

EWA SCHAB-BALCERZAK

Centrum Chemii Polimerów PAN

ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

e-mail: ewabalce@cchp-pan.zabrze.pl

## Fotoindukowane właściwości poliestroimidów zawierających ugrupowania azobenzenowe

**Streszczenie** — Przedstawiono serię poliestroimidów (PEI) zawierających fotochromowe, podstawione (atomem F bądź grupami NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> lub OCF<sub>3</sub>) ugrupowania azobenzenowe, otrzymanych z różnych diestrodibezwodników i dwóch diamin: 1,3-fenylendiaminy lub 2,4-diamino-4'-fluoroazobenzenu (schematy B i C). PEI charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w niektórych typowych rozpuszczalnikach organicznych oraz wysoką temperaturą zeszklenia (141—212 °C). Budowę chemiczną tych produktów potwierdzono metodami analizy elementarnej, FTIR, <sup>1</sup>H NMR i UV-Vis oraz określono ich stabilność termiczną (TGA). PEI wykazują odwracalną fotoizomeryzację *trans-cis-trans* w roztworach *N*-metylopirolidonu-2 (NMP) pod wpływem naświetlania światłem niespolaryzowanym (lampa Hg, λ = 365 nm) (rys. 1, schemat A). Naświetlanie światłem spolaryzowanym (laser Ar<sup>+</sup>, λ = 488 nm) powodowało reorientację grup azobenzenowych, co prowadziło do indukowania anizotropii optycznej w początkowo izotropowych polimerach. Fotoindukowaną anizotropię optyczną w błonach PEI badano obliczając wartości generowanego dichroizmu (rys. 3 i 4). Wartości fotoindukowanego dichroizmu (*D*) mieściły się w przedziale 0,12—0,26. Fotoindukowane właściwości polimerów rozpatrywano w zależności od ich budowy chemicznej, czyli rodzaju podstawnika w ugrupowaniu azobenzenowym oraz udziału tych ugrupowań w merze polimeru. Największą wartość *D* wykazywały polimery z podstawnikiem nitrowym, natomiast nie obserwuje się wpływu na tę wartość wprowadzenia drugiego ugrupowania azobenzenowego do meru PEI. Przeprowadzono wstępne badania zdolności wybranych błon polimerowych do tworzenia siatek holograficznych (laser Ar<sup>+</sup>, λ = 514,5 nm) stwierdzając odwracalność tego zjawiska (rys. 6).

**Słowa kluczowe:** poliestroimidy, fotoizomeryzacja, podstawione chromofory azobenzenowe, fotoindukowany dichroizm, tworzenie siatki holograficznej.

### PHOTOINDUCED PROPERTIES OF POLYESTERIMIDES CONTAINING AZOBENZENE GROUPS

**Summary** — A series of polyesterimides (PEI) containing photochromic azobenzene groups substituted with either F atom or NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> or OCF<sub>3</sub> ligands, were presented. They were obtained from various diesterdianhydrides and two amines: 1,3-phenylenediamine or 2,4-diamino-4'-fluoroazobenzene (Scheme B and C). PEI products show good solubility in some typical organic solvents and high glass transition temperature (141—212 °C). Elemental analysis, FTIR, <sup>1</sup>H NMR and UV-VIS methods have confirmed the chemical structure of the products obtained. Their thermal stability was also determined (by TGA). PEI products showed reversible photoisomerization *trans-cis-trans* in NMP solutions while exposed to non-polarized light (Hg lamp, λ = 365 nm) (Fig. 1, Scheme A). Exposure to polarized light (laser Ar<sup>+</sup>, λ = 488 nm) caused reorientation of the azobenzene groups what led to induction of optical anisotropy in the initially isotropic polymers. Photoinduced optical anisotropy in PEI films was examined by calculation of the value of dichroism generated (Fig. 3 and 4). The value of photoinduced dichroism (*D*) were in the range of 0.12—0.26. Photoinduced properties of the polymers were considered dependently on their chemical structure *i.e.* the kind of substituent in the azobenzene group and on the part of these groups in a polymer unit. The polymers with nitric substituent showed the biggest *D* values. However, no effect of introduction of the next azobenzene group to PEI mer was observed. Preliminary investigations of ability of selected polymeric films to formation of holographic networks (laser Ar<sup>+</sup>, λ = 514.5 nm) were carried out. It was found that this phenomenon was reversible (Fig. 6).

**Key words:** polyesterimides, photoisomerization, substituted azobenzene chromophores, photoinduced dichroism, formation of holographic network.

POLIMERY FOTOKROMOWE  
— CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

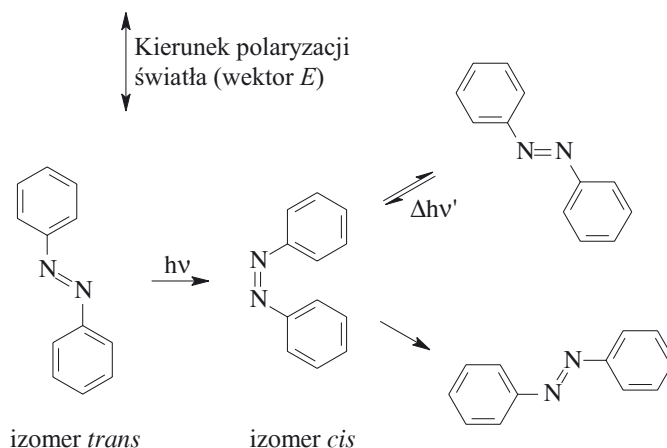
Fotoindukowane właściwości polimerów mają kluczowe znaczenie w fotonice, która obecnie jest jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin nauki i technologii. Polimery wykazujące fotoindukowaną anizotropię optyczną, będącą wynikiem oddziaływania liniowo spolaryzowanego światła z grupami fotokromowymi polimeru, są szeroko badane, m.in. ze względu na potencjalne możliwości zastosowania takich produktów w urządzeniach fotonicznych oraz w optoelektronice do optycznego zapisu informacji. Dotychczasowe techniki zapisu informacji, opierające się głównie na związkach nieorganicznych, w zestawieniu z obecnym stanem rozwoju systemów informacyjnych stają się niewystarczające. Prowadzi to do intensywnego rozwoju badań nad nowymi metodami zapisu informacji [1], co z kolei przyczynia się do poszukiwania nowych materiałów, które mogłyby sprostać wciąż rosnącym wymaganiom.

Jednym z najbardziej popularnych rozwiązań w omawianej dziedzinie jest zapis holograficzny [2]. Podstawowym założeniem jest tu przejście z płaskiej dwuwymiarowej struktury nośnika do w pełni przestrzennej postaci zapisu. Zapis holograficzny umożliwia nie tylko kilkusetkrotne zwiększenie pojemności nośnika, ale również znaczny wzrost szybkości zapisu informacji, jej odczytu i przetwarzania [3].

Kluczowe zagadnienie w optycznych pamięciach holograficznych jak również w układach dynamicznego przetwarzania informacji stanowi dobór odpowiednich materiałów. W centrum zainteresowania znalazły się polimery fotokromowe, tzn. polimery zawierające bistabilne optycznie cząsteczki, a to zarówno ze względu na łatwość wytwarzania i integracji w urządzeniach optycznych, jak i na ogromne możliwości modyfikacji chemicznej oraz fizycznej prowadzącej do otrzymania produktu o pożądanych właściwościach, optymalnych w odniesieniu do danego nieliniowego procesu optycznego.

Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy dotyczącej polimerów fotokromowych, można stwierdzić, że największe znaczenie mają polimery zawierające chromofory będące pochodnymi azobenzenu, wprowadzane do polimeru w postaci trwałych, kowalencyjnie przyłączonych elementów struktury występujących w łańcuchu bocznym [4—7]. Związki zawierające ugrupowania azobenzenowe są preferowane do zastosowań w optyce nieliniowej (NLO) jako materiały światłoczułe do optycznego zapisu informacji. Jest to spowodowane ich znikomą podatnością na uboczne reakcje fotochemiczne, prowadzące do nieodwracalnych i niekorzystnych zmian w strukturze chemicznej. Zasadniczą cechą decydującą o przydatności pochodnych azobenzenu do zapisu holograficznego jest zdolność tego typu związków do odwracalnej, fotoindukowanej izomerizacji typu *trans-cis-trans* (schemat A).

Reakcja ta stanowi fotokromowe przejście pomiędzy dwiema spektroskopowo różnymi supramolekularnymi strukturami tego samego związku i prowadzi do zmiany właściwości fizykochemicznych [3]. Interferujące spójne fale świetlne (laserowe) mogą wytworzyć w aktywnych optycznie materiałach struktury zdolne



Schemat A. Fotoizomerizacja grupy azobenzenowej pod wpływem liniowo spolaryzowanego światła

Scheme A. Photoisomerization of azobenzene group exposed to linearly polarized light

do przechowywania informacji. Struktury takie powstają na skutek lokalnych zmian współczynnika załamania światła ( $\Delta n$ ) i/lub współczynnika absorpcji ( $\Delta \alpha$ ). Naświetlenie polimerów fotokromowych światłem spolaryzowanym wymusza reorientację ugrupowania azobenzenowego, co prowadzi do generowania anizotropii w wyjściowym materiale izotropowym.

Jest pożądane, aby polimery fotokromowe charakteryzowały się — oprócz dobrej odporności chemicznej i małej podatności na uszkodzenie światłem lasera — również dużą stabilnością termiczną i wysoką temperaturą zeszklenia, właściwości te tłumią bowiem niepożądaną reorientację chromoforów i zapewniają stabilność fotoindukowanej anizotropii [7—9]. Polimerami mogącymi spełnić powyższe wymagania są poliimidy (PI), które ze względu na swoje unikatowe właściwości od kilkudziesięciu już lat zajmują szczególne miejsce w świecie nauki [10—16].

Jak wykazują dane literaturowe, poliimidy fotokromowe są uważane za jedne z najbardziej obiecujących materiałów również do zastosowań w technologiach fotonicznych [10, 17, 18]. Prace nad tą grupą polimerów skupiają się zasadniczo nad badaniem ich właściwości nieliniowo optycznych drugiego rzędu, czyli generowania drugiej harmonicznej (*second harmonic generation* — SHG) oraz wyznaczenia współczynnika elektrooptycznego [19—38]. Innym kierunkiem badań jest wykorzystanie poliimidów fotokromowych jako warstw orientujących ciekłe kryształy, zamiast stosowanych dotychczas

rubbingowanych poliimidów [39—41]. Natomiast stosunkowo niewiele prac jest poświęconych badaniu ich właściwości nieliniowo optycznych trzeciego rzędu, znajdujących wykorzystanie w holografii. Z tego punktu widzenia bada się domieszkowane układy poliimidowe [42—48] oraz poliimidy funkcjonalizowane chromoforami, tzn. PI z kowalencyjnie przyłączoną grupą fotochromową [49—55].

Złożoność zjawisk, jakie decydują o właściwościach nieliniowo optycznych związków organicznych, nastęrcza trudności w ocenie ich przydatności jako materiałów do potencjalnych zastosowań, np. do holografii. Z tego też powodu pierwszym krokiem podczas poszukiwania odpowiednich materiałów jest zbadanie zależności między budową chemiczną polimeru a jego właściwościami indukowanymi światłem spolaryzowanym. Dlatego też istotne jest prowadzenie systematycznych badań nad funkcjonalizowanymi poliimidami dotyczących w szczególności wyznaczenia zależności pomiędzy budową tego rodzaju PI a ich fotoindukowanymi właściwościami.

Celem pracy stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu było zbadanie niektórych fotoindukowanych właściwości — takich jak indukowany dichroizm oraz zdolność do zapisu siatek holograficznych — w poliestroimidach (PEI) zawierających grupy chromoforowe przyłączone do łańcucha głównego jako ugrupowania boczne. Otrzymane PEI różnią się rodzajem podstawnika w grupie azobenzenowej ( $R = -NO_2, -CH_3, -OCF_3, -F$ ) oraz stężeniem chromoforu w merze polimeru. Podstawniki mogą wpływać na szybkość procesu fotocyklizacji poprzez zmianę sztywności wiązania  $N=N$  i zmieniać oddziaływania podstawionych grup azobenzenowych zarówno z otaczającymi je grupami z głównego łańcucha polimeru, jak i z grupami innych łańcuchów polimeru [52, 53]. Stężenie grup chromoforowych zawartych w polimerze może być więc kolejnym istotnym parametrem decydującym o fotoindukowanych właściwościach [17, 34, 55].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

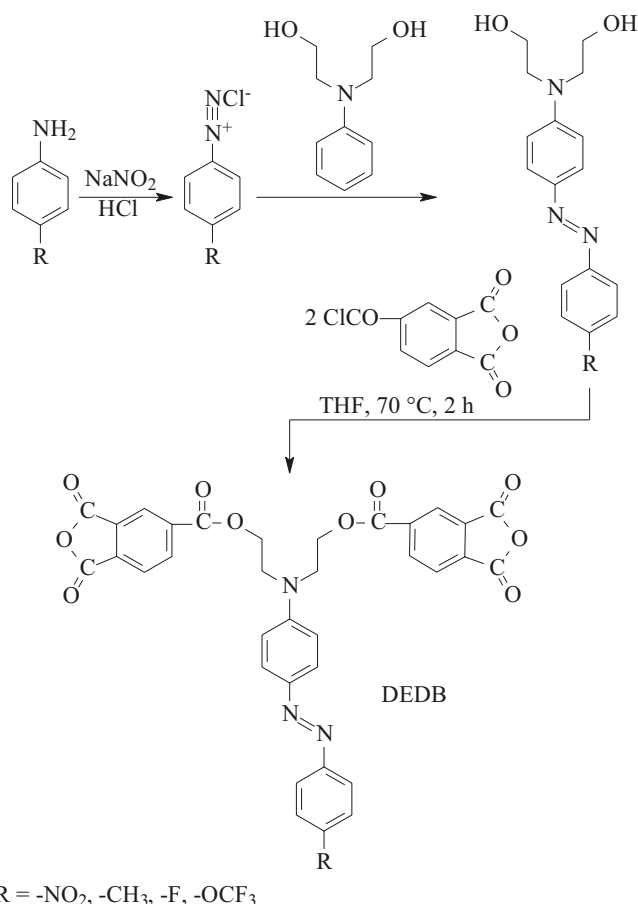
### Materiały

Wyjściowe substraty — *N*-fenylodietanoloaminę (Aldrich), *p*-toluidynę (Aldrich), 4-(trifluorometoksy)anilinę (Aldrich), *p*-nitroanilinę (Aldrich), *p*-fluoroanilinę (Aldrich), 1,3-fenylendiaminę (Aldrich) oraz chlorek bezwodnika trimelitowego (Aldrich) stosowano do syntezy bez oczyszczania.

Rozpuszczalniki: *N*-metylopirolidon-2 (NMP) i 1,2-dichlorobenzen (Aldrich) stosowano bez oczyszczania, pirydynę (Merck) odwadniano nad stałym KOH i destylowano, aceton (POCh Gliwice) ogrzewano do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną, następnie dodawano porcjami nadmanganian potasu i destylowano znad bezwodnego siarczanu wapnia.

