

УДК 541(64+14):542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ФОРПОЛИМЕРОВ С НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ АЗОБЕНЗОЛЬНЫМИ ХРОМОФОРАМИ¹

© 2005 г. С. В. Шулындина*, Т. А. Вахонина*, Н. В. Иванова*, Э. Ф. Губанов*,
А. Н. Устюгов*, О. Д. Фоминых*, Г. А. Эстриной**, Б. А. Розенберг**, М. Б. Зуев*

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра
Российской академии наук

420088 Казань, ул. Ак. Арбузова, 8

**Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 20.07.2004 г.

Принята в печать 18.03.2005 г.

Разработан препаративный метод синтеза длинноцепочных эпоксиаминных олигомеров с нелинейно-оптическими 4-амино-4'-нитроазобензольными группами в основной цепи макромолекулы. Полученные форполимеры обладают высокой теплостойкостью, хорошими пленкообразующими свойствами и содержат в своем составе реакционноспособные гидроксильные группы, взаимодействующие с ароматическими диизоцианатами с количественным выходом гель-фракции. Физико-химические характеристики синтезированных олигомеров и полимеров позволяют рекомендовать их в качестве модельных систем для оптимизации режимов электретрирования сетчатых [2 + 0]-полимеров и получения электрооптических полимерных пленок с высокой долговременной стабильностью электрооптического отклика.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к химии электрооптических полимеров – перспективных органических материалов для широкополосных волноводных модуляторов света, основанных на линейном электрооптическом эффекте Поккельса [1].

Электрооптическое действие полимерной среды на световую волну осуществляется на субмолекулярном уровне; его источниками являются дипольные нелинейно-оптические хромофоры – сопряженные группы атомов с большим дипольным моментом и большой электронной гиперполяризуемостью. Дипольный нелинейно-оптический хромофор имеет структуру вида D-π-A, состоящую из π-электронодонорной и π-электроноакцепторной концевых групп, соединенных между собой цепочкой сопряженных π-связей [2].

Для получения электрооптически активной среды необходимо “собрать” полярные хромофорные группы в трехмерную решетку и создать преимущественную ориентацию их дипольных моментов вдоль выделенного направления. С этой целью дипольные нелинейно-оптические хромофоры вводят в цепи подходящей полимерной матрицы и ориентируют в ней внешним электрическим полем в температурном интервале, отвечающем области стеклования полимера. Возникающее при наложении поля неравновесное электретное состояние среды обычно стабилизируют дополнительным сшиванием матрицы и затем “замораживают” в стеклообразном состоянии полимерной системы [2].

Электретрирование, т.е. приготовление и стабилизация электретного состояния, является ключевой стадией синтеза электрооптических полимерных пленок, поскольку в изотропной среде вклады отдельных хромофоров в макроскопическую квадратичную восприимчивость будут взаимно уничтожать друг друга в любом сколь угодно малом элементе объема. Ориентационная подвижность хромофоров в полимерной матрице существенно зависит от способа соеди-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32897).

E-mail: Mikhail@iopc.knc.ru (Зуев Михаил Борисович).

нения сопряженных D- π -A-групп с несущими их цепями. С этой точки зрения электрооптические полимеры подразделяют на несколько топологических классов [3, 4], которые представлены ниже символическими дескрипторами вида $[m + n]$. Числа $m \geq n$ в скобках могут принимать значения 0, 1 или 2; они указывают число связей или спайсеров, соединяющих каждый из концов хромофорной группы с основной цепью макромолекулы или межузловой цепью сетчатой полимерной матрицы.

Развитие химии электрооптических полимеров стимулируется потребностями оптоэлектронной схемотехники в нелинейно-оптических материалах, пригодных для создания элементной базы сверхскоростных систем оптической связи с пропускными способностями до 100 Гбит/с [1]. Пленочные оптоэлектронные технологии предъявляют ряд жестких требований к оптической прозрачности, электрооптической активности и релаксационной устойчивости дипольных нелинейно-оптических электретров, которые необходимо учитывать при проектировании и синтезе электрооптических полимерных структур [1]. Наиболее актуальной проблемой является разработка синтетических стратегий, обеспечивающих оптимальный компромисс между электрооптической активностью и релаксационной устойчивостью полимерной среды [2].

Поисковые исследования в этой области ведутся в двух основных направлениях. Одно из них ориентировано на ароматические $[1 + 0]$ -полиимида, в которых хромофорные группы подвешены к основной цепи макромолекулы на гибких алифатических спайсерах [5]. Релаксационное поведение $[1 + 0]$ -полиимида (как, впрочем, и других линейных $[1 + 0]$ -систем [4]) указывает на то, что преимущественная ориентация диполей в электрическом поле возникает здесь главным образом за счет локальной деформации спайсеров, приводящей к появлению механических напряжений в них. Эта специфическая особенность $[1 + 0]$ -структур имеет свои плюсы и минусы. С одной стороны, она позволяет проводить электретирование пленки при низких температурах и получать относительно высокие значения электрооптических коэффициентов; с другой стороны, она создает серьезные трудности с обеспечением релаксационной устойчивости $[1 + 0]$ -электретров, поскольку локальные конформационные переходы в подвешенных цепях “размеживаются” при температурах, намного меньших температуры стеклования полимера [4, 5].

Второе направление ориентировано на сетчатые $[2 + 0]$ -системы, в которых один из концов D- π -A-группы (обычно донорный) внедряется в межузловую цепь сетки [3]. Ориентационная подвижность хромофоров в $[2 + 0]$ -системах определяется гибкостью сегмента цепи, несущего D- π -A-группу. Поэтому структурный дизайн электрооптических $[2 + 0]$ -электретров сталкивается с дилеммой: для создания преимущественной ориентации диполей необходимы гибкие хромофородержащие сегменты, а для сохранения созданной ориентации – жесткие. Оба условия могут быть выполнены одновременно при использовании “олигомерного” подхода к синтезу сетчатых $[2 + 0]$ -полимеров [3].

В основе подхода лежит двустадийная схема синтеза электрооптической сетки. Вначале получают реакционноспособные $[2 + 0]$ -олигомеры с гибкими цепями, обеспечивающими высокую подвижность D- π -A-групп под действием электрических возмущений. Дипольная ориентация хромофоров, созданная на стадии электретирования, закрепляется сшивкой олигомерных цепей в приложенном электрическом поле, которая ограничивает длину хромофородержащих сегментов и увеличивает температуру стеклования сетчатого $[2 + 0]$ -полимера. Электретирование сетчатых полимерных пленок протекает в условиях конкуренции между релаксационными и химическими процессами, которые в идеальном случае должны быть максимально разделены во времени. Этую общую схему используют также для получения сетчатых $[2 + 1]$ -систем, в которых второй (свободный в $[2 + 0]$ -структурах) конец хромофорной группы соединяется с соседней межузловой цепью сетки на стадии дотверждения матрицы [2].

Перспективы “олигомерного” подхода исследовали на примере полиуретановых сеток с различными хромофорными группами [6–8]. К сожалению, авторы [6–8] ограничились олигомерами с малой ММ, которые не позволяют реализовать физическую идею подхода в полной мере. В работах [7, 8] показано, что при использовании низкомолекулярных олигомеров необходимо проводить длительную форконденсацию образцов; в противном случае включение сильного электрического поля приводит к многочисленным точечным пробоям олигомерной пленки, которые понижают ее оптическое качество ниже допустимых пределов.

Очевидно, что форконденсация является нежелательной стадией, ограничивающей ориентационную подвижность хромофорных групп и уменьшающей эффективность электретирования полимерной системы. В связи с этим особую актуальность приобретает синтез реакционноспособных [2 + 0]-форполимеров с большой ММ, обладающих хорошими пленкообразующими свойствами, высокой электрической прочностью и низкой усадкой при отверждении.

