



زيادة كبيرة في معامل الانكسار باستحثاث ضوئي في أفلام بوليمر تحتوي على فينيل أزيد (Phenylazide) تحافظ على شفافيتها واستقرارها الحراري

Large Photoinduced Refractive Index Increase in Polymer Films Containing Phenylazide Maintaining Their Transparency and Thermal Stability

Seiichiro MURASE, Kenji SHIBATA, Hidemitsu FURUKAWA, Yoshiharu MIYASHITA, and Kazuyuki HORIE

الخلاصة

لاحظنا زيادة كبيرة في معامل الانكسار عند استحثاث أفلام (PMMA) ضوئياً هذه الأفلام تحتوي على فينيل أزيد (PAZ) من خلال علميات حرارية وكيميائية ضوئية. وصلت الزيادة في معامل الانكسار إلى 0.0161 في فيلم يحتوي على 30% wt من PAZ وشفافية في مدى الطيف المرئي قبل وبعد التشعيع الضوئي مع استقرار حراري مناسب. هذا الأداء الممتاز يقترح إمكانية استخدام أفلام PMMA المطعمة بـ PAZ في الأجهزة الضوئية.



انتباه شديد نحو البوليمرات العضوية كمواد تستخدم في التطبيقات الإلكترونية الضوئية لسهولة تصنيعها وإنتاجها وتكلفتها المعقولة وأدائها الجيد. بعض البوليمرات العضوية استخدمت بالفعل في أجهزة بصرية مثل الألياف البصرية والعدسات المايكروية وشاشات عرض البلورات السائلة وبلميرات الديودات الباعثة للضوء [1,2]. إمكانيات استخدام البوليمرات الضوئية في التطبيقات الإلكترونية الضوئية غير محدودة، والتطورات في البوليمرات العضوية أصبحت أكثر وأكثر.

التفاعل الكيميائي ضوئي عملية مهمة في تصنيع أفلام بوليمر ذات معامل انكسار مختلف. التفاعل الكيميائي الضوئي يمكن ان يستحث تعديلات كبيرة في معامل الانكسار وتبقى تلك بعد التفاعل الكيميائي الضوئي، مما يؤدي إلى تغير دائم في معامل الانكسار. ولهذا فان التفاعل الكيميائي الضوئي يستحث تغيرات في معامل الانكسار في أفلام البوليمر وقد جذبت اهتمام كبير لتطبيقات متنوعة مثل الذاكرة الضوئية والمبدلات وموجهات الموجات الضوئية.

يمكننا استخدام أنواع مختلفة من التفاعلات الكيميائية الضوئية مثل photoisomerization (الايزوميرية الضوئية) و photodimerization و photoelimination و photopolymerization. هذه التفاعلات تتمركز حول تغيرات في التراكيب الإلكترونية للمركبات المتفاعلة ضوئياً، والتي ينتج عنها تغيرات في معامل الانكسار لأفلام البوليمر. عملية Photoisomerization للمركبات الفوتوكروميك هي واحدة من العمليات المرشحة لإحداث تغيرات عكوسة في معامل الانكسار في أفلام البوليمر [3-9]. على كل حال العديد من مركبات الفوتوكروميك تصبح ملونة بعد عملية photoisomerization مع حزم امتصاص في المنطقة المرئية، والتي من الممكن ان تشوش على نفاذية الضوء المستخدم كمجس في الأجهزة البصرية. ومن جانب اخر باستخدام التفاعلات الكيميائية الضوئية الغير عكوسة مثل photoelimination و photopolymerization فان تغيرات كبيرة في معامل انكسار أفلام البوليمر قد لوحظت مع شفافية قبل وبعد التشعيع الضوئي في منطقة الضوء المرئي [10-19]. من بين هذه العمليات عملية Photoelimination تقوم بأحداث تغيرات ليس فقط التركيب الإلكتروني للمركبات المتفاعلة ضوئياً وكذلك في كثافة أفلام البوليمر، والتي أدت إلى تغيرات كبيرة في معامل الانكسار [16,17]. معاملات الانكسار للمساحات التي تعرضت للتشعيع الضوئي تناقصت في الكثير من الحالات، ولكن الزيادة في معامل الانكسار للمساحات التي تعرضت للتشعيع الضوئي ضرورية لبعض التطبيقات. في بعض الحالات وجود بعض المواد المطعمة المتبقية والتي لم تتفاعل في الفيلم، قد تتسبب في خلل في الاستقرار الحراري أو الكيميائي في بعض الأجهزة الضوئية.