### Synteza monomerów

Diastrodibezwodniki chromoforowe (DEDB) (schemat B) otrzymano w wyniku estryfikacji z udziałem chlorku bezwodnika trimelitowego i zsyntetyzowanych chromoforowych dioli zawierających grupę azobenzenową (wg [53,56]). Diole takie uzyskano w reakcji sprzężania soli diazoniowych [57] na podstawie pierwszorzędowych amin aromatycznych, mianowicie *p*-nitroaniliny, *p*-toluidyny, 4-(trifluorometoksy)aniliny i *p*-fluoroaniliny, z *N*-fenylodietanoloaminą. Tego rodzaju DEDB

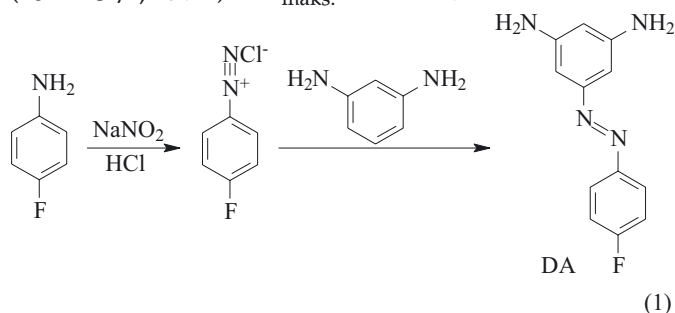


Schemat B. Otrzymywanie chromoforowych diastrodibezwodników (DEDB) w wyniku estryfikacji z udziałem chlorku bezwodnika trimelitowego i zsyntetyzowanych chromoforowych dioli z grupą azobenzenową

Scheme B. Preparation of chromophoric diester dianhydrides (DEDB) in esterification reaction of trimellitic anhydride chloride and synthesized chromophoric diols containing azobenzene groups

podstawione w ugrupowaniu azobenzenowym grupą nitrową, grupą metylową, bądź atomem fluoru zostały opisane we wcześniejszej naszej pracy [53], natomiast DEDB z grupą trifluorometoksyłową jest nowo otrzymanym diastrobezwodnikiem (wydajność 46 %, temperatura topnienia 175 °C) o następującej charakterystyce spektralnej: FTIR (KBr,  $cm^{-1}$ ) — 1857 i 1783 (C=O, bezwod-

nik), 1726 (C=O, ester), 2964 (CH<sub>2</sub>), 1233 (C-O); <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm) — 4,00 (m, CH<sub>2</sub>, 4H); 4,60 (m, CH<sub>2</sub>, 4H); 7,00 (d, ArH, 2H); 7,50 (d, ArH, 2H); 7,75 (d, ArH, 2H); 7,82 (d, ArH, 2H); 8,00-8,80 (m, ArH, 6H); UV-Vis (10<sup>-5</sup> mol/l, NMP) — λ<sub>maks.</sub> = 424 nm.



Chromoforową diaminę — 2,4-diamino-4'-fluoroazobenzen (DA) — otrzymano w sposób opisany w publikacji [52] i zilustrowany równaniem (1).

### Synteza polimerów

Syntezę chromoforowych poliestroimidów (PEI) na podstawie DEDB i DA prowadzono zgodnie z metodą opisaną w pracy [53].

### Badanie budowy chemicznej i właściwości cieplnych produktów

— Badania spektroskopowe PEI obejmowały rejestrację widm <sup>1</sup>H NMR (spektrometr „Varian Inova 300”, USA, rozpuszczalnik DMSO, temperatura pokojowa, wzorzec TMS), FTIR (spektrometr „FT-IR4 FTS-40A” firmy Bio-Rad, próbki w postaci pastylek z KBr) i UV-Vis (spektrometr „Perkin-Elmer Lambda 2S”, próbki w postaci roztworu w NMP lub błony polimerowej na płycie szklanej).

— W analizie elementarnej stosowano analizator „Vario EL III” firmy Elementar.

— Stabilność termiczną badano metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) w atmosferze azotu przy użyciu derywatografu „Paulik-Erdey” firmy MOM Budapeszt, z szybkością ogrzewania 10 °C/min.

— Temperaturę zeszklenia (*T<sub>g</sub>*) oznaczano za pomocą aparatu „DSC 2010” firmy TA Instrument w atmosferze azotu, stosując szybkość ogrzewania 20 °C/min.

### Ocena właściwości optycznych

Na pierwszym etapie badań roztwory polimerów oraz błony polimerowe naświetlano światłem niespolaryzowanym przy użyciu lampy Hg (λ = 365 nm, i = 6 mW/cm<sup>2</sup>). Następnie w błonach polimerowych indukowano dichroizm naświetlając je światłem lasera Ar<sup>+</sup> (laser „Coherent Innova 90-4”, 488 nm, 100 mW/cm<sup>2</sup>). Zmiany w absorpcji wynikające z naświetlania laserem (w czasie do 180 min) rejestrowano za pomocą spektrometru „Perkin-Elmer Lambda 19”.

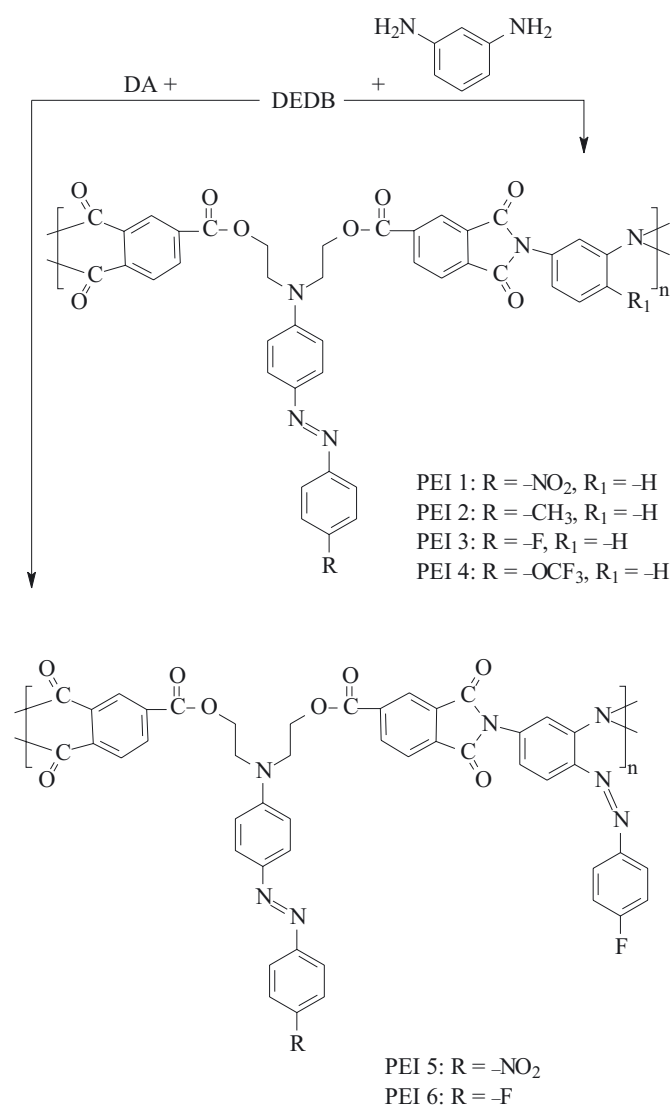
### Zapis siatek dyfrakcyjnych

Pomiar kinetyki zapisu siatek dyfrakcyjnych prowadzono w eksperymencie zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM) [54, 58]. Do zapisu siatek dyfrakcyjnych użyto lasera Ar<sup>+</sup> o długości linii 514,5 nm oraz mocach wiązek  $P_{01} = P_{02} = 10,0$  mW ( $I_1 = I_2 = 560$  mW/cm<sup>2</sup>), kąt przecięcia wiązek wynosił  $\theta = 2,6^\circ$  i wyznaczał period siatki  $\Lambda = 5,5$  μm.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Niniejszy artykuł przedstawia wyniki badań dotyczących poliimidów zawierających wiązania estrowe i grupy alifatyczne w łańcuchu głównym oraz podstawione ugrupowania azobenzenowe w łańcuchu bocznym. Budowę tych polimerów wraz z odpowiednimi symbolami ilustruje schemat C.

