

表面起伏光栅形成速率的影响规律 II. 偶氮生色团上甲基取代基的影响*

和亚宁 王晓工** 周其庠

(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 设计并合成了偶氮生色团上含有不同数目甲基取代基的环氧树脂类偶氮高分子. 研究了偶氮生色团上甲基取代对表面起伏光栅形成速率的影响规律. 实验结果表明, 在偶氮生色团上引入甲基取代基使光栅形成的速率明显减慢, 引入甲基数目越多, 光栅形成速率就越慢.

关键词 偶氮高分子, 甲基取代基, 表面起伏光栅, 形成速率

芳香族偶氮分子是具有平面共轭结构的生色团, 在光的作用下会发生可逆的顺-反异构化反应, 从而产生如光致变色、光致取向和光致相变等效应. 近些年来的研究表明, 含偶氮生色团的聚合物在光信息存储、光放大、光电子学、光控分子取向、光开关、二次谐波产生、电光调制、光折变效应、集成光学等方面具有巨大的应用潜力^[1-4]. 1995年, Natansohn 等和 Tripathy 等分别同时报道了在干涉的偏振激光作用下, 偶氮聚合物膜表面分子可发生宏观质量迁移, 形成可擦的表面起伏光栅 (Surface relief gratings), 进一步拓宽了其应用范围^[5,6].

在过去的几年里, 许多研究组对产生表面起伏光栅的机理进行了研究, 结果表明, 偶氮苯的顺反异构化在分子质量迁移中起着关键性的作用. 但顺反异构反应与宏观的分子质量迁移的确切联系尚不清楚. 目前已有的理论和模型包括: 偶氮顺反异构导致的自由体积变化而形成压力梯度驱动质量迁移, 基于平均场理论的非对称作用力模型, 电场梯度与分子偶极相互作用造成质量迁移的电场梯度理论等^[7-9]. 但这些理论尚不能解释所有的实验现象. 同时, 这些理论均未考虑聚合物化学结构在表面起伏光栅形成中的作用, 因此, 无法从分子结构的角度对聚合物的性能作出预测.

我们在以前的文章中曾报道了偶氮生色团密度对表面起伏光栅形成速率的影响规律^[10,11], 本文从研究偶氮生色团上取代基和形成表面起伏光栅

速率间关系入手, 进一步深入探索上述新颖的光致动力学过程中的结构与性能关系. 为此, 设计并合成了偶氮生色团上含有不同数目甲基取代基的环氧树脂类高分子, 表征了其结构与性能, 并在此基础上, 研究了偶氮生色团上甲基取代对表面起伏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 环氧分别和苯胺、3-甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺在 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、BP-3-AN、BP-35-AN. 然后, 将先驱聚合物在极性溶剂 DMF 中与重氮盐进行重氮偶合反应, 将偶氮生色团引入聚合物中. 其合成路线图见图 1. 其具体反应条件与我们以前报道相同^[10,11].

我们已在前文中报道了 BP-AN、BP-AZ-CA 的合成方法和表征数据^[10,11].

BP-3-AN 的合成及提纯方法与 BP-AN 类似. GPC: $M_n = 26000$, $M_w = 41000$, $MWD = 1.6$. IR (KBr, cm^{-1}): 3370 (O—H, m), 1605 1510 1468 (Benz ring, s), 1252 (C—O, s). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 7.07(4H, d), 6.95(1H, s), 6.82(4H, d), 6.53(2H, s), 6.36(1H, d), 4.06(2H, m), 3.88(4H, s), 3.34 ~ 3.75(4H, m), 2.10(3H, d), 1.55(6H, s). $T_g = 84^\circ\text{C}$.

BP-35-AN 的合成及提纯方法与 BP-AN 类似.

GPC: $M_n = 29000$, $M_w = 50000$, $MWD = 1.7$. IR (KBr, cm^{-1}): 3380 (O—H, m), 1603 1510 1475 (Benz ring, s), 1255 (C—O, s). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-

d_6): 7.07(4H, d), 6.82(4H, d), 6.33(2H, s), 6.18 (1H, s), 4.05 (2H, m), 3.88 (4H, s), 3.34 ~ 3.75 (4H, m), 2.05(6H, m), 1.55(6H, s). $T_g = 72^\circ\text{C}$.

