

表面起伏光栅形成速率的影响规律

I. 偶氮生色团种类和官能度的影响*

和亚宁 王晓工** 周其库

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 设计并合成了含有不同生色团以及不同官能度的环氧树脂基偶氮高分子,系统研究了偶氮生色团的种类和官能度对光栅形成速率的影响规律.实验结果表明,偶氮苯对位是羧基的聚合物的光栅形成速率明显快于偶氮苯对位是硝基的聚合物,光栅形成速率随偶氮生色团官能度的增加而加快.这两类聚合物都可以形成规整的可擦式表面起伏光栅.

关键词 偶氮高分子,官能度,表面起伏光栅,形成速率

偶氮聚合物在信息存储、光电通讯等领域具有很好的应用前景^[1,2].偶氮基团的光致顺反异构效应是偶氮聚合物最重要功能之一.在干涉的偏振激光照射下,偶氮基团的光致顺反异构可以导致聚合物膜表面分子发生宏观质量迁移,从而形成表面起伏光栅(Surface relief grating)^(3,4).形成的表面起伏光栅非常稳定,常温下可长时间保存.将温度升到偶氮聚合物玻璃化转变温度以上或用光的方法,可不留痕迹地擦除上述表面结构.此类表面起伏光栅加工过程不同于传统的化学蚀刻和激光烧蚀等微加工技术,其优点之一是不需预处理或后处理、无烧蚀造成的残渣等.更重要的是,上述过程可以多次重复,是一种可逆的表面加工技术^[2].

目前,一般认为表面起伏光栅的形成是因为偶氮基团的顺反异构化,从而导致聚合物大分子发生质量迁移.但确切的机理还不是很清楚.Kumar等提出光栅形成的动力是极性的偶氮生色团与电场梯度之间的相互作用^[5];Barrett等认为由于偶氮苯基团的顺反异构化,导致自由体积的变化,从而产生内部压力,引起聚合物链质量迁移^[6];Pedersen等提出的平均场理论等等^[7].但没有一种理论能完整的解释已有的实验现象.例如,起伏光栅的形成与激光的偏振方向有很大关系,起伏光栅与激光的干涉条纹之间的相位关系,以及微小的聚合物结构变化会导致光加工速率的显著差别等等.因此,有必要从深入研究聚合物结构与形成表面起伏光栅性能间关系入手,探索上述新颖的光致动力学过程的内部机理.

在本研究中,设计并合成了含有不同偶氮生色团以及不同官能度的环氧树脂基高分子,表征了其结构与性能.在此基础上,系统研究了偶氮官能度以及偶氮生色团种类等对光栅形成速率的影响规律.

1 实验

1.1 聚合物的合成

双酚-A 环氧树脂(BP)和苯胺(AN)在 110℃下进行缩聚反应,产物经溶解分级沉淀,得到先驱聚合物(BP-AN).以苯乙烯为标样,用凝胶渗透色谱法测定的数均分子量为 35000,多分散系数 2.2.然后,将此先驱聚合物在极性溶剂 DMF 中与不同种类以及不同投料比的重氮盐进行重氮偶合反应,得到含有不同偶氮生色团以及不同偶氮官能度的高分子.具体合成过程见前文^[8].偶氮聚合物的结构式(BP-AZ-CA、BP-AZ-NT)见图 1.

1.2 薄膜的制备

将聚合物 0.2 g 溶于 1.5 mL DMF 中,将此溶液用 0.2 μm 过滤器过滤.载波片用清水冲洗,然后用热丙酮浸泡,反复冲洗后干燥.将上述溶液在载波片上旋涂成膜,真空 70℃干燥 48 h,得到表面光洁的聚合物薄膜.