مركب فينيل آزيد (PAZ) هو مركب photoeliminable يطلق جزيئات نيتروجين خلال التفاعل الضوئي ليكون نيترات تلك التي تستحث العديد من التفاعلات، بالأخص إدخال في رابطة C-H. مركب PAZ هو مركب مستقر حراريا عند درجة حرارة اقل من درجة غليانه. بصفة عامة أفلام البوليمر التي تحتوي على مركبات photoeliminable يتناقص معامل انكسارها خلال عملية التفاعل الضوئي كما ذكر أعلاه، ولكن أفلام البوليمر المحتوية على بعض مشتقات azido لا تتناقص بل تزداد معاملات انكسارها بعملية التشعيع الضوئي [16,20]. علاوة على ذلك، لان مركب PAZ مركب متطاير، يمكننا ان نتخلص من ال-PAZ الغير متفاعل من المناطق التي لم تتعرض للتشعيع في أفلام البوليمر في ظروف عادية، بحيث تعطي زيادة كبيرة في معاملات الانكسار وكذلك استقرار حراري على أفلام البوليمر المشكلة (patterned).

في الدراسة الحالية، قمنا بعرض زيادة كبيرة في معامل الانكسار في أفلام البوليمر المحتوية على تراكيز مختلفة من PAZ بواسطة التشعيع الضوئي والمعالجة الحرارية في ظروف معتدلة للحفاظ على الشفافية في منطقة واسعة من الطيف المرئي واستقرار حراري. قيست معاملات الانكسار لأفلام البوليمر بعد المعالجة والعلاقة بين التغيرات في معامل الانكسار والمعالجة تم مناقشته.

