

侧链型偶氮聚合物液晶在不同温度条件下的光致取向*

刘 剑² 张其锦^{1,2**} 高建刚² 王 沛³ 明 海³

(中国科技大学¹ 结构分析开放实验室;

² 高分子科学与工程系; ³ 物理系 合肥 230026)

摘 要 在高于和低于玻璃化转变温度(T_g)的温度范围内,研究了聚甲基丙烯酸(6-[4-(4-氰基偶氮苯)苯氧基]己酯)(Poly(6-[4-(4-cyanophenylazo)phenoxy]hexyl methacrylate) (PM6ABCN))聚合物膜的光致取向行为.实验结果表明,在温度低于 T_g 时,实验温度对取向速率没有影响;高于 T_g 温度时,取向的速率随温度升高而变大,取向过程的表现活化能为32.76 kJ/mol.通过对 T_g 温度以下的光致取向进行分析,对光致取向过程提出了一个新的微相模型,微相内的温度能够达到 T_g 以上,而实验中控制的样品宏观温度不变;高于 T_g 温度时的光致取向过程受到宏观温度的控制,其表现活化能远远小于热致的各向同性相 I(Isotropic phase, I)到向列相 N(Nematic phase, N)相转变表现活化能(340.2 kJ/mol),表明光致取向过程对温度的依赖性较小.

关键词 光致取向, 偶氮聚合物液晶, 玻璃化转变温度

从1987年偶氮液晶被首次应用于可逆的光学图象存储^[1]以来,偶氮聚合物液晶的光致取向现象受到了很大重视.聚合物的光致取向来源于单个偶氮基元的微观异构.光致取向可以在无定形聚合物^[2,3]、Langmuir-Blodgett膜^[4,5]和液晶聚合物^[6,7]等多种体系内进行.到目前为止偶氮液晶的光致取向机理还没有完全弄清,通常认为光致取向是经过偶氮分子的 *trans* $\longleftrightarrow$ *cis* 循环异构转变^[8],这个机理包括两个要点:一是在光照射下,偶氮基元不停地进行光致的 *trans* $\rightarrow$ *cis* 异构转变以及热致的 *cis* $\rightarrow$ *trans* 异构化转变循环;二是由于 *trans* 异构体对偏振光的选择性吸收,其分子轴向倾向于排列在垂直于入射光电矢量的方向上完成取向.其他的理论模型^[9-11]也能从不同角度解释取向过程.由于偶氮基元不仅能进行 *trans* $\longleftrightarrow$ *cis* 异构化转变, *trans* 异构体还是液晶相的介晶基元,样品的初始状态、偶氮基元的化学结构及照射条件等,都会影响光致取向的结果;此外,光照产生的热效应会使样品的局部温度升高,热也是影响光致取向的重要因素之一.

大量的以偶氮为介晶基元的侧链型液晶聚合物(Side chain liquid crystalline polymers, SCLCP)的光开关和图象存储^[12,13]的研究中,如在室温下使用

366 nm 的非偏振光照射偶氮 SCLCP 聚合物膜时,可以在 200 μ s 内产生从向列态到各向同性态的光化学相转变,而且得到的各向同性态可以保持超过 8 个月^[14].与光致相转变不同,光致取向是在光照条件下,偶氮液晶基元由无序到有序的转变过程,具有较高 T_g 、刚性更大侧链及无定型聚合物聚合物的光致取向需要较长时间^[15].除了这些结构因素外,外界环境温度也直接影响取向过程.在高于 T_g 条件下的光致取向,光照有助于取向,而分子热运动使取向的程度降低;相反,在远远低于 T_g 温度时,光和热作用都有助于取向运动^[16].在室温(通常比样品的 T_g 低 20~30 $^{\circ}$ C)下进行的光致取向研究中常发现偶氮的光致异构在取向过程中将起主要作用,而很少对热效应进行讨论,实验中也并没有观察到样品宏观温度的上升.我们对偶氮聚合物液晶取向过程的温度场模型^[17]的研究表明,尽管样品的宏观温度没有变化,但在光吸收分子周围形成了微观的空间温度场,温度场内最高温度可高于样品宏观温度 30 $^{\circ}$ C.本工作将取向过程的温度场模型与低于和高于 T_g 温度时的光致取向实验数据进行比较,对光致取向机理进行讨论.

* 2002-06-03 收稿, 2002-07-12 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

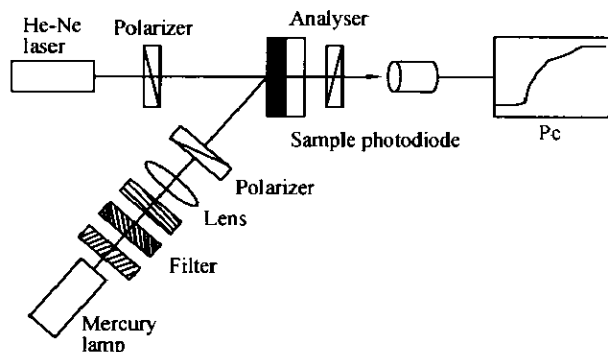


Fig. 1 Optical setup for photoinduced alignment of the PM6ABCN, equipped with hot-stage to control samples temperature

1 实验部分

聚合物样品的合成和表征见相关的文献[18], 得到侧链型液晶聚合物 PM6ABCN (C49N163I; $M_n = 17,000$; $M_w/M_n = 1.4$). 薄膜样品制备采用含 5% (wt%) PM6ABCN 的四氢呋喃溶液涂布在清洁的玻璃片上, 待溶剂缓慢挥发后, 放入真空烘箱中干燥, 除去剩余溶剂, 然后升温到接近 T_{NI} (N 相到 I 相转变温度) 并恒温数小时, 将样品迅速降温到 T_g 温度以下, 得到多相畴聚合物液晶薄膜样品. 薄膜厚度为 $0.4 \mu\text{m}$. 处于多相畴偶氮聚合物液晶薄膜, 在正交偏光显微镜下并无双折射现象. 光致取向的实验装置如图 1 所示^[19], 从 500 W 的高压汞灯发射出的光经过滤光片 (Toshiba, L-39 + V-40 + IRA-25S) 和起偏器得到 400 nm 线性偏振光, 实验中使用的光的强度一般为 $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$. 样品放置在两个偏振方向互相垂直的偏振片之间, 热台温度控制在样品的实验温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 范围内. 激发光的偏振方向与正交偏振片的偏振方向成 45° 角, 入射角 45° . 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, 以检测取向结果.

2 结果与讨论

体系在 T_g 温度以下的光致取向已有大量的研究报道, 如偶氮掺杂或功能化的无定形聚合物^[20]、侧链型偶氮液晶共聚物^[21]、侧链型氨基偶氮液晶聚酯^[22]、和无定形侧链偶氮聚合物^[2, 23]. 与 T_g 温度以上的过程相比, 偶氮 SCLCP 在 T_g 以下的光致取向的速度和程度都较低. 图 2 是 PM6ABCN 膜用 400 nm 偏振光在不同温度条件下的光致取向, 结果

表明, 光致取向在 T_g 以上和以下的温度范围内都可以发生. 从图 2 中的插图还可以看出, 不同温度下 PM6ABCN 的双折射的最大值几乎相同, 当温度高于 80°C 时该最大值相对较小, 这时 PM6ABCN 处于液晶态, 较高温度导致有序程度降低^[24]. 从图 2 中还可以看出, 每个温度下双折射达到饱和的时间不同. 定义取向的速率为透射率-时间曲线内直线段中单位时间内双折射的增加, 可以得到图 3, 结果表明, PM6ABCN 在 T_g 以上和以下的光致取向行为并不相同: T_g 以下, 取向速率低而且保持不变; 而 T_g 以上, 取向速率随温度的升高明显增大. 曾有报道在 T_g 以上 SCLCP 共聚物的取向可以在 1.5 h 内完成, 而低于 T_g 时取向经过 3 h 也没达到平衡^[10].

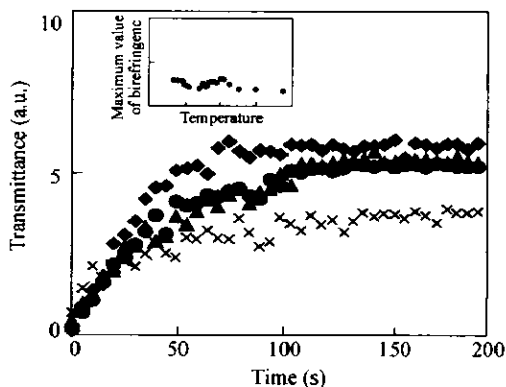


Fig. 2 Photoinduced orientation of PM6ABCN under irradiation of polarized light at 400 nm and at different temperature

◆ 40°C; ● 50°C; ▲ 65°C; × 95°C

Inset figure: temperature dependent of maximum values of birefringence during photoinduced orientation under irradiation of polarized light at 400 nm

事实上, 低于和高于 T_g 时的光致取向的过程

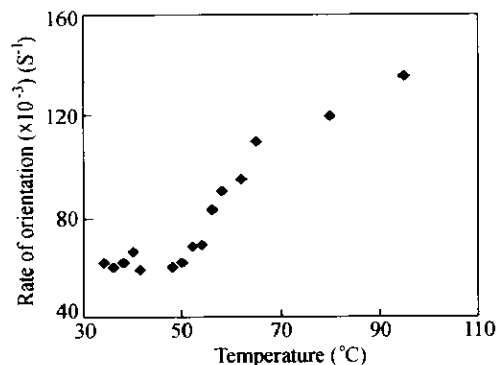


Fig. 3 Dependence of rate of photoinduced orientation on temperature below and above T_g for PM6ABCN with polarized light at 400 nm

是存在差异的.前一种情况下样品处于玻璃态,这时介晶基元和聚合物主链的平动都无法进行^[25,26],这时偶氮基团的取向只能被认为是固定在它们的平衡位置上的行为.考虑到激发能量的无辐射衰减,并假定偶氮基元吸收的能量将完全转化为热能并带动周围分子振动增加而使局部温度升高.然而,在实验温度控制精确在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下,没有观察到样品宏观温度的增加,这表明样品宏观温度仍然控制在 T_g 以下.通过对 T_g 温度以下的偶氮 SCLCP 聚合物的光致取向的分析,可以推导出这样一个模型^[17]:尽管样品的宏观温度没有变化,但在光吸收分子周围形成了微观的温度场,在一定的条件下,微观温度场的最高温度可以高于样品的 T_g .结合这一模型,可将上述实验结果描述成如下微相取向机理:

(1)一定的激发功率下,在每个微相内,温度都升高到可以使相内的偶氮基元自由运动并有基团之间的相互作用和取向,一旦温度减小到 T_g ,平动取向立即停止.这样相边缘的温度可以被假定为等于 T_g ,这与实验中观察到的在 T_g 温度以下光致取向有长时间的稳定性相吻合,尽管热致的 *cis* 到 *trans* 的异构化在这一温度仍然可以进行^[14].

(2)进行取向的微相的尺寸和数量具有统计意义,它依赖于使用的光的强度,偶氮基元的消光系数,和 SCLCP 聚合物的其它热物理性质.由此得到,取向程度和宏观双折射的增加速率与光强度和消光系数有关,与温度无关(图 2 和图 3).在低于 T_g 的范围内,温度的增加对每个微相内的取向速率影响很小,因为每个微相内的温度都要高于样品的宏观温度,并且每个微相边缘的温度等于 T_g .从图 3

可以观察到,取向的速率在低于 T_g 时保持不变.消光系数的增加意味着微相的数目和(或)尺寸的增加,使取向速率增加.图 4 中可以看到 PM6ABCN 的取向速率随光强度从 6 mW/cm^2 增加到 28 mW/cm^2 ,这和前人的理论和实验工作一致^[22].

(3)微相内的取向是一个时间依赖过程,时间长度随聚合物的热物理性质而定.宏观温度低于 T_g 时,微相内的热会通过热扩散机理传播.一旦微相内的温度降低到 T_g ,微相内的平动取向就停止了.扩散过程决定了取向时间的长短,并可以推出最终的取向程度和宏观温度有关.定性的说,温度越高,取向程度越低.无定形侧链型偶氮聚合物的^[27]光致取向清楚地说明了这一点.如图 2 中插图,随实验温度升高并接近 PM6ABCN 膜 T_g 温度,取向程度随之减小.

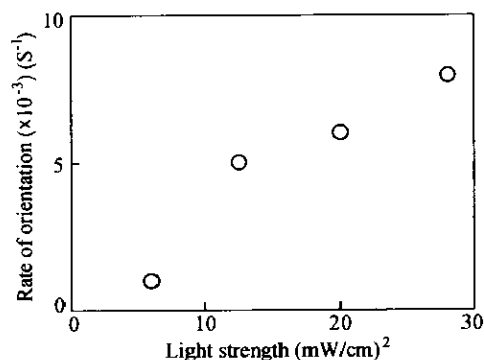


Fig. 4 Relationship between rate of photoinduced orientation and light strength for PM6ABCN at 35°C

