

Second and Third Nonlinear Optical Response in Azoic Pendant Macromolecular Structures

ANA-MARIA ALBU^{1,2*}

¹Department of Polymer Science, University POLITEHNICA of Bucharest

²Centre for Organic Chemistry, Romanian Academy, 202B Spl Independentei, 060023 Bucharest, Romania

Some new polymers containing azoic and/or azomethynic chromophores have been synthesized and tested with regard to their non-linear-optical (NLO) properties. Measurements of NLO coefficients of spin-coated polymer films with thickness of 0.5 and 1 mm, respectively have been carried out using the rotoreflection degenerated four wave mixing (DFWM) method. The values for the second order NLO coefficients ($d_{31} = 5.6 \pm 4.2$ pm/V and $d_{33} = 16.8$ - 12.9 pm/V), measured at 632.8 nm and 532 nm, fall in the range of magnitude suitable for NLO applications. The values obtained on amorphous polymer films containing azoic chromogens are quite high (6.10^{11} – 10^{12} esu for the third order susceptibilities ($\chi^{(3)}$); similar to those already reported for poly(phenyl-acetylene) or poly(p-phenyl-benz-thiazoles)

Keywords: polymers, nonlinear optics, azomethynic monomers, azoic polymers.

Non-linear optical (NLO) processes such as harmonic generation, parametric amplification, optical bistability, phase conjugation represent important applications in opto-electronics and optical signal processing. Organic polymers used as NLO materials are characterized by delocalization of π electrons, and/or dipolar structures because of donor-acceptor groups present in chromophores. Until recently, doping polymers with NLO dyes has produced organic materials for applications of the second generation; however, low solubility by the limitations may present an impediment. The obvious solution was the synthesis of NLO materials containing chromogen groups linked on polymeric chains [1–9].

On the other hand, typical NLO materials exhibiting phenomena of the third order are polymer structures with conjugation alongside the main chain, for instance: poly(phenyl-acetylene), poly(p-phenyl-benzthiazoles), poly(aryl-vinylens), poly(thienyl-vinylens), as well as phthalocyanine type macro-cyclic complexes [10, 11]. Studies regarding polymer materials with pendant chromogens, characterized by high values of NLO coefficients and molecular susceptibilities have been recently published [12–14].

Generally, the polymer materials are remarkable by their low dielectric constants, high structural flexibility and easy processing as films or fibres.

Polymers containing pendant chromophores may be synthesized by two ways: either by modifying pre-formed structures through polymer-analogous reactions, or by homopolymerization or copolymerization of special monomers, containing chromophore structures. The second path offers the advantage of a better control of the fraction of the included chromophore, and therefore, has been used to obtain the materials investigated in the present paper [6–9, 18].

The aim of this paper consist in the discussion of the relationship between the structure and the 2nd and 3rd order NLO properties of some newly synthesized polymers containing azoic and/or azomethynic chromophores.

Experimental part

Coloured monomers (CM) and polymer synthesis procedures and characterization were previously [6–9, 18] described.

All materials studied in the present work have been obtained through (co)polymerization of CM, containing pendant azoic or azomethynic chromogens with usual monomers such as styrene (S) and methyl methacrylate (MMA) [8, 9] (structures in figures 1 and 2).

Molecular weights were evaluated by size exclusion chromatography in tetrahydrofuran (THF) against polystyrene standards, using a Waters apparatus.

Glass transition temperature (T_g) values were measured by differential scanning calorimetry (DSC92-Setaram) in air at 5°C/min.

Copolymer compositions (the fractions of repeat units of coloured monomer) were calculated by elemental analysis and ¹H-NMR spectra.

Test films of micrometer thickness have been obtained by spinning on glass plate from chloroform solutions of polymer material (1.2 g/dl). The thin films were poled in electric field by the Corona poling technique at temperatures close to T_g of polymer [19]. After a few minutes, the sample was slowly cooled down, to the room temperature, maintaining the applied electric field. The value of the electric field inside the sample was of about 100V/ μ m.

