



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Badania wybranych właściwości polimerów z pierścieniami imidowymi modyfikowanych azochromoforami

Author: Karolina Bujak

Citation style: Bujak Karolina. (2021). Badania wybranych właściwości polimerów z pierścieniami imidowymi modyfikowanych azochromoforami. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
Zespół Polimerów i Materiałów Funkcjonalnych

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badania wybranych właściwości polimerów z pierścieniami imidowymi modyfikowanych azochromoforami

Karolina Bujak

Promotor: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Promotor pomocniczy: dr Jolanta Konieczkowska

Katowice 2021

*Pragnę w szczególny sposób podziękować **prof. dr hab. inż. Ewie Schab-Balcerzak** za opiekę naukową, wyrozumiałość, cenne uwagi merytoryczne oraz możliwość realizacji niniejszej pracy doktorskiej.*

*Serdeczne podziękowania składam **dr Jolancie Konieczkowskiej** za opiekę naukową, poświęcony czas, owocne dyskusje, cenne uwagi oraz ogromną życzliwość.*

*Podziękowania kieruję do **dr hab. inż. prof. PW Anny Kozaneckiej-Szmigiel** z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej za przeprowadzenie pomiarów dwójłomności oraz zapis siatek dyfrakcyjnych.*

*Pragnę również podziękować **dr inż. Dariuszowi Szmigiel** z Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Mikroelektroniki i Fotoniki za wykonanie pomiarów grubości warstw polimerowych.*

*Dziękuję **dr hab. inż. Annie Sobolewskiej** oraz **prof. dr hab. inż. Stanisławowi Bartkiewiczowi** z Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej za przeprowadzenie badań kinetyki reakcji izomeryzacji cis-trans oraz zapis siatek dyfrakcyjnych.*

*Serdecznie dziękuję **dr inż. Rafałowi Węglowskiemu** z Instytutu Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie za wykonanie badań orientacji ciekłych kryształów.*

*Podziękowania składam Pracownikom Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze za przeprowadzenie pomiarów WAXS i SEC, a w szczególności **dr Henrykowi Janeczki**, **dr inż. Marioli Siwy** oraz **mgr. inż. Klaudii Nocoń-Szmajdzie** za zrealizowanie pomiarów DSC, analizy elementarnej oraz badań przepuszczalności gazów i analizy mechanicznej.*

*Dziękuję **mgr Katarzynie Bednarczyk** za wykonanie badań termomechanicznych.*

*Dziękuję Pracownikom i Kolegom z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego za
okazaną pomoc w zrealizowaniu niezbędnych pomiarów.*

*Słowa podziękowania kieruję do koleżanki **mgr Aleksandry Fabiańczyk** za wspólną
pracę, wsparcie i słowa otuchy w trudnych chwilach.*

*Najszczerze podziękowania składam najbliższemu memu sercu **mężowi Krzysztofowi** za
nieustanne wsparcie, cierpliwość, motywację i wiarę we mnie.*

*Dziękuję również **rodzicom** i **siostrze** za wiarę, troskę i wsparcie.*

Spis treści

Wykaz oznaczeń i skrótów.....	6
Wykaz badanych azochromoforów oraz azopolimerów	8
1. Cel i zakres pracy	10
2. Wprowadzenie	12
3. Część literaturowa.....	15
3.1. Fotochromizm	15
3.1.1. Rodzaje azozwiązków	15
3.1.2. Mechanizm fotoizomeryzacji ugrupowania azochromoforu.....	17
3.2. Poliimidy i azopoliimidy	21
3.2.1. Synteza (azo)poliimidów	21
3.3. Fotoindukowane zjawiska w azopoliimidach	25
3.3.1. Fotoindukowana dwójłomność w azopoliimidach	25
3.3.2. Tworzenie siatek dyfrakcyjnych w azopoliimidach.....	38
3.4. Efekt fotomechaniczny.....	52
3.5. Przykłady zastosowań azopolimerów	63
3.5.1. Fotoporzędkowanie ciekłych kryształów	63
3.5.2. Azomembrany do kontrolowanej separacji gazów	65
3.5.3. Efekt fotomechaniczny.....	66
4. Część badawcza	70
4.1. Synteza, charakterystyka strukturalna i właściwości fizyczne badanych związków	70
4.1.1. Azochromofory i (azo)monomery.....	71
4.1.1.1. Azochromofory	71
4.1.1.2. Azodiaminy	80
4.1.1.3. Dibezwodniki	82
4.1.2. Poliimidy zawierające pochodne azobenzenu i azopirydyny.....	83
4.1.2.1. Azopoliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu głównym.....	83
4.1.2.2. Azopoliimidy „typu T”	91
4.1.2.3. Azopoliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym	97
4.1.3. Układy typu „gość-gospodarz”	101
4.1.3.1. Matryce polimerowe	101
4.1.3.2. Układy typu „gość-gospodarz”	107
4.2. Badanie izomeryzacji <i>trans-cis-trans</i>	119
4.2.1. Izomeryzacja <i>trans-cis-trans</i> azochromoforów w roztworze.....	119
4.2.2. Izomeryzacja <i>trans-cis-trans</i> azopoliimidów w ciele stałym.....	125
4.2.2.1. Izomeryzacja <i>trans-cis-trans</i> azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym.....	126
4.2.2.2. Izomeryzacja <i>trans-cis-trans</i> azopoliimidów „typu T”	129
4.2.2.3. Izomeryzacja <i>trans-cis-trans</i> azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym.....	132

4.2.2.4. Izomeryzacja <i>trans-cis-trans</i> układów typu „gość-gospodarz”	136
4.3. Badania fotoindukowanej dwójłomności azopoliimidów	144
4.3.1. Fotoindukowana dwójłomność azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym.....	144
4.3.2. Fotoindukowana dwójłomność azopoliimidów „typu T”	147
4.3.3. Fotoindukowana dwójłomność układów typu „gość-gospodarz”	149
4.4. Badania efektu fotomechanicznego	152
4.4.1. Efekt fotomechaniczny azopoliimidu funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym	152
4.4.2. Efekt fotomechaniczny w układach typu „gość-gospodarz”	155
4.5. Badania potencjału aplikacyjnego wybranych azopoliimidów	160
4.5.1. Wytwarzanie struktur fotonicznych	160
4.5.2. Fotoporządkowanie ciekłych kryształów	165
4.5.3. Azomembrany do kontrolowanej separacji gazów	167
5. Podsumowanie i wnioski.....	170
6. Część eksperymentalna	183
6.1. Techniki eksperymentalne	183
6.2. Wykaz stosowanych materiałów.....	187
6.3. Synteza związków z grupami azowymi	188
6.3.1. Synteza azodiamin	188
6.3.2. Synteza alkoholi z grupą azopirydynową.....	191
6.3.3. Synteza eteryfikowanych azoalkoholi.....	192
6.3.4. Synteza pochodnych 4-fenyloazopirydyny	193
6.4. Synteza poliimidów.....	194
6.4.1. Synteza azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym.....	194
6.4.2. Synteza azopoliimidów „typu T” oraz matryc poliimidowych	195
6.5. Przygotowanie układów typu „gość-gospodarz”	197
6.6. Przygotowanie folii do badań termomechanicznych	198
6.7. Przygotowanie folii do badań mechanicznych.....	198
6.8. Przygotowanie membran do badań przepuszczalności gazów.....	199
7. Literatura	200
8. Spis rysunków	213
9. Spis tabel	220
10. Dorobek naukowy	223

Wykaz oznaczeń i skrótów

AFM – mikroskopia sił atomowych

Az – pochodne azobenzenu

AzPy – pochodne azopirydyny

DA – diaminy będące pochodnymi azobenzenu

DA(Py) - diaminy będące pochodnymi azopirydyny

DB – dibenzwodniki

CHCl₃ – chloroform

DMF – *N,N*-dimetyloformamid

DMSO – dimetylosulfotlenek

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa

DTG – różniczkowa krzywa termogravimetryczna

DTWM – zdegenerowane mieszanie dwóch fal

Δd – głębokość modulacji powierzchni warstwy polimeru

EtOH – etanol

FTIR – spektroskopia w podczerwieni

¹H NMR – spektroskopia protonowego rezonansu jądrowego

I – natężenie wiązki światła (mW/cm²)

M - monomer

MeOH – metanol

M_n – liczbowo średnia masa molowa

M_w – wagowo średnia masa molowa

M_w/M_n – rozrzut mas molowych

Δn – fotoindukowana dwójłomność

Δn_{norm.} – normalizowana fotoindukowana dwójłomność

Δn_{maks.} – maksymalna wartość fotoindukowanej dwójłomności

NMP – *N*-metylo-2-pirolidon

P – moc wiązki światła (mW)

PAI-Py – poliamidoimidy zawierające pierścienie pirydyny

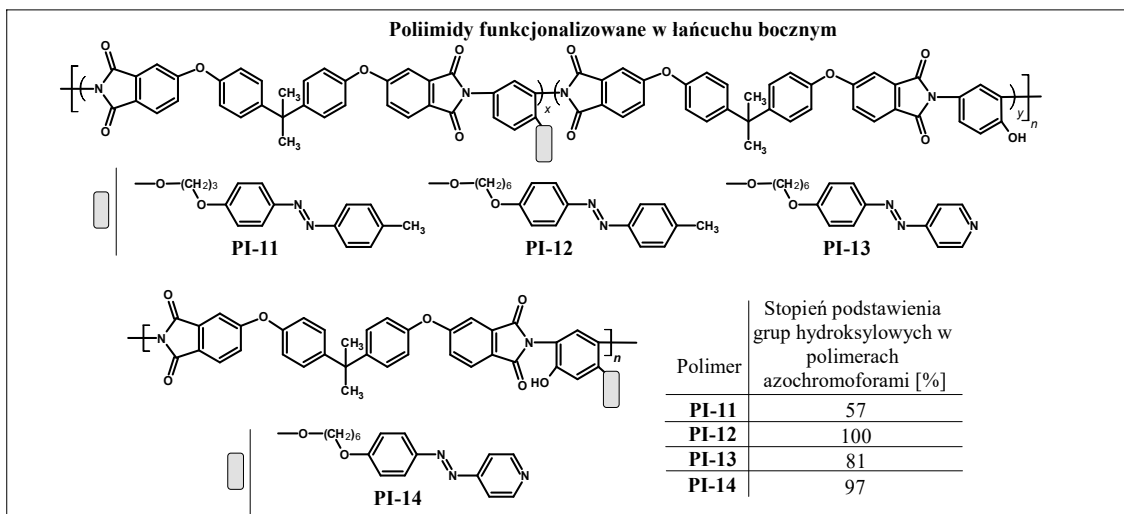
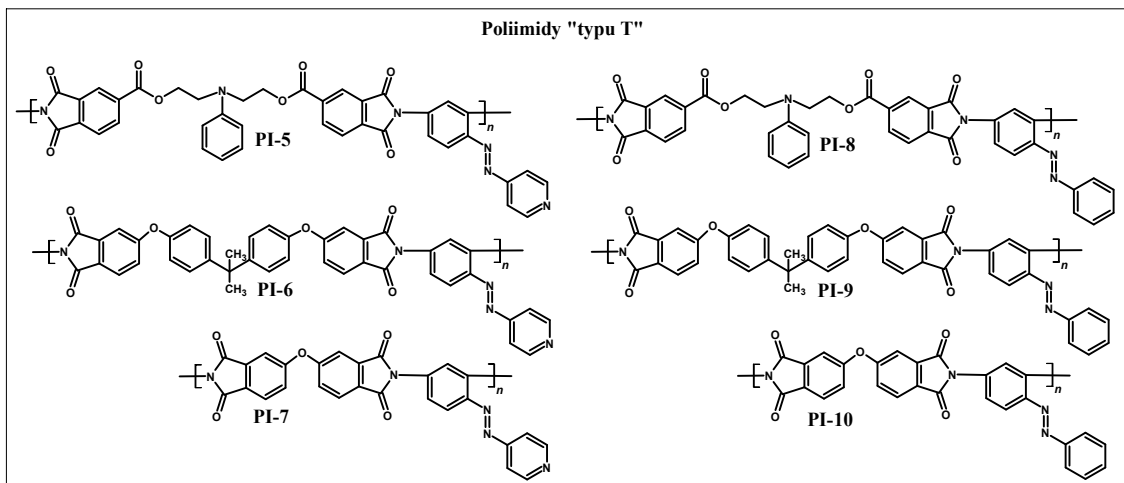
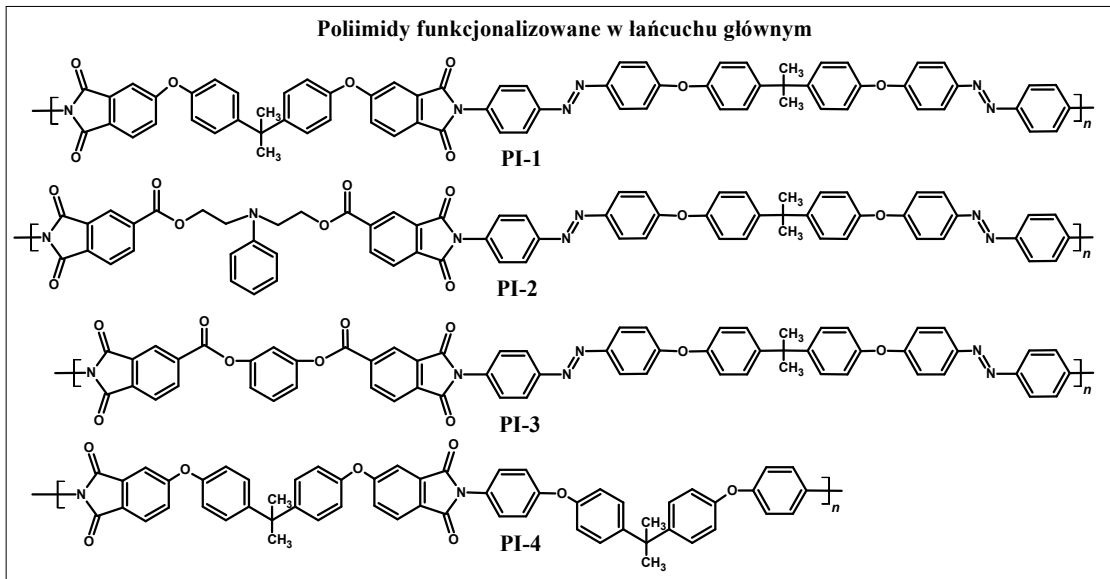
PESI - poliestroimidy

PESI-COOH – poliestroimidy zawierające grupy karboksylowe


PESI-OH – poliestroimidy zawierające grupy hydroksylowe

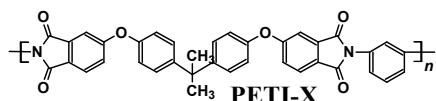
PESI-Py – poliestroimidyny zawierające pierścienie pirydyny
PETI – polieteroimidyny
PETI-COOH – polieteroimidyny zawierające grupy karboksylowe
PETI-OH – polieteroimidyny zawierające grupy hydroksylowe
PI – poliimidyny
PI-OH – poliimidyny zawierające grupy hydroksylowe
POA – fotoindukowana anizotropia optyczna
PS – polistyren
SEC – chromatografia wykluczania (żelowa)
SRG – siatka reliefowa
TGA – analiza termogravimetryczna
T_g – temperatura zeszklenia
THF – tetrahydrofuran
T_k – temperatura krystalizacji
T_{maks} – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu odczytana z krzywych DTG
T_t – temperatura topnienia
T_{5%} – temperatura 5% ubytku masy
T_{10%} – temperatura 10% ubytku masy
UV-Vis – spektroskopia w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego
WAXS – szerokokątowa dyfrakcja promieni rentgenowskich
 $\Delta\alpha$ – fotoindukowany dichroizm
 $\lambda_{maks.}$ – długość fali w maksimum pasma absorpcji promieniowania UV-Vis
 Λ – period siatki
 η – wydajność dyfrakcji
 η_{red} – lepkość zredukowana
 μ – moment dipolowy

Wykaz badanych azochromoforów oraz azopolimerów

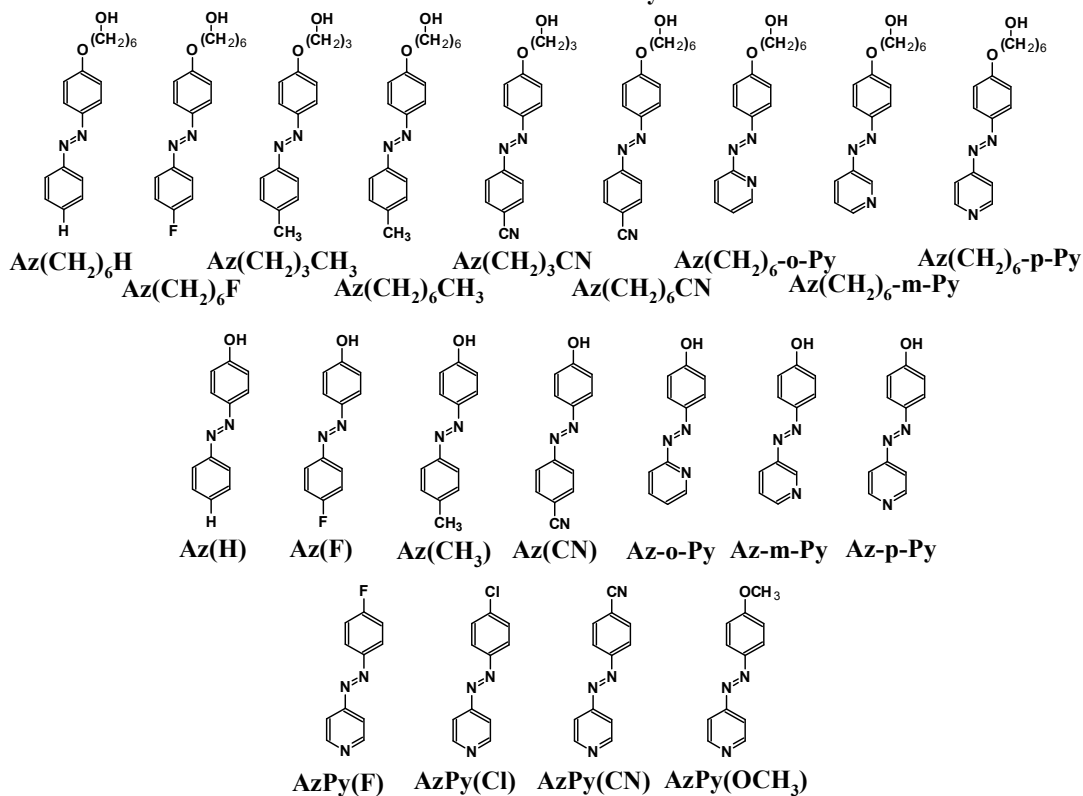


Matryce polimerowe

Matryca	M _n	M _w	M _w /M _n	
PETI-1	33 300	63 000	1,9	
PETI-2	11 200	28 000	2,5	
PETI-3	2 600	4 300	1,7	



Azochromofory



Układy typu "gość-gospodarz"

Polimer	Matryca polimerowa	Azochromofor	Zawartość azochromoforu (% wag.)	Polimer	Matryca polimerowa	Azochromofor	Zawartość azochromoforu (% wag.)				
PI-15-a	PETI-1	Az(CH ₂) ₆ H	2	PI-25	PETI-2	Az(CH ₂) ₆ -p-Py	2				
PI-15-b			10					PI-26	Az(CH ₂) ₆ H		
PI-15-c			50	PI-27	PETI-3	Az(CH ₂) ₆ H	2				
PI-16		Az(CH ₂) ₆ -o-Py	2					PI-28	Az(CH ₂) ₆ -o-Py		
PI-17										Az(CH ₂) ₆ -m-Py	PI-29
PI-18-a		Az(CH ₂) ₆ -p-Py	2					PI-30	Az(CH ₂) ₆ -p-Py		
PI-18-b			5							PI-31	Az(H)
PI-18-c			6					PI-32	Az-o-Py		
PI-18-d			10							PI-33	Az-m-Py
PI-18-e			50					PI-34	Az-p-Py		
PI-19-a		Az(H)	2							PS-1-a	PS
PI-19-b			10					PS-1-b	Az(CH ₃)		
PI-19-c			50	PS-2-a	Az(CH ₃)	50					
PI-20		Az-o-Py	2				PS-2-b	Az(CH ₃)	50		
PI-21		Az-m-Py	2								
PI-22-a		Az-p-Py	2								
PI-22-b			10								
PI-22-c			50								
PI-23-a		Az(CH ₂) ₆ CH ₃	2								
PI-23-b			10								
PI-23-c	50										
PI-24-a	Az(CH ₃)	2									
PI-24-b		10									
PI-24-c		50									

1. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie badań wybranych właściwości polimerów fotochromowych dla potencjalnych zastosowań w fotonice i optoelektronice. Obiektem badań były azopolimery posiadające pięcioczłonowe pierścienie imidowe, wiązania estrowe lub eterowe oraz barwniki będące pochodnymi azobenzenu lub azopirydyny. Badane materiały zawierały azochromofory: stanowiące fragment łańcucha głównego polimeru, przyłączone jako ugrupowania boczne (bezpośrednio lub przez łącznik alkoksylowy) lub rozproszone molekularnie w matrycy polimerowej. Celem było zbadanie wpływu takich elementów strukturalnych jak mikrostruktura łańcucha polimerowego i azobarwników, sposób przyłączenia fotoaktywnych cząsteczek do polimeru oraz ich zawartość na wybrane właściwości fizykochemiczne azopolimerów, w tym indukowane światłem. Oczekuje się, że przeprowadzone badania pozwolą na określenie zależności pomiędzy czynnikami strukturalnymi otrzymanych związków małowcząsteczkowych i polimerów, a izomeryzacją *trans-cis-trans*, wartością i stabilnością fotoindukowanej dwójłomności oraz odpowiedzią fotomechaniczną. Celem pracy było również określenie potencjału aplikacyjnego wybranych azopolimerów poprzez: badanie zapisu siatek reliefowych i możliwości orientacji mieszaniny ciekłokrystalicznej w komórkach ciekłokrystalicznych oraz zastosowanie azopoliimidów jako membran do kontrolowanej separacji gazów.

Zakres pracy obejmował:

- zaprojektowanie i syntezę (i) związków małowcząsteczkowych tj. azochromoforów będących pochodnymi azopirydyny i azobenzenu oraz azodiamin będących monomerami w reakcji polikondensacji, (ii) polieteroimidów i poliestroimidów z kowalencyjnie przyłączonymi azobarwnikami w łańcuchu głównym oraz w łańcuchu bocznym „typu T”,
- zaprojektowanie i syntezę polieteroimidów o zróżnicowanych masach molowych, zastosowanych jako matryce polimerowe do otrzymania układów typu „gość-gospodarz”,
- potwierdzenie budowy chemicznej otrzymanych związków technikami spektroskopowymi: protonowym rezonansem jądrowym (^1H NMR), spektroskopią w podczerwieni (FTIR) oraz analizą elementarną,
- przygotowanie układów typu „gość-gospodarz” z wybranymi pochodnymi azobenzenu i azopirydyny,

- przeprowadzenie badań rozpuszczalności azochromoforów, azopolimerów i matryc polimerowych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych,
- wyznaczenie lepkości zredukowanej oraz względnych średnich mas molowych azopoliimidów i matryc polimerowych, oraz określenie ich struktury nadcząsteczkowej (X-Ray),
- badania właściwości termicznych azochromoforów i azopoliimidów wykorzystując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i analizę termogravimetryczną (TGA),
- badania termomechaniczne (DMA) wybranych azopolimerów i matryc polimerowych,
- badania właściwości mechanicznych wybranych azopolimerów,
- przeprowadzenie badań kinetyki reakcji izomeryzacji *cis-trans* w roztworze pochodnych azobenzenu i azopirydyny we współpracy z Wydziałem Chemii Politechniki Wrocławskiej,
- wyselekcjonowanie azopoliimidów do badań izomeryzacji *trans-cis-trans* z materiałów otrzymanych wcześniej przez Promotora i Promotora pomocniczego niniejszej pracy doktorskiej,
- badania izomeryzacji *trans-cis-trans* azopoliimidów funkcjonalizowanych i układów typu „gość-gospodarz” w ciele stałym, które prowadzono w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych (CMPW) PAN w Zabrze,
- pomiar fotoindukowanej dwójłomności i jej stabilności we współpracy z Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej,
- badania efektu fotomechanicznego prowadzone w CMPW PAN w Zabrze,
- przeprowadzenie badań potencjału aplikacyjnego wybranych azopolimerów o najlepszych właściwościach fizykochemicznych i indukowanych światłem w kierunku: (i) wytwarzania struktur fotonicznych – siatek powierzchniowych SRG (z ang. *surface relief grating*) metodą holograficzną we współpracy z Wydziałem Chemii Politechniki Wrocławskiej i Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej, (ii) orientacji mieszaniny ciekłokrystalicznej w komórkach ciekłokrystalicznych w ramach współpracy z Instytutem Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, a także (iii) zastosowania azopoliimidów jako membran do przepuszczania gazów kontrolowanego światłem z zakresu widzialnego we współpracy z CMPW PAN w Zabrze.

2. Wprowadzenie

Tematyka niniejszej pracy wpisuje się w nurt badań dotyczących opracowania materiałów dla jednych z najszybciej rozwijających się w ciągu ostatnich dziesięcioleci technologii jakimi są fotonika i optoelektronika. Dynamiczny rozwój dziedziny opartej na świetle jest związany z dużym zapotrzebowaniem na tanie, efektywne i niewielkie urządzenia optoelektroniczne. Wciąż poszukuje się materiałów, w których elektron mógłby zostać zastąpiony fotonem i sterować różnego rodzaju procesami optycznymi. Podstawowym zagadnieniem jest dobór odpowiednich materiałów fotochromowych. Zainteresowanie wielu grup badawczych skupia się na fotoaktywnych materiałach organicznych. Posiadają one szereg zalet, począwszy od łatwości modyfikacji struktury chemicznej, która umożliwia dostosowanie właściwości pod kątem konkretnego procesu optycznego, a na łatwości aplikacji w urządzeniach skończywszy. Wśród materiałów sterowanych światłem, dominującą pozycję zajmują polimery fotochromowe zawierające azozwiązki: pochodne azobenzenu i azopirydyny. Swoją wyjątkowość zawdzięczają obecnym w strukturze bistabilnym optycznie ugrupowaniom azochromoforowym. Pod wpływem światła, cząsteczki z wiązaniem $-N=N-$ ulegają przekształceniu pomiędzy dwoma spektroskopowo różnymi formami w reakcji izomeryzacji *trans-cis-trans*. Powoduje to zmianę parametrów fizykochemicznych materiałów. W projektowaniu polimerów fotochromowych kluczowe znaczenie, decydujące o właściwościach fotoindukowanych, ma budowa chemiczna zarówno polimeru jak i chromoforu. Przedmiotem badań niniejszej pracy były azopolimery zawierające aromatyczne pierścienie imidowe - azopoliimidy.

Najważniejszym efektem spowodowanym fotochromizmem jest generowanie anizotropii optycznej. Na skutek wywoływanych światłem wielokrotnych izomeryzacji *trans-cis-trans* zmianie ulega rozkład kątowy chromoforów w czasie. W konsekwencji w materiale jest wytwarzana anizotropia optyczna, która powoduje zmianę współczynnika załamania światła, absorpcji światła i grubości warstwy polimeru. Na proces fotoindukowanej anizotropii optycznej ma wpływ wiele czynników związanych zarówno z budową chemiczną azochromoforu jak i polimeru. Istotnym z punktu widzenia świadomego kształtowania właściwości fotoindukowanych nowych materiałów, dostosowanych do konkretnych zastosowań jest dokładna znajomość tych zależności.

Niniejsza praca doktorska powstała we współpracy z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze. Autorka w ramach

krótkoterminowych pobytów naukowych w CMPW PAN przeprowadziła badania m.in. właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-Vis, izomeryzacji *trans-cis-trans* w ciele stałym oraz efektu fotomechanicznego azopolimerów. Ponadto, w CMPW PAN przeprowadzono badania analizy elementarnej, struktur nadcząsteczkowych, temperatur zeszklenia, mechaniczne oraz przepuszczalności gazów. Badania holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych realizowano we współpracy z dr hab. inż. prof. PW Anną Koznacką-Szmigiel z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej oraz zespołem prof. dr hab. inż. Stanisława Bartkiewicza z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Zespół prof. Bartkiewicza przeprowadził również badania kinetyki relaksacji termicznej *cis-trans* roztworów pochodnych azobenzenu i azopirydiny. Badania dotyczące zastosowania wybranych azopolimerów jako warstw porządkujących mieszaninę ciekłych kryształów wykonał dr inż. Rafał Węglowski z Instytutu Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Wyniki badań przedstawione w ramach realizacji niniejszej dysertacji opisano w sześciu pracach naukowych z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym [1-6]. Ponadto, Autorka pracy rezultaty badań zaprezentowała w formie trzech komunikatów i dwóch prezentacji plakatowych na pięciu konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Prezentowana rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań wpływu określonych elementów strukturalnych azopoliimidów na wybrane właściwości fizykochemiczne oraz zjawiska fotoindukowane. Innowacyjność niniejszej pracy doktorskiej jest związana z określeniem zależności strukturalnych, decydujących o wysokiej i stabilnej w czasie dwójłomności, wysokiej amplitudzie modulacji powierzchni warstwy polimerów oraz odpowiedzi fotomechanicznej. Wzrost poznawczy został uzupełniony przeprowadzonymi badaniami potencjału aplikacyjnego wybranych związków.

Niniejsza praca doktorska składa się z czterech głównych części:

- W części pierwszej „Część literaturowa” opisano podstawy zjawiska fotochromizmu, sposób otrzymywania azopolimerów, fotoindukowaną anizotropię optyczną, fotoindukowaną dwójłomność, holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych oraz efekt fotomechaniczny. Zasadniczą część tego rozdziału stanowi aktualny przegląd literatury dotyczący badania zjawisk fotoindukowanych w azopoliimidach.
- Część druga „Część badawcza” zawiera opis syntezy związków małocząsteczkowych, azopolimerów funkcjonalizowanych i układów typu „gość-

gospodarz jak również ich właściwości fizycznych i indukowanych światłem. Ostatni rozdział jest poświęcony badaniom potencjału aplikacyjnego wybranych azopolimerów.

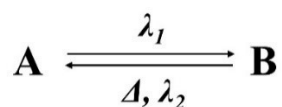
- W części „Podsumowanie i wnioski” opisano wpływ szeregu badanych elementów strukturalnych pochodnych azobenzenu i azopirydyny oraz azopolimerów funkcjonalizowanych i układów typu „gość-gospodarz” na wybrane właściwości w tym na izomeryzację *trans-cis-trans*, fotoindukowaną dwójłomność i efekt fotomechaniczny.
- Ostatnia czwarta część „Część eksperymentalna” zawiera opis stosowanych technik eksperymentalnych, wykaz wykorzystanych odczynników chemicznych oraz przepisy preparatywne zgodnie z którymi otrzymano badane związki.

Praca jest omówieniem wpływu budowy czterech rodzajów azopolimerów: funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym, „typu T, w łańcuchu bocznym i układów typu „gość-gospodarz” na wybrane właściwości. Uwzględnia wpływ struktury chemicznej łańcucha polimerowego, azochromoforu i matrycy polimerowej, sposobu przyłączenia azobarwnika do łańcucha głównego, zawartości azozwiązku w układzie typu „gość-gospodarz” oraz masy molowej matrycy polimerowej na właściwości fizykochemiczne, w tym indukowaną światłem izomeryzację *trans-cis-trans*, dwójłomność oraz efekt fotomechaniczny. Przedstawia też potencjał aplikacyjny wybranych azopolimerów o najlepszych właściwościach do wytwarzania struktur fotonicznych, orientacji ciekłych kryształów oraz kontrolowanej światłem przepuszczalności gazów.

3. Część literaturowa

3.1. Fotochromizm

Fotochromizm jest to indukowana światłem, odwracalna przemiana struktury związku chemicznego, związana ze zmianą stanu energetycznego cząsteczki na skutek wzbudzenia poprzez absorpcję fal elektromagnetycznych [7-10]. Przejście pomiędzy dwoma formami (A i B) tego samego związku schematycznie przedstawia rys. 1.



Rysunek 1. Schemat przemiany fotochromowej

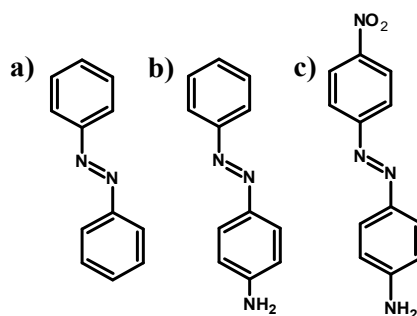
Stabilna energetycznie forma A związku przekształca się w różniącą się strukturalnie formę B, pod wpływem naświetlenia promieniowaniem o długości fali λ_1 . Powrót formy B do A może nastąpić: (i) spontanicznie na skutek relaksacji termicznej Δ (fotochromizm typu T) lub (ii) w wyniku naświetlenia światłem o innej długości fali λ_2 (fotochromizm typu P), zlokalizowanej w pobliżu maksimum absorpcji formy B związku [8, 11, 12]. Wskutek wzbudzenia zmianie ulegają zarówno właściwości spektralne, jak i fizykochemiczne tj. współczynnik załamania światła, moment dipolowy, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, polaryzowalność i podatność dielektryczna [7, 9]. Wśród mechanizmów, według których może przebiegać fotochromizm wyróżnia się: izomeryzację *trans-cis*, reakcje redoks, tautomeryzację walencyjną i absorpcję tryplet-tryplet [7, 10].

3.1.1. Rodzaje azozwiązków

Grupą cieszącą się największym zainteresowaniem z punktu widzenia zastosowań fotonicznych są azochromofory. Zalicza się do nich pochodne azobenzenu i azopirydyny, w których dwa pierścienie fenylowe (w przypadku azopirydyny – fenylu i pirydyny) połączone są wiązaniem azowym (-N=N-) [13-17]. Duże znaczenie tych związków wynika z szeregu ich pochodnych oraz możliwości łatwej modyfikacji właściwości fizykochemicznych i spektroskopowych, poprzez zmianę podstawników przy grupach fenylowych [18, 19]. W widmie z zakresu UV-Vis charakterystyczne dla tej grupy

związków jest wysokoenergetyczne przejście $\pi-\pi^*$ oraz pasmo $n-\pi^*$ o niższej intensywności [20]. Na uwagę zasługują także pochodne azopirydyny, które podobnie jak azobenzen mogą ulegać reakcji fotoizomeryzacji *trans-cis-trans* oraz tworzyć wiązania wodorowe z donorami protonów, aczkolwiek są stosunkowo rzadko badane [21-26].

Na rys. 2 przedstawiono przykłady azozwiązków zgodnie z klasyfikacją według H. Rau.



Rysunek 2. Przykłady związków typu (a) azobenzenu, (b) aminoazobenzenu i (c) pseudo-stilbenu

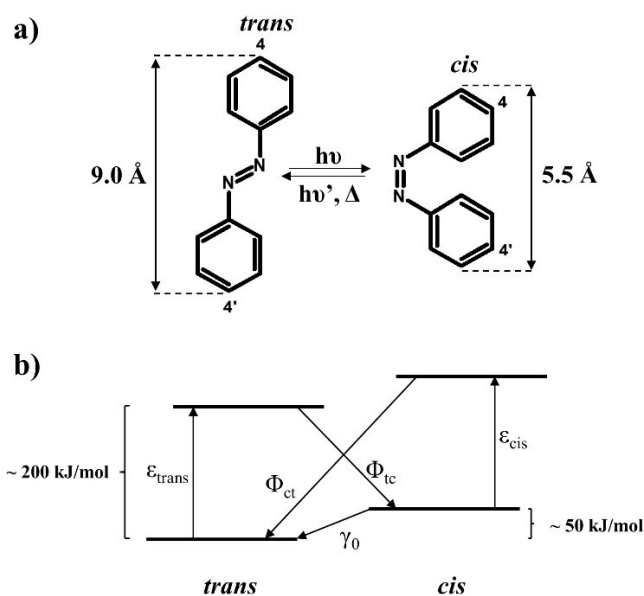
W roku 1990 H. Rau podzielił związki azobenzenowe na trzy grupy, stosując jako kryterium różnicę stanów energetycznych przejść $\pi-\pi^*$ i $n-\pi^*$ [27]:

- związki typu azobenzenu – charakteryzują się dwoma dobrze rozdzielonymi pasmami absorpcji, związanymi z: przejściem $\pi-\pi^*$ w zakresie ultrafioletowym o wysokiej intensywności i przejściem $n-\pi^*$ w zakresie widzialnym o niskiej intensywności (rys. 2a). W przypadku tych związków możliwe jest wyodrębnienie izomeru *cis*, ponieważ reakcja izomeryzacji *cis-trans* zachodzi stosunkowo wolno. W strukturze brak jest podstawników polarnych,
- związki typu aminoazobenzenu – maksima absorpcji przejść $\pi-\pi^*$ i $n-\pi^*$ są położone blisko siebie. Wynika to z batochromowego przesunięcia maksimum absorpcji przejścia $\pi-\pi^*$ w porównaniu z azobenzenem, podczas gdy położenie pasma absorpcji $n-\pi^*$ pozostaje niezmienione. W pozycjach *orto*- i *para*-występują podstawniki elektronodonorowe (rys. 2b). Obecny w strukturze podstawnik aminowy powoduje zwiększenie momentu dipolowego i szybkości reakcji izomeryzacji *cis-trans* w porównaniu z azobenzenem,
- związki typu pseudo-stilbenu – wykazują nakładanie się wysokoenergetycznego pasma przejścia $\pi-\pi^*$ z pasmem $n-\pi^*$ o niskiej intensywności. W rezultacie w widmie UV-Vis występuje tylko jedno symetryczne pasmo absorpcji

o wysokiej intensywności. Obserwuje się podobieństwo izomeryzacji tego typu związków do stilbenu. Posiadają one zarówno podstawniki elektronodonorowe jak i elektronoakceptorowe, które wpływają na zwiększenie momentu dipolowego w porównaniu z azobenzenem (rys. 2c). Podobnie jak w przypadku aminoazobenzenu przejście mniej stabilnej energetycznie formy *cis* w bardziej stabilną formę *trans* jest stosunkowo szybkie.

3.1.2. Mechanizm fotoizomeryzacji ugrupowania azochromoforu

Literatura wskazuje, że azobenzen został po raz pierwszy opisany w roku 1834 przez E. Mitscherlicha. Następnie w roku 1910 C. V. Gortner zaproponował istnienie dwóch form izomerycznych azobenzenu, a dopiero dwadzieścia siedem lat później G. S. Hartley odkrył izomeryzację *trans-cis-trans* azobenzenu [28]. Chromofory, w tym pochodne azobenzenu i azopirydyny mogą występować w postaci dwóch izomerów: *cis* (Z) i *trans* (E), ulegających wielokrotnym, odwracalnym cyklom izomeryzacji *trans-cis-trans* pod wpływem światła lub temperatury (rys. 3a) [29-34].

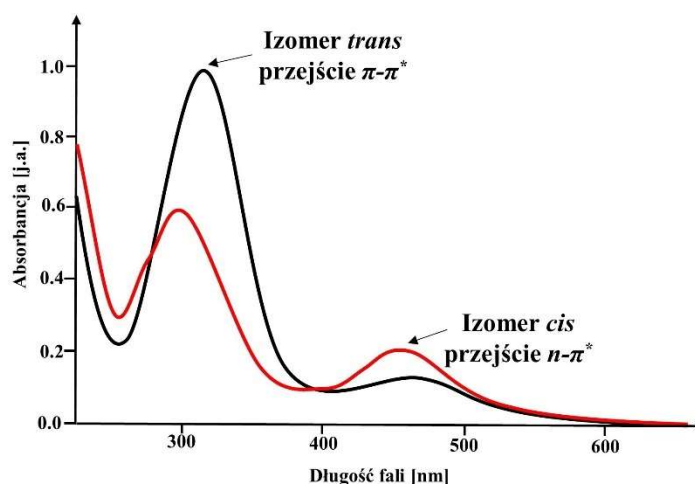


Rysunek 3. (a) Schemat izomeryzacji *trans-cis-trans* i (b) model poziomów energetycznych cząsteczki azobenzenu [13]

Azobenzen występuje głównie w postaci izomeru *trans*, ponieważ jest on o około 50 kJ/mol stabilniejszy niż izomer *cis*. Na rys. 3b schematycznie przedstawiono model poziomów energetycznych cząsteczki azobenzenu, gdzie ϵ_{trans} i ϵ_{cis} oznaczają

współczynniki wzbudzenia, Φ_{tc} i Φ_{ct} wydajności kwantowe fotoizomeryzacji, odpowiednio z formy *trans* do *cis* i z *cis* do *trans*, a γ_0 szybkość termicznej relaksacji [28, 35].

W wyniku absorpcji fotonu o odpowiedniej energii, następuje przejście stabilnego energetycznie izomeru *trans* do mniej stabilnego izomeru *cis* [15, 31-33, 36, 37]. Obserwowane różnice w widmach absorpcyjnych obu izomerów pozwalają śledzić przebieg reakcji izomeryzacji [35]. W przypadku azobenzenu izomer *trans* charakteryzuje się występowaniem dwóch pasm absorpcji w widmie UV-Vis. Wyróżnia się pasmo przejścia $\pi-\pi^*$ o dużej intensywności, położone w spektralnym regionie UV (przy około 320 nm) oraz pasmo z zakresu widzialnego o znacznie mniejszej intensywności, odpowiedzialne za przejścia $n-\pi^*$ (przy około 450 nm) – rys. 4 [10, 20, 33-35, 38].



Rysunek 4. Zmiany w widmach absorpcyjnych izomerów *trans* i *cis* azobenzenu

W wyniku przejścia izomeru *trans* do izomeru *cis*, intensywność pasma położonego przy około 320 nm maleje i jednocześnie ulega przesunięciu hipsokromowemu w porównaniu z widmem przed naświetleniem, podczas gdy intensywność pasma przejścia $n-\pi^*$ wzrasta – rys. 4 [10, 20, 34, 35]. Powrót formy *cis* do formy *trans* może odbywać się na dwa sposoby – w wyniku: (i) termicznej relaksacji lub (ii) naświetlenia światłem np. diody lub lasera [30, 39-43]. Potwierdzeniem reakcji izomeryzacji jest powstanie punktów izobestycznych, odpowiadających długości fal, przy których absorbancja pozostaje stała, świadczących o obecności postaci *cis* i *trans* [44]. Monitorując zmiany stężenia izomeru *trans*, na podstawie różnicy w pozycji i intensywności charakterystycznych pasm absorpcji, możliwe jest wyznaczenie kinetyki reakcji fotoizomeryzacji zgodnie z poniższym wzorem:

$$\frac{c_{cis}(t)}{c_{cis,0}} = \frac{A(\infty) - A(t)}{A(\infty) - A(0)} = \exp(-kt) \quad (1)$$

gdzie:

$c_{cis}(t)$ - stężenie izomerów *cis* w czasie t ,

$c_{cis,0}$ - początkowe stężenie izomerów *cis*,

$A(0)$, $A(t)$, $A(\infty)$ odpowiadają kolejno: absorbancji początkowej, w czasie „ t ” i po zakończeniu reakcji [1].

Izomeryzacja wpływa nie tylko na zmianę właściwości spektralnych, ale również na zmianę właściwości strukturalnych i geometrycznych cząsteczki. Podczas przejścia izomeru *trans* azobenzenu w izomer *cis*, cząsteczka zyskuje stabilny moment dipolowy równy 3,0 D [28, 34, 35]. W przypadku azopirydyny to izomer *trans* posiada moment dipolowy, którego wartość jest zależna od lokalizacji atomów azotu w pierścieniu pirydyny. Przykładowo dla izomeru *trans* 4,4'-azopirydyny i 4-fenylazopirydyny odnotowano moment dipolowy, wynoszący odpowiednio 2,0 i 2,7 D [23]. Ponadto, dla azobenzenu zmniejszeniu ulega odległość pomiędzy atomami węgla w pozycjach 4 i 4' z 9,0 Å dla izomeru *trans* do 5,5 Å dla izomeru *cis* [34]. Stosunek izomerów *cis* i *trans* jest zależny od kilku czynników, wśród których można wymienić: szybkość reakcji izomeryzacji, natężenie światła wzbudzającego, rodzaj podstawników przy grupach fenylowych, kwantowe wydajności fotochemiczne izomeryzacji *cis-trans* i *trans-cis* oraz współczynniki ekstynkcji izomerów [15, 20, 45]. Szybkość reakcji izomeryzacji jest zależna od mechanizmu, według którego zachodzi przejście izomeru *trans* w izomer *cis* [20]. W przypadku azobenzenu wyróżnia się dwa główne mechanizmy fotoizomeryzacji: rotację i inwersję [46]. Różnią się one sposobem zmiany pozycji grup fenylowych względem wiązania azowego (-N=N-) [33]. Wzbudzenie cząsteczki wiązką światła ultrafioletowego powoduje izomeryzację *trans-cis* według mechanizmu rotacji. Mechanizm polega na pęknięciu podwójnego wiązania pomiędzy atomami azotu i swobodnym obrocie o 180° jednej z grup fenylowych wokół wiązania -N=N-. Rotacja jest związana z przejściem elektronowym typu $\pi-\pi^*$. Z kolei naświetlenie azobenzenu światłem z zakresu widzialnego indukuje przejście izomeru *trans* w *cis* zgodnie z mechanizmem inwersji. Obejmuje on skręcenie w płaszczyźnie jednego z pierścieni aromatycznych, podczas gdy drugi nie zmienia swojej pozycji. Inwersja jest związana z przejściem elektronowym typu $n-\pi^*$ [33, 46-50]. Ponadto wyróżnia się jeszcze dwa mieszane mechanizmy izomeryzacji: uzgodnioną inwersję i inwersję wspomaganą rotacją. W mechanizmie uzgodnionej inwersji następuje jednoczesna zmiana położenia

obu grup fenylowych względem wiązania -N=N-. Mechanizm inwersji wspomaganej rotacją jest najbardziej skomplikowany spośród wszystkich wymienionych. Łączy w sobie mechanizm inwersji dwóch pierścieni aromatycznych względem wiązania azowego i w mniejszym stopniu rotacji, polegającej na pęknięciu wiązania -N=N- i obrocie jednego z pierścieni aromatycznych [20, 33, 46]. Istotnym parametrem umożliwiającym izomeryzację azozwiązku jest lokalna objętość swobodna. W przypadku azobenzenu ulegającego izomeryzacji zgodnie z mechanizmem inwersji wynosi ona 0,12 nm³, podczas gdy do izomeryzacji według mechanizmu rotacji potrzeba 0,28 nm³ [13, 35]. Pomimo podobieństw w budowie azobenzenu i azopirydyny, obecność heteroatomu oraz jego lokalizacja w pierścieniu aromatycznym wpływają na mechanizm, według którego następuje izomeryzacja. Mechanizm rotacji zaproponowano dla 2-fenyloazopirydyny i 4-fenyloazopirydyny [24] oraz soli jodkowo metylowych 2- i 4-azopirydyny [25], mechanizm inwersji dla 3-fenyloazopirydyny [26], natomiast mechanizm mieszany rotacji i inwersji dla 4-(4-hydroksyfenyloazo)pirydyny [1].

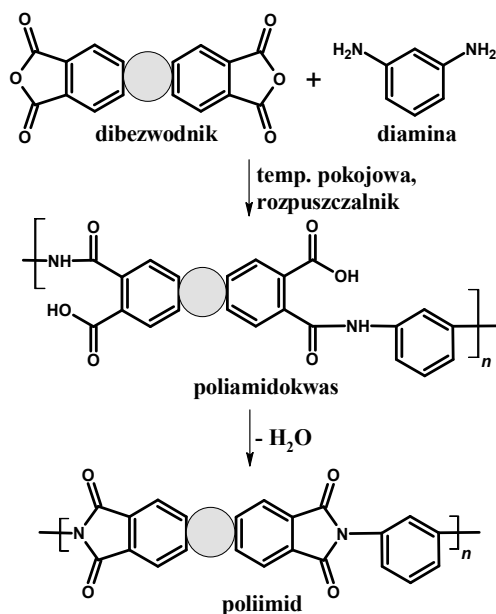
3.2. Poliimidy i azopoliimidy

Poliimidy to ważna grupa materiałów, która ze względu na dużą odporność na działanie wysokich temperatur, wynikającą z obecności w łańcuchu polimeru heterocyklicznych pierścieni imidowych i węglowodorów aromatycznych, znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu [51]. Poliimidy charakteryzują się szeregiem znakomitych właściwości fizykochemicznych: tj. wysoką stabilnością termiczną, doskonałymi właściwościami mechanicznymi, dobrymi właściwościami dielektrycznymi, niskimi współczynnikami załamania światła i rozszerzalności cieplnej, wysoką odpornością chemiczną, stabilnością termooksydacyjną, wysoką przejrzystością oraz dobrymi właściwościami adhezyjnymi [52-55]. Znajdują one zastosowanie w przemyśle lotniczym, mikroelektronicznym, czy do produkcji membran do separacji gazów [52, 53, 56, 57]. Wprowadzenie fotoaktywnych ugrupowań azobenzenowych do struktury poliimidów, rozszerza możliwość ich zastosowania na takie dziedziny jak fotonika i optoelektronika [52, 58]. Azopoliimidy analizowano pod kątem optycznego przechowywania i przetwarzania informacji, przełączników optycznych, wytwarzania dyfrakcyjnych elementów optycznych, czy też warstw porządkujących ciekłe kryształy [13, 39, 59-65].

3.2.1. Synteza (azo)poliimidów

Modyfikacja struktury monomerów zastosowanych do otrzymywania poliimidów oraz wybór odpowiedniej drogi syntezy, pozwalają dostosować właściwości tych materiałów do konkretnych zastosowań. Poliimidy otrzymuje się w wyniku: reakcji transimidyzacji lub reakcji polikondensacji dibezwodników z diizocyjanianami lub silylowanymi diaminami aromatycznymi, a także diamin z ditiobezwodnikami lub kwasami tetrakarboksylowymi [66, 67]. Najbardziej rozpowszechnioną i najczęściej stosowaną metodą syntezy poliimidów jest reakcja polikondensacji pomiędzy diaminami i dibezwodnikami [52, 68]. Reakcje polikondensacji dzieli się na niskotemperaturowe. Niezależnie od temperatury w jakiej prowadzona jest reakcja, zachodzi ona zawsze z wytworzeniem produktu pośredniego jakim jest poliamidokwas – rys. 5. Mechanizm polikondensacji polega na ataku nukleofilowym grupy aminowej diaminy na atom węgla grupy karbonylowej w dibezwodniku. Pierścień aromatyczny

ulega otwarciu z utworzeniem poliamidokwasu. Dehydratacja poliamidokwasu powoduje zamknięcie pierścienia aromatycznego, prowadzące do powstania poliimidu [66, 69].



Rysunek 5. Schemat otrzymywania poliimidów

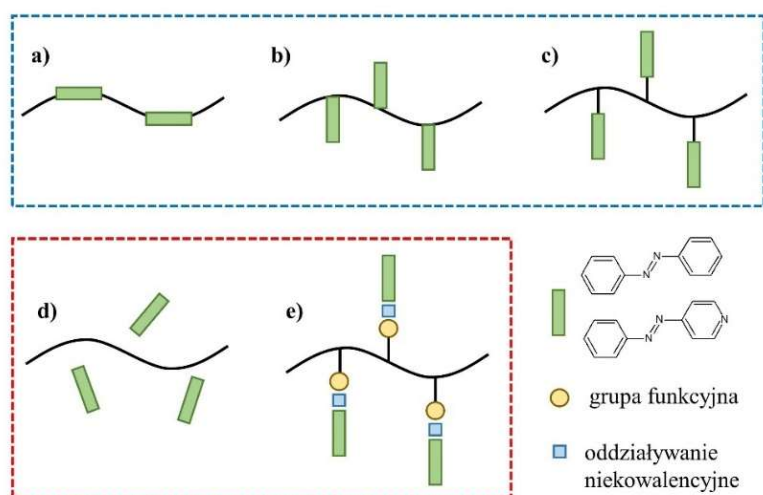
Polikondensacja niskotemperaturowa polega na prowadzeniu reakcji pomiędzy diamina i dibezwodnikiem, rozpuszczonymi w aprotonowym rozpuszczalniku, w temperaturach od -20 do 70 °C [66]. Kluczowymi czynnikami wpływającymi na zwiększenie masy molowej otrzymywanych poliimidów są: równomolowe stężenie monomerów o czystości przekraczającej 99%, kolejność dodawania monomerów (dibezwodnik do roztworu diamin), bezwodne środowisko reakcji i usuwanie powstających produktów małowczątkowych np. wody ze środowiska reakcji [66, 67]. W reakcji polikondensacji niskotemperaturowej powstały poliamidokwas może zostać przekształcony w poliimid w wyniku: (i) imidyzacji termicznej, poprzez długotrwałe ogrzewanie w zakresie temperatur 250-400 °C, w zależności od budowy chemicznej polimeru [66] lub (ii) imidyzacji chemicznej, poprzez zastosowanie chemicznych środków odwadniających (mieszanki alifatycznych dibezwodników kwasów karboksylowych i trzeciorzędowych amin, najczęściej bezwodnika octowego i pirydyny lub trietyloaminy) [66, 67].

Polikondensacja wysokotemperaturowa jest jednoetapową metodą otrzymywania poliimidów, polegającą na ogrzewaniu mieszaniny dibezwodnika i diamin w wysokowrzącym rozpuszczalniku organicznym lub w mieszaninie rozpuszczalników w temperaturze 180 – 220 °C. Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są:

N-metylopirolidon, *N,N*-dimetyloformamid, nitrobenzen, *o*-dichlorobenzen [66, 70]. Prowadzenie reakcji w mieszaninie rozpuszczalników umożliwia odprowadzanie produktu ubocznego reakcji (cząsteczek wody), a tym samym przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia produktów. Metoda ta jest wykorzystywana szczególnie do mało reaktywnych monomerów [70].

Budowę chemiczną azopoliimidów, a tym samym ich właściwości optyczne można modyfikować poprzez zmianę struktury zarówno azochromoforu jak i łańcucha polimerowego, a także sposobu przyłączenia azochromoforu (wiązanie kowalencyjne/rozproszenie w matrycy polimerowej) [58, 71]. Jedną z możliwości modyfikacji jest zastąpienie powszechnie stosowanego azobenzenu przez azopirydynę, która również może ulegać reakcji izomeryzacji *trans-cis-trans* [72].

Ze względu na sposób przyłączenia azobarwnika do łańcucha związku wielkocząsteczkowego, wyróżnia się azopoliimidy, w których azozwiązek jest połączony z matrycą polimerową przy pomocy wiązania kowalencyjnego – polimery funkcjonalizowane, oraz takie w których nie powstaje wiązanie kowalencyjne pomiędzy azobarwnikiem a łańcuchem polimeru – układy typu „gość-gospodarz” – rys. 6 [17, 39, 73, 74].



Rysunek 6. Sposoby połączenia azochromoforu z łańcuchem polimerowym

Wśród azopoliimidów funkcjonalizowanych wyróżnia się takie, w których azochromofor: (i) jest wbudowany w łańcuch polimerowy tzw. polimery funkcjonalizowane w łańcuchu głównym (z ang. *main-chain polymers*) - rys. 6a, (ii) jeden z pierścieni azochromoforu stanowi integralną część łańcucha polimerowego, nazywane

polimerami „typu T” (z ang. *T-type polymers*) - rys. 6b lub (iii) znajduje się w łańcuchu bocznym (polimery funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym z ang. *side-chain polymers*) - rys. 6c [75-77]. Z kolei układy typu „gość-gospodarz” dzieli się na takie, w których azobarwnik jest (i) molekularnie rozproszony w matrycy polimerowej (rys. 6d) lub (ii) połączony z matrycą polimerową za pomocą oddziaływań koordynacyjnych, wodorowych, jonowych lub oddziaływań typu π - π (układy supramolekularne) - rys. 6e [17, 78].

Azopolimidy z kowalencyjnie przyłączonym azobarwnikiem można otrzymać w wyniku:

- funkcjonalizacji *pre*-polimeryzacyjnej – poprzez jednoetapową reakcję monomerów zawierających wbudowane ugrupowania azochromoforowe. Metoda ta służy do syntezy polimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym i „typu T”. Wadą metody jest trudność uzyskania polimerów o wysokich masach molowych. Ograniczeniem są również wysokotemperaturowe warunki reakcji, które wykluczają możliwość zastosowania azochromoforów o niskiej odporności termicznej [15, 79].
- funkcjonalizacji *post*-polimeryzacyjnej – w wyniku dwuetapowej reakcji polegającej na syntezie polimeru z odpowiednimi grupami funkcyjnymi (-NH₂, -COOH, -OH), do których na drugim etapie zostaje przyłączony azozwiązek. Metodą tą otrzymuje się polimery funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym. Ze względu na łagodne warunki funkcjonalizacji *post*-polimeryzacyjnej, brak jest ograniczeń odnośnie stabilności termicznej azobarwników. Metoda ta pozwala na kontrolę zawartości azozwiązków w merze makrocząsteczki, ale uzyskanie 100% podstawienia grup funkcyjnych polimeru jest bardzo trudne. Najczęściej wykorzystywanymi metodami funkcjonalizacji *post*-polimeryzacji są kondensacja Mitsunobu pomiędzy grupami hydroksylowymi polimeru i alkilowymi grupami hydroksylowymi w azochromoforach, a także reakcja sprzęgania między polimerem a solami diazoniowymi [15, 79, 80].

Prostsza metodą otrzymania azopolimerów jest przygotowanie układów typu „gość-gospodarz” poprzez zmieszanie azochromoforu z matrycą polimerową. Zaletą takiego rozwiązania w porównaniu z polimerami funkcjonalizowanymi jest większa ruchliwość ugrupowań azobenzenowych, ważna z punktu widzenia fotoindukowania anizotropii optycznej. Wadą natomiast jest możliwość agregacji lub separacji fazowej cząsteczek azobarwnika w matrycy polimerowej, a także możliwość wyparowania lub sublimacji azozwiązku z matrycy [59, 81, 82].

3.3. Fotoindukowane zjawiska w azopoliimidach

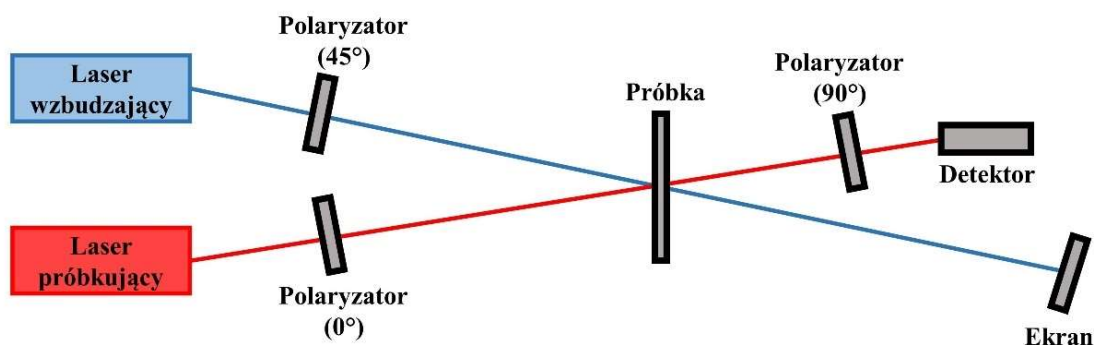
W wyniku naświetlenia azopolimeru wiązką światła spolaryzowanego z zakresu absorpcji materiału, następuje uporządkowanie azochromoforów względem wektora natężenia pola elektrycznego fali świetlnej, na skutek wielokrotnych cykli izomeryzacji *trans-cis-trans* [83]. Zmiana orientacji cząsteczek azowych umożliwia generowanie w materiale fotoindukowanej anizotropii optycznej (POA – z ang. *photoinduced optical anisotropy*). Szybki proces reorientacji azochromoforów prowadzi do zmiany współczynnika załamania światła - dwójłomności (Δn) i współczynnika absorpcji – dichroizmu ($\Delta\alpha$) [17, 41, 84]. Ponadto, odwracalne cykle izomeryzacji mogą powodować makroskopową migrację polimeru prowadzącą do powstania tzw. siatek reliefowych (SRG – z ang. *surface relief grating*) [58, 85, 86]. SRG to przykład struktury fotonicznej. Co więcej, w przypadku naświetlenia światłem spolaryzowanym folii azopolimeru, może następować efekt fotomechaniczny [87, 88]. Wszystkie indukowane światłem efekty mają charakter odwracalny i nie powodują degradacji materiału [13, 58].

3.3.1. Fotoindukowana dwójłomność w azopoliimidach

Fotoindukowaną dwójłomność definiuje się jako różnicę pomiędzy składową współczynnika załamania światła prostopadłą do kierunku polaryzacji wiązki wzbudzającej, a składową do niej równoległą [89]:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (2).$$

Uproszczony schemat układu do pomiaru fotoindukowanej dwójłomności prezentuje rys. 7.



Rysunek 7. Uproszczony schemat układu eksperymentalnego do pomiaru fotoindukowanej dwójłomności [90]

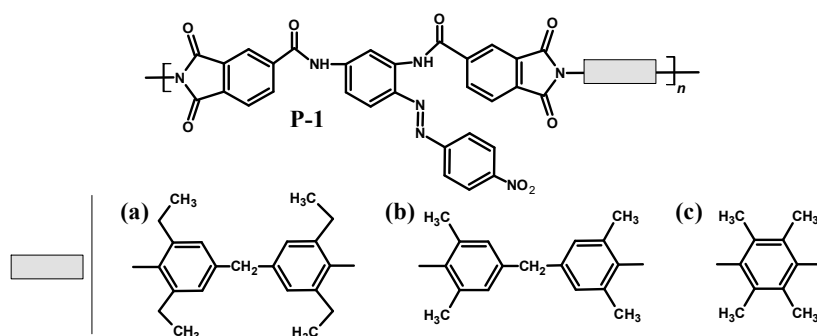
Próbkę polimeru w postaci warstwy na szkle umieszcza się pomiędzy dwoma skrzyżowanymi polaryzatorami. Na warstwę polimeru zostaje skierowana liniowo spolaryzowana wiązka wzbudzająca o długości fali zlokalizowanej w zakresie pasma absorpcji azobarwnika, a jednocześnie nie leżąca w maksimum absorpcji polimeru. Wiązka ta po przejściu przez próbkę zostaje wygaszona na ekranie. Wiązka próbująca (czytająca) o długości fali spoza obszaru absorpcji polimeru przechodzi przez układ polaryzator-próbka-polaryzator, a następnie jest rejestrowana przez fotodetektor. Wiązki padające na próbkę posiadają polaryzacje zorientowane pod kątem 45° względem siebie. Każda indukowana światłem orientacja grup azochromoforu powoduje powstanie anizotropii optycznej. Zmiana polaryzacji wiązki próbującej, względem stanu przed włączeniem lasera wzbudzającego prowadzi do pojawienia się na detektorze niezerowego sygnału, odpowiadającego generowanej w próbce dwójłomności [82, 91-95]. Wartość fotoindukowanej dwójłomności można wyznaczyć za pomocą następującego równania:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (3)$$

gdzie I oznacza natężenie wiązki po przejściu przez układ skrzyżowanych polaryzatorów, I_0 natężenie wiązki padającej na próbkę, przy równoległej orientacji polaryzatora w stosunku do analizatora, d grubość warstwy polimerowej, λ długość fali wiązki próbującej natomiast Δn – dwójłomność [89].

Według danych z bazy Web of Science liczba prac naukowych (stan na lipiec 2021) dotycząca azopolimerów wynosi 6956, w tym o fotoindukowanej dwójłomności optycznej traktują 572 pozycje. Wobec bardzo bogatego zbioru prac, niniejszy przegląd literatury ograniczono do przedstawienia osiągnięć nad badaniem dwójłomności indukowanej światłem w azopoliimidach, które stanowią przedmiot tejże dysertacji.

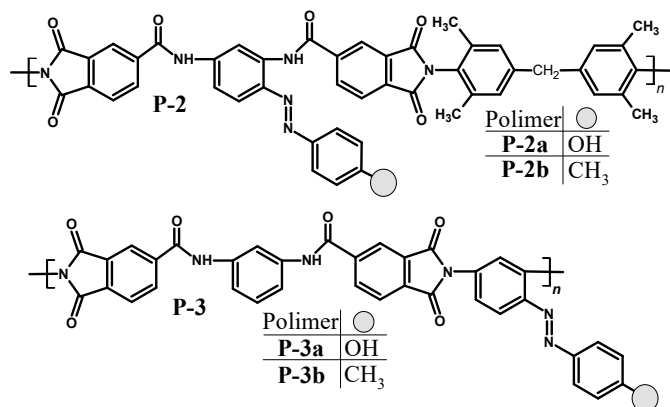
Szeroko badaną grupą polimerów pod względem generowania dwójłomności i jej stabilności po wyłączeniu źródła wzbudzającego były azopoliimidy „typu T”, w których jeden z pierścieni azochromoforu stanowił integralną część łańcucha polimerowego. W publikacji [96] analizowano polimer **P-1a**, zawierający pochodne azobenzenu wbudowane pomiędzy wiązania amidowe – rys. 8. Obserwowano, że wraz ze wzrostem mocy wiązki lasera (wiązka podczerwona o ultrakrótkich impulsach, laser femtosekundowy, $P = 50, 100, 200, 400$ i 700 mW, $t = 6$ min), rosła wartość Δn od 0,0006 dla $P = 50$ mW do 0,0067 dla $P = 700$ mW.



Rysunek 8. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-1a – P-1c**) [96, 97]

Po wyłączeniu źródła wzbudzającego stwierdzono relaksację wyindukowanej dwójłomności, która wynosiła 35% w czasie 6-minutowych obserwacji i była niezależna od mocy lasera. Naświetlenie próbek wiązką o polaryzacji kołowej powodowało całkowite usunięcie wygenerowanej dwójłomności dla lasera o $P = 50\text{--}400$ mW, podczas gdy dla $P = 700$ mW stwierdzono obniżenie wartości Δn do 0,001. Analizowano również zbliżone strukturalnie do **P-1a** azopoliamidoimidy, zawierające pomiędzy grupami imidowymi dwa pierścienie aromatyczne rozdzielone wiązaniem $-\text{CH}_2-$ (**P-1b**) lub pojedynczy pierścień aromatyczny (**P-1c**) – rys. 8 [97]. Dla obu polimerów otrzymano wysokie dwójłomności wynoszące 0,033 i 0,042 odpowiednio dla **P-1b** i **P-1c** ($\lambda = 445$, $I = 180$ mW/cm², $t = 10$ min). Dla **P-1c** nie osiągnięto stanu nasycenia podczas trwania eksperymentu. Po wyłączeniu światła stwierdzono niewielki spadek wyindukowanej dwójłomności ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 5\text{--}9\%$, $t = 200$ s).

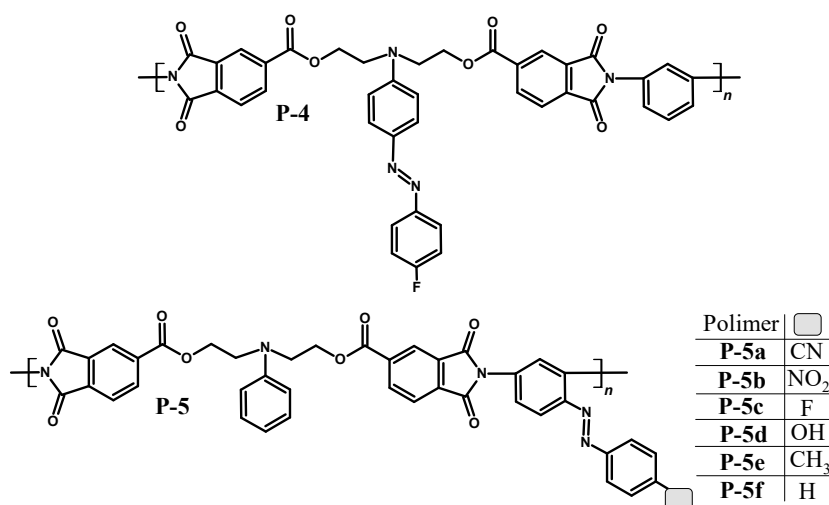
W publikacji [76] opisano poliamidoimidy, w których jeden z pierścieni azobenzenu wbudowano pomiędzy grupy amidowe (**P-2a**, **P-2b**) lub imidowe (**P-3a**, **P-3b**) – rys. 9.



Rysunek 9. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów (**P-2a**, **P-2b**, **P-3a**, **P-3b**) „typu T” [76]

Dla **P-2a** i **P-2b** wygenerowano dwójłomności wynoszące odpowiednio 0,032 i 0,025 ($\lambda = 405 \text{ nm}$, $I = 75 \text{ mW/cm}^2$, $t = 1000\text{-}1200 \text{ s}$), podczas gdy dla **P-3a** i **P-3b** nie obserwowano indukowania Δn nawet przy wzbudzeniu wiązką o natężeniu 150 mW/cm^2 . Po wyłączeniu źródła wzbudzającego spadek wyindukowanej dwójłomności dla **P-2a** i **P-2b** wynosił 8 i 18% w czasie 20-minutowego monitorowania.

Wpływ długości fali wiązki wzbudzającej na wartość i stabilność fotoindukowanej dwójłomności przedstawiono na przykładzie poliestroimidu (**P-4**) – rys. 10 [98].



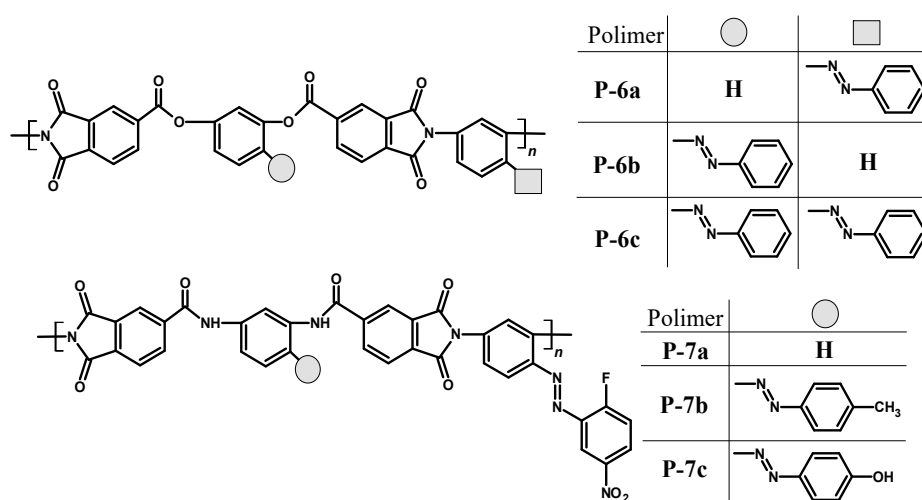
Rysunek 10. Budowa chemiczna azopoliestroimidów (**P-4**, **P-5a** - **P-5f**) „typu T” [98-100]

W eksperymencie wykorzystano wiązki przypadające na lewe ($\lambda = 388 \text{ nm}$, $I = 70 \text{ mW/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$) oraz prawe ($\lambda = 420, 438 \text{ nm}$, $I = 70 \text{ mW/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$) zbocze pasma absorpcji polimeru. Dla $\lambda = 388 \text{ nm}$ uzyskano dwójłomność równą 0,019, podczas gdy dla wiązek 420 i 438 nm wynosiła ona 0,011. Poliestroimid wykazywał mniejszy spadek wygenerowanej dwójłomności po wzbudzeniu wiązką 388 nm ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 16\%$) niż światłem o długości fali 420 lub 438 nm ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 18\%$).

Analizowano szereg poliestroimidów „typu T”, zawierających kowalencyjnie przyłączone azochromofory z grupą cyjanową (**P-5a**), nitrową (**P-5b**), atomem fluoru (**P-5c**), grupą hydroksylową (**P-5d**), metylową (**P-5e**) lub atomem wodoru (**P-5f**) w pozycji *para* względem wiązania azowego – rys. 10. Dla **P-5a** i **P-5b** w eksperymencie wykorzystano wiązkę wzbudzającą o długości fali 400 nm, wytworzoną poprzez skupienie wiązki z lasera femtosekundowego ($\lambda = 800 \text{ nm}$) na kryształach nieliniowym BiB₃O₆. Poliestroimidy nie wykazywały nasycenia dwójłomności w czasie

5-minutowego naświetlenia. Uzyskane wartości Δn wynosiły 0,044 i 0,037, odpowiednio dla **P-5a** z podstawnikiem -CN i **P-5b** z grupą -NO₂ w pozycji *para* względem wiązania azowego. Po wyłączeniu źródła wzbudzającego stwierdzono ok. 10% zmniejszenie wyindukowanej dwójłomności. Zastosowanie światła o polaryzacji kołowej nie powodowało całkowitej reorientacji grup azobenzenowych [99]. Dwójłomność w **P-5c** – **P-5f** indukowano wiązką lasera $\lambda = 405$ nm ($I = 100$ mW/cm², $t = 10$ min). Najwyższy poziom nasycenia Δn wynoszący 0,023 odnotowano dla **P-5d** z grupą -OH i **P-5e** z podstawnikiem metylowym, natomiast najniższy dla **P-5f** z atomem wodoru ($\Delta n = 0,015$) w pozycji *para* względem wiązania -N=N-. Najwolniejszą relaksacją charakteryzował się **P-5e** ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 4\%$), podczas gdy w tym samym czasie ($t = 10$ min) najszybszą relaksację wykazywał **P-5d** ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 12\%$) [100].

Oprócz analizy poliimidów zawierających jedno ugrupowanie azobenzenu w merze, prowadzono także badania polimerów z dwoma grupami chromoforowymi przypadającymi na mer makrocząsteczki. W publikacji [101] zaprezentowano poliestroimidy z wbudowanymi pomiędzy wiązania estrowe i/lub imidowe niepodstawione grupy chromoforowe (**P-6a** – **P-6c**) – rys. 11.



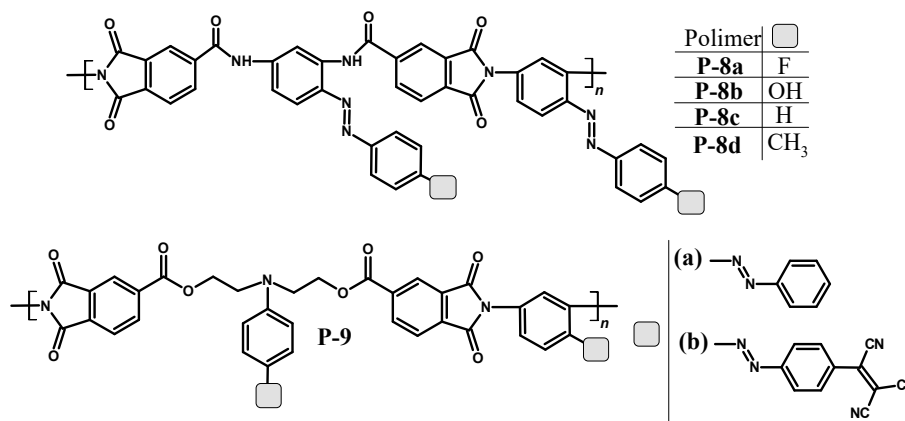
Rysunek 11. Budowa chemiczna azopoliestroimidów (**P-6a** - **P-6c**) [101] i azopoliamidoimidów (**P-7a** – **P-7c**) „typu-T” [102]

W czasie 20-minutowego naświetlenia ($\lambda = 445$ nm, $I = 75$ mW/cm²) nie obserwowano osiągnięcia stanu nasycenia dla **P-6b** i **P-6c** w przeciwieństwie do **P-6a**. Najwyższą wartość Δn równą 0,036 odnotowano dla poliestroimidu **P-6c** z dwoma grupami azobenzenowymi w merze makrocząsteczki. Wprowadzenie ugrupowania azobenzenu pomiędzy grupy imidowe (**P-6a**) generowało wyższą dwójłomność ($\Delta n = 0,027$) niż gdy

znajdowała się ona między wiązaniami estrowymi **P-6b** ($\Delta n = 0,020$). Najbardziej stabilną wartością Δn po wyłączeniu światła wzbudzającego charakteryzował się **P-6a** (obniżenie o 4% względem $\Delta n_{maks.}$ w czasie 33-minutowego monitorowania), podczas gdy **P-6b** i **P-6c** wykazywały spadek równy 7%.

Analizowano azopolimidy z grupami azobenzenowymi zlokalizowanymi pomiędzy wiązaniami imidowymi, podstawionymi atomem fluoru i grupą nitrową (**P-7a**), a ponadto z ugrupowaniami azobenzenu pomiędzy grupami amidowymi z podstawnikiem metylowym (**P-7b**) lub hydroksylowym (**P-7c**) – rys. 11 [102]. Niezależnie od długości fali źródła wzbudzającego ($\lambda = 405$ lub 445 nm, $I = 100$ mW/cm²) nie obserwowano nasycenia dwójłomności w czasie 800-sekundowego eksperymentu. Użycie wiązki $\lambda = 405$ nm prowadziło do indukowania wysokich wartości Δn dla **P-7b** ($\Delta n = 0,050$) i **P-7c** ($\Delta n = 0,065$), podczas gdy dla **P-7a** odnotowano $\Delta n = 0,004$. Wykorzystując wiązkę 445 nm nie obserwowano generowania dwójłomności dla **P-7a**, natomiast dla **P-7b** wartość Δn wynosiła 0,075, a dla **P-7c** utrzymywała się na poziomie 0,060. W czasie 600 s po wyłączeniu wiązki wzbudzającej stwierdzono spadek wartości Δn o 20% dla polimeru **P-7a**, podczas gdy dla poliimidów **P-7b** i **P-7c** $\Delta n_{relaks.} = 2\%$ niezależnie od długości fali światła.

Dynamikę narastania dwójłomności oraz jej stabilność w zależności od podstawnika w pozycji *para* względem wiązania azowego, analizowano w poliamidoimidach (**P-8a – P-8d**), których strukturę przedstawia rys. 12 [103].



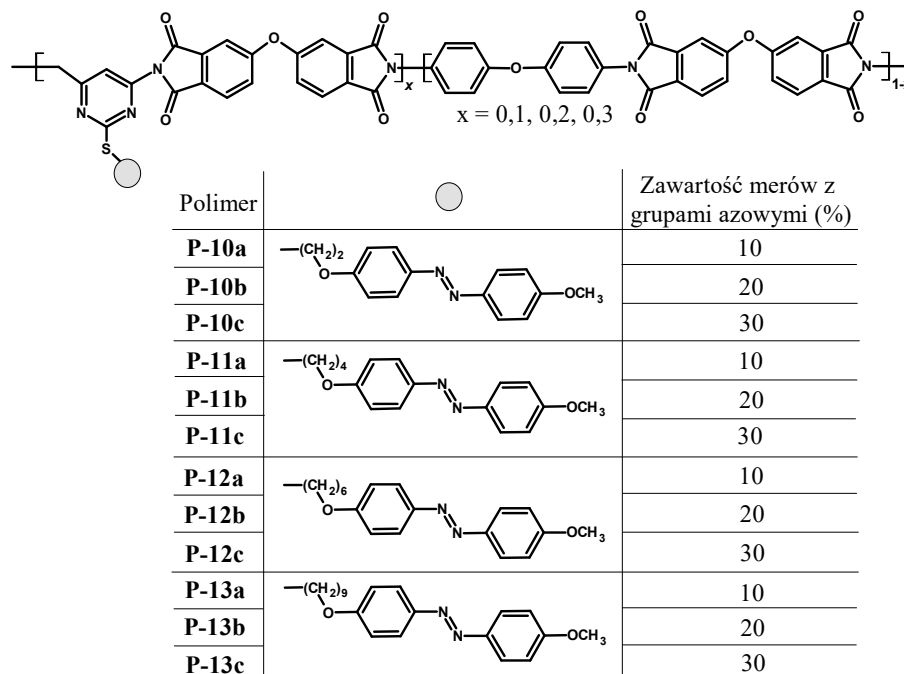
Rysunek 12. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów (**P-8a – P-8d**) [103] i azopoliestroimidów (**P-9a, P-9b**) „typu-T” [104]

Dla wszystkich badanych azopolimerów odnotowano wartości Δn w zakresie 0,055-0,06 ($\lambda = 405$ nm, $I = 75$ mW/cm², $t = 600$ -1100 s). Najszybsze fotoindukowanie dwójłomności

wykazywał **P-8c** (95% maksymalnej wartości w czasie 300 s), podczas gdy dla **P-8d** nie obserwowano osiągnięcia stanu nasycenia w czasie 1100-sekundowego eksperymentu. Dla **P-8a - P-8c** stwierdzono spadek wyindukowanej dwójłomności o 1,5% ($t = 40$ s), która utrzymywała się na tym poziomie przez kolejne 450 sekund pomiaru, podczas gdy dla **P-8d** obserwowano $\Delta n_{\text{relaks.}} = 5\%$ ($t = 500$ s).

W pracy [104] opisano poliestroimidy „typu T”, zawierające dwie pochodne azobenzenu w merze makrocząsteczki z podstawnikiem trójcyjanowinylowym (**P-9b**) lub bez niego (**P-9a**) – rys. 12. Wyższą wartość dwójłomności odnotowano dla **P-9b** ($\Delta n = 0,01$), która w czasie 40-minutowego eksperymentu nie osiągnęła stanu nasycenia, podczas gdy dla **P-9a** obserwowano Δn równe 0,001 ($\lambda = 450$ nm, $P = 5,2$ mW, $t = 40$ min). Po wyłączeniu wiązki wzbudzającej dla obu polimerów stwierdzono 20% spadek wyindukowanej dwójłomności ($t = 20$ min).

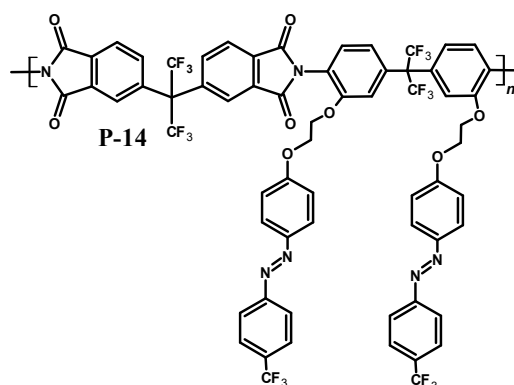
Oprócz azopoliimidów „typu T” prowadzono również badania nad polimerami z pochodnymi azobenzenu zlokalizowanymi w łańcuchu bocznym. Lu i współpracownicy [91] opisali kopoliimidy funkcjonalizowane pochodnymi azobenzenu z podstawnikiem metoksyowym (**P-10a – P-13c**) – rys. 13.



Rysunek 13. Budowa chemiczna kopoliimidów (**P-10a – P-13c**) funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym [91]

Wyższe wartości dwójłomności wynoszące 0,013 i 0,011 odnotowano odpowiednio dla **P-12a** i **P-13a** z ugrupowaniami azobenzenu przyłączonymi za pomocą długich łączników do łańcucha polimeru, w porównaniu z analogami o krótszych łańcuchach alkoksylowych - dla **P-10a** $\Delta n = 0,007$ i **P-11a** $\Delta n = 0,003$ ($\lambda = 405$ nm, $I = 200$ mW/cm², $t = 280$ s). Obserwowano spadek indukowanej dwójłomności (0,005 dla **P-13c**) wraz ze wzrostem zawartości merów z ugrupowaniami azobenzenowymi z 10 do 30%. W temperaturze 100 °C dwójłomność osiągnęła stan nasycenia szybciej i była wyższa (0,016 dla **P-12a** i 0,014 dla **P-13a**) niż w 25 °C. Po wyłączeniu wiązki wzbudzającej odnotowano spadek wartości Δn o około 55% ($t = 1000$ s) niezależnie od temperatury.

Dla azopolimeru **P-14** z przyłączonymi do łańcucha głównego przy pomocy łącznika alkoksylowego pochodnymi azobenzenu (rys. 14), obserwowano wzrost fotoindukowanej dwójłomności wraz ze wzrostem natężenia światła wzbudzającego ($\lambda = 532$ nm, $t = 7,5$ min) [105].

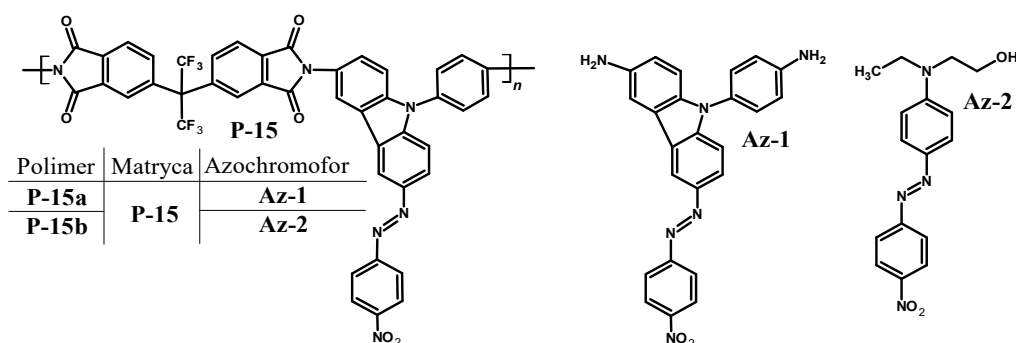


Rysunek 14. Budowa chemiczna azopoliimidu (**P-14**) funkcjonalizowanego w łańcuchu bocznym [105]

Dla wiązki $2,04 \times 10^3$ mW/cm² odnotowano wartość Δn wynoszącą 0,0079, podczas gdy dla $3,06 \times 10^3$ mW/cm² osiągnięto 0,0112. Zwiększenie natężenia światła do $4,08 \times 10^3$ mW/cm², powodowało obniżenie zapisanej dwójłomności do 0,0093. Nie obserwowano wpływu natężenia wiązki lasera na relaksację wyindukowanej dwójłomności, która wynosiła 36%.

Badania nad zapisem dwójłomności i analizą jej stabilności po wyłączeniu źródła światła obejmowały również układy typu „gość-gospodarz”, w których pomiędzy azochromoforem a łańcuchem polimerowym nie tworzy się wiązanie kowalencyjne. W pracy [106] analizowano azopoliimid „typu T” (**P-15**), który zastosowano jako matrycę polimerową do otrzymania układów domieszkowanych **P-15a**, **P-15b**, odpowiednio

z azokarbazolową diaminą (**Az-1**) lub handlowo dostępną aminą trzeciorzędową (**Az-2**) – rys. 15.

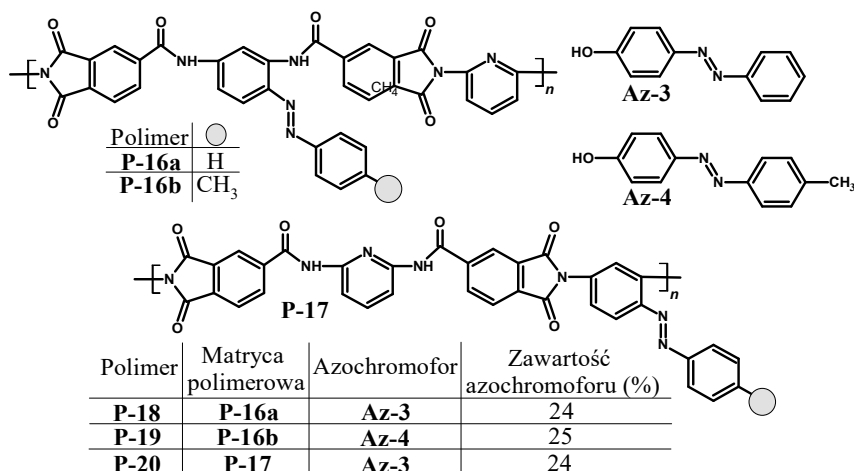


Rysunek 15. Budowa chemiczna azopoliimidu „typu T” (**P-15**) oraz układów domieszkowanych (**P-15a** i **P-15b**) [106]

Polimer **P-15** charakteryzował się dwójłomnością wynoszącą 0,035 ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $I = 100 \text{ mW/cm}^2$, $t = 25 \text{ min}$), która po wyłączeniu źródła światła ulegała obniżeniu o 14% w czasie 25-minutowej obserwacji. Dla polimerów domieszkowanych odnotowano wyższe wartości Δn wynoszące 0,07 i 0,06, odpowiednio dla **P-15a** i **P-15b**. Obserwowano, że relaksacja wyindukowanej dwójłomności była wolniejsza dla poliimidu **P-15a** ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 3\%$) niż dla **P-15b** ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 18\%$).

Badania fotoindukowanej dwójłomności azopoliimidów Autorka opisała również w publikacji [107], która nie wchodzi w zakres niniejszej rozprawy doktorskiej. W pracy zaprezentowano polimery z kowalencyjnie przyłączonymi w łańcuchu głównym pierścieniami pirydyny, a także ugrupowaniami azobenzenu wbudowanymi pomiędzy wiązania amidowe (**P-16a**, **P-16b**) lub imidowe (**P-17**). Funkcjonalizowane azopoliimidy posłużyły jako matryce polimerowe do otrzymania układów typu „gość-gospodarz” (**P-18 – P-20**) z 4-fenyloazofenolem (**Az-3**) lub 4-[(4-metylofenyl)diazo]fenolem (**Az-4**), mogącymi tworzyć międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z pierścieniami pirydyny – rys. 16. Poliimidy **P-16a** i **P-16b** wykazywały dwójłomności odpowiednio 0,049 i 0,052, podczas gdy w **P-17** nie stwierdzono Δn ($\lambda = 405 \text{ nm}$, $I = 100 \text{ mW/cm}^2$, $t = 800 \text{ s}$). Po wyłączeniu światła dla **P-16a** i **P-16b** obserwowano niewielki spadek wygenerowanej Δn ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 2\text{-}5\%$, $t = 400 \text{ s}$). Układy typu „gość-gospodarz” charakteryzowały się niższą dwójłomnością ($\Delta n = 0,034$ dla **P-18** i $\Delta n = 0,047$ dla **P-19**) w porównaniu z polimerami funkcjonalizowanymi **P-16a** i **P-16b**. Rozproszenie w matrycy polimerowej **P-17** azochromoforu **Az-3** pozwoliło na fotoindukowanie $\Delta n = 0,003$. Po wyłączeniu światła dla **P-20** obserwowano 73% spadek wygenerowanej dwójłomności ($t = 400 \text{ s}$), podczas

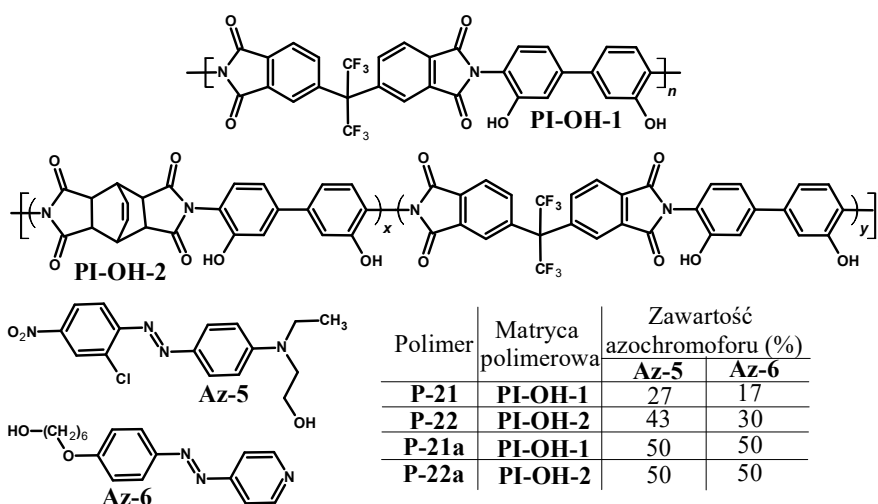
gdzie układy typu „gość-gospodarz” **P-18** i **P-19** wykazywały stabilność ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 4-8\%$) zbliżoną do polimerów funkcjonalizowanych **P-16a** i **P-16b**.



Rysunek 16. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-16a**, **P-16b**, **P-17**), azochromoforów (**Az-3** i **Az-4**) oraz oznaczenia układów typu „gość-gospodarz” (**P-18** – **P-20**)

[107]

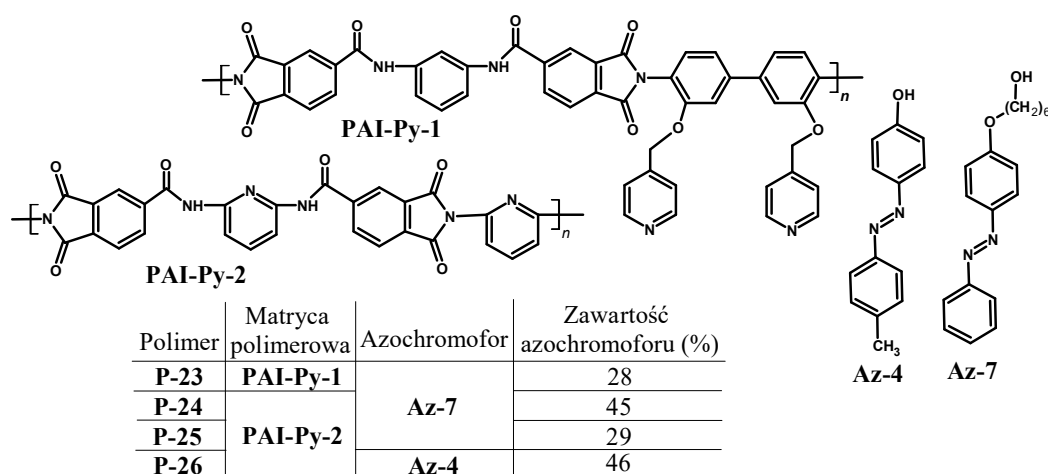
Analizowano azopolimery otrzymane poprzez przyłączenie do polimeru (**PI-OH-1**) lub kopolimeru (**PI-OH-2**) dwóch rodzajów azobarwników – pochodnej azobenzenu (**Az-5**) oraz azopirydyny (**Az-6**), przy pomocy (i) wiązania kowalencyjnego tworząc azopoliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym (**P-21**, **P-22**) lub (ii) wiązania wodorowego otrzymując układy supramolekularne (**P-21a**, **P-22a**) – rys. 17 [108].



Rysunek 17. Budowa chemiczna poliimidu (**PI-OH-1**), kopolimeru (**PI-OH-2**), azochromoforów (**Az-5**, **Az-6**) oraz oznaczenia azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**P-21**, **P-22**) oraz układów typu „gość-gospodarz” (**P-21a**, **P-22a**) [108]

W eksperymencie wykorzystano wiązki: $\lambda_1 = 445$ nm wzbudzającą tylko azochromofory **Az-5** oraz $\lambda_2 = 405$ nm wzbudzającą oba azobarwniki ($I = 100$ mW/cm², $t = 450-800$ s). Układy supramolekularne charakteryzowały się szybszym wzrostem oraz mniej stabilną dwójłomnością niż azopolimery funkcjonalizowane. Niezależnie od długości fali wiązki wzbudzającej, najwyższą wartość Δn wynoszącą 0,035 odnotowano dla **P-21a**. Wykazano, że azopolimery oparte na kopolimerze **PI-OH-2**, naświetlone wiązką $\lambda_1 = 445$ nm charakteryzowały się porównywalną dwójłomnością (0,015 dla **P-22** i 0,017 dla **P-22a**), jednak dla układu supramolekularnego **P-22a** obserwowano prawie dwukrotnie większą relaksację ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 70\%$) niż w przypadku kowalencyjnego analogu **P-22** ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 40\%$) o zbliżonej zawartości azochromoforu **Az-5** ($t = 10$ min). Analizując azopoliimidy przygotowane z matrycy **PI-OH-1**, ponad dwukrotnie wyższą wartość Δn odnotowano dla **P-21a**, zawierającego prawie dwa razy więcej azobarwnika **Az-5** w stosunku do jego odpowiednika **P-21** ($\Delta n = 0,012$) z kowalencyjnie przyłączonym chromoforem. Nie obserwowano różnic w stabilności wyindukowanej dwójłomności ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 20\%$) polimerów **P-21** i **P-21a**. Podobne zależności obserwowano dla wiązki $\lambda_2 = 405$ nm.

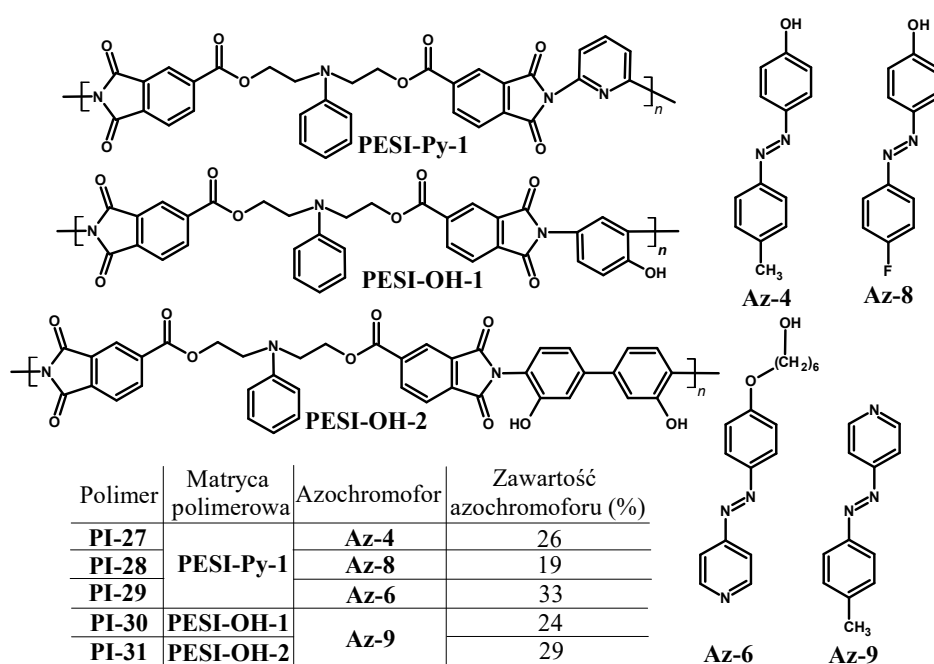
W publikacji [109] opisano układy supramolekularne (**P-23**, **P-25**, **P-26**) oraz układ typu „gość-gospodarz” (**P-24**), do których utworzenia zastosowano poliamidoimid z pierścieniem pirydyny zlokalizowanym w łańcuchu głównym (**PAI-Py-2**) lub bocznym (**PAI-Py-1**) oraz pochodne azobenzenu z grupą hydroksylową (**Az-4**) lub hydroksyalkoksyłową (**Az-7**) – rys. 18.



Rysunek 18. Budowa chemiczna matryc poliamidoimidowych (**PAI-Py-1**, **PAI-Py-2**), azochromoforów (**Az-4**, **Az-7**) oraz oznaczenia układów supramolekularnych (**P-23**, **P-25**, **P-26**) i typu „gość-gospodarz” (**P-24**) [109]

Najwyższą dwójłomność wynoszącą 0,012 otrzymano dla układów **P-23** i **P-24**, podczas gdy dla **P-25** i **P-26** odnotowano ponad dwukrotnie niższą wartość ($\lambda = 405$ nm, $I = 100$ mW/cm², $t =$ ok. 600 s). Po wyłączeniu źródła wzbudzającego nie stwierdzono wpływu wiązań wodorowych na stabilność Δn i obserwowano relaksację wynoszącą 20-25% dla **P-23** i **P-24** oraz 30-45% dla **P-25** i **P-26**.

W pracy [82] przedstawiono układy supramolekularne (**P-27** – **P-31**), do których utworzenia zastosowano matryce poliestroimidowe (**PESI-Py-1**, **PESI-OH-1** i **PESI-OH-2**) oraz azochromofory będące pochodnymi azobenzenu (**Az-4**, **Az-8**) lub azopirydyny (**Az-6**, **Az-9**) – rys. 19.



Rysunek 19. Budowa chemiczna matryc poliestroimidowych (**PESI-Py-1**, **PESI-OH-1** i **PESI-OH-2**), azochromoforów (**Az-4**, **Az-6**, **Az-8**, **Az-9**) oraz oznaczenia układów supramolekularnych (**P-27** – **P-31**) [82]

Eksperyment przeprowadzono przy użyciu wiązek wzbudzających: $\lambda_1 = 405$ lub $\lambda_2 = 445$ nm ($I = 75$ - 150 mW/cm², $t = 15$ - 20 min). Naświetlając próbki **P-27** – **P-30** światem $\lambda_1 = 405$ nm ($I = 75$ mW/cm²) generowano wyższe dwójłomności ($\Delta n = 0,003$ - $0,02$) niż dla wiązki $\lambda_2 = 445$ nm o tej samej intensywności ($\Delta n = 0,003$ - $0,012$), które rosły w szeregu **P-29** < **P-27** < **P-28** < **P-30**. Dla **P-31** zapis $\Delta n = 0,003$ stwierdzono tylko dla wiązki $\lambda_1 = 405$, przy dużym natężeniu wynoszącym 150 mW/cm². Niezależnie od długości fali wiązki wzbudzającej, mniejszy spadek wyindukowanej dwójłomności obserwowano dla układów z pochodnymi azopirydyny **P-29** – **P-31** ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 8$ - 20%)

niż azobenzenu **P-27** i **P-28** ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 25-33\%$), w czasie 1000-sekundowego monitorowania.

Podsumowując, na zapis fotoindukowanej dwójłomności oraz jej stabilność po wyłączeniu światła wpływają zarówno czynniki strukturalne tj. budowa chemiczna łańcucha głównego polimeru, azochromoforu, zawartości, lokalizacji i sposobu przyłączenia azobarwnika do łańcucha polimerowego jak i eksperymentalne tj. natężenie i długość fali wiązki wzbudzającej.

Jak wskazują dane literaturowe, wygenerowana fotoindukowana dwójłomność dla poliimidów funkcjonalizowanych mieściła się w zakresie 0,001-0,075, z relaksacją Δn po wyłączeniu źródła wzbudzającego wynoszącą 1,5-55%. Najwyższe i stabilne wartości dwójłomności indukowano dla poliamidoimidów z kowalencyjnie przyłączonymi dwoma grupami chromoforowymi w merze – jedną zlokalizowaną pomiędzy wiązaniami imidowymi, zawierającą atom fluoru i grupę nitrową, a drugą z podstawnikiem metylowym ($\Delta n = 0,075$, $\Delta n_{\text{relaks.}} = 2\%$) lub hydroksylowym ($\Delta n = 0,065$, $\Delta n_{\text{relaks.}} = 2\%$) pomiędzy grupami amidowymi. Ponadprzeciętnie wysokie ($\Delta n = 0,055-0,06$) i stabilne ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 1,5-5\%$) dwójłomności wykazywały także poliamidoimidy z dwoma ugrupowaniami azobenzenu przypadającymi na mer makrocząsteczki, zlokalizowanymi pomiędzy grupami amidowymi i imidowymi, podstawionymi atomem fluoru, wodoru, grupą hydroksylową lub metylową. Generowanie wysokich ($\Delta n = 0,049-0,052$) i stabilnych ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 2-5\%$) dwójłomności obserwowano również dla poliamidoimidów „typu-T” z pierścieniami pirydyny wbudowanymi pomiędzy grupy imidowe oraz grupami chromoforowymi pomiędzy wiązaniami amidowymi. Analizując układy typu „gość-gospodarz”, stwierdzono fotoindukowaną dwójłomność w zakresie 0,003-0,07 i stabilność po wyłączeniu źródła wzbudzającego $\Delta n_{\text{relaks.}} = 3-73\%$. Stosunkowo wysokie wartości Δn uzyskano dla układów domieszkowanych, w których matrycę polimerową stanowił poliimid funkcjonalizowany pochodnymi azokarbazolu, a rolę gospodarza pełniła azokarbazolowa diamina ($\Delta n = 0,07$, $\Delta n_{\text{relaks.}} = 3\%$) lub amina trzeciorzędowa ($\Delta n = 0,06$, $\Delta n_{\text{relaks.}} = 18\%$). Nieprzeciętnie wysoką i stabilną dwójłomność ($\Delta n = 0,047$, $\Delta n_{\text{relaks.}} = 4\%$) odnotowano dla układu typu „gość-gospodarz”, przygotowanego z matrycy poliamidoimidowej zawierającej grupę chromoforową między wiązaniami amidowymi oraz pierścieniami pirydyny pomiędzy grupami imidowymi, a także z pochodnej azobenzenu z grupami -OH i -CH₃ w pozycji *para* względem wiązania azowego. Porównując sposób przyłączenia azochromoforu do łańcucha polimerowego stwierdzono, że układy typu

„gość-gospodarz” charakteryzowały się szybszym zapisem dwójłomności i jednocześnie jej mniejszą stabilnością po wyłączeniu światła, w porównaniu z polimerami funkcjonalizowanymi. Jednak odpowiednio zaprojektowane struktury matrycy polimerowej i chromoforów umożliwiają otrzymanie układów typu „gość-gospodarz”, dla których fotoindukowana dwójłomność jest zbliżona do uzyskiwanej dla polimerów funkcjonalizowanych.

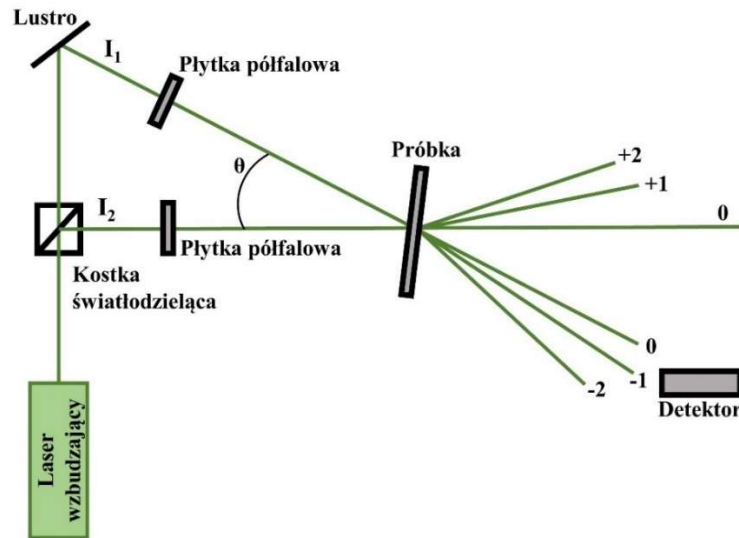
Niniejszy przegląd literatury dotyczący generowania fotoindukowanej dwójłomności w azopoliimidach wskazuje, że szeroko analizowano azopoliimidy, w których jeden z pierścieni azochromoforu stanowił integralną część łańcucha głównego oraz w mniejszym stopniu polimery funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym. Nie przeprowadzono badań zapisu dwójłomności i analizy jej stabilności po wyłączeniu światła w azopoliimidach funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym. Ponadto tylko w kilku pracach opisano indukowanie dwójłomności w układach typu „gość-gospodarz”. Nie przeprowadzono badań mających na celu określenie wpływu masy molowej matrycy polimerowej na generowanie fotoindukowanej dwójłomności. Dlatego też zasadnym jest podjęcie badań wpływu sposobu połączenia azobarwnika z łańcuchem polimerowym (azochromofor całkowicie wbudowany w łańcuch główny) oraz masy molowej matrycy polimerowej, zastosowanej do przygotowania układów typu „gość-gospodarz” na fotoindukowaną dwójłomność optyczną, co wchodzi w zakres niniejszej rozprawy doktorskiej.

3.3.2. Tworzenie siatek dyfrakcyjnych w azopoliimidach

Powstałą w azopolimerze na skutek interferencji dwóch spójnych wiązek laserowych, przestrzennie zmodulowaną strukturę nazywa się siatką dyfrakcyjną. Wśród siatek dyfrakcyjnych wyróżnia się siatki powierzchniowe (ang. *surface relief grating* - SRG) i objętościowe. Powierzchniowa siatka reliefowa powstaje w wyniku zmiany grubości warstwy polimeru, na skutek makroskopowej migracji łańcuchów polimerowych. Siatki objętościowe dzieli się na absorpcyjne (amplitudowe) i refrakcyjne (fazowe) powstałe wskutek zmiany współczynnika, odpowiednio absorpcji i załamania światła [110, 58, 111]. Wielkością charakteryzującą siatkę dyfrakcyjną jest period siatki, który określa się zależnością:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (4)$$

gdzie λ to długość fali, a θ to kąt, pod którym interferują wiązki ^[110]. Zapis siatek dyfrakcyjnych bada się metodą zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM – z ang. *degenerate two wave mixing*). Schemat układu eksperymentalnego przedstawiono na rys. 20.



Rysunek 20. Uproszczony schemat układu eksperymentalnego do zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM) ^[112]

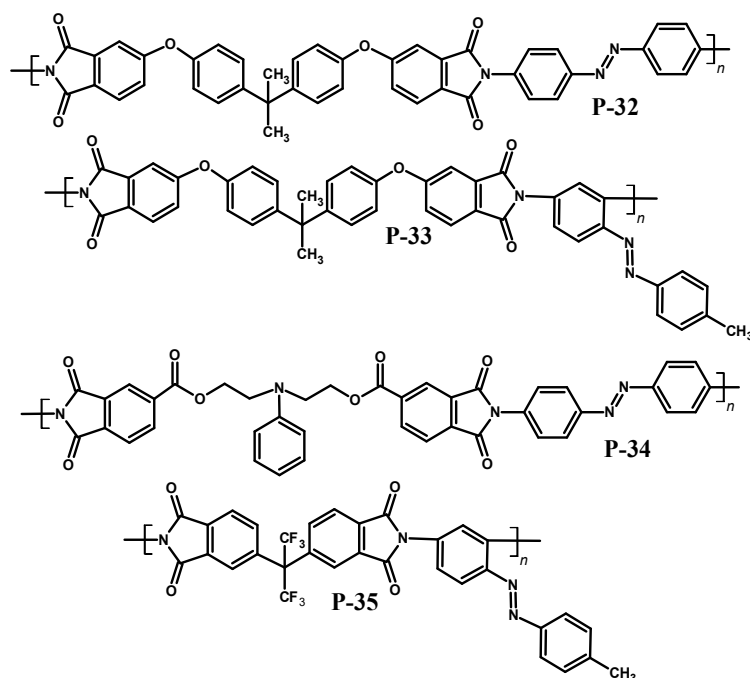
W metodzie tej światło monochromatyczne o polaryzacji liniowej, emitowane przez laser wzbudzający pada na kostkę światłodzielną i ulega podziałowi na dwie wiązki, charakteryzujące się tą samą polaryzacją i natężeniem (I_1 i I_2). Do zapisu można wykorzystać różną konfigurację polaryzacji wiązek laserowych np. *s-s*, *s-p* czy *p-p*. Światło przechodząc przez płytkę retardacyjną może zmienić polaryzację z *s* na *p* gdy zostanie zastosowana płytkę półfalowa $\lambda/2$ lub na kołową w przypadku użycia płytki ćwierćfalowej $\lambda/4$. Kąt θ pod którym następuje interferencja obu wiązek, określa period powstającego wzoru interferencyjnego (Λ). W miejscu interferencji wiązek powstaje siatka dyfrakcyjna, na której wiązki światła ulegają samodyfrakcji. Dynamikę zapisu siatek dyfrakcyjnych bada się poprzez pomiar mocy światła ugiętego w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu ^[110, 112-114]. Wydajność dyfrakcji (η) określającą dynamikę zapisu siatek dyfrakcyjnych oblicza się z następującej zależności:

$$\eta = \frac{I_l}{I_1} * 100\% \quad (5)$$

gdzie: I_i i I_l oznaczają odpowiednio natężenie wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji i moc wiązki padającej [115].

Analiza doniesień literaturowych wykonana przez Autorkę (stan na lipiec 2021) na podstawie bazy Web of Science wskazuje, że liczba prac dotyczących zapisu siatek reliefowych w azopolimerach wynosi 317. Ze względu na szeroki zbiór opracowań, poniższy przegląd literatury ograniczono do przedstawienia holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych w azopoliimidach.

Możliwość tworzenia siatek dyfrakcyjnych w poliimidach funkcjonalizowanych z grupami azobenzenu w łańcuchu głównym (**P-32**, **P-34**) – rys. 21, przedstawiono w pracy [116].



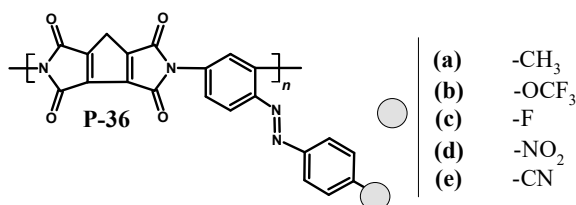
Rysunek 21. Budowa chemiczna azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**P-32**, **P-34**) i „typu T” (**P-33**, **P-35**) [116]

Dla żadnego z polimerów wydajność dyfrakcji nie osiągnęła stanu nasycenia w trakcie 60-minutowego eksperymentu (polaryzacja *p-p*, $\lambda = 514,5$ nm, $I_i = I_l = 280$ mW/cm², $\Lambda = 2,0$ μ m). Otrzymano niskie wartości η oraz Δd wynoszące odpowiednio: 0,75% i 13 nm dla **P-32** oraz 0,05% i 1 nm dla **P-34**.

Holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych szeroko analizowano w azopoliimidach „typu T”. Dla poliimidów **P-33** ($\eta = 5,03\%$, $\Delta d = 115$ nm) i **P-35** ($\eta = 2,03\%$, $\Delta d = 113$ nm), których struktury chemiczne prezentuje rys. 21 uzyskano wyższe wartości wydajności dyfrakcji i głębokości modulacji powierzchni, niż dla polimerów

funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**P-32**, **P-34**), przy zastosowaniu identycznych warunków eksperymentalnych [116].

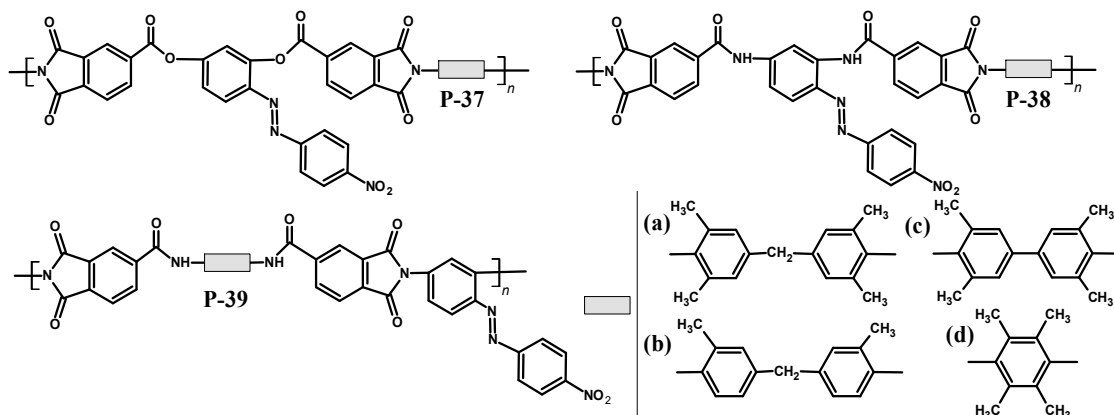
W publikacjach [117] przedstawiono wpływ rodzaju podstawnika w grupie chromoforowej na przykładzie poliimidów **P-36a** – **P-36e** – rys. 22 [117].



Rysunek 22. Budowa chemiczna azopolimidów „typu T” (**P-36a** – **P-36e**) [117]

Dla azopolimerów **P-36b** z grupą -OCF₃ i **P-36e** z podstawnikiem -CN w pozycji *para* względem wiązania -N=N-, nie osiągnięto stanu nasycenia krzywych zapisu siatek dyfrakcyjnych w czasie naświetlenia dla polaryzacji wiązek typu *s-s* ($\lambda = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 560$ mW/cm², $\Lambda = 5,7$ μ m). Najszybszy zapis siatki polaryzacyjnej odnotowano dla **P-36b**, natomiast najwolniejszy dla **P-36d**. Dla konfiguracji *s-p* najwyższą wydajność dyfrakcji stwierdzono dla **P-36d** ($\eta = 0,35\%$) z grupą -NO₂, natomiast dla polaryzacji typu *s-s* dla **P-36e** ($\eta = 0,1\%$) z grupą cyjanową w pozycji *para* względem wiązania azowego.

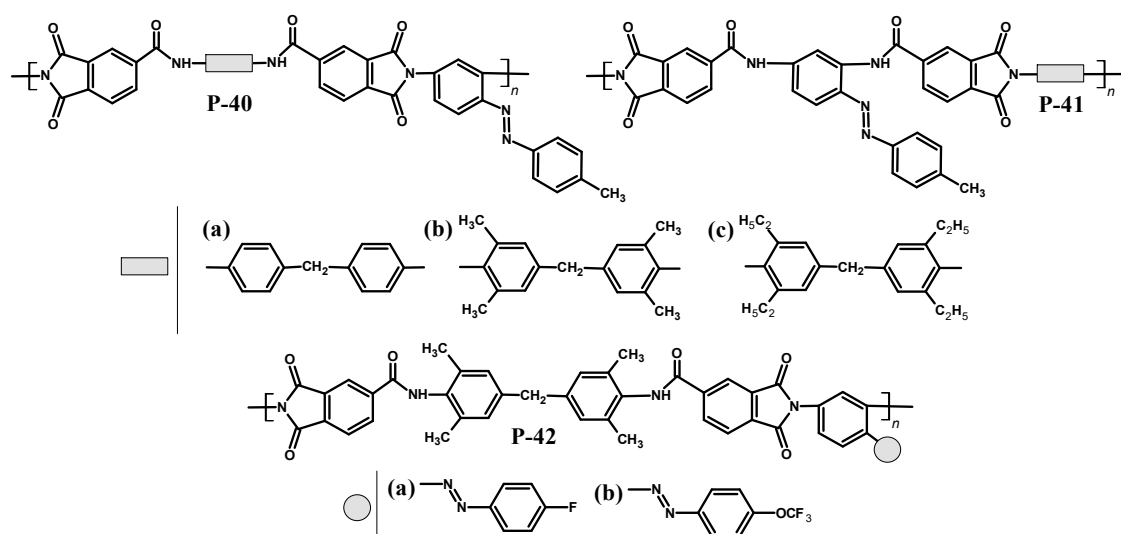
Dla azopoliestroimidów (**P-37a** – **P-37d**) oraz azopoliamidoimidów (**P-1b**, **P-1c**, **P-38b**, **P-38c**, **P-39a**, **P-39b**) różniących się fragmentem łańcucha zlokalizowanego pomiędzy grupami imidowymi lub amidowymi, zapis siatek dyfrakcyjnych był szybszy dla polaryzacji typu *s-s* niż *s-p* ($\lambda = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 790$ mW/cm², $\Lambda = 5,9$ μ m, $t = 100$ min dla *s-s* i 120 min dla *s-p*) [118] – rys. 8 i 23.



Rysunek 23. Budowa chemiczna azopoliestroimidów **P-37a** – **P-37d** oraz azopoliamidoimidów **P-38b**, **P-38c**, **P-39a** i **P-39b** „typu T” [118]

Wprowadzenie ugrupowania azobenzenowego pomiędzy wiązania amidowe (**P-1b** i **P-38b**), powodowało szybsze tworzenie się siatek w stosunku do polimerów z azochromoforami znajdującymi się między pierścieniami imidowymi (**P-39a** i **P-39b**). Szybkość tworzenia się siatek dyfrakcyjnych była większa dla serii polamidoimidów **P-1b**, **P-1c**, **P-38b** i **P-38c** niż poliestroimidów **P-37a** – **P-37d**.

Siatki dyfrakcyjne dla azopoliamidoimidów **P-40a** – **P-40c**, **P-41a** i **P-2b** zapisano stosując konfigurację polaryzacji wiązek typu *s-s* ($\lambda = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 570$ mW/cm², $\Lambda = 1,5$ μ m, $t = 60$ min) – rys. 9 i 24 [19].



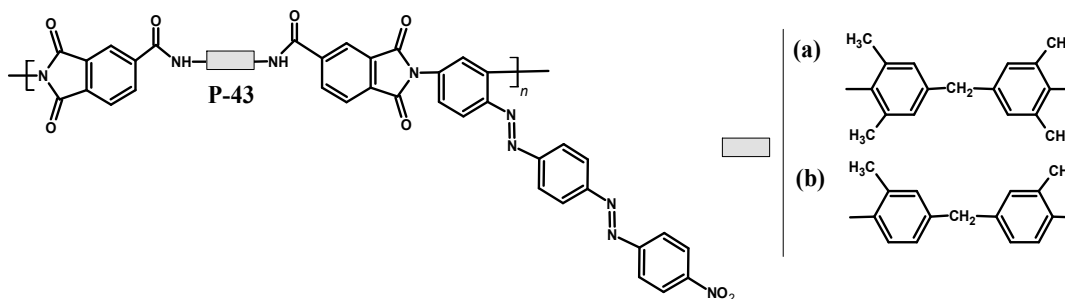
Rysunek 24. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-40a** - **P-40c**, **P-41a**, **P-42a**, **P-42b**) [19, 120]

Wydajności dyfrakcji zawierały się w zakresie 0,06-1,97% i były niższe dla polimerów z ugrupowaniami azobenzenu przyłączonymi pomiędzy grupami imidowymi (**P-40a** – **P-14c**) niż amidowymi (**P-41a**, **P-2b**) oraz dla wzrastającej zawartości grup alifatycznych obecnych w łańcuchu polimeru (**P-41a** > **P-40a** > **P-40b** > **P-2b** > **P-40c**). Nie stwierdzono wpływu lokalizacji grupy chromoforowej na dynamikę tworzenia siatek dyfrakcyjnych. Najszybszy zapis obserwowano w polimerach z czterema grupami metylowymi (**P-40b**, **P-2b**), a najwolniejszy w **P-40a** i **P-41a** bez podstawników -CH₃. Zapisane siatki reliefowe były głębsze dla poliamidoimidów z grupą chromoforową zlokalizowaną pomiędzy pierścieniami amidowymi **P-41a**, **P-2b** ($\Delta d = 20-25$ nm) niż imidowymi **P-40a** – **P-40c** ($\Delta d = 25-50$ nm). Zapisane siatki reliefowe były stabilne przez 60 min po wygrzewaniu w temperaturze 200 °C, z wyjątkiem **P-40c**, dla którego odnotowano obniżenie głębokości reliefu z 50 do 20 nm w czasie 15 minut. W publikacji

[120] przedstawiono poliamidoimidy, które w grupach azochromoforowych w pozycji *para* względem wiązania azowego zawierały: podstawnik -CH₃ **P-40b**, atom fluoru **P-42a**, grupę -OCF₃ **P-42b** lub -NO₂ **P-39a** (rys. 23 i 24). Wydajność dyfrakcji oraz zapis SRG analizowano wiązką $\lambda = 514,5$ nm o polaryzacji typu *s-s*, *s-p* lub *p-p* ($I_1 = I_2 = 570$ mW/cm², $\Lambda = 3$ μ m, $t = 60$ min). Niezależnie od podstawnika w grupie azobenzenowej najgłębsze modulacje powierzchni warstw polimerów $\Delta d = 62-85$ nm oraz wydajności dyfrakcji $\eta = 0,93-1,66\%$ uzyskano dla konfiguracji *p-p*. Dla polaryzacji typu *s-s* amplitudy zawierały się w zakresie 30-48 nm ($\eta = 0,46-0,99\%$), natomiast dla geometrii polaryzacji *s-p* wynosiły 12-33 nm ($\eta = 0,23-1,30\%$).

Oprócz poliimidów zawierających jeden azobarwnik w merze, analizowano również azopoliimidy „typu T” z dwoma grupami chromoforowymi przypadającymi na mer makrocząsteczki. Zaprezentowano tworzenie siatek dyfrakcyjnych w poliestroimidach (**P-6a – P-6c**), opisanych w rozdziale 3.3.1. (rys. 11) [101]. Wydajność dyfrakcji dla **P-6a** z azobarwnikiem pomiędzy grupami imidowymi wynosiła 1% i była dwukrotnie wyższa niż dla **P-6c** zawierającego dwie grupy azobenzenowe w merze (polaryzacja *s-p*, $\lambda = 442$ nm, $I_1 = I_2 = 35$ mW/cm², $\Lambda = 0,85$ μ m, $t = 80$ min). Dla polimeru **P-6b** z azozwiązkiem pomiędzy wiązaniami estrowymi odnotowano 0,05%. Sinusoidalne pofałdowanie powierzchni polimeru o $\Delta d = 25$ nm uzyskano dla **P-6a**, podczas gdy modulacja powierzchni warstwy dla **P-6c** ($\Delta d = 4$ nm) nie była tak regularna. Siatki reliefowych nie udało się uzyskać w azopoliimidzie **P-6b**.

W pracy [121] dla polimerów z jednym (**P-39a**, **P-39b**) lub dwoma (**P-43a**, **P-43b**) wiązaniami azowymi w merze (rys. 23, 25) analizowano wpływ struktury chemicznej na kinetykę zapisu siatek dyfrakcyjnych oraz wartość η .

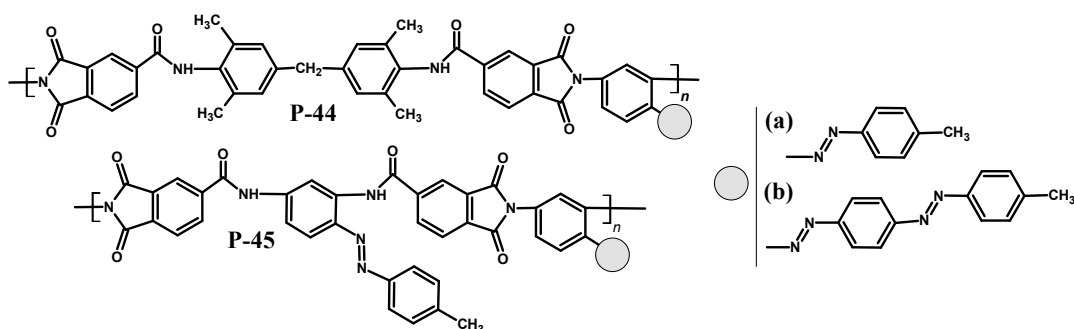


Rysunek 25. Budowa chemiczna azopoliimidów „typu T” (**P-43a**, **P-43b**) [121]

Wydajności dyfrakcji były wyższe dla **P-39a** i **P-39b** ($\eta = 0,50-0,69\%$) z jednym niż z dwoma **P-43a** i **P-43b** ($\eta = 0,11-0,33\%$) wiązaniami azowymi w grupie azobenzenowej

(polaryzacja *s-s* lub *s-p*, $\lambda = 514,5$ nm, $P_1 = P_2 = 12,5$ mW, $\Lambda = 5,9$ μm , $t = 120$ min). Siatki dyfrakcyjne wolniej tworzyły się w **P-43a** i **P-43b** niż **P-39a** i **P-39b**. Dla **P-43a** odnotowano tworzenie się siatek reliefowych o głębokości modulacji ok. 100 nm, które były stabilne przez co najmniej pół roku.

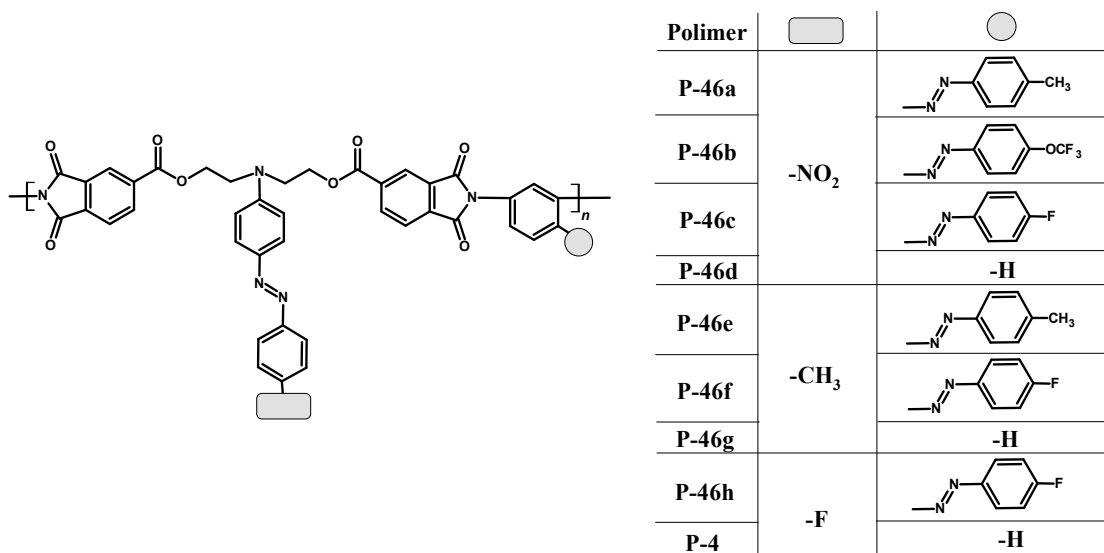
W pracy ^[122] opisano wpływ zawartości grup azobenzenowych (jedna - **P-44a** i **P-44b** lub dwie **P-45a** i **P-45b** - w merze) oraz konfiguracji polaryzacji wiązek laserowych na holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych. – rys. 26.



Rysunek 26. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-44a**, **P-44b**, **P-45a**, **P-45b**) ^[122]

W eksperymencie wykorzystano konfiguracje polaryzacji wiązek typu *s-s*, *s-p*, *p-p* i *RCP-LCP* ($\lambda = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 570$ mW/cm², $\Lambda = 1,2$ μm , $t = 50$ min). Siatki dyfrakcyjne szybciej zapisywały się w polimerach z jednym (**P-44a**, **P-44b**) niż z dwoma (**P-45a**, **P-45b**) ugrupowaniami azobenzenu w merze makrocząsteczki (konfiguracja *p-p*). Wydajność dyfrakcji mieściła się w zakresie 0,1-40% i była najwyższa dla **P-45b**, dla którego uzyskano najgłębszą modulację powierzchni warstwy wynoszącą 260 nm. Sinusoidalne pofałdowanie powierzchni uzyskano również dla pozostałych polimerów: $\Delta d = 30$ nm dla **P-44a**, $\Delta d = 6$ nm dla **P-44b** oraz $\Delta d = 165$ nm dla **P-45a**. Dla **P-45b** indukowano siatki reliefowe przy zastosowaniu innych geometrii polaryzacji otrzymując głębokości modulacji powierzchni wynoszące: 28 nm dla konfiguracji *s-s* ($\eta = 0,92\%$), 18 nm dla *s-p* ($\eta = 1,30\%$) i 87 nm dla polaryzacji kołowej ($\eta = 17,5\%$).

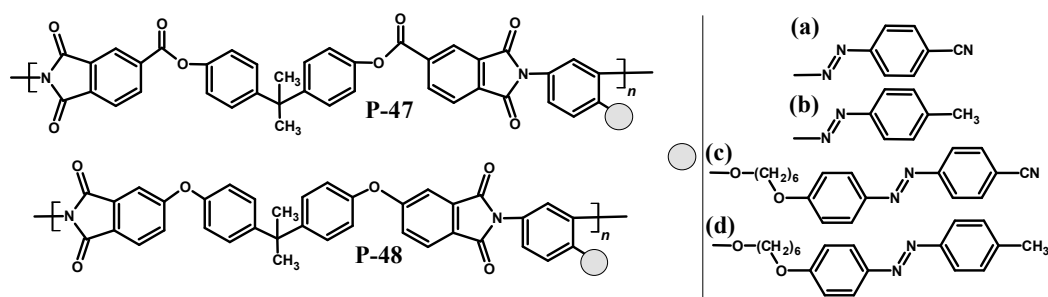
W pracach ^[71, 51, 123] dla poliestroimidów zawierających jedną (**P-4**, **P-46d**, **P-46g**) lub dwie (**P-46a** – **P-46c**, **P-46e**, **P-46f**, **P-46h**) pochodne azobenzenu w merze (rys. 10 i 27), analizowano wpływ zawartości azochromoforów w merze na powstawanie siatek dyfrakcyjnych. Szybszy zapis obserwowano w polimerach z dwoma (polaryzacja *s-s* lub *s-p*, $\lambda = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 560$ mW/cm², $\Lambda = 5,5$ μm) niż z jedną grupą chromoforową w merze.



Rysunek 27. Budowa chemiczna azopoliestroimidów „typu T” (P-4, P-46a - P-46h) [71, 51, 123]

Dla poliimidów z grupą chromoforową zawierającą podstawnik -NO₂ w pozycji *para* względem wiązania azowego, zlokalizowaną pomiędzy wiązaniami estrowymi (P-46a – P-46d) obserwowano wzrost wydajności dyfrakcji wraz ze wzrostem zawartości pochodnych azobenzenu. Najwyższą wartość $\eta = 0,24\%$ (*s-p*) odnotowano dla P-46b z podstawnikiem -OCF₃ w pozycji *para* względem wiązania -N=N-. Dla pozostałych azopolimerów (P-4, P-46e – P-46h) stwierdzono odwrotną zależność. Wprowadzenie dodatkowej grupy chromoforu pomiędzy wiązania imidowe wpływało na obniżenie wydajności dyfrakcji ($\eta = 0,22\%$ dla P-46g, $\eta = 0,16\%$ dla P-46f).

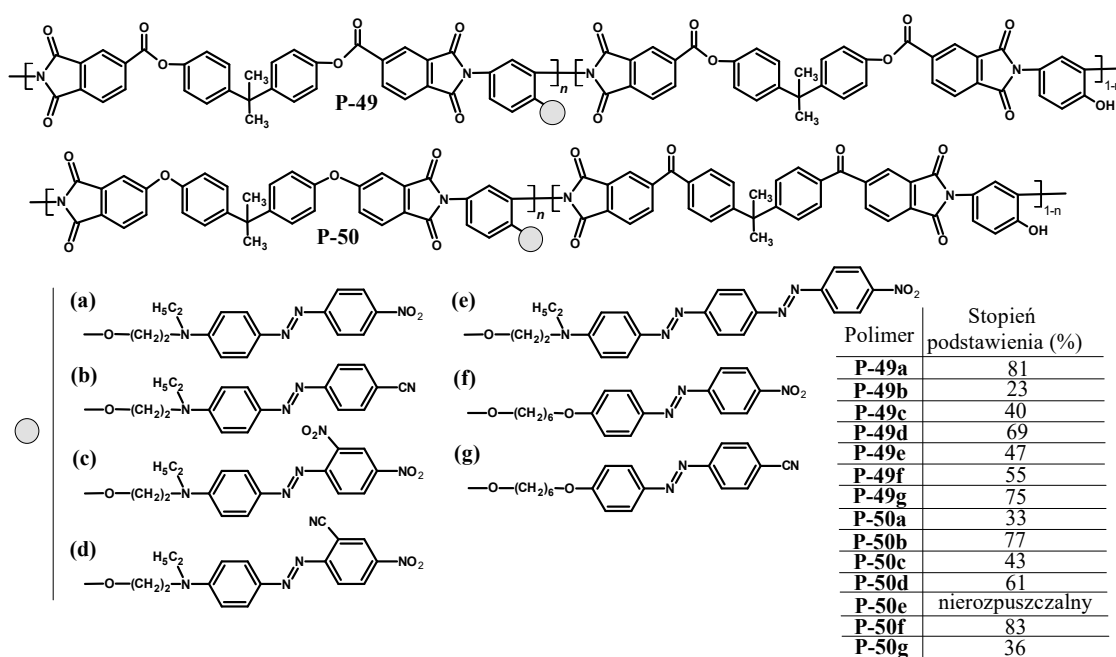
W publikacji [124] przedstawiono poliestroimidy i polieteroimidy „typu T” (P-47a, P-47b, P-48a, P-33) lub z azochromoforami przyłączonymi za pomocą łańcucha alkoksylowego (P-47c, P-47d, P-48c, P-48d) – rys. 21 i 28.



Rysunek 28. Budowa chemiczna azopoliestroimidów (P-47a – P-47d) i azopolyeteroimidów (P-33, P-48a, P-48c, P-48d) „typu T” i funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym [124]

Wydajności dyfrakcji mieściły się w zakresie 0,01-1,60% i były wyższe dla azopoliestroimidów niż azopolieteroimidów, niezależnie od długości fali wiązki wzbudzającej (polaryzacja *s-s*, $\lambda_1 = 476$ nm, $\lambda_2 = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 50$ mW/cm², $\Lambda = 4,4$ μ m dla λ_1 , $\Lambda = 4,7$ μ m dla λ_2 , $t = 30$ min). Otrzymano siatki reliefowe o regularnym sinusoidalnym kształcie i amplitudzie 5-68 nm dla $\lambda_1 = 476$ nm i 5-43 nm dla $\lambda_2 = 514,5$ nm. Poliestroimidy wykazywały głębsze modulacje powierzchni w porównaniu z analogami z wiązaniem eterowym w łańcuchu głównym. Wpływ długości fali światła na głębokość reliefu odnotowano tylko dla poliestroimidów, dla których otrzymano niższe Δd przy $\lambda_2 = 514,5$ nm. Głębsze modulacje powierzchni warstwy uzyskano dla polimerów zawierających azochromofory połączone grupami alkoksyłowymi z łańcuchem głównym.

W publikacji [125] przedstawiono azopoliestroimidy (**P-49a – P-49g**) i azopolieteroimidy (**P-50a – P-50g**) różniące się przyłączonymi w łańcuchu bocznym grupami azochromoforowymi (rys. 29).

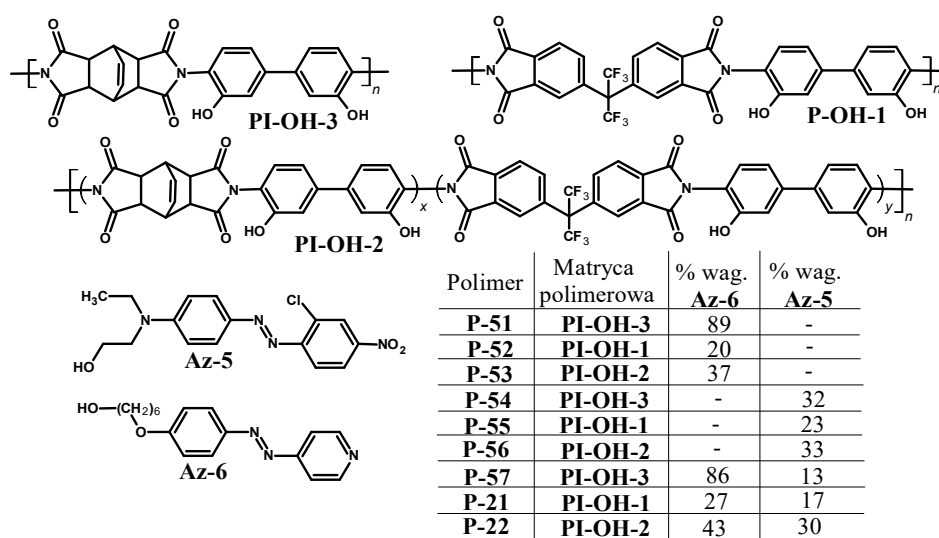


Rysunek 29. Budowa chemiczna azopoliestroimidów (**P-49a – P-49g**) i azopolieteroimidów (**P-50a – P-50g**) funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym [125]

Nie stwierdzono wpływu konfiguracji polaryzacji wiązek laserowych (polaryzacja *s-s* lub *p-p*, $\lambda = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 560$ mW/cm², $\Lambda = 4,0$ μ m, $t = 30$ min) na wydajność dyfrakcji. Powierzchniowe siatki reliefowe zapisano dla większości polimerów z wyjątkiem **P-49c – P-49e**, **P-50d**, **P-50e**. Wyższe wartości wydajności dyfrakcji oraz pofałdowania

powierzchni warstwy uzyskano dla polieteroimidów ($\eta = 0,1-6,5\%$, $\Delta d = 11-58$ nm) niż poliestroimidów ($\eta = 0,3-4,0\%$, $\Delta d = 8-44$ nm). Wprowadzenie jako podstawników dwóch grup nitrowych (**P-49c**, **P-50c**) wpływało na zwiększenie η i Δd w porównaniu z pozostałymi polimerami. Wyższe wydajności dyfrakcji uzyskano dla poliimidów, w których grupy azobenzenowe przyłączono do łańcucha polimerowego łącznikiem alkoksylovym (**P-49f**, **P-49g**, **P-50f**, **P-50g**) niż przez trzeciorzędową grupę aminową (**P-49a**, **P-49b**, **P-49e**, **P-50a – P-50d**).

W pracy ^[108] analizowano poliimidy z jedną (**P-51 – P-56**) lub dwoma (**P-21**, **P-22**, **P-57**) grupami azochromoforowymi przyłączonymi w łańcuchu bocznym – rys. 30.



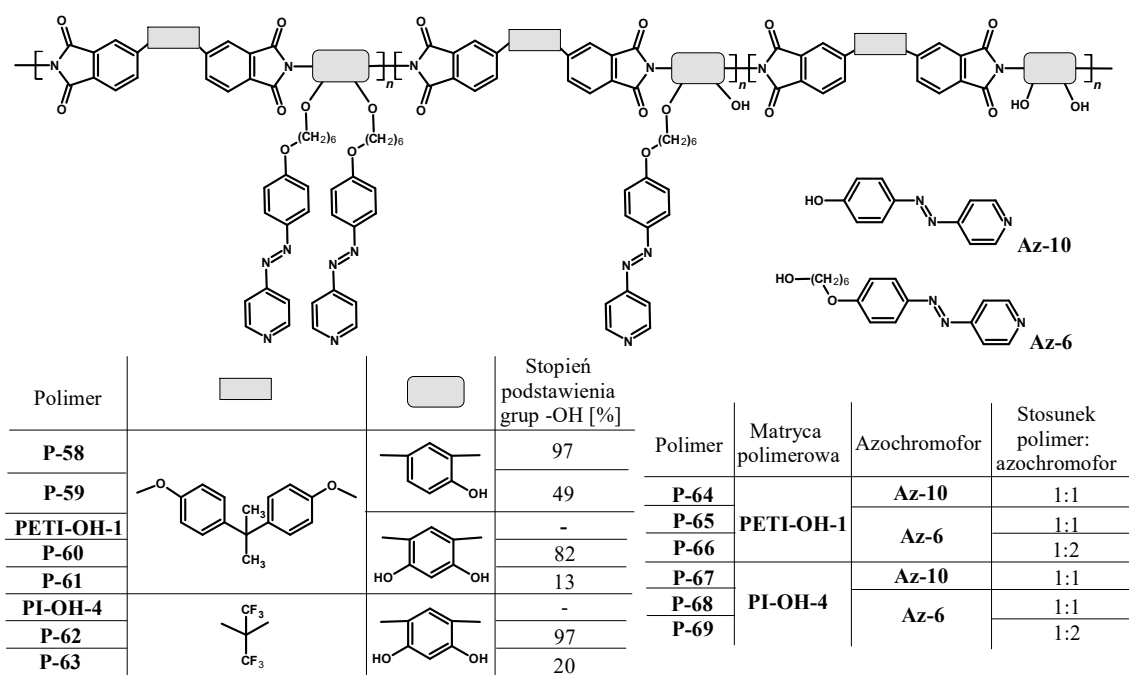
Rysunek 30. Budowa chemiczna azopolyimidów i azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**P-21**, **P-22**, **P-51 – P-57**) ^[108]

Azopolimery charakteryzowały się niskimi wydajnościami dyfrakcji w zakresie 0,006-0,05% (polaryzacja *p-p*, $\lambda = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 140$ mW/cm², $\Lambda = 3,6$ μ m, $t = 60$ min). Indukowanie siatek reliefowych obserwowano tylko dla polimerów **P-21**, **P-22** i **P-57**, zawierających dwa rodzaje azobarwników (**Az-5** i **Az-6**). Pomimo najniższej odnotowanej wartości $\eta = 0,006\%$, najgłębszą modulację powierzchni warstwy wynoszącą 28 nm stwierdzono dla **P-57**.

Badania holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych realizowano również w azopolimerach typu „gość-gospodarz”. W pracy ^[106] analizowano azopolyimid „typu T” (**P-15**) oraz układy domieszkowane (**P-15a** i **P-15b**), których struktury chemiczne przedstawiono w rozdziale 3.3.1. na rys. 15. Wydajność dyfrakcji wynoszącą około 0,1% odnotowano dla **P-15a** i **P-15b**, podczas gdy **P-15** wykazywał wartość 0,03%

(polaryzacja *RCP-LCP*, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $I_1 = I_2 = 200 \text{ mW/cm}^2$, $t = \text{ok. } 3 \text{ min}$). Dla **P-15** i **P-15a** indukowano siatki reliefowe o regularnym sinusoidalnym kształcie ($\Delta d = 20 \text{ nm}$ dla **P-15** i $\Delta d = 35 \text{ nm}$ dla **P-15a**), które były stabilne po godzinnym wygrzewaniu w temperaturze $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

W pracy [72] porównano holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych w polimerach funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**P-58** – **P-63**) i ich supramolekularnych odpowiednikach (**P-64** – **P-69**) – rys. 31.

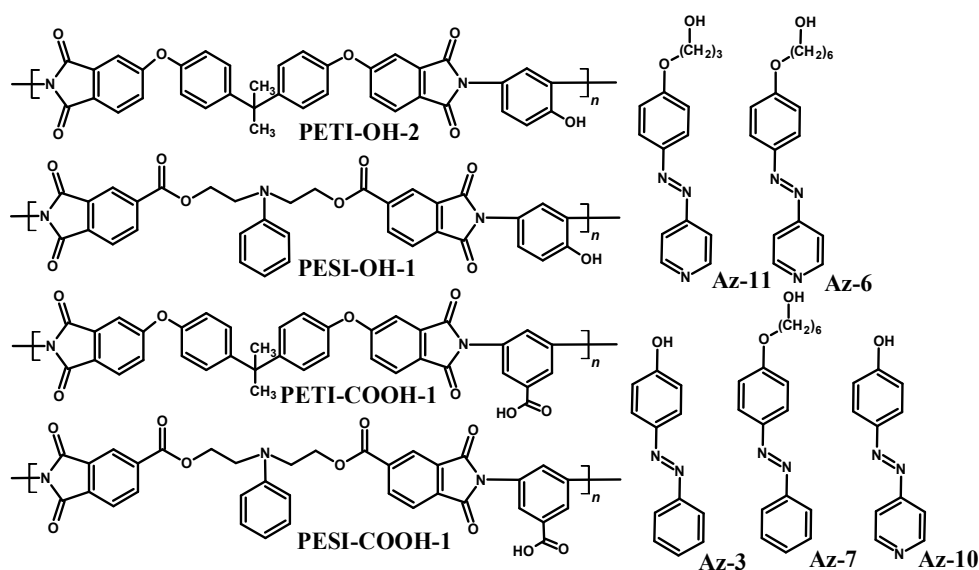


Rysunek 31. Budowa chemiczna azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**P-58** – **P-63**), matryc polimerowych (**PETI-OH-1**, **PI-OH-4**), azochromoforów (**Az-6**, **Az-10**) oraz oznaczenia układów supramolekularnych (**P-64** – **P-69**) [72]

Niezależnie od zawartości azochromoforu polieteroimidy **P-58** – **P-61** charakteryzowały się zbliżonymi wydajnościami dyfrakcji, zawierającymi się w zakresie 0,16-0,23% (polaryzacja *p-p*, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $I_1 = I_2 = 280 \text{ mW/cm}^2$, $\Lambda = 2,0 \text{ }\mu\text{m}$, $t = 60 \text{ min}$). Głębszą modulację powierzchni warstwy uzyskano dla polieteroimidów **P-60** i **P-61** z dwoma grupami -OH przyłączonymi w łańcuchu bocznym ($\Delta d = 26 \text{ nm}$, $\eta = 0,16\%$ dla **P-60** i $\Delta d = 15 \text{ nm}$, $\eta = 0,18\%$ dla **P-61**), niż z jedną grupą hydroksylową **P-58** i **P-59** (Δd odpowiednio 8 i 1 nm). Dla azopolimidów **P-62** i **P-63** powstanie siatek reliefowych obserwowano tylko dla polimeru **P-62** o większej zawartości azozwiązku ($\Delta d = 20 \text{ nm}$, $\eta = 0,19\%$). Większą głębokość reliefu odnotowano dla azopolimerów funkcjonalizowanych o wyższej zawartości azochromoforu (**P-58**, **P-60**) w porównaniu

z analogami zawierającymi mniej azobarwnika (**P-59**, **P-61**). W przypadku układów supramolekularnych wydajność dyfrakcji oraz głębokość modulacji powierzchni ($\Delta d = 1,5-16$ nm) była niższa w porównaniu z funkcjonalizowanymi analogami. Wyższą wydajność dyfrakcji odnotowano dla azopolimerów z azobarwnikiem **Az-6** ($\eta = 0,06-0,15\%$) niż z **Az-10** ($\eta = 0,01-0,02\%$), niezależnie od struktury matrycy polimerowej. Nie obserwowano wpływu stosunku polimer:chromofor (1:1 lub 1:2) na głębokość modulacji powierzchni warstwy polimeru. Największą wartość Δd uzyskano dla układu supramolekularnego **P-64**.

Siatki reliefowe zapisano w układach supramolekularnych (**P-70a**, **P-70b**, **P-71a**, **P-71b**, **P-72a**, **P-72b**, **P-73a** i **P-73b**) powstałych poprzez zmieszanie azochromoforu (**Az-11** lub **Az-6**) z matrycą polieteroimidową (**PETI-OH-2**, **PETI-COOH-1**) lub poliestroimidową (**PESI-OH-1**, **PESI-COOH-1**) w stosunku molowym 1:1 – rys. 32 [126].



Polimer	Matryca polimerowa	Azochromofor	Polimer	Matryca polimerowa	Azochromofor
P-70a	PETI-OH-2	Az-11	P-72a	PESI-OH-1	Az-11
P-70b		Az-6	P-72b		Az-6
P-70c		Az-3	P-72c		Az-3
P-70d		Az-7	P-72d		Az-7
P-70e		Az-10	P-72e		Az-10
P-71a	PETI-COOH-1	Az-11	P-73a	PESI-COOH-1	Az-11
P-71b		Az-6	P-73b		Az-6
P-71c		Az-3	P-73c		Az-3
P-71d		Az-7	P-73d		Az-7
P-71e		Az-10	P-73e		Az-10

Rysunek 32. Budowa chemiczna matryc polimerowych (**PETI-OH-2**, **PETI-COOH-1**, **PESI-OH-1**, **PESI-COOH-1**), azochromoforów (**Az-3**, **Az-6**, **Az-7**, **Az-10**, **Az-11**) i oznaczenia układów supramolekularnych (**P-70a** – **P-73e**) [126, 127]

Polimery z grupą karboksylową zlokalizowaną w łańcuchu bocznym (**PETI-COOH-1**, **PESI-COOH-1**) tworzyły dwa rodzaje wiązań wodorowych – jedno z grupą -OH azochromoforu i drugie z pierścieniem pirydyny, podczas gdy wolna para elektronów na atomie azotu azobarwnika nie brała udziału w tworzeniu wiązań wodorowych z polimerami z grupą hydroksylową (**PETI-OH-2**, **PESI-OH-1**). Powierzchniowe siatki reliefowe zapisano (polaryzacja *s-p*, $\lambda = 488$ nm, $I_1 = I_2 = 250$ mW/cm², $\Lambda = 2,7$ μ m, $t = 3$ h) dla wszystkich azopolimoidów z wyjątkiem **P-73b**. Głębokość modulacji powierzchni warstwy była większa dla polimerów **P-70a**, **P-70b**, **P-72a**, **P-72b** z grupą hydroksylową ($\Delta d = 12-95$ nm, $\eta = 1,15-2,59\%$) niż karboksylową **P-71a**, **P-71b**, **P-73a** ($\Delta d \leq 5$ nm, $\eta = 0,47-1,44\%$) zlokalizowaną w łańcuchu bocznym. Głębsze siatki reliefowe indukowano dla poliestroimidów ($\Delta d = 5-95$ nm, $\eta = 0,47-2,50\%$) niż polieteroimidów ($\Delta d = 2-17$ nm, $\eta = 0,70-1,44\%$). Układy supramolekularne (**P-70b**, **P-72b**) z azochromoforami o dłuższym łańcuchu hydroksyalkoksylowym (**Az-6**) wykazywały wyższe wartości Δd oraz zbliżone η , w porównaniu z krótkołańcuchowymi analogami (**P-70a**, **P-72a**). Wyrzwanie układów supramolekularnych w temperaturze 100 °C przez 1,5 godz. powodowało około 30% spadek głębokości modulacji, w przypadku poliimidów o najwyższym indukowanym SRG (**P-72a**, **P-72b**) oraz ponad 50% dla pozostałych azopolimerów. W pracy ^[127] poszerzono badania nad układami supramolekularnymi o kolejne trzy azobarwniki (**Az-3**, **Az-7**, **Az-10**) – rys. 32. Badane azopolimery (**P-70c** – **P-70e**, **P-71c** – **P-71e**, **P-72c** – **P-72e**, **P-73c** – **P-73e**) charakteryzowały się niskimi wydajnościami dyfrakcji w zakresie 0,17-0,63% (polaryzacja *s-p*, $\lambda = 488$ nm, $I_1 = I_2 = 230$ mW/cm², $\Lambda = 2,7$ μ m, $t = 60$ min). Siatki reliefowe zapisano tylko dla **P-70c**, **P-70d**, **P-71c**, **P-71d** i **P-72d**. Najgłębszą modulację powierzchni wynoszącą 29 nm przy $\eta = 0,63\%$ uzyskano dla układu **P-72d**, przygotowanego z poliestroimidu z grupami hydroksylowymi w łańcuchu bocznym (**PESI-OH-1**) oraz pochodnej azobenzenu z łańcuchem hydroksyalkoksylowym (**Az-7**). Stwierdzono, że azopolimery zawierające azochromofory z grupą hydroksyalkoksylową (**Az-6**, **Az-7**) wykazywały wyższe wydajności dyfrakcji (0,13-2,59%) oraz głębsze modulacje powierzchni warstwy polimeru (2-95 nm) niż ich analogi (**Az-10**, **Az-3**) z grupą hydroksylową ($\eta = 0,17-0,29\%$, $\Delta d = 1$ nm).

Podsumowując, literatura przedmiotu jednoznacznie wskazuje na zależność holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych od czynników strukturalnych azopolimoidów w tym od budowy chemicznej łańcucha głównego polimeru, struktury,

zawartości, sposobu przyłączenia i lokalizacji grup azochromoforowych, ale również od warunków eksperymentalnych tj. natężenia długości fali i polaryzacji wiązki światła wzbudzającego.

Porównując sposób przyłączenia grupy azochromoforowej do łańcucha polimerowego stwierdzono, że głębsze siatki reliefowe i wyższe wydajności dyfrakcji wykazywały polimery funkcjonalizowane niż układy typu „gość-gospodarz”. Jak wskazują dane literaturowe dla poliimidów z kowalencyjnie przyłączonymi azobarwnikami zapisano siatki reliefowe o głębokości 1-260 nm, natomiast wydajność dyfrakcji wynosiła 0,05-40%. Najgłębszą modulacją powierzchni warstwy charakteryzował się poliamidoimid „typu-T” z dwoma grupami chromoforowymi w merze, zawierającymi podstawnik $-CH_3$ w pozycji *para* względem wiązania azowego, z czego jedna grupa azobenzenu zlokalizowana pomiędzy wiązaniami imidowymi posiadała podwójne wiązanie azowe. Również dla tego polimeru odnotowano najwyższą wydajność dyfrakcji. Ponadprzeciętnie głębokie siatki reliefowe ($\Delta d = 165$ nm, $\eta = 19\%$) tworzyły się w zbliżonym strukturalnie do opisanego wyżej azopoliamidoimidu, który pomiędzy wiązaniami amidowymi i imidowymi posiadał tę samą pochodną azobenzenu z grupą metylową w pozycji *para* względem wiązania $-N=N-$. Dla układów typu „gość-gospodarz” obserwowano powstanie siatek reliefowych o głębokości reliefu 1-95 nm, natomiast wydajność dyfrakcji mieściła się w zakresie 0,01-2,59%. Najgłębszą modulację powierzchni warstwy oraz najwyższą wartość η stwierdzono dla układu supramolekularnego utworzonego z poliestroimidu, zawierającego w łańcuchu głównym trzeciorzędową aminę oraz pochodnej azopirydyny z grupą 6-hydroksyheksylową.

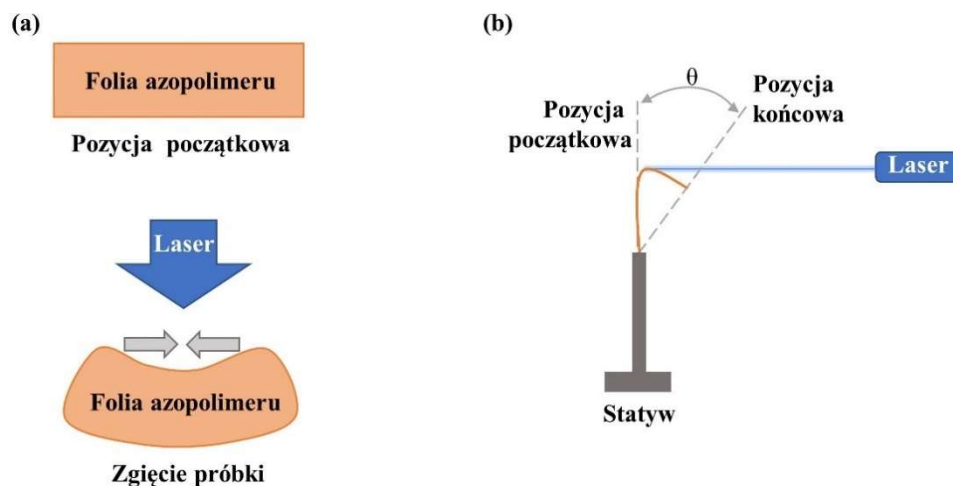
Powyższy przegląd literatury dotyczący holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych w azopoliimidach wskazuje, że szeroko opisano poliimidy „typu T”, zawierające pochodne azobenzenu. Tylko w jednej pracy analizowano stabilność modulacji powierzchni polimerów w czasie. Ponadto tylko w jednej publikacji opisano azopolimery, w których azochromofor rozproszono molekularnie w matrycy polimerowej. Nie przeprowadzono badań określających wpływ zawartości wagowej azochromoforu w układzie typu „gość-gospodarz” na tworzenie siatek dyfrakcyjnych. Dlatego też zasadnym jest podjęcie w niniejszej pracy doktorskiej badań stabilności struktur fotonicznych w polimerach „typu T” oraz wpływu zawartości procentowej azochromoforu w układzie typu „gość-gospodarz” na holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych.

3.4. Efekt fotomechaniczny

Efekt fotomechaniczny jest przekształceniem energii fotonu w energię mechaniczną próbki. Procesowi temu mogą ulegać materiały zawierające reagujące na światło ugrupowania azobenzenu. Efekt fotomechaniczny jest obserwowany jako zgięcie cienkiej folii polimerowej ($\sim 10\text{-}30\ \mu\text{m}$) pod wpływem światła lasera.

Badania nad efektem fotomechanicznym trwają od kilkudziesięciu lat i dotyczą w szczególności elastomerów i polimerów ciekłokrystalicznych [128]. W ostatnich 10 latach analizuje się reakcję na działanie światła w amorficznych azopoliimidach [129-131]. Efekt fotomechaniczny tych materiałów jest korzystny z punktu widzenia ich wyjątkowych właściwości, w szczególności ze względu na wysoką stabilność termiczną umożliwiającą integrację w urządzeniach narażonych na działanie wysokich temperatur.

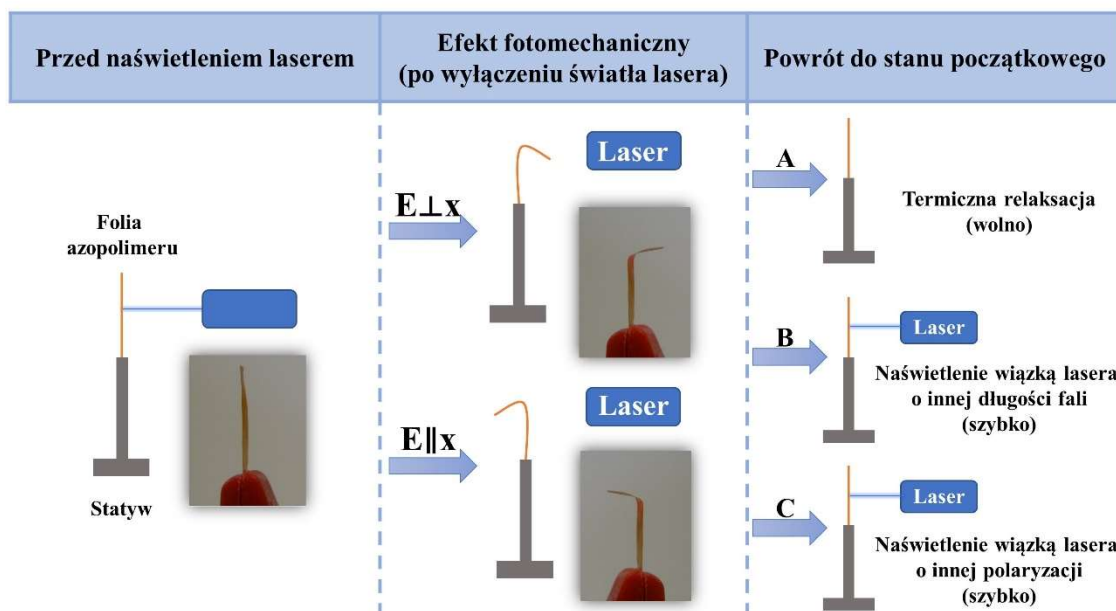
Ruchy folii polimerowych wynikają z optycznych i geometrycznych zmian w strukturze azobenzenu pod wpływem działania światła. Ważną rolę w fotoodkształceniu próbki odgrywa gradient współczynnika absorpcji. Dwie strony folii polimerowej w różnym stopniu pochłaniają padające światło. Część próbki znajdująca się bliżej źródła wzbudzenia absorbuje znacznie więcej promieniowania niż strona przeciwna – rys. 33.



Rysunek 33. (a) Zginanie foli azopolimeru [132], (b) wyznaczanie kąta zgięcia próbki [133]

W związku z tym skurcz próbki jest generowany na powierzchni silnie naświetlonego obszaru - rys. 33a. Z tego względu, kąt zgięcia próbki (określany jako kąt pomiędzy linią przechodzącą przez pozycję początkową mocowania próbki, a pozycję końcową – rys. 33b) jest silnie zależny od wymiarów próbki – jej szerokości i grubości [87, 129, 134].

Folia polimerowa może powrócić do stanu przed naświetleniem na trzy sposoby: (i) na drodze termicznej relaksacji (rys. 34A), która w zależności od materiału może trwać kilka minut lub nawet kilka lat, (ii) pod wpływem naświetlenia wiązką światła o innej długości fali (rys. 34B) (iii) lub innej polaryzacji (rys. 34C) [2, 87, 135].



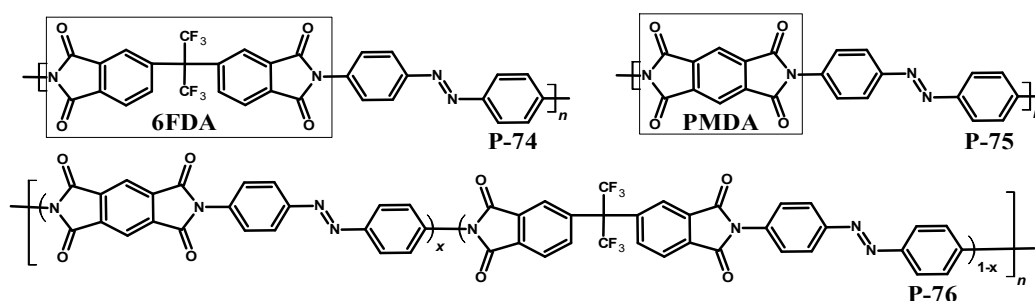
Rysunek 34. Etapy efektu fotomechanicznego [136]

Powrót do pozycji początkowej pod wpływem działania wiązki lasera następuje szybciej niż w przypadku relaksacji termicznej i zajmuje od kilku sekund do kilku minut [135, 137, 138]. Oprócz wymiarów próbki, kąt zgięcia folii polimerowej jest zależny od: morfologii łańcucha polimerowego, zawartości cząsteczek azobenzenu, właściwości termicznych i mechanicznych, a także od warunków naświetlenia tj. natężenia i długości fali światła oraz rodzaju polaryzacji wiązki wzbudzającej (prostopadła, równoległa) [131, 139-141].

W roku 1967 R. Lovrien przedstawił pierwszą pracę dotyczącą efektu fotomechanicznego w związkach wielkocząsteczkowych [142]. Od tego czasu efekt fotomechaniczny był badany dla elastomerów ciekłokrystalicznych (LCE) [143-146], żeli ciekłokrystalicznych [147], usieciowanych polimerów ciekłokrystalicznych [148, 149] i polimerów ciekłokrystalicznych [150, 151]. Materiały te wykazują duże kąty zgięcia próbki, uzyskiwane w krótkim czasie naświetlenia. Ponadto, obserwuje się szybki powrót zgiętych folii polimerowych do stanu przed naświetleniem. Pozwala to na zastosowanie tych materiałów w urządzeniach, w których wymagana jest szybka odpowiedź fotomechaniczna i jej mała stabilność po wyłączeniu wiązki wzbudzającej [132, 134, 152, 153].

Po raz pierwszy efekt fotomechaniczny materiałów amorficznych zbadał Eisenbach w roku 1980 [154]. Wykazał odwracalne cykle zginania i odginania usieciowanego poliakrylanu etylu z ugrupowaniami azobenzenowymi. W ciągu ostatnich dziesięciu lat prowadzono badania nad efektem fotomechanicznym różnych materiałów amorficznych tj.: poliamidów [155, 156], poliimidów [87, 88, 129-131, 157-159], monowarstw polipeptydowych [160], żeli poliamidokwasowych [161] i poliimidów gwiaździstych [140]. Polimery amorficzne w porównaniu z polimerami ciekłokrystalicznymi i innymi materiałami polimerowymi zawierającymi ugrupowania azobenzenu, wykazują mniejsze kąty zgięcia pod wpływem działania światła. Dłuższy jest również ich powrót do pozycji początkowej. Wśród omawianych materiałów na szczególną uwagę zasługują azopoliimidy, nad którymi badania rozpoczął zespół prof. Whitea [87, 129-131, 155, 157, 162].

Początkowo efekt fotomechaniczny materiałów amorficznych analizowano wyłącznie w polimerach, w których ugrupowanie azobenzenowe było wbudowane w łańcuch główny. W roku 2012 [129] przeprowadzono badania wpływu stopnia krystaliczności materiału na odkształcenie mechaniczne pod wpływem działania światła. Eksperyment realizowano dla szeregu amorficznych (**P-74** i **P-76**) oraz krystalicznych (**P-75**) poliimidów i kopoliimidów (rys. 35).

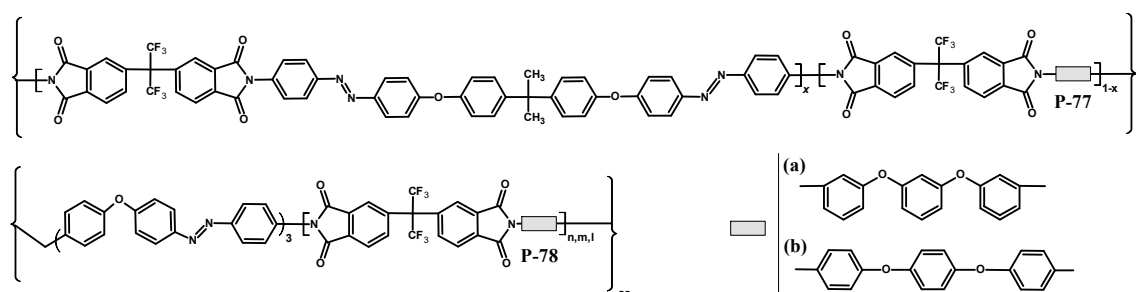


Rysunek 35. Budowa chemiczna homo- (**P-74** i **P-75**) oraz kopoliimidów (**P-76**) [129]

Poliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu głównym uzyskano w wyniku polikondensacji 4,4'-diaminoazobenzenu z dibezwodnikiem piromelitowym (PMDA) lub bardziej elastycznym 4,4'-(heksafluoroizopropylideno) diftalowym (6FDA). Na amorficzną folię polimerową **P-74** (5 mm dł. \times 0,5 mm szer. \times 0,02 mm grub.) skierowano światło o polaryzacji równoległej (E//x) i długości fali 442 nm ($I = 100 \text{ mW/cm}^2$). Po godzinnej ekspozycji na wiązkę wzbudzającą obserwowano zgięcie próbki o kąt 26° w kierunku źródła wzbudzenia. Zwiększenie szerokości próbki z 0,5 mm do 1 mm wpływało na wzrost efektu fotomechanicznego z 26° do 68° . Poddanie folii polimerowej działaniu

wiązki o polaryzacji prostopadłej $E \perp x$ ($\lambda = 442 \text{ nm}$, $I = 100 \text{ mW/cm}^2$), powodowało zmianę kierunku odkształcenia próbki na przeciwny i finalnie osiągnięto mniejszy kąt zgięcia wynoszący 15° . Po wyłączeniu źródła wzbudzenia obserwowano częściowy powrót folii do stanu przed ekspozycją na działanie światła. Po 3 dniach kąt zgięcia wynosił 14° i 9° , odpowiednio dla wiązki o polaryzacji $E // x$ i $E \perp x$. Krystaliczny **P-75** poddany tym samym warunkom naświetlenia nie wykazywał efektu fotomechanicznego, niezależnie od polaryzacji wiązki. W celu dokładniejszego zbadania wpływu zawartości fazy krystalicznej na odkształcenie fotomechaniczne przygotowano kopoliiimidy **P-76** (5 mm dł. \times 1 mm szer. \times 0,02 mm grub.) o różnym stopniu krystaliczności (12,5%, 25%, 37,5%). Próbki kopolimerów poddano działaniu światła spolaryzowanego równoległe ($\lambda = 442 \text{ nm}$, $I = 100 \text{ mW/cm}^2$). Obserwowano, że wraz ze wzrostem udziału fazy krystalicznej w próbce, malał kąt zgięcia folii (65° , 20° i 7° odpowiednio dla próbek z 12,5%, 25% i 37,5% zawartością fazy krystalicznej), co mogło wynikać z utrudnionej izomeryzacji ugrupowań azobenzenowych znajdujących się w obszarach uporządkowanych polimeru.

W publikacji ^[157] omówiono wpływ zawartości ugrupowań azobenzenowych na efekt fotomechaniczny w amorficznym kopoliiimidzie **P-77a** (rys. 36).



Rysunek 36. Budowa chemiczna kopoliiimidów **P-77a**, **P-77b**, **P-78a** i **P-78b** ^[130, 157, 162]

Zawartość merów z grupami chromoforowymi wynosiła 30, 35, 45, 70 lub 100%. Przygotowane próbki (6 mm dł. \times 0,1 mm szer. \times 0,02 mm grub.) poddano jednogodzinnej ekspozycji na działanie światła ($E // x$, $\lambda = 445 \text{ nm}$, $I = 120 \text{ mW/cm}^2$). Obserwowano wzrost kąta zgięcia folii kopoliiimidowej wraz ze wzrostem zawartości ugrupowań azobenzenowych w łańcuchu polimerowym. Kopolimer z 30% zawartością grup azowych wykazywał kąt zgięcia równy 19° , podczas gdy dla kopoliiimidu dla którego zawartość ugrupowań azobenzenowych w merze wynosiła 100% odnotowano zgięcie równe 80° . Termiczną relaksację po 10 dniach od wyłączenia źródła wzbudzenia

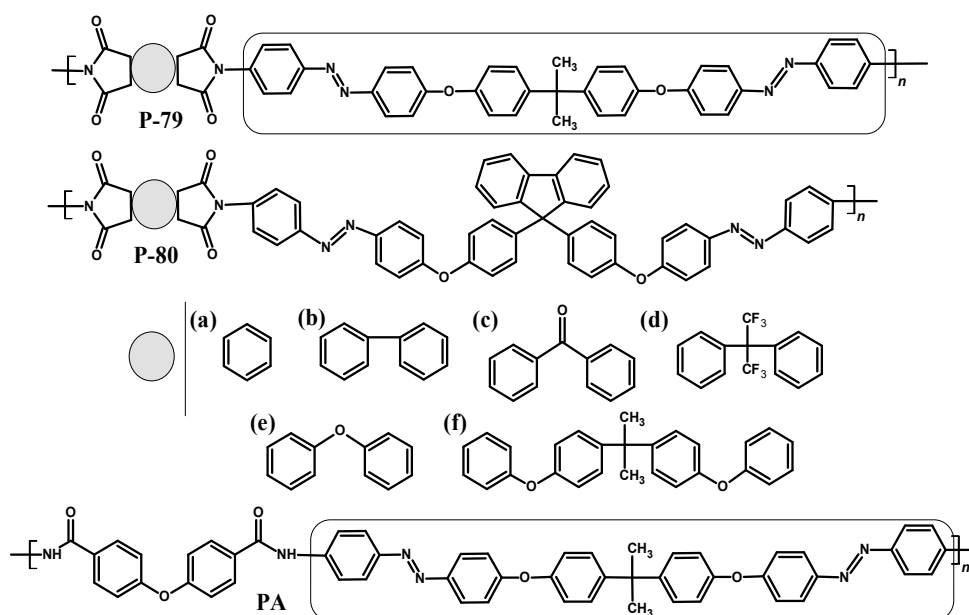
stwierdzono tylko dla polimerów z 70 i 100% zawartością merów z grupami azobenzenowymi, podczas gdy próbka z 30% ich udziałem zachowywała deformację równą 14° . Mogło to wynikać z różnic w module zachowawczym polimerów wynoszącym 1,10 i 1,74 GPa odpowiednio dla kopoliimidu z 30 i 100% udziałem merów z ugrupowaniami azobenzenowymi. Większa zawartość grup chromoforowych w łańcuchu polimerowym wpłynęła na wzrost jego elastyczności i zