

УДК 541.64:547.322:547.422:547.412.92

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ОПТИКИ И ФОТОНИКИ

© 2012 г. С. М. Игумнов, В. И. Соколов, В. К. Меньшиков,
О. А. Мельник, В. Э. Бойко, В. И. Дяченко, Л. Н. Никитин,
Е. В. Хайдуков, Г. Ю. Юрков, академик В. М. Бузник

Поступило 23.03.2012 г.

В настоящее время фторсодержащие полимерные материалы находят все более широкое применение в интегральной оптике благодаря своим высоким функциональным возможностям и технологичности [1–4]. В отличие от углеводородных полимеров они обладают более низким поглощением во всех трех телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм. Это обусловлено тем, что положения обертонов валентных колебаний С–F-связей сдвинуты в сторону больших длин волн по сравнению с положениями обертонов С–Н-связей, ответственных за поглощение в указанных выше областях спектра [5]. Еще одной особенностью фторсодержащих мономеров является низкий показатель преломления (n_D). Это позволяет путем их сополимеризации с углеводородными мономерами варьировать показатель преломления композиции в широких пределах, что важно для формирования волноводов с заданной числовой апертурой. Наконец, фторсодержащие полимеры имеют более высокую термостабильность и менее склонны к деградации, изменению цвета и т.п. Это обусловлено тем, что энергия С–F-связи значительно больше, чем энергия связи С–Н.

Мономеры для формирования устройств интегральной оптики (например, оптических волноводов) должны обладать рядом специальных свойств. Во-первых, они должны иметь высокую оптическую прозрачность в рабочей области спектра. Во-вторых, мономеры должны обладать достаточной активностью в процессе радикальной фотополи-

меризации, поскольку волноводы изготавливаются методом УФ-фотолитографии. Связано это с тем, что поперечные размеры волноводов весьма малы: их высота и ширина лежат в диапазоне от нескольких единиц до нескольких десятков микрон. В-третьих, мономеры с высоким и низким показателями преломления, входящие в состав композиций для световедущей жилы и оболочки волноводов, должны легко сополимеризоваться между собой.

Целью настоящей работы являются синтез новых фторсодержащих мономеров, обладающих перечисленным комплексом полезных свойств, и изучение возможности их использования для формирования полимерных волноводов.

Известно, что перфторолефины **1-1**, в отличие от нефторированных аналогов, взаимодействуют с KF с образованием метастабильных реакционноспособных карбанионов **1-2**. Об этом свидетельствует множество химических превращений на их основе; к тому же, их удалось зафиксировать методом ЯМР ^{19}F [6]. Первоначальное присоединение фторид-иона по двойной связи перфторалкена с последующей стабилизацией образующегося карбаниона катионом калия лучше всего осуществляется в полярных, обладающих хорошей сольватирующей способностью растворителях (схема 1).

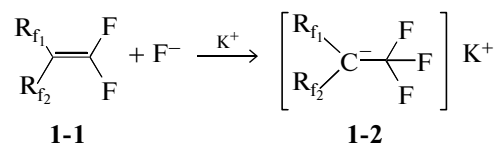


Схема 1

Помимо этого показано, что в некоторых случаях стабилизатором перфторалкилкарбаниона вместо неорганического противоиона (K^+ , Cs^+ и др.) может выступать также и органический карбкатион [7]. Реакции с промежуточным образованием полифторкарбанионов занимают значительное место в химии фторолефинов [8–10]. Их генерация в реакционной массе *in situ* в присут-

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова

Российской Академии наук, Москва

Институт проблем лазерных и информационных
технологий

Российской Академии наук, Шатура Московской обл.

Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова

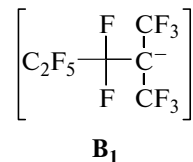
Российской Академии наук, Москва

ствии различных электрофильных агентов, таких как диазосоединения, α -оксиды, сультоны, изоцианаты, сульфенилхлориды, алкилгалогениды и т.п., позволяет получать новые фторорганические соединения и мономеры для полимерной химии [11].

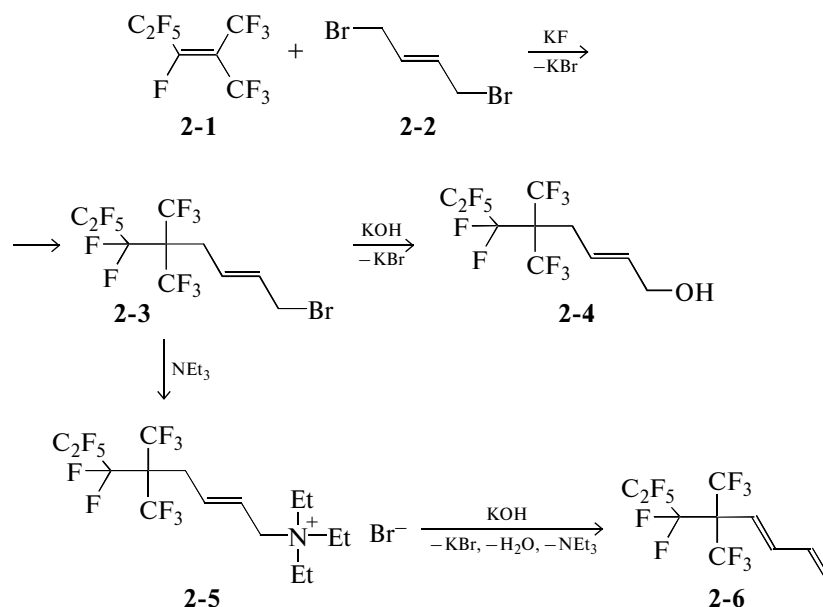
Исходя из промышленно доступных перфторолефина — 1,1,1,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-(трифторметил)пентена-2 (**2-1**) и 1,4-дибромбутена-2 (**2-2**), мы предприняли попытку разработать общую методологию синтеза неизвестных ранее 1-перфторалкилбутадиенов-1,3 (**2-6**), схема 2. Следует отметить, что в отличие от акрилатов бутadiен и его производные никогда ранее не использовали для создания оптических волноводов. Тем не менее реализация предложенной нами синтетической схемы сулила получение нового высокофторированного мономера **2-6**, удовлетворяющего по химическому составу требованиям, предъявляемым к волноводам специального назначения.

Действительно, взаимодействие олефина **2-1** с бромидом **2-2** в присутствии безводного KF в безводном диметилформамиде направленно осуществляется с образованием (*E,Z*)-1-бром-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил)октена-2 (**2-3**). Однако, несмотря на длительное кипячение реагентов, выход бромпроизводного **2-3** не превышает

45%. Оказалось, что прибавление 5–10 мол. % CsF существенно снижает время реакции (15–16 ч) с одновременным увеличением выхода целевого продукта до 70%. По-видимому, фторид цезия способствует образованию интермедиата данной реакции перфторкарбаниона **B₁**.



В процессе дальнейшей реализации синтетической схемы 2 мы столкнулись с определенными трудностями. Дегидробромирование соединения **2-3** в щелочной среде, как оказалось, протекает весьма неоднозначно и сопровождается доминирующим побочным процессом. Так, при взаимодействии соединения **2-3** с KOH вместо ожидаемого (*E,Z*)-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил)октадиена-1,3 (**2-6**) образуется смесь продуктов, основным в которой, по данным хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ¹H, является (*E,Z*)-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил)окт-2-енол-1 (**2-4**). Очевидно, в этих условиях вместо дегидробромирования имеет место нуклеофильное замещение бромид-иона на OH-группу.



В этой связи для осуществления дегидробромирования **2-3** пришлось прибегнуть к обходному пути, частично изменив запланированную схему синтеза. Известно, что при действии водных растворов гидроксидов щелочных металлов на четвертичные аммониевые соли при умеренном нагревании (до 60°C) гладко проходит эли-

минирование триалкиламмонийбромида с образованием двойной связи [12]. Для получения исходной четвертичной соли полифторбромалкен **2-3** включили в реакцию с триэтиламин. Взаимодействие этих реагентов осуществляется в безводном ацетоне при комнатной температуре с образованием кристаллического (*E,Z*)-N,N,N-триэтил-