Obecność zarówno wiązania estrowego, jak i grup alifatycznych w łańcuchu głównym gwarantuje po-



Schemat C. Synteza chromoforowych poliestroimidów (PEI)  
 Scheme C. Synthesis of chromophoric polyesterimides



prawę rozpuszczalności, a tym samym lepsze właściwości przetwórcze. Poliestroimidu PEI 1 — PEI 3 zostały przedstawione we wcześniejszej pracy [53]. Niektóre ich właściwości zostały teraz porównane z odpowiednimi właściwościami nowo otrzymanych poliestroimidów (PEI 4 — PEI 6). Indukowaną światłem anizotropię optyczną w błonach PEI oznaczano obliczając wartość wygenerowanego dichroizmu. Zbadano zdolności wybranych PEI do zapisu siatek dyfrakcyjnych.

### Charakterystyka spektralna i wybrane fizykochemiczne właściwości poliestroimidów

Budowę chemiczną otrzymanych chromoforowych poliestroimidów potwierdzono metodami spektroskopowymi ( $^1\text{H}$  NMR i FTIR) oraz analizą elementarną. Poniżej podane są wyniki analiz dotyczące polimerów PEI 4 — PEI 6, natomiast odpowiednia charakterystyka poliestroimidów PEI 1 — PEI 3 jest zawarta we wcześniejszej publikacji [53].

**PEI 4** — Analiza elementarna: obl./ozn. (%) — C 62,36/62,02; H 3,32/3,74; N 8,87/8,86. FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1780 i 1722 (C=O w pierścieniu imidowym), 1368 (-C-N w pierścieniu imidowym), 2967 ( $\text{CH}_2$ ), 1251 (C-O), 726 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 8,24—8,30 (m, ArH, 7H); 7,75—8,04 (m, ArH, 8H); 7,50 (d, ArH, 2H); 7,11 (d, ArH, 1H); 4,57 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H); 3,96 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H).  $T_g$  212 °C.

**PEI 5** — Analiza elementarna: obl./ozn. (%) — C 63,30/62,00; H 3,35/3,40; N 12,84/12,00. FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1781 i 1723 (C=O w pierścieniu imidowym), 1366 (-C-N w pierścieniu imidowym), 1516, 1340 (N=O), 2960 ( $\text{CH}_2$ ), 1250 (C-O), 726 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 8,24—8,40 (m, ArH, 6H); 7,96—8,02 (m, ArH, 4H); 7,50—7,80 (m, ArH, 8H); 7,31 (d, ArH, 2H); 7,15 (d, ArH, 1H); 4,50 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H); 3,80 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H).  $T_g$  141 °C.

**PEI 6** — Analiza elementarna: obl./ozn. (%) — C 65,33/65,11; H 3,46/3,80; N 11,59/11,48. FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1784 i 1727 (C=O w pierścieniu imidowym), 1362 (-C-N w pierścieniu imidowym), 2959 ( $\text{CH}_2$ ), 1249 (C-O), 727 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 8,20—8,40 (m, ArH, 6H); 7,90—8,10 (m, ArH, 4H); 7,60—7,80 (m, ArH, 8H); 7,27 (d, ArH, 2H); 7,10 (d, ArH, 1H); 4,60 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H); 4,03 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H).  $T_g$  172 °C.

Przedstawione wyniki potwierdzają więc budowę chemiczną badanych polimerów.

W przypadku materiałów polimerowych o właściwościach nieliniowo optycznych ważna jest również ich charakterystyka termiczna [59]. Zsyntetyzowane poliestroimidu charakteryzują się wysoką temperaturą zeszklenia, mieszczącą się w przedziale 141 °C — 212 °C. Najwyższą wartością  $T_g$  (212 °C) charakteryzował się polimer z grupą trifluorometoksyłową jako podstawnikiem w grupie azobenzenowej (PEI 4), natomiast najniższą (141 °C) wykazywał poliimid z dwiema grupami azobenzenowymi w merze, z których jedna podstawiona jest grupą nitrową, a druga atomem fluoru (PEI 5).

Porównano stabilność termiczną dwóch wybranych produktów, mianowicie: poliestroimidu z podstawnikiem nitrowym w grupie azobenzenowej — PEI 1 i polimeru PEI 5 o scharakteryzowanej powyżej budowie. Wprowadzenie drugiej azobenzenowej grupy chromoforowej do meru PEI 5 obniżyło temperaturę 5-proc. i 10-proc. ubytku masy [w odniesieniu do PEI 5 wartości  $T_5$  ( $T_{10}$ ) wynoszą 230 °C (280 °C), podczas gdy w przypadku PEI 1 — 280 °C (330 °C)] oraz wpłynęło na zmniejszenie procentowego udziału pozostałości w temp. 800 °C w atmosferze azotu (PEI 5 — 38 %, PEI 1 — 52 %).

Jak wynika z badań absorpcyjnych UV-Vis (tabela 1), omawiane polimery wykazują jedno pasmo absorpcji z maksimum przypadającym w obszarze 390—476 nm.

**T a b e l a 1.** Położenie maksimum pasma absorpcji ( $\lambda_{\text{maks.}}$ ) oraz szerokość połówkowa ( $\Delta v_{1/2}$ ) pasma absorpcji badanych polimerów

**T a b l e 1.** Position of absorption band maximum ( $\lambda_{\text{maks.}}$ ) and absorption band half-intensity width ( $\Delta v_{1/2}$ ) of the polymers investigated

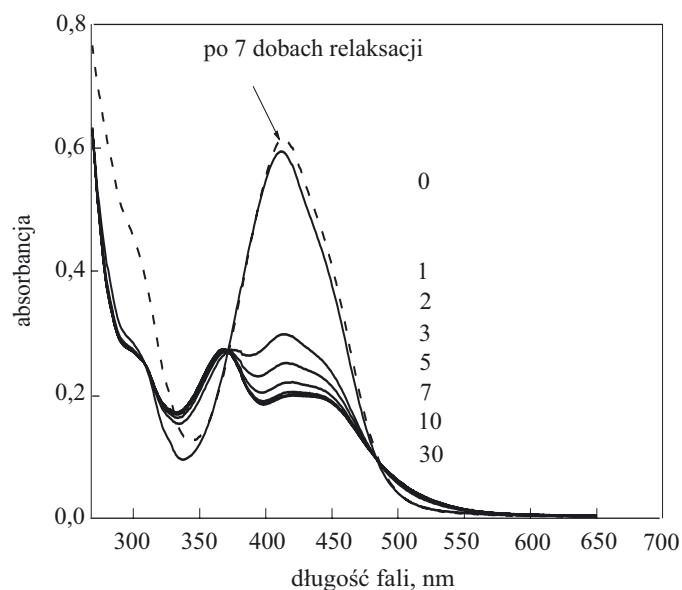
Polimer	Roztwór		Błona	
	$\lambda_{\text{maks.}}$ , nm	$\Delta v_{1/2}$ , nm	$\lambda_{\text{maks.}}$ , nm	$\Delta v_{1/2}$ , nm
PEI 1	476	111	472	124
PEI 2	410	80	413	116
PEI 3	410	81	405	94
PEI 4	426	80	412	83
PEI 5	452	125	439	141
PEI 6	412	72	392	127

Położenie maksimum pasma absorpcji polimeru z grupą nitrową (PEI 1) jest batochromowo przesunięte w stosunku do maksimum pasm absorpcji pozostałych polimerów. Porównując wartości  $\lambda_{\text{maks.}}$  błony i roztworu z położeniem takiego samego polimeru, obserwuje się pewne różnice w położeniu obu maksimum (4—20 nm), przy czym w większości przypadków maksimum pasma absorpcji błony jest hypsochromowo przesunięte w stosunku do roztworu.

