

偶氮苯共聚 PMMA 薄膜的光致双折射特性研究

冯忠耀¹ 忽满利¹ 马辉² 姚合宝¹ 李艳辉¹

(1 西北大学物理系, 西安 710069)

(2 中国科技大学物理系, 合肥 230046)

摘要 研究了偶氮共聚聚合物的光致双折射特性, 利用幂指数和高斯函数拟合双折射过程中不同的物理过程, 对各种不同的浓度、泵浦功率、主链运动及实验温度对双折射特性的影响进行了讨论, 并在光致双折射过程中对样品的饱和和回落进行了观察和分析, 随着样品浓度的增加, 尽管双折射的绝对值增大, 但残留比例减小。

关键词 光致双折射; 偶氮苯; 共聚物; 饱和回落

中图分类号 O484.4⁺1

文献标识码

A

程中的微观机制进行了讨论, 其特性主要与偶氮共聚物的浓度有关。

0 引言

近年来, 有机材料特别是高分子聚合物由于具有较高的非线性光学系数和较快的响应以及易于制造而引人注目^[1-3]。目前, 偶氮掺杂聚合物材料由于含偶氮苯生色团分子具有顺(cis)-反(trans)的异构体, 当用某一特定波长激光照射时, 会发生光致异构化过程, 在偏振光作用下发生光致分子取向重组^[4], 因而具有光致二向色性、光致各向异性和光折变等优良特性, 在光学控制、全息、光信息存储^[5,8,9]及转换等光电子信息领域的应用备受重视。

为了能够将这种双折射材料应用到光纤器件中, 对掺杂偶氮的聚合物(PMMA)进行了分析研究, 比较了两种偶氮掺杂的 PMMA 材料。讨论了偶氮共聚物不同条件下的光致双折射现象(如浓度、泵浦功率、主链的运动形式等), 对偶氮共聚物取向过

1 实验

图 1(a) 是偶氮苯单体的分子结构, 以前研究的偶氮掺杂到 PMMA 中的材料是偶氮苯单体以混合的方式与 MMA 单体相溶解后再在一起聚合, 这种材料中的偶氮单体并未与 PMMA 主链相连接, 偶氮苯单体在 PMMA 中的溶解度很小, 所以该掺杂材料的光敏性不强。图 1(b) 是偶氮苯均聚后的高分子聚合物结构, 是许多偶氮苯单体在一起聚合的产物, 并未涉及到 MMA 或 PMMA 的结构, 这种均聚物一般很难做成厚样品, 更无法拉成光纤, 由其本身的化学特性所决定。图 1(c) 是实验所用到的材料, 即通过共聚的方法将偶氮苯以一定比例与 PMMA 高分子主链相连接。

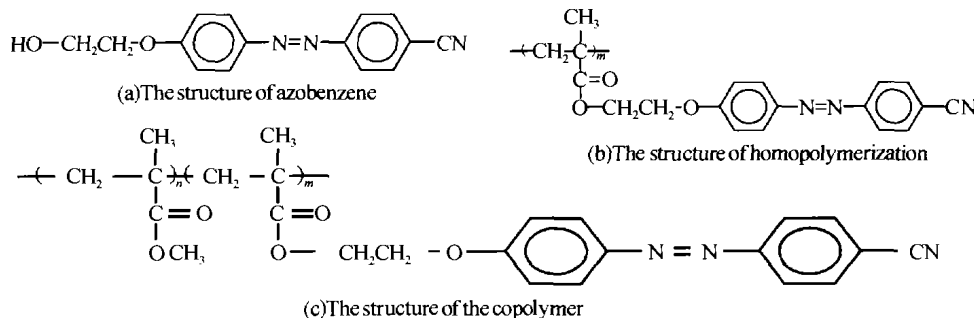


图 1 不同材料的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of different materials

这篇文章中使用的偶氮苯单体是依照文献^[1,3,4]合成的。共聚反应用^[1]3% mol 的 BPO(过氧化苯甲酰)为引发剂在干燥的 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)中进行, 含偶氮基团的单体对甲基丙烯酸甲酯的比分别为 4, 10, 20, 33, 50, 75%。这些聚合物通

用过 THF 为溶剂, 甲醇为沉淀剂反复溶解沉淀进行纯化, 共聚物薄膜的制备是将聚合物溶解在环戊酮中用旋转成膜的方法, 将共聚物涂在石英基片的表面, 在使用前, 液晶样品在加热为清亮液态后放入液氮中迅速淬火。

实验装置和文献[6]所用装置相同, 使用的主要仪器装置是 Nd:YVO₄ 倍频激光器(532 nm)作为泵浦光及一个半导体激光器(650 nm)作为探测光,

通过一个偏振片来控制半导体激光器的偏振方向, 探测光通过样品后再通过一个正交偏振片. 泵浦光的偏振方向通过一个偏振片来控制, 实验前调节偏振片使泵浦光的偏振方向与探测光偏振方向夹角为 45° , 通过 Newport 双通道功率计来测量透过样品及正交偏振片的探测光功率, 并用计算机来采集数据, 实验时温度为 26°C 左右.