التجهيزات العملية Experimental

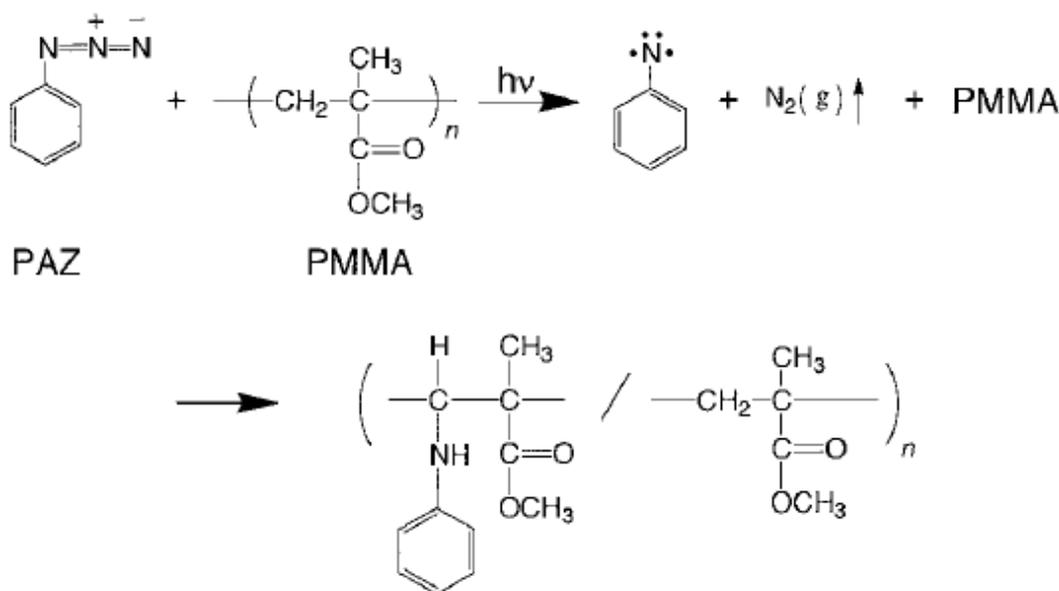
المواد Materials

المواد المستخدمة للتجارب متوفرة تجاريا أو يمكن توليفها طبقا للطرق المدرجة في البحوث العلمية. تم توليف PAZ من مركب phenylhydrazine مع نيترات الصوديوم و HCl وتنقيته بواسطة أعمدة السليكا في جهاز الكروماتوجرافي [21]. مركب poly(methyl methacrylate) والذي يعرف باسم (PMMA) المتوفر تجاريا تم استخدامه كقالب بوليمري بعد ترسيبه. التفاعل الكيميائي الضوئي ل-PAZ موضح في الشكل 1. خلال عملية التشعيع الضوئي حرر PAZ جزيئات النيتروجين لتكون نيترات التي تتسبب في العديد من التفاعلات الكيميائية في فيلم PMMA، حيث ان التفاعل الأساسي هو إدخاله في رابطة C-H لسلاسل PMMA. تم الحصول على N-Ethylaniline (NEA) كنموذج لنتائج التفاعل من Wako Pure Chem. Ind واستخدام دون ان تجرى عليه أي تنقية إضافية.

تحضير الفيلم Film Preparations

تم تحضير أفلام بسمك 3 μm تقريبا لقياسات معامل الانكسار في الأفلام بطريقة barcoater على أرضيات من السليكا المنصهرة من حوالي 10wt% من محلول الكلوروفورم لـ PMMA المحتوية على تراكيز مختلفة من PAZ أو NEA. الأفلام المحتوية على PAZ والتي يمكن تصنيفها في أربعة أنواع حسب المعالجات الكيميائية الضوئية و/أو الحرارية للأفلام.

الفيلم (a) هو فيلم تم تحضيره باستخدام طريقة barcoater وجفف تحت الضغط الجوي في درجة حرارة الغرفة لمدة 14 ساعة. الفيلم (a) يحتوي على تراكيز wt% مختلفة من PAZ. الفيلم (b) هو فيلم تم تحضيره بواسطة التشعيع على الفيلم (a) باستخدام مصباح زئبق بقدرة 450 W بفلتر UV25 لمدة 3 ساعات. الفيلم (c) تم تحضيره من الفيلم (b) بالتجفيف الحراري تحت ضغط منخفض وعند درجة حرارة 105 °C لمدة 3 ساعات.



الشكل 1. مخطط التفاعل الكيميائي الضوئي لـ PAZ في PMMA.

الفيلم (d) هو فيلم مرجعي تم تحضيره بالتجفيف الحراري للفيلم (a) تحت ضغط منخفض وعند درجة حرارة 105 °C لمدة 3 ساعات. يجب ملاحظة انه خلال عملية تحضير الفيلم (c) والفيلم (d)، المواد المطعمة غير الداخلة في التفاعل، PAZ، يمكن التخلص منها في أفلام PMMA بالكامل. التفاعل الكيميائي الضوئي لـ PAZ يمكن ان يتبع بدراسة للطيف تحت الأحمر ونكون بذلك متأكدين من تحلل