В настоящем сообщении обсуждены прерывистые методы синтеза эпоксиаминных [2 + 0]-олигомеров и форполимеров, содержащих в качестве стандартного нелинейно-оптического хромофора 4-амино-4'-нитроазобензольную группу. Основная цель исследования – изучение факторов, ограничивающих рост олигомерных цепей в реакции полиприсоединения хромофородержащих ароматических аминов с диглицидиловыми сомономерами, и разработка подходов к синтезу длинноцепочных [2 + 0]-форполимеров с азобензольными хромофорными группами. Значительное внимание удалено также исследованию реакции отверждения азобензольных олигомеров и форполимеров ароматическими диизоцианатами, которую можно использовать для получения сетчатой полимерной матрицы в процессе электретирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители, применяемые в работе, очищали по стандартным методикам [9]. Диглицидиловый эфир бисфенола А (**ДГЭБА**) получали двукратной высоковакуумной перегонкой эпоксидной смолы ЭД-24 в виде бесцветной прозрачной затвердевающей массы. Чистоту продукта контролировали методом адсорбционной хроматографии. По данным этого метода, содержание основного вещества составляет 96%. 4,4'-Дифенилметандиизоцианат перекристаллизовывали из *n*-гексана, $T_{пл} = 40^{\circ}\text{C}$.

Синтез 4-амино-4'-нитроазобензола (ДО-3)

Раствор 4.47 г (43 ммоля) бисульфита натрия, 3.8 мг 32%-ного формалина (1.29 г, 43 ммоля формальдегида) и 4 г (43 ммоля) анилина в 19 мл воды нагревали при 60–65 $^{\circ}\text{C}$ до образования прозрачного раствора в течение 40 мин. Раствор охлаждали до комнатной температуры; через сутки выпавшие белые блестящие кристаллы отфильтро-

вали, промывали эфиром и сушили. Выход натриевой соли N-метиленсульфокислоты анилина 5 г (56%).

Горячий раствор 2.9 г (21.0 ммоля) 4-нитроанилина в 5.36 мл концентрированной HCl и 7 мл воды выливали в стакан на 32 г измельченного льда, перемешивали и в один прием добавляли раствор 1.5 г (21.7 ммоля) NaNO₂ в 4 мл воды. Содержимое стакана перемешивали при 0–2 $^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин, фильтровали и держали в охлажденной бане.

В стакан с раствором 4.5 г (21.5 ммоля) натриевой соли N-метиленсульфокислоты анилина, 2 г ацетата натрия в 30 мл воды при 5 $^{\circ}\text{C}$ по частям добавляли охлажденный раствор диазосоставляющей. Сразу образуется продукт коричневого цвета. Реакцию проводили в течение 1 ч, поддерживая pH 4.5–5.0 добавлением ацетата натрия. После прибавления диазосоставляющей температуру повышали до комнатной и перемешивали 1 ч. Затем реакционную смесь отфильтровывали и полученный осадок гидролизовали кипячением в 140 мл 5%-ного раствора NaOH; смесь нейтрализовали раствором HCl до pH 6.5–7.0. На следующий день раствор отфильтровали, продукт промывали водой, сушили в вакууме и очищали перекристаллизацией из толуола. Очищенный продукт – красно-коричневые кристаллы, выход 3.9 г (77%); $T_{пл} = 216$ –217 $^{\circ}\text{C}$. Литературные данные [10]: $T_{пл} = 215^{\circ}\text{C}$. Степень чистоты хромофора 98% (по данным адсорбционной хроматографии).

ИК-спектр, см⁻¹: 3490, 3400 и 1635 (NH₂), 1600 и 1590 (плечо) (Ph), 1513 (Ph, NO₂ – антисимметричные валентные колебания), 1386 (–N=N–), 1339 (NO₂ – симметричные).

ЯМР ¹H (ТГФ-d₈); δ, м.д.: 8.32 (д, $J = 9.32$ Гц, 2HPh – *ортто* по отношению к NO₂); 7.93 (д, $J = 8.96$ Гц, 2HPh – *мета* по отношению к NO₂); 7.77 (д, $J = 8.96$ Гц, 2HPh – *мета* к NH₂); 6.67 (д, $J = 8.96$ Гц, 2HPh – *ортто* к NH₂); 5.69 (C, 2H, NH₂).

УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм, ε = 27000 л/моль см (ТГФ).

Найдено, %: C 59.68; H 3.90; N 22.47.
Для C₁₂H₁₀N₄O₂
вычислено, %: C 59.50; H 4.13; N 23.14.

*Синтез**4-нитробензолдиазонийтетрафторбората*

4-Нитроанилин 5.95 г (43.1 ммоля) растворяли в 8 мл HCl и 20 мл воды, раствор выливали на 30 г льда при перемешивании и 0–5°C и в один прием добавляли 3 г (43.5 ммоля) NaNO₂. Смесь перемешивали 30 мин, фильтровали и в фильтрат прибавляли 5.16 г (47.0 ммолей) NaBF₄ в 15 мл воды, при этом сразу образуется белый осадок. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Получен иско-мый продукт в виде желтоватого порошка, выход 6.25 г (62%). ИК-спектр, см⁻¹: 2307 (–N≡N– острый интенсивный пик); 1543, 1358 (NO₂).

Синтез олигоанилиноэфирполиола (OA)

В силанизированную стеклянную ампулу загружали 7.2 г (21.2 ммоля) ДГЭБА и 1.97 г (21.2 ммоля) свежеперегнанного анилина, ампулу продували аргоном и запаивали. Реакцию проводили в течение 48 ч при 110°C. После вскрытия ампулы олигомер растворяли в ТГФ и высаждали в метанол. Эту операцию повторяли дважды. Осадок высушивали в вакууме до постоянной массы при 60–70°C. Получено 8.6 г олигомера в виде порошка белого цвета (95%).

ИК-спектр, см⁻¹ (пленка на NaCl): 3357 (–OH, широкая полоса), 2965, 2929, 2871 (CH₂); 1600, 1508 (Ph); 1248, 1037 (СОС).

Найдено, %: C 75.19; H 7.54; N 3.16.

Для C₂₇H₃₁NO₄

вычислено, %: C 74.83; H 7.20; N 3.23.

(Ph); 1510 (Ph, NO₂); 1390 (N=N); 1339 (NO₂); 1247, 1045 (СОС).

Найдено, %: C 68.54; H 6.67; N 8.80.

Для C₃₃H₃₄N₄O₆

вычислено, %: C 68.04; H 5.84; N 9.62.

Получение олигоазоанилиноэфирполиола методом функционализации (ОАХФ). В реакционной колбе растворяли 3.95 г (9.1 ммоля) олигомера OA в 60 мл абсолютного ДМФА, затем при перемешивании вносили в колбу 2.7 г (11.4 ммоля) 4-нитробензолдиазонийтетрафторбората и 1.5 г безводного ацетата натрия, раствор сразу окрашивался в темно-красный цвет. Реакцию проводили в течение 8 ч при комнатной температуре. Затем олигомер высаждали в воду, осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Олигомер очищали двукратным переосаждением из ТГФ в метанол и последующей экстракцией горячим изопропанолом в аппарате Сокслета до исчезновения окраски растворителя. Получен олигомер в виде порошка фиолетового цвета, выход 5.2 г (85%).

ИК-спектр, см⁻¹ (NaCl): 3363 (–OH, широкая полоса), 2967, 2930, 2872 (CH₂); 1601 (Ph); 1513 (Ph, NO₂); 1386 (N=N), 1339 (NO₂); 1246, 1045 (СОС).

Найдено, %: C 67.15; H 5.47; N 9.23.

Для C₃₃H₃₄N₄O₆

вычислено, %: C 68.40; H 5.84; N 9.62.

M_n = 14 240, M_w = 23 900, M_w/M_n = 1.68 по данным ГПХ.

Синтез азоолигомеров

Получение олигоазоанилиноэфирполиола методом полиприсоединения (ОАХП). Хромофор ДО-3 (2 г (8.3 ммоля)) и эквимольное количество ДГЭБА (3.1 г (8.3 ммоля)) помещали в колбу, содержащую 10 мл ДМСО. Реакционную смесь нагревали 24 ч при 90°C, затем охлаждали и раствор выливали в избыток холодного метанола. Образовавшийся темно-фиолетовый осадок отфильтровывали и очищали экстракцией изопропанолом в аппарате Сокслета для удаления низкомолекулярных фракций, что контролировали по отсутствию окраски спирта. Выход 2 г (40%).

ИК-спектр, см⁻¹ (пленка на NaCl): 3357 (OH, широкая полоса), 2965, 2930, 2872 (CH₂); 1602

*Отверждение азоолигомеров
4,4'-дифенилметандиизоцианатом*

Отверждение проводили в пленках при 20°C (6 ч) с последующим прогреванием пленки в течение 2 ч при 120°C. Пленки отливали из растворов эквимольных количеств соответствующего олигомера (ОАХП или ОАХФ) и диизоцианата в ТГФ. Растворы сливали, добавляли катализатор –диэтилдикаприлат олова (1 капля 10%-ного раствора в ТГФ), после чего раствор быстро фильтровали через мелкопористый стеклянный фильтр и выливали (в зависимости от дальнейшего использования пленки) на силанизированное силикатное стекло, кварцевый диск (УФ) или пластинку NaCl (ИК). Растворитель быстро удаляли в вакууме. Отверждение пленок проводили в вакууме при

остаточном давлении 13.3 Па. Скорость и глубину превращения контролировали методом ИК-спектроскопии в области 2500–1500 cm^{-1} . В результате отверждения получили сетчатые полимеры ПАХП и ПАХФ в виде тонких прозрачных пленок красного цвета. Экстрагирование пленок ТГФ в течение 24 ч не вызывает уменьшения их массы и появления окраски растворителя, что позволяет говорить о количественном выходе гель-фракции.

Анализ мономеров ДГЭБА и ДО-3 методом адсорбционной хроматографии проводили с помощью жидкостного хромотографа типа “Laboratorni pristroje Praha” с УФ-детектором ($\lambda = 254 \text{ нм}$). Применили набор из трех колонок (сorbент Separon TM SGX C18, 7 мкм, 150 × 3.3 мм), обеспечивающий разделение продуктов в реакционной смеси. В качестве элюента использовали метанол квалификации особой чистоты, скорость элюирования 0.2 мл/мин, температура колонок 20°C.

Анализ олигомера ОАХФ методом ГПХ проводили на приборе фирмы “Waters” с рефрактометрическим и спектрофотометрическим детекторами. Применили набор из двух колонок Separon C18 и Nucleosil 300 C18 (250 × 4 мм), обеспечивающий линейную калибровку по ПС-стандартам в интервале $M = 200\text{--}10^5$. В качестве элюента использовали абсолютный ТГФ, скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 25°C. Количественные расчеты хроматограмм проводили с помощью программы Millenium 32.

Характеристическую вязкость находили с использованием вискозиметра Уббелоде в растворе ТГФ при 20°C.

Термогравиметрические измерения выполняли на приборе “Derivatograph Q-1500D” при скорости нагревания воздухе 10 град/мин.

Температуру стеклования олигомеров и полимеров определяли методами ТМА и ДСК. Термо-механические кривые записывали в импульсном

режиме [11]: 10-секундное наложение груза через каждые 2 мин, 0.09 МПа (блочные образцы), 0.5 МПа (пленки на растяжение), скорость нагревания 2 град/мин.

Микрокалориметрические исследования осуществляли на дифференциально-сканирующем калориметре “Metler Toledo DSC-822” со скоростью сканирования 10 град/мин. Взвешивание на весах образцов проводили на высокоточных весях “Metler Toledo AX-105” с точностью 0.00001 г.

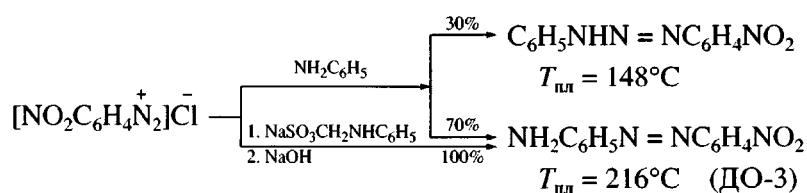
ИК-спектры снимали на спектрометре “Vector 22” фирмы “Bruker”, спектры ЯМР ^1H – на приборе WM-250 фирмы “Bruker” (250 МГц), УФ- и видимые спектры – на спектрометре “Specord UV-VIS”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение мономеров и олигомеров

Эпоксиаминные [2 + 0]-олигомеры синтезировали двумя методами. Первый способ основан на традиционной схеме: вначале получали реакционноспособный нелинейно-оптический хромофор, в качестве которого использовали 4-амино-4'-нитроазобензол (краситель дисперсный оранжевый, ДО-3), а затем проводили реакцию полиприсоединения полученного ароматического амина с диглицидиловым эфиром бисфенола А (ДГЭБА).

В связи с тем, что применение стандартных методик [12] азосочетания анилина с 4-нитробензодиазонийхлоридом приводит к образованию наряду с ДО-3 побочного продукта – 3-фенил-1-(4-нитрофенил)триазена, т.е. сочетание проходит не только по атому водорода в ароматическом кольце, но и по атому азота аминогруппы, была применена защита аминогруппы анилина сульфометиленовой группой, которая после проведения реакции сочетания легко удаляется щелочным гидролизом. Это дало возможность синтезировать целевой продукт в чистом виде с хорошим выходом (77%):



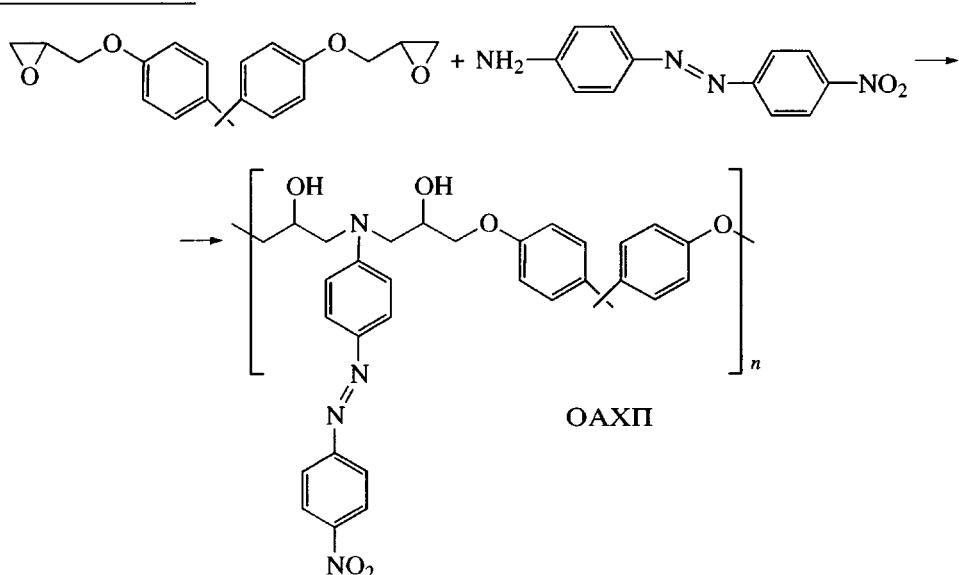
Структура полученного соединения подтверждена данными элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР ^1H .