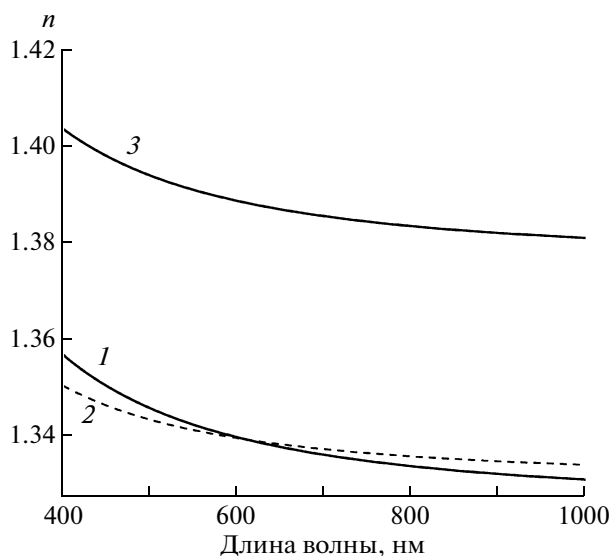


Рис. 1. Показатель преломления n фторсодержащих мономеров **2-6** (1), **3-3** (2) и **4-3** (3) в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм.

6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-5,5-бис(трифторметил)окт-2-ен-1-аммонийбромида (**2-5**) с высоким выходом. Полученную таким образом соль **2-5** обрабатывали 10%-м раствором КОН при 60°C, вызывая элиминирование аммонийной группы с одновременной изомеризацией двойной связи. После обработки реакционной массы и фракционирования первоначально отогнанного дистиллята получали октадиен **2-6** с выходом 75%. Общий выход **2-6** в расчете на исходный **2-1** составил 41%.

Соединение **2-6** представляет собой бесцветную, нерастворимую в воде и растворимую в органических растворителях жидкость с т. кип. 146–147°C/760 мм рт. ст., плотностью $d^{20} = 1.528$ и показателем преломления $n_D^{20} = 1.3403$.

Строение **2-6** подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{19}F и масс-спектрологии, а также данными элементного анализа. В спектре ЯМР ^1H соединения **2-6** (раствор в CDCl_3), снятом на спектрометре Bruker AM300 при рабочей частоте 300.13 МГц, присутствуют протоны СН-групп (5.80, 6.50 и 6.91 м.д.), а также CH_2 -группы (5.52 м.д.) относительно ТМС. В спектре ЯМР ^{19}F октадиена **2-6** (раствор в CDCl_3), снятом на том же приборе при рабочей частоте 282.4 МГц, в области –125.14 и –110.75 м.д. относительно CFCl_3 присутствуют характерные сигналы двух CF_2 -групп, сигналы в области –82.89 м.д. (CF_3) и –65.35 м.д. (2CF_3) принадлежат девяти атомам фтора.

В масс-спектре **2-6**, снятом на квадрупольном масс-спектрометре FINNIGAN MFT INCOS 50 (прямой ввод, электронный удар, энергия ионизации 70 эВ), имеется сигнал молекулярного иона 372

$[\text{M}]^+$. Наряду с другими присутствуют характерные сигналы продуктов деструкции соединения **2-6**: 203^+ , соответствующий фрагменту $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$, 169^+ (C_3F_7) и 69^+ (CF_3).

Для получения сополимеров с октадиеном **2-6** различного состава также были синтезированы высокофторированные акрилаты (схемы 3 и 4).

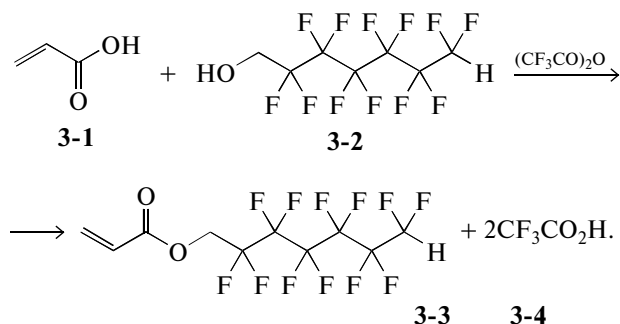


Схема 3

Следует отметить, что 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилакрилат (**3-3**) и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгекса-1,6-диилдиакрилат (**4-3**) были ранее получены для целей, не связанных с применением в оптико-волоконной электронике [13, 14]. Однако описанный метод их синтеза не соответствовал той степени чистоты, которая требуется для мономеров при изготовлении световодов. В этой связи нам потребовалось найти новый метод их получения. Применяв методику, использованную в [15] для синтеза других акрилатов, где в качестве конденсирующего агента применяли трифторуксусный ангидрид, мы получили целевые акрилат **3-3** и диакрилат **4-3** чистотой ~99% (схема 4).

