

УДК 541.64

О.М.Надтока, В.Г.Сиромятніков

ЦИС-ТРАНС-ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ТА ФОТОІНДУКОВАНА ОРІЄНТАЦІЯ В ПОЛІМЕТАКРИЛАТАХ З БІЧНИМИ АЗОБЕНЗОЛЬНИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ ОПРОМІНЕННЯ

Вивчено кінетику фотоіндукованої орієнтації метакрилового азополімеру, що містить бічні азобензольні групи, при опроміненні його поляризованим світлом різних довжин хвиль. Експериментальні дослідження проведено з допомогою методів нуль-еліпсометрії та спектроскопії. Показано, що азофрагменти орієнтуються в залежності від довжини хвилі за механізмом фотоорієнтації або фотоселекції. У випадку, якщо механізм фотоорієнтації переважає, азохромофори спонтанно розміщуються в площині, перпендикулярній вектору поляризації світла E_{ex} , а при переважанні механізму фотоселекції трьохмірний розподіл азохромофорів у стані насичення є ізотропним завдяки суттєвому вичерпанню анізотропних *транс*-ізомерів.

ВСТУП. В останні роки полімери з азобензольними фрагментами в бічних ланцюгах є об'єктами інтенсивних досліджень завдяки їх потенціальному використанню в галузях фотоніки, оптоелектроніки та приладів для обробки сигналів [1]. Одним з головних інтересів до таких полімерних систем є їх здатність до подвійного променезаломлення при опроміненні їх лінійно-поляризованим світлом [2]. Подвійне променезаломлення виникає внаслідок орієнтації азобензольних груп під час циклів *транс-цис-транс*-ізомеризації. Багаторазові циклічні перетворення приводять до переважання кількості азобензольних груп, орієнтованих перпендикулярно до напрямку поляризації лазера. В полімерах, що містять азобензольні бічні фрагменти, після вимкнення лазера зберігається значна частина фотоіндукованої орієнтації (60–80 %) [3]. Аморфні полімери з високою температурою склування ($T_{скл}$) є найкращими об'єктами для такої орієнтації.

Залежність фотоіндукованої орієнтації в азобензольних полімерах від часу було пояснено Дюмонтом за допомогою теоретичної моделі, що бере до уваги розподіл фрагментів у *транс*- і *цис*-метастабільних станах [4]. Ця модель враховує, що поляризоване світло індукує селективне оптичне накачування (кутове діркове випалювання), за яким відбувається кутова переорієнтація під час прямої *транс-цис*- і зворотної *цис-*

транс-фотоізомеризації та *цис-транс* теплової зворотної релаксації. В результаті поєднуються два механізми пропорційно до молекулярних параметрів та умов опромінення. Перший механізм пов'язаний із кутовою селективністю фотозбудження, яка продукує кутове діркове випалювання, або фотоселекцію. Це селективне вичерпання початкового стану спільне для усіх фотохромних матеріалів. Якщо фотопродукт термічно або фотохімічно стабільний, у стані насичення випалювання веде до повного вичерпання початкового стану. Другий механізм має місце, коли фотохромізм є термічно і оптично зворотнім (як і *транс-цис*-фотоізомеризація більшості азобензольних похідних). У цьому випадку молекули піддаються великій кількості фотоізомеризаційних циклів, результатом чого є механічне переміщення, яке індукує випадкову ротацію азохромофорів. Цей процес, відомий як кутовий перерозподіл, або фотопереорієнтація, веде до акумуляції молекул перпендикулярно до поляризації збуджуючого світла. В цілому, після великої кількості фотоізомеризаційних циклів зазначені два процеси мінімізують можливість оптичного збудження системи.

В останні десятиліття різні групи вчених вивчали вплив молекулярної будови на орієнтаційні характеристики фотохромних полімерів. У своїх працях Секкат [5] дослідив фотоін-

дувану орієнтацію в плівках азобензолвмісних поліглутаматів. Далі Натансон та співробітники [6] вивчали час залежності подвійного променезаломлення плівок полі[4-2-(метакрилоїлокси)етил]азобензолу при використанні поляризованого ультрафіолетового (360 нм) або видимого (514.5 нм) світла. Подібне подвійне променезаломлення було виміряно для двох довжин хвиль, але ці значення були нижчі, ніж ті, що були отримані в різних полімерах, які містять полярні азобензолні групи. Опромінення та температурні залежності фотоіндукованої анізотропії в полімерній плівці також були вивчені та порівняні з простими теоретичними очікуваними результатами [7]. Ярошук та співробітники [8, 9], використовуючи опромінення поляризованим світлом при двох різних довжинах хвиль, встановили, що кінетика фотоіндукованої анізотропії може проявлятися як внаслідок фотопереорієнтації (кутового перерозподілу *транс*-хромофорів), так і внаслідок фотоселекції (кутової селективної *транс-цис*-ізомеризації) в залежності від довжини хвилі.

У нашій роботі ми зосередились на можливості орієнтації азохромофорів, що визначатиметься вищеописаними механізмами фотоіндукованого впорядкування. В даному дослідженні було синтезовано метакрилові полімери, що містять бічні азофрагменти різної будови. Зокрема, до складу хромофора було введено такі ароматичні фрагменти як бензолний, нафталіновий, оксихіноліновий. Для плівок синтезованих полімерів досліджено кінетику орієнтації азохромофорів при опроміненні їх поляризованим світлом з різними довжинами хвиль.

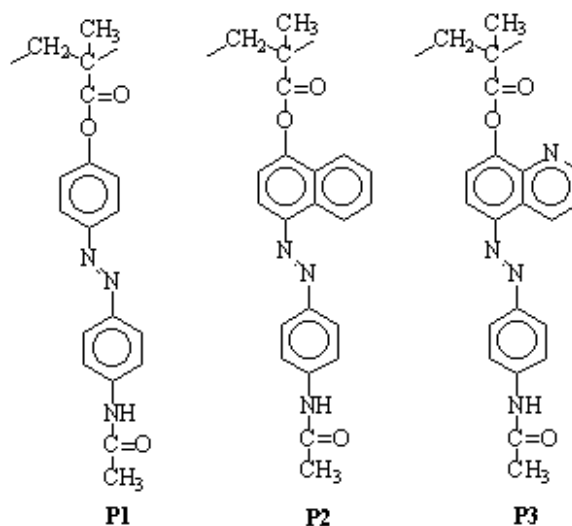
Аналізуючи різні експериментальні підходи, ми зробили висновок, що найбільш вдалимими методами для вивчення трьохмірної орієнтації в азополімерах є методи, що визначають три компоненти коефіцієнтів заломлення світла. Щоб визначити розподіл азохромофорів, було прийнято, що напрямок максимального коефіцієнта заломлення відповідає напрямку максимуму кутового розподілення азохромофорів.

У даному дослідженні для вимірів коефіцієнтів заломлення було використано метод пропускальної нуль-еліпсометрії на основі метода Сенармонта [8].

Значення компонентів параметра порядку азобензолних хромофорів було обчислено з ре-

зультатів вимірювань поглинання полімерів в УФ-області спектра [8]. Цей метод має незаперечні переваги, оскільки параметри порядку різних груп молекули можуть бути обчислені з результатів цих вимірів.

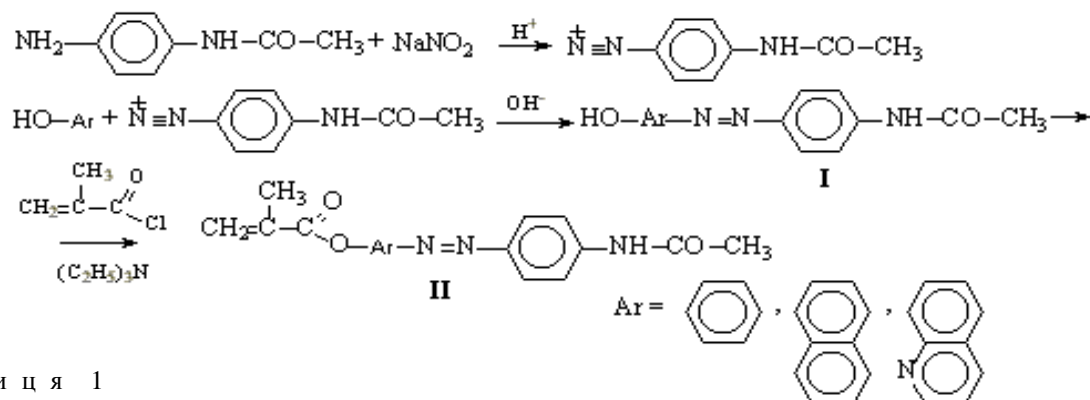
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Було синтезовано полі[4-(4-метакрилоїлокси-1-фенілазо)-ацетанлід] (P1), полі[4-(4-метакрилоїлокси-1-нафтилазо)-ацетанлід] (P2), полі[4-(8-метакрилоїлокси-1-хіноліназо)-ацетанлід] (P3):



Відповідні метакрилові азомономери (II), що містять азофрагменти з різними ароматичними ядрами та ацетамідний замісник на кінці, було синтезовано за схемою, представленою нижче. Щоразу як вихідну речовину використовували 4-аміноацетанлід, який піддавали послідовно реакціям діазотування та азосполучення для отримання азобарвників (I). Друга стадія синтезу включала метакрилювання азобарвників метакрилоїлхлоридом у присутності триетиламіну (див. схему на с. 54).

Синтезовані мономери охарактеризовано методом елементного аналізу та ¹H ПМР-спектроскопії. Результати аналізу добре узгоджуються з запропонованою структурою.

В основі синтезу полімерів лежить вільнорадикальна полімеризація отриманих мономерів у присутності АІБН як ініціатора. Молекулярні маси полімерів визначено методом геліпроникаючої хроматографії. Фазові переходи вивчали з допомогою поляризаційної диференційної скануючої калориметрії (DSC). Дані серед-



Т а б л и ц я 1

Характеристики полімерів

Шифр полімеру	$T_{\text{скл}}$, К	M_n , г/моль	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
P1	435	5600	340
P2	440	5100	360
P3	453	4550	375

ньючислової молекулярної маси M_n і температури фазових переходів представлено в табл. 1. $\lambda_{\text{макс}}$ відповідає максимуму $\pi\pi^*$ смуги поглинання.

Для приготування тонких плівок полімер розчиняли в хлороформі, розчин наносили методом центрифугування на кварцеві підкладки. Плівки нагрівали протягом 30 хв при 80 °С для видалення залишків розчинника. Товщину плівок близько 300—500 нм було виміряно профілометром. Оптична якість плівок сильно залежить від їх товщини. Як правило, тонкі плівки ($d < 500$ нм) є однорідними і характеризуються хорошими оптичними властивостями.

Процеси фотоорієнтації були ініційовані опроміненням поляризованим світлом, спрямованим по нормалі до плівок. Для опромінення зразків використано дві різні довжини хвиль: $\lambda_{\text{ex1}} = 365$ нм, отримана з ртутної лампи, виділена інтерференційним фільтром і поляризована призмою Глана. Інтенсивність світла I варіювалася в діапазоні 4—10 мВ/см² (1); $\lambda_{\text{ex2}} = 480$ нм з Ar+ лазера ($I \approx 20$ мВ/см²) (2).

Як буде показано нижче, лінія $\lambda_{\text{ex1}} = 365$ нм відповідає сильному поглинанню азохромофрив, а лінія $\lambda_{\text{ex2}} = 480$ нм відповідає УФ/видимій смугі поглинання. В усіх випадках поляризацію світла було вибрано вздовж осі x декартової системи координат з осями x і y , паралельними

граням прямокутної полімерної плівки і осі z , що перпендикулярна до нормалі плівки.

У даному дослідженні метод пропускальної нуль-еліпсометрії, пов'язаний з показниками заломлення, було адаптовано до азополімерів. З допомогою даного метода отримано позаплощинний набір фаз $(n_z - n_x)d$, який визначається підбором теоретично отриманої залежності $\phi(\theta)$ до експериментально одержаного графіка залежності $\phi(\theta)$. Знаючи товщини плівок, легко отримати коефіцієнт заломлення плівки. Враховуючи, що розподіл азохромофрив відповідає напрямку максимального коефіцієнта заломлення, метод пропускальної нуль-еліпсометрії було використано для вивчення трьохмірної орієнтації азохромофрив у полімерах до і після опромінення послідовними кроками збуджуючим світлом з довжиною хвилі $\lambda_{\text{ex1}} = 365$ нм і $\lambda_{\text{ex2}} = 480$ нм.

У плівках азополімерів також було здійснено вимірювання двохмірного дихроїзму поглинання в спектральній УФ/видимій області. Ці виміри було проведено з використанням S2000 діодного матричного спектрофотометра фірми Ocean Optics Co. Зразки поміщували по нормалі до тестуючого світла з дейтерієвої лампи низької інтенсивності. Призму Глана-Томпсона було використано для поляризації тестуючого променя.

Оптичні густини, D_x і D_y , які відповідають осям x і y в площині поляризації, вимірювали за допомогою тестуючого променя, що поширюється перпендикулярно до зразка. Третій компонент, D_z , розраховується за методом повного поглинання, який допускає сталість повного поглинання $D_{\text{повн}} = D_x + D_y + D_z$. $D_{\text{повн}}$ можна легко отримати, якщо в певний момен часу t_0 зразок є одноосним з позаплощинною орієнтацією осі анізотропії, скажімо, x . Тоді $D_{\text{повн}} \equiv D_x(t_0) +$

$+D_y(t_0) + D_z(t_0) = D_x(t_0) + 2D_y(t_0)$. Якщо число азо-бензольних одиниць у *транс*-конфігурації залишається сталим у кожний проміжок часу t , D_z може бути обчислено як $D_z(t) = D_{tot} - D_x(t) - D_y(t)$, де $D_x(t)$ та $D_y(t)$ експериментально виміряні. Тоді можна обчислити діагональні компоненти тензора параметра порядку S_{ij} . Наприклад,

$$S_{xx} = \frac{D_x - 1/2 (D_y + D_z)}{D_x + D_y + D_z} \quad (1)$$

Компоненти S_{yy} та S_{zz} можна отримати циклічною перестановкою у виразі (1).

Метод повного поглинання може бути використано лише в певних експериментальних ситуаціях, описаних нижче.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У нашому дослідженні ми представляємо полімери, що містять азофрагменти з різними типами ароматичних ядер і поглинають у видимій області електронного спектра. На рис. 1 показано спектр по-

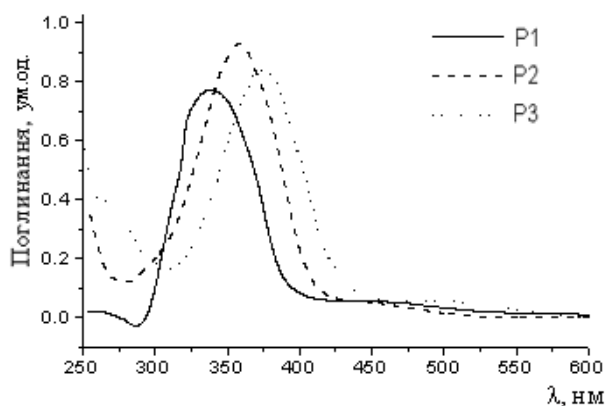


Рис. 1. Спектри поглинання P1, P2 та P3 полімерних плівок.

глинання полімерних плівок P1–P3 в області 300–600 нм до опромінення. На цих спектрах видно смуги високої інтенсивності $\pi \rightarrow \pi^*$ в УФ-області (350 нм) та смуги низької інтенсивності $n \rightarrow \pi^*$ у видимій області спектра (450 нм). Ці смуги характерні для "молекул азобензольного типу" в класифікації Rau's [10]. Враховуючи спектри поглинання *транс*- і *цис*-азобензолу [11], смуги близько 345 нм відповідають головним чином поглинанню *транс*-ізомерів, тоді як смуги при 450 нм — поглинанню *цис*-ізомерів. Довжина хвилі максимуму $\pi \rightarrow \pi^*$ смуги поглинання, λ_{\max} , представлена в табл. 1 для трьох гомологів.

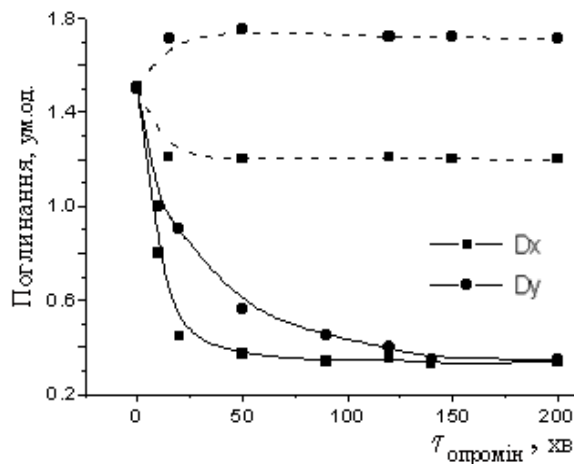


Рис. 2. Кінетичні криві D_x , D_y , експериментально виміряні для полімеру P1. Тут і на рис. 3 опромінення при $\lambda_{ex1}=365$ нм ($I = 5$ мВ/см², x -поляризація) — суцільна крива, при $\lambda_{ex2}=480$ нм ($I = 15$ мВ/см², x -поляризація) — штрих.

На прикладі полімеру P1, що містить ароматичне бензольне ядро в азофрагменті, представлено залежності зміни оптичної густини від часу опромінення, зняті в площині плівки, D_x та D_y (рис. 2). Одночасне спадання цих кривих чітко вказує на те, що азобензольні хромофори орієнтовані за механізмом кутової фотоселекції (кутове диркове випалювання) [4]. Перетворення *транс*-ізомерів у довгоживучу *цис*-форму спочатку в напрямку поляризації світла E_{ex} , а потім в інших просторових напрямках пояснює ізотропне впорядкування при опроміненні плівки P1 високими дозами. На початковому етапі опромінення отримано двоосну орієнтацію, яка перетворюється в просторово-ізотропний розподіл при подальшому опроміненні.

У даному випадку метод повного поглинання не може бути застосований для P1 через сильне вичерпання *транс*-хромофорів, що перетворилися на стабільні *цис*-ізомери. Це автоматично виключає умови, необхідні для цього методу.

Зміна коефіцієнтів заломлення світла під час опромінення плівок поляризованим світлом свідчить про те, що в плівці P1 формується ізотропна орієнтація ($n_x = n_y = n_z$, рис. 3). У даному випадку проміжна орієнтаційна структура двоосна ($n_x \neq n_y \neq n_z$). У плівці P1 між двоосною та ізотропною орієнтацією одноосне позаплощинне впорядкування ($n_z > n_x = n_y$) може бути отримано

як результат швидшої деградації анізотропії в площині $(n_y - n_x)d$ порівняно з позаплощинною анізотропією $(n_z - n_x)d$.

Аналогічні закономірності фотоіндукованого впорядкування азобензольних фрагментів складнішої ароматичної структури при опроміненні поляризованим УФ-світлом було отримано для решти полімерів, P2 та P3. Внаслідок опромінення плівки ставали ізотропними, а механізм фотоорієнтації відповідав фотоселекції.

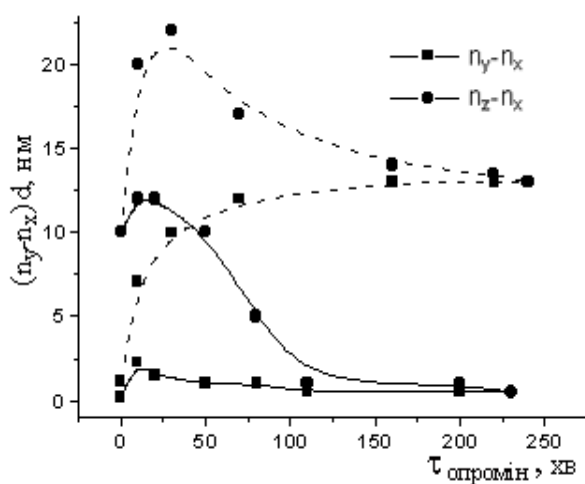





Рис. 3. Кінетика подвійного променезаломлення полімеру P1 для послідовних доз опромінення.

Значення компонентів поглинання D_x і D_y для полімеру P1, що відповідають різним часам експозиції з $\lambda_{ex2} = 480$ нм (x -поляризація), представлені на рис. 2. Отримана поведінка відрізняється від такої при опроміненні полімера P1 світлом з довжиною хвилі 365 нм. Отже, після опромінення отримано, що крива D_y знаходиться вище D_x і азохромофори орієнтовані в напрямку y , перпендикулярному E . Кінетика D_x і D_y відноситься до механізму переорієнтації [4], оскільки вимірювання проводили після повної релаксації *цис*-ізомерів. У цьому випадку частка *цис*-ізомерів надзвичайно мала і позаплощинний коефіцієнт поглинання D_z можна оцінити після обчислення $D_{повн}$ у стані фотонасичення, де $D_y^{st} = D_z^{st}$. Ці дані можуть бути використані для розрахунку компонент параметра порядку на кожному кроці опромінення (1). Перед опроміненням $S \equiv S_{zz} = 0.08$ і $S_{xx} = S_{yy} = -S_{zz}/2 = 0.022$ для P1. У стані насичення одноосний сплюснутий розподіл азохромофорів з

Т а б л и ц я 2

Параметр порядку $|S_{xx}|$ та подвійне променезаломлення $n_y - n_x$ для фотоорієнтованих плівок азополімерів у стані насичення

Шифр полімеру	Ароматичне ядро	Опромінення поляризованим			
		УФ-світлом ($\lambda_{ex1} = 365$ нм)		видимим світлом ($\lambda_{ex2} = 480$ нм)	
		$ S_{xx} $	$n_y - n_x$	$ S_{xx} $	$n_y - n_x$
P1		Ізотропна плівка		0.080	0.02
P2		"		0.072	0.011
P3		"		0.074	0.012

віссю впорядкування x реалізується в стаціонарному стані опромінення і характеризується скаляром $S \equiv S_{xx}$ (табл. 2).

Отже, при опроміненні плівок метакрилових азополімерів, що мають хромофори з однаковими замісниками електродонорної природи та різними ароматичними фрагментами, світлом з $\lambda_{ex2} = 480$ нм ми спостерігаємо фотоіндуковану орієнтацію в стані насичення. Це дозволяє нам зробити висновок, що збудження азохромофорів дією поляризованого світла з довжиною хвилі, що лежить у видимій області, де поглинають *цис*-ізомери, викликає зворотній процес *цис-транс*-ізомеризації та приводить до накопичення оптично активної *транс*-форми. В результаті такого опромінення азохромофори орієнтуються перпендикулярно до напрямку поляризації збуджуючого світла за механізмом фотопереорієнтації.

З даних кінетики подвійного променезаломлення для полімеру P1 на рис. 3 можна зробити висновок, що до опромінення азохромофори демонструють незначну перевагу позаплощинного впорядкування ($n_z > n_x = n_y$). Після опромінення плівки світлом з $\lambda_{ex2} = 480$ нм у стані фотонасичення спостерігається сплюснута орієнта-

ція з віссю x ($n_x < n_y = n_z$). Проміжна орієнтаційна структура двоосна ($n_x \neq n_y \neq n_z$). Кількісні характеристики усіх полімерів наведено в табл. 2.

ВИСНОВКИ. Вивчено процеси фотоіндукованої орієнтації в метакрилових азополімерах, що мають різні ароматичні фрагменти в бічних азохромофорах. Результати показують, що фотоіндукована орієнтація залежить як від структури хромофорів, так і від спектрального складу світла. Молекулярна структура визначає фотоорієнтаційні властивості азохромофорів шляхом модифікації їх хімічних властивостей та внутрішньої самоорганізації. Опромінення цих полімерних плівок поляризованим світлом з різною довжиною хвилі, що відповідає області поглинання *транс*- або *цис*-ізомерів, веде до орієнтації азохромофорів за різними механізмами.

Орієнтація азохромофорів, що містять донорні замісники ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$), відбувається за механізмом кутового диркового випалювання (фотоселекція) в разі опромінення світлом з $\lambda_{ex}=365$ нм (область поглинання *транс*-ізомерів). У стані насичення вона ізотропна. Тим часом як механізм кутового перерозподілу (фотопереорієнтація) має місце у випадку опромінення світлом з $\lambda_{ex}=480$ нм (область поглинання *цис*-ізомерів), коли активується процес зворотної *цис-транс*-ізомеризації. Крім того, було розраховано позаплощинну компоненту поглинання D_z і параметри порядку S_i в режимі фотоорієнтації. Було показано, що параметри порядку $S_{xx}=0.08-0.074$, та було отримано негативне одноосне впорядкування вздовж осі x .

Одержані для досліджуваних полімерів закономірності добре узгоджуються з раніше отриманими закономірностями в азобензолних поліестерах, а також для світлочутливих полімерів з ціннамоїльними групами [8]. Таким чином, вивчені закономірності можуть вважатися загальними та використуватися для прогнозування орієнтаційного впорядкування в інших видах полімерів.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика фотоиндуцированной ориентации метакриловых азополимеров, содержащих боковые азобензольные группы, при облучении их поляризованным светом разных длин

волн. Экспериментальные исследования были проведены с помощью методов нуль-эллипсометрии и спектроскопии. Показано, что азофрагменты ориентируются в зависимости от длины волны по механизму фотоориентации или фотоселекции. В случае, если механизм фотоориентации преобладает, азохромофоры спонтанно размещаются в плоскости, перпендикулярной вектору поляризации E_{ex} , а при преобладании механизма фотоселекции трехмерное распределение азохромофоров в состоянии насыщения становится изотропным благодаря существенному истощению анизотропных *транс*-изомеров.

SUMMARY. The kinetics of photoinduced orientation was studied for methacrylic azopolymers containing side-chain azobenzene groups at its irradiation by polarized light of different wavelengths. Experimental studies were carried out by using the methods of null ellipsometry and spectroscopy. azofragments were shown to be oriented depending on the wavelengths by mechanisms photoorientation or photoselection. If photoorientation mechanism prevails, azochromophors spontaneously are placed in the plane perpendicular to the polarization vector of light E_{ex} . Where the predominant mechanism is photoselection, 3-dimensional distribution azochromophors in a state of saturation is isotropic due to significant exhausting of all anisotropic *trans*-isomers.

ЛІТЕРАТУРА

1. Natansohn A., Rochon P. // Adv. Mater. -1999. -**11**. -P. 1387—1391.
2. Todorov T., Nikolova L., Tomova N. // Appl. Opt. -1984. -**23**. -P. 4309—4312.
3. Brown D., Natansohn A., Rochon P. // Macromolecules. -1995. -**28**. -P. 6116—6123.
4. Dumont M., El Osman A. // Chem. Phys. -1999. -**245**. -P. 437—462.
5. Sekkat Z., Wood J., Knoll W. // J. Phys. Chem. -1995. -**99**. -P. 17226—17234.
6. Natansohn A., Rochon P., Ho M.S., Barrett C. // Macromolecules. -1995. -**28**. -P. 4179—4183.
7. Hore D., Natansohn A., Rochon P. // Can. J. Chem. -1998. -**76**. -P. 1648—1653.
8. Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu. et al. // Phys. Rev. E. -2003. -**68**. -P. 011803-1—011803-15.
9. Nadтока O.N., Yaroshchuk O.V., Bednaya T.V. et al. // Polymer Science. -2010. -Ser. A. -**52**, № 3. -P. 261—271.
10. Rau H. // Photochemistry and Photophysics. -CRC Press: Boca Raton, 1990.
11. Zimmerman G., Chow L.Y., Paik U.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**. -P. 3528—3531.