

·研究简报·

含手性末端基偶氮聚合物膜的全息光栅研究*

董红晨 徐则达 范星河** 陈小芳 宛新华 周其凤**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 偶氮聚合物, 全息光栅, 手性末端基

偶氮苯侧链型高分子由于其含有偶氮苯基团,在光作用下会发生可逆的顺反异构过程,具有光致取向特性,在光学处理、衍射光学、投影显示、光开关等许多方面具有潜在的应用性^[1].近10多年来国内外学者对此类化合物进行了广泛的研究,已有文献报道可利用 Ar^+ 激光束在偶氮苯聚合物薄膜上直接“写入”表面凸起光栅,并且通过原子力显微镜观测到光栅起伏.这种光栅很稳定,并可以利用光学方法“擦去”.偶氮苯聚合物上述独有的性质引起了许多学者的兴趣^[2,3].

另一方面,由于旋光性聚合物在光学物理性质上的优势,我们已将手性基团引入偶氮苯聚合物的侧链中,合成了含手性末端基偶氮均聚物和含自由基的偶氮苯三元共聚物,并对其进行了相位共轭等方面的研究^[4,5].本文在此基础上,研究了一组新的含手性末端基偶氮苯三元共聚物类高分子化合物,PAZ-胆固醇、PAZ-薄荷醇、PAZ-(S)-2-甲基-1-丁醇,在诱导光场的作用下通过偶氮基团顺反异构而重新取向,并以514 nm的 Ar^+ 光作激发光,进行了全息微结构效应的研究,其目的是研究它们的结构与性能关系,考察这类高分子的光信息行为和光致微结构,以期获得新型的光学材料.由于本三元共聚物链中引入了极性分子,制作出埋在膜内而不是膜表面的光致全息相微结构.然而,至今人们对偶氮聚合物膜内微结构的理论与实验尚未成熟,我们的实验结果还有待进一步研究.相信随着人们对偶氮聚合物结构、性质、功能之间关系的深入认识,旋光性偶氮聚合物必将以其特有的不对称结构在更加广泛的领域里发展成为不可替代的新型功能材料.

1 性能测试

偏光显微镜(POM),Leitz Laborlux 12 Pol 偏光显微镜,WILD MPS 照相机;聚合物分子量由GPC测定,Waters 515 型凝胶渗透色谱仪(GPC);溶剂,THF;标样,PSt;元素分析仪,Elementar Vario EL (Germany);圆二色光谱仪(CD),法国JOBIN-YUON 公司 CD6 型圆二色光谱仪.

2 样品制备

实验中所用样品的分子结构见图1.聚合物前体PAZ的制备见文献[5].元素分析结果[PAZ (8:2 mol)]:计算值C、H、N分别为66.02%、8.58%、3.02%;实测值C、H、N为66.14%、8.31%、2.94%.

聚合物PAZ-R^{*}的合成采用DCC缩合反应制备.将20 mmol的手性醇((S)-2-甲基-1-丁醇,薄荷醇,胆固醇),15 mmol的聚合物PAZ及9 mmol的DMAP溶于60 mL的四氢呋喃,0℃下加入18 mmol的DCC,搅拌30 min,有白色絮状沉淀生成.然后在室温下继续搅拌18 h,过滤掉不溶物,收集滤液,旋转蒸发掉大部分溶剂.将浓缩后的滤液在甲醇中沉淀,并用溶解沉淀法提纯,真空干燥,得到粒状固体(如沉淀时出现悬浊液,可滴加一至两滴浓盐酸,即可沉出).PAZ-胆固醇、PAZ-薄荷醇、PAZ-(S)-2-甲基-1-丁醇的偶氮苯三元共聚物元素分析实测值C、H、N分别为69.54%、9.01%、3.14%;67.60%、8.89%、2.79%和66.82%、8.72%、2.89%.由PAZ及PAZ-胆固醇、PAZ-薄荷醇、PAZ-(S)-2-甲基-1-丁醇的元素分析含量,可推算出含胆固醇手性基团、薄荷醇手性基团、(S)-2-甲基-1-丁醇手性基团的链节分别占整个聚合物分子的10.0%、11.2%、11.6%,由此可知酯化产

