuranovém roztoku po ozáření dva charakteristické pásy trans a cis isomeru ve viditelné a blízké UV oblasti spektra. Např. v případě 4-aminobenzenu absorbuje při 390 nm trans-isomer, a při 350 nm cis-forma. Po navázání fotochromních skupin na polymer nastává hypsochromní posun příslušných absorpčních pásů, ale charakter isomerizace je stejný jako u volných azosloučenin. Na obrázku jsou uvedena absorpční spektra fotocitlivých látek ve tmě a po ozáření: křivka 1 - 4 aminoazobenzen (ve tmě), 1' (po ozáření), 2 - kopolymer maleinanhydridu se styrenem, obsahující azoskupiny v bočních větvích - ve vzorci, kde $R = CH - CH_2$, $R_1 = R_2 = H$, $x=0,55$, $y = 0,45$, $z = 0$, $n = 3000$, křivka 2' (po ozáření).

Fotokonverze na cis isomer po ozáření je poměrně vysoká. U polymeru kde $R = CH - CH_2$, $R_1 = R_2 = H$, $x = 0,28$, $y = 0,72$, $z = 0$, $n = 3 \cdot 10^3$ dosahuje 85 %.



Termicky aktivovaná zpětná isomerizace cis-trans je kineticky reakcí 1. řádu. Při 20 °C se hodnota rychlostní konstanty reakce pro jednotlivé polymerní světlocitlivé systémy pohybuje v rozmezí $k=0,4-2,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Rychlost reakce lze zvýšit např. katalýzou H^+ ionty.

Fotocitlivé polymery dle vynálezu lze použít k získání reverzibilního holografického objemového záznamu s vysokou rozlišovací schopností. Například folie polymeru, kde R je $CH-CH_2$, $R_1=R_2 = H$, $x = 0,75$, $y = 0,25$, $z = 0$, $n = 3 \cdot 10^3$

vykázala rozlišovací schopnost při záznamu 2000 čar/mm. Pořízení holografického záznamu je popsáno v příkladu 5.

Podrobnější způsob přípravy světlocitlivých polymerů je v dalším názorně uveden formou příkladů. Tyto příklady slouží k ilustraci vynálezu a neomezují jeho šíři.

Příklad 1

V 500 hmotnostních dílech benzenu bylo rozpuštěno 38 hmotnostních dílů maleinanhydridu a pomalu přidáno 40 hmotnostních dílů styrenu a 0,16 hmotnostních dílů iniciátoru benzoylperoxidu. Reakční směs byla několik minut probublávána sušeným dusíkem a pak zahřáta pod zpětným chladičem na 80 °C. Během polymerace probíhající 3 h byla reakční směs míchána. Kopolymer, který se vyloučil z roztoku, byl promyt benzenem a izolován filtrací. Potom byl rozpuštěn v tetrahydrofuranu na 2% roztok a postupně dvakrát přesrážen 10 násobným přebytkem benzenem, resp. heptanu. Bílý, práškovitý produkt byl za sníženého tlaku při 60 °C sušen do konstantní hmotnosti. Výtěžek činil 60 % teoretického množství kopolymeru maleinanhydridu se styrenem.

Analýza pro $C_{12}H_{10}O_3$

vypočteno : 71,3 % C, 5,0 % H, 23,7 % O;

nalezeno : 71,4 % C, 5,5 % H, 23,1 % O.

Směs 10 hmotnostních dílů kopolymeru maleinanhydridu se styrenem a 10 hmotnostních dílů 4-aminoazobenzenu byla rozpuštěna ve 180 hmotnostních dílech bezvodého tetrahydrofuranu. Roztok byl 8 h zahříván při teplotě 70 °C pod zpětným chladičem, který byl opatřen sušicí trubičkou s náplní CaCl_2 . Po skončení reakce byl polymer vysrážen do 20 násobného přebytku benzenu. Produkt byl extrahován benzenem tak dlouho, až se extrakt nezbarvoval červeně 4-aminoazobenzenu. Potom byl polymer rozpuštěn v tetrahydrofuranu na 2% roztok, přesrážen 10násobným přebytkem heptanu a za sníženého tlaku sešlen do konstantní hmotnosti. Výtěžek činil 55 % teoretického množství světlocitlivého polymeru, kde R je $\text{CH}-\text{CH}_2$

$R_1=R_2=\text{H}$, $x=0,6$, $y=0,4$, $z=0$.

