

支化侧链偶氮聚电解质的光致二向色性和表面起伏光栅*

王昊鹏 和亚宁 王晓工**

(清华大学化学工程系 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘 要 通过后重氮偶合的方法合成了两种含支化侧链偶氮苯生色团的聚电解质 PBANT-AC 和 PBACT-AC. 用红外光谱、氢核磁共振谱、紫外-可见光光谱、热分析和元素分析等手段对聚合物的结构和性能进行了表征. 在 488 nm 的偏振 Ar⁺ 激光的照射下, 聚合物薄膜中的偶氮苯生色团可发生光致取向, 取向有序度分别为 0.12 和 0.09. 在干涉偏振激光束的照射下, 两种聚合物旋涂膜表面均形成了规则的正弦表面起伏光栅, 其起伏深度分别为 40 nm 和 80 nm 左右. 用氮氛激光实时检测, 测定了两种旋涂膜表面起伏光栅的一级衍射效率随光照时间的变化关系.

关键词 偶氮聚电解质, 支化侧链, 双折射, 二向色性, 表面起伏光栅

在适当波长的偏振光照射下, 偶氮苯生色团会发生可逆的光致顺反异构化反应. 这种独特的性质使含偶氮苯生色团的聚合物在可逆光信息存储和光电通讯等领域具有广阔的应用前景^[1,2]. 顺反异构反应可使偶氮苯生色团在垂直于入射光偏振方向上取向, 从而使材料产生稳定的光学各向异性(双折射和二向色性)^[3]. 这一特性可用来达到信息存储的目的. 在干涉的偏振激光照射下, 偶氮苯生色团的光致顺反异构还导致聚合物膜表面分子发生宏观质量迁移, 形成表面起伏光栅(Surface relief grating)^[4-6]. 这种表面起伏结构的加工方法操作简单, 只需一步干涉偏振激光照射即可完成, 通过改变光路设计可以得到各种复杂的表面结构. 所得到的表面结构在低于聚合物 T_g 的温度下可以稳定保持, 并可通过加热或光照的方法擦除. 上述过程可以重复进行, 实现信息多次读取和存储.

表面起伏光栅形成的机理是目前研究的热点之一, 但至今尚无一种普适的理论能够解释不同偶氮聚合物膜表面起伏结构的形成过程^[7-9]. 研究证明, 偶氮聚合物的结构, 尤其是偶氮苯生色团的结构对表面起伏光栅的响应速度以及光栅衍射效率饱和值起着重要的作用^[10,11]. 因此, 通过新颖的分子设计, 深入探讨偶氮聚合物结构与表面起伏光栅性能之间的关系, 有助于更加清楚的了解聚合物发生大范围表面质量迁移的内在本质.

本文合成了两种新型的含支化侧链的偶氮聚

合物 PBACT-AC 和 PBANT-AC, 表征了其结构与性能. 用 488 nm 偏振 Ar⁺ 激光照射, 可使聚合物薄膜中的偶氮苯生色团发生明显的光致取向. 用干涉光束照射上述聚合物的旋涂膜, 可得到规则的表面起伏光栅. 这两种聚合物的主链上均含有可电离的羧基, 可通过此类偶氮聚电解质和聚阳离子的静电逐层自组装得到多层膜, 使这类聚合物比一般的偶氮聚合物具有更多的结构可控性.

1 实验部分

1.1 主要原料和测试仪器

N-乙基-*N*-羟乙基-苯胺 (*N*-Ethyl-*N*-hydroxyethyl-aniline), Acros Organics, 96%. 3,5-二羟基苯甲醇 (3,5-Dihydroxybenzyl alcohol), Aldrich chemical company, Inc., 分析纯. 1,4-二氧六环, 石油醚, 三乙胺和 *N,N'*-二甲基甲酰胺纯化过程参照文献[12]方法. 丙烯酰氯的合成, 参照文献[13]方法, 由本实验室合成, 并经光谱分析确认. 其余试剂均为市购分析纯试剂, 未加进一步处理.

¹H 核磁共振采用 Varin Unity-200 型核磁共振仪; 紫外-可见光吸收光谱测定采用 Perkin Elmer Lambda Bio 40 紫外-可见光光谱仪; 红外光谱分析采用 Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪; 热分析采用 Thermal Solutions DSC 2910 型示差扫描量热仪; 元素分析在 Heratus CHN Rapid 元素分析仪上进行. 分子量测定采用 Viscotek TDA 302 凝胶渗透色谱仪, 四氢呋喃为淋洗剂. 光栅表征采用

Digital Instruments Nanoscope IIIa 原子力显微镜.