2 实验结果和讨论

在泵浦光照射样品前没有光能够透过, 当样品放入线偏振的泵浦光下时, 共聚物薄膜会发生双折射, 透过光的强度为

$$I = I_0 \sin^2(\delta/2) \sin^2(2\alpha) \quad (1)$$

式中 I_0 是探测光入射光强, δ 是样品上和泵浦光偏振方向有关的平行和垂直方向上的相位延迟; α 是双折射的光轴与探测光偏振方向的夹角. 在我们的实验中, $\alpha = 45^\circ$, 因此由于双折射的光轴与探测光偏振方向的夹角为 45° , 则透射光强达到最大值.

图 2 中虚线是偶氮共聚物样品浓度为 50% 时实验测量的取向透射的上升过程, 泵浦光的光强是 $11 \text{ mW}/\text{cm}^2$. 为了给出一个定量的取向透射描述, 利用 e 指数对实验数据进行了拟合^[6]

$$y = A(1 - e^{-t/t_1}) + B(1 - e^{-t/t_2}) + C(e^{-(t-t_0)^2/2t_3^2} - e^{-t/t_3}) \quad (2)$$

式中 A 、 B 、 C 分别为分子取向的快过程、慢过程及热运动的比例系数, t_1 、 t_2 、 t_3 是每个过程的时间常数. 拟合曲线如图 2 实线所示.

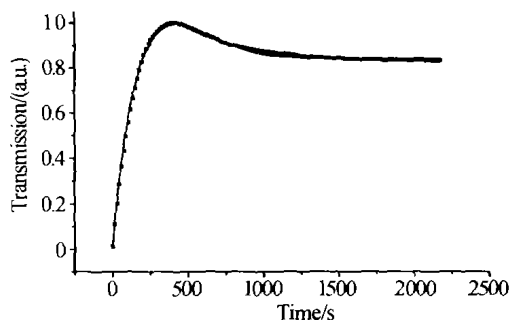


图 2 浓度 50% 的共聚物取向透射曲线及拟合曲线
Fig. 2 The orientation transmission fitting of copolymer the concentration of azobenzene in PMMA is 50%

由上升曲线可以断定, 偶氮共聚物样品整个取向过程包含了快过程、慢过程和分子热运动三个过程, 上式中的第三项高斯函数描述了由于分子热效应所引起的取向过程中的饱和回落过程, 等式(2)与文献[5]中所提到的公式略有不同, 文献[5]中公式的第三项 t_0 常数是取向达到最大时所需的时间, t_3 是与温度的增长有关的取向速度的变化. 图 2 中实线是由等式(2)拟合得到的, 虚线表示的是实验测量数据, 可以看出, 理论曲线和实验数据非常吻合.

在这篇文章中所采用的材料可以掺杂到光纤中, 设计成光敏光纤器件, 比较不同浓度下该材料的光敏特性非常重要. 为了寻找光致双折射的最佳浓度, 研究了共聚物在不同浓度下的光敏特性. 不同浓度下的双折射特性由表 1 给出. 可以看出在泵浦光功率不变的情况下, 随着浓度的增加, 双折射所引起的透过光功率也将增加.

当泵浦光照射样品后, 样品照光部分温度迅速

表 1 不同浓度时样品取向透射上升和下降特性

浓度百分比/%	上升		下降
	达到最大值的时间	饱和回落的比例/%	双折射残留比例/%
4	>35000	100	79
10	>5450	100	73
20	340	95.6	69
33	239	94.4	67
50	115	73.8	65
75	115	70.2	62

* 饱和回落的比例是指回落的透光功率与最大功率的比值

上升, 热运动加速了偶氮族的取向透射变化, 这就是取向透射变化的快过程; 随着热运动的增加分子主链也逐渐缓慢移动, 这是分子取向透射变化的慢过程; 在取向透射达到饱和后, 热运动将继续影响分子取向, 破坏分子的有序状态, 出现了透射饱和回落, 在关断泵浦光后, 透过的探测光将迅速降落到某一固定值, 随着样品浓度的增加, 透射饱和回落现象更加明显, 残留比例将减小, 但对高浓度的样品双折射的绝对值将增加, 这是因为在高浓度情况下, 由于生色团的数目很大, 生色团的无序性导致主链更易趋

于无序, 双折射残留比例减小, 但绝对值增加.