IČ (tetrahydrofuranový roztok) -1638 cm^{-1} (amid), 1730 cm^{-1} (karboxyl), 1775 a 1855 cm^{-1} (anhydrid).

UV (THF roztok) - 360 nm (azovazba-trans).

Analýza polymeru - $R = \text{CH}-\text{CH}_2$, $R_1=R_2=\text{H}$, $x=0,6$, $y=0,4$, $z=0$

vypočteno: 71,3 % C, 5,0 % H, 6,8 % N, 17,0 % O

nalezeno : 70,6 % C, 5,5 % H, 6,8 % N, 17,1 % O.

Příklad 2

Podobným způsobem byl modifikován i kopolymer maleinanhydridu s ethylenem, který byl připraven podle lit. L.Flett: Maleic Anhydride Derivatives (1952). Ve výsledném fotochromním polymeru je $R = \text{CH}_2 - \text{CH}_2$.

Příklad 3

20 hmotnostních dílů kopolymeru maleinanhydridu s vinylacetátem (připraven podle údajů v literatuře M.S. de Wilde, G.S.Smits: J.Polym.Sci. 5,532(1950) a 10 hmotnostních dílů 4-aminoazobenzenu bylo rozpuštěno ve 400 hmotnostních dílech dimethylformamidu a zahříváno 8 h při teplotě 70 °C. Potom byl k roztoku přidán 1 hmotnostní díl 4,4'-diaminodifenylmethanu a reakční směs byla dále zahřívána 24 h při teplotě 50 °C ve formě, skládající se ze dvou skleněných desek, mezi nimiž bylo umístěno kaučukové těsnění o tloušťce 0,3 až 2 mm. Sesítovaný polymer byl extrahován benzenem a nabotán v methylalkoholu, ve kterém byl zahříván 72 h při teplotě 80 °C a nakonec velmi pomalu sušen za laboratorní teploty. Tímto způsobem byla získána destička polymeru, kde $R = \text{CH}-\text{CH}_2$, $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_3$ o tloušťce 0,15 - 1 mm.

Příklad 4

2 hmotnostní díly kopolymeru maleinanhydridu se styrenem byly společně s 1 hmotnostním dílem 4-amino-2,2'-methoxyazobenzenu rozpuštěny ve 25 hmotnostních dílech tetrahydrofuranu. Reakční směs byla zahřívána pod zpětným chladičem po dobu 4 h při teplotě 80 °C. Po skončení reakce polymeru s fotochromem bylo do roztoku přidáno 160 hmotnostních dílů methanolu a vzorek byl 8 h zahříván při teplotě 80 °C. Polymer, kde R je $\text{CH}-\text{CH}_2$, R_1 je H, R_2 je OCH_3 , R_3 je CH_3 , $x = 0$, $y=0,25$, $z=0,75$ byl izolován vysrážením do 10 násobného přebytku heptanu a sušen do konstantní hmotnosti.

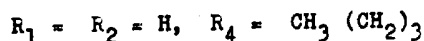
Příklad 5

2 hmotnostní díly kopolymeru maleinanhydridu se styrenem a 3 hmotnostní díly sodné soli kyseliny 4-aminobenzensulfonové byly rozpuštěny ve 130 hmotnostních dílech dimethylformamidu a zahřívány 24 h při teplotě 80 °C. Polymer byl vysrážen směsí diethylether : petrolether = 2:3 a znovu rozpuštěn v mírně alkalickém vodném prostředí. Roztok byl pak 24 h dialyzován proti destilované vodě. Získaný fotochromní polymer byl hydrolyzován zahříváním vodného roztoku na teplotu 100 °C po dobu 2 h, vysrážen zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a znovu rozpuštěn v tetrahydrofuranu a přesrážen heptanem. Připravený polymer má složení odpovídající vzorci I, kde $R = \text{CH}-\text{CH}_2$, $R_1 = \text{SO}_3\text{Na}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$.

Příklad 6



3 hmotnostní díly butylmethakrylátu a 2 hmotnostní díly maleinanhydridu byly rozpuštěny v 5 hmotnostních dílech acetonu. Reakční směs byla v přítomnosti 0,1 hmotnostního dílu azobisisobutyronitrilu zahřívána pod dusíkem při teplotě 70 °C po dobu 24 h. Po skončení polymerizace byl roztok zředěn přidáním 12^v dílů acetonu a polymer byl vysrážen do vody (1000 dílů) a sušen za vakuu při laboratorní teplotě. Pro konečné dosušení byl vzorek zahříván na teplotu 80 °C. Tímto způsobem byl získán polymer vzorce II, kde $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}_4$.