1.2 偶氮聚合物的合成

1.2.1 *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺的合成 *N*-乙基-*N*-羟乙基-苯胺与三氯氧磷(POCl_3)反应合成,减压蒸馏,收集 102 ~ 104℃/399 Pa 的馏分.产品为无色澄清液体. IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 2970 (C—H), 1600, 1500 (Benz. ring), 720 (C—Cl); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : 1.16 (t, 3H, —C H_3), 3.40 (m, 2H, —C H_2 CH_3), 3.60 (s, 4H, —NC H_2 C H_2 Cl), 6.68 (m, 3H, Ar-H, ortho and para to N), 7.22 (t, 2H, Ar-H, meso to N).

1.2.2 3,5-二[2-(*N*-乙基苯胺基)乙氧基]苯甲醇(BABA)的合成 *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺和 3,5-二羟基苯甲醇发生亲核取代反应制得.粗产品用二氯甲烷溶解,石油醚沉淀.产物为褐色固体. IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 3400 (O—H), 1600, 1500 (Benz. ring); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : 1.16 (t, 6H, —C H_3), 3.42 (m, 4H, —C H_2 CH_3), 3.70 (t, 4H, —O CH_2 C H_2 N—), 4.00 (t, 4H, —OC H_2 C H_2 N—), 4.58 (s, 2H, HO—C H_2 —), 6.34 (s, 1H, Ar-H, para to — CH_2OH), 6.48 (s, 2H, Ar-H, ortho to — CH_2OH), 6.68 (m, 6H, Ar-H, ortho and para to N), 7.22 (t, 4H, Ar-H, meso to N).

1.2.3 支化侧链先驱聚合物聚[3,5-二[2-(*N*-乙基苯胺基)乙氧基]苯甲醇丙烯酸酯-共-丙烯酸](PBA-AC)的合成 BABA 与聚丙烯酰氯发生酯化反应制得.合成聚丙烯酰氯及测试其分子量的方法参照文献[14]方法,本文合成聚丙烯酰氯的数均聚合度为 588,多分散性系数为 1.3.反应产物在 pH = 3 ~ 4 的水中沉淀,沉淀真空干燥后干燥后用 CH_2Cl_2 进行液-固萃取,萃取后的固体产物在 70℃ 下真空干燥 24 h. IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1700 ~ 1750 (board, C=O), 1600, 1500 (Benz. ring); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$), δ : 1.04, 1.20 ~ 2.40, 3.62, 4.01, 4.90, 6.30, 6.47, 6.70, 7.14; $T_g = 112^\circ\text{C}$.

1.2.4 偶氮聚电解质聚[3,5-二[2-(*N*-乙基-4-(4'-羧基苯基偶氮)苯胺基)乙氧基]苯甲醇丙烯酸酯-共-丙烯酸](PBACT-AC)的合成 将 0.202 g (含 0.481 mmol 苯胺基团) PBA-AC 溶于 25 mL DMF,置于 0℃ 冰水浴中.将 0.06 g,0.866 mmol 的 NaNO_2 溶于 0.18 mL 水中,冷却至 0 ~ 5℃.同时将 0.0989 g,0.722 mmol 对氨基苯甲酸加热溶于

NaOH 水溶液 (NaOH 0.029 g,水 1.08 mL)中,冷却,向其中滴加浓盐酸 0.28 mL.待对氨基苯甲酸晶体全部析出后,向其中滴加冷的 NaNO_2 溶液,保持 0℃,进行重氮化反应,得到稍带淡黄色的重氮盐溶液.将此溶液逐滴加入带有电磁搅拌的 PBA-AC 的 DMF 溶液中,保持 0℃ 和搅拌,反应 10 h,得到暗红色溶液.将此溶液倾倒入 500 mL 水中得到暗红色沉淀.过滤,滤饼烘干.用 10 mL THF 溶解,200 mL 石油醚(60 ~ 90℃)沉淀,过滤,滤饼 70℃ 真空干燥 24 h 得产品. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$), δ : 1.05, 1.20 ~ 2.40, 4.10, 4.90, 6.30 ~ 6.47, 6.80, 7.78, 8.08; $T_g = 159^\circ\text{C}$.

