

官能化度对环氧树脂类偶氮聚合物光致取向的影响^{*}

王艳伟 和亚宁 王晓工^{**}

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 利用光诱导双折射和偏振红外光谱法研究了偶氮官能化度对环氧树脂类偶氮聚合物 BP-AZ-CA 的光致取向行为的影响,重点研究了偶氮官能化度对偶氮生色团和聚合物主链的光致取向速度及饱和取向程度的影响规律.结果表明,随着偶氮官能化度的增加,偶氮生色团和聚合物主链的光致取向速度均降低,但二者的饱和取向程度增加.体系中氢键相互作用的增强是导致 BP-AZ-CA 的光致取向行为随偶氮官能化度增加而变化的原因之一.

关键词 偶氮聚合物, 环氧树脂类, 光致取向, 偏振红外, 官能化度

偶氮聚合物是一类分子结构中含有偶氮生色团的光响应性高分子,是目前国内外研究的热点.由于偶氮生色团的光致顺反异构化反应,偶氮聚合物可表现出各种光响应性,如光致表面起伏光栅、光致命令表面、光诱导双折射、光控液晶相变、光致胶体球形变等^[1-7].其中,偶氮聚合物的光诱导双折射和二向色性是一类被广泛研究的重要光响应特性.在偏振光的作用下,偶氮聚合物中的偶氮生色团发生可逆的反式-顺式-反式异构化循环;这一过程导致偶氮生色团在与激发光偏振方向垂直的方向上取向,从而赋予偶氮聚合物薄膜双折射和二向色性.这种光诱导双折射和二向色性可以方便地进行读写和擦除,因此可用于信息的光存储、全息摄影和双折射光栅等领域^[7-12].

研究发现,分子结构对偶氮聚合物光致取向有重要影响^[7, 8, 10, 11, 13-15].对主链为甲基丙烯酸酯(MMA)、苯乙烯、乙烯基吡啶等类型的偶氮聚合物研究表明,偶氮生色团官能化度越高,聚合物的取向效果越好^[11, 13, 14].另一方面,对于液晶型偶氮聚合物的研究表明,偶氮生色团官能化度的改变会改变其它液晶基元和偶氮生色团之间的协同效应,从而影响到偶氮聚合物的光致取向行为^[9],Brown等的研究也发现由于协同效应而使得官能化度对聚合物光致取向产生不同的影响^[11].另外,Wu等的研究表明,随着官能化度的改变,偶氮聚合物由于具有不同的玻璃化转变温度而呈现不同的最优取向温度^[15].因此,研究官

能化度对偶氮聚合物光致取向行为的影响,将有助于了解偶氮聚合物光致取向的机理,并为设计具有优异光致取向性能的分子结构提供帮助.

环氧树脂类偶氮聚合物具有透明、加工性能和热稳定性好等优点.该类聚合物的薄膜和胶体球具有形成表面起伏光栅和沿偏振光方向发生拉伸变形等特性^[16-19],且随着偶氮官能化度的提高,形成的表面起伏光栅的速度增加,胶体球形变程度增大.官能化度的改变可能影响偶氮聚合物分子间相互作用,从而影响其光致取向性能.因此,研究官能化度对此类偶氮聚合物光致取向行为的影响,将有助于进一步了解这类偶氮聚合物的光响应性,并揭示分子间相互作用对偶氮分子光致取向的影响.但有关研究尚鲜见文献报道.

本文利用光诱导双折射和偏振红外光谱法研究了偶氮官能化度对含4-羧基偶氮生色团的环氧树脂类偶氮聚合物(BP-AZ-CA)光致取向行为的影响.结果表明,随着偶氮官能化度的增加,聚合物中偶氮生色团和聚合物主链的取向速度减小,但是它们的饱和取向程度均增加.环氧树脂类偶氮聚合物的光致取向行为随官能化度的变化与体系中氢键体系的变化密切相关.

