

文章编号:1004-4213(2011)06-0902-5

偶氮苯介晶基元取向方式对其取向稳定性影响

刘剑, 王明乐, 高刘德, 董明灵, 田晶晶

(西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室·省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘 要:根据取向透射率变化研究了偶氮苯侧链液晶聚合物在不同光照功率条件下的取向,用锥光干涉法表征了侧链介晶基元的取向方向,并研究了升温对取向膜的稳定性影响.实验结果表明介晶基元的取向速度和取向度都随光照时间和光照功率增加而增加;超过一定阈值功率(20 mW/cm^2)时,随着光照时间延长薄膜的透射率(取向度)反而降低.高功率光照使侧链介晶基元发生了面内和面外两种取向,面外取向使聚合物膜的透射率降低.面外倾斜取向的介晶基元不稳定,在取向未达到饱和时停止光照,倾斜取向的介晶基元容易发生解取向,而面内取向的介晶基元则能维持取向的状态.用不饱和取向的方法,在光照功率为 20 mW/cm^2 时,取向时间缩短为饱和取向的 $1/20$,薄膜的取向度提高 1.3 倍.4 ms 的一次曝光足以使聚合物膜产生可读出、稳定的面内取向,取向的结果能保持 2 年不发生变化.

关键词:偶氮苯;液晶聚合物;取向;稳定性

中图分类号:O436

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114006.0902

0 引言

偶氮苯液晶聚合物的光致取向已在信息存储等领域有广泛研究^[1-4].对于偶氮苯的光致取向需要考虑取向(光照)时间和取向稳定性两个因素.文献中常用的提高取向速度的方法是用强极性基团取代偶氮苯的对位提高光响应速度^[5].由于常见极性基团如吸电子和供电子基团大多具有阻聚作用,强极性的偶氮苯化合物难以合成^[6].另一种提高取向速度的方法是提高光照功率,用高能量的脉冲激光能够提高偶氮聚合物的光致取向速率^[7],但由于脉冲光的热效应,聚合物膜容易受损.偶氮苯的光致取向还受聚合物链的影响,目前报道的具有最快取向速度的体系为无定形偶氮苯聚合物,光致取向的时间在秒量级^[8].液晶聚合物介晶基元间有较强的协同作用,其取向速度较慢,但液晶聚合物具有较强的保持取向的能力,其取向稳定性比无定形聚合物高.

本文在以前的实验发现超过一定功率光照时,膜的透射率(即有序度)出现先增加然后降低的现象,因此用提高光照功率来提高取向速度也会使膜的有序度降低^[9].如果在取向达到最大值时停止光照,即不饱和取向,这样就可能获得高的取向度,同时缩短光照时间,实现快速光响应.彭慰先等人^[10]

在实验中发现无定形的偶氮苯聚合物的不饱和取向只能部分保持. Natansohn 等人^[11]发现无定形聚合物体系在取向稳定时停止光照,几秒钟内即有 20% 的解取向发生.对液晶聚合物的不饱和取向稳定性则观察到了多种现象:Choi 等人^[12]发现液晶聚合物的不饱和取向不稳定,但其解取向的速度比同类型无定形聚合物慢.王长顺等人^[13]发现液晶聚合物的不饱和取向在取向光照停止后存在自取向趋势,其透射率在停止光照后反而增加.因此,对液晶聚合物在不饱和取向而言,其解取向或自取向的机理还不明确,本文研究不同光照条件下的介晶基元的取向方式,并考察其取向稳定性,根据介晶基元的取向方向解释观察到的各种不饱和取向现象,并提出利用不饱和取向提高偶氮液晶聚合物取向速度和取向度的原理与方法.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚合物的合成与表征采用与文献^[9]类似的方法,单体聚合采用在无水四氢呋喃中以偶氮二异丁腈为引发剂,在氮气保护下于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 48 h,反应混合物在甲醇中沉淀,过滤,然后经过三次溶解-沉淀纯化后干燥,得到聚甲基丙烯酸(6-[4-(4-氰基偶

基金项目:国家自然科学基金(No. 20774076)资助

第一作者:刘剑(1971-),男,副研究员,博士,主要研究方向为液晶高分子. Email: jianliu@swust.edu.cn

收稿日期:2010-12-03;修回日期:2011-04-15

氮苯) 苯氧基] 己酯) (Poly (6-[4-(4-cyanophenylazo) phenoxy] hexyl methacrylate), 该聚合物为向列型的热致液晶聚合物, 其从玻璃态到向列相的转变温度为 $57\text{ }^{\circ}\text{C}$, 从向列相到各向同性态的清亮点变化温度为 $117\text{ }^{\circ}\text{C}$. 聚合物的化学结构如图 1.

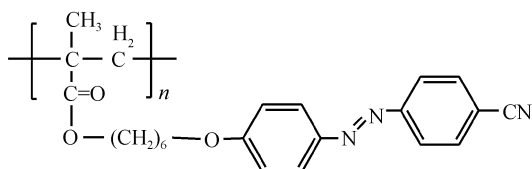


图 1 偶氮苯侧链液晶聚合物的化学结构式

Fig. 1 The chemical structure of side-chain liquid crystalline polymer used in this work

1.2 聚合物膜的光致取向

聚合物膜制备采用溶液铸膜法: 在室温下, 将 2 Wt % 浓度的聚合物-四氢呋喃溶液滴在洗净的玻璃片上, 待溶剂自然挥发后, 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下真空干燥, 得到均匀透明的无定形态的聚合物膜. 光致取向的装置如图 2. 样品薄膜放置在两个偏振方向垂直的偏振片之间, 用 473 nm 激光照射样品进行光致取向, 用光功率计测量检测光通过薄膜的透射率, 以表征薄膜的取向程度, 取向光的偏振方向与探测光的偏振方向成 45° . 偶氮聚合物薄膜的数据存储采用三维精密扫描平台 (NIS-70 Nanonics) 控制偶氮薄膜样品移动和定位, 用海鸥 DF-2 单反照相机快门控制曝光时间, 以白光为读出光源, 经显微镜偏振片通过样品, 用 CCD 记录通过偏振片和物镜的成像.

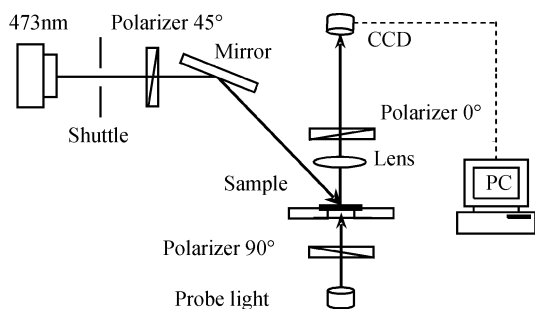


图 2 取向装置示意图

Fig. 2 Optical setup for the light induced orientation

2 结果与讨论

2.1 介晶基元的饱和取向

实验首先采用持续光照直到聚合物膜的透射率稳定才停止照射, 研究液晶聚合物的饱和光致取向. 如图 3, 未经取向的样品薄膜, 介晶基元随机均匀分布而使聚合物膜呈各向同性, 膜透射率为零. 在线偏振光的作用下, 偶氮苯介晶基元沿入射偏振光的电矢量垂直方向排列, 产生双折射现象, 薄膜的透射率

随光照时间而增加. 从图 3 中可以看出, 随着光照时间的增加, 薄膜的透射率增加, 及薄膜的取向度增加. 在低功率的光照条件下, 取向结果正好符合这一普遍的取向规律 (*a* 曲线和 *b* 曲线). 而在提高光照功率时, *c* 曲线、*d* 曲线分别采用 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$, $30\text{ mW}/\text{cm}^2$ 功率光照时, 取向曲线的斜率比低功率光照的曲线增大, 说明取向速度随光照功率增加而增加. 因此, 提高光照功率有助于提高取向速度. 不过, 这时的取向透射率曲线随着光照时间的延长, 薄膜的透射率出现先增加, 达到一个最大值, 在持续光照的条件下, 薄膜的透射率呈下降趋势, 最后达到一个稳定值. 这是由于在持续光照的条件下, 偶氮苯介晶基元发生了面外取向的结果. 图 4 (a) 为 $30\text{ mW}/\text{cm}^2$ 光照取向后膜的锥光干涉图, 图中黑十