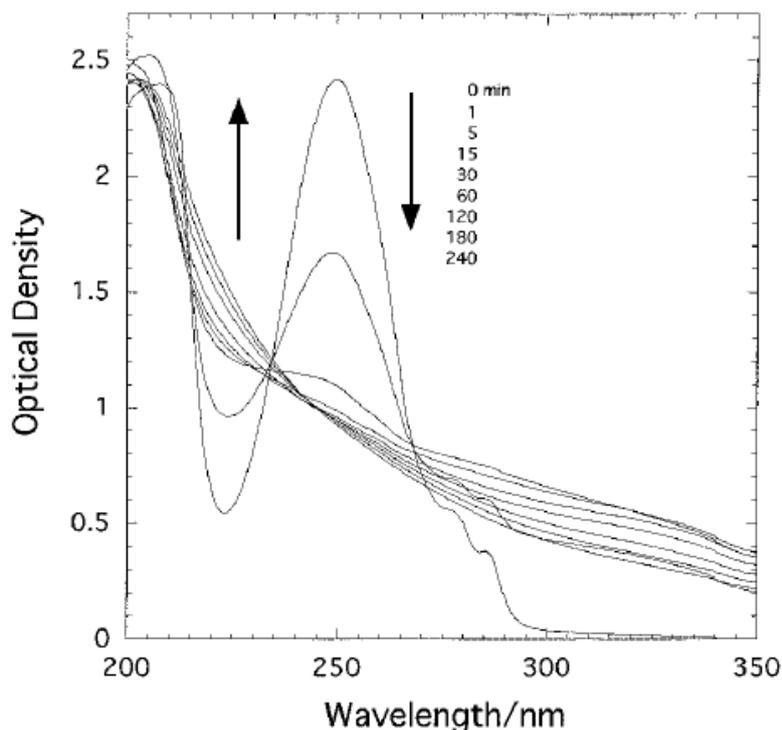
كامل لـ PAZ في الفيلم (b) من خلال اختفاء القمة عند 2130 cm^{-1} ، والتي تعود إلى مجموعات azido في طيف الأشعة تحت الأحمر.

قياسات طيف الامتصاص ومعامل الانكسار Absorption Spectrum and Refractive Index Measurements

تم قياس طيف الامتصاص لأفلام PMMA المحتوية على PAZ خلال التشعيع الضوئي بواسطة مطياف Jasco V-570UV/VIS/NIR. وتم قياس معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على PAZ أو NEA باستخدام طريقة m-line [8]. مجس الشعاع المستخدم للقياسات هو ليزر He-Ne (LSTP-1010, Research Electro Optics). قمنا بقياس معاملات الانكسار لأفلام PMMA في نمط TE (في المستوى) عند طول موجي 632.8 nm . وقسنا كذلك معاملات الانكسار في استقطاب TM (خارج المستوى) للعينات، ولكن لوحظ اختلاف بسيط كما هو متوقع من الطبيعة الازوتروبية لـ PMMA الامورفس (الغير متبلورة).

النتائج والمناقشة Results and Discussion

التغير في طيف الامتصاص لفيلم PMMA المحتوي على 10wt% من PAZ خلال التشعيع الضوئي موضح في الشكل 2. خلال التشعيع الضوئي