1 实验部分

1.1 样品及试剂

本文用到的环氧树脂类偶氮聚合物为含假茛型生色团的BP-AZ-CA,其官能化度(含有偶氮苯

^{*} 2011-10-25 收稿,2011-12-27 修稿;国家自然科学基金(项目号 91027024,51061130556)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail:

wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11344

基团的单元数占总单元数的比例(DF),通过氢核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 和元素分析得到)分别为38%,48%,58%,69%,79%和91%。图1给出BP-AZ-

CA的结构式。有关该聚合物合成及表征可详见文献[16]。 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为分析纯溶剂,使用前未进行进一步处理。

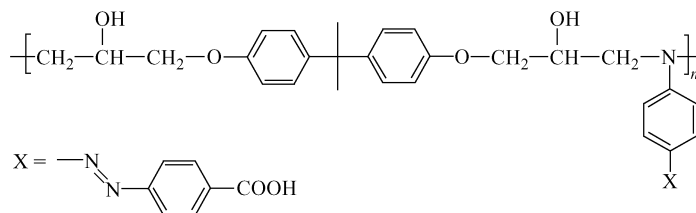


Fig. 1 The chemical structure of BP-AZ-CA

1.2 聚合物薄膜制备

将不同官能化度的BP-AZ-CA分别溶于DMF配制成浓度约为0.1 g/mL的溶液,用0.45 μm 的滤膜过滤。将上述溶液在丙酮清洗过的载玻片或 CaF_2 片上旋涂成膜,通过调整转速来控制膜厚,膜厚约400 nm。然后在70 $^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥24 h,干燥后的样品放在真空干燥器中备用。

1.3 光致取向研究

1.3.1 光诱导双折射

偶氮分子的光致取向和取向松弛研究可以通过检测聚合物薄膜中光诱导双折射变化过程实现,其测试参考文献[20]方法。采用波长为488 nm的 Ar^+ 激光作为激发光源,利用空间滤波器对偏振激光进行扩束,通过准直透镜得到平行光束,照射在偶氮聚合物薄膜上诱导双折射。同时用He-Ne激光(633 nm)经起偏器照射在样品薄膜上激发光源所形成的光斑处,透射光再经检偏器得到检测信号,从而实现光诱导双折射的原位测试。在写入过程结束后,关闭激发光测定薄膜中的双折射松弛过程。写入激光光强为50 mW/cm^2 ,所有实验均在室温下进行。

1.3.2 偏振红外光谱分析

通过与双折射实验相同的光照条件和方法对旋涂在 CaF_2 晶片上的偶氮聚合物薄膜进行光照处理,利用偏振红外光谱研究偶氮聚合物的光致取向程度。实验采用Nicolet 560-IR傅立叶变换红外光谱仪(附带线栅式偏振片KRS-5),改变红外光的偏振方向采集光照处理后样品膜的偏振红外吸收光谱,红外偏振角度从0 $^\circ$ 到180 $^\circ$,测量间隔为5 $^\circ$,测量波数范围为4000~900 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为32次,所有实验均在室温下进行,得到的谱图经过平滑及基线调整。数据处理过程中, $A_{\perp}$ 和 $A_{\parallel}$ 分别表示红外偏振方向与取

向时激发光偏振方向垂直和平行时的红外吸收强度。

2 结果与讨论

2.1 官能化度对BP-AZ-CA光致取向动力学的影响

图2为不同官能化度的BP-AZ-CA光致取向和松弛时,检测光透射率随时间变化的曲线。在线偏振激光作用下,记录检测光的透射率,检测信号达到饱和后,关闭激发光检测取向松弛过程,曲线用饱和信号值进行了归一化,即 I/I_0 。图2清楚地表明,不同官能化度BP-AZ-CA的光致取向和松弛过程的趋势一致,在488 nm Ar^+ 线偏振光照射下,偶氮聚合物分子先快速取向,然后慢慢达到饱和状态,关闭激光后,取向先快速松弛,最终慢慢达到稳定状态;而且在同样的曝光条件下,随着官能化度的增加,达到取向饱和状态所需要的时间增加。