在高于 T_g 低于清亮点 (T_{NI}) 的温度范围内,样品呈现液晶态.从热力学角度出发,只要时间足够长,样品的取向就可以完成.这时 PM6ABCN 的介晶基元 (*trans* 态偶氮基元) 之间可以进行相互作用,而且无辐射衰减产生的热能可以通过聚合物主链和偶氮基元的平动而传递,不再有温度不同的微相存在.这两点使得光致取向是所有偶氮苯基团沿垂直于入射光电矢量方向上的集体取向,并且宏观温度会对取向产生影响.如图 2,在 400 nm 偏振光的照射下, T_g 温度以上光致取向的速率大于 T_g 温度以下的取向速率.为进一步理解取向速率的温度依赖性,图 5 给出了实验结果的 Arrhenius 图.在 $T = 323 \text{ K}$ 到 343 K 之间的区域,有以下的线性关系存在:

$$\ln R = \ln A - \Delta E/kT$$

宏观取向的表观活化能 $\Delta E = 32.76 \text{ kJ/mol}$,热致相

转变(热致 I-N 相转变)的活化能为 $340.2 \text{ kJ/mol}^{[27]}$. 较小的活化能说明光致取向更少的依赖于温度,而更多的受光选择性吸收和偶氮基元的光化学异构的影响.这和前面平衡态主要通过光化学过程形成的描述是一致的.

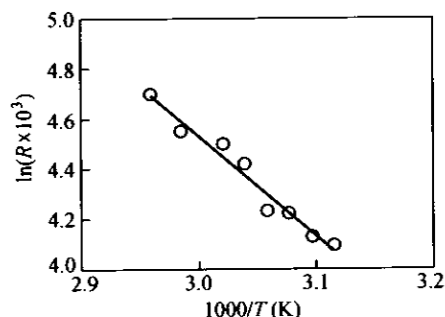


Fig. 5 Arrhenius plots for the photoinduced Orientation of PM6ABCN under irradiation of polarized light at 400 nm

在光致取向过程中,选择性吸收和无辐射衰减在样品内建立了一个温度场,最低的温度出现在与偏振光电矢量垂直的方向上,这同时也是取向的方向^[10].实验中的宏观温度是由热台控制的,这个温度场对宏观温度起调节作用.从液晶的热力学角度来看,向列相的有序参数具有温度依赖性,温度越高,介晶基元之间的相互作用越低,由相互作用导致的取向程度越低.因此,在温度场下,最大程度的取向将出现在温度最低的方向上.这与 Maier 和 Saupe 的平均场理论(Mean-field theory)对 SCLCP 取向的理论处理结果是相同的,该理论中平均场势能与温度成相反的关系^[28];另一方面,这个表观活化能要比前人报道的热致 I-N 的相转变的活化能(340.2 kJ/mol)低得多^[27],表明由无辐射衰减造成的局部温度上升打破了平衡态,使吸收辐射的偶氮基元和它周围的其它 *trans* 态偶氮基元之间产生相互作用,而不仅仅是和 *cis* 异构体进行相互转变.

图6是室温下采用 532 nm 连续偏振激光在

不同功率条件下记录的取向点,光照时间均为 4 ms.取向后的区域由于液晶的双折射效应,在正交偏光显微镜下为透亮点,未取向的区域不能透光.从右到左激光功率依次为:0.5,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 mW/cm^2 .图 6 的结果表明,随着激光功率的增加,记录光斑的尺寸也相应增大.这主要由二方面因素造成:一方面由于光致取向过程中有一阈值功率^[7]和激光光束的能量呈高斯分布,光源功率增大时,与阈值功率能量相当的光束半径也会增加,宏观的取向速率和取向半径随激光功率的增大而增大;另一方面,随着激光功率增加,光吸收分子通过无辐射衰减释放的热量也增加,造成更多的分子振动并使得局部温度上升,高于 T_g 的微相尺寸相应增大,宏观上表现为取向光斑半径的增大.

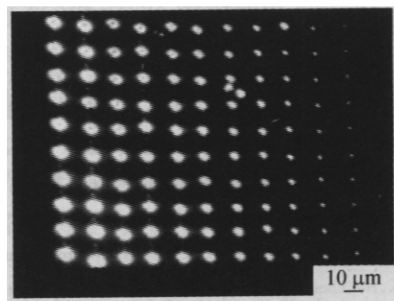


Fig. 6 The birefringence of alignment dot under crossed POM

综上所述,在高于和低于 T_g 温度一定范围,侧链偶氮聚合物液晶(PM6ABCN)薄膜都能进行光致取向.高于 T_g 时,运用平均场理论解释了 PM6ABCN 的光致取向,而低于 T_g 时,在其它条件和高于 T_g 时相同的情况下,发现光致取向的行为有所不同.提出了一个微相模型,并对 T_g 温度以下侧链偶氮聚合物液晶 SCLCP 的光致取向现象进行了定性的分析.与热致的无定形态到向列相的相转变相比,PM6ABCN 的光致取向的表观活化能非常低,表明取向更少依赖于温度,光致取向主要来自选择性吸收及无辐射衰减形成的温度场,并在取向过程中达到平衡.

REFERENCES

- 1 Eich M, Wendorff J, Reck B, Ringsdorf H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, 8: 9 ~ 63
- 2 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25: 2268 ~ 2273
- 3 Ho M, Natansohn A, Rochon P. *Macromolecules*, 1996, 29: 44 ~ 49
- 4 Geue T, Stumpe J, Mobius G. *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. *Macromolecules*, 1992, 25: 2215 ~ 2220
- 7 Wu Y, Demachi Y, Tsutsumi O, Kanazawa A, Shiono T. *Macromolecules*, 1998, 31: 349 ~ 354
- 8 Lasker L, Fischer T, Stumpe J, Kostromin S. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1994, 253: 1 ~ 10
- 9 Pedersen T, Johansen P. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(13): 2470 ~ 2473
- 10 Schonhoff M, Mertesdorf M, Losche M. *J Phys Chem*, 1996, 100: 7558 ~ 7565
- 11 Janossy I. *Phys Rev E*, 1994, 49: 2957 ~ 2963
- 12 Shibaev V, Kostromin S, Ivanov S. *Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media*. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 37
- 13 Ichimura K. *Supramol Science*, 1996, 3: 67 ~ 82
- 14 Ikeda T, Tsutsumi O. *Science*, 1995, 268: 1873 ~ 1875
- 15 Meng X, Natansohn A. *Polymer*, 1997, 8: 677 ~ 2682
- 16 Choi H. *Bull Korean Chem Soc*, 1999, 20: 1010 ~ 1016
- 17 Wang X, Shen W, Zhang Q. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2000, 350: 225 ~ 235
- 18 Liu Jie(刘杰), Li Zengchang(李增昌), Zhang Qijin(张其锦). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 33 ~ 37
- 19 Ikeda T, Horiuchi S, Karanjit D, Kurihara S, Tazuke S. *Macromolecules*, 1990, 23: 42 ~ 48
- 20 Song O, Wang C, Pauley M. *Macromolecules*, 1997, 30: 6913 ~ 6920
- 21 Wiesner U, Reynolds N, Boeffel C. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1991, 12: 457 ~ 464
- 22 Kulinna C, Hvilsted S, Hendann C, Siesler H. *Macromolecules*, 1998, 31: 2141 ~ 2152
- 23 Anderle K, Birenheide R, Werner M, Wendorff J. *Liq Cryst* 1991, 9: 691 ~ 696
- 24 Finkelmann H. In: Giferri A Ed. *Liquid crystallinity in Polymers*. New York: VCH Publishers Inc, 1991. 315
- 25 Finkelmann H, Rehage G. *Adv in Poly Sci*, 1984, 60/61: 99 ~ 100
- 26 Meng X, Natansohn A, Barrett C. *Macromolecules*, 1996, 29: 946 ~ 952
- 27 Tsutsumi O, Kitsunai T, Kanazawa A, Shiono T. *Macromolecules*, 1998, 31: 355 ~ 359
- 28 Maier W, Saupe A. *Naturforsch Z*, 1959, 14a: 882

PHOTOINDUCED ORIENTATION OF AZOBENZENE LIQUID CRYSTAL POLYMER UNDER IRRADIATION AT DIFFERENT TEMPERATURE

LIU Jian², ZHANG Qijin^{1,2}, GAO Jiangang², WANG Pei³, MING Hai³

(¹ Structure Research Laboratory, ² Department of Polymer Science and Engineering,

³ Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A simple casting film of Poly(6-[4-(4-cyanophenylazo)phenoxy] hexyl methacrylate) (PM6ABCN) was made on an untreated surface of a glass substrate and adopted as a typical sample to study photoinduced orientation of azobenzene liquid crystalline side chain homopolymers. Photoinduced orientation process of the sample was examined. A novel domain model was proposed to give a qualitative analysis of the photoinduced orientation below T_g . It was found that the experimental temperature had no effect on the rate of orientation, and within the domain the temperature higher than T_g was resulted from radiationless decay of absorbed light energy, and the orientation behavior of microscopic domains was identical with that of the macroscopic sample above T_g . An apparent activation energy of the orientation above T_g was found to be 32.76 kJ/mol. It means that this orientation process has a lower temperature dependence than that of the thermal I-N phase transition (340.2 kJ/mol).

Key words Photoinduced orientation, Azobenzene liquid crystalline polymers, Glass transition temperature