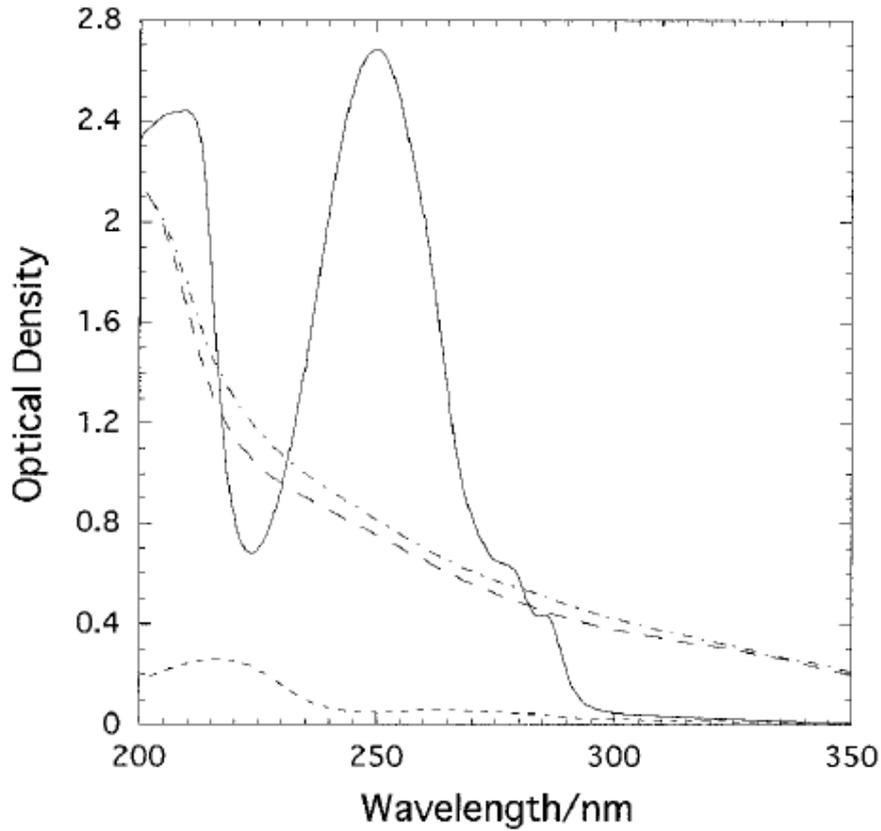


الشكل 2. طيف الامتصاص لأفلام PMMA المحتوية على 10wt% من PAZ قبل وخلال التشعيع الضوئي. الأسهم توضح اتجاه التغير خلال التشعيع الضوئي. الفترات الزمنية للتشعيع الضوئي موضحة بجانب الأسهم

الجدول 1. معاملات انكسار أفلام PMMA المحتوية على تراكيز ابتدائية مختلفة من PAZ قبل وبعد العملية الكيميائية الضوئية والمعالجة الحرارية.

	Process ^a		n_{TE} for films with various wt% of PAZ		
	(1)	(2)	10 wt%	20 wt%	30 wt%
Film (a)	—	—	1.4961	1.5006	1.5041
Film (b)	○	—	1.4993	1.5046	1.5082
Film (c)	○	○	1.4956	1.5007	1.5040
Film (d)	—	○	1.4875	1.4878	1.4879
Δn^b			0.0081	0.0129	0.0161

^a (1) تشعيع بواسطة مصباح زئبق بقدرة 450W مع فلتر UV25 لمدة 3 ساعات. (2) التسخين تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 105 °C لمدة 3 ساعات. ^b $\Delta n = n_{TE}[\text{Film (c)}] - n_{TE}[\text{Film (d)}]$



الشكل 3. طيف الامتصاص لأفلام PMMA المحتوية على 10 wt% من PAZ قبل العملية الكيميائية الضوئية والمعالجة الحرارية (الفيلم (a): —)، بعد التشعيع الضوئي بدون أي معالجة حرارية (الفيلم (b): ---)، بعد التشعيع الضوئي وعملية التجفيف الحرارية (الفيلم (c): - · - · - ·)، وبعد عملية التجفيف الحراري بدون التشعيع الضوئي (الفيلم (d): - - - -).