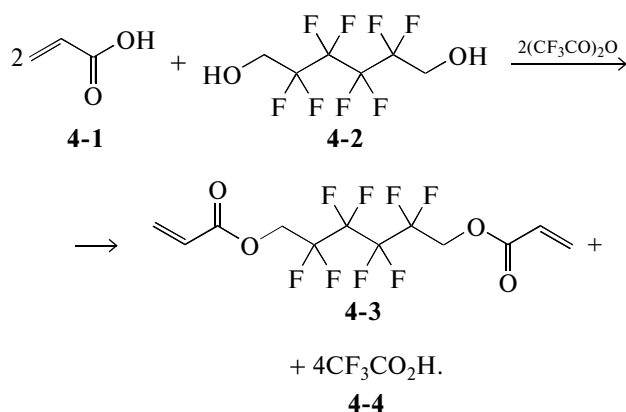


Схема 4

Были исследованы оптические свойства синтезированных фторсодержащих мономеров в телекоммуникационных областях длин волн. Показатель преломления мономеров **2-6** (1), **3-3** (2) и **4-3** (3) измерен на рефрактометре ИРФ454-Б2М (рис. 1), а коэффициент поглощения – на спектрофотометре Shimadzu UV3600 (рис. 2).

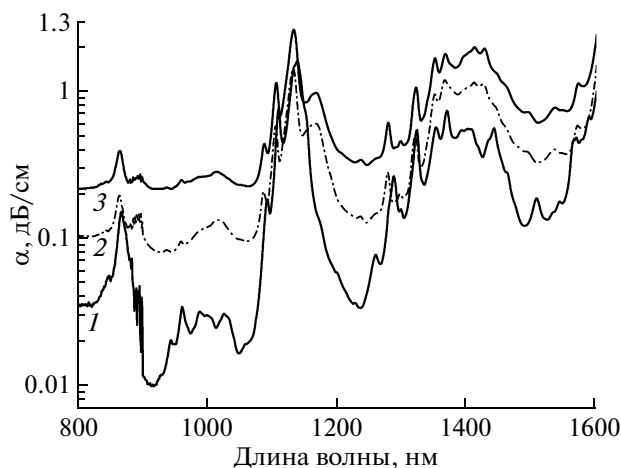


Рис. 2. Коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ фторсодержащих мономеров **2-6** (1), **3-3** (2) и **4-3** (3) в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм.

Из рис. 1 следует, что показатели преломления мономеров имеют нормальную дисперсию в видимой и ближней ИК-областях спектра, при этом значения показателей преломления (n_D) на длине волны 589.3 нм составляют: для октадиена **2-6** 1.3403 (1), для акрилата **3-3** 1.3400 (2) и для диакрилата **4-3** 1.3892 (3). Коэффициент поглощения (α) мономеров **2-6**, **3-3** и **4-3** вблизи 1.5 мкм равен 0.12, 0.33 и 0.61 дБ/см соответственно (рис. 2).

В дальнейшем синтезированные нами мономеры были использованы для получения сополимеров различного состава. Прежде чем приступить к весьма кропотливому процессу создания волноводов из мономеров **2-6**, **3-3** и **4-3**, была проведена их свободнорадикальная сополимеризация в массе, а также исследованы оптические свойства полученных сополимеров.

Изучено влияние инициатора и условий сополимеризации (продолжительность реакции, температура, концентрация инициатора) на выход и свойства сополимеров. Найдено, что оптимальными условиями синтеза являются: температура 70°C, время 12–16 ч, 1.5 мас. % пероксида бензоила.