### Fotoindukowana anizotropia optyczna w poliestroimidach

Fotochromowe ugrupowania azobenzenowe, stanowiące w PEI grupy boczne w konformacji *trans*, pod wpływem światła ulegają fotoizomeryzacji do postaci *cis* tego ugrupowania. Izomer *cis* w nieobecności światła lub pod wpływem fali świetlnej o określonej długości, w wyniku wywołanej w ten sposób termicznej izomeryzacji bądź fotoizomeryzacji, tworzy trwalszą konformację *trans* (schemat A).

Jak już wspomniano, na pierwszym etapie badań roztwory polimerów w NMP naświetlano światłem niespolaryzowanym (365 nm). Polimerów z podstawni-



Rys. 1. Zmiany widm absorpcji w trakcie naświetlania roztworu polimeru PEI 3 w NMP światłem monochromatycznym (długość fali 365 nm); liczby odpowiadają czasowi naświetlania w sekundach

Fig. 1. Changes of absorption spectra during exposure to monochromatic light (wavelength 365 nm) of the PEI 3 solution in NMP. The numbers relate to exposure time in seconds

kiem nitrowym w ugrupowaniu azobenzenowym (PEI 1 i PEI 5) nie poddawano jednak takiemu naświetlaniu ze względu na bardzo krótki (rzędu ms [60]) czas życia izomeru *cis* chromoforu tego typu, co uniemożliwia rejestrację obecności izomeru *cis* z zastosowaniem tradycyjnej spektroskopii UV-Vis.

Naświetlanie roztworów PEI światłem niespolaryzowanym powoduje wyraźne zmiany spektralne związane z izomeryzacją *trans-cis-trans*. Rejestrowano przy tym widma absorpcji po różnym czasie naświetlania. Typowe dla badanych polimerów zmiany w widmach UV-Vis wywołane zarówno naświetlaniem, jak i nastę-

pujące po wyłączeniu światła (po 7 dobach relaksacji) ilustruje rys. 1 na przykładzie próbki PEI 3. Tak więc pod wpływem naświetlania obserwuje się wyraźne zmiany w widmach absorpcyjnych roztworu polimeru. Obok pasma absorpcji izomeru *trans* ( $\lambda_{\text{maks.}} = 412 \text{ nm}$ ) pojawia się nowe pasmo ( $\lambda_{\text{maks.}} = 368 \text{ nm}$ ) związane z absorpcją powstającego izomeru *cis*. Po upływie pewnego czasu naświetlania nie obserwuje się już dalszych zmian w widmie, co świadczy o ustaleniu się stanu równowagi pomiędzy izomerami. W warunkach zastosowanych podczas badań różnych PEI, układ osiąga stan fotostacjonarny po ok. 10 s. Naświetlone polimery charakteryzują się dużą zawartością izomeru *cis*. Po 7 dobach relaksacji zanika pasmo absorpcji izomeru *cis* i widmo staje się identyczne z widmem próbki wyjściowej, otrzymanym przed naświetlaniem.

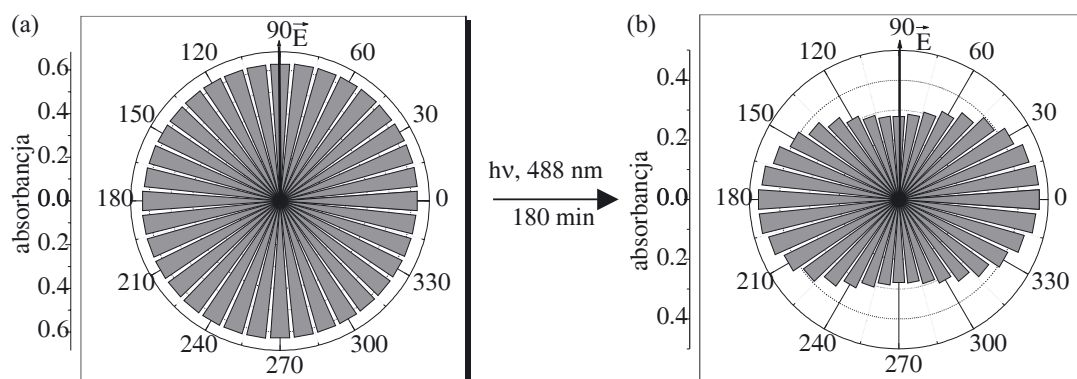
Na kolejnym etapie pracy błony polimerowe poddano naświetlaniu światłem spolaryzowanym lasera Ar<sup>+</sup> o długości linii 488 nm w celu wymuszenia reorientacji ugrupowania azobenzenowego, co prowadzi do anizotropii optycznej w materiale. Po naświetleniu rejestrowano zmiany w absorpcji i obliczano wartość indukowanego dichroizmu ( $D$ ) zgodnie ze wzorem:

$$D = (abs_{\text{maks.}} - abs_{\text{min.}}) / (abs_{\text{maks.}} + abs_{\text{min.}}) \quad (1)$$

gdzie:  $abs$  — absorpcja mierzona w  $\lambda_{\text{maks.}}$  poszczególnych poliestroimidów.

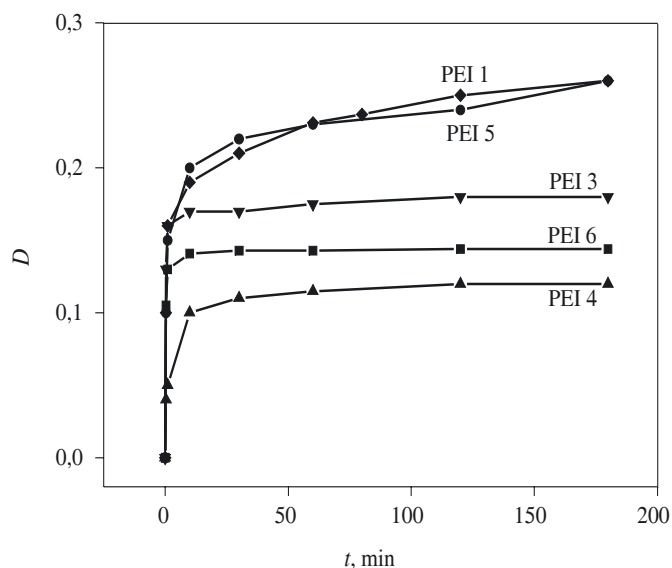
Polimery naświetlano aż do chwili uzyskania niezmiennej wartości obliczonego dichroizmu (przeciętnie przez 180 min). Optycznie izotropowe wyjściowe błony polimerowe (por. rys. 2 odnoszący się do wybranego jako przykład poliestroimidu PEI 5) w wyniku poddania ich działaniu liniowo spolaryzowanego światła stają się optycznie anizotropowe (rys. 2b).