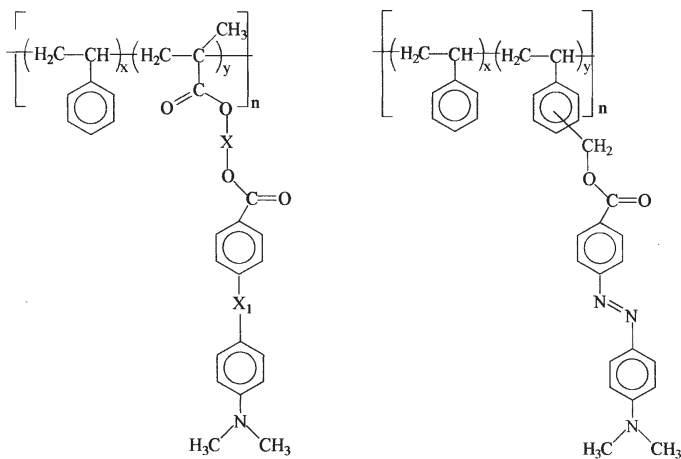
Results and discussion

The studied copolymers structure are showed in the figures 1 and 2. The copolymer composition for the azo-dye polymers are close to the monomer fed composition. All polymers are soluble in chloroform; the molecular weight distribution can be compared to those normally obtained by radical copolymerization. T_g value is reasonably high only for styrene azo-dye monomer (P3). The methacrylic azo-dye monomer lead to a macromolecular compound characterized by low T_g values specific to the methacrylic structure.

Second Harmonic Generation Properties

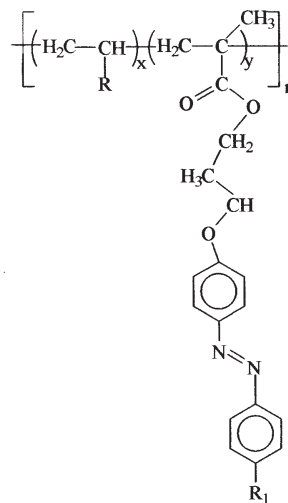
The first order hyperpolarizability (b) is a microscopic parameter and is expected to remain unchanged when the functionalization level of certain NLO group in a polymer is changed. This assumption is only valid if the spatial and temporal electron cloud distribution of the dye sequence is not significantly altered by changing the matrix surrounding the molecule.

* email: anamarialbu@yahoo.com; albu@cco.ro



P1: X = (CH₂)₂; X₁ = N=N;
P2: X = (CH₃)₂; X₁ = HC=N; X = (CH₃)₂;
P3: X₁ = N=N

P4



P5: x=0; **P6:**
R = C₆H₅, R₁=CN; x = y = 0.5;
P7: R = C₆H₅, R₁=CN; x=0.24 y=

P8: R = COOCH₃, R₁=CN;
P9: R = COOCH₃, R₁=OCH₃ :

Fig. 2. Polymers structures tested to put in evidence the third harmonic generation properties

Fig.1 Structures of the new materials used for frequency doubling

Code	y ₁ *	Y ₁ **	10 ⁴ M _n	10 ⁴ M _p	I	T _G (°C)	λ _{MC} (nm)	λ _P (nm)
P1	0.120	0.150	6.50	15.00	2.31	86	250/418	249/419
P2	0.110	0.160	6.00	1.80	3.00	70	262/402	249/402
P3	0.110	0.100	2.30	3.50	1.52	85	250/409	260/406
P4	0.154	0.148	4.50	11.20	2.80	102	250/418	275/419
P5	1.000	1.00	2.00	-	-	-	260/361	260/361
P6	0,700	0,500	4.70	12.55	2.67	85	260/361	260/361
P7	0,850	0,760	3.55	11.11	3.13	89	260/361	260/361
P8	0,800	0,700	34.00			-	260/361	260/361
P9	0,119	0,118	13.00	32.10	2.49	116.5	256/356	243/372

Table 1
THE MAIN PROPERTIES FOR THE USED
POLYMERS AND COPOLYMERS

* Molar fraction of the coloured monomer in the initial monomer feed

** Molar fraction of the coloured monomer in copolymer

The results of the measured second harmonic coefficients of corona poled azo copolymers are give in the table 2.

For all functionalized polymer the same value of the ratio $d_{33}/d_{31} \approx 3$ was observed.