* 2002-07-24 收稿,2002-09-09 修稿;国家自然科学基金资助(基金号 20134010 和 20274003);** 通讯联系人

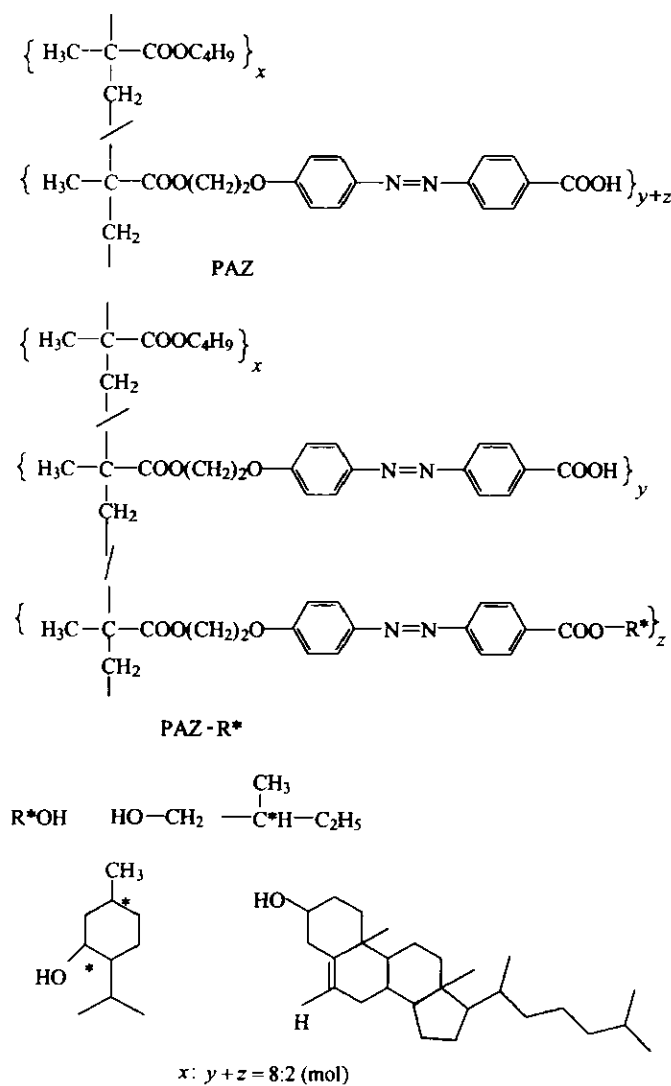


Fig. 1 Structures of polymer PAZ and PAZ-R*

率分别约为 50%、56% 和 58%。有关含手性末端基偶氮苯三元共聚合物膜制作工艺详见文献[4,5]。

3 实验装置

实验光路示意图如图 2。图中用 Ar⁺ 激光器输出的波长 514 nm 的激光为光源,该光束经过反射镜和分束片后,被分成三束入射光,三束入射光在样品上形成的光斑完全重合,并且任意两束光之间的夹角大小相等,实验中取夹角大小为 2.8 ~ 3°,并通过在任一入射光的光路中加入半波片来改变该光束的偏振态。有关利用四波混频方法研究偶氮苯聚合物膜详见文献[4,5]。

4 含手性末端基偶氮苯三元共聚物物性

合成的含手性末端基偶氮苯三元共聚合物分子量由 GPC 测定,结果见表 1。

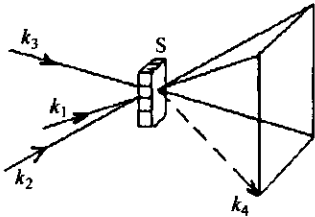


Fig.2 Schematic experiment optical setup diagram
S = polymer film sample; k_4 represent the optical phase conjugated response on the films in the long-range order square symmetry microstructure

含手性末端基偶氮苯三元共聚合物旋光性是由实验直接测得。由于偶氮苯聚合物在氯仿中均为红色溶液,在普通的旋光仪中强烈吸收检测光,透过率较低,因此用测定旋光度的方法精确表征