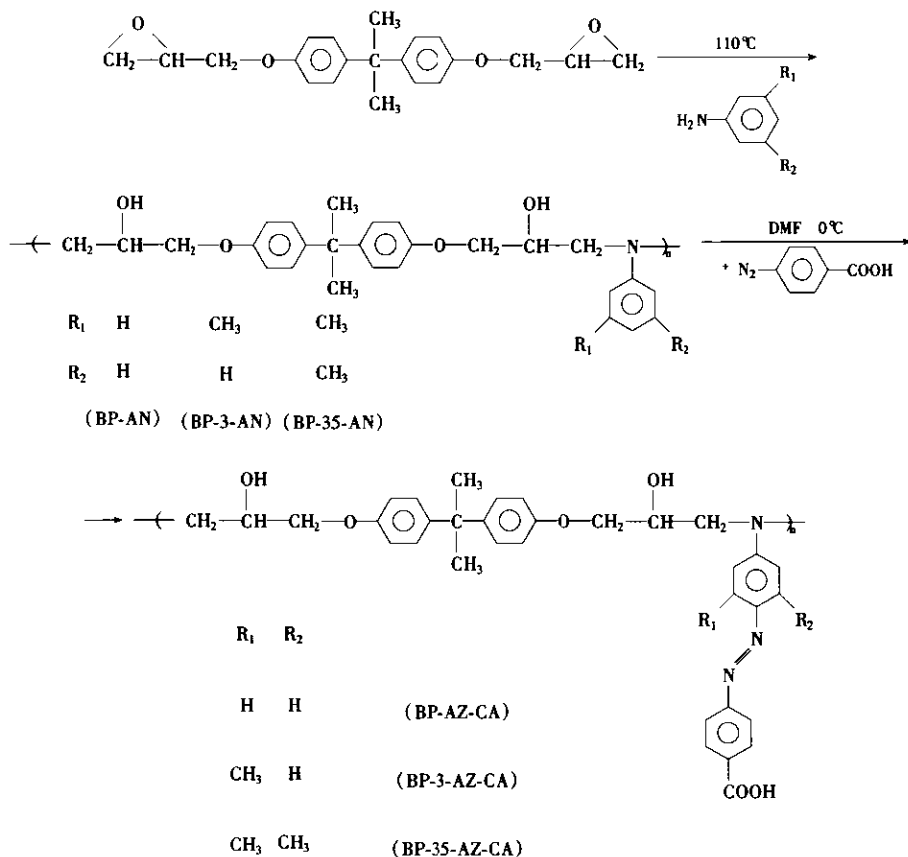


Fig. 1 Synthetic route for azo polymers

BP-3-AZ-CA 的合成及提纯方法与 BP-AZ-CA 类似. IR (KBr, cm^{-1}): 3440 (O—H, m), 1700 (C=O, m), 1598 1508 (Benz ring, s), 1232 (C—O, s). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 8.04(2H, d), 7.78(2H, d), 7.59(1H, d), 7.07(4H, d), 6.83(4H, d), 6.70(2H, d), 4.11(2H, m), 3.70 ~ 4.05(6H, br), 3.40 ~ 3.60(2H, m), 2.50 (3H, overlapped with solvent), 1.55(6H, s). $T_g = 160^\circ\text{C}$.

BP-35-AZ-CA 的合成及提纯方法与 BP-AZ-CA 类似. IR (KBr, cm^{-1}): 3420 (O—H, m), 1700 (C=O, s), 1598 1510 (Benz ring, s), 1252 (C—O, s). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 8.03(2H, d), 7.73(2H, d), 7.08(4H, d), 6.84(4H, d), 6.55(2H, s), 4.11(2H, m), 3.75 ~ 4.00 (6H, br), 3.40 ~ 3.60(2H, m), 2.42(6H, s), 1.54(6H, s). $T_g = 157^\circ\text{C}$.

1.2 薄膜的制备

将聚合物 0.1 g 溶于 0.75 mL DMF 中, 然后溶

液用 0.2 μm 针头过滤器过滤. 载波片分别用去离子和热丙酮浸泡、冲洗后干燥. 然后将上述溶液在载波片上旋镀成膜, 真空 70°C 干燥 48 h, 可得到表面光洁的聚合物薄膜.

1.3 表面起伏光栅的加工及表面形态检测

光加工采用两束 P 偏振干涉的 488 nm Ar^+ 激光. 用 633 nm 的 He-Ne 激光作为检测光, 实时检测光栅的一级衍射效率. 其具体加工的光路参照文献[12]. 光栅的形貌用原子力显微镜 (AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.) 来检测.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成和表征

首先用双酚 A 环氧树脂在 110°C 下分别与苯胺、3-甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺进行反应, 生成了 3 种线性的无定型先驱聚合物, 其数均分子量分别为 35000、26000 和 29000, 由 DSC 谱图可以得到其玻璃化转变温度分别为 90°C 、 84°C 和 72°C .