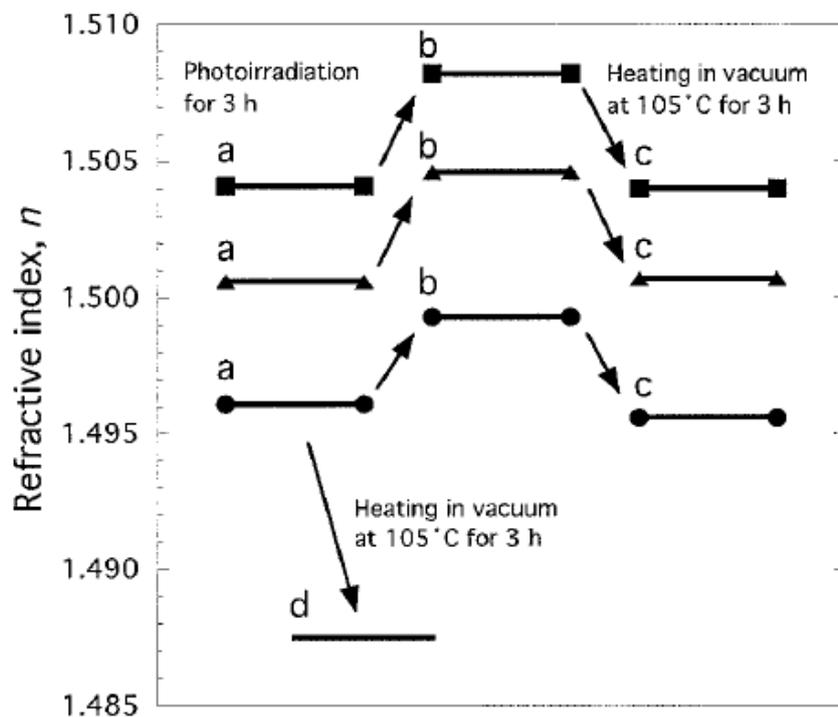
قمة الامتصاص لـ PAZ عند 250 nm تناقصت خلال دقائق، في حين ان ذيل الامتصاص يظهر في حدود من 300 – 350 nm. بعد التعريض للتشعيع الضوئي لمدة 5 دقائق، تناقص ذيل الامتصاص تدريجياً مرة أخرى والنقصان في ذيل الامتصاص استقر بعد 240 دقيقة من التشعيع الضوئي. هذا التغير يقابل العملية من الفيلم (a) إلى الفيلم (b) المذكور أعلاه.

يوضح الشكل 3 طيف الامتصاص لأفلام PMMA المحتوية على 10 wt% من PAZ قبل وبعد التفاعل الكيميائي الضوئي و/أو المعالجة الحرارية. قمة الامتصاص عند 250 nm لفيلم PMMA المحتوي على 10wt% من PAZ قبل ان يخضع للتشعيع الضوئي بالكامل وبعد التشعيع الضوئي وذيل الامتصاص يظهر في حدود 300–350 nm (الفيلم (b)). طيف امتصاص للفيلم (d) مع تجفيف حراري

لمدة 3 ساعات على فيلم (a) لم يتعرض للتشعيع عند درجة حرارة 105°C تحت ضغط منخفض يوضح ان PAZ يزال بالكامل بهذه العملية. طيف الامتصاص للفيلم (c)، والذي تم تحضيره من خلال عملية التسخين على فيلم (b)، يبدو انه مماثل تماما للفيلم (b) الذي تعرض للتشعيع الضوئي. لذلك نتوقع ان تكون معاملات انكسار الفيلم (b) والفيلم (c) لا يختلفا كثيرا.

معاملات الانكسار، n لأفلام PMMA التي تحتوي على 10wt% من PAZ قبل وبعد تفاعلات كيميائية ضوئية مختلفة و/أو معالجات حرارية (الفيلم (a)) إلى الفيلم (d)) موضحة في الجدول I. قبل كلا من التفاعل الكيميائي الضوئي والمعالجة الحرارية، الفيلم (a) له معامل انكسار كبير عند $n_{TE} = 1.4961$ ، بالمقارنة مع قيمة معامل الانكسار في حالة فيلم PMMA الغير مطعم ($n_{TE} = 1.4875$). بعد 3 ساعات من التشعيع الضوئي للفيلم (a)، معامل انكسار الفيلم (b) اصبح 1.4993، مع زيادة بمقدار 0.0032 بالمقارنة مع الفيلم (a). هذه الزيادة في معامل الانكسار كانت مفاجأة لنا بعض الشيء، لأننا توقعنا ان الانكسارات المولية (molar refractions) لـ PAZ، لا تختلف كثيرا عن بعضها البعض بالإضافة إلى ذلك فان كثافة الفيلم بعد التشعيع الضوئي قد تتناقص بسبب النقص في جزئيات النيتروجين خلال التفاعل الضوئي. الفيلم (c) يعطي تغير اقل في معامل الانكسار $n_{TE} = 1.4956$ من الفيلم (b) بمقدار 0.0037. وهذا يعني ان المركبات المنخفضة الوزن الجزيئي، والتي تنتج بواسطة عملية التشعيع الضوئي والتي لم تدخل في روابط C-H لسلاسل PMMA، أزيلت بواسطة عملية التسخين. سمك الأفلام المستخدمة لقياسات معامل الانكسار قلت ببضع نسب مئوية خلال عملية التسخين من الفيلم (b) إلى الفيلم (c). يبين الفيلم (d) نفس معامل الانكسار مثل فيلم PMMA الغير مطعم، $n_{TE} = 1.4875$ ، والذي يعرض إزالة كاملة لـ PAZ من فيلم PMMA من خلال المعالجة الحرارية على الفيلم (a). ونتيجة لذلك، حصلنا على تعديل (modulation) في معامل الانكسار بمقدار 0.0081 بين الفيلم (c) والفيلم (d).