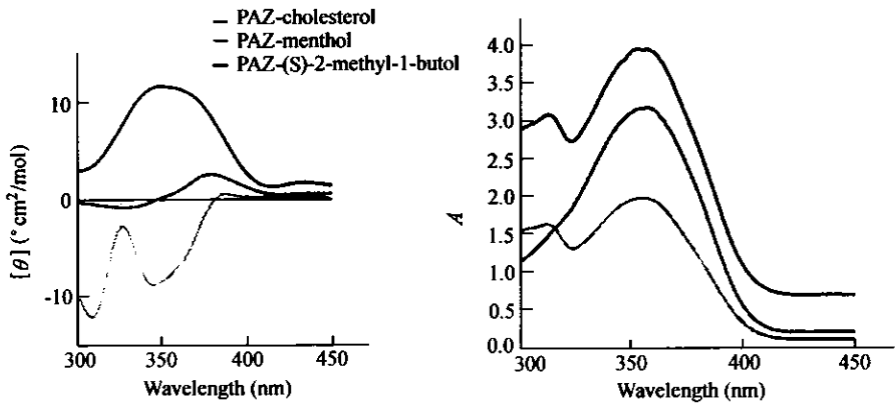


Fig. 3 The circular dichroism (CD) spectra and UV-Vis spectra at 25°C of PAZ-R* in CHCl₃

旋光性比较困难,但其旋光性可以由圆二色(CD)谱很好地表征.图3为氯仿溶液中含手性末端基偶氮苯三元共聚合物的圆二色(CD)谱图与UV-Vis谱图.由图3可见,三种聚合物均具有旋光性,其中PAZ-胆固醇的旋光性最高,PAZ-薄荷醇相对较低;而PAZ-(S)-2-甲基-1-丁醇与它们旋光性相反,是右旋的.实验结果表明在合成过程中未发生消旋化.这些结果与UV-Vis图对照,CD谱的峰与紫外光吸收峰位置基本一致.

Table 1 Molemear weight and molecular weight distribution of azobenzene polymers containing azobezene moieties with chiral end group

Terpolymer	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>d</i>
PAZ-2methyl-1-butanol	46000	121000	2.6
PAZ-momthol	44000	114000	2.6
PAZ-cholesterol	56000	130000	2.3

5 含手性末端基偶氮苯三元共聚合物膜相位共轭

我们对手性末端基偶氮苯三元共聚合物膜PAZ-胆固醇进行了四波混频及二维相光栅结构的形成研究,PAZ-薄荷醇、PAZ-(S)-2-甲基-1-丁醇也进行了相同的研究,其实验结果相似.实验中,光照时间2~10 s时我们在屏上观察到的多光束四波混频共轭光信号,说明在聚合物薄膜中已形成了二维有序向光栅结构,并在实验中观察到了激光诱导的微结构衍射图案,见图4.由于激发光场强度是呈四方分布的,由图4可见在光照射处只有光场分布的点上偶氮苯侧链才发生了较强的光致取向过程,因此四方分布的光场在聚合物膜上诱导出了二维的相光栅结构.这种结构的物理性质是很稳定的,贮放很长时间(数周)其结构是不会发生变化的,用Ar⁺激光去读取,其衍射图案仍

是很有序的四角分布,这说明有机聚合物膜上的结构是有序的排列.

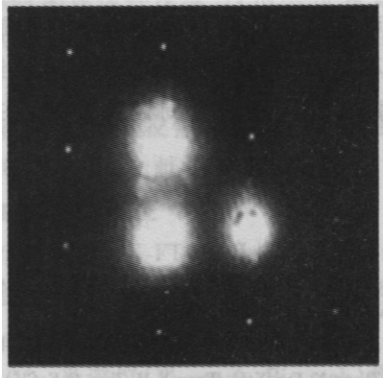


Fig. 4 The response of optical phase conjugated beams on the observation plane

6 含手性末端基偶氮苯三元共聚合物膜内微结构

由于手性末端基偶氮苯三元共聚合物中聚合物末端含有部分极性分子羧基基团,在AFM图上,可以看到表面为一平整的膜表面,得不到表面突起的微结构.但是当把聚合物膜放到偏光显微镜下观察,发现了非常稳定有序的双折射图案.我们尝试了用不同偏振光方向组合的光照射聚合物膜,得到了不同偏振态下埋在膜内的光致全息相光栅图像,见图5.由图5可见通过偏光显微镜观察,发现聚合物膜经过波长514 nm的偏振激光照射几秒钟后,由于偶氮苯基团的光异构化作用,会发生不同程度的分子取向,因而很容易看到明显的光诱导双折射现象,且可以看到手性末端基偶氮苯三元共聚合物(PAZ-胆固醇)膜内微结构由两部分组成,一种是格点形状,一种是环状纹路.实验结果表明即使是由线偏振光照射,膜内也会出现

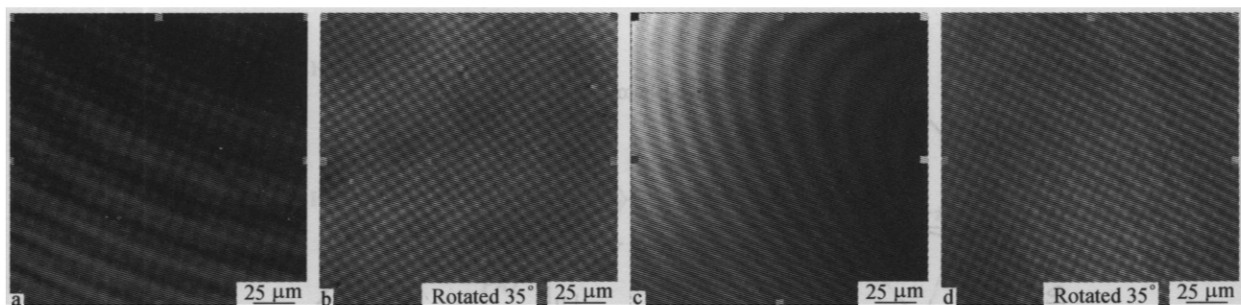


Fig.4 The POM images of PAZ-cholesterol film measured by polarizing microscopy(square symmetry optical lattice)

a, b) Two levorotatorily polarized beams and one dextrorotatorily polarized beam;

c, d) Two levorotatorily elliptically polarized beams and one dextrorotatorily elliptically polarized beam

环状条纹.这与非旋光性偶氮苯聚合物 PAZ 不相同,无论是采用线偏振光,还是圆偏振光,得到的都是格点状图案.由此我们可知,由不同偏振光方向组合诱导的 PAZ-胆固醇聚合物膜内微结构基本相同,可见环状纹路是由聚合物自身旋光性引起的,而不是由光的偏振态引起的.环状纹路透过光强度每 70 度完成一个周期性变化,在 35 度时

强度最大.然而,至今人们对偶氮聚合物膜内微结构的理论与实验尚未成熟,实验结果有待进一步研究.可以确信,具有两重膜内微结构信息的手性末端基偶氮苯三元共聚物膜为研制全息相微结构存光信息的偶氮苯聚合物薄膜器件提供了另一条可行的研究途径.

REFERENCES

- 1 Blinov L M, Ciparrone G, Kozlovsky M V, Lazarev V V, Scaramuzza N. *Optics Communication*, 2000, 173: 137 ~ 144
- 2 Lchimura K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1847 ~ 1873
- 3 Matsui T, Nagata T, Ozaki M, Fujii A, Onoda M, Teraguchi M, Masuda T, Yoshion K. *Synthetic Metals*, 2001, 119: 599 ~ 600
- 4 Xu Z D, Zhang Y, Fan X H, Wang X H, Zhou Q F. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20: 99 ~ 104
- 5 Zhang Y, Xu Z D, Fan X H, Chen X F, Wang X H, Zhou Q F. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20: 285 ~ 290

HOLOGRAPHY GRATING OF AZOPOLYMER FILMS CONTAINING A CHIRAL END GROUP

DONG Hongchen, XU Zeda, FAN Xinghe, CHEN Xiaofang, WAN Xinhua, ZHOU Qifeng

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The multifunctional azopolymers (PAZ-R^{*}) containing azobenzene moieties with chiral group were synthesized as a new class of optical polymers. The structure of polymers was characterized by GPC, elemental analysis and circular dichroism. The optical phase conjugated responses of the polymer films were investigated by the degenerate four-wave mixing (DFWM). Furthermore, the photo-induced holographic phase gratings of the films were characterized by POM. The experimental results showed that optically active polymers (PAZ-R^{*}) containing chiral groups could form holographic phase gratings buried in the films. From the preliminary measurements of photoalignment, it was found that the chiral group in side-chain azobenzene polymer films could play an important role in responding polarization direction of the irradiating beams and the irradiating number. The chiral group was found to have influence on changing physical properties such as optical phase conjugated characteristics effectively and on the formation of microstructures in the film. Further studies on the photoinduced properties of side-chain azobenzene polymer films with chiral groups are in progress.

Key words Azopolymers, Holography grating, Chiral group