光致双折射的过程与泵浦光的功率也有密切关系, 图 3 为样品双折射过程中透过光功率上升和饱和回落的时间与泵浦功率之间的关系曲线, 当泵浦功率增加时共聚物的取向和饱和回落时间变快, 图 4 为不同泵浦功率下取向透射曲线的比较, 图中对透射光功率进行了归一化处理. 从图中可以看出当泵浦光功率增加时取向透射过程加快, 但饱和回落的比率相同, 也就是说泵浦功率越高, 饱和回落的数值也越高.

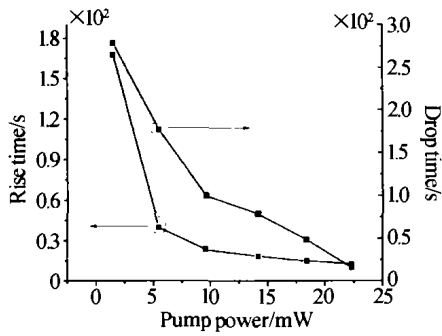


图3 不同泵浦功率下的取向透射上升和下降时间
Fig. 3 Orientation transmission rise and drop time under different pump power

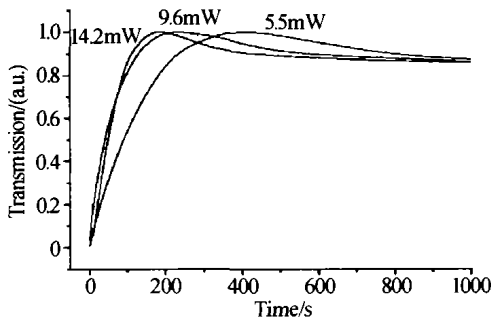


图4 不同泵浦功率下的取向透射随时间的变化曲线
Fig. 4 The orientation transmission change with time under different pump power

在光致双取向的过程中,慢过程的主要原因是共聚物主链运动引起的,因此,双折射残留比例与主链的自由度有关,当泵浦光照射样品时,样品温度上升,主链开始缓慢移动.对应的是等式(2)中的第二个过程.为了研究主链的运动与双折射残留比例之间的关系,我们研究了交连样品的双折射特性,交连样品是通过乙二醇二甲基丙烯酸酯作为交链物将共聚物的主链交链在一起.图5是交连样品上升和

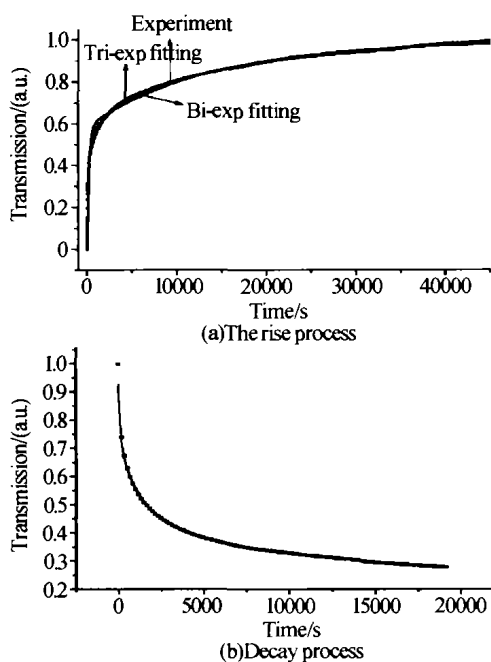


图5 交连共聚物样品双折射的取向曲线
Fig. 5 (a) and (b) the of birefringence of cross-linked copolymer

回落的过程曲线,这种样品残留的双折射比例比其他样品低很多.这种现象和前面的假定相一致,因为交连样品主链运动被限制了双e指数函数不能拟和该样品的曲线,对函数进行了修正利用三e指数函数来拟合交连样品的上升和回落曲线.函数形式为

$$y = A(1 - e^{-t/t_1}) + B(1 - e^{-t/t_2}) + C(1 - e^{-t/t_3}) \quad (3)$$

$$y = Ae^{-t/t_1} + Be^{-t/t_2} + Ce^{-t/t_3} + y_0 \quad (4)$$

等式3表示上升过程;等式4表示回落过程.式中A、B、C分别表示取向的快、慢、较慢三个过程的比例系数, t_1 、 t_2 、 t_3 为每一过程的时间常数; y_0 表示样品残留的双折射.