الجدول I يوضح أيضا معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على 20 و 30 wt% من PAZ قبل وبعد التفاعل الكيميائي الضوئي و/أو المعالجة الحرارية. كما هو موضح في الشكل 4، معاملات الانكسار لأفلام PMMA لنفس مرحلة المعالجات تزداد بزيادة تركيز PAZ، ومن جهة أخرى، تاريخ معامل الانكسار بين أنواع الأفلام الأربعة،



Photochemical and thermal processes

الشكل 4. التغير في معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على 10 wt% (●)، 20 wt% (▲)، 30 wt% (■) من PAZ خلال التفاعل الكيميائي والمعالجة الحرارية.

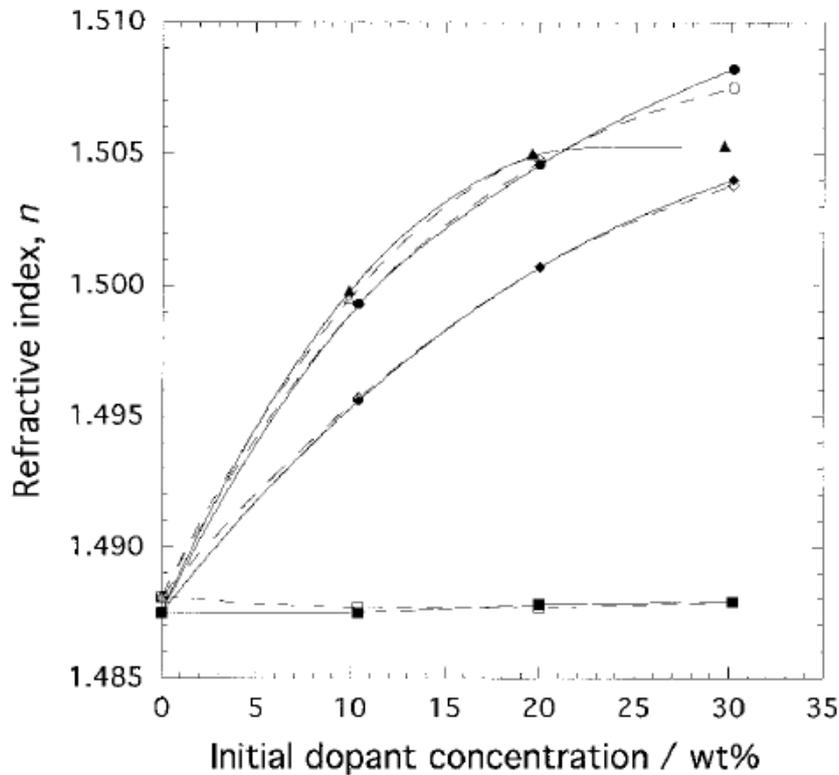
الجدول II معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على تراكيز ابتدائية متنوعة من N- ethylaniline (NEA) بالمقارنة مع الفيلم (b).