We can observe an increase of d_{31} and d_{33} values respectively, with increasing the spacer length ((CH₂)₂ to (CH₃)₂) for the same type of coloured monomers (P1, P2, P3). Attaching of a new methylene group to the spacer involve the expansion of the second harmonic coefficients close to 1.5, while the value of the molar ratio of the coloured monomer remains practically unchanged (0.15-0.16).

The slight hypsochromic effect for the UV-vis absorption can be justified by the decreasing of the electron density to the nitrogen atom at the N, N- dimethyle group, due to the methacrylic sequence, characterized by a slow conjugation compared to the styrene sequence. For P2 polymer the effect can be explained by the labile HC=N group witch disrupt the conjugation. The transitions $\pi-\pi^*$ are consequently diminished both in intensity and in frequency.

In the series presented in table 2, the value d_{33} and d_{31} obtained for the structure P2 are surprisingly high. The intermolecular charge transfer between acceptor (A) and donor (D) probably determines increased values for NLO coefficients. Accordingly, it seems that characterization only through asymmetric architecture is not sufficient enough.

In this context, we can affirm that the high values of the second harmonic coefficients must be due to the first hyperpolarizability β of the azo-chromophore.

The values of the coefficients d_{33} and d_{31} for the investigated polymers structures have the same order of magnitude as the similar structures reported in the literature; these values are far higher than those recorded for styrene containing structures of methacrylic copolymers [22, 23].

Third Harmonic Generation Properties

For the measurement of the third nonlinear coefficients of the samples, we used the roto-reflection degenerated four wave mixing (DFWM) method. This method is similar to that described in [20, 21]. The results of the measured near resonance values are presented in table 3. Here, we have displayed the values obtained for the third order susceptibilities ($\chi^{<3>}$), third-order hyperpolarizability (γ_{xxx}) and the figure of merit ($\chi^{<3>}/\alpha$)

The largest $\chi^{<3>}$ value of $61.3 \cdot 10^{-12}$ esu obtained from polymer P8 is comparable with the susceptibilities of more typical third order such as poly (phenyl-acetylene). Thus, the values obtained for the five new materials, show that essential for the intensity of NLO signals is not only the electron delocalisation, but also the relation between configuration and conformation. Polymers P5-P8 are copolymers of styrene (S) or methyl methacrylate (MMA) with azo-dyes monomers, which differ by the type of internal dipole, induced by the donor-acceptor (D-A) bridge. Further differences are introduced by the strength of D-A bond and its conjugation with the main chain, thus determining the properties of the excited state. Moreover, any alteration in the conformation of the chromogens and polymeric matrix, respectively, would induce a difference

Code	d ₃₃ (pm/V)	d ₃₁ (pm/V)	d ₃₃ /d ₃₁
P1	11,0	3,65	3
P2	12,9	4,20	2,95
P3	14,5	4,35	3,33
P4	16,8	5,60	3

Polymer	α (cm ⁻¹)	10 ¹² χ_{xxx} (esu)	10 ¹² F	10 ²⁸ γ (esu)
P5	6	1	0,17	-
P6	11,4	4,5	0,4	0,5
P7	4,14	0,9	0,09	-
P8	8,2	61,3	7,5	2
P9	4	4	4	1

Table 2
SECOND-HARMONIC COEFFICIENTS (d)
OF AZO DYE AND AZOMETINIC-DYE
COPOLYMERS

Table 3
NLO CHARACTERISTICS OF POLYMERS AND
COPOLYMERS FILMS

regarding the electronic distribution, thus changing the oscillation strength of the internal dipole.

The structures P5, P6 and P7 contain the powerful electron-accepting group CN; this function is responsible for electron delocalisation in mesogene. Electronic effects cannot entirely explain the hypsochromic shift; the consequence is non-linearity lessening. Likewise, steric effects may also be accountable for "defects in signal processing". The bulky chromophore segment includes a number of methylene groups that allow the twisting of the electron-accepting substituent outside the plane of the aromatic ring. Accordingly, a steric hindrance may be produced that, in turn induces the formation of a non-planar conformation and, therefore a diminishing of the transmission of the polar factors from the marginal nitrogen atom towards the chromophore.

Thus, homopolymer P5 exhibits the lowest values for its susceptibility (10⁻¹² esu). When working with copolymers such as P7 and P6 the density of chromophores in the main chain is "diluted"; the value $\chi^{<3>}$ increases for the basic chain. Its high flexibility allows the orderly arrangement of chromogen segments, imposed by the external electric field.