Октадиен **2-6**, имеющий степень фторирования 72.2%, и акрилат **3-3** со степенью фторирования 66.7% представляют собой прозрачные смешивающиеся в любых соотношениях жидкости, что является необходимым условием для формирования полимерных волноводов методом контактной УФ-фотолитографии. Соотношение звеньев **2-6** и **3-3** варьировали от 3 : 7 до 7 : 3. Полученные сополимеры представляют собой прозрачные каучукоподобные вещества, строение которых подтверждено методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Нами установлено, что добавка к смеси мономеров 5 мол. % диакрилата **4-3** (сте-

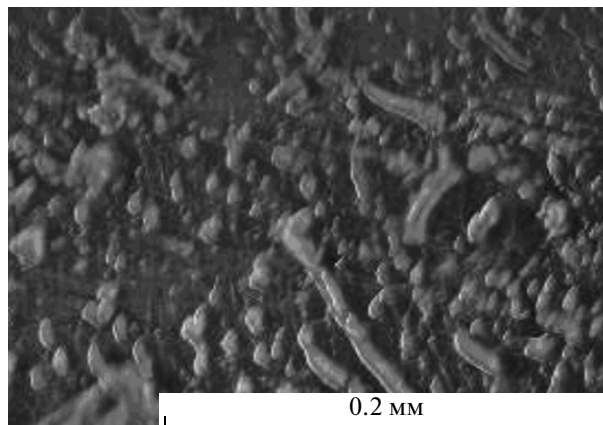


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности сополимера октадиена **2-6** и диакрилата **4-3** (5 мол. %).

пень фторирования 44.4%) с последующим проведением реакции сополимеризации приводит к получению материалов, обладающих достаточными для обработки плотностью, твердостью и оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности образца показано, что сополимер октадиена **2-6** и 5 мол. % диакрилата **4-3** в качестве шшивателя имеет сетчатую структуру (рис. 3); при этом коэффициент его поглощения вблизи 0.85 мкм составляет 0.05 дБ/см.

Из смесей мономеров **2-6**, **3-3** и **4-3** были изготовлены способные к фотополимеризации композиции с высоким и низким показателями преломления. Для формирования световедущих жил волноводов использовали композицию № 1, состоящую из этих мономеров в соотношении 0.15 : 0.75 : 0.1 с $n_D = 1.3569$, а для буферного и покровного слоев – композицию № 2, для которой эти мономеры были взяты в соотношении 0.25 : 0.65 : 0.1 соответственно с $n_D = 1.3466$. Для инициирования реакции радикальной полимеризации в композиции добавляли фотоинициатор Irgacure-651 в количестве 1.5%. В процессе фотополимеризации происходит усадка композиций, сопровождаемая некоторым увеличением показателя преломления. Поскольку разность показателей преломления световедущей жилы и оболочки волновода определяет его числовую апертуру, которая является одним из важных параметров, мы измерили n_D сополимеров, синтезированных из композиций № 1 и № 2. Измерения проводили с использованием рефрактометра-профилометра Metricon-2010 на длине волны λ 633 нм. Сополимер, полученный из композиции № 1, имеет $n_D(633 \text{ нм}) = 1.409$, а из композиции №

