



Doctoral Thesis

Herstellung und Charakterisierung von neuen photorefraktiven Polymeren

Author(s):

Döbler, Claus Martin

Publication Date:

1996

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001738351> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 11960

Herstellung und Charakterisierung von neuen photorefraktiven Polymeren

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
Doktor der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Claus Martin Döbler
Dipl. Chem. ETH
geboren am 15. August 1968
in Memmingen (Deutschland)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. U. W. Suter, Referent
Prof. Dr. P. Günter, Korreferent
Dr. P. Neuenschwander, Korreferent

Zürich 1996

Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist es gelungen, photorefraktive Eigenschaften in nichtlinear optischen und photoleitenden Polymeren nachzuweisen.

Es wurden Polyamide aus 2'-5'-Diamino-4-(dimethylamino)-4'-nitro-stilben (DDANS) und aliphatischen Disäuredichloriden hergestellt und durch Dotieren mit 4-(Diethylamino)-benzaldehyd-1,1-diphenylhydrazon (DEH) modifiziert. Aus 4-(Bis-(2-hydroxyethyl)amino)-benzaldehyd-1,1-diphenylhydrazon (DDEH) und Adipinsäuredichlorid konnten Polyester hergestellt werden. Ferner wurden statistische Copolyamidester und Blockcopolymidester aus DDEH, DDANS und Adipinsäuredichlorid mit verschiedener Zusammensetzung und Blockcopolymidester mit unterschiedlicher durchschnittlicher Blocklänge synthetisiert und charakterisiert. Aus den Polyamiden und den Polyestern konnten schliesslich Blends hergestellt werden. Das Phasenverhalten wurde untersucht.

Von allen Polymertypen - Polyamide, mit DEH dotierte Polyamide, Polyester, Polymerblends, statistische Copolymere und Blockcopolymere - konnten mittels *spin coating* und *solution casting* Filme von optischer Qualität hergestellt werden.

Die hergestellten Polymere konnten mittels Corona-Polung im elektrischen Feld orientiert werden. Mittels der Maker-Fringe-Technik gelang es, nichtlinear optische Suszeptibilitäten zu bestimmen. Es wurden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt und bestimmt, welche Polymertypen effizient orientiert werden können. Es konnte gezeigt werden, dass bis zu einem bestimmten vom Polymertyp abhängigen Anteil an Hydrazon alle Polymertypen effizient gepolt werden können.

Die Orientierungsrelaxation in Filmen der verschiedenen Polymerklassen wurde eingehend untersucht. Thermische Degradation konnte dabei weitgehend vermieden werden. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass die Orientierungsrelaxation in NLO-Polymeren mit dem NLO-phor als Teil der Polymerhauptkette bei Temperaturen unterhalb des Glaspunktes signifikant langsamer verläuft als

bei vergleichbaren Seitenkettenpolymeren oder Guest-Host-Systemen. Alle untersuchten Polymere zeigten bei Zweipunktmessungen zwischen 700 und 900 nm Photoleitfähigkeit. Werden jeweils 10-20% TNF den Polymeren zugesetzt, so wird der gemessene Strom nach viel kürzerer Zeit konstant, als ohne TNF-Zusatz. Es gab zwischen den verschiedenen Polymerklassen erhebliche Unterschiede. Besonders alle Polymere, welche auf dem Polyamid PA8 basieren, wie Polymerblends daraus, mit DEH dotiertes PA8, aber auch reines PA8 zeigten eine besonders ausgeprägte Photoleitfähigkeit.

Schliesslich konnten durch photorefraktive Zweistrahlkopplungsmessungen mit externem elektrischem Feld an Filmen von Polyamid PA14, sowie PA14 dotiert mit 20 % DEH Photorefraktivität nachgewiesen werden. Das reine Polyamid zeigte Photorefraktivität bei Raumtemperatur nach Elektrodenpolung. Wurde das Polyamid mit 20 % DEH dotiert, so ergab sich ausgeprägte Photorefraktivität nur bei erhöhter Temperatur mit einem Optimum bei 100 °C. Dabei wurden Effekte im Zeitbereich von 100-300 ms beobachtet, welche als Orientierungseffekte gedeutet werden können.

Abstract

In this project, photorefractive effects were found in nonlinear optical and photoconductive polymers.

Polyamides, based on the NLO-phore DDANS (2'-5'-diamino-4-(dimethyl-amino)-4'-nitro-stilbene) and linear aliphatic diacid dichlorides have been prepared and modified by doping with 4-(diethylamino)-benzaldehyde-1,1-diphenylhydrazone (DEH). Based on 4-(bis-(2-hydroxyethyl)amino)-benzaldehyde-1,1-diphenyl-hydrazone (DDEH) and adipoyl chloride, novel polyesters could be synthesized. Furthermore, novel random and block copolyamidesters with varying composition and average blocklength could be synthesized and characterized and polyamides and polyesters could be blended. The phase behaviour was also investigated.

All the above mentioned types of polymers: polyamides, polyamides doped with DEH, polyesters, polymer blends, random copolymers and block copolymers could be processed by *spin coating* and *solution casting*. Films of various thickness and of optical quality were obtained.

Polymer films were oriented by a corona discharge poling process. Nonlinear optical susceptibilities were obtained using the Maker-Fringe technique. Structure property relationships were developed to explain the maximum concentration of hydrazone for each polymer where efficient orientation of NLO-phores is possible.

Orientalional relaxation of poled polymer films were thoroughly investigated. Thermal degradation could be minimized and for the first time, it could be demonstrated that orientational relaxation in polymers with NLO-phores bonded into the polymer main chain is slower than in comparable side chain polymers or guest host systems.

All investigated polymers exhibit photoconductivity, which was measured by the two-point method between 700 and 900 nm. Adding 10-20% TNF decreased the time until constant current was reached. Different polymer classes showed great

differences. Especially polymers based on the polyamide PA8 (such as polymer blends, doped polyamides and also the pure polyamide PA8) show extraordinarily pronounced photoconductivity.

Finally, by two-beam-coupling measurements photorefractivity was found in polyamide PA14 and PA14 doped with 20 % DEH. Pure PA14 shows photorefractivity at room temperature after poling in electric field at elevated temperatures. Doping PA14 by 20 % DEH yields photorefractivity at higher temperatures with maximal gain at 100°C. Phenomena observed on time scale of 100 to 300 ms could be interpreted as orientational effects.