1.3 光加工及表面分析

用两束干涉的 P 偏振激光进行光加工,光源采用 488 nm 的 Ar⁺ 激光,激光能量密度约 150 mW/cm².用 633 nm 的 He-Ne 激光实时检测光栅的一级衍射效率.光栅加工的光路参照文献[9].用原子力

* 2002-05-30 收稿,2002-07-23 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59873013);** 通讯联系人

显微镜 (AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.) 来检测偶氮聚合物膜表面的起伏形貌。

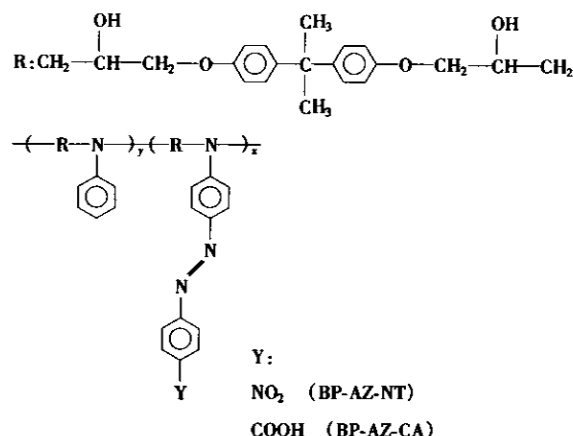


Fig. 1 Chemical structure of azo polymer BP-AZ-CA and BP-AZ-NT

2 结果与讨论

采用聚合物的后重氮偶合反应制备了 7 种官能度的 BP-AZ-NT 和 8 种官能度的 BP-AZ-CA. 聚合物的后重氮偶合反应已被用来制备偶氮非线性光学聚合物^[10]. 此方法简单易行, 可通过改变重氮盐与先驱聚合物的投料比来控制最后的偶氮聚合物中偶氮生色团的含量. 并且可以通过改变重氮盐的种类, 非常容易的改变聚合物中偶氮生色团的种类. 这样合成出来的不同偶氮聚合物的聚合度相同, 从而避免由于聚合度的不同而引起的性能差别, 更加容易比较它们之间的性能。

2.1 聚合物热力学性能

两个系列聚合物的玻璃化转变温度与官能度的关系如图 2 所示. 由图可以看出, 随着偶氮官能度的增大, 聚合物的玻璃化转变温度也随之增大. 对于 BP-AZ-NT 系列其增大的速度在不断减小, 最终趋于饱和. 这是由于先驱聚合物的分子量较大, 因此分子量增加导致玻璃化转变温度进一步增加的效应不再明显. 所以玻璃化转变温度增加的主要原因是由于刚性和强极性的偶氮苯基团的引入, 使聚合物分子链的内旋转位垒和链间的相互作用能变大. 但当官能度的增大到一定的值时, 过多的侧基阻碍了聚合物分子链间的紧密排列, 玻璃化转变温度不再明显增加. 对于 BP-AZ-CA 系列由于偶氮生色团对位的 COOH 之间会形成氢键, 偶氮含量越高氢键也就会越强, 所以聚合物的玻璃化转变温度与官能度几乎成线性增长. 同时可以看到对于相同官能度的 BP-AZ-CA、BP-AZ-NT, BP-AZ-CA 比 BP-

AZ-NT 也有着较高的玻璃化转变温度, 这同样可以解释为氢键的作用。

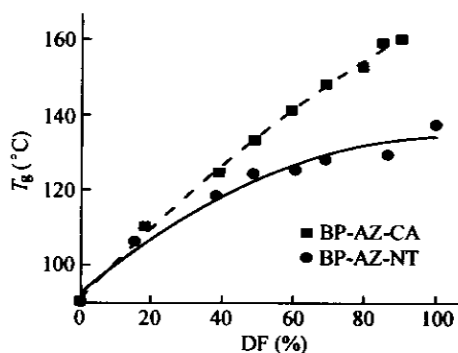


Fig. 2 Relationship between the glass transition temperatures and the degrees of functionalization (DF) for BP-AZ-CA and BP-AZ-NT

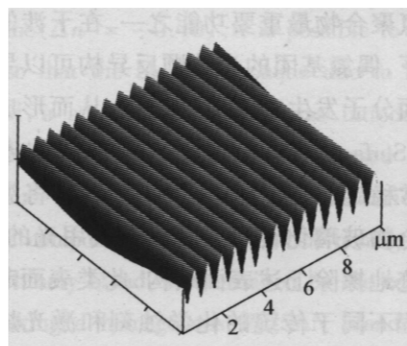


Fig. 3 Atomic force microscopy (AFM) image of the surface relief grating formed on the azo polymer film