式(3)、(4)能够很好地拟合图5交连共聚物的双折射过程,其中三个过程分别对应偶氮苯生色团的运动、cis/trans态数量比例的变化及共聚物主链的运动^[7].相应的参数由表2给出.

表2 交连共聚物双折射曲线拟合参数

	A	B	C	t_1	t_2	t_3	y_0
上升	0.41	0.25	0.37	54.6	1485	19610	-
下降	0.21	0.26	0.21	123	1255	10809	0.24

3 结论

上述实验研究了在PMMA中掺杂偶氮的共聚化合物的双折射特性,取向曲线可以用修正的三e指数很好的拟合,每一项都反映了共聚化合物取向过程中不同的变化过程,随着样品浓度的增加双折射残留的比例减小,但双折射的绝对值增加.从以上的讨论我们可以知道共聚物光致双折射主要与泵浦光的功率、样品浓度、主链的自由度有关.该材料能够应用于聚合物光纤器件中,如光纤光栅、全息记录、偏振调制、光开关等等.

参考文献

- 1 Blanche, Lemaire P A, Maertens P C, et al. Photoinduced birefringence and diffraction efficiency in azo dye doped or grafted polymers; theory versus experiment of the temperature influence. *J Opt Soc Am (B)*, 2000, **17**(5): 729 ~ 740
- 2 Ramannjam P S, ho N C R, Hvilsted Me S. Atomic force and optical near-field microscopic investigations of polarization holographic gratings in a liquid crystalline azobenzene side-chain polyester. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(10): 1329 ~ 1331
- 3 Luckemeger T, Francke H. Recording a reversible photoinduced birefringence in a lightguide. *Appl Phys Lett*, 1988, **53**(21): 2017 ~ 2019
- 4 Nirmal, Viswanathan K, Kim D Y, et al. Surface relief structures on azo polymer films. *J Mater Chem*, 1999, **9**(9): 1941 ~ 1955
- 5 Xingsheng Xu, Hai Ming, Qijin Zhang. Properties of polarized

- laser-induced birefringent gratings in azobenzene-doped poly (methyl methacrylate) optical fibers. *Opt Comm*, 2002, **204** (4):137 ~ 143
- 6 Yang Jun, Ming Hai, Zhang Jiang Ying, *et al.* Effects of laser-induced heating on the photoinduced birefringence in azobenzene-side-chain copolymer. *Chin Phys Lett*, 2003, **20** (10):1826 ~ 1828
- 7 Ono H, Kowatari N, Kawatsuki N. Study on dynamics of laser-induced birefringence in azo dye doped polymer films. *Optical Materials*, 2000, **15**(1):33 ~ 39
- 8 王长顺,杨延强,邱勇,等. 偶氮苯侧链聚合物液晶薄膜的光致双折射和永久光学存储研究. *光子学报*, 1998, **27** (10):906 ~ 910
Wang C S, Yang Y Q, Qiu Y, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 1998, **27**(10):906 ~ 910
- 9 张娅娜,杨庆鑫,魏振乾,等. 偶氮材料中双波长共存的图象研究. *光子学报*, 2000, **29**(8):708 ~ 711
Zhang Y N, Yang Q X, Wei Z Q, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(8):708 ~ 711

Properties of Photo-induced Birefringence in Azobenzene Copolymer

Feng Zhongyao¹, Hu Manli¹, Ma Hui², Yao Hebao¹, Li Yanhui¹

¹ Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069

² Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230046

Received data:2004-03-31

Abstract The properties of photo-induced birefringence in azobenzene copolymer are investigated. Biexponential and Gaussian function are combined to describe the build up of birefringence, which corresponding to different physical processes. The dependences of photo-induced birefringence on various factors is discussed such as concentration, pump power, host freedom of motion and operation temperature. Saturation Drop (SD) is observed and analyzed during the birefringence. Though the pure birefringence of high concentration is large with the concentration rise, the SD phenomenon becomes conspicuous and the residual percentage of birefringence becomes low.

Keywords Birefringence; Azobenzene; Copolymer; Saturation Drop



Feng Zhongyao a lecture, was born in May, 1975. He graduated from Northwest University in July, 1997. He has been working in the Physics Department of Northwest University, and devoting himself to the scientific research on the information optics.