В ИК-спектре хромофора ДО-3 наблюдаются две полосы поглощения, обусловленные колебаниями первичной аминогруппы: антисимметрич-

ные и симметричные колебания группы NH_2 – 3490 и 3400 cm^{-1} соответственно. Полоса 1635 cm^{-1} относится к деформационным (ножничным) колебаниям связи N–H. Максимумы поглощения 1600 и 1590 cm^{-1} (плечо) характерны для *пара*-замещенных фениленовых фрагментов. Полоса 1339 cm^{-1} соответствует симметричным колебаниям нитрогруппы. В спектре присутствует также малоинтенсивная полоса поглощения в области 1386 cm^{-1} , приписываемая [13] азофрагменту $-\text{N}=\text{N}-$.

В спектре ЯМР ^1H наблюдаются четыре дублета от ароматических протонов азобензольного фрагмента и синглет, обусловленный протонами первичной аминогруппы. Представленные спектральные данные наряду с результатами элементного анализа позволяют идентифицировать полученное соединение как 4-амино-4'-нитроазобензол.

Полиприсоединение хромофора ДО-3 с диглицидиловым сомономером проводили по методике [14], в которой изучено взаимодействие ДГЭБА с 4-амино-4'-нитростильбеном в растворе ДМСО. В нашем случае реакция протекает по схеме



Образующийся олигомер ОАХП выделен в виде твердого порошка с металлическим фиолетовым блеском. Он хорошо растворим в полярных органических растворителях, таких как ТГФ, ДМФА, ДМСО, что указывает на его линейную структуру и отсутствие сколько-нибудь заметного взаимодействия между образующимися гидроксильными группами и непрореагировавшими оксирановыми фрагментами.

Образование олигомера ОАХП подтверждается анализом спектров ЯМР ^1H и ИК выделенного продукта, в которых отсутствуют резонансные пики и полосы поглощения, относящиеся к первичной аминогруппе (3490 и 3400 cm^{-1}) ДО-3 и эпоксидным группам (3057 и 915 cm^{-1}) ДГЭБА, и появляются новые протонные пики и полосы поглощения, отвечающие полигидроксиаминоэфирным структурам. В частности, в ИК-спектре наблюдается интенсивная широкая полоса погло-

щения в области 3150–3600 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям гидроксильной группы. Вид спектра ЯМР ^1H и кривая интегральной интенсивности протонных сигналов также согласуются с предложенной структурой выделенного продукта.

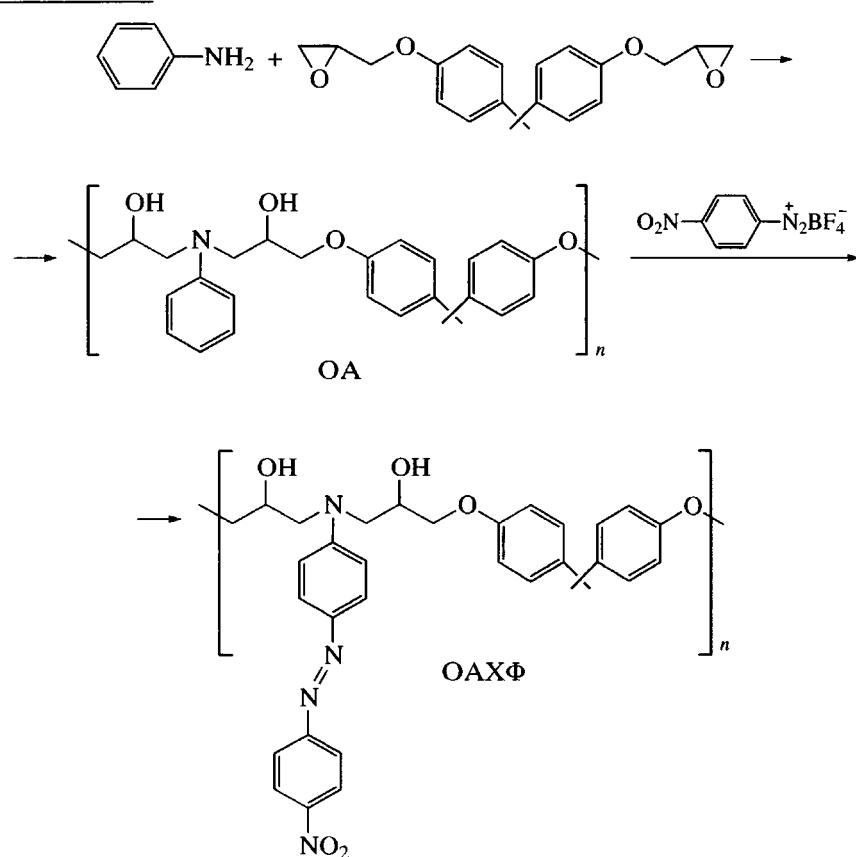
Низкая характеристическая вязкость ($[\eta] = 4 \text{ см}^3/\text{г}$) и небольшая температура стеклования ($T_c = 90^\circ\text{C}$) олигомера ОАХП указывают на малую степень олигомеризации сомономеров в реакции полиприсоединения. Олигомеры низкой ММ были получены также в реакциях ДГЭБА с 4-нитроанилином [15, 16] и (судя по величине T_c) с 4-амино-4'-нитростильбеном [14]. Отмеченная закономерность имеет общий характер и указывает, по-видимому, на то, что введение электроноакцепторного фрагмента в *пара*-положение ароматического амина приводит к резкому снижению активности аминогруппы в реакциях с эпоксидами, которая, как известно [17], повышает

шается с увеличением основности амина. Судя по нашим данным, этот эффект выражен наиболее сильно в азобензолъных хромофорах и, в частности, в ДО-3. Так, в отличие от реакции ДГЭБА с 4-амино-4'-нитростильбеном [14], где выход олигомера составлял 90%, в нашем случае выход олигомера ОАХП не превышал 40% несмотря на большее время проведения поликонденсации.

Опираясь на приведенные выше качественные соображения, мы изучили второй метод получения эпоксиаминных [2 + 0]-олигомеров, заключающийся в проведении реакции полимераналогичного превращения (функционализации) анилина, введенного в основную цепь макромолекулы. В настоящее время имеется ряд сообщений [18–20] о возможности получения азобензольных [2 + 0]-олигомеров путем азосочетания анилинсодержащих прекурсоров с диазониевыми солями 4-трициановинил- [18, 19] и 4-нитроанилина [20] в растворе уксусной кислоты [19], ДМФА, содержащем небольшие количества воды, серной и уксусной кислот [18] и N-метилпирролидоне [20]. Следует подчеркнуть, что присутствие в реакционной среде протонодонорных реагентов чрезвычайно нежелательно при синтезе электрооптических систем с аминосодержащими хромофорами,

поскольку перевод амина в солевую форму ведет к потере нелинейно-оптической активности соответствующей D- π -A-группой. Поэтому мы стремились разработать синтетическую методику, позволяющую проводить полимераналогичную функционализацию анилиновых звеньев в нейтральных органических средах.

Синтез осуществляли в две стадии. На первой стадии по реакции полиприсоединения синтезировали олигомер анилина с ДГЭБА в блоке при 110°C. В результате получили линейный растворимый олигомер ОА в виде порошка белого цвета, который использовали в качестве азосоставляющей на следующей стадии. Высокий выход продукта (95%) обусловлен, по-видимому, более высокой основностью анилина по сравнению с ДО-3 (см. также работу [18]). На второй стадии проводили реакцию азосочетания ОА со стабильной хорошо растворимой в органических растворителях солью диазония – 4-нитробензолдиазонийтетрафторборатом в растворе ДМФА при комнатной температуре. С выходом 85% получен порошкообразный продукт фиолетового цвета. Схема синтеза функционализированного олигомера ОАХФ приведена ниже.



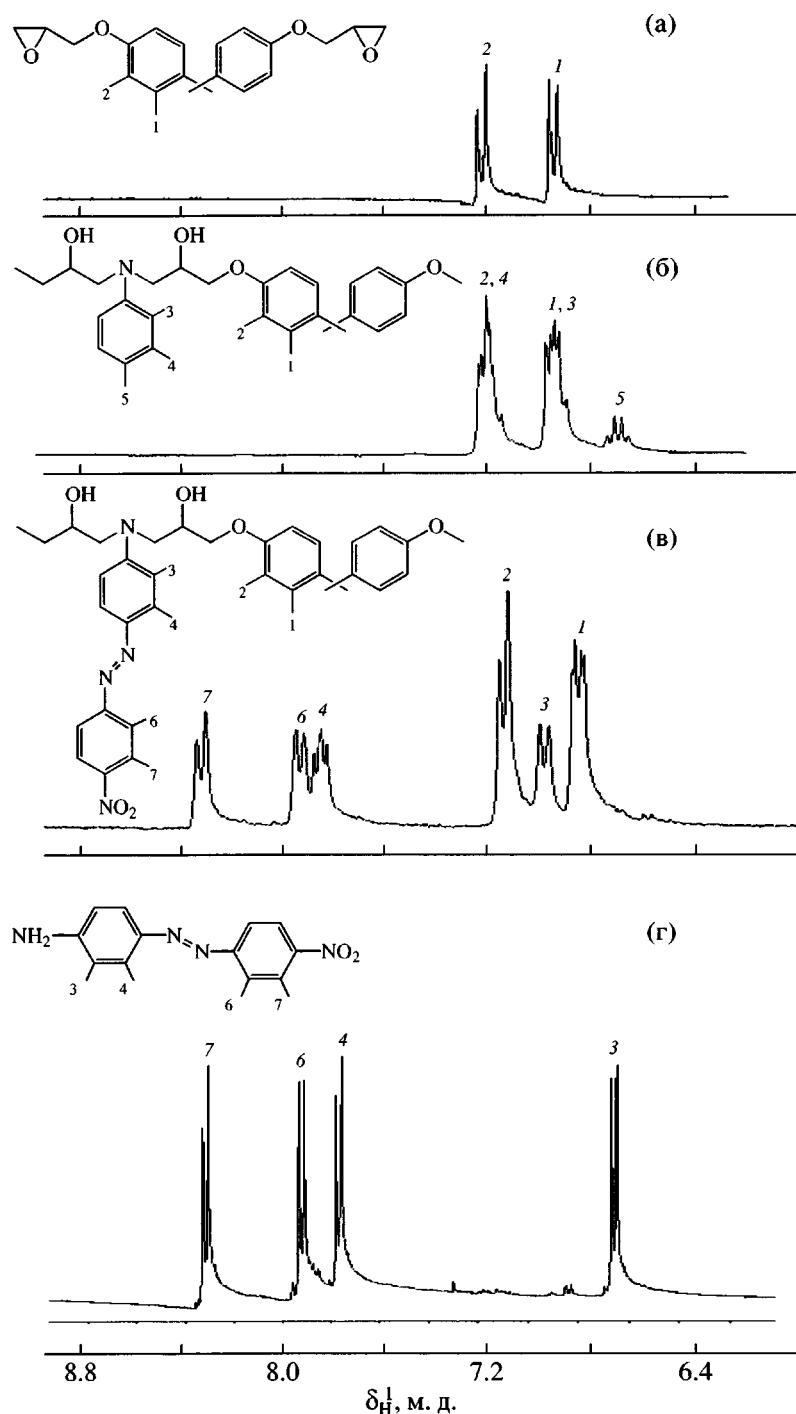


Рис. 1. Ароматическая часть ЯМР ¹Н-спектров ДГЭБА (а), ОА (б), ОАХФ (в) и ДО-3 (г), снятых в ТГФ-д₈.

В отличие от работ [18, 19], где азосочетание проводили в присутствии кислот и где требовалась дополнительная очистка олигомерного азокромофора от ионных примесей [19], в данном случае в этой процедуре нет необходимости.

Ход процесса контролировали методом ЯМР ¹Н в дейтерированном ТГФ (рис. 1). В протонном

спектре ДГЭБА в ароматической части присутствуют два дублета в области 7.09 м.д. ($J = 8.78$ Гц, 4H) и 6.78 м.д. ($J = 8.78$ Гц, 4H), соответствующие *мета*- и *ортого*-протонам диэпоксида. После реакции с анилином на дублеты накладываются сигналы *мета*- и *ортого*-протонов анилина – 7.11 и 6.83 м.д., и появляется дополнительный мульти-

плет 6.57 м.д. от *пара*-протона анилина (рис. 1б) с соотношением интегральных интенсивностей 6:6:1, что полностью подтверждает структуру олигомера. После проведения реакции азосочетания (рис. 1в) сигнал 6.57 м.д. исчезает вследствие электрофильного замещения *пара*-положения анилиновой группы. Кроме того, хим. сдвиги *мета*- и *ортого*-протонов анилина сдвигаются в область низкого поля – 7.84 м.д. ($d, J = 8.55$ Гц, 2H) и 6.98 м.д. ($d, J = 8.55$ Гц, 2H) соответственно в результате введения электроноакцепторной нитро-азобензольной группы и увеличения цепи сопряжения. Сохраняются дублеты ДГЭБА: 7.12 м.д. ($J = 8.18$ Гц, 4H) и 6.84 м.д. ($J = 8.55$ Гц, 4H). Появляются два дополнительных дублета 8.31 м.д. ($J = 8.55$ Гц, 2H) и 7.93 м.д. ($J = 7.43$ Гц, 2H), относящиеся к ароматическим протонам в *ортого*- и *мета*-положениях относительно нитрогруппы.

Ароматическая часть спектра, соответствующая хромофору, в основном совпадает с хим. сдвигами ДО-3 (рис. 1г) за исключением *ортого*-протонов по отношению к аминогруппе, сигнал которых сдвинут в сторону слабого поля. Кривая интегральной интенсивности всех протонов соответствует представленной структуре олигомера. Спектры ИК, ЯМР ^1H и элементный анализ олигомеров, полученных методами полиприсоединения (ОАХП) и функционализации (ОАХФ), полностью совпадают.

Физико-химические характеристики олигомеров

Основные физико-химические характеристики азобензольных [2 + 0]-олигомеров ОАХП и ОАХФ приведены в таблице. Мольные доли хро-

мофора в олигомерах определяли по содержанию азота (элементный анализ) и по спектрам ЯМР ^1H ; в последнем случае измеряли соотношение площадей пиков ароматических протонов азобензольного фрагмента и соответствующих протонов ДГЭБА. Наблюдается удовлетворительное совпадение между данными обоих подходов. Полученные результаты указывают на эквимольный состав олигомеров ОАХП и ОАХФ, соответствующий приведенным структурным формулам. Степень функционализации анилина в олигомере ОАХФ по этим данным равна 96%.

Из таблицы видно, что характеристические вязкости олигомеров ОАХФ и ОАХП различаются почти на порядок и указывают на значительно более высокую степень олигомеризации ОАХФ по сравнению с ОАХП. Приведенные данные полностью согласуются с результатами эксплюзионной хроматографии олигомеров (таблица). Так, по данным ГПХ среднечисленная молекулярная масса ОАХФ составляет 11400, а ОАХП – 1400, т.е. макромолекулы ОАХФ состоят в среднем из 20 хромофорсодержащих звеньев (см. структурную формулу ОАХФ). Это дает основание рассматривать ОАХФ как реакционноспособный форполимер, вязкоупругое поведение которого подчиняется в основном тем же статистическим закономерностям, что и вязкоупругость линейных аморфных полимеров аналогичной структуры.

Несмотря на то, что функционализацию ОА проводили в мягких условиях, исключающих деструкцию основных цепей макромолекул, вычисленная степень полимеризации ОАХФ заметно меньше, а ММР шире, чем у ОА. Однако судить

Физико-химические характеристики мономеров, олигомеров и полимеров

Образец	Выход, %	Содержание ДО-3 в олигомере (мол. %)		λ_{\max} , нм	[η], см ³ /г	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_c, ^\circ\text{C}$		$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$ (ТГА)
		анализ на N	ПМР			ГПХ			TMA	DSC	
ДО-3	77	–	–	440	–	–	–	–	–	–	270
ОАХП	40	46	45	450	4	1.40	1.98	1.41	90	70; 104	273*
ПАХП	100	–	–	440	–	–	–	–	131	–	–
ОА	95	–	–	–	32	16.30	29.06	1.78	83	–	310
ОАХФ	85	48	48	480	30	11.40	24.20	2.12	140	130	285**
ПАХФ	100	–	–	480	–	–	–	–	148	–	270

* Начало разложения 150°C, максимум – при 293°C (ДСК).

** Начало разложения 225°C, максимум – при 282°C.

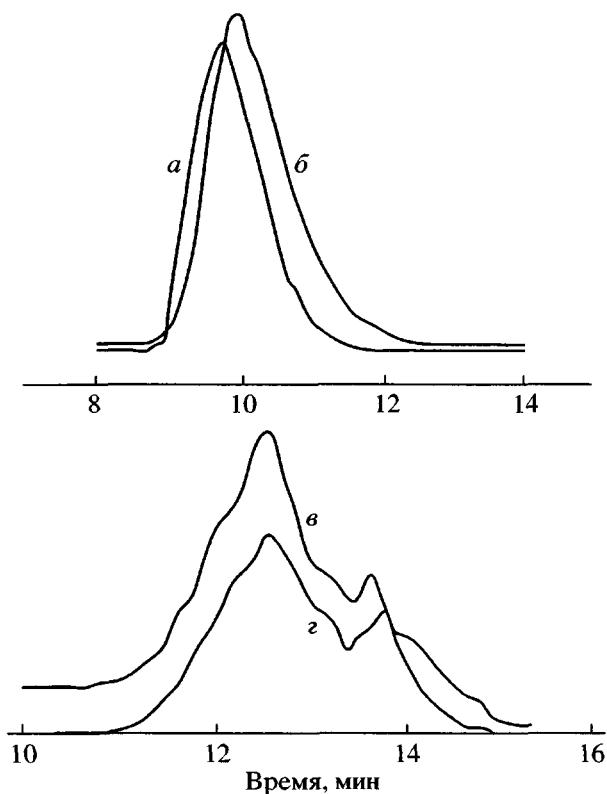


Рис. 2. Кривые ГПХ олигомеров ОА (а), ОАХФ (б) и ОАХП (в, г) с рефрактометрическим (а-в) и спектрофотометрическим (г) детекторами.

об изменении реального ММР по вычисленным значениям ММ в данном случае не совсем корректно, поскольку расчет проведен по ПС-калибровке, применимость которой для ОАХФ не очевидна. Так, в работе [21] показано, что использование ПС-стандартов для полимеров, содержащих аналогичный азобензольный фрагмент, приводит к существенно заниженным значениям ММ, что, по-видимому, наблюдается и в нашем случае.

Кривые ГПХ олигомеров имеют характерные отличия: у олигомеров ОА и ОАХФ – унимодальное ММР, в то время как олигомер ОАХП – бимодальное, что более четко проявляется при спектрофотометрическом детектировании (рис. 2).

Температуру стеклования олигомеров определяли двумя различными методами – ТМА и ДСК. Если для ОАХФ оба метода дают близкие значения T_c (таблица), то для олигомера ОАХП с бимодальным ММР на кривой ДСК наблюдаются два релаксационных перехода при 70 и 104°C (рис. 3, таблица), отвечающих стеклованию низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций этого

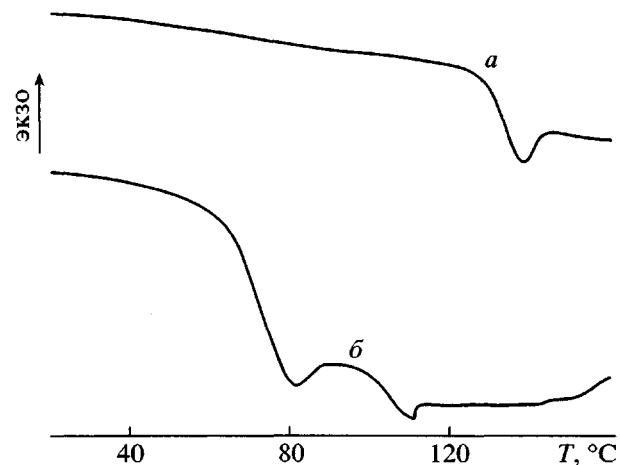


Рис. 3. Кривые ДСК олигомеров ОАХФ (а) и ОАХП (б).

олигомера. Метод ТМА дает в данном случае усредненное значение $T_c = 90^\circ\text{C}$.

Как видно из таблицы, функционализация эпоксиаминного прекурсора практически не влияет на характеристическую вязкость форполимера, но приводит к существенному возрастанию его температуры стеклования, которая достигает 140°C и превышает среднюю T_c низкомолекулярного олигомера ОАХП на 50°C. Это наводит на мысль о существовании в ОАХФ развитой физической сетки с узлами энергетической природы [22]. В роли таких узлов могут выступать межмолекулярные водородные связи между нитро- и азогруппами, с одной стороны, и гидроксильными группами – с другой.

Сделанное предположение подтверждает ТМА форполимеров ОА и ОАХФ в режиме импульсного нагружения, который позволяет разделить деформируемость образца при данной температуре на пластическую и упругую составляющие [11]. Записанные ТМА-кривые приведены на рис. 4. Подъем каждого из пиков на этих кривых пропорционален суммарной деформируемости в соответствующем температурном интервале, спад пика после снятия нагрузки пропорционален ее обратимой упругой части. Температурная зависимость общей и эластической деформируемости ОА и ОАХФ в заданном произвольно масштабе приведена на рис. 5, из которого следует, что эластичность ОАХФ значительно выше эластичности исходного ОА и сохраняется при температурах, превышающих T_c форполимера на 40–

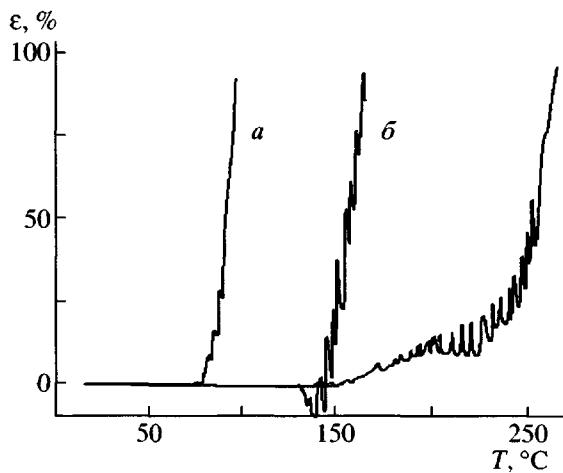


Рис. 4. Термомеханические кривые олигомеров ОА (а), ОАХФ (отпрессованные блоки) (б) и сетчатого полимера ПАХФ (пленка) (в).

45°C. Эти данные могут быть объяснены с помощью сеточной модели упругости линейных полимеров [22], если допустить образование в ОАХФ прочных межмолекулярных связей, которые наряду с зацеплениями макромолекул выполняют функцию узлов физической сетки.

Взаимодействие с диизоцианатами

Несмотря на относительно высокую ММ, форполимер ОАХФ легко растворяется в полярных органических растворителях и обладает хорошими пленкообразующими свойствами. Как и низкомолекулярный ОАХП, он содержит в своем составе реакционноспособные гидроксильные группы, которыми можно воспользоваться для отверждения полимерной матрицы в процессе электретирования пленок электрическим полем.

Исходя из этих соображений, мы изучили взаимодействие полученных олигомеров с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом, ведущее к образованию сетчатых полимерных структур. Отверждение проводили в пленках, отлитых из растворов эквимольных количеств олигомера (ОАХП или ОАХФ) и диизоцианата в ТГФ. Протекание реакции контролировали методом ИК-спектроскопии в области 2500–1500 см⁻¹ (рис. 6).

В присутствии катализатора (диэтилдикарбонат олова) реакция ОАХФ с диизоцианатом начинается уже при комнатной температуре. О скорости и глубине превращения судили по убыванию интенсивности поглощения изоцианатной группы

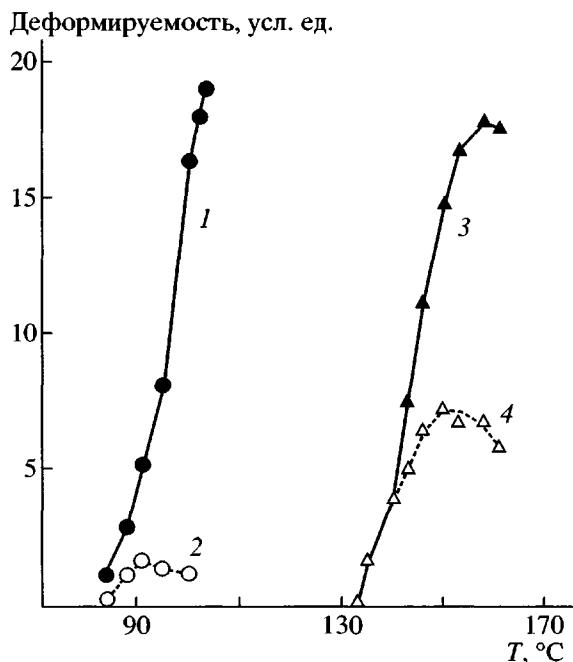


Рис. 5. Температурная зависимость общей (1, 3) и эластической (2, 4) деформируемости олигомеров ОА (1, 2) и ОАХФ (3, 4).

при 2273 см⁻¹ (рис. 6, спектр а). Одновременно с убыванием указанной полосы наблюдается появление полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы 1728 см⁻¹ уретанового фрагмента $-\text{NHC(O)O}-$ и рост ее интенсивности в ходе реакции (рис. 6, спектр б). Колебания связи N–H проявляются в области 3347 см⁻¹, смещенной относительно частоты свободных колебаний NH в полиуретанах (3450 см⁻¹ [23]) в сторону низких частот. Сдвиг полосы обусловлен, по-видимому, образованием водородных связей с участием уретановых звеньев.

При комнатной температуре реакция отверждения ОАХФ не доходит до конца и резко замедляется после 6 ч проведения процесса (рис. 6, спектр б). Полоса 2273 см⁻¹ полностью исчезает после прогревания полимера при 120°C (рис. 6, спектр в). Поглощение карбонильной группы при этом становится наиболее интенсивным, в то время как другие полосы поглощения не изменяются; это указывает на полное отверждение форполимера.

Полученный сетчатый полимер ПАХФ образует тонкую прозрачную пленку красного цвета, экстрагирование которой ТГФ в течение 24 ч не вызывает уменьшения ее массы и появления

окраски растворителя. Приведенные данные согласуются с ИК-спектрами полимера (рис. 6, спектр в) и свидетельствуют о количественном выходе гель-фракции.

Отверждение низкомолекулярного олигомера ОАХП может быть проведено в аналогичных условиях, которые и в данном случае обеспечивают полное исчерпание изоцианатных групп и образование полимерной сетки ПАХП с количественным выходом.

Физико-химические характеристики полимеров

Основные физико-химические характеристики сетчатых [2 + 0]-полимеров (ПАХП и ПАХФ) приведены в таблице. Термические свойства полученных полимерных систем исследовали методом ТГА. Как следует из таблицы, температуры 5%-ной потери массы линейного форполимера ОАХФ и сетчатого полимера ПАХФ на его основе примерно одинаковы, совпадают с температурой разложения ДО-3 и ниже соответствующего значения для эпоксиаминного прекурсора ОА. Это указывает на то, что термостойкость ПАХФ в первую очередь определяется разложением азобензольных фрагментов. Примерно такие же температуры разложения наблюдаются и для других полимеров, содержащих ту же самую хромофорную группу в полимерной цепи [20, 24, 25]. В работах [20, 26] низкотемпературную область распада полиимидов объясняли именно разложением азохромофоров. Распад олигомера, содержащего 4-амино-4'-нитrostильбеновый фрагмент, также начинается при 250°C [14].

По результатам электронной спектроскопии, первый $\pi-\pi^*$ -переход свободного хромофора ДО-3 наблюдается в области 440 нм. Положение указанной полосы почти не меняется при введении ДО-3 в состав цепей низкомолекулярного олигомера ОАХП и сетчатого полимера ПАХП на его основе. Иначе обстоит дело в случае длинноцепочечного форполимера ОАХФ, в котором полимерная матрица заметно влияет на электронную структуру хромофорной группы, что проявляется в батохромном сдвиге $\pi-\pi^*$ -перехода на 40 нм. Аналогичный эффект отмечен в литературе и для некоторых других полимеров, содержащих идентичный хромофорный фрагмент в основной цепи макромолекулы [27–29].

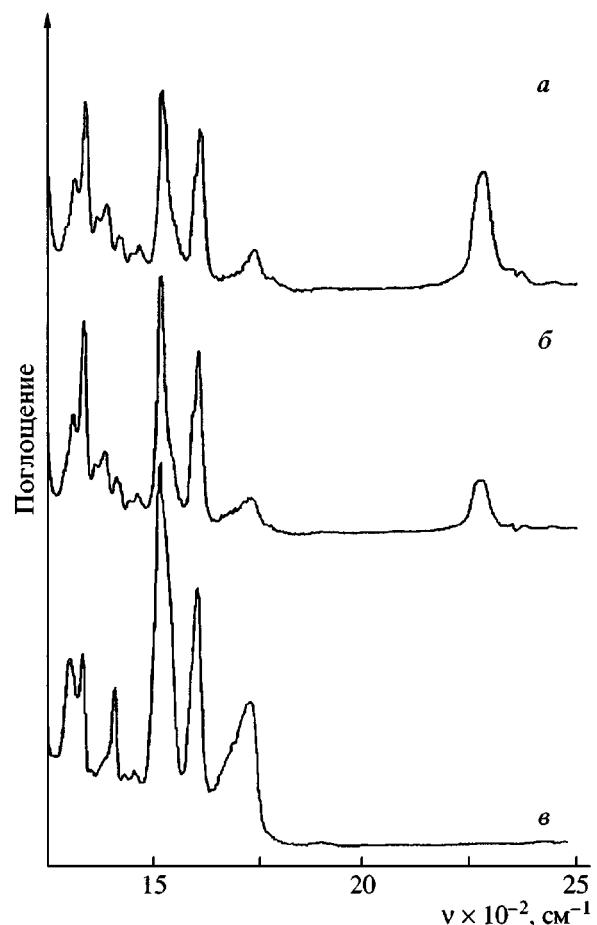


Рис. 6. Изменение ИК-спектра системы ОАХФ-дизоцианат в ходе реакции отверждения: а – 20°C, 0.5 ч; б – 20°C, 6 ч; в – 120°C, 2 ч.

Важно подчеркнуть, что положение полосы поглощения хромофора не меняется при отверждении ОАХФ с образованием ПАХФ. Это свидетельствует о том, что супрамолекулярная архитектура полости, содержащей хромофорную группу, формируется уже на стадии приготовления форполимерной пленки и в основном сохраняется при последующих химических манипуляциях с ней. Батохромный сдвиг $\pi-\pi^*$ -перехода в ОАХФ и ПАХФ указывает на увеличение степени делокализации π -орбиталей сопряженного азобензольного фрагмента под действием реакционного поля [30], создаваемого полимерным обрамлением дипольного хромофора. Согласно двухуровневой π -электронной модели гиперполаризуемости сопряженных молекул [3], этот эффект должен усиливать нелинейно-оптический отклик хромофорной группы в полимерной среде. Вопрос о том, какие структурные факторы

определяют батохромный сдвиг поглощения азобензольных хромофоров в рассматриваемых системах, выходит за рамки настоящего обсуждения, поскольку изучение микроскопических механизмов влияния полимерной матрицы на электронную структуру хромофорсодержащих сегментов находится пока на самом начальном этапе своего развития [2, 31, 32].

Как и следовало ожидать, отверждение низкомолекулярного ОАХП с образованием сетчатого полимера ПАХП сопровождается резким возрастанием температуры стеклования системы, которая, по данным ТМА, повышается с 90 до 130°C (таблица). Температура стеклования ОАХФ и ПАХФ различается не столь сильно; сшивка длинноцепного ОАХФ диизоцианатом увеличивает величину T_c лишь на ~10°C. Следует подчеркнуть, что метод полиприсоединения не позволяет получить сетчатые эпоксиаминные структуры с достаточно высокой теплостойкостью. Из таблицы видно, что температура стеклования ПАХП заметно ниже температуры стеклования ПАХФ ($T_c \sim 150^\circ\text{C}$), полученного с помощью реакции полимераналогичного превращения.

Отметим в заключение, что относительно высокая теплостойкость ПАХФ сочетается с чисто энтропийной упругостью полимера в высокоэластическом состоянии. Поэтому густота сетки ПАХФ может быть приближенно оценена из температурной зависимости равновесной податливости, определяемой ТМА-кривой полимера в области высокоэластического плато (рис. 4). Это дает для частоты узлов сетки величину порядка 5×10^{20} узлов/ см^3 . Такое сочетание термомеханических и деформационных характеристик сетчатых нелинейно-оптических электретов является одним из условий, обеспечивающих достижение оптимального компромисса между электрооптической активностью и релаксационной устойчивостью "замороженного" неравновесного состояния полимерной системы [33, 34].

Таким образом, двустадийный синтетический подход, основанный на формировании эпоксиаминного прекурсора с последующим полимераналогичным сочетанием анилинсодержащих звеньев со стабильными диазониевыми солями, имеет существенные преимущества перед реакцией полиприсоединения как по условиям синтеза и выходу целевого продукта, так и по свойствам

образующихся азобензольных [2 + 0]-олигомеров и сетчатых полимеров на их основе. Наиболее важным, на наш взгляд, практическим результатом исследования является разработка препартивного метода синтеза длинноцепных [2 + 0]-фирполимеров с высокой теплостойкостью и хорошими пленкообразующими свойствами. Это открывает пути для оптимизации режимов электретирования сетчатых [2 + 0]-систем в условиях конкуренции между релаксационными и химическими процессами. Высокая активность синтезированных азобензольных фирмполимеров в реакции с диизоцианатами позволяет использовать их в качестве модельных систем для изучения кинетики электретирования и выявления основных факторов, определяющих электрооптическую активность и релаксационное поведение сетчатых [2 + 0]-электретов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalton L., Harper A., Ren A., Wang F., Todorova G., Chen J., Zhang C., Lee M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. № 1. P. 8.
2. Dalton L.R., Steier W.H., Robinson B.H., Chang Zhang, Ren A., Garner S., Chen A., Londergan T., Irwin L., Carlson B., Fifield L., Phelan G., Kincaid C., Amend J., Jen A. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 6. P. 1905.
3. Dalton L.R., Harper A.W., Ghosn R., Steier W.H., Ziari M., Fetterman H., Shi Y., Mustacich R.V., Jen A.K.-Y., Shea K.J. // Chem. Mater. 1995. V. 7. № 6. P. 1060.
4. Burland D.M., Miller R.D., Waish C.A. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 31.
5. Saadeh H., Yu D., Wang L.M., Yu L.P. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 6. P. 1865.
6. Chen M., Dalton L.R., Yu L.P., Shi Y., Steier W.H. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 10. P. 4032.
7. Mao S.S.H., Ra Y., Guo L., Zhang C., Dalton L.R., Chen A., Garner S., Steier W.H. // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 1. P. 146.
8. Zhang C., Wang C., Dalton L.R., Zhang H., Steier W.H. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 2. P. 235.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
10. Fu C.G.S., Priddy D.B., Lyle G.D., McGrath J.E., Lackritz H.S. // Proc. SPIE. Los Angeles, USA. 1994. V. 2285. № 1. P. 153.

11. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
12. Органикум, Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. Т. II. С. 241.
13. Buffeteau U.T., Labarthe F.L., Pezolet M., Soursseau C. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7312.
14. Chog Bok Goon, Hong-Ku Shim // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 11. P. 2433.
15. Mandal B.K., Jeng R.J., Kumar J., Tripathy S.K. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 11. P. 607.
16. Terooka J., Jungbauer D., Reck B., Goon D.G., Twieg R., Willson C.G. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 4. P. 2568.
17. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. № 1. P. 113.
18. Wang X., Chen J.I., Marturunkakul S., Li L., Kumar J., Tripathy S.K. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 1. P. 45.
19. Schilling M.L., Katz H.E., Cox D.J. // J. Org. Chem. 1998. V. 53. № 23. P. 5538.
20. Hong Ma, Ju-Quan Shen, Ping Chen, Jong-Mei Wang, Ji-Ben Meng // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 8. P. 1125.
21. Костромин С.Г., Стаханов А.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1556.
22. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
23. Kim J.C., Yamada T., Ruslim C., Iwata K., Watanabe T., Miyata S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7177.
24. Chen M., Ju L., Dalton L.R., Shi G., Steier W.H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5421.
25. Jeng R.J., Chen G.M., Kumar J., Tripathy S.K. // Pure Appl. Chem. A. 1992. V. 29. № 12. P. 1115.
26. Ju D., Charavi A., Ju L. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 47. P. 11680.
27. Cherioux F., Anderbert P., Maillette H., Grossard L.A., Hernandez F.E., Lacourt A. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 12. P. 2921.
28. Веденяпина Н.С., Кузнецова В.П., Иванов В.В., Зеленецкий А.Н., Ракова Г.В., Плохоцкая Л.А., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г., Ениколопян Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 9. С. 1956.
29. Шадпур Е. Маллакпур, Хусейн Наср-Исфахани // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1907.
30. Tomasi J., Persico M. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 6. P. 2027.
31. Shelton D.P., Rice J.E. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 3.
32. Balakina M.Yu., Ilyazov M.F., Zuev M.B. // Polish J. Chem. 2002. V. 76. № 9. P. 1199.
33. Cheng Zhang, Chuanguang Wong, Gang J., Dalton L.R., Sun G., Hun Zhang, Steier W.H. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 2. P. 235.
34. Artal C., Ros M.B., Serrano J.L., Pereda N., Exebaria N., Folcia C.L., Ortega I. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 12. P. 4244.

Synthesis and Properties of Epoxyamine Oligomers and Prepolymers with Nonlinear-Optical Azobenzene Chromophores

S. V. Shulyndin*, T. A. Vakhonina*, N. V. Ivanova*, E. F. Gubanov*, A. N. Ustyugov*, O. D. Fominykh*, G. A. Estrina**, B. A. Rozenberg**, and M. B. Zuev*

* Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Research Center, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Arbuzova 8, Kazan, 420088 Tatarstan, Russia

**Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—A preparative procedure for the synthesis of long-chain epoxyamine oligomers with nonlinear-optical 4-amino-4'-nitroazobenzene groups in the macromolecule main chain was developed. The prepolymers obtained had a high heat resistance and good film-forming properties and contained reactive hydroxyl groups capable of reacting with aromatic diisocyanates with a quantitative yield of the gel fraction. The physicochemical characteristics of the synthesized oligomers and polymers allow these to be recommended as model systems for optimizing the poling regimes of [2+0] network polymers and manufacturing electrooptical polymer films with a high and long-term stability of electrooptical response.