Analogicky byly připraveny fotochromní vzorky na základě methyl- a ethylmethakrylátu, kde $R_4 = \text{CH}_3$, resp. CH_3CH_2 .

Příklad 7

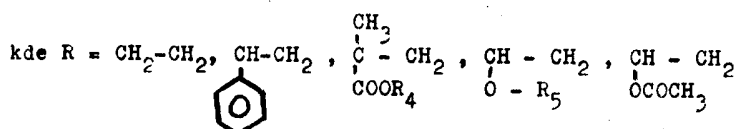
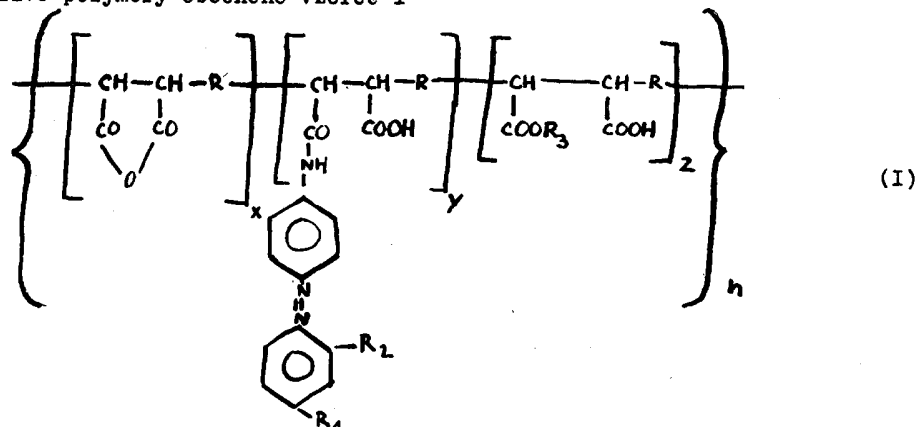
Hologramy byly vytvářeny nerozěřířenými svazky z argonového laseru o $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ a současně rekonstruovány červeným světlem o $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, které dopadalo na vzorek pod úhlem splňujícím Braggovu podmínku. Láznamové svazky dopadaly symetricky k normále a svíraly mezi sebou úhel 40°. Poměr intenzit obou svazků byl 1:1. Tloušťka světlocitlivé vrstvy byla 50 μm .

Pro zjištění rozlišovací schopnosti materiálu byly také zaznamenávány hologramy při úhlu mezi svazky rovném 60°. V takovém uspořádání byly pořízeny hologramy transparentního předmětu. Rozlišovací schopnost folie fotocitlivého polymeru, kde R je $\text{CH}-\text{CH}_2$, $R_1=R_2=\text{H}$, $Y =$ , $x = 0,75$, $y = 0,25$, $z=0$ je větší než 2000 čar/mm.



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fotocitlivé polymery obecného vzorce I



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{SO}_3\text{Na}$; $\text{R}_2 = \text{H}, \text{OCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{H}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_k$, $k=0,1,3,7$; $\text{R}_4 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_l$, $l=0,1,3$;

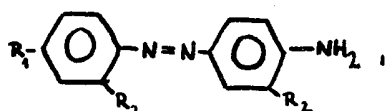
$\text{R}_5 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_m$, $m=1,3,5,11$; $n = 10^2 - 10^4$

x, y, z jsou molární zlomky, které se mohou měnit v rozmezí: $x = 0,10 - 0,99$, $y = 0,01 - 0,90$,
 $z = 0,10 - 0,99$ ($x+y+z=1$).

2. Způsob výroby fotocitlivých polymerů podle bodu 1 obecného vzorce I, vyznačený tím, že se na příslušný kopolymer maleinanhydridu obecného vzorce II



kde R a n mají shora uvedený význam, působí aromatickou azosloučeninou obsahující aminoskupinu vzorce



kde R_1 a R_2 mají shora uvedený význam, a získaný produkt se solvolysuje působením sloučeniny obecného vzorce



kde R_3 má shora uvedený význam.

1 výkres