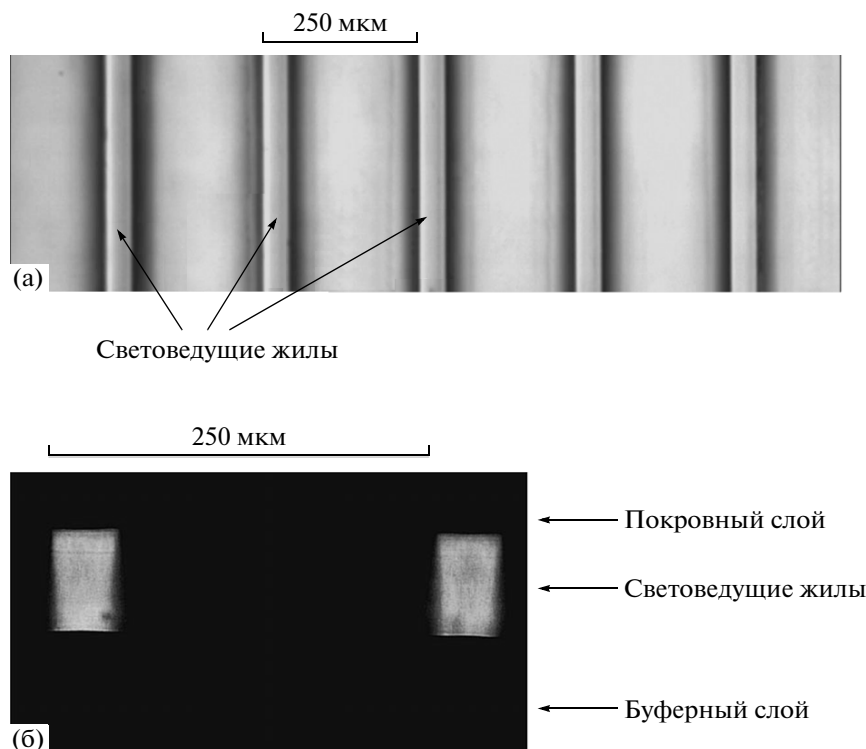


Рис. 4. Фотография массива полимерных волноводов на кремниевой подложке, сформированных методом контактной УФ-фотолитографии. Вид сверху до закрытия волноводов покровным слоем (а) и с торца после формирования покровного слоя (б).

$2 - n_D(633 \text{ нм}) = 1.405$. Таким образом, разность показателей преломления световедущей жилы и волновода составляет 0.04, что соответствует числовой апертуре 0.2.

Формирование полимерных волноводов методом контактной УФ-фотолитографии включало три этапа. Сначала на подложке создавали буферный полимерный слой с низким показателем преломления. Затем на буферном слое путем освещения слоя жидкой композиции с высоким показателем преломления через фотошаблон формировали световедущие жилы волноводов. На заключительном этапе световедущие жилы зарастивались покровным полимерным слоем с низким показателем преломления. На рис. 4 дана фотография полимерных волноводов, сформированных данным методом на кремниевой подложке с использованием композиций № 1 и № 2. Торцы волноводов на рис. 4б получен в результате скалывания кремниевой пластины. Как видно из рис. 4, ширина волноводов составляет 40 мкм, высота 80 мкм, расстояние между световедущими жилами равно 210 мкм.

Таким образом, синтезированы новые фторсодержащие мономеры, обладающие высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.5 мкм. Исследованы оптические свойства мономеров (показатель преломления, коэффициент погло-

щения). Проведена свободнорадикальная сополимеризация в массе полученных соединений и определены оптимальные условия синтеза сополимеров. Созданы способные к фотополимеризации композиции, имеющие высокий и низкий показатели преломления. Методом УФ-фотолитографии из этих композиций сформированы многомодовые полимерные волноводы на кремниевой подложке.

Авторы выражают признательность С.И. Молчановой за помощь в исследовании оптических свойств мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-12068-офи-м) и Президиума РАН (программа П7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou M. // Opt. Eng. 2002. V. 41. P. 1631–1643.
2. Eldada L. // Opt. Eng. 2001. V. 40. P. 1165–1178.
3. Erdogan T. // J. Lightwave Technol. 1997. V. 15. P. 1277–1294.
4. Sokolov V.I., Mishakov G.V., Panchenko V.Ya., Tsvetkov M.Yu. // Opt. Mem. and Neural Networks. Inform. Opt. 2007. V. 16. P. 67–76.
5. Groh W. // Makromol. Chem. 1998. V. 189. P. 2861–2874.

6. Делягина Н.И., Игумнов С.М., Снегирев В.Ф., Кнунянц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2238–2243.
7. Игумнов С.М., Делягина Н.И., Зейфман Ю.В., Кнунянц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 827–832.
8. Young J.A. // Fluor. Chem. Rev. 1967. V. 1. P. 359–371.
9. Шенпарт У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. 236 с.
10. Svoboda J. // Chem. Listy. 1980. V. 74. P. 469–475.
11. Гамбарян Н.П., Рохлин Е.М. // Успехи химии. 1986. Т. 55. В. 6. С. 885–913.
12. Braun // Justus Liebigs Ann. Chem. 1911. V. 382. P. 45–47.
13. Rakhimov A.I., Vostrikova O.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 7. P. 1162–1165.
14. Kjellander C.B.K., Ijzendoorn L.J., Jong A.M., et al. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 2005. V. 434. P. 171–182.
15. Игумнов С.М., Игумнова Э.В. Синтезы фторорганических соединений. 2-е изд. М.: ПИМ-Инвест, 2011. Ч. 2. 352 с.