

НОВІ ФОТОАКТИВНІ ПОЛІМЕРИ (АЗОМЕТИНИ) З АЗОГРУПАМИ В ОСНОВНОМУ ЛАНЦЮЗІ ДЛЯ ЗАПИСУ І ЗБЕРЕЖЕННЯ ОПТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

М. І. Лосяк^{1, а}, А. І. Ковальчук³, Ю. І. Курйоз², І. М. Ткаченко³, В. Г. Назаренко²

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Фізико-технічний інститут

²Інститут фізики НАН України

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Анотація

Після тривалих досліджень метод орієнтації рідких кристалів (РК) світлом став широко використовуватися в лабораторіях, а також знайшов застосування в індустрії, що пов'язана із РК. Наполеглива робота вчених та інженерів ознаменувалася розробкою ефективних матеріалів і процесів, що забезпечують високу енергію зчеплення, стійкий кут нахилу і незначне залишкове зображення попереднього кадру. Наступним кроком у розвитку технології фотоорієнтації стало дослідження полімерів, які характеризуються високою оптичною чутливістю, здатністю до фотоіндукованої цис-транс ізомеризації, а також проявляють рідкокристалічні і нелінійно-оптичні властивості. Метою нашої роботи було дослідження оптичних властивостей полімеру Azo-Pam для визначення механізмів фотоперетворення у досліджуваних плівках.

Ключові слова: фотоорієнтація, наведена анізотропія, двопротенезаломлення, Azo-Pam

Вступ

Рідкі кристали характеризуються поєднанням дальнього порядку в орієнтації молекул та відносно вільного руху анізотропних молекул, що призводить до чутливості рідких кристалів (РК) до електричного та магнітного поля. У рідкокристалічних пристроях зазвичай використовується направляючий шар і орієнтація встановлюється за допомогою твердої підкладки із анізотропною поверхнею. Завдяки дальній взаємодії орієнтація, яка задається підкладкою, поширюється у об'єм рідкого кристалу на макроскопічних масштабах.

У перших електрооптичних пристроях рідкий кристал орієнтували натиранням прозорих електродів. Даний метод став більш надійним, коли скляні підкладки почали покривати натертим полімерним шаром. Проте технологія натирання має серйозні недоліки, які виявилися критичними для виробництва останнього покоління рідкокристалічних дисплеїв. Наприклад, рух валиків, які обертаються, по поверхні полімеру призводить до акумулювання статичних зарядів і генерації частинок дрібного пилу, які погіршують основні характеристики пристроїв. Накопичення статичних зарядів може завдати шкоди транзисторам чи діодам, які управляють РК-дисплеями. Також, практично неможливо застосовувати натирання для виготовлення мініатюрних телекомунікаційних дисплеїв або ж для переорієнтації РК у закритому об'ємі [1]. Очевидні обмеження підштовхнули

дослідників до пошуку альтернативних методів орієнтування рідких кристалів. Зокрема, технологія фотоорієнтації показала хороші промислові перспективи.

Метод полягає у опроміненні світлом підкладок, які набувають здатність орієнтувати рідкі кристали, так звана поверхнево-опосередкована орієнтація. Для реалізації цього ефекту підкладки повинні містити шар фоточутливого матеріалу чиї фрагменти і/або їхні продукти фотохімічної реакції здатні до орієнтаційного упорядкування під світловим опроміненням. Внаслідок анізотропної міжфазної взаємодії цей порядок визначає напрямок осі легкої орієнтації суміжного РК. Отже орієнтацію рідкого кристалу можна контролювати за допомогою дії світла на фоточутливий шар. Орієнтування РК може бути отримано шляхом обробки окремих підкладок, а також уже готових комірок як порожніх, так і заповнених рідким кристалом. Ця остання можливість дуже вигідно відрізняє фотоорієнтацію від багатьох інших методів, які не застосовуються до механічно недоступних об'ємів. На противагу натиранню ні надлишкові заряди, ні пилюка не збираються на підкладці. Також фотоорієнтація забезпечує ефективний контроль над характеристиками зчеплення: віссю легкої орієнтації, кутом нахилу та енергією зчеплення [1]. Внаслідок цього дослідження та розвиток фотоорієнтаційної технології, а також синтез нових фото-матеріалів стали популярним напрямом прикладної науки про рідкі кристали.