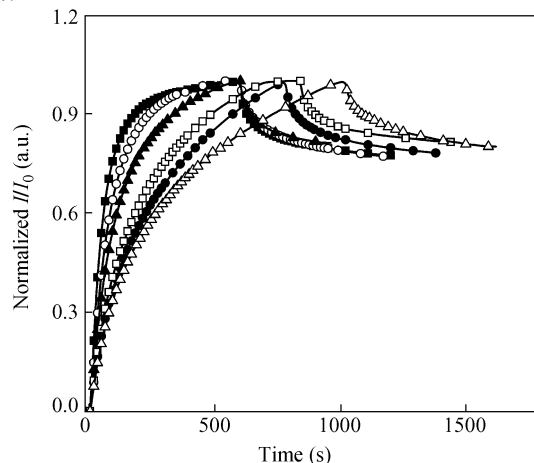


Fig. 2 Growth and decay curves of photo-induced birefringence in films of BP-AZ-CA with different DF: 38% (■), 48% (○), 58% (▲), 69% (●), 79% (□) and 91% (△)

为了分别研究官能化度对 BP-AZ-CA 聚合物主链和偶氮生色团取向速度和松弛速度的影响,对图 2 中增长和衰减曲线分别用式(1)和(2)进行拟合^[10].

$$y = A(1 - e^{-k_a t}) + B(1 - e^{-k_b t}) \quad (1)$$

$$y = Ce^{-k_c t} + DCe^{-k_d t} + E \quad (2)$$

其中, y 是归一化的检测光透射率,即 I/I_0 , k_a 和 k_b 分别为光致取向时快速取向部分和慢速取向部分的速率常数, k_c 和 k_d 分别为取向松弛时快速松弛和慢速松弛部分的速率常数, A - D 是指前因子, E 用来表征光诱导双折射的长时间稳定性. 拟合结果见表 1 和表 2, 所有曲线拟合的相关系数 R^2 均大于 0.996.

Table 1 Fitting parameters obtained from the reduced transmittance (I/I_0) growth curves of BP-AZ-CA with different DFs

DF (%)	$k_a \times 10^3 (s^{-1})$	$k_b \times 10^3 (s^{-1})$	A_n^a	B_n^a	R^2
38	24.836	9.091	0.612	0.388	0.999
48	21.277	7.692	0.455	0.545	0.997
58	18.868	4.883	0.373	0.627	0.999
69	16.667	2.052	0.307	0.693	0.999
79	15.385	1.923	0.291	0.709	0.999
91	12.934	1.605	0.275	0.725	0.999

$$^a A_n = A/(A+B), B_n = B/(A+B)$$

Table 2 Fitting parameters obtained from the reduced transmittance (I/I_0) decay curves of BP-AZ-CA with different DFs

DF (%)	$k_c \times 10^3 (s^{-1})$	$k_d \times 10^3 (s^{-1})$	C_n^a	D_n^a	E	R^2
38	89.737	5.714	0.414	0.586	0.776	0.996
48	66.667	5.072	0.354	0.646	0.769	0.998
58	58.141	4.348	0.436	0.564	0.783	0.997
69	52.632	4.167	0.395	0.605	0.770	0.998
79	51.581	4.000	0.404	0.596	0.802	0.996
91	50.000	3.922	0.315	0.685	0.791	0.998

$$^a C_n = C/(C+D), D_n = D/(C+D)$$

从表 1 的拟合结果来看, BP-AZ-CA 的光致取向包括两部分, 分别对应快速响应的偶氮生色团取向和慢速响应的聚合物主链取向, 它们的速率常数分别用 k_a 和 k_b 表示, 而它们对整个分子取向的贡献率分别用 A_n 和 B_n 表示. 慢速响应的速率常数 k_b 不为零, 说明在 BP-AZ-CA 光致取向过程中, 偶氮生色团的取向引起了聚合物主链的协同取向. 同时, 随着官能化度的不同, 偶氮生色团和聚合物主链的响应速度以及对整个分子取向的贡献也有所不同.

图 3 是快速和慢速响应部分的速率常数与 BP-AZ-CA 的官能化度的关系曲线. 图 3 表明, 随

着官能化度的增加, 偶氮生色团的光致取向速度明显降低, 同时聚合物主链的取向速度也降低, 但当聚合物官能化度大于 69% 时, 官能化度对聚合物主链的取向速度影响变小. 随着偶氮官能化度的增加, 聚合物中偶氮生色团密度增加, 偶氮生色团之间的偶极相互作用增加^[11], 从而导致偶氮生色团的运动性降低, 聚合物分子的光响应速度因而降低.