Indukowany dichroizm jest spowodowany orientacją grup azobenzenowych w wyniku cykli fotoizomeryzacji zachodzących w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wektora pola elektrycznego padającego światła. Indukcję anizotropii optycznej, związanej ze stopnio-

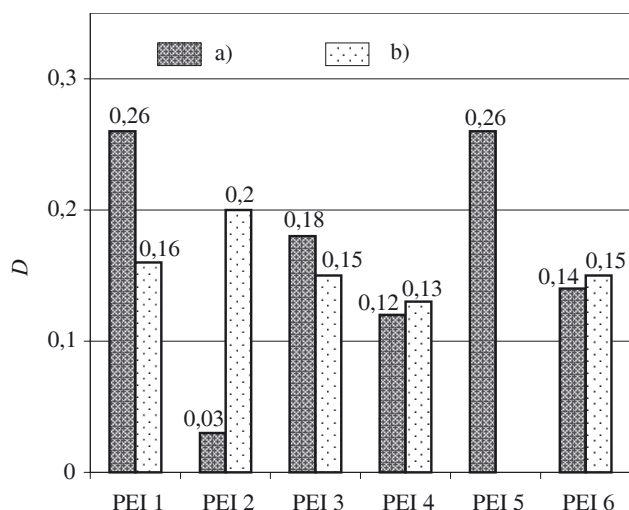


Rys. 2. Kątowa (w deg) zależność absorbancji odnosząca się do próbki PEI 5 w stanie wyjściowym (a) i po naświetleniu jej światłem spolaryzowanym (b);  $\vec{E}$  — kierunek wektora pola elektrycznego światła padającego

Fig. 2. Angular dependence (in deg) of the absorbency related to the sample PEI 5 in the initial state (a) and after polarized light exposure (b).  $\vec{E}$  — direction of electrical field vector of the incident light



Rys. 3. Dichroizm ( $D$ ) indukowany światłem spolaryzowanym (laser  $Ar^+$ , 488 nm) w funkcji czasu naświetlania ( $t$ )  
 Fig. 3. Dichroism induced with polarized light ( $Ar^+$ ,  $\lambda = 488$  nm) versus exposure time ( $t$ )



Rys. 4. Fotoindukowany dichroizm ( $D$ ) odpowiadający  $\lambda_{maks}$  badanych próbek PEI w identycznych warunkach doświadczalnych uzyskany w wyniku naświetlania: (a) jednoetapowe go światłem spolaryzowanym (488 nm, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 180 min) lub (b) dwuetapowe — najpierw światłem niespolaryzowanym (lampa Hg, 365 nm, 6 mW/cm<sup>2</sup>, 15 min), po czym światłem spolaryzowanym (488 nm, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 60 min)

Fig. 4. Photoinduced dichroism ( $D$ ) related to  $\lambda_{maks}$  of PEI samples investigated in identical experimental conditions, obtained as a result of irradiation: (a) one-stage with polarized light (488 nm, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 180 min) and (b) two-stage one, first with non-polarized light (Hg lamp,  $\lambda = 365$  nm, 6 mW/cm<sup>2</sup>, 15 min) and then with polarized light (488 nm, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 60 min)

wym zmniejszaniem się absorbancji podczas naświetlania, obserwuje się w odniesieniu do większości bada-

nych PEI. Dichroizm indukowany światłem spolaryzowanym w funkcji czasu naświetlania ilustruje rys. 3.

Zachowanie się badanych polimerów pod wpływem działania światła spolaryzowanego jest więc podobne: w miarę przedłużania czasu naświetlania początkowo szybko rośnie fotoindukowany dichroizm, a po upływie ok. 10 min wartość  $D$ , praktycznie biorąc, osiąga stałą poziom. Maksymalne wartości dichroizmu badanych próbek różnych PEI uzyskane w jednakowych warunkach doświadczalnych przedstawia rys. 4.

Największą wartością dichroizmu charakteryzują się polimery z podstawnikiem nitrowym w grupie azobenzenowej: PEI 1 oraz PEI 5. Polimer zawierający w grupie azobenzenowej atom F (PEI 3) wykazuje wyższy poziom dichroizmu niż poliimid z podstawnikami -OCF<sub>3</sub> (PEI 4).

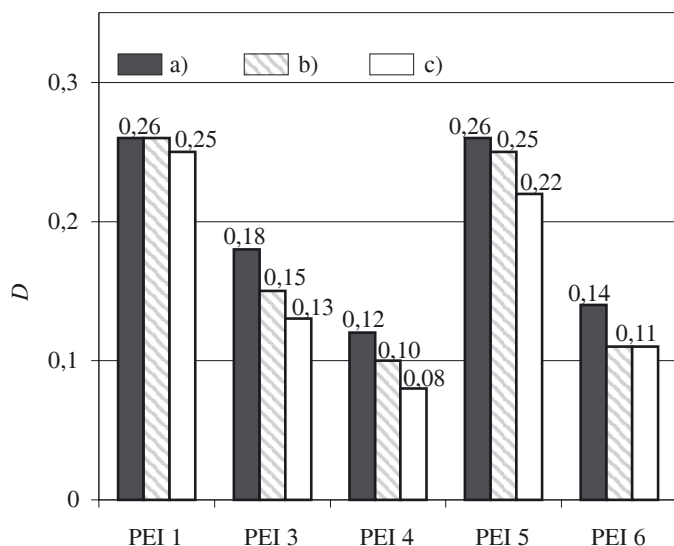
Porównując wartości dichroizmu próbek polimerów o różnym udziale chromoforu, czyli zawierających w merze jedną grupę azobenzenową (PEI 1 i PEI 3) bądź dwie takie grupy (PEI 5 i PEI 6) nie obserwuje się niemal różnic. Wprowadzenie drugiej chromoforowej grupy azobenzenowej do meru PEI nie wpływa więc na wzrost fotoindukowanej anizotropii w zastosowanych warunkach pomiarowych. Przyczyną tego zjawiska jest prawdopodobnie sztywny charakter przyłączenia drugiej grupy azobenzenowej do łańcucha polimeru, co może utrudniać jej proces fotoizomeryzacji.

Nieoczekiwanie, proces fotoizomeryzacji jest ograniczony w polimerze z grupą metylową występującą w ugrupowaniu chromoforowym, czyli w PEI 2. W tym przypadku nie udało się, praktycznie biorąc, w zastosowanych warunkach jednoetapowego naświetlania wygenerować dichroizmu. Z tego powodu zastosowano opisany w części doświadczalnej zmodyfikowany dwuetapowy sposób naświetlania, polegający na połączeniu naświetlania najpierw światłem niespolaryzowanym, a następnie spolaryzowanym. Sposób ten jest często stosowany w celu poprawy fotoizomeryzacji w materiałach uporządkowanych lub w przypadku wystąpienia agregatów. Naświetlanie światłem niespolaryzowanym niszczy bowiem uporządkowania supramolekularne, dzięki czemu następuje wzrost wydajności fotoizomeryzacji. Zastosowanie powyższego sposobu naświetlania w przypadku PEI 2 spowodowało znaczny wzrost wartości fotoindukowanego dichroizmu [por. odpowiednie słupki a) i b) na rys. 4], aczkolwiek w przypadku pozostałych poliestroimidów nie obserwuje się podobnie dużych różnic wartości  $D$ .

Badano również trwałość fotoindukowanej anizotropii optycznej, obliczając wartości  $D$  po 1 dobie i po 7 dobach od chwili zakończenia naświetlania. Na skutek termicznej izomeryzacji *cis-trans* i strukturalnej relaksacji w temperaturze pokojowej dichroizm w niewielkim stopniu maleje (rys. 5).

Badane polimery charakteryzują się więc zbliżonym zachowaniem relaksacyjnym w określonym czasie. Dichroizm obliczony po 1 dobie od zakończenia naświetlania jest zbliżony do obliczonego bezpośrednio po na-





Rys. 5. Porównanie wartości fotoindukowanego dichroizmu ( $D$ ) w próbkach poliestroimidów obliczonych: (a) bezpośrednio po naświetleniu, (b) po jednej dobie relaksacji oraz (c) po 7 dobach relaksacji w temperaturze pokojowej

Fig. 5. Comparison of photoinduced dichroism ( $D$ ) values for PEI samples, calculated: (a) just after irradiation, (b) after one day relaxation and (c) after seven days relaxation at room temperature

świetlaniu (maksymalne różnice ok. 0,03). Po 7 dobach relaksacji wartość  $D$  zmniejsza się sumarycznie o 0,03—0,05; zatem omawiane poliestroimidy charakteryzują się znaczną stabilnością fotoindukowanej anizotropii optycznej.

### Przydatność poliestroimidów do zapisu holograficznego

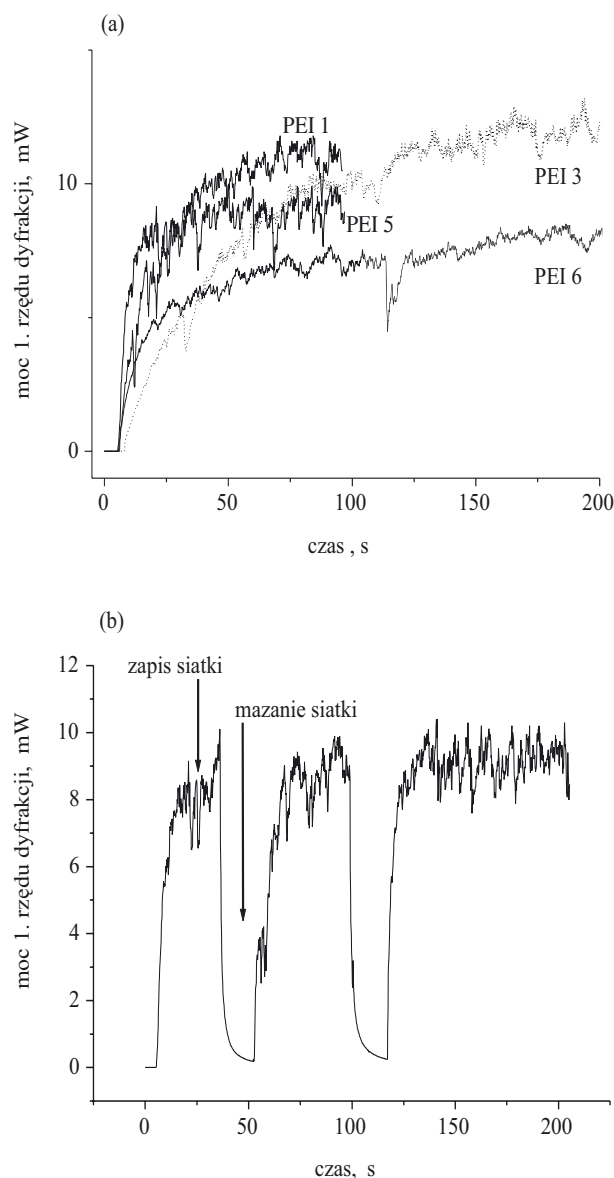
Wstępne informacje o przydatności materiału do zapisu holograficznego można uzyskać badając zapis siatki dyfrakcyjnej utworzonej w wyniku interferencji dwóch spójnych, spolaryzowanych liniowo wiązek laserowych. Powstała siatka dyfrakcyjna prowadzi do samorzutnej dyfrakcji światła.

Jak już wspomniano, zdolność wybranych poliestroimidów do tworzenia holograficznej siatki dyfrakcyjnej oceniano w eksperymencie DTWM. Pomiar mocy światła ugiętego w pierwsze rzędy dyfrakcji w funkcji czasu umożliwia obserwację dynamiki zapisu i mazania siatek oraz pomiar wydajności dyfrakcji; pozwala to na oszacowanie przydatności badanego materiału do uzyskiwania trwałych pamięci optycznych i do potrzeb holografii dynamicznej. W odniesieniu do wybranych polimerów o największej wartości fotoindukowanego dichroizmu, czyli PEI 1, PEI 3, PEI 5 i PEI 6, przeprowadzono wstępne badania możliwości zapisu dyfrakcyjnych siatek holograficznych.

Możliwość taką oceniano z zastosowaniem ortogonalnej  $s-p$  konfiguracji polaryzacji wiązek laserowych.

Rysunek 6 przedstawia wyniki pomiaru zmiany mocy wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu.

Porównanie krzywych narostu zapisu siatek polaryzacyjnych ( $s-p$ ) uzyskanych w wyniku doświadczenia z ortogonalną polaryzacją wiązek (rys. 6a) prowadzi do wniosku, że proces wybudowywania się siatki jest nieco szybszy w poliestroimidach zawierających dwie grupy azobenzenowe w merze (czyli w PEI 5 i PEI 6), niż w polimerach z jedną grupą azobenzenową (PEI 1 i PEI 3). Ponadto, analizując wydajność dyfrakcji ( $\eta_{s-p}$ ) definiowanej jako stosunek mocy wiązki ugiętej w pierwszy



Rys. 6. a) Kinetyka zapisu siatki holograficznej w błonach poliestroimidowych z zestawieniem polaryzacji  $s-p$ . (b) Powtarzalne cykle zapis-mazanie siatki w przypadku PEI 5 (polaryzacja  $s-p$ )

Fig. 6. a) Kinetics of a record of holographic network in PEI films for  $s-p$  polarization. b) Repeatable cycles: record — erasing of network, for PEI 5 ( $s-p$  polarization)



rząd dyfrakcji do mocy wiązki padającej można stwierdzić, iż polimery z jedną grupą azobenzenową w merze wykazują nieco większą wydajność (PEI 1:  $\eta_{s-p} \sim 0,11\%$ , PEI 3:  $\eta_{s-p} \sim 0,12\%$ ) w porównaniu z ich odpowiednikami z dwiema takimi grupami azobenzenowymi (PEI 5  $\eta_{s-p} \sim 0,09\%$ , PEI 6  $\eta_{s-p} \sim 0,08\%$ ).

Rysunek 6b ilustruje przykład krzywej zapisu i mazania siatki dyfrakcyjnej odnoszącej się do polimeru PEI 5. Po wyłączeniu jednej z dwóch wiązek zapisujących następuje zanik siatki i sygnał dyfrakcji maleje, praktycznie, do zera w ciągu kilku sekund. Ponowne włączenie wcześniej wyłączonej wiązki piszącej powoduje, że sygnał mocy wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji osiąga poprzednią wartość.

Badane poliestroimidy wykazują jednakową powtarzalność cykli zapis—mazanie siatki dyfrakcyjnej. Tworzenie siatki polaryzacyjnej pod wpływem naświetlania promieniami laserowymi jest więc w nich odwracalne.

#### PODSUMOWANIE

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości rozpuszczalnych poliestroimidów fotochromowych zawierających grupy azobenzenowe stanowiące ugrupowanie boczne. Wykazano wpływ budowy tych polimerów na wartość fotoindukowanego dichroizmu. Biorąc pod uwagę największą wartość tak wygenerowanego dichroizmu (0,26), można stwierdzić występowanie korzystnego wpływu obecności grupy nitrowej jako podstawnika ugrupowania azobenzenowego. Omawiane PEI charakteryzują się dobrą stabilnością fotoindukowanej anizotropii optycznej. We wstępnych badaniach zdolności poliestroimidów do tworzenia holograficznej siatki dyfrakcyjnej uwidacznia się pewien wpływ udziału grupy chromoforowej w merze na wydajność dyfrakcji i szybkość zapisu siatki dyfrakcyjnej. Tworzenie siatki dyfrakcyjnej jest odwracalne, co może być wykorzystane w holograficznym zapisie informacji.

Autorka dziękuje prof. A. Miniewiczowi i mgr A. Sobolewskiej za badania zapisu siatek holograficznych i owocną dyskusję.

#### LITERATURA

[1] Paik Ch. S., Morawetz H.: *Macromolecules* 1972, **5**, 171. [2] Chang C. J., Whang W. T.: *Macromolecules* 1999, **32**, 5637. [3] Kawata S., Kawata Y.: *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1777. [4] Yesodha S. K., Pillai Ch. K. S., Tsutsumi N.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 45. [5] Ortyl E., Kucharski S., Gotszalk T.: *Thin Solid Films* 2005, **479**, 288. [6] Natansohn A., Rochon P.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 4139. [7] Iftime G., Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* 2002, **35**, 365. [8] Janik R., Kucharski S.: *Polimery* 2005, **50**, 570. [9] Meng X., Natansohn A., Rochon P.: *J. Polym. Sci., Part B* 1996,

**34**, 1461. [10] Hasegawa M., Horie K.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 259.

[11] Yang Ch. P., Yang H. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 87. [12] Feger C., Khojasteh M. M., McGrath J. E.: „Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization”, Elsevier, Amsterdam 1994. [13] Ghosh M. K., Mittal K. L.: „Polyimides: Fundamentals and Applications”, New York, Dekker 1996. [14] Sazanov Y. N.: *Russian J. Appl. Chem.* 2001, **74**, 1253. [15] Hałasa E.: *Polimery* 2003, **48**, 254. [16] Hałasa E.: *Polimery* 2005, **50**, 20. [17] Chen T. A., Jen A. K. Y., Cai Y.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 7295. [18] Verbiest T., Burland D. M., Jurich M. C., Lee V. Y., Miller R. D., Volksen W.: *Science* 1995, **268**, 1604. [19] Van den Broeck K., Verbiest T., Degryse J., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C.: *Polymer* 2001, **42**, 1527. [20] Jung Ch., Aoyama T., Wada T., Sasabe H., Jikei M., Kakimoto M.: *High Perform. Polym.* 2000, **12**, 205.

[21] Miller R. D., Burland D. M., Jurich M., Lee V. Y., Moylan C. R., Thackara J. I., Twieg R. J., Verbiest T., Volksen W.: *Macromolecules* 1995, **28**, 4970. [22] Tsutsumi N., Morishima M., Sakai W.: *Macromolecules* 1998, **31**, 7764. [23] Wu W., Wang D., Ye Ch.: *Polym. Bull.* 1998, **41**, 401. [24] Leng W. N., Zhou Y. M., Xu Q. H., Liu J. Z.: *Polymer* 2001, **42**, 9253. [25] Pretre P., Kaatz P., Bohren A., Gunter P.: *Macromolecules* 1994, **27**, 5476. [26] Saadeh H., Gharavi A., Yu D., Yu L.: *Macromolecules* 1997, **30**, 4970. [27] Kim T.-D., Lee K.-S., Kim O.-K.: *Polymer* 2000, **41**, 5237. [28] Liu Y.-G., Sui Y., Yin J., Gao J., Zhu Z.-K., Huang D.-Y., Wang Z.-G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **79**, 290. [29] Yu D., Yu L.: *Macromolecules* 1994, **27**, 6718. [30] Yu D., Gharavi A., Yu L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 11 680.

[31] Saadeh H., Yu D., Wang L. M., Yu L. P.: *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 1865. [32] Yu D., Gharavi A., Yu L.: *Macromolecules* 1996, **29**, 6139. [33] Moy T. M., McGrath J. E.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 1994, **32**, 1903. [34] Chen T.-A., Jen A. K.-Y., Cai Y.: *Macromolecules* 1996, **29**, 535. [35] Lee H.-J., Lee M.-H., Han S. G., Kim H.-Y., Ahn J.-H., Lee E.-M., Won Y. H.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 1998, **36**, 301. [36] Lee H.-J., Lee M.-H., Oh M.-Ch., Han S. G.: *Polym. Bull.* 1999, **42**, 403. [37] Van den Broeck K., Verbiest T., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 2629. [38] Bes L., Rousseau A., Boutevin B., Mercier R., Sillion B., Toussaere E.: *High Perform. Polym.* 2000, **12**, 169. [39] Kim H.-T., Lee J.-W., Sung S.-J., Park J.-K.: *Liquid Cryst.* 2000, **27**, 1343. [40] Song D.-M., Jung K.-H., Moon J.-H., Shin D.-M.: *Opt. Mater.* 2002, **21**, 667.

[41] Lee S. W., Kim S. I., Lee B., Choi W., Chae B., Kim S. B., Ree M.: *Macromolecules* 2003, **36**, 6527. [42] Kamanina N. V., Kaporskii L. N., Sizov V. N., Staselko D. I.: *Opt. Commun.* 2000, **185**, 363. [43] Kamanina N. V.: *Synth. Metals* 2002, **127**, 121. [44] Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D.: *Synth. Metals* 2002, **127**, 129. [45] Kamanina N. V., Voronin Yu. M., Varnaev A. V., Bagrov I. V., Zhevlakov A. P.: *Synth. Metals* 2003, **138**, 317. [46] Kamanina N. V.: *Synth. Metals* 2003, **139**, 547. [47] Sęk D., Schab-Balcerzak E., Sołyga M., Miniewicz A.: *Synth. Metals* 2002, **127**, 89.

[48] Miniewicz A., Komorowska K., Sęk D., Schab-Balcerzak E., Sołyga M.: *Polish J. Chem.* 2002, **76**, 395. [49] Sęk D., Grabiec E., Miniewicz A.: *Polym. J.* 2003, **35**, 749. [50] Sęk D., Grabiec E., Miniewicz A., Sobolewska A.: *Proceed. SPIE* 2005, **5724**, 311.

[51] Sęk D., Grabiec E., Sobolewska A., Miniewicz A.: *e-Polymers* 2004 **071**. [52] Schab-Balcerzak E., Sapich B., Stumpe J.: *Polymer* 2005, **46**, 49. [53] Schab-Balcerzak E., Sapich B., Hass R., Stumpe J.: *Proceed. SPIE* 2005, **5724**, 301. [54] Sobolewska A., Miniewicz A., Kusto J., Moczko K., Sęk D., Schab-Balcerzak E., Grabiec E., Kajzar F.: *Pro-*

*ceed. SPIE* 2005, **5724**, 21. [55] Schab-Balcerzak E., Sęk D., Jarząbek B., Zakrevskyy Y., Stumpe J.: *High Perform. Polym.* 2004, **16**, 585. [56] Lu J., Yin J.: *J. Polym. Sci., Part A* 2003, **41**, 303. [57] Schab-Balcerzak E., Grabiec E., Sęk D., Miniewicz A.: *Polym. J.* 2003, **11**, 851. [58] Eichler H. J., Gunter P., Pohl D.: „Laser-Induced Dynamic Gratings”, Springer-Verlag, Berlin 1986. [59] Blanche P.-A., Lemaire P. C., Maertens C., Dubois P., Jerome R.: *Opt. Commun.* 2000, **185**. [60] Xie S., Natansohn A., Rochon P.: *Chem. Mater.* 1993, **5**, 403.

---

### W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Biodegradowalne nanokompozyty polimerowe. Cz. I. metody otrzymywania
- Degradacja i stabilizacja termoplastycznych elastomerów eterowo-estrowych (TPE-E)
- Badanie za pomocą miareczkowania konduktometrycznego procesu otrzymywania pustych mikrokulek (*j. ang.*)
- Zmiany fizykochemiczne w układach epoksydowo-aminowych oceniane na podstawie pomiarów przewodnictwa jonowego i ruchliwości nośników jonowych (*j. ang.*)
- Wpływ kompatybilizacji na reaktywne przetwórstwo mieszanin polietylen małej gęstości/poliamid 6/EPDM (*j. ang.*)
- Nanocząstki  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  jako perspektywiczne wypełniacze polimerów termoplastycznych polepszających ich właściwości barierowe (*j. ang.*)
- Zateżanie wodnych roztworów kaprolaktamu metodą destylacji membranowej
- Recykling odpadów dywanów i wykładzin dywanowych