然后,用聚合物的后重氮偶合反应将偶氮生色团引入到聚合物中.图 2 是 BP-35-AN 和 BP-35-AZ-CA 的氢核磁共振谱图,可以看到对应 $\delta = 6.18$ 处为 BP-35-AN 侧链苯环胺基对位氢的核磁共振吸收峰,经后重氮偶合反应后,此位置的峰完全消失,而相应 $\delta = 6.33$ 处的胺基邻位氢的核磁共振吸收峰相应移到低场.而在更低场出现新引入两组偶氮苯环上的氢的共振吸收峰.由氢核磁谱图可以看到后重氮偶合反应的效率是非常高的,三种先驱聚合物与重氮盐的反应活性差别不大,得到聚合物的偶氮官能度均接近 100%.

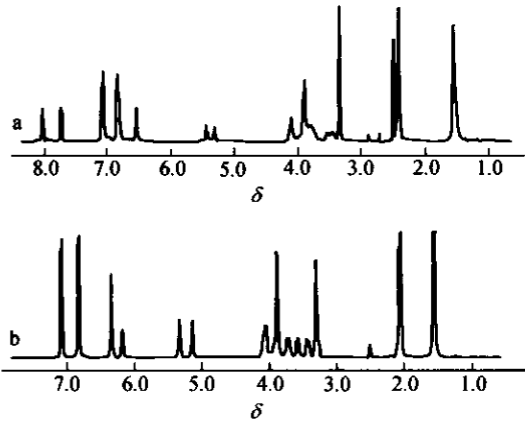


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of BP-35-AZ-CA (a) and BP-35-AN (b)

BP-AZ-CA、BP-3-AZ-CA 和 BP-35-AZ-CA 玻璃化转变温度相差不大,分别为 160°C 、 160°C 和 157°C ,与它们的先驱聚合物相比可以看到当发生后重氮偶合反应后,聚合物的玻璃化温度都有很大程度的提高,这是因为经后重氮化后在聚合物侧链上引入了刚性和极性较强的偶氮基团,且引入的偶氮对位羧基之间还会产生氢键的作用.

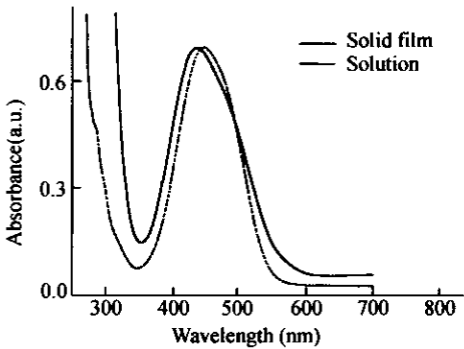


Fig. 3 UV-visible absorption spectrum of BP-3-AZ-CA in DMF solution and solid film

图 3 为聚合物 BP-3-AZ-CA 在 DMF 溶液中以及固体膜中的紫外吸收谱图,从图中可以看到的吸收峰为典型假茛菪型偶氮生色团电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致,BP-AZ-CA 和 BP-35-AZ-CA 在 DMF 溶液中以及固体膜中的紫外吸收谱图与 BP-3-AZ-CA 的类似.表 1 给出了聚合物在 DMF 溶液中和旋镀膜膜的紫外-可见光谱吸收的最大值.由表中数据可以看到相对于 DMF 溶液,旋镀膜的最大吸收都有一定程度的蓝移,是因为在固体中偶氮生色团之间存在一定程度的 H 聚集.同时还可以看到 3-甲基取代和 3,5-二甲基取代对偶氮苯最大吸收的影响明显不同.

Table 1 λ_{max} of UV-vis spectra of azo polymers

Precursor polymer	λ_{max} in DMF (nm)	λ_{max} of the film (nm)
BP-AZ-CA	445	433
BP-3-AZ-CA	445	436
BP-35-AZ-CA	434	422

2.2 偶氮上甲基对光栅加工速率的影响

经过一段时间的激光照射后,在 BP-3-AZ-CA 表面形成的起伏光栅的原子力显微镜图如图 4 所示,上述所有偶氮聚合物都能形成规则的表面起伏光栅,所形成的表面结构与图 4 所示类似.在光栅研究中,常用一级衍射光强与入射光强之比(一级衍射效率)来实时表征光栅的起伏高度.表面起伏光栅形成速率与聚合物结构、膜厚和光强等因素有关.控制膜厚和光强等参数基本相同时,一级衍射效率随时间的变化关系应该只与聚合物结构有关.图 5 是在膜厚和光强基本相同的条件下,BP-AZ-CA、BP-3-AZ-CA 和 BP-35-AZ-CA 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,说明光栅的形成速度越快.由图可知,偶氮生色团中不含甲基的 BP-AZ-CA 的光加工过程中一级衍射效率的增长速度

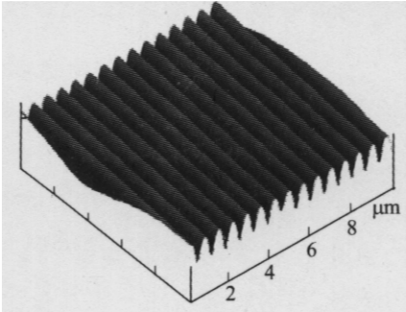


Fig. 4 AFM image of the surface relief grating formed on the azo polymer film

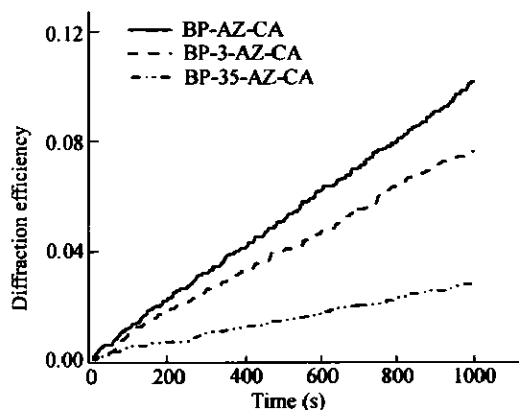


Fig. 5 Diffraction efficiency as a function of irradiation time for BP-AZ-CA, BP-3-AZ-CA and BP-35-AZ-CA (irradiation intensity is 150 mW/cm^{-2} .)

最快,含一个甲基的 BP-3-AZ-CA 的一级衍射效率的增长速度稍慢,而含两个甲基的 BP-35-AZ-CA 的最慢,说明偶氮基团上的甲基越多,其光栅形成速度就越慢.上述实验明确表明,偶氮基团的顺反异构反应对光栅的形成起着非常重要的作用.当偶氮基团上引入甲基后,其顺反异构反应的位阻变大,因此随着偶氮生色团上甲基数目的增多,表面起伏光栅的形成速率就会变慢.

综上所述,合成了偶氮生色团上含有不同数目甲基取代基的环氧树脂类偶氮高分子,研究了偶氮生色团上甲基对表面起伏光栅形成速率的影响规律.结果表明,在偶氮生色团上引入甲基取代基使表面起伏光栅形成的速率明显变慢,甲基取代基的数目越多,光栅形成速率就越慢.

REFERENCES

- 1 Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. *Science*, 2000, 288: 1624 ~ 1626
- 2 Ikeda T, Tsutsumi O. *Science*, 1995, 268: 1873 ~ 1875
- 3 Tripathy S K, Kim D Y, Li L, Kumar J. *Pure & Appl Chem*, 1998, v70, n6: 1267 ~ 1270
- 4 Ramanujam P S, Pedersen M, Hvilsted S. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3227 ~ 3229
- 5 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 6 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 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 Yang Haijun(杨海军), He Yaning(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
- 11 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其序). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 251 ~ 255
- 12 He Yaning(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

INFLUENCES ON INSCRIPTION RATES OF SURFACE RELIEF GRATINGS II . METHYL SUBSTITUENT EFFECT OF AZO CHROMOPHORES

HE Yaning, WANG Xiaogong, ZHOU Qixiang

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

Abstract A series of polymers containing azo chromophores with different number of methyl substituents have been designed and synthesized. Three epoxy-based precursor polymers were prepared by reactions of diglycidyl ether of bisphenol-A with aniline, 3-methylaniline, and 3,5-dimethylaniline respectively. The precursor polymers were reacted with diazonium salt at the final stage of the synthetic routes to introduce donor-acceptor type azo chromophores. The polymers synthesized were characterized by using various spectroscopic methods and thermal analysis. Photoprocessibility of photoinduced surface-relief-gratings on the polymer films was studied carefully. With the same irradiating light intensity and approximately equal film thickness, the rates of SRG formation significantly depend on the number of methyl substituents on the azo chromophores. For polymers with the same type of electron withdrawing group, the inscription rates decrease with the increase of the number of methyl substituents on the azo chromophores.

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