

## Sterowanie fotoindukowanymi właściwościami azopolimerów

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono możliwości kształtowania wybranych fotoindukowanych właściwości polimerów fotochromowych. Celem prezentowanych badań było określenie wpływu budowy chemicznej azopolimerów na możliwość wykorzystania energii fotonów do deformacji powierzchni materiału oraz do odkształcenia folii polimerowej. Poznanie takich zależności umożliwi projektowanie materiałów do wytwarzania struktur fonicznych oraz wykazujących efekt fotomechaniczny.

**Abstract.** The paper presents possibilities to influence selected photoinduced properties of photochromic polymers. Our research was aimed to determine the effect of the chemical structure of azopolymers on the possibility of using photon energy to deform the material surface and to deform the polymer foil. The development of such dependencies makes it possible to design materials to produce photonic structures and to exhibit photomechanical effects. (**Controlling the photoinduced properties of azopolymers**).

**Słowa kluczowe:** polimery fotochromowe, azopolimery, powierzchniowe siatki reliefowe, efekt fotomechaniczny.

**Keywords:** photochromic polymers, azopolymers, surface relief gratings, photomechanical effect.

### Wstęp

Fotonika - dziedzina związana z badaniem i zastosowaniem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV-vis i podczerwieni, jest w coraz większym stopniu wykorzystywana jako element uzupełniający lub zamienny wobec elektroniki. Istotne znaczenie w rozwoju fotoniki odgrywa opracowanie odpowiednich materiałów o kontrolowanych właściwościach, dostosowanych do konkretnych procesów, w których wykorzystywana jest energia fotonów. W centrum zainteresowania znalazły się organiczne materiały polimerowe, których niewątpliwą zaletą jest dowolna możliwość modyfikacji budowy chemicznej w celu dostosowania ich właściwości do danego procesu optycznego oraz łatwość aplikacji w urządzeniach. Spośród różnych polimerów o właściwościach indukowanych światłem, dominującą pozycję zajmują polimery zawierające jako elementy fotochromowe azozwiązki, czyli cząsteczki z wiązaniem azowym (-N=N-) między pierścieniami aromatycznymi. Tego typu polimery określane są mianem azopolimerów. Cząsteczki z wiązaniem azowym ulegają fotoindukowanej izomeryzacji *trans-cis-trans* powodującej zmiany szeregu właściwości fizykochemicznych. Efektem cykli fotoizomeryzacji jest orientacja chromoforów, która może prowadzić do deformacji powierzchni warstwy polimeru, czyli do utworzenia powierzchniowych siatek reliefowych (z ang. Surface Relief Gratings - SRG), czy też do odkształcenia folii polimerowej, czyli do efektu fotomechanicznego. Możliwość fotoindukowania sinusoidalnego pofałdowania powierzchni, czyli tworzenia SRG jest właściwością polimerów zawierających pochodne azobenzenu i azopirydyny. SRG stwarzają możliwość rozwoju nowych technik mikro- i nanostrukturalnych, natomiast efekt fotomechaniczny może być wykorzystany np. do budowy oscylatorów, sztucznych mięśni, czy też mikrosilników [1-3].

Fotoindukowane właściwości polimerów mogą być w szerokim zakresie zmieniane poprzez odpowiednie zaprojektowanie budowy chemicznej z uwzględnieniem wpływu masy molowej oraz poprzez zastosowanie odpowiednich warunków eksperymentalnych, takich jak długość ( $\lambda$ ) i natężenie promieniowania ( $I$ ) oraz rodzaj polaryzacji wiązek laserowych.

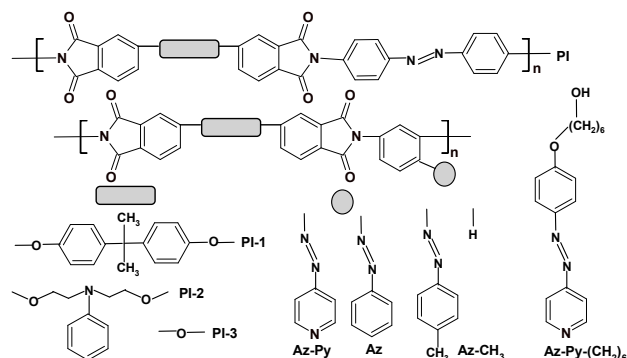
W celu otrzymania materiału o przewidywalnych właściwościach indukowanych energią fotonów konieczne jest zdobycie wiedzy dotyczącej szczegółowych zależności pomiędzy budową azopolimerów a powstającymi zmianami właściwości fizykochemicznych. Badania naszego zespołu od wielu lat ukierunkowane są na poznanie wpływu

określonych elementów strukturalnych azopoliimidów oraz warunków doświadczalnych na fotoindukowaną dwójłomność optyczną i jej stabilność, na stabilność izomeru *cis*, na kinetykę termicznej relaksacji *cis-trans* w ciele stałym, na możliwość holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych objętościowych i powierzchniowych oraz na indukowane światłem odkształcenie folii polimerowej.

Niniejsze opracowanie przedstawia wybrane wyniki przeprowadzonych systematycznych badań, które pozwalają na zaprojektowanie azopolimerów o kontrolowanej amplitudzie modulacji powierzchni warstwy polimeru oraz uzyskanie odpowiedniego efektu fotomechanicznego [4-9]. Przedmiotem badań były zarówno polimery funkcjonalizowane, czyli zawierające azochromofory kowalencyjnie połączone z łańcuchami makrocząsteczek oraz układy „gość-gospodarz”, w których cząsteczki fotoaktywne są rozproszone molekularnie w matrycy polimeru.

### Wytwarzanie struktur fonicznych

Przykładem najprostszej struktury fonicznej jest powierzchniowa siatka reliefowa, która została odkryta w 1995 roku niezależnie przez dwie grupy badawcze [4,5]. Siatka reliefowa powstaje w wyniku zmiany grubości warstwy polimeru na skutek migracji łańcuchów makrocząsteczek wywołanej cyklami fotoindukowanej izomeryzacji *trans-cis-trans*. SRG wytwarzano metodą holograficzną w eksperymencie zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM). Badania powierzchni polimerów wykonano mikroskopem sił atomowych.



Rys.1. Budowa chemiczna azopolimerów z pochodną azobenzenu w łańcuchu głównym i „typu T”.

Przeprowadzone badania wpływu lokalizacji pochodnej azobenzenu w poliimidach o budowie przedstawionej na

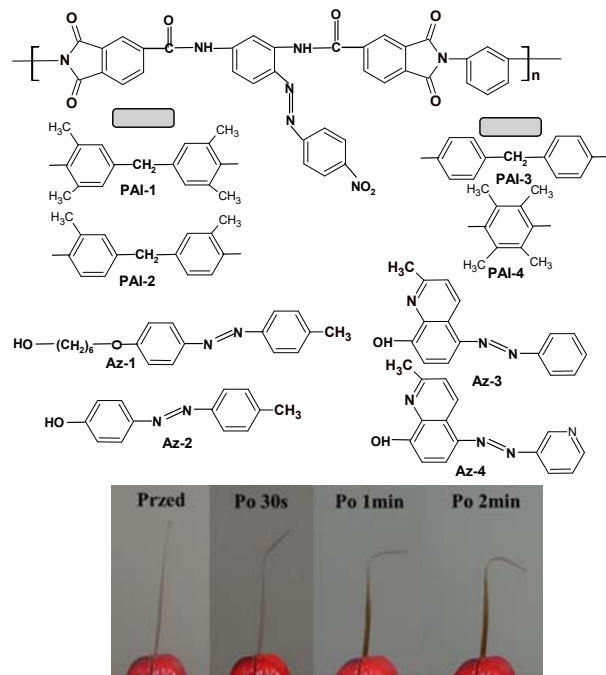
rys.1 na tworzenie SRG wykazały, że powstawaniu siatek powierzchniowych o większej amplitudzie ( $\Delta d$ ) sprzyja struktura polimeru, w której jeden z pierścieni azochromoforu stanowi integralną część łańcucha makrocząsteczek tzw. polimery „typu T”. W polimerze tego typu (PI-1-AzCH<sub>3</sub>) uzyskano modulację powierzchni warstwy polimeru o znacznie większej  $\Delta d$  wynoszącą 115 nm w porównaniu z PI, w którym otrzymano SRG o  $\Delta d=13$  nm [6]. Stwierdzano istotne znaczenie zarówno budowy łańcucha głównego jak i azowiązku. W celu otrzymania SRG o większej  $\Delta d$  korzystne jest wbudowanie do łańcucha polimeru grup difenylizopropylowych oraz pochodnej azobenzenu (PI-1-Az) [7]. W polimerze PI-1-Az indukowano SRG o bardzo wysokiej amplitudzie 260 nm, natomiast amplituda SRG polimeru PI-3-Az wynosiła 30 nm. Zdecydowanie niekorzystne było zastosowanie w łańcuchu głównym trzeciorzędowej aminy i w tego typu polimerach PI-2 i PI-2-Az indukowano płytke SRG o  $\Delta d$  wynoszącej odpowiednio 1 i 17 nm [6,7]. Wbudowanie pochodnej azopirydyny (AzPy) do poliimidów (PI-1-AzPy, PI-2-AzPy i PI-3-AzPy) uniemożliwiło deformację powierzchni warstwy polimeru [7]. Aczkolwiek przyłączenie pochodnej azopirydyny do polimeru otrzymanego z tego samego dibenzodienina, co PI-1 i diaminy z grupą hydroksylową, poprzez łącznik alkoksylowy (-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-) skutkowało utworzeniem SRG o  $\Delta d$  w zakresie od 8 do 26 nm, w zależności od stopnia podstawienia grup -OH polimeru i np.: obniżenie zawartości chromoforu z 82 do 13% redukowało wartość  $\Delta d$  z 26 do 15 nm [8].

Przeprowadzone badania indukowania SRG w układach „gość-gospodarz”, które są znacznie prostsze do przygotowania, wykazały możliwość otrzymania siatek powierzchniowych, których amplituda zależała od zawartości chromoforu. Jako matrycę wykorzystano PI-1-H, w której rozproszone azochromofory Az-Py-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (rys.1). Otrzymano materiały polimerowe z 2, 5, 6 i 10% zawartością chromoforu [9]. Dwuprocentowa zawartość Az-Py-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> okazała się niewystarczająca do utworzenia SRG. W przypadku 5% zawartości chromoforu w PI-1-H indukowano siatki o amplitudzie 10 nm, natomiast zwiększenie zawartości chromoforu do 10% skutkowało 10-krotnym jej wzrostem ( $\Delta d=100$  nm).

### Efekt fotomechaniczny

Pierwsze badania efektu fotomechanicznego, czyli przekształcenia energii fotonu w energię mechaniczną próbki, obserwowanego jako zgięcie folii polimerowej pod wpływem światła lasera w polimerach amorficznych miały miejsce w 1980 roku [10]. Fotoodkształcenie – zgięcie próbki jest generowane na powierzchni folii znajdującej się bliżej źródła światła, która absorbuje znacznie więcej promieniowania niż strona przeciwna. Efekt ten jest odwracalny i folia może powrócić do stanu wyjściowego w wyniku termicznej relaksacji lub pod wpływem naświetlenia wiązką światła o innej długości fali lub innej polaryzacji. Kąt zgięcia folii polimerowej zależy od warunków eksperymentalnych zarówno warunków naświetlania i wymiarów próbki, ale decydujące znaczenie ma budowa chemiczna azopolimeru.

Początkowo efekt fotomechaniczny materiałów amorficznych azopolimidów badano wyłącznie w polimerach, w których ugrupowanie azobenzenowe było wbudowane w łańcuch główny i uważano, że taka lokalizacja chromoforu jest konieczna. Wyniki naszych badań dowodzą, że fotoodkształcenie folii polimerowej może zachodzić w polimerach „typu T” o budowie chemicznej przedstawionej na rys. 2 [11].



Rys.2. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów (PAI) oraz azochromoforów zastosowanych do przygotowania układów „gość-gospodarz”, w których badano efekt fotomechaniczny oraz zdjęcia folii PI-1-H/Az-2 przed i po naświetleniu ( $\lambda=405$  nm,  $I = 150$  mW/cm<sup>2</sup>,  $E//x$ ).

Na pierwszym etapie badań folie polimerowe poddano eksperymentowi dwukierunkowego zginania. Próbkę poddaną działaniu światła o  $\lambda=445$  nm i polaryzacji równoległej ( $I = 80$  mW/cm<sup>2</sup>) uległą w czasie 45–100 s zgięciu w kierunku przeciwnym do źródła wzbudzenia. Po zmianie polaryzacji wiązki światła na prostopadłą w czasie 1-2 min następowało ugięcie folii w kierunku działania lasera. Ruchy folii nie były symetryczne i różniły się wielkością odkształcenia. Dla wszystkich badanych polimerów (PAI-1-PAI-4) większe kąty zgięcia uzyskano w kierunku źródła wzbudzenia niż w kierunku przeciwnym. Do dalszych badań zastosowano światło lasera równoległe spolaryzowane do długiej osi próbki. Po 1-2 min ekspozycji na wiązkę wzbudzającą odnotowano odkształcenie próbek (5 mm dł. × 1,2 mm szer. × 4-7  $\mu$ m grub.) o 60°, 70°, 55° i 40° odpowiednio dla PAI-1, PAI-2, PAI-3 i PAI-4, czyli o kątach ugięcia zbliżonych do obserwowanych w poliimidach z pochodną azobenzenu w łańcuchu głównym. Natomiast efekt fotomechaniczny był zdecydowanie bardziej stabilny w PAI i nie stwierdzono powrotu do stanu przed naświetleniem w czasie 10-dniowej obserwacji. Stabilność zgięcia folii PAI może wynikać z tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy grupami amidowymi oraz z obecności ugrupowań azobenzenowych w łańcuchu bocznym, których izomeryzacja *cis-trans* bezpośrednio nie wpływa na ruchy łańcucha polimerowego w przeciwieństwie do szeroko badanych polimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym.

Kolejnym celem pracy było zbadanie możliwości indukowania efektu fotomechanicznego w układach „gość-gospodarz” i chwili podjęcia tego badań nie było doniesień literaturowych dotyczących tego zagadnienia. Pierwsza praca opisująca efekt fotomechaniczny w polimerach „gość-gospodarz”, gdzie matrycę stanowił poliimid pojawiła się w 2019 roku [12]. W naszych badaniach jako matrycę zastosowaliśmy poliimid PI-1-H (rys.1) i polistyren (PS), w których rozproszone azochromofory Az-1 i Az-2 (rys.2) w

ilości stanowiącej 10 i 50 % wagowych [13]. Przygotowano także układy „gość-gospodarz” zawierające 10% wagowych Az-3 i Az-4 (rys. 2). Próbkę (8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub.) poddane naświetlaniu ( $\lambda=405$  nm,  $I = 150$ ) wykazywały kąty zgięcia w zakresie 20-120° za wyjątkiem układów PS/Az-3 i PS/Az-4, w których nie obserwowano fotoodkształcenia folii.

W przypadku azopolimerów opartych na matrycy PI-1-H największy kąt zgięcia próbki wynoszący około 100° (2 min. naświetlenia) uzyskano dla polimeru, zawierającego 50% wag. AZ-2 (rys. 2). Zmniejszenie zawartości chromoforu z 10% wag. obniżyło fotoindukowany kąt ugięcia folii do 30° (5 min. naświetlenia). Dla układu „gość-gospodarz” PI-1-H z 50% zawartością azoazotku Az-1 uzyskano zgięcie wynoszące 20° po 5 min. naświetlenia. Folia zawierająca 10% wag. tego barwnika (PI-1-H/Az-1) ulegała skręceniu pod wpływem wiązki wzbudzącej. Prawdopodobną przyczyną uzyskania mniejszego kąta zgięcia próbek zawierających AZ-1 w stosunku do polimerów z Az-2 jest potrzeba większej objętości swobodnej do izomeryzacji barwnika z grupą hydroksyalkoksylową (Az-1). W przypadku PS największą odpowiedź fotomechaniczną (110-120°) obserwowano dla układu z 10 i 50% zawartością Az-2 (2 min. naświetlenia). Zastosowanie Az-1, podobnie jak w przypadku matrycy poliimidowej (PI-1-H), powodowało zmniejszenie odkształcenia folii. Dla próbki PS z 50% zawartością Az-1 kąt zgięcia wynosił 90° a z 10% zawartością tego chromoforu otrzymano 45° odkształcenie. Przeprowadzone badania wpływu wymiarów folii polimerowej dla dwóch wybranych układów: PI-1-H/Az-2 (50%wag.) i PS/Az-2 (10%wag.) wskazały, że zwiększenie wymiarów folii z 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub. do 8 mm dł. × 5 mm szer. × ok. 35 μm grub. spowodowało obniżenie zgięcia próbki PS/Az-2 z 110 do 90°, a w przypadku polimeru z PI-1-H nie uzyskano odpowiedzi mechanicznej na działanie światła.

Otrzymywane większe fotoindukowane odkształcenie folii w przypadku matrycy PS może być spowodowane mniejszą zdolnością do upakowania łańcuchów polistyrenu w stosunku do poliimidu i wynikającej z tego większej objętości swobodnej sprzyjającej izomeryzacji *trans-cis-trans* azoazotków. Zdolność do upakowania łańcuchów polimerowych obu polimerów zweryfikowano na podstawie wyznaczonego parametru kruchości, który dla PI-1-H wynosił 96 a dla PS 139-191 w zależności od masy molowej.

Dla wszystkich badanych układów „gość-gospodarz” nie stwierdzono powrotu do stanu przed naświetleniem po 6 miesiącach relaksacji w świetle dziennym. Wysoka stabilność fotoindukowanego odkształcenia folii polimerowych może wynikać z braku kowalencyjnego wiązania pomiędzy azobarwnikiem, a matrycą polimerową. Brak kowalencyjnego połączenia matryca-barwnik powoduje, że stosunkowo wolna izomeryzacja *cis-trans* azochromoforów nie oddziałuje na łańcuchy makrocząsteczek.

Podsumowując, wykazano, że możliwe jest otrzymanie holograficznych siatek powierzchniowych o głębokiej amplitudzie modulacji powierzchni warstwy poliimidu (PI-1) wynoszącą 260 nm. Tak wysoką  $\Delta d$  uzyskano tylko w poliimidzie, opisanym także przez naszą grupę badawczą [14], ale zawierającym więcej chromoforu - trzy grupy azobenzenowe w merze, którego otrzymanie jest procesem znacznie bardziej skomplikowanym w porównaniu z PI-1 o mniejszej zawartości grup azowych. Po dwóch latach w PI-

1 nie stwierdzono spadku amplitudy SRG, co potwierdza stabilność modulacji powierzchni polimeru. Należy zaznaczyć, że warstwa polimeru nie była chroniona przed czynnikami środowiskowymi i była przechowywana zawinięta w folię aluminiową. W literaturze nie ma informacji dotyczącej badań mających na celu określenie stabilności zapisanych siatek reliefowych w czasie. W przypadku azopolimerów typu „gość-gospodarz” z matrycą poliimidową uzyskano głębsze SRG (100 nm) przy mniejszej zawartości azochromoforu w stosunku do opisanych układów w literaturze. Polimery „typu T” oraz układy „gość-gospodarz” okazały się także perspektywiczne pod kątem generowania w nich stabilnego efektu fotomechanicznego. Odpowiednio dobierając matrycę polimeru, chromofor i wymiary próbki można regulować uzyskiwany kąt ugięcia folii polimerowej.

Otrzymane wyniki pozwalają na kształtowanie właściwości badanych azopolimerów indukowanych światłem spolaryzowanym poprzez odpowiednie zaprojektowanie ich budowy chemicznej, co stwarza możliwość praktycznego ich wykorzystania do zastosowań opartych na deformacji powierzchni materiału jak i odkształceniu folii polimerowej.

**Autorzy:** prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze E-mail: [ewa.schab-balcerzak@cmpw-pan.edu.pl](mailto:ewa.schab-balcerzak@cmpw-pan.edu.pl); Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii, ul. ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: [ewa.schab-balcerzak@us.edu.pl](mailto:ewa.schab-balcerzak@us.edu.pl); dr Jolanta Konieczkowska, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze E-mail: [jolanta.konieczkowska@cmpw-pan.edu.pl](mailto:jolanta.konieczkowska@cmpw-pan.edu.pl); mgr Karolina Bujak Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii, ul. ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: [karolina.bujak@us.edu.pl](mailto:karolina.bujak@us.edu.pl)

#### LITERATURA

- [1] White T.J., Tabiryan N.V., Serak S.V., Hrozhyk U.A., Tondiglia V.P., Koerner H., Vaia R.A., Bunning T.J., *Soft Matter*, 4 (2008) 1796-1798
- [2] Yoshino T., Kondo M., Mamiya J-I., Kinoshita M., Yu Y., Ikeda T., *Adv. Mater.*, 22 (2010), 1361-1363
- [3] Yamada M., Kondo M., Mamiya J-I., Yu Y., Kinoshita M., Barrett C.J., Ikeda T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 4986-4988
- [4] Rochon P. Batalla E. Natansohn A. *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 136
- [5] Kim D.Y., Tripathy K., Li L., Kumar J., *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1166
- [6] Schab-Balcerzak E., Skorus B., Siwy M., Janeczek H., Sobolewska A., Konieczkowska J., Wiacek M., *Polym. Int.*, 64, (2015) 76-87
- [7] Konieczkowska J., Kozanecka-Szmigiel A., Bujak K., Szmigiel D., Małecki J.G., Schab-Balcerzak E., *Mater. Sci. Eng., B*, 273 (2021) 115387
- [8] Schab-Balcerzak E., Konieczkowska J., Siwy M., Sobolewska A., Wojtowicz M., Wiacek M., *Opt. Mater.*, 36 (2014) 892-902
- [9] Bujak K., Orlikowska H., Sobolewska A., Schab-Balcerzak E., Janeczek H., Bartkiewicz S., Konieczkowska J., *Eur. Polym. J.* 115 (2019) 173-184
- [10] Eisenbach C.D., *Polymer*, 21 (1980) 1175-1179
- [11] Kozanecka-Szmigiel A., Schab-Balcerzak E., Szmigiel D., Konieczkowska J., *J. Mater. Chem., C*, 7 (2019) 4032-4037.
- [12] Li S., Feng Y., Wan W., Ji T., Hang J., Long P., Cao C., Feng W., *Compos. Sci. Technol.*, 169 (2019) 158-166
- [13] Konieczkowska J., Bujak K., Nocoń K., Schab-Balcerzak E., *Dyes Pigm.* 171 (2019) 107659.
- [14] Schab-Balcerzak E., Sobolewska A., Miniewicz A., Jurusik J., *Polym. Engin. Sci.*, 48 (2008) 1755-1767