1.2.5 偶氮聚电解质聚[3,5-二[2-(*N*-乙基-4-(4'-硝基苯基偶氮)苯胺基)乙氧基]苯甲醇丙烯酸酯-共-丙烯酸](PBANT-AC)的合成 合成及提纯方法与 PBACT-AC 类似.制备相应的对硝基苯胺的重氮盐与 PBA-AC 偶合制得. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$), δ : 1.08, 1.20 ~ 2.40, 4.10, 4.90, 6.30 ~ 6.47, 6.80, 7.78, 8.24; $T_g = 139^\circ\text{C}$.

1.3 薄膜的制备和光加工

将聚合物 0.1 g 溶于 1 mL DMF 中,将此溶液用 0.2 μm 过滤器过滤.载玻片用清水冲洗,然后用热丙酮浸泡,反复冲洗后干燥.将上述溶液在载玻片上旋涂成膜,真空 70℃ 干燥 48 h,得到表面光洁的聚合物薄膜(膜厚约 1 μm).同时采用浓度较稀的聚合物 DMF 溶液制备厚度较薄的旋涂膜(膜厚约 100 nm)用于光致双折射研究.

用于光致取向的光源为线偏振的 488 nm Ar^+ 激光束,用线偏振的 633 nm 的 He-Ne 激光先后通过样品膜和检偏器原位检测取向效果.并在实验结束后,用紫外-可见光光谱仪检测样品膜中的光致二向色性.

光栅制备的光路图参照文献[15]方法.用于表面起伏光栅制备的光源为 488 nm Ar^+ 激光.用两束 p 偏振激光在样品表面形成干涉条纹,激光能量密度约 150 mW/cm^2 ,入射光与膜表面法线的夹角 θ 为 21.5°.用 633 nm 的 He-Ne 激光实时检测光栅的一级衍射效率.

2 结果与讨论

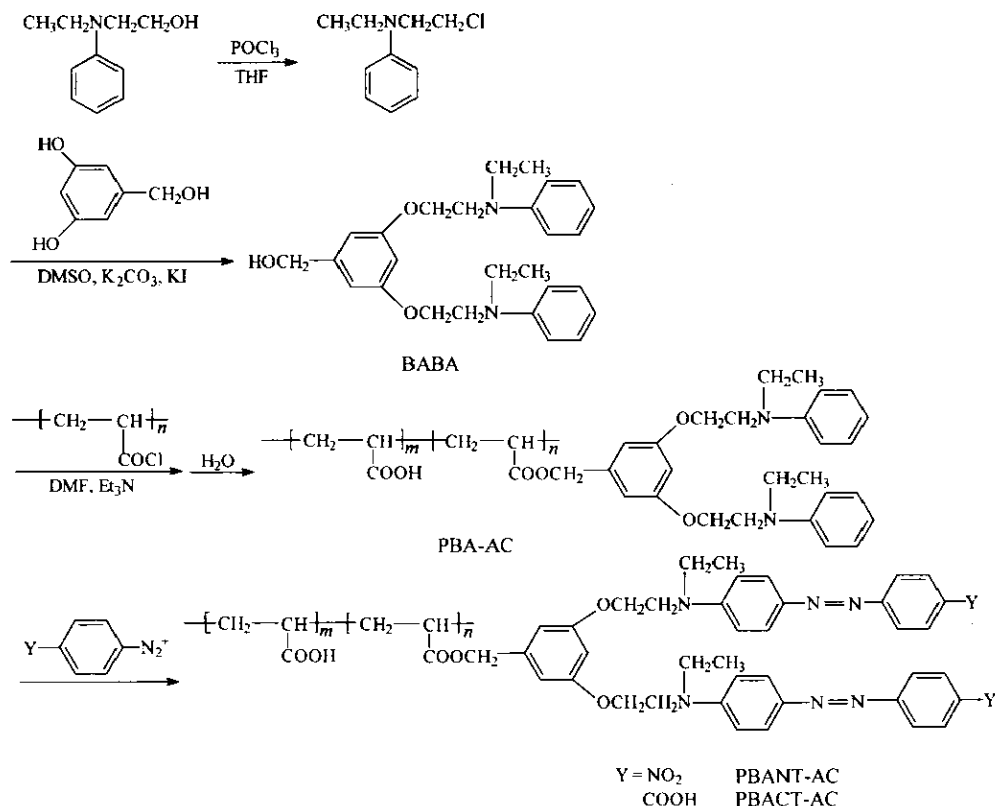
2.1 支化侧链偶氮聚电解质的合成

两种含支化侧链推拉电子型偶氮苯生色团的聚电解质的合成路线如下图(反应式 1)所示.反

应中间产物和聚合物用红外光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 、紫外-可见光谱和元素分析等进行了表征,确定了结构和纯度。

聚丙烯酰氯的合成和分子量测试的方法参照文献[14]方法。聚丙烯酰氯活性很高,不能直接测

定分子量。在同一批制备的聚丙烯酰氯中取部分与过量的甲醇反应,生成聚丙烯酸甲酯,测定了此聚合物的数均聚合度为 588,分散系数为 1.3。其余部分用于后续反应。可以认为,聚丙烯酰氯在和 BABA 反应时,聚合度基本不变。



Scheme 1 Synthetic route for the branched side-chain azo polyelectrolytes

本文将聚丙烯酰氯中酰氯基团发生酯化反应的分率定义为官能度(DF)。在本研究中,采用元素分析的方法计算产物 PBA-AC 的官能度,聚合物中氮元素的百分含量和官能度的关系如下:

$$DF = \frac{72.06 N}{28.01 - 416.56 N} \quad (1)$$

其中 N 为氮元素的百分含量。本文中合成的 PBA-AC 的官能度为 17%。

在后重氮化偶合反应中,根据先驱聚合物 PBA-AC 中苯胺残基的含量计算所需重氮盐的投料量。通过 PBA-AC 和相应的重氮盐发生重氮偶合反应得到最终产物。PBA-AC、PBANT-AC 和 PBACT-AC 的氢核磁共振谱图 and 对应峰的指认见图 1。从图中可以发现,对应胺基间位质子的核磁共振吸收峰(图 1a 中 $\delta = 7.14$ 处)在重氮偶合反应后移向低场(图 1b 和 c 中 $\delta = 7.78$ 附近);在图 1(b)的 $\delta = 8.24$ 和图 1(c) $\delta = 8.08$ 处出现了新的

吸收峰,分别对应于苯环上硝基或羧基邻位的氢的核磁共振峰。上述核磁共振谱图证明先驱聚合物发生重氮偶合反应的效率接近 100%。由于采用同一种先驱聚合物 PBA-AC 进行后重氮化偶合反应,得到的两种偶氮聚合物偶氮苯生色团的含量可以认为相同,即官能度均为 17%。因每一个支化单元上带有两个偶氮生色团,偶氮生色团和聚合物链上结构单元的百分比为 34%。DSC 分析结果表明, PBA-AC 的玻璃化转变温度 T_g 为 112°C ,引入刚性和强极性的偶氮苯生色团后 T_g 升高, PBANT-AC 的 T_g 为 139°C , PBACT-AC 的 T_g 为 159°C 。由于 PBACT-AC 所含偶氮苯生色团的取代基为羧基,羧基之间生成氢键,因此 PBACT-AC 的 T_g 比 PBANT-AC 高。