2.2 官能度对光动力性能的影响

在 BP-AZ-NT 表面形成的表面起伏光栅的原子力显微镜图如图 3 所示, BP-AZ-CA 表面形成的表面结构与之类似. 图 4(a) 是 BP-AZ-NT 系列偶氮聚合物表面起伏光栅形成过程中一级衍射效率与时间的关系. 一级衍射效率随时间增加越快, 说明形成光栅的速度越快. 由图可知, 光栅形成速度随着连在聚合物分子链上的偶氮数目增多而加快. 这也证实了偶氮顺反异构化引起聚合物主链质量迁移这一说法. 对于同一聚合物分子链, 更多的偶氮基团顺反异构化, 从而引起更快的大分子链的宏观质量迁移. Fukuda 等曾报道了丙烯酸酯类等偶氮聚合物中, 光加工速率与偶氮含量成 S 曲线, 在 40wt% ~ 50wt% 的偶氮重量百分比时, 加工速率达到饱和^[11]. 对于我们现在的环氧类偶氮聚合物, 由图 4(b) 可以看到, 当偶氮官能度较高时, 光加工速率随官能度增加变得开始有所减慢, 与 Fukuda 等的结果是一致的. 根据 Fukuda 等的解释可以认为

这是聚合物对光的吸收影响,由于聚合物的摩尔吸光系数与偶氮含量成正比,所以对于聚合物薄膜来说,随着偶氮官能度的增加,光穿透薄膜的深度与分布也就不同,从而引起光栅加工速率的减慢甚至保持不变.同时我们还可以从偶氮的 H 聚集来解释,随着偶氮含量的增加,偶氮之间会形成聚集,从而对光的吸收,从而使得光栅加工速率增加趋势减慢.对于我们这里的环氧类偶氮聚合物来说,即使 100%后重氮化完成,偶氮重量百分含量也小于 40%,可以看到光加工速率并没有达到饱和.

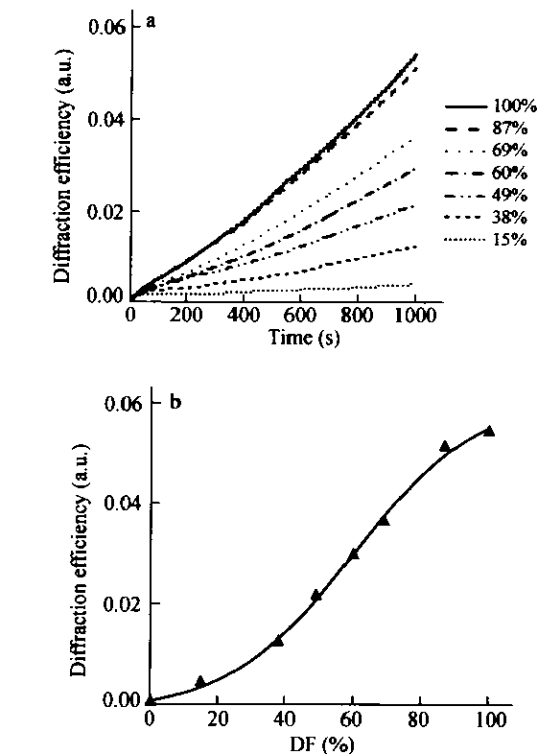


Fig. 4 (a) Diffraction efficiency as a function of irradiation time for BP-AZ-NT with the different degrees of functionalization; (b) Relationship between diffraction efficiency and degree of functionalization for BP-AZ-NT measured from experiments at 1000 s

图 5 (a) 是 BP-AZ-CA 系列偶氮聚合物表面起伏光栅形成过程中一级衍射效率与时间的关系.图 5(b) 是对于各种官能度的聚合物经过 1000 s 的光加工后,衍射效率与官能度的关系.图 6 是由原子力显微镜测得的光栅起伏深度与官能度的关系.由这些数据,我们可以看到同样光栅形成速度随着连在聚合物分子链上的偶氮数目增多而加快,但对于高官能度的 BP-AZ-CA,光加工速率随官能度增加变得开始缓慢一现象并不明显,这可以解释为由于 COOH 的氢键作用,使得聚合物分子链质量迁

移变得更加容易,从而在一定程度上减弱了这一趋势.

