

侧链型偶氮聚合物液晶在不同波长激发条件下的光致取向*

刘 杰² 李增昌² 张其锦^{1,2**}

(¹ 中国科技大学结构分析开放实验室 合肥 230026) (² 中国科技大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 合成了聚甲基丙烯酸(6-[4-(4-氰基偶氮苯)苯氧基]己酯)(Poly(6-[4-(4-cyanophenylazo)phenoxy]hexyl methacrylate) (PM6ABCN)),采用溶液挥发法在玻璃载片上成膜,研究了薄膜样品在 T_g 温度以下的光致取向. 用波长分别为 366、400 和 436 nm 的偏振光照射,发现 PM6ABCN 薄膜的光致取向过程不仅依赖于光的强度,还依赖所使用的偏振光的波长.在低于 T_g 的温度下,用波长为 400 nm,功率为 20 mW/cm² 的光照射 100 s 可以使样品的取向达到饱和,而用 366 nm 的光导致的取向程度要小于 400 nm 和 436 nm 的光,因为 366 nm 的光会在稳态时产生更多数目的 *cis* 异构体.

关键词 光致取向, 偶氮液晶聚合物, 激发光波长

自从偶氮液晶在 1987^[1] 年被首次应用于可逆的光学图象存储以来,固态偶氮液晶薄膜的光致取向被给予了很大的重视,这种取向是由单个偶氮基元的微观异构过程引起的,用于研究的膜包括无定形聚合物膜^[2,3]、Langmuir-Blodgett 膜^[4,5] 和液晶聚合物膜^[6,7]. 在这些工作中,尽管不同样品的凝聚态结构不同,但它们的光致取向机理被认为是相同的.最早给出的光致取向机理是通过研究液晶聚合物体系^[8] 得出的重复进行 *trans* ↔ *cis* 光异构转变的机理.这个机理包括两个要点:一是在光的照射下,偶氮基元进行光致的 *trans* → *cis* 和 *cis* → *trans* 异构转变以及热致的 *cis* → *trans* 异构转变;二是在偏振光的作用下, *trans* 异构体的分子轴向倾向于排列在垂直于入射光电矢量的方向上.研究表明,在偶氮 Langmuir-Blodgett 膜的光致取向过程中,偶氮基元的重新取向可能是通过一个不经过 *cis* 异构体的机理进行的:通过激发态的电子振动偶合,受激发的生色团的电子激发能转化为热能并散发到周围的偶氮基元间.同时这个受激发的生色团旋转一个极微小的角度.这个过程只有当生色团旋转到一个不会再被入射光激发的位置时才会停止^[9].当一束激光通过透明的向列态液晶时,能够使平均分子取向产生很大的变化^[10],这被认为是由分子的各向异性光极化率产生的光转矩造成的^[11].后来发现,将少量的染料掺杂在液晶中会导致光转矩发生很大变化而几乎不影响材料的极化率^[12],由这种“染料效应”提

出了一个只涉及光吸收的机理,它建立在两个假设的基础上,第一,光吸收使染料分子的电子激发态产生各向异性并对基态染料分子数目产生相应的影响;第二,激发态和基态染料分子与液晶主体间的分子间取向作用是不同的^[13].尽管这种机理主要应用于非偶氮基元掺杂的液晶^[14],但在关于偶氮基元掺杂的液晶体系中也有报道^[15,16].在使用这些机理讨论在光致取向过程中偶氮基元的行为时,要注意到偶氮基元不仅是进行 *trans*-*cis* 异构转变的基团,还是液晶相的介晶基元(只有 *trans* 异构体)和吸收光的生色团.这表明有很多因素,例如样品的初始状态、偶氮基元的化学结构及照射条件等,都会影响光致取向.例如,在涉及光吸收和光化学异构时要特别注意光致取向过程中使用的光的波长.

不同的研究小组使用的光的波长不同,例如 366 nm^[7]、514 nm^[2] 和 457 nm^[5] 等.尽管在使用不同波长的光照射时偶氮基元的响应不同,但它们的光致取向是相同的.例如,在能激发 *trans* 到 *cis* 转变的 366 nm 的光的照射下,液晶共聚物中的少量的偶氮基元可以产生均一的取向,尽管几天后共聚物膜就会恢复照射前的光谱^[7].最近报道在 langmuir-Blodgett 膜中,使用 365 nm 的线偏振光照射并没有产生光各向异性.同时发现使用 365 nm 或 436 nm 的光照射以后,随后的热致 *cis* 到 *trans* 的异构化转变需要超过上万秒的时间^[5].上面的第一个机理认为,在棒状的 *trans* 异构体和拐状的

* 2001-03-21 收稿,2001-04-23 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50025309)和国家科技部重大基础研究项目(项目号 G19990330);

** 通讯联系人

cis 异构体之间建立了一个平衡态,并用它来解释取向过程.不断进行的具有角度依赖性的选择性光吸收、光致异构循环和旋转扩散导致了偶氮基元的取向.平衡态和特定样品的实验条件有关,特别是照射光的波长^[5].目前为止,还没有弄清平衡态和照射侧链型偶氮液晶(Liquid crystal on side chain, LCSC)聚合物所用的光的波长之间的关系.

本工作制备了偶氮 LCSC 均聚物膜,并测试了膜在不同入射光波长下的光致取向.选择均聚物是因为共聚物的组成不同时光致取向行为也不同^[17].另外,如同本文论述的那样,某些取向性质在均聚物系统中更加明显.结果表明,膜的光致取向可以在室温下进行,这可以用于图象存储.并在基本的光化学和光物理过程的基础上,对光致取向机理进行了定性的讨论.

1 实验部分

按照前人的方法合成了聚(6-[4-(4-氰基偶氮苯)苯氧基]己基甲基丙烯酸酯)(Poly(6-[4-(4-cyanophenylazo)phenoxy] hexyl methacrylate)(PM6ABCN))^[18],它的化学结构和某些物理性质如图 1.分子量使用凝胶渗透色谱进行测定(GPC: Toyo Soda HLC-802; Column: GMH6 × 2 + G4000H8 + G500H8; Eluent: chloroform),用标准聚苯乙烯样品标定.热力学性质用差热分析仪(DSC, Seiko I&E SSC-5200 and DSC 220C)以 10 K/min 的升温速率进行测定.测量至少进行 3 次以检测数据的重复性.将浓度大约 5% 的 PM6ABCN 的 THF 溶液涂布在清洁的玻璃片上.待溶剂挥发后,在真空烘箱内干燥除去剩余的溶剂,就得到了聚合物膜,它处于多相畴态(Polydomain 或 Multidomain).由 367 nm 处的 UV 吸收($\epsilon = 1.86 \times 10^4$ L/cm²·mol,由聚合物在 THF 溶液中的 UV 谱得到)计算出膜的厚度大约为 0.4 μ m.将得到的膜在接近或高于 N-I 转变温度的温度下保持约 2 h,然后冷却到室温.液晶行为和形态转变用配备了 Mettler 热台(型号: FP-90 和 FP-82)的 Olympus Model BH-2 偏光显微镜测定. UV 谱用 UV 光谱仪 Shimadzu UV-200S 测定.

光致取向用前人报道的仪器进行测试^[18].从一个 500 W 的高压汞灯发射出的光经过一个玻璃滤光片(Toshiba, UV-D36A + UV-35 + IRA-25S)后可以得到 366 nm 的非偏振光.约 400 nm 的线性偏振光使用相同的光源通过一个起偏器和一套玻璃滤光片得到(Toshiba, L-39 + V-40 + IRA-25S).使用

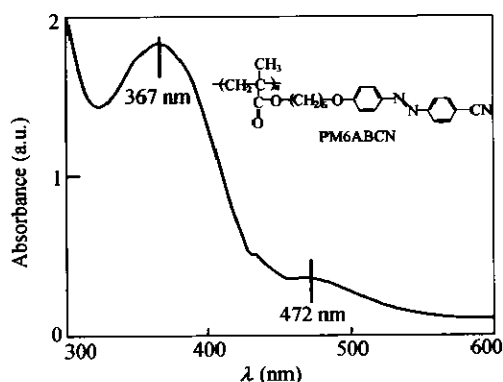


Fig. 1 UV spectrum, molecular structure, phase transition temperature, and molecular weight characterization of PM6ABCN
G 49°C N 163°C I, $M_n = 17,000$; $M_w/M_n = 1.4$

Y-44 滤光片代替 L-39 滤光片可以得到 436 nm 的线性偏振光.实验中使用的光的强度一般为 20 mW/cm²,其它特殊的值会在提到的地方指出.测量中照射光波长的改变是通过改变汞灯前面的滤光片.将样品膜放置在两个偏振方向垂直的偏振片之间,用热台控制样品温度.用于进行光致取向的是非偏振光或偏振方向与两个偏振片成 45° 角的线偏振光.用光电二极管测量从 He-Ne 激光器(NEC, GLC5370, 1 mW)发射出 633 nm 的激光的通过率,以检测取向效果.

2 结果与讨论

2.1 不同条件下 PM6ABCN 膜的 UV 光谱

PM6ABCN 是一种典型的液晶聚合物,它的介晶基元是 *trans* 态的偶氮基元.位于偶氮基元两端的氧和氰取代基(参见图 1 中的结构)使它带有弱的推拉电子结构,根据 Rau's^[19]的理论,它具有更快的热致 *cis-trans* 异构化转变速度.聚合物膜呈浅黄色,UV 谱出现两个分开的吸收峰(见图 1),分别被认为是由 $\pi-\pi^*$ (367 nm) 和 $n-\pi^*$ (472 nm) 跃迁^[18]造成的.

图 1 是从涂布在摩擦过的聚乙烯醇的表面上均一的 PM6ABCN 膜得到的.简单涂布的膜的形态会随热历史而改变.图 2 中的曲线是热历史不同的样品的 UV 谱. a 曲线中的样品从室温以 10 K/min 的速率加热到 170°C,在 170°C 退火 3 min,然后在 -18°C 淬火.这时样品为均一的无定形态,没有双折射现象.曲线 b 中的样品经过相同的升温程序后以 10 K/min 的速率冷却至室温,样品呈现多相畴态,并有轻微的双折射现象.比较 a 曲线

和 b 曲线可以发现,由于 b 曲线为多相畴态,在 460 nm 处的吸收大大增加了.物质浓缩的聚集理论可以为这种现象提供定性的解释^[20],即聚集体的形成会影响吸收光谱.用 50 K/min 的速率冷却得到了一个含有较少的多相畴组分的新样品.在图 2 的插图中,将新样品的 UV 谱(曲线 b)和曲线 a(图 2 中的曲线 a)以及曲线 c(图 2 中的曲线 b)进行了比较,发现随多相畴组分的增加,吸收谱会产生红移.由于认为多相畴态的每个相畴都保持向列态,这种现象和理论预期的在向列态相会形成的 J-聚集体是一致的,因为 J-聚集体会导致 UV 谱的红移,而且红移的程度会随向列态液晶取向程度的增加而增加.值得注意的是,均一有序样品(图 1)的红移比多相畴样品(图 2 中的曲线 b)小得多,这表明多相畴内的 J-聚集体数量大于在摩擦过的表面上取向的样品内的 J-聚集体数量.

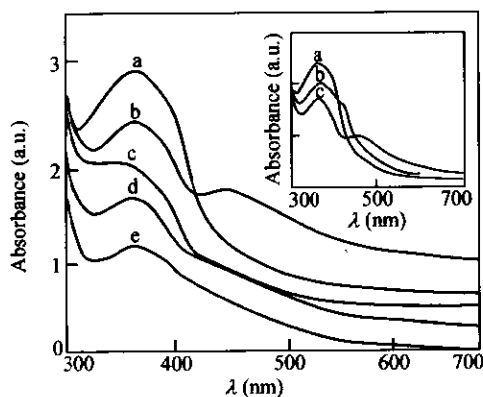


Fig. 2 UV spectra of PM6ABCN under various conditions

a) Amorphous sample obtained by quenching at -18°C ; b) Polydomain sample; c) Amorphous sample obtained by irradiation of nonpolarized light at 366 nm; d) Amorphous sample irradiated at 436 nm; e) Amorphous sample irradiated at 400 nm

Other irradiation conditions: T : room temperature below T_g ; t : 3 min; Light strength: $10\text{ mW}/\text{cm}^2$; Inset: UV spectra of PM6ABCN for: a) amorphous sample without orientation; b) polydomain sample with lower extent; c) polydomain sample with higher extent

用非偏振光进行照射也得到无定形样品. 366 nm 的光能够引起 PM6ABCN 的光化学相转变^[18],并可以通过这种方法得到无定形态 PM6ABCN.这被认为是由 366 nm 的光照射时生成的大量的 *cis* 态异构体造成的.拐状的 *cis* 态异构体不是介晶基元,它会破坏液晶相而形成无定形态结构.图 2 中的曲线 c 的样品是用 366 nm 的非

偏振光照射得到的多相畴 PM6ABCN 膜.容易看出图 2 中的曲线 a 和 c 之间存在很大的差异.众所周知,对于相同的电子跃迁,例如 $\pi-\pi^*$ 跃迁, *cis* 异构体的能量要比 *trans* 异构体高.这就是说, PM6ABCN 吸收峰波长从短到长依次为 *cis* $\pi-\pi^*$, *trans* $\pi-\pi^*$, *cis* $n-\pi^*$ 和 *trans* $n-\pi^*$.图 2 的曲线 c 在 $<350\text{ nm}$ 和大约 440 nm 处有较高的吸收,说明有较高含量的 *cis* 异构体.为进一步证实这一点,使用 436 nm 的非偏振光照射多相畴的 PM6ABCN.图 2 中的曲线 d 是被 436 nm 的非偏振光照射过的样品的 UV 谱,它和曲线 a 的形状相似.这个表明被 436 nm 的光照射的 PM6ABCN 中含有比被 366 nm 的光照射的 PM6ABCN 更多的 *trans* 异构体.

在详细讨论图 2 中的曲线 d 给出的结果前需要注意,通过上面的 UV 谱中给出的 *cis* 和 *trans* 异构体的相对数量可以探讨偶氮 LCSC 聚合物的光致取向的平衡态.因为在室温(低于 PM6ABCN 的 T_g)下,热致的 *cis* 到 *trans* 的异构化转变是非常缓慢的,反应的速率常数在 50°C 时为 $1.2 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$, E_a 为 $100.48\text{ kJ}/\text{mol}$ ^[18].因此在实验所用的时间长度内可以认为,一旦光照停止,聚合物中照射生成的 *trans* 和 *cis* 异构体就被冻结了.另外,在光致取向中使用偏振光时,在平行于偏振光的电矢量的方向上, *cis* 和 *trans* 的相对数量和上面得出的相同;而在其它发生选择吸收的方向上,则由 $\cos^2\theta$ 来决定, θ 是偶氮苯单元的长轴和偏振光电矢量方向之间的夹角,因此使得样品中 *trans* 态异构体的数目比照射前增多.

图 2 中曲线 c 和曲线 d 之间的差异是由照射过程中所使用的波长之间的不同造成的.不论考虑什么类型的光化学机理(旋转或翻转),光化学异构途径都可以用图 3 所示的 Jablonski 图表示,为了解释方便,假设 *trans-cis* 和 *cis-trans* 异构化转变具有相同的中间态.这是可以理解的,因为这两个异构化转变以及具有相同对称的 *cis* π^* 和 *trans* π^* 轨道组成了一个可逆反应.另外假设 *trans* $\pi-\pi^*$ 和 *cis* $n-\pi^*$ 的激发分别由 366 nm 和 436 nm 的光照来完成.这和先前关于 PM6ABCN 的光化学异构^[18]和有机结构分析的工作是一致的,根据这些工作, *trans* 态的能量较低而 *cis* 态的能量较高.根据第一个假设,图 3 中光化学反应的产物应当由每个异构体的基态能量决定.然而,由第二个假设,应当考虑入射光波长.因为照射中使用的实际

是一条光子流,恒定的波长使得两种基态中的一种被持续激发,导致其绝对数目减少.这样,样品会在有限的时间里达到平衡态,这时每种异构体的相对含量由样品在这个入射波长的消光系数决定.图2中的曲线c显示了PM6ABCN在366 nm光照下达到的平衡态.366 nm的光子流持续激发 $trans \pi-\pi^*$ 跃迁,使得 $trans$ 异构体的相对含量减少.由于 n 和 π^* 轨道是正交的, $n-\pi^*$ 跃迁同时违背了二者的对称性和轨道选择定律,因此 $cis n-\pi^*$ 在436 nm处的消光系数是很低的.这在PM6ABCN各种情况下的UV谱中都是很明显的.这还可以解释为什么如图2中曲线d那样,在436 nm的光照射后会有部分 cis 异构体保留下来.如上所述,如果用室温下经过照射的样品的UV谱来表征平衡态,图2的结果表明,366 nm和436 nm的光照使薄膜达到的平衡态是不同的,后面一个的平衡态中含有更多的 $trans$ 态异构体.

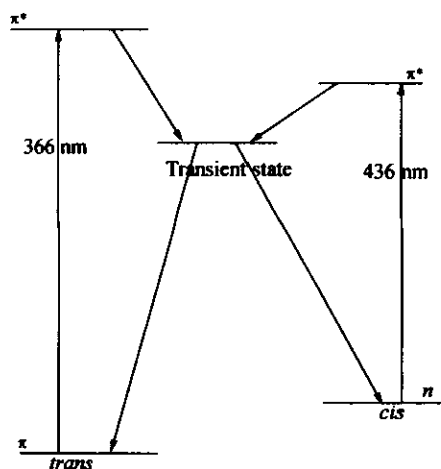


Fig. 3 Energy level diagram showing photochemical isomerizing pathways for $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ excitation

2.2 不同光照射下 PM6ABCN 膜的光致取向

液晶显示器内液晶层中分子的取向可以通过使用绒布摩擦定向的聚合物薄膜(100 nm)来控制^[21].在前面的工作中,PM6ABCN 光致 I-N 相转变也可以通过在玻璃基板上摩擦过的 PVA 膜来完成^[18].仅仅依靠由于介晶基元形状的各向异性而造成天然的取向趋势,不对液晶内介晶基元的取向做任何促进,介晶基元的取向仅局限于微观范围.在偏光显微镜下观察时,涂布在玻璃基板上的 PM6ABCN 膜呈现一种由很多各向异性的微相组成的多相畴形态,看起来就象没有双折射现象的各向同性态.

如图2所示,当在室温下进行光照时,多相畴形态会遭到破坏.图4中的曲线b和c是PM6ABCN膜在436 nm和366 nm偏振光的照射下透过率的变化,这和实验中双折射的变化是一致的.起初,两条曲线都显示很小的透过率,这是样品膜的多相畴形态造成的.随着照射时间的增加,366 nm的偏振光照射的薄膜的透过率在100s内达到了一个相对较低的饱和值(曲线c);而使用436 nm偏振光照射时,透过率在400s内以一个特定的速率增加(曲线b),800s以后还没有出现饱和值的迹象(见图4的插图内的曲线a).这表明,在室温下光致取向是一个缓慢的过程.一是因为聚合物的 T_g 要比实验温度高的多,在 T_g 以下要通过照射形成宏观上沿与入射光电矢量方向垂直的取向是困难的.另外由于在436 nm处 $n-\pi^*$ 跃迁的消光系数很小.为证实这一点,在几乎相同的光强度下使用400 nm的光进行光致取向,得到了更加快速的取向,如图4中的曲线a.从PM6ABCN的UV谱中可以看出,400 nm处的消光系数稍稍大于436 nm处,通过图2中的曲线e可以看到,在使用400 nm的光照射后,多相畴态样品形态的改变和使用436 nm的光(图2中的曲线d)是相似的.

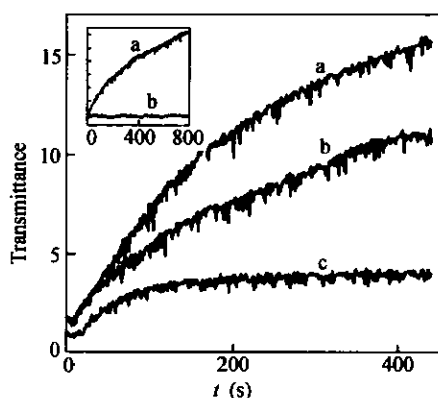


Fig. 4 Relationship between time and photoinduced orientation of PM6ABCN under room temperature

a) Polarized light of 3.5 mW/cm^2 at 400 nm; b) Polarized light of 4.6 mW/cm^2 at 436 nm; c) Polarized light of 6 mW/cm^2 at 366 nm

Inset: a) polarized light of 4.6 mW/cm^2 at 436 nm; b) Nonpolarized light of 13.5 mW/cm^2 at 436 nm

在相同条件下,使用436 nm的非偏振光来照射样品时,如图4插图中的曲线b所示,在相同的时间内没有检测到取向.这表明,没有经过特殊处

理的基质表面不能使 PM6ABCN 取向, 尽管图 2 中的 UV 谱证实 *trans* 态异构体的数目增加. 这也说明要进行光致取向必须使用偏振光, 选择吸收使偶氮基元取向在与入射光电矢量垂直的方向上.

至于图 4 曲线 c 中较低的饱和值, 上面已经提到, 如图 2 的曲线 c, 在 366 nm 的光照射下, *cis* 异构体的数目会增加. *cis* 异构体不是介晶基元, 当它的含量增加时, 会对取向起负作用. 实验还发现, 在使用 366 nm 的非偏振光照射后, 再使用 366 nm 的偏振光照射不能产生取向. 这表明图 4 中曲线 c 的双折射的产生是因为位于偏振光电矢量方向上的 *trans* 异构体含量较低, 而在垂直于电矢量的方向上, 由于在这个方向上没有光吸收, 因此

trans 异构体的含量较高. 图 4 中曲线 c 的结果和含有偶氮的共聚物不同, 共聚物中 366 nm 的偏振光可以使偶氮基元及其它不会进行光致异构的介晶基元取向.

综上所述, 在 T_g 以下使用不同波长的偏振光完成了偶氮苯 LCSC 均聚物 (PM6ABCN) 的光致取向. 发现对入射光波长的依赖性和偶氮基元的光化学异构有关, 使用 366 nm 的光可以通过光化学反应产生更多的 *cis* 异构体, 由于 *cis* 异构体不是液晶相的介晶基元, 因此取向程度较低. 从这点出发, 通过 T_g 以下的 UV 谱探讨了取向中的平衡态, 发现只有平衡态中 *trans* 异构体的含量较高才能得到更高的取向程度.

REFERENCES

- 1 Eich M, Wendorff J H, Reck B, Ringsdorf H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, 8: 59 ~ 63
- 2 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25: 2268 ~ 2273
- 3 Ho M S, Natansohn A, Rochon P. *Macromolecules*, 1996, 29: 44 ~ 49
- 4 Geue T, Stumpe J, Mobius G, Pietsch U, Schuster A, Ringsdorf H. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1994, 246: 405 ~ 408
- 5 Geue T, Ziegler A, Stumpe J. *Macromolecules*, 1997, 30: 5729 ~ 5738
- 6 Hvilsted S, Andruzzi F, Kulinna C, Siesler, H W, Ramanujam, P S. *Macromolecules*, 1992, 25: 2215 ~ 2220
- 7 Wu Y, Demachi Y, Tsutsumi O, Kanazawa A, Shiono T, Ikeda T. *Macromolecules*, 1998, 31: 349 ~ 354
- 8 Lasker L, Fischer T, Stumpe J, Kostromin S, Ivanov S, Shibaev V, Ruhmann R. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1994, 253: 1 ~ 10
- 9 Schonhoff M, Mertesdorf M, Losche M. *J Phys Chem*, 1996, 100: 7558 ~ 7565
- 10 Durbin S D, Arakelian S M, Shen Y R. *Phys Rev Lett*, 1981, 47: 1411 ~ 1414
- 11 Tabiryan N V, Sukhov A V, Zel'dovich B Y. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1986, 136: 1 ~ 6
- 12 Janossy I, Lloyd A D, Wherrett B S. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 179: 1 ~ 4
- 13 Janossy I. *Phys Rev E*, 1994, 49: 2957 ~ 2963
- 14 Marrucci L, Paparo D, Maddalena P, Massera E, Prudnikova E, Santamato E. *J Chem Phys*, 1997, 107: 9783 ~ 9793
- 15 Li H, Liang Y, Khoo I C. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1994, 251: 85 ~ 92
- 16 Galst'yan T V, Saad B, Denariez-Roberge M M. *J Chem Phys*, 1997, 107: 9319 ~ 9325
- 17 Fischer T, Lasker L, Stumpe J. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1994, 80: 453 ~ 459
- 18 Tsutsumi O, Kitsunai T, Kanazawa A, Shiono T, Ikeda T. *Macromolecules*, 1998, 31: 355 ~ 359
- 19 Rau H. *Photochemistry and Photophysics*. Rabek J K Eds, Boca Raton: CRC Press, Inc, 1990. 119 ~ 125
- 20 Kasha M. *Radiation Research*, 1963, 20: 55 ~ 62
- 21 Haaren J. *Nature*, 1996, 381: 190 ~ 191

PHOTOINDUCED ORIENTATION OF AZOBENZENE LIQUID CRYSTAL POLYMER UNDER IRRADIATION OF DIFFERENT LIGHT

LIU Jie², LI Zengchang², ZHANG Qijin^{1,2}

(¹ Structure Analysis Opening Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(² Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Poly {6-[4-(4-cyanophenylazo)phenoxy]hexyl methacrylate} (PM6ABCN) was synthesized by the method reported before. After a simple casting film was made by removing the solvent on glass substrate, its photoinduced orientation behavior under temperature below T_g was studied. After studying the photoinduced orientation behavior of PM6ABCN film under irradiation of light at 366 nm, 400 nm, and 436 nm, it is found that the photoinduced orientation process not only depends on the light intensity, but also on the temperature and the wavelength of polarized light used. The maximum degree of orientation below T_g can be obtained within 100 s under irradiation of polarized light of 20 mW/cm² at 400 nm, and irradiation at 366 nm causes a lower degree of orientation than that by irradiation at 400 nm and 436 nm because relatively more *cis* isomer was produced in the steady state.

Key words Photoinduced orientation, Azobenzene liquid crystalline polymers, Light wavelength