Dopant	n_{TE}		
	10 wt%	20 wt%	30 wt%
NEA	1.4998	1.5050	1.5053
Film (b) with PAZ	1.4993	1.5046	1.5082

الفيلم (a) – (d)، متشابهة في كل التراكيز الابتدائية لـ PAZ. على سبيل المثال، معاملات انكسار الفيلم (a) والفيلم (c) تقريبا متساويين في كل تركيز والفيلم (d) له 3 تراكيز PAZ مختلفة يمتلك نفس القيم حول 1.4875 كما في فيلم PMMA الغير مطعم. للاستخدام العملي لهذه العمليات في التحكم في معامل انكسار أفلام PMMA، فإن المعالجة الحرارية يجب ان تجرى على كل مساحة الفيلم. ولهذا تعديل

معامل الانكسار بين الفيلم (c) والفيلم (d) في التجارب مهم جدا. وعليه نستطيع الحصول على تغير كبير في معامل الانكسار يصل إلى 0.0161 خلال العملية الكيميائية الضوئية والمعالجة الحرارية على فيلم PMMA المحتوي على PAZ 30 wt% مع المزيد من الاستقرار الحراري والشفافية في نطاق واسع من الطيف المرئي.

معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على تراكيز مختلفة من *N*-ethyl-aniline (NEA) ملخصة في الجدول II. معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على NEA مشابه تقريبا لتلك في الفيلم (b)، وهذا يدعم التوقع بان PAZ في الفيلم (a) يتفاعل من خلال العملية الكيميائية الضوئية ليصبح من مشتقات المركب العضوي aniline في الفيلم (b). من نتيجة التناقص بنسبة 30% - 25% في الفرق في معامل الانكسار عن الفيلم النقي لـ PMMA للفيلم (c) بالمقارنة مع الفيلم (b)، كذلك نرى حوالي 25% نواتج التفاعل الكيميائي الضوئي في الفيلم (b) لا يمكن إدخالها إلى روابط C - H لسلاسل PMMA وتصبح مركبات منخفضة الوزن الجزيئي، والتي يمكن بسهولة إزالتها بالتبخير من خلال عملية التسخين.



الشكل 5. معاملات الانكسار لأفلام PMMA المحتوية على تراكيز ابتدائية مختلفة من PAZ بعد التفاعل الكيميائي و/أو المعالجة الحرارية. الفيلم (b) \circ, \bullet الفيلم (c) \diamond, \blacklozenge الفيلم (d) \square, \blacksquare وتلك التي تحتوي على *N*-ethyl-aniline (NEA) \circ . الرموز المغلقة والمفتوحة تقابل معاملات الانكسار في النمطين TE و TM على التوالي.



يوضح الشكل 5 العلاقة بين التراكيز الابتدائية لـ PAZ أو NEA في أفلام PMMA ومعاملات الانكسار لأفلام PMMA بعد عمليات معالجة مختلفة. تزداد معاملات الانكسار لأفلام PMMA بزيادة وزن المواد المطعّمة وهذه الزيادة في معاملات الانكسار ليست خطية. وعلى كل حال فإن الاختلاف في معاملات الانكسار بين الفيلم (c) والفيلم (d) تستمر في الزيادة أكثر من 20 wt% وعليه لاحظنا تغير كبير في معامل الانكسار بمقدار 0.0161.

الاستنتاج Conclusion

لاحظنا تغيرات كبيرة في معامل الانكسار تصل إلى 0.0161 لأفلام PMMA المحتوية على 30wt% من PAZ من خلال عمليات كيميائية ضوئية متتابعة وتجفيف حراري. التغير الكبير في معامل انكسار لأفلام PMMA مصحوبا باستقرار حراري متوسط وشفافية في منطقة واسعة من الطيف المرئي. وبهذا يمكننا ان نعرض طريقة فعالة لتصنيع تشكيلات كبيرة في معامل الانكسار مع استقرار حراري وشفافية على أفلام البوليمر من خلال عمليات كيميائية ضوئية وحرارية بسيطة.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

29-10-2011

www.trgma.com