The high value of $\chi^{<3>}$ for P8 (6.13 10⁻¹¹ esu) represents a consequence of the presence of the -N(CH₂)₂ group in para- with respect to the azo function of the chromogen. Due to its electron-repelling effect, an important increase of electron density has been expected in the donor-acceptor bridge. In this circumstance, the presence of three methylene groups annihilates any sterical hindrances (the aromatic ring may rotate with respect to azo function).

Therefore, the structural flexibility of the chromogen, towards the polymer chain, generated by the alkyl segment, strongly favours the alignment of this chromogen in electric field; even at a high content of azo-dye monomer (70% for P8), quite important values for molecular susceptibilities are however, recorded.

The calculated values for the "figure of merit" F in case of materials P5; P6; P7 confirm that for azoic polymers, there is an optimal degree to introduce coloured monomers; for this optimum one can get the highest molecular susceptibilities, and accordingly the most substantial hyperpolarizability.

Conclusions

Second harmonic coefficients have been reported for several new copolymers.

The materials have been tested from the point of view of frequency doubling; the values for NLO coefficients are the result of significant β parameters, due to the structure of the organic chromophore. The intermolecular D-A charge transfer, mainly produces the unusual important NLO parameters; it may be said, that characterization only by architectural asymmetry is not enough.

When discussing the structures P5-P9, the magnitudes for susceptibility should be correlated with electronic structure and molecular geometry.

Geometrical relaxation is essentially of steric origin; it may change π electron densities in the excited states. This feature, together with the bonding system on the main chain, are paramount factors to ensure molecular alignment in electric field, thus determining the values for NLO parameters.

References

- KELLY, J. R., PALFFY-MUHORAY, P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243**, 1994, p. 11.
- MANAILA, D., BENA, R., ALBU, A. -M., *Modern Phys. Lett. B*, **9&10**, 1997, p. 431
- PRASAD, P., WILLIAMS, D., *Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, 151, John Wiley and Sons, New York, 1991
- BURLAND, D. M., MILLER, R. D., WALSH, C. A., *Chem. Rev.* **94**, 1994, p. 31
- MCCULLOCH, I., DEMARTINO, R., KEOSIAN, R., LESLIE, T., MAN. H. -T., *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 1996, p. 687
- a) BELLEBIA, S., MESLI, A., FLORESCU, A. -M., CHATZOPOULOS, F., MONTHEARD, J. P., *J. Alger. Chim.* **5**, 1995, p. 1; b) FLORESCU, A. -M., CHATZOPOULOS, F., MONTHEARD, J. P.; TROUILLET, A., *Proceeding of Conf. de Chimie și Inginerie Chimică, București, 1995*, **2**, p. 41; c) ALBU, A. -M., MANAILA-MAXIMEAN, D., BOBORODEA, A., MARCULESCU, B.; VASILESCU, D. S., *Proceeding of Conf. de Chimie și Inginerie Chimică, București, 1997*, **2**, p. 10
- SYLLA, M., MANAILA, D., ALBU, A. -M., DELAUNAY, J., *Polymer*, **41**, 1999, p. 3507.
- ALBU, A. -M., MARCULESCU, B., BOBORODEA, A., VASILESCU, D. S., *Eur. Polym. J.* **35**, 1999, p. 2197
- ALBU, A. -M., MARCULESCU, B., VASILESCU, D. S., *Eur. Polym. J.* **35**, 1999, p. 2203
- CHITTIBABU, K. G., LI, L., KAMATH, M., KUMAR, J., TRIPARTHY, S. K., *Chem. Mater.* **6**, 1994, p. 475
- NALWA, H. S., KAKUTA, A., MUKAH, A., *Chem Phys. Lett.* **203**, 1993, p. 109
- BAUER, S., REN, W., YILMAZ, S., WIRGES, W., MALZOW, W. -D., GERHARD-MULTHAUP, R., *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1993, p. 2018
- LEE, S. Y., CHEONG, C. -M., KIM, J. -M.; AHM, K. -D., *Polym. Bull.* **40**, 1998, p. 1
- TSE, A. S., WU, Y., ASHER, S. A., *Macromolecules* **28**, 1995, p. 6533
- PUGH C., PERCEC, V., *Polymer Bulletin*, **14**, 1985, p. 303
- HÖPKER J., MÖLLER, M., *Macromolecules*, **25**, 1993, p. 1461
- FURNISS B. S. "Vogel's textbook of Practical Organic Chemistry", fifth edition, Ed. Longman Scientific and Technical, London, 1989
- ALBU, A. -M., CHATZOPOULOS, F., MONTHEARD, J. P., *U.P.B., Sci. Bull, Series B*, **62**, 2000, p. 3
- MOTAZAVI, M. A. A. KNOESEN, KORVEL, S. T., HIGGINS, B. G., DIENES, A., *J. Opt. Soc. Am B.* **6**, 1989, p. 733
- SYLLA, M., ZAREMBA, M., CHEVALIER, R., RIVOIRE, G., KHANOUS, A., GORGUES, A., *Synth. Metals* **59**, 1993, p. 111