PBANT-AC 和 PBACT-AC 的主链含有亲水的羧酸基团,在侧链带有疏水的偶氮苯生色团,生色团的两端带有很强的推拉电子基团。支化结构使

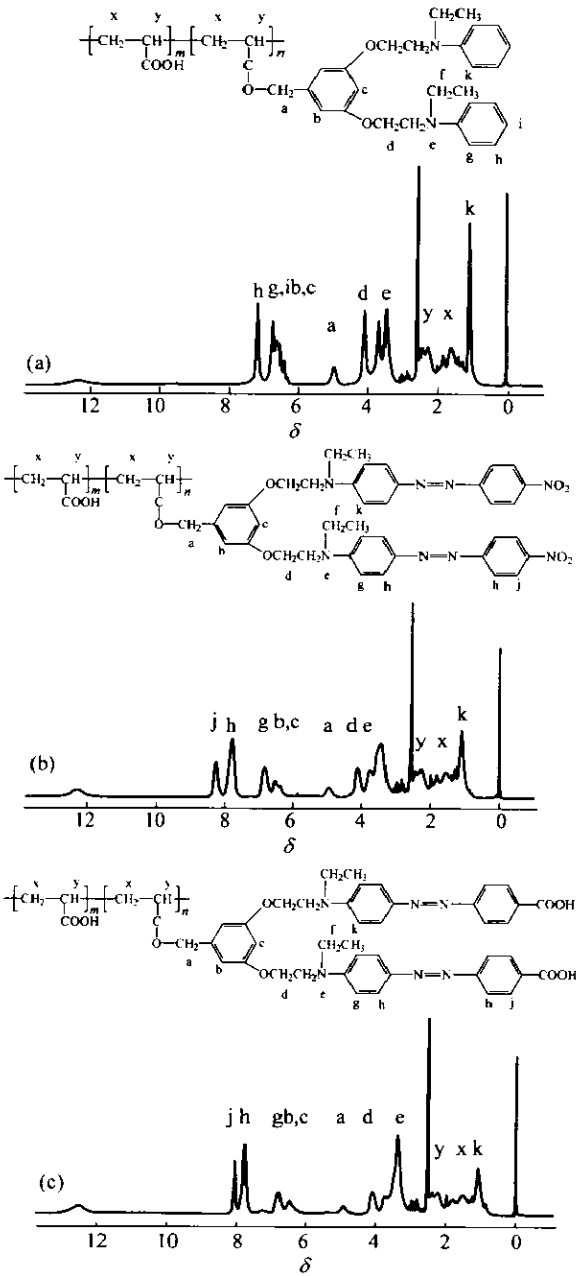


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of PBA-AC (a), PBANT-AC (b) and PBACT-AC(c) in d_6 -DMSO

两个偶氮苯生色团间的距离很近,易形成 H-聚集体^[16].此外,PBACT-AC 所含偶氮苯生色团的取代基为羧基,羧基电离度的不同也会影响 H-聚集体的存在形态.在利用静电吸附逐层自组装制备多层膜时,由于聚合物在溶液中的存在形态不同,可形成各种类型的自组装多层膜.有关研究将在另文中予以报道.

2.2 光致双折射和二向色性

PBANT-AC 和 PBACT-AC 的 DMF 溶液和旋涂膜的紫外吸收光谱如图 2 所示. PBANT-AC 在

DMF 溶液中的最大吸收波长为 488 nm,在旋涂膜中的最大吸收波长为 470 nm. PBACT-AC 在 DMF 溶液中的最大吸收波长为 433 nm,在旋涂膜中的最大吸收波长为 425 nm. 上述位置处均对应的是偶氮苯生色团的 π - π^* 电子跃迁吸收峰. 两种偶氮聚合物在膜中的吸收峰位置与在溶液中的情况比较都发生了明显蓝移,这说明偶氮苯生色团在膜中部分发生了 H-聚集^[16].

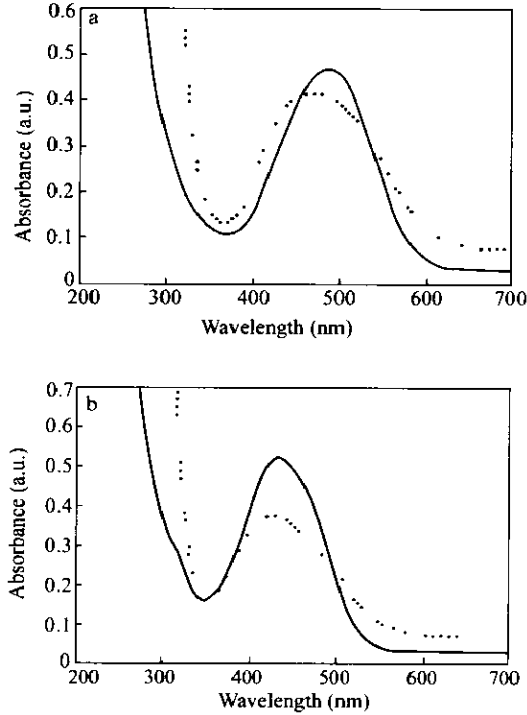


Fig. 2 UV-Vis spectra of the branched side-chain azo polyelectrolytes PBANT-AC (a) and PBACT-AC (b), respectively in DMF solution (solid line) and in the spin-coated film (dotted line)

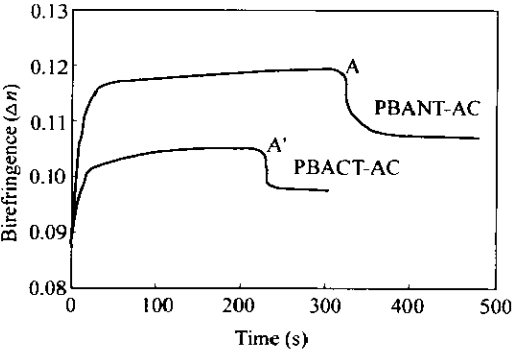


Fig. 3 Optically induced birefringence as a function of irradiation time
Point A and A': writing beam off

用偏振紫外-可见光谱对 PBANT-AC 和 PBACT-AC 旋涂膜分析的结果表明,聚合物中不存在生色团的初始取向. PBANT-AC 和 PBACT-AC 的薄膜在 488 nm Ar⁺ 线偏振激光的照射下,偶氮生色团可发生明显的光致取向,光致双折射随光照时间变化的过程如图 3 所示. 图 3 中的纵坐标是折射率之差 Δn , 根据下面的公式

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}}$$

(2)

计算. 式中 d 为膜厚(= 100 nm); λ 为检测光的波长(633 nm); I_0 和 I 分别为入射光和透过检偏器的光强. 对偶氮聚合物膜光致各向异性的研究发现, 由于偶氮苯生色团的光致取向作用可以使体系产生较大的双折射效应. 从图中可以看出, 线偏振光照 30 s 左右, 两种聚合物膜中的光致双折射

值基本达到饱和. 在激光束关闭的同时, 双折射值发生衰减. 衰减过程先后经历一个较快的阶段和一个较慢的阶段, 最后达到一个稳定值. 最终两种样品膜中残余的双折射值分别为各自饱和值的 62% (PBANT-AC) 和 58% (PBACT-AC). 图 4 所示为光致取向后两种样品膜在平行和垂直于激光偏振方向的紫外-可见光光谱. 从图中可以看出, 光照后膜中产生了二向色性, 垂直于激光偏振面方向的吸收高于平行方向的吸收. 这证明相当数量的偶氮苯生色团在光照后沿垂直于激光偏振面的方向发生了取向. 根据文献[17]定义的取向有序度的计算方法, PBANT-AC 膜的取向有序度大约为 0.12, PBACT-AC 膜的取向有序度大约为 0.09. 实验证明膜中的偶氮苯生色团的取向在室温下可以稳定保持数月.

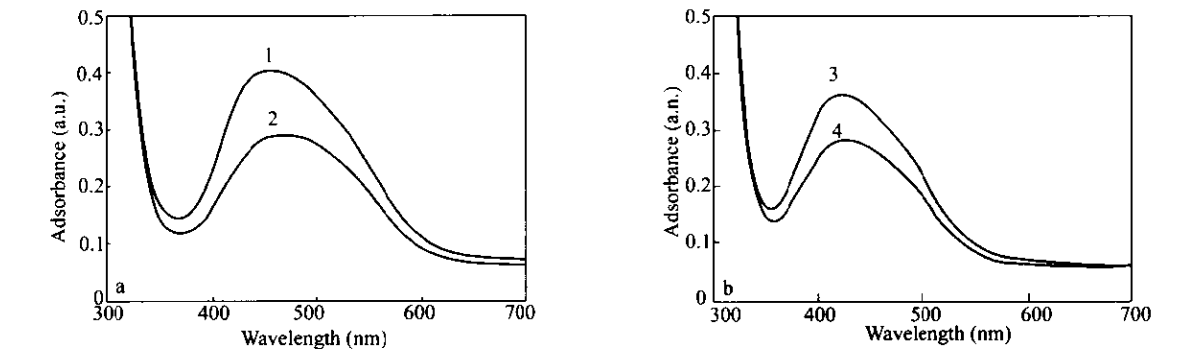


Fig. 4 UV-Vis spectra of 100-nm-thick samples of PBANT-AC(a) and PBACT-AC(b) after irradiation
Curve 1 and 3: perpendicular to the polarization direction of laser beam; Curve 2 and 4: parallel to the polarization direction of laser beam

2.3 光致表面起伏光栅

从两种聚合物的紫外-可见光光谱(图 2)可以看到, 在波长为 633 nm 处两种聚合物薄膜基本没有吸收. 因此选用波长为 633 nm 的氦氖激光为检测光, 直接用一级衍射强度与入射光强的比得到一级衍射效率. 图 5 为光加工过程中, 两种偶氮聚合物膜形成表面起伏光栅的一级衍射效率随光照时间的增长曲线. 入射光能量密度均为 150 mW/cm². 可以看到在经过 90 min 的辐照后, 衍射效率的增长逐渐趋于饱和, 即光栅的深度不再继续增加. 图 6 为用 AFM 观察到的聚合物薄膜表面形成的起伏光栅的三维立体图和表面形貌图. 两种样品表面都形成了规整的正弦波形的起伏光栅, 光栅周期都为 667 nm. PBACT-AC 膜表面光栅起伏深度为 80 nm, PBANT-AC 为 45 nm.

目前普遍认为偶氮苯生色团的光致顺反异构化导致聚合物大分子发生质量迁移是表面起伏光

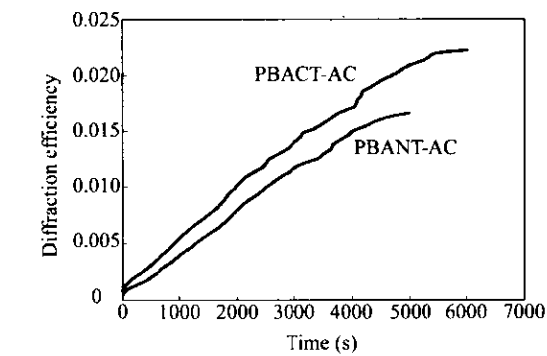


Fig. 5 Diffraction efficiency of SRG of PBACT-AC and PBANT-AC films as a function of irradiation time
The thickness of both films is about 1 μm .

栅形成的关键因素. 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^[7]; Barrett 等认为由于偶氮苯生色团的顺反异构化, 导致自由体积的变化, 从而产生内部压力梯

度,引起聚合物链质量迁移^[8];Pedersen 等提出基于平均场理论的模型,即分子向具有高取向参数的区域迁移^[9].上述 3 种理论都在一定程度上解释了形成表面光栅的内在动力,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,以及聚合物结构变化会导致光加工速率的显著差别等等.偶氮聚电解质 PBANT-AC 和 PBACT-AC 的旋涂膜通过光加工均可形成表面起伏光栅,这就提供了一种可深入研究光致质量迁移的新聚合物体系.比较

两种聚合物的光加工性能可以发现,在偶氮苯生色团含量和光加工条件相同的情况下,PBACT-AC 膜的光栅起伏深度大于 PBANT-AC 膜,相应衍射效率的饱和值也略高.本研究组对环氧树脂基偶氮聚合物膜表面起伏光栅的研究也得到了类似的结果^[18].偶氮苯生色团的结构与聚合物光栅形成性能之间的关系还在进一步研究中.此类偶氮聚电解质带有可电离的基团,可望通过静电交替沉积形成自组装膜,从而得到具有亲水表面和复杂内部结构的表面图案化聚合物膜材料.

综上所述,本文通过后重氮偶合的方法合成

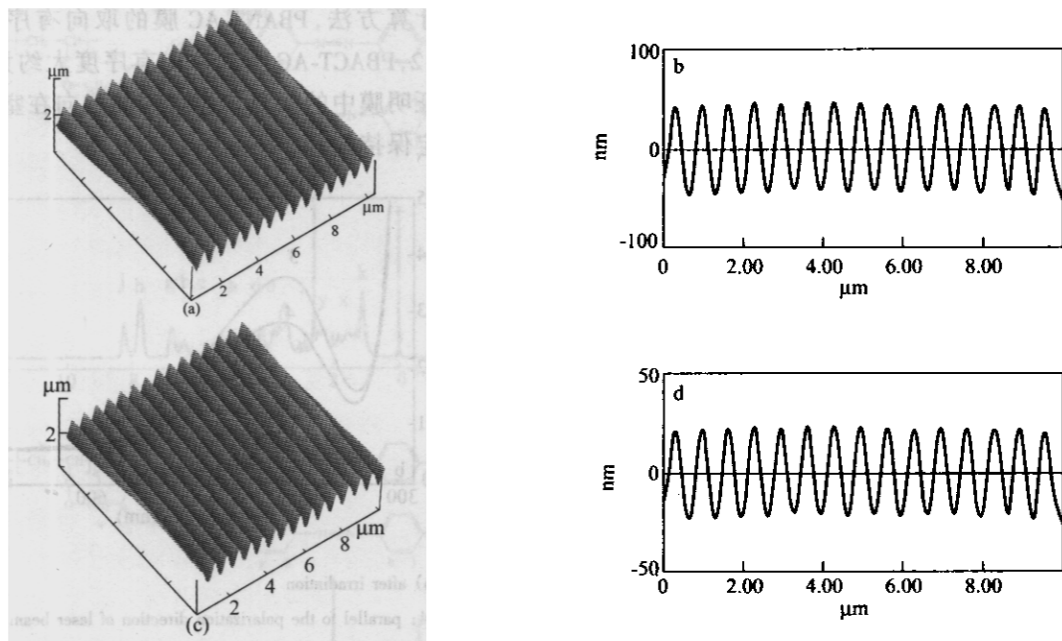


Fig. 6 AFM three-dimensional view (a; PBACT-AC, c: PBANT-AC) and surface profile (b: PBACT-AC, d: PBANT-AC) of the grating on the polymer films

The thickness of both films is about 1 μm .