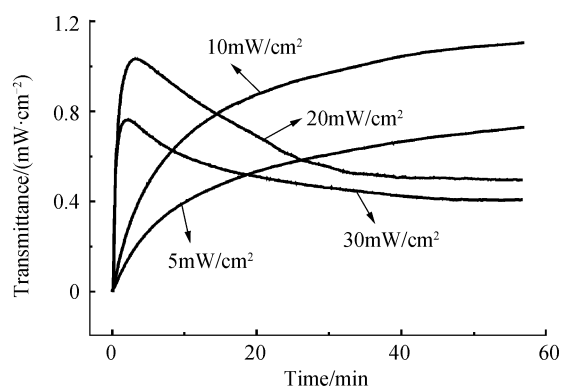


图 3 聚合物饱和取向透射率与光照时间关系

Fig. 3 Relationship between the transmittances and irradiation time

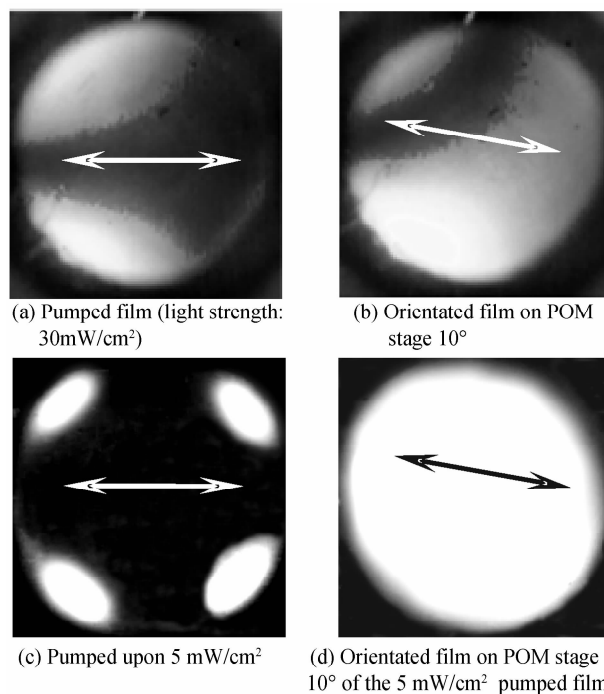


图 4 取向聚合物膜的锥光干涉图 (图中箭头为偏振光偏振方向)

Fig. 4 Conoscopic images of orientated films (the arrow indicates the polarized direction of pump light)

字偏离视场中心,介晶基元的光轴方向与显微镜垂直光路不一致,说明介晶基元发生了倾斜取向.这与Natanshon等人^[11]观察到的介晶基元面外取向使膜透射率降低的现象一致.旋转载物台 10° ,黑十字从中心分裂,干涉图呈现出双光轴锥光干涉特性,说明了偶氮介晶基元存在两种取向方式.

2.2 介晶基元的不饱和取向

由于大功率的光照取向最终会导致膜的透射率降低,因此,用增加光照功率来提高膜的透射率(取向度)的方法受到一定的限制.在图3c曲线中光照功率为 20 mW/cm^2 时,光照2 min膜透射率与光照40 min膜的透射率相等,说明只要2 min的光照,就能得到与40 min相同的取向度,这相当于缩短了取向时间为 $1/20$.因此,如果2 min的光照后取向能稳定保持,就能通过不饱和取向缩短光照时间,实现膜的快速光响应.图5是光照功率为 20 mW/cm^2 光照条件下,薄膜在不同光照时间内透射率的变化结果,图中箭头处为停止光照的时间点.图5A曲线为光照时间低于取向的最大值时停止光照,可以看到在取向光停止后,薄膜透射率下降,取向有序度最终维持在89.6%左右.取向初期薄膜的透射率增加是由于膜由各向同性分子在光照时规整取向排列而导致的双折射引起.而在取向光停止后,膜的透射率下降,这是由于介晶基元的解取向所致,这一点与前面图3c、d曲线所示的透射率下降不同,图3c、d曲线是在光照的条件下透射率的下降,其主要是面外取向引起的透射率降低^[9].图5B曲线是在膜取向的最大值处停止光照,可以看到薄膜的透射率仍然有5.6%的解取向发生.图5C曲线是在取向达到饱和时停止光照,这时的取向能完全维持,膜的透射率在停止光照后不再变化.根据其最终的透射率值,采用在最大值B点的不饱和取向得到的有序度比饱和取向C高1.3倍.在没有达到取向稳定以前停止