recenzie

Manuscript received: 24.09.2008

INJECTAREA MASELOR PLASTICE CĂTĂLIN FETECĂU

Editura Didactică și Pedagogică, București, 2007, 507 pagini

Materialele plastice, așa cum sunt cunoscute astăzi, constituie un factor și o premisă a dezvoltării industriale la nivel global. Mutațiile survenite în ultimii ani în structura producției industriale mondiale, arată o dezvoltare constantă și deosebit de diversă în structura producției de materiale plastice, chiar în condițiile constrângerilor inerente dictate de diminuarea extracției de ștei și a prețului acestuia.

Monografia elaborată de Dr. ing. Cătălin Fetecău reprezintă, la nivel național, un material excepțional referitor la tehnologia de injecție a materialelor plastice, cuprinzând o largă problematică din domeniul referitoare la proprietățile materialelor plastice, și, în corelație cu acestea, utilizările specifice, problematica tehnologiei de injecție a masei plastice, principiile proiectării matritelor pentru injecția materialelor plastice, utilaje specifice, precum și o multitudine de aplicații concrete, care pot servi ca modele în elaborarea unor tehnologii noi și a echipamentelor corespunzătoare.

Deși prezentate în finalul lucrării, multiplele anexe inserate lucrării sunt deosebit de utile, precizând terminologia domeniului, folosită și în cadrul lucrării, și contribuind esențial la buna înțelegere a capitolelor, evitând ambiguitatea termenilor, pentru un domeniu cu o reală dezvoltare, în care sunt introduse constant multiple materiale noi, tehnologii și descrieri de proprietăți specifice.

Lucrarea elaborată de Dr. ing. Cătălin Fetecău are o structurare bine proporționată, extinsă pe 17 capitole, care urmează o rațională dezvoltare în atingerea scopului propus de autor; fiecărui capitol fiindu-i asociată o bibliografie specifică, cuprinzând, la rândul ei, lucrări fundamentale din literatura internațională, precum și articole științifice, multe de ultimă oră.

Primul capitol, "Importanța materialelor plastice", constituie o scurtă rememorare a efortului de aproape 150 de ani pe care omenirea l-a parcurs în acest domeniu, din ce în ce mai accelerat, cu rezultate ce au schimbat, putem spune, viața tuturor.

Capitolul 2, "Principiul injecției masei plastice", face convenită prezentare de principiu a tehnologiei de injecție a masei plastice, cu precizarea proprietăților tehnologice necesare unui astfel de procedeu, făcând o legătură directă cu capitolele 3 și 4, referitoare la proprietățile masei plastice, (fizice, optice, mecanice, tribologice, termodinamice), a tipurilor de materiale și a caracteristicilor de utilizare a acestora (materiale termoplaste, polistireni, poliamide, poliolefine, elastomeri, materiale plastice armate) prezentate în special în raport cu proprietățile tehnologice necesare procesului de injecție a acestora, în vederea obținerii de produse (semifabricate) din materiale plastice.

Capitolele 5 și 6 se referă la principiul funcționării matritelor pentru injecția masei plastice precum și la aspecte tehnologice privind utilajele specifice pentru injecția materialelor plastice, cu noțiuni practice, deosebit de utile mai ales pentru cei ce sunt încă în faza inițierii în acest domeniu.