了两种含支化侧链偶氮苯生色团的聚电解质 PBANT-AC 和 PBACT-AC,系统表征了聚合物的结构和性能.在 488 nm 的偏振 Ar^+ 激光的照射下,两种聚合物薄膜中的偶氮苯生色团均可发生光致

取向,取向有序度分别为 0.12 和 0.09.用干涉激光束对聚合物薄膜进行照射,得到了规则正弦波形的表面起伏光栅.

REFERENCES

- 1 Viswanathan N K, Kim D Y, Bian S, Williams J, Liu W, Li L, Samuelson L, Kumar J, Tripathy S K. *J Mater Chem*, 1999, 9: 1941 ~ 1955
- 2 Xie S, Natansohn A, Rochon P. *Chem Mater*, 1993, 5: 403 ~ 411
- 3 Rochon P, Gosselin J, Natansohn A, Xie S. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 4 ~ 5
- 4 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 5 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 6 Yang Haijun(杨海军), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其祥). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (6): 808 ~ 811
- 7 Kumar J, Li L, Jiang X L, Kim D Y, Lee T S, Tripathy S K. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2096 ~ 2098

- 8 Barrett C J, Rochon P, Natansohn A. *Chem Phys*, 1998, 109: 1505 ~ 1515
- 9 Pedersen T G, Johansen P M, Holme N C R, Ramanujam P S. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 89 ~ 92
- 10 Barrett C J, Natansohn A L, Rochon R L. *J Phys Chem*, 1996, 100: 8836 ~ 8842
- 11 Fukuda T, Matsuda H, Shiraga T, Kimura T, Kato M, Viswanathan N K, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 2000, 33: 4220 ~ 4225
- 12 Cheng Hao(成昊), Tuo Xinlin(庾新林), Gao Weiwei(高巍伟), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 96 ~ 101
- 13 Zhang Sigui(章思规). *Fine Organic Chemicals Technical Manual(精细有机化学品技术手册)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1991. 57
- 14 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 15 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其庠). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 336 ~ 340
- 16 Song X D, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9144 ~ 9159
- 17 Andele K, Birenheide R, Eich M, Wendorff J H. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1989, 10: 477 ~ 483
- 18 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Polymer*, 2002, 43: 7325 ~ 7333

PHOTO-INDUCED DICHROISM AND SURFACE RELIEF GRATINGS OF TWO NOVEL BRANCHED SIDE-CHAIN AZO POLYELECTROLYTES

WANG Haopeng, HE Yaning, WANG Xiaogong

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

Abstract Novel polyelectrolytes (PBANT-AC and PBACT-AC) functionalized with branched side-chains containing electron donor-acceptor type azo chromophores have been synthesized through a post-polymerization azo-coupling reaction route and characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR and UV-Vis spectroscopy. The degree of functionalization (DF) of PBANT-AC and PBACT-AC were 17% measured by elemental analysis. The degree of polymerization and its distribution were determined by GPC to be $X_n = 588$ with a polydispersion index 1.3. Glass transition temperatures of PBANT-AC and PBACT-AC were estimated from DSC thermogram to be 139°C and 159°C , respectively. Dichroism was optically induced in the spin-coated films of the two polymers under the irradiation of a polarized Ar^+ laser beam at 488 nm. The resulting dichroism was detected from UV-Vis spectra, which exhibited a long-term stability at room temperature. The orientational order parameters obtained were 0.12 and 0.09 for the PBANT-AC and the PBACT-AC films. Surface relief gratings were optically inscribed upon exposure to an interference pattern of Ar^+ laser beams at modest intensities. The surface modulations were about 45 nm and 80 nm for PBANT-AC and PBACT-AC films estimated from their AFM data.

Key words Azo polyelectrolyte, Branched side-chain, Photo-induced dichroism, Surface relief grating