^аlosyakm@gmail.com

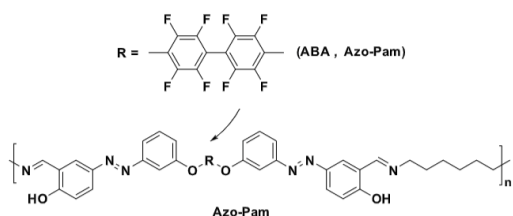


Рис. 1. Хімічна формула полімеру Azo-Pam

Незважаючи на високий потенціал такого підходу, даний метод не знаходив практичного застосування протягом декількох десятиліть. Це було пов'язано, головним чином, з недоліками існуючих фотоорієнтаційних матеріалів, які проявляли недостатню термічну, світлову і часову стабільність орієнтації РК. Іншою важливою проблемою, яка перешкоджала застосуванню фотоорієнтаційних матеріалів у промисловості, було залишкове зображення попереднього кадру. Також досить слабка енергія зчеплення фотоорієнтаційних матеріалів призводить до відхилення директора від осі легкої орієнтації, що, у свою чергу, призводить до дрейфу (ковзання) осі легкої орієнтації. Не так давно увагу дослідників привернули азометиновмісні полімери (ААР), які характеризуються високою оптичною чутливістю, здатністю до фотоіндукованої цис-транс ізомеризації, а також проявляють рідкокристалічні і нелінійно-оптичні властивості. Метою роботи є дослідження оптичних властивостей нового полімеру Azo-Pam із азогрупами в основному ланцюзі та визначення механізмів фотоорієнтації досліджуваних плівок.

1. Матеріали та схема опромінення

Азометиновмісні полімери характеризуються недостатньою розчинністю, тому синтез нових ААР йде в напрямку покращення розчинності при одночасному збереженні інших властивостей [2]. З цією метою до складу ААР вводять об'ємні замісники, аліфатичні фрагменти та/або включають азогрупу в бічне відгалуження полімерного ланцюга. Проте реалізація вказаних підходів призводить до погіршення термічної, механічної стійкості та електрооптичних властивостей полімерів.

На даний момент розвивається напрямок створення фторованих Azo-Pam шляхом введення до їх складу перфторованих ароматичних фрагментів. Окрім покращення розчинності, підвищення хімічної, тепло- і термостійкості, включення фторованих фрагментів до складу полімерів дозволяє поліпшити їхні оптичні та електрооптичні характеристики, а також регулювати рідкокристалічні властивості відповідних полімерів [2]. Новою розробкою є введення азогрупи до складу таких полімерів через діальдегідну компоненту. Був розроблений спосіб синтезу ізомерних Azo-Pam, які містять перфторароматичні і аліфатичні фрагменти в основному ланцюзі, в основі якого лежить реакція гексаметилендіаміну (GMDA) з біс-гідроксibenзальдегідами АВА, що містять фрагменти октафторбіфенілу (OFB) (рис. 1).

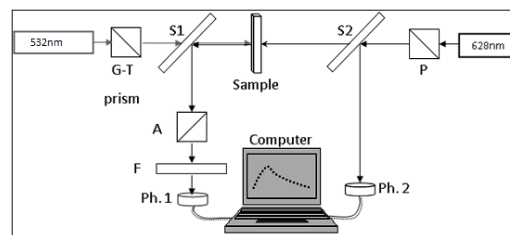


Рис. 2. Схема установки для спостереження динаміки двоприменезаломлення в плівках Azo-Pam: опромінюючий лазер ($\lambda = 532 \text{ nm}$), тестуючий лазер ($\lambda = 628 \text{ nm}$); поляризаційна призма Глана-Томпсона (G-T prism), кварцева розділююча пластинка (S1), скляна пластинка (S2), зразок (Sample), поляризатор (P), аналізатор (A), нейтральний-сірий фільтр (F), фотодіод (Ph.1), тестовий фотодіод (Ph.2)

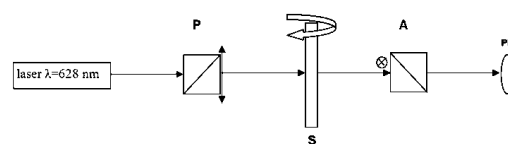


Рис. 3. Схема установки для виміру двоприменезаломлення плівок Azo-Pam: He-Ne лазер ($\lambda = 628 \text{ nm}$), поляризатор (P), зразок (S), аналізатор (A), фотодіод (Ph)

Плівки для аналізу були приготовані шляхом поливу на скляну підкладку, після чого висушені на повітрі, а потім у вакуумній шафі. Товщина отриманих плівок складала 16–20 мкм. Дослідження дихроїзму в синтезованих полімерах Azo-Pam проводилось з використанням оптичної схеми [3], яку представлено на рис. 2. Плівка азо-полімера опромінювалась поляризованим світлом «зеленого» лазера ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 50 мВт/см^2) і одночасно тестувалась світлом гелій-неоновим «червоного» лазера ($\lambda = 628 \text{ nm}$), який не поглинається полімером. Напрямок поляризації опромінюючого світла складав кут 45° до напрямку поляризатора і аналізатора тестового променя, які були схрещені. Зміна двоприменезаломлення в плівці полімера під час опромінення спостерігалась по зміні інтенсивності тестового пучка «червоного» лазера.

Дослідження інтенсивності «тестового» світла від кута обертання плівок Azo-Pam проводилось наступним чином: зразок обертася між схрещеними поляризаторами у вертикальній площині з кроком 10° ; при кожному оберті реєструвалась інтенсивність світла «тестового» лазера ($\lambda = 628 \text{ nm}$); в азимутальних координатах будувався графік залежності інтенсивності «тестового» світла від кута обертання; зразок опромінювався (в тій же точці) поляризованим світлом збуджуючого «зеленого» лазера ($\lambda = 532 \text{ nm}$) протягом 15 хв; після опромінення знову вимірювалась інтенсивність «тестового» світла. Схема експерименту представлена на рис. 3.

2. Експериментальні результати

Використовуючи експериментальну установку (рис. 2) показано, що опромінення синтезованого

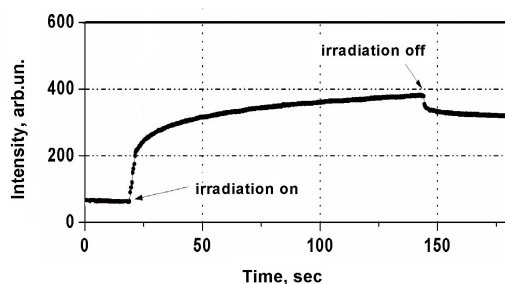


Рис. 4. Залежність інтенсивності «тестового» пучка від часу опромінення полімера при зміні двопротоме- незаломлення

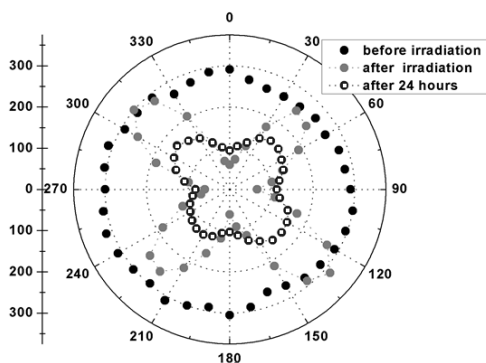


Рис. 5. Залежність інтенсивності "тестового" пучка від кута повороту плівок Azo-Pam

полімеру Azo-Pam веде до появи двопротоме- незаломлення в плівках. Типова поведінка фотоіндукованого двопротоме- незаломлення представлена на рис. 4.

Гнучкість полімерних ланцюгів Azo-Pam впливає на релаксацію після вимкнення опромінення (рис. 4). Крива релаксації для полімерної плівки фітується двома експонентами, а часи релаксації відповідно складають $t_1 = 0.5$ та $t_2 = 21.8$ секунд. Таку поведінку можна пояснити наявністю двох складових полімеру: «швидкої» – пов'язаної з наявністю гнучких спейсерів та «повільної» – пов'язаної з реорганізацією азобензольних хромофорів. [4].

Інтенсивність «тестового» світла залежить від кута обертання плівок Azo-Pam (рис. 5). Перед опроміненням полімерні плівки ізотропні внаслідок від-

сутності орієнтації хромофорних фрагментів. Під впливом опромінення плівки досліджуваних полімерів стають анізотропними і максимально поглинають світло тільки коли напрямок поляризації збігається з напрямком анізотропії. Через добу, внаслідок термічної цис-транс ізомеризації азобензольних фрагментів, поглинання тестового світла зменшується [4].

Висновки

Встановлено, що при опроміненні поляризованим світлом полімери Azo-Pam набувають анізотропних властивостей, які являються стабільними в часі. Отримані експериментальні результати дають змогу припустити, що в плівках Azo-Pam при релаксаційних процесах існує два механізми, а саме «швидкий», за який відповідає наявність гнучких спейсерів в складі полімеру, та «повільний», за який відповідають азобензольні фрагменти (цис-транс ізомеризація).

Перелік використаних джерел

1. Yaroshchuk O., Reznikov Y. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends // J. Mater. Chem. — 2012. — no. 22. — P. 286–300.
2. Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers / Ya. Kobzar, I. Tkachenko, V. Bliznyuk et al. // Designed Monomers and Polymers. — 2016. — Vol. 19, no. 1. — P. 1–11.
3. Kurioz Yu. Phototransformations in Cellulose Cinnamate Films at Illumination with Polarized UV Light // Ukr. J. Phys. — 2013. — Vol. 58, no. 12. — P. 1138–1142.
4. Barrett C., Natansohn A., Rochon P. Thermal Cis-Trans Isomerization Rates of Azobenzenes Bound in the Side Chain of Some Copolymers and Blends // Macromolecules. — 1994. — Vol. 27, no. 17. — P. 4781–4786.