
Ю.І. КУРЙОЗ

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: kurioz@iop.kiev.ua)

ФОТОПЕРЕТВОРЕННЯ В ПЛІВКАХ ЦЕЛЮЛОЗО-ЦИННАМАТУ ПРИ ОПРОМІНЕННІ ПОЛЯРИЗОВАНИМ УЛЬТРАФІОЛЕТОВИМ СВІТЛОМ

УДК 535.5

Досліджено світлоіндуковані зміни в плівках органічного фоточутливого полімеру на основі целюлозо-циннамату. Встановлено, що в результаті опромінення поляризованим ультрафіолетовим світлом плівка полімеру стає анізотропною. Отримана залежність двоприменезаломлення в плівці полімеру від часу опромінення. Визначено, що крива різниці коефіцієнтів заломлення незвичайної та звичайної хвилі – Δn має максимум. Встановлено, що при опроміненні в плівках існує стала та динамічна анізотропні компоненти, які пов'язані з різними механізмами запису. Процес релаксації в плівці після вимкнення УФ опромінення може бути описаний експоненціальною залежністю з часами, характерними для цис-транс ізомеризації. Механізм фотодимеризації відповідає за існування сталої анізотропної компоненти.

Ключові слова: фоточутливі полімери, анізотропія, фотоорієнтація.

1. Вступ

Останнім часом органічні полімерні плівки знаходять широке застосування як орієнтуючі поверхні для різного роду рідкокристалічних приладів. Одним із способів орієнтації таких плівок є метод оптичної орієнтації. Метод оптичної орієнтації рідких кристалів (РК) на фоточутливій полімерній поверхні було відкрито в 90-х роках минулого століття [1–4]. Суть методу полягає в тому, що при опроміненні поляризованим УФ світлом плівка фоточутливого полімеру за рахунок фотохімічної реакції стає анізотропною. Така плівка, в свою чергу, може орієнтувати рідкий кристал відповідно до напрямку анізотропії в плівці. Оптичний метод має переваги над традиційним механічним методом орієнтації РК [5], оскільки він є: а) безконтактним і для нього немає проблем з пилинками, брудом та електростатикою, що важливо для технічного застосування; б) змінюючи на-

прямок поляризації при опроміненні, ми можемо змінювати напрямок анізотропії в плівці і відповідно напрямок осі легкого орієнтування рідкого кристала; в) оптичний метод дозволяє ефективно контролювати величину енергії зчеплення рідкого кристала з орієнтуючою поверхнею.

За останні роки метод оптичної орієнтації знаходить все більше застосування в різних пристроях запису, обробки та відображення інформації [6–8]. На сьогоднішній день відомо декілька фотохімічних реакцій, які відповідають за виникнення анізотропії в полімерній плівці, а саме: цис-транс ізомеризація, яка має місце у випадку, наприклад, азобарвників, що характеризується зміщенням полоси поглинання опроміненого полімеру в бік менших довжин хвиль [9, 10], фотодимеризація, у випадку полівініл-циннаматів [11], фотодеструкція для поліімідів [12] та перегрупування Фріса, що характеризується зміщенням полоси поглинання полімеру після опромінення в бік більших довжин хвиль [13–15]. Попередньо опубліковані результати показують багатообіцяюче майбу-

© Ю.І. КУРЙОЗ, 2013

тне fotocутливого органічного полімеру на основі целюлозо-циннамату, який ми умовно називаємо PG-1 [16]. Цей полімер є результатом реакції ацилювання целюлози заміщеним хлорангідридом коричної кислоти в присутності піридіна. Було встановлено, що органічні полімери на основі целюлозо-циннамату мають прекрасні орієнтаційні властивості для промислових рідких кристалів, наприклад, високу fotocутливість і якість орієнтації, досить велику та контрольовану енергію зчеплення, а також мале значення стікінг-параметра [16–18]. У той самий час деякі питання стосовно механізму фотоперетворень в плівці PG-1 при опроміненні його поляризованим УФ світлом і досі залишаються не з'ясованими. Наприклад, який механізм є визначальним при виникненні анізотропії в плівці полімера? Можливо цис-транс ізомеризація або фотодимеризація чи фотодеструкція? Саме спробі відповісти на це питання і була присвячена дана робота.