Capitolele 7 până la 13 se referă la principalele sisteme din componența matritelor, precum și la procesele termodinamice ce au loc în procesul injecției masei plastice, fiind oferite soluții constructive și elemente de dimensionare a acestora pentru: forma și dimensiunea duzelor de injecție, sisteme de evacuare a produsului injectat din matrită, soluții constructive de centrare a elementelor componente ale matritelor, soluții pentru răcirea componentelor matritelor, scheme de aerare a cavităților închise ale matritelor; materiale specifice pentru confecționarea elementelor constructive ale matritelor pentru injecția masei plastice.

De asemenea, deosebit de utile sunt metoda și algoritmi pentru dimensionarea elementelor componente specifice ale acestor echipamente.

Această parte a lucrării se finalizează cu indicații privind condiții tehnice de execuție a matritelor pentru injecția materialelor plastice – Capitolul 13 -, pentru elementele specifice ale acestor echipamente, particulare față de alte tipuri de matrite, având în vedere funcționalitatea aparte a utilajelor și echipamentelor analizate.

Capitolul 14, "Proiectarea formelor pieselor injectate din materiale plastice", un capitol deosebit de amplu, face recomandări de principiu, completate cu multiple elemente concrete, deosebit de utile în practica conceperii tehnologiei și elaborării designului pentru un astfel de echipament particular care este matrită de injecție. De asemenea, sunt reliefate conexiuni între defectele frecvente ale produselor injectate și construcții incorecte sau parametri tehnologici inadecvați desfășurării procesului. Capitol deosebit de util, care ghidează atât proiectantul de matrită cât și pe tehnologul din atelierul de produse obținute prin injecția materialelor plastice.

Capitolul 15, "Metalizarea pieselor din materiale plastice", cuprinde pe lângă principiile metodologiei metalizării pieselor din materiale plastice, multiple indicații concrete privind posibilele defecte, cauza și metoda eliminării acestora, constituind un ghid concret pentru tehnologul care proiectează sau conduce un asemenea proces.

Capitolele 16 și 17, "Proiectarea matritelor pentru injecția masei plastice" și "Tipuri constructive de matrite", reprezintă finalitatea lucrării, la care au contribuit cunoștințele prezentate în toate celelalte capitole premergătoare. Capitolul 16, amplu, cuprinde enunțarea principiilor, a metodelor și algoritmilor de calcul în vederea dimensionării plăcilor de formare, a poansonelor; a sistemului de răcire, a stării de tensiuni în matrită, utilizând modelarea cu elemente finite; calculul duratelor tehnologice de umplere, dimensionarea umplerii spațiilor tehnologice, optimizări tehnologice.

Sunt prezentate, de asemenea, programe de calcul dedicate proiectării matritelor pentru injecția masei plastice.

Capitolul se încheie cu o minuțioasă dezvoltare a unui model concret care poate servi ca ghid pentru parcurgerea unui proces de proiectare de la produs și cerințele sale la construcția matritelor și ulterior la simularea injecției, în vederea optimizării procesului.

Monografia este rezultatul unei activități fructuase desfășurate de autor pe parcursul unui deceniu de studii în domeniu, perioadă în care a realizat un centru de cercetare în domeniu la Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, cu dotări, echipamente și tehnică de măsurare de ultimă generație, în care sunt desfășurate cercetări complexe în tehnologia masei plastice.

Lucrarea este de un real folos pentru studenții specializării Tehnologia Construcțiilor de Mașini, care studiază problematica proiectării tehnologiilor și echipamentelor tehnologice specifice injecției masei plastice și, cu această a doua ediție, bogat completată, poate deveni, cu adevărat, un ghid de valoare pentru inginerul tehnolog sau designerul în acest domeniu.

În același timp, lucrarea aduce la vedere probleme noi, pentru a incita tinerii cercetători, studenți la cursuri de master sau doctoranzi, în vederea dezvoltării unor cercetări specifice în domeniu.

Avem convingerea fermă că lucrarea realizată cu suportul financiar al contractelor CEEEX-M1 62/2006 și CEEEX M3 20/2006 constituie, prin conținut, nivel de abordare, grafică riguroasă, metodici noi de cercetare a procesului prezentat, o deplină reușită a autorului și un îndreptar util studenților, proiectanților și, în bună măsură, a cercetătorilor în domeniul injecției masei plastice.