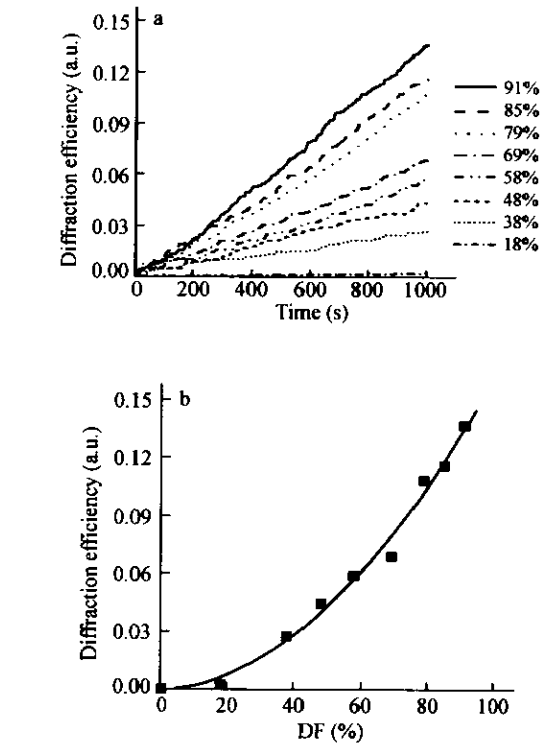


Fig. 5 (a) Diffraction efficiency as a function of irradiation time for BP-AZ-CA with the different degrees of functionalization; (b) Relationship between diffraction efficiency and degree of functionalization for BP-AZ-CA measured from experiments at 1000 s

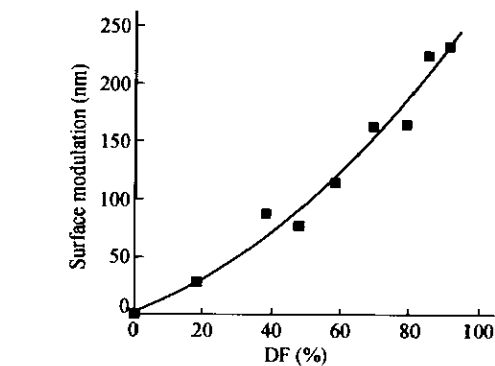


Fig. 6 Relationship between surface modulation and degree of functionalization for BP-AZ-CA

2.3 不同偶氮生色团对光动力性能的影响

图 7 是具有相同官能度的(均为约 90%)BP-AZ-CA 与 BP-AZ-NT(a)在 DMF 中的 UV-Vis 吸收曲线,(b)其旋镀膜的 UV-Vis 吸收曲线.在 DMF 溶液中 BP-AZ-CA 与 BP-AZ-NT 的最大吸收峰分别为

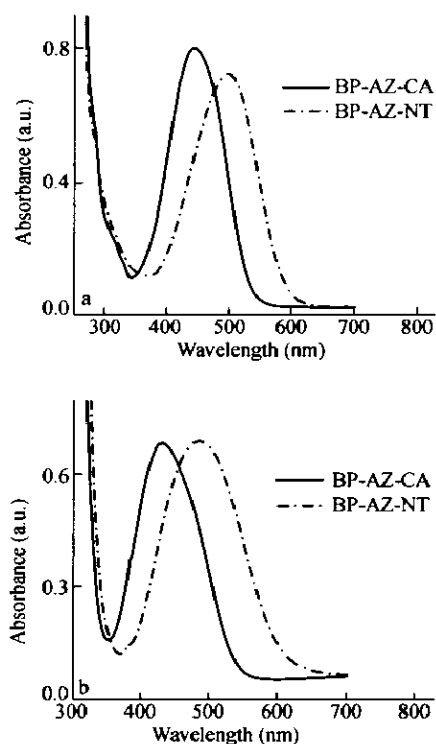


Fig. 7 UV-Vis spectra of the azo polymers (a) in DMF solvent (b) of spin-coated films

445、498 nm, 旋镀膜中 BP-AZ-CA 与 BP-AZ-NT 的最大吸收峰分别为 433、485 nm。可以看到相对于 DMF 溶液, 旋镀膜的最大吸收都有一定程度的蓝移, 这可以解释为偶氮之间的 H 聚集。图 8 为在相同的激光能量密度下, 具有大致相同官能度(均为约 90%)的两种偶氮聚合物的一级衍射效率与时间的关系图。两种聚合物偶氮官能度基本相等, 但由图

可以看出 BP-AZ-CA 比 BP-AZ-NT 有着明显更快的光加工速率。由图 1 可以得到 BP-AZ-CA 的玻璃化转变温度为 160℃ 远高于 BP-AZ-NT 的玻璃化转变温度 130℃, 由此我们也可以看到此光栅形成过程不是简单的由激光引起的热效应。同时可以看到 BP-AZ-NT 的最大吸收更接近加工激光的波长 488, 但其光栅形成速率远小于 BP-AZ-CA, 正如上面所解释的, 我们认为在这里偶氮对位的 COOH 形成的氢键有利于大分子的质量迁移, 所以相同偶氮含量的情况下, BP-AZ-CA 有着更快的光加工速率。

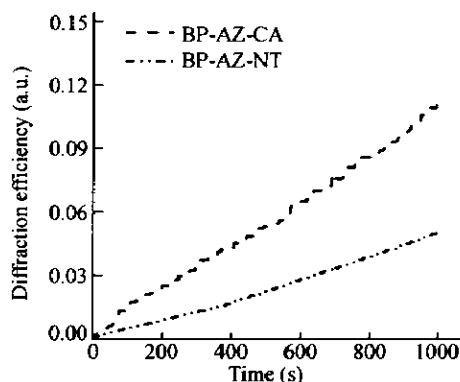


Fig. 8 Diffraction efficiency as a function of irradiation time for two kinds of azo polymers

综上所述, 合成了含有不同偶氮生色团以及不同官能度的环氧树脂基偶氮高分子。研究发现, 光栅形成速率随偶氮官能度的增加而增加, 含对羧基偶氮苯生色团聚合物的光栅形成速率明显快于含对硝基偶氮苯生色团聚合物的相应速率。

REFERENCES

- 1 Tripathy S K, Kim D Y, Li L, Kumar J. *Pure & Appl Chem*, 1998, 70(6): 1267 ~ 1270
- 2 Ramanujam P S, Pedersen M, Hvilsted S. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3227 ~ 3229
- 3 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 4 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 5 Kumar J, Li L, Jiang X L, Kim D Y, Lee T S, Tripathy S K. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2096 ~ 2098
- 6 Barrett C J, Rochon P, Natansohn A. *Chem Phys*, 1998, 109: 1505 ~ 1515
- 7 Pedersen T G, Johansen P M, Holme N C R, Ramanujam P S. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 89 ~ 92
- 8 Yang Haijun(杨海军), He Yanning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其序). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (6): 808 ~ 811
- 9 He Yanning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其序). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 336 ~ 340
- 10 Wang X G, Chen J, Marturankakul S, Li L, Kumar J, Tripathy S K. *Chem Mater*, 1997, 9: 45 ~ 50
- 11 Fukuda T, Matsuda H, Shiraga T, Kimura T, Kato M, Viswanathan N K, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 2000, 33: 4220 ~ 4225

INFLUENCES ON INSCRIPTION RATES OF SURFACE RELIEF GRATINGS

I. TYPES OF AZO CHROMOPHORES AND DEGREE OF FUNCTIONAL IZATION

HE Yaning, WANG Xiaogong, ZHOU Qixiang

(*Department of Chemical Engineering and School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Photofabrication of surface relief gratings (SRGs) by using two series of epoxy-based azobenzene functionalized polymers was investigated. Polymers with different degree of functionalization were designed and synthesized to understand the chemical intricacies involved at the molecular level in the photofabrication of SRG. The influences of degree of azo functionalization and type of azo groups on inscription rate of the surface relief gratings were studied carefully. It was found that the inscription rate increased with the degree of functionalization. Different type azo chromophores with the same backbone showed very different inscription rates of SRG. The hydrogen bond formed between carboxyl was helpful to the polymer chain mass migration. The azo polymer containing 4-carboxyazobenzene chromophores showed a significantly faster rate of surface deformation than the azo polymer bearing 4-nitroazobenzene chromophores.

Key words Surface relief grating, Epoxy based azo polymer, Inscription rate