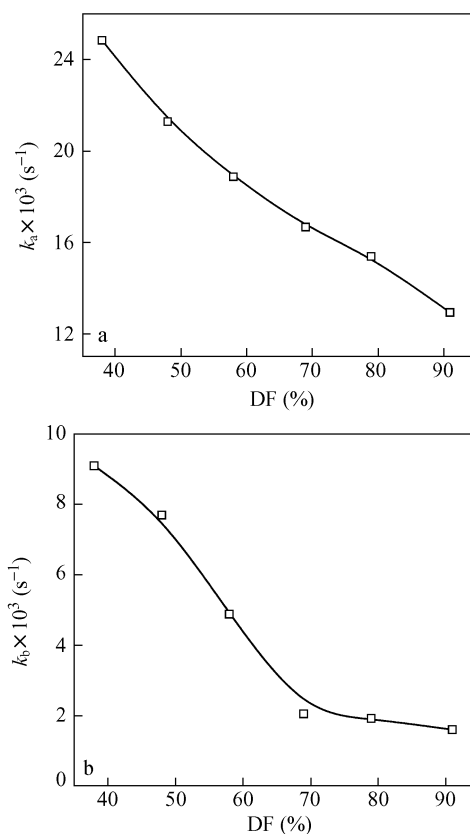


Fig. 3 The growth rate constants, k_a (a) and k_b (b), as a function of DF of BP-AZ-CA

在 BP-AZ-CA 的偶氮生色团末端带有可形成氢键的羧基, 同时, 在聚合物主链带有大量羟基. 这些基团间有可能形成较强的氢键. 随着 BP-AZ-CA 官能化度的增加, 体系中氢键强度的变化可能是导致 BP-AZ-CA 分子不同光致取向行为的原因. 红外光谱分析可半定量表征体系中氢键作用的强度. 图 4 给出了 BP-AZ-CA 的羰基 $C=O$ 红外吸收峰位置与官能化度的关系曲线, 对应的红外吸收峰见插图. 随官能化度的增加, $C=O$ 的红外吸收峰发生明显红移(羰基吸收峰一般出现在 1730 cm^{-1} 附近), 说明随着 BP-AZ-CA 官能化度的增加, 体系中氢键相互作用增强, 因而限制了光诱导聚合物分子的运动. 因此, 氢键相互作用的增

加是导致偶氮生色团和聚合物主链的取向速度随官能化度增加而降低的原因之一。

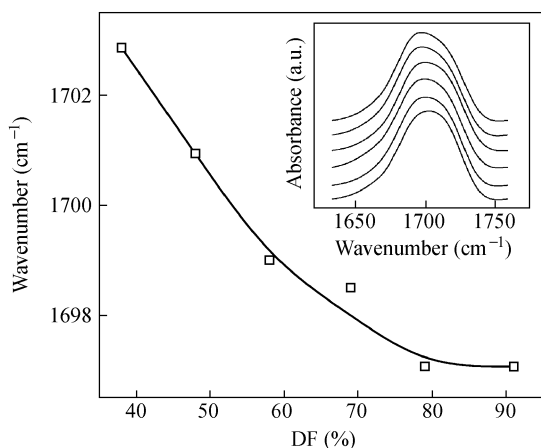


Fig. 4 Frequency of stretching vibration of C=O as a function of DF of BP-AZ-CA

Insert: infrared spectra associated with C=O stretching vibration of BP-AZ-CA with different DFs, from bottom to top: 38%, 48%, 58%, 69%, 79% and 91%

不同官能化度 BP-AZ-CA 光致取向时, 聚合物主链和偶氮生色团对整个分子取向的贡献率如图 5 所示. 随着官能化度的增加, BP-AZ-CA 聚合物主链的取向对于整个分子取向的贡献率增加, 而偶氮生色团的贡献则相应减弱. 因此, 随着偶氮官能化度的增加, BP-AZ-CA 聚合物主链的协同取向能力增强. 这一结果与上述生色团间偶极-偶极、氢键等相互作用的增强是密切相关的。

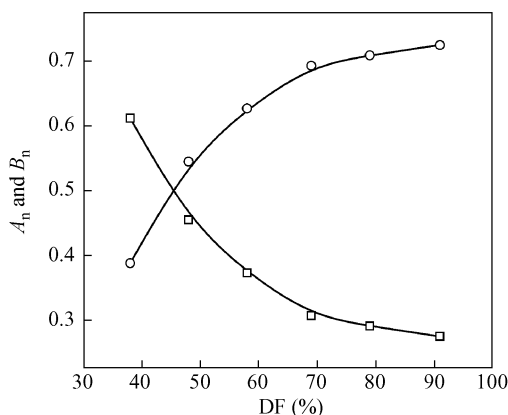


Fig. 5 A_n (□) and B_n (○) as a function of the degree of functionalization of BP-AZ-CA

不同偶氮官能化度 BP-AZ-CA 的光致双折射衰减曲线拟合结果表明(表 2), BP-AZ-CA 的取向松弛过程也包含两部分, 即与偶氮生色团相关的快响应部分(k_c)以及与聚合物主链相关的慢响应

部分(k_d). 图 6 所示为偶氮生色团的取向松弛速率常数 k_c 和聚合物主链取向松弛的速率常数 k_d 随 BP-AZ-CA 官能化度增加的变化关系图. k_c 和 k_d 均随着 BP-AZ-CA 官能化度的增加而减小, 说明随偶氮官能化度增加而增强的分子间相互作用有利于 BP-AZ-CA 取向的稳定。

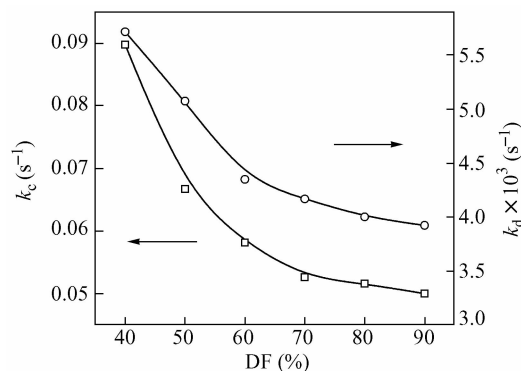


Fig. 6 k_c and k_d as a function of the degree of functionalization of BP-AZ-CA

2.2 官能化度对 BP-AZ-CA 取向程度的影响

选择与聚合物主链和偶氮生色团相关的基团为探针, 利用偏振红外光谱可以从分子水平上研究偶氮分子的光致取向. 图 7 所示为偶氮官能化度为 91% 的 BP-AZ-CA 旋涂膜经线偏振光光照后, 当红外光偏振方向和激发光偏振方向夹角为 90° (a) 和 0° (b) 时的红外吸收光谱, 以及二者的差谱(c), 其中差谱为 $\Delta A = A_\perp - A_\parallel$. 表 3 列出了各主要红外特征吸收峰的指认和归属. 结果表明,

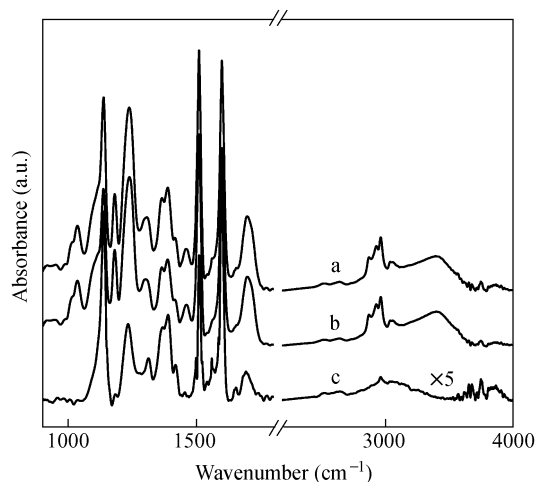


Fig. 7 Polarized FTIR spectra of BP-AZ-CA with DF 91% after irradiation with 488 nm linear polarized laser
(a) $A_\perp$, (b) $A_\parallel$ and (c) ΔA

For the view assistance, the difference spectrum is enlarged by 5 times.

主要特征吸收峰强度在红外偏振方向与激光偏振方向平行和垂直的两个方向上均发生了明显变化,且红外特征吸收峰的 $\Delta A = A_{\perp} - A_{\parallel}$ 均大于零. 考虑到各特征振动模式的跃迁矩方向和分子链的关系^[12, 21], 这些主要吸收峰对应的基团倾向于沿与激发光偏振方向垂直的方向上取向, 即聚合物主链和偶氮生色团倾向于垂直激发光偏振方向取向.

图 8 中极坐标图所示为不同官能化度 BP-

AZ-CA 取向后 $\nu(\text{N}=\text{N})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{Ar})$ 的特征红外吸收强度随红外光偏振方向变化的关系图, 其中对红外吸收强度进行了归一化, 即 $A/A_{\parallel}$. 图 8 说明, 对于不同官能化度的 BP-AZ-CA, 偶氮生色团($\text{N}=\text{N}$)的饱和取向程度均大于聚合物主链($\text{C}-\text{O}-\text{Ar}$), 且聚合物主链的取向方向与偶氮生色团的取向方向一致, 即垂直于激发光偏振方向.

表 4 列出了不同官能化度的 BP-AZ-CA 取向

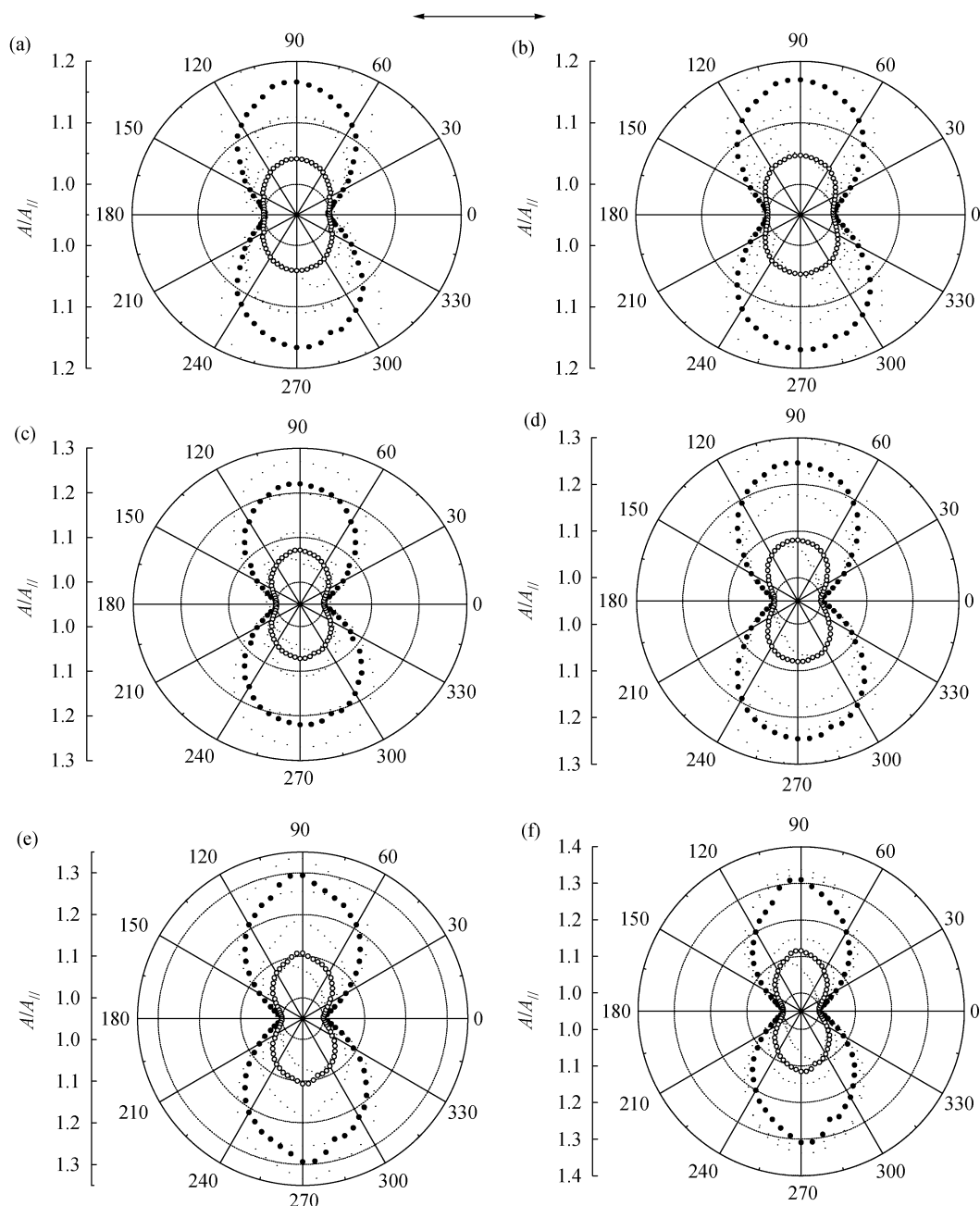


Fig. 8 Polar plots of the normalized absorbance as a function of rotational angle (α) for $\nu(\text{N}=\text{N})$ (●) and $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{Ar})$ (○) in BP-AZ-CA with different DF, 38% (a), 48% (b), 58% (c), 69% (d), 79% (e) and 91% (f). Arrow indicates the polarization direction of exciting laser.

后 $\nu(\text{N}=\text{N})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{Ar})$ 的红外二色性比 $R = A_{\perp} / A_{\parallel}$, 其随 BP-AZ-CA 官能化度变化的关系如图 9 所示. 聚合物主链和偶氮生色团的取向程度都随官能化度的增加而变大, 但是偶氮生色团的取向程度受官能化度的影响更大.

Table 3 Assignment, frequency, and structure origin of the characteristic bands in the polarized infrared spectra of BP-AZ-CA

Frequency (cm^{-1})	Assignment ^a	Structure origin
3411	$\nu(\text{OH})$	Bisphenol-A moieties/azo chromophore
2965	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	Bisphenol-A moieties
2931	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	Bisphenol-A moieties
2875	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	Bisphenol-A moieties
1699	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Azo chromophore
1597/1508	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$	Benzene ring
1387	$\nu(\text{N}=\text{N})$	Azo chromophore
1238	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{Ar})$	Bisphenol-A moieties
1138	$\nu(\text{N}=\text{N}-\text{Ar})$	Azo chromophore

^a as = asymmetric, s = symmetric, Ar = aromatic

Table 4 The dichroic ratio (R) of $\nu(\text{N}=\text{N})$ and $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{Ar})$ of BP-AZ-CA with different degree of functionalization

DF	38%	48%	58%	69%	79%	91%
$\nu(\text{N}=\text{N})$	1.166	1.170	1.220	1.246	1.294	1.309
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{Ar})$	1.041	1.047	1.071	1.080	1.107	1.115

3 结论

利用光诱导双折射法和偏振红外光谱法研究

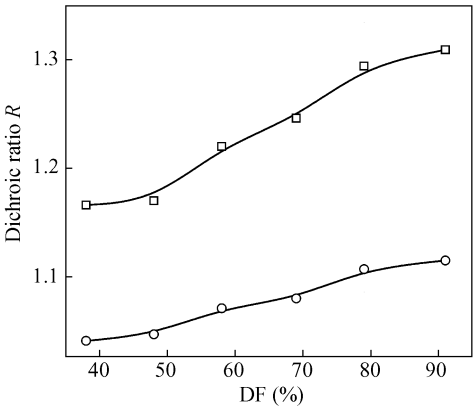


Fig. 9 Dichroic ratio R of $\text{N}=\text{N}$ ($\square$) and $\text{C}-\text{O}-\text{Ar}$ ($\circ$) groups as a function of DF

了官能化度对环氧树脂类偶氮聚合物 BP-AZ-CA 光致取向行为的影响. 结果表明, 随着官能化度的增加, BP-AZ-CA 的聚合物主链和偶氮生色团的取向速度均降低, 但是当官能化度大于 69% 时, 官能化度对聚合物主链取向速度的影响变小; 同时, BP-AZ-CA 聚合物主链和偶氮生色团的饱和取向程度均随官能化度增加而增加, 但是官能化度对聚合物主链的饱和取向程度影响较小. 体系中的氢键相互作用的增强是 BP-AZ-CA 的取向行为随偶氮官能化度增加而变化的原因之一.

REFERENCES

1 Delaire J A, Nakatani K. Chem Rev, 2000, 100: 1817 ~ 1845
2 Natansohn A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102: 4139 ~ 4175
3 Ikeda T, Mamiya J, Yu Y L. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 506 ~ 28
4 Yin Jianjun(殷建军), Ye Gang(叶刚), Wang Xiaolin(王晓林), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (5): 614 ~ 618
5 Yin Jianjun(殷建军), Wang Xiaolin(王晓林), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (7): 947 ~ 951
6 Liu Jian(刘剑), Wang Mingle(王明乐), Wu Xiaohua(吴晓华), Chen Xiong(陈雄), Li Yuanyuan(李园园). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (7): 729 ~ 734
7 Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. Nature, 2003, 425: 145 ~ 145
8 Meng X, Natansohn A, Rochon P. J Polym Sci Pol Phys, 1996, 34: 1461 ~ 1466
9 Meng X, Natansohn A, Barrett C, Rochon P. Macromolecules, 1996, 29: 946 ~ 952
10 Ho M S, Natansohn A, Rochon P. Macromolecules, 1995, 28: 6124 ~ 6127
11 Brown D, Natansohn A, Rochon P. Macromolecules, 1995, 28: 6116 ~ 6123
12 Natansohn A, Rochon P, Pezolet M, Audet P, Brown D, To S. Macromolecules, 1994, 27: 2580 ~ 2585
13 Iftime G, Fisher L, Natansohn A, Rochon P. Can J Chem, 2000, 78: 409 ~ 414
14 Maertens C, Dubois P, Jerome R, Blanche P A, Lemaire P C. J Polym Sci Pol Phys, 2000, 38: 205 ~ 213
15 Wu Y L, Zhang Q J, Kanazawa A, Shiono T, Ikeda T, Nagase Y. Macromolecules, 1999, 32: 3951 ~ 3956
16 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. Polymer, 2002, 43: 7325 ~ 7333

- 17 Li Y B, He Y N, Tong X L, Wang X G. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2402 ~ 2403
- 18 Li Y B, Tong X L, He Y N, Wang X G. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 2220 ~ 2221
- 19 Liu J P, He Y N, Wang X G. *Langmuir*, 2008, 24: 678 ~ 682
- 20 Ishiguro M, Sato D, Shishido A, Ikeda T. *Langmuir*, 2007, 23: 332 ~ 338
- 21 Kulinna C, Hvilsted S, Hendann C, Siesler H W, Ramanujam P S. *Macromolecules*, 1998, 31: 2141 ~ 2151

INFLUENCE OF DEGREE OF FUNCTIONALIZATION ON THE PHOTOINDUCED ORIENTATION OF EPOXY-BASED AZO POLYMERS

Yan-wei Wang, Ya-ning He, Xiao-gong Wang

(*Polymer Research Institute, Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials,
Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract This investigation studied the orientation behavior of one kind of epoxy-based azo polymers (BP-AZ-CA) containing carboxyl as the electron-withdrawing group on the azobenzene unit with different degree of functionalization (DF). The orientation behavior was studied by photoinduced birefringence measurements and polarized infrared spectroscopy. The effect of degree of functionalization on the orientation behavior of azo chromophores and polymer main-chains of BP-AZ-CA were observed. The results show that the orientation rate, relaxation rate and saturated orientation level of BP-AZ-CA are significantly influenced by the degree of functionalization. With the increase of DF of BP-AZ-CA, the orientation rate of both azo chromophores and polymer main-chains decrease. The influence of the DF on the orientation rate of polymer main-chains becomes weak when the DF of BP-AZ-CA is higher than 69%. With the increase of DF of BP-AZ-CA, the relaxation rate of both azo chromophores and polymer main-chains decrease, indicating the increasing molecular interaction has positive impact on the stability of the orientation of BP-AZ-CA induced by exciting polarized laser. The saturated orientation level of azo chromophores and polymer main-chains increases with the DF increase, but the DF has a more significant influence on azo chromophores than on polymer main-chains. The hydrogen-bond strength also plays an important role in enhancing the orientation behavior of BP-AZ-CA, increasing with the increase of DF.

Keywords Azo polymer, Epoxy-based, Photoinduced orientation, Polarized FTIR, Degree of Functionalization