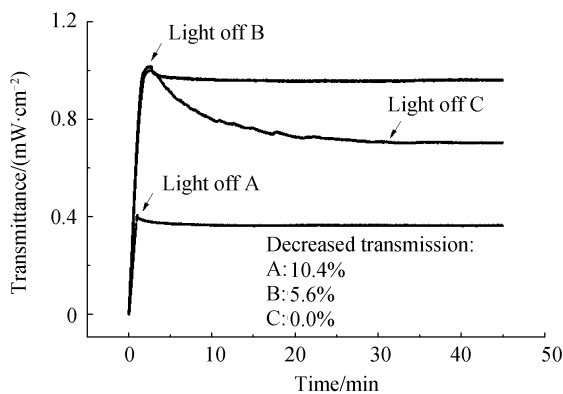


图5 高功率光照不饱和取向透射率与光照时间关系图
Fig. 5 Relationship between the transmittances under unsaturated irradiation upon 20 mW/cm^2 light irradiation

光照发生的解取向,可以解释为在较高的功率光照下,介晶基元同时发生了面内、面外两种取向,由于面外取向的分子呈倾斜状态,当倾斜的分子占少数时,停止光照后倾斜分子会受面内取向的分子(占多数)影响而坍塌发生解取向,引起膜的透射率下降.但所有的分子都发生面外取向时,分子之间的相互支撑也使得倾斜取向能够稳定维持,不过使所有分子倾斜取向需要较大的光照功率和增加光照时间.在双轴取向的条件下,不饱和取向虽然能缩短光照时间,然而,由于解取向也使得膜的稳定性下降.

从图3中可以发现,在较低的功能下光照,膜内分子不会产生面外取向,为了验证面外取向的不稳定是由于倾斜分子解取向而引起,我们进一步研究了采用低功率光照(5 mW/cm^2)的不饱和膜透射率的变化,结果如图6.从图中可以看出,在低功率取向光照下,从取向初期到长时间光照后,停止光照后薄膜的取向透射率都不会下降,保持在停止光照时刻的水平.同时,较低功率的光照样品的锥光干涉图(图4c)为粗黑十字,旋转载物台 10° ,黑十字从中心分裂,符合光轴沿面内排列的干涉特性,说明了偶氮介晶基元为面内排列方式.取向的分子在面内排列时,能够稳定的保持其取向的稳定性.面内取向的分子能维持其稳定性还要得益于液晶聚合物本身具有保存其取向稳定性的特性.在无定形聚合物在,即使所有的分子都在面内取向,其稳定性仍然很差,只能维持很短的时间,取向的偶氮分子就会随机排列而解取向,使薄膜变为无定形态^[12].

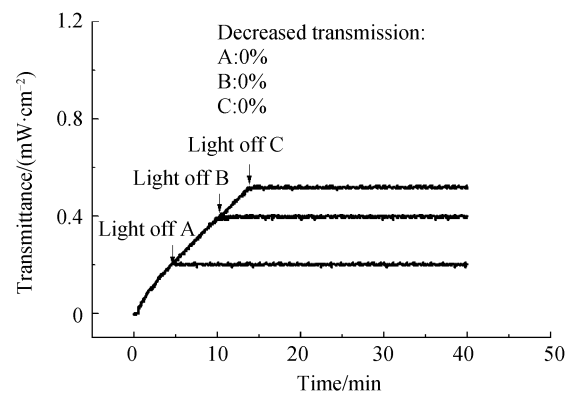


图6 低功率光照不饱和取向透射率与光照时间关系图
Fig. 6 Relationship between the transmittances under unsaturated irradiation upon 5 mW/cm^2 light irradiation

不饱和取向的分子在升温过程中,在低于液晶的相转变温度以下,取向的分子能保持其取向方式.如图7,取向的薄膜在升温至 52°C 时,其透射率不变,而当温度升高至该聚合物的液晶相温度(57°C)以上,薄膜的透射率迅速增加,这是由于较高温度下介晶基元热致自组装趋势使取向膜的有序度增加.

进一步升高温度, 虽然这时仍处于向列相温度区间, 然而其透射率却逐渐降低. 这主要是在较高的温度下, 由于介晶基元的大规模自组装, 形成了宏观的多相畴取向列相, 尽管单个相畴的有序度都增加了, 然而由于热致液晶相中各个相畴的方向(指向矢)随机排列, 对透射率的贡献不同, 多个相畴的指向失矢量和反而比取向的膜更低. 透射率完全消失则发生在温度超过 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这时聚合物进入各向同性相, 介晶基元完全处于无序的状态, 这个结果与热力学表征的液晶相转变温度参量一致.

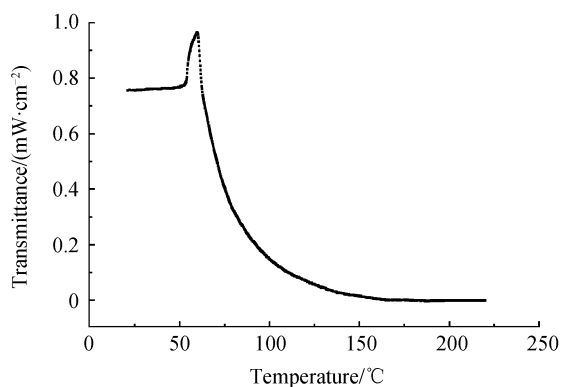


图7 低功率光照不饱和取向透射随温度的变化关系图
Fig. 7 The film transmittances changes upon the heating the film at $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

上述实验表明可以在低功率光照条件下, 通过介晶基元在面内的不饱和取向, 达到缩短光照时间的可能. 图8为光照功率为 $10\text{ mW}/\text{cm}^2$ 时, 用 4 ms 快门控制曝光测得的膜透射率变化图. 从图中可以看出, 4 ms 的光照就能使偶氮液晶聚合物产生足以检测出的透射率. 图9是在偶氮液晶聚合物薄膜上进行数据存储点在保存2年后的结果, 记录光的功率密度约为 $10\text{ mW}/\text{cm}^2$, 取向点间距为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 其中字母L曝光时间为 4 ms , 字母C曝光时间为 40 ms , P曝光时间为 1 s . 采用偏振干涉读出的L, C, P的光强的透过率分别为 23% , 78% , 84% . 记录的数据

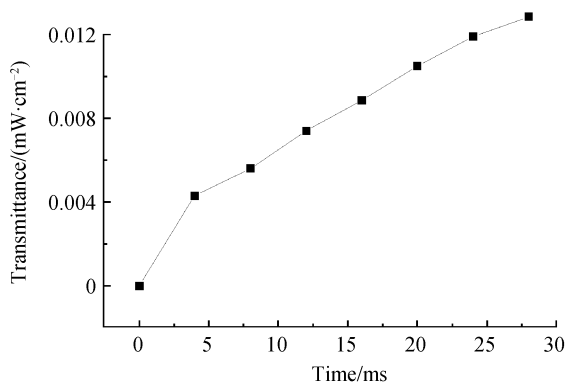


图8 不连续光照取向膜透射率与曝光时间的关系
Fig. 8 Relationship between the transmittances under unsaturated irradiation upon $30\text{ mW}/\text{cm}^2$ light irradiation

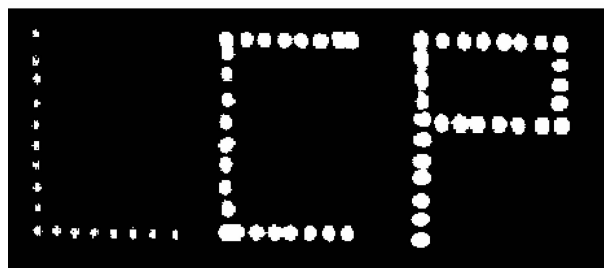


图9 液晶聚合物取向存储两年后的图像
Fig. 9 A two-year reserved bit image of the unsaturated orientated liquid crystalline polymer

图象在室温下保存两年后, 其记录的数据点的大小和透射率均能稳定地维持在取向初期的水平, 说明取向的液晶没有发生解取向, 所以在偶氮液晶聚合物薄膜上不饱和取向能稳定的保持.

3 结论

偶氮苯液晶聚合物在线偏振光照条件下可发生面内和面外两种取向方式, 面外倾斜取向的分子稳定性差, 膜取向的保持度低. 降低光照功率能控制分子只在面内取向, 面内取向的介晶基元有很好的稳定性. 面内不饱和取向能显著提高液晶聚合物的光响应速度, 采用 4 ms 的快门一次曝光足以使聚合物膜产生稳定、可检测的取向, 取向的结果能保持2年不发生变化. 选择适合的液晶聚合物、提高快门速度或提高透射率的检测准确度, 还有可能大大提高液晶聚合物所需的曝光时间并获得稳定的取向度.

参考文献

- [1] LU Zi-feng, SUN Qiang, WANG Jian, *et al.* Photochromism and holographic recording in polymer film containing azobenzene molecules[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(3): 616-620.
陆子凤, 孙强, 王健, 等. 偶氮苯衍生物的全息光存储和双折射特性研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(3): 616-620.
- [2] YANG Jian-jun, ZHOU Jing-li, KE Yan. Fabrication of rewritable phase grating with polarization holography on azobenzene polyester[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(11): 1988-1992.
杨建军, 周京利, 柯燕, 等. 利用偏振全息记录可重复擦写的偶氮相位光栅[J]. *光子学报*, 2007, **36**(11): 1988-1992.
- [3] XU Hong-tao, CAI Zhi-gang, WANG Chang-shun. A study of the writing microstructures on the surface of azobenzene polymers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3): 385-388.
许洪涛, 蔡志岗, 王长顺. 新型含偶氮聚合物薄膜表面微结构的刻写研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(3): 385-388.
- [4] YUAN Yi, WANG Ke-yi, HUANG Jin-tang, *et al.* Phase grating fabricated by polarization laser direct-writing[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(6): 1520-1524.
袁毅, 王克逸, 黄金堂, 等. 偏振光直写相位光栅的实验分析[J]. *光子学报*, 2009, **38**(6): 1520-1524.
- [5] LIU J, WANG M L, LI Y Y, *et al.* Photo-triggered assembly/disassembly of macroscopically ordered monodomain lamellar structure in side-chain liquid crystalline polymer containing strong polar azobenzene mesogens[J]. *Liq Cryst*, 2011, **38**(1): 105-113.

- [6] TIRELLI N, ALTOMARE A, SOLARO R, *et al.* Structure-activity relationship of new NLO organic materials based on push-pull azodyes 4. Side chain polymers[J]. *Polymer*, 2000, **41**(2): 415-421.
- [7] CIMROVA V, NEHER D, HILDEBRANDT R, *et al.* Comparison of the birefringence in an azobenzene-side-chain copolymer induced by pulsed and continuous-wave irradiation [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(7): 1228-1230.
- [8] CHA S W, CHOI D H, JIN J I. Unusually fast optically induced birefringence in polyoxetanes bearing 4-(N, N-diphenyl) amino-4'-nitroazobenzene chromophores [J]. *Adv Funct Mater*, 2001, **11**(5): 355-360.
- [9] LIU J, SUN K, LI Z C, *et al.* Banded texture of photo-aligned azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers[J]. *Polymer*, 2004, **45**(12): 4331-4336.
- [10] PEI S H, CHEN X B, JIANG Z H, *et al.* Dynamic processes of the photoinduced birefringence of two novel azobenzene-functionalized polymers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **117**(4): 2069-2074.
- [11] FREIBERG S, LAGUGNE-LABARTHET F, ROCHON P, *et al.* Synthesis and characterization of a series of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(8): 2680-2688.
- [12] CHOI D H, KANG S H. Dynamic behavior of photoinduced birefringence of copolymers containing aminonitro azobenzene chromophore in the side chain[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 1999, **20**(10): 1186-1194.
- [13] PAN X, WANG C S, ZHANG X Q. Inverse relaxation of photoinduced birefringence in a liquid-crystalline azobenzene side-chain polymer[J]. *Chin Phys Lett*, 2008, **25**(9): 3227-3230.

Orientation Mode of Azobenzene Mesogens and Their Effects on the Orientation Stability

LIU Jian, WANG Ming-le, GAO Liu-de, DONG Ming-ling, TIAN Jing-jing
(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: Out-of-plane and in-plane reorientations of mesogens were observed upon a linearly polarized light irradiation of azobenzene containing side-chain liquid crystalline polymer, which were characterized by the transmission various and polarized optical microscopy observation of the pumped film. Higher power density polarized light (20 mW/cm^2) irradiation on the film induces that a maximal value of the photoinduced transmission is firstly obtained and then a decrease in the transmission value was observed. This suggests an out-of-plane orientation happened. Out-of-plane orientation decreases the stability of the oriented mesogens, which is confirmed by the lost of the anisotropy when the exposure light turn-off. The in-plane and out-of-plane reorientation depend on the laser fluence. The photoinduced anisotropy measurements results reveal that a stable orientation occurred by using an unsaturated irradiation upon a low power density laser beam. The unsaturated irradiation enables to shorten 95% of the incident time and increases the orientation order 1.3 times as compared to that of full orientation. A quick and high stable bit recording is achieved by unsaturated orientation upon 4 ms light irradiation.

Key words: Azobenzene; Liquid crystal; Orientation; Stability