2. Приготування зразків та схема експериментальної установки

Целюлозо-циннамат (PG-1), хімічна формула якого наведена на рис. 1, було розчинено в діхлоретані ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$) в концентрації 50 грам на 1 літр. Розчин наносився на кварцову підкладку за допомогою центрифуги при швидкості 10 обертів на хвилину. Підкладки попередньо відпалювались дві години при температурі $300\text{ }^\circ\text{C}$. Плівка PG-1 сушилась протягом однієї доби при температурі $+5\text{ }^\circ\text{C}$. Товщина отриманої таким чином плівки дорівнює $10\pm 0,1\text{ мкм}$.

Схема експериментальної установки (рис. 2) складалася з ультрафіолетового лазера ($\lambda = 320\text{ нм}$, UV laser). Наші попередні спектральні дослідження PG-1 показують, що саме ця лінія знаходиться в максимумі поглинання полімеру [18], а також: гелій-неонового лазера (He-Ne) з $\lambda = 628\text{ нм}$, яка не поглинається полімером; поляризаційної призми Глана–Томпсона (G-T prism), кварцової пластинки (S1), скляної пластинки (S2), зразка (Sample), поляризатора (P), аналізатора (A), нейтрально сірого фільтра (F), фотодіода (Ph. 1), тестового фотодіода (Ph. 2) та комп'ютера.

Плівка fotocутливого полімеру з одного боку опромінювалась поляризованим ультрафіолетовим (УФ) світлом, а з протилежного – тестувалась

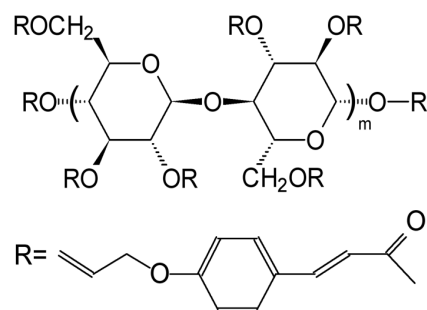


Рис. 1. Хімічна формула PG1

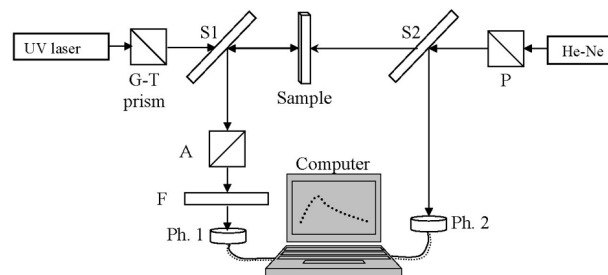


Рис. 2. Схема експериментальної установки

червоним променем He-Ne лазера, як показано на рис. 2. Напрямок опромінюючої поляризації УФ світла становив з напрямком поляризатора (P) і аналізатора (A) тестуючого променя кут 45° . Самі поляризатор (P) та аналізатор (A) були схрещені. Таким чином, ми мали змогу реєструвати зміну інтенсивності тестуючого променя за рахунок зміни двопронезаломлення в плівці PG-1 під дією УФ світла. Стабільність роботи He-Ne лазера контролювалась за допомогою тестового фотодіода Ph. 2.

3. Експериментальні результати та їх обговорення

Експеримент можна умовно поділити на декілька частин. Спочатку вмикався опромінюючий пучок УФ світла і впродовж досить довгого часу (~ 200 хвилин) ми могли спостерігати за змінами інтенсивності тестуючого променя за рахунок зміни двопронезаломлення в плівці PG-1. Результати вимірів наведено на рис. 3, а.

З графіка на рис. 3, а видно як інтенсивність тестуючого світла проходить через максимум, що свідчить про зміну величини двопронезаломлення в плівці полімеру зі збільшенням часу опромінення.

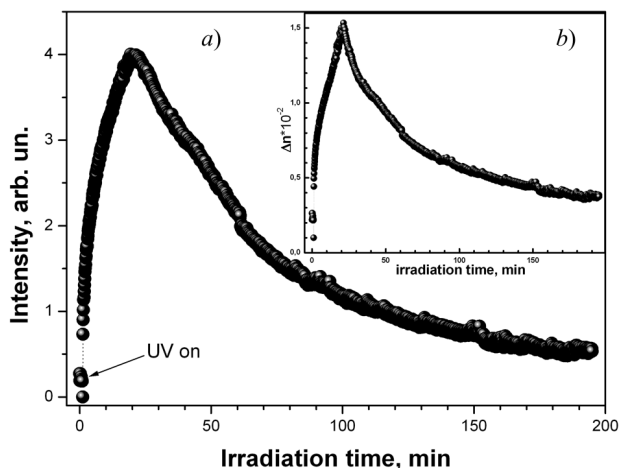


Рис. 3. Залежність інтенсивності тестуючого світла, що пройшло крізь плівку полімеру від часу опромінення (a); залежність зміни Δn від часу опромінення (b)

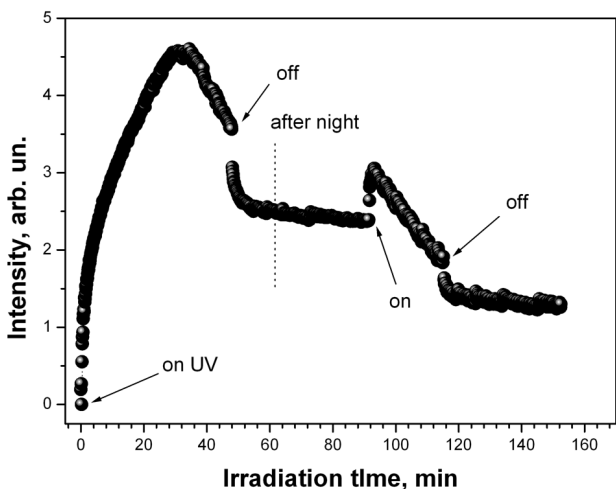


Рис. 4. Зміна інтенсивності тестуючого променя від часу опромінення плівки PG-1

Використовуючи результати, наведені на рис. 3, a, та відому формулу $I = I_0 \cdot \sin^2(2\pi d\Delta n/\lambda)$ з [19], можна порахувати зміну різниці незвичайного та звичайного коефіцієнтів заломлення Δn в плівці полімеру, враховуючи те, що товщина плівки 10 мкм, а довжина світла тестуючого променя $\lambda = 628$ нм. Результати такого підрахунку наведено на рис. 3, b. Таким чином, ми бачимо, що значення Δn в плівці досліджуваного полімеру змінюється з часом опромінення, проходить через максимум і повільно наближається до нуля.

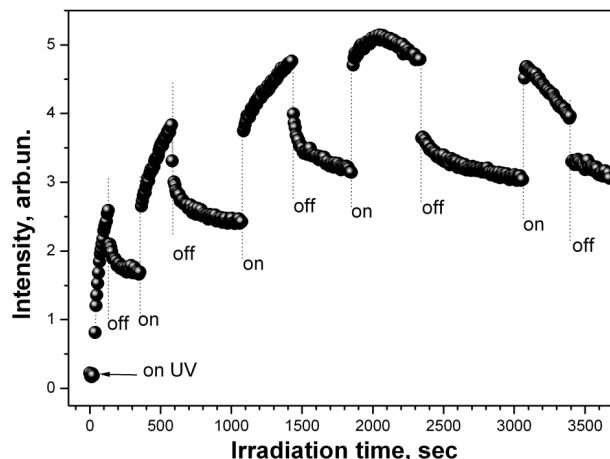


Рис. 5. Залежність зміни інтенсивності тестуючого променя, що пройшов крізь плівку PG-1, від часу, при багаторазовому ввімкненні та вимкненні УФ світла

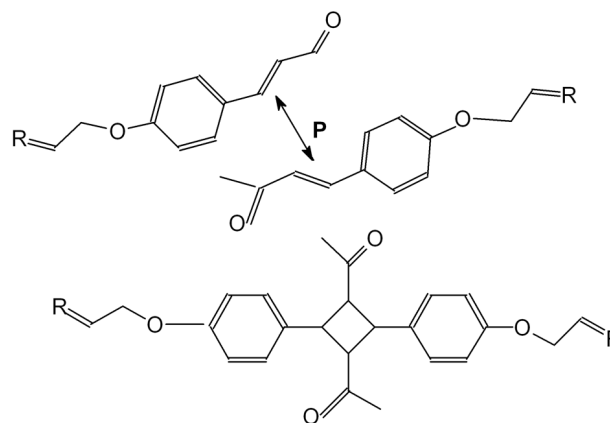


Рис. 6. Схема реакції фотодимеризації в плівці PG-1

У другій частині експерименту опромінює УФ світло було ввімкнено, а через 40 хвилин вимкнено і надалі спостерігалась релаксація світла тестуючого променя. Через 24 години експеримент було поновлено. Спершу було ввімкнено тестуючий ~ 30 хв, а потім і опромінюючий промінь, а через деякий час його було (~ 20 хв) вимкнено. Ці результати зображено на рис. 4, з якого видно, що після першого вимкнення спостерігалась релаксація тестуючого променя, але не до нульового значення. Коли на наступний день опромінюючий промінь було поновлено, то тестуюча крива повернулася на "попереднє місце", яке було до вимкнення. Цей факт дає можливість зробити припущення, що в результаті опромінення існує як зворо-

тна, або динамічна компонента, так і статична або незворотна. Виходячи з цього ми можемо зробити припущення про існування двох механізмів запису в плівці.

На третьому етапі ми спробували вмикати і вимикати опромінююче УФ світло через приблизно рівні проміжки часу. Таким чином ми спостерігали за динамікою появи та релаксації сигналу тестуючого променя залежно від часу опромінення. Результати вимірів наведено на рис. 5. З рисунка видно, що залежно від часу опромінення поведінка запису та релаксації тестуючого променя різна, але загалом вона відтворює загальну поведінку, зображену на попередньому рис. 3, *a*. Таким чином можна зробити висновок, що в плівці полімера PG-1 завжди існує, як стала не зворотна компонента так і зворотна анізотропні компоненти, які мають явно різну поведінку в часі. Амплітудне співвідношення між динамічною та сталою компонентою різне і на початковому етапі становить $\sim 35\%$, в середині $\sim 11\%$ і зникає через ~ 3 години після початку опромінення.

Виходячи з хімічної природи молекули полімеру, ми можемо зробити припущення, що відповідальним за сталу компоненту може бути так званий механізм фотодимеризації, який і є не зворотним (рис. 6), з можливою подальшою фотодеструкцією. Подвійні зв'язки в фоточутливих бокових фрагментах полімеру PG-1 при певному розташуванні під впливом поляризованого УФ світла можуть розкриватися і утворювати димер, формула якого показана на рис. 6. Такий зв'язок є сталим і не зворотним у часі.

Наші попередні результати дослідження спектрів поглинання полімеру PG-1 після опромінення поляризованим УФ світлом [18] дозволяють зробити припущення, що за динамічну компоненту відповідає механізм – цис-транс ізомеризації. Щоб підтвердити це припущення ми спробували як можна точніше виміряти процес запису та релаксації анізотропії в плівці PG-1. Для цього було вибрано більш короткий, ніж раніше, часовий інтервал зі значно більшою кількістю експериментальних точок.

Інтервал між вимірами кожної експериментальної точки становив ~ 1 секунду. На рис. 7, *a* наведено криву зміни інтенсивності тестуючого променя за час одного ввімкнення (20 с) і вимкнення (30 с) опромінюючого променя. Ми спробували апро-

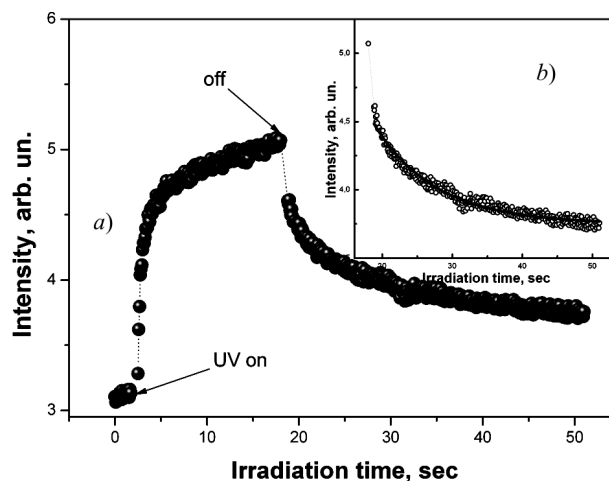


Рис. 7. Залежність зміни інтенсивності тестуючого променя, що пройшов крізь плівку PG-1, при одноразовому ввімкненні та вимкненні (*a*); релаксація, експериментальна крива та її апроксимація (*b*)

ксимувати процес релаксації тестуючого сигналу. Як видно з рис. 7, *b*, крива релаксації ідеально апроксимується першим доданком розкладу експоненти (суцільна лінія), а саме $y = A \cdot \exp(-t/\tau)$, де $\tau \sim 10$ с – характерний час, який властивий для цис-транс перетворень в полімерах [20], що підтверджує наше припущення.

4. Висновки

Отже, ми встановили, що в результаті опромінення поляризованим УФ світлом ($\lambda = 320$ нм) плівка органічного полімеру на основі целюлозо-циннамату (PG-1) стає анізотропною. Крива залежності зміни двопротенезаломлення в плівці від часу опромінення має максимум. При опроміненні в плівці полімеру існує динамічна та стала компоненти, які пов'язані з різними механізмами виникнення та релаксації анізотропії. За наявності сталої компоненти відповідає механізм фотодимеризації з подальшою фотодеструкцією при збільшенні часу опромінення УФ світлом. Процес релаксації в плівці після вимкнення УФ опромінення може бути описаний експоненціальною залежністю з часами, характерними для цис-транс ізомеризації. Таким чином, можна зробити висновок про те, що фотоорієнтаційні властивості матеріалу PG-1 зумовлені виникненням анізотропної димеризації фоточутливих бокових фрагментів при опромінен-

ні поляризованим УФ світлом, а також можливою цис-транс ізомеризацією фрагментів коричневої кислоти.

Автор висловлює щирі подяки І.І.Герусу за люб'язно наданий полімер та Ю.О.Резнікову і Л.М.Бугайовій за участь в обговоренні результатів.

1. W. Gibbons, P. Shannon, S.-T. Sun, and B. Swetlin, *Nature* **351**, 49 (1991).
2. А.Г. Дядюша, В.М. Козенков, Т.Я. Марусий, Ю.А. Резников, В.Ю. Решетняк, А.И. Хижняк, *УФЖ* **36**, № 7, 1059 (1991).
3. А.Г. Dyadyusha, Т.Я. Marusii, V.Yu. Reshetnyak, Yu.A. Reznikov, and A.I. Khizhnyak, *JETP Lett.* **56**, 17 (1992).
4. M. Schadt, V. Kozenkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2155 (1992).
5. P. Chatelain, *Bull. Soc. Franc. Miner.* **66**, 105 (1943).
6. O. Yaroshchuk and Yu. Reznikov, *J. Mater. Chem.* **22**, 286 (2012).
7. L.O. Vretik, V.G. Syromyatnikov, V.V. Zagniy, E.A. Savchuk, and O.V. Yaroshchuk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **486**, 1105 (2008).
8. O.N. Nadтока, O.V. Yaroshchuk, T.V. Bednaya, L.A. Ol'khovik, and V.G. Syromyatnikov, *Polymer Sci. A* **52**, 261 (2010).
9. O. Yaroshchuk, J. Ho, V. Chigrinov, and H.S. Kwok, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, No. 5A, 2995 (2007).
10. O. Yaroshchuk, V. Kyrychenko, Du Tao, V. Chigrinov, H.S. Kwok, H. Hasebe, and H. Takatsu, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 021902 (2009).
11. L. Bugayova, I. Gerus, A. Glushchenko, A. Dyadyusha, Yu. Kurioz, V. Reshetnyak, and Yu. Reznikov, *Liq. Cryst.* **29**, 209 (2002).
12. D. Andrienko, Yu. Kurioz, Yu. Reznikov, M. Nishikava, and J. West., *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1217 (2000).
13. L. Vretik, V. Syromyatnikov, V. Zagniy, L. Paskal', O. Yaroshchuk, L. Dolgov, V. Kyrychenko, and C.-D. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **479**, 121 (2007).
14. L. Vretik, L. Paskal, V. Syromyatnikov, V. Zagniy, O. Savchuk, L. Dolgov, O. Yaroshchuk, and C.-D. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **468**, 173 (2007).
15. L. Vretik, O. Yaroshchuk, V. Zagnii, V. Kyrychenko, and V. Syromyatnikov, in *Liquid Crystalline Organic Compounds and Polymers as Materials of XXI Century: From Synthesis to Applications*, edited by A. Iwan and E. Schab-Balcerak (Transworld Research Network, Trivandrum, India, 2011), p. 153.
16. Yu. Kurioz, Yu. Reznikov, O. Tereshchenko, I. Gerus, O. Buluy, K.R. Ha, D.H. Kim, S.B. Kwon, and S.K. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **480**, 81 (2008).
17. I. Gerus, A. Glushchenko, Yu. Kurioz, Yu. Reznikov, and O. Tereshchenko, *Opto-Electron. Rev.* **12**, 281 (2004).

18. O. Buluy, Yu. Kurioz, E. Ouskova, I. Gerus, K.-R. Ha, S.-B. Kwon, M. Nobili, S.-K. Park, and Yu. Reznikov, *SID'07 Digest of Technical Papers XXXVII, Book 1* (2007), p. 691.
19. Г.С. Ландсберг, *Оптика* (Издательство "Наука", Москва, 1976).
20. T.Yajima and H. Souma, *Phys. Lett. A* **17**, 309 (1978).

Одержано 27.03.13

Ю.І. Курьоз

ФОТОПРЕОБРАЗОВАНИЯ
В ПЛЕНКАХ ЦЕЛЛЮЛОЗО-ЦИННАМАТОВ
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОЛЯРИЗОВАННЫМ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ СВЕТОМ

Резюме

Были исследованы светоиндуцированные преобразования в пленках органического фоточувствительного полимера на основе целлюлозо-циннамата. Выявлено, что в результате облучения поляризованным ультрафиолетовым светом пленка полимера становится анизотропной. Получена зависимость изменения двулучепреломления в пленке полимера от времени облучения. Установлено, что кривая разности коэффициентов преломления необыкновенной и обыкновенной волн $-\Delta n$ имеет максимум. Установлено, что при облучении в пленках полимера существует постоянная и динамичная анизотропные компоненты, которые связаны с различными механизмами записи. Процесс релаксации в пленке после выключения УФ облучения может быть описан экспоненциальной зависимостью с временами, характерными для цис-транс изомеризации. Механизм фотодимеризации отвечает за существование постоянной компоненты.

Yu.I. Kurioz

PHOTOTRANSFORMATIONS
IN CELLULOSE CINNAMATE FILMS
AT ILLUMINATION WITH POLARIZED UV LIGHT

Summary

Light-induced changes in photosensitive organic polymer films based on cellulose cinnamate have been studied. Film specimens illuminated with polarized UV light are found to become anisotropic. The dependence of the birefringence in the polymer film on the illumination time is measured, and the difference between the refractive indices for the extraordinary and ordinary waves is found to have a maximum. The constant and dynamic anisotropy components are found to exist in the films under illumination, and they are driven by different recording mechanisms. The relaxation process in the films after their UV illumination has been switched-off can be described by an exponential dependence with the characteristic times typical of the cis-trans isomerization. The mechanism of photodimerization is found to be responsible for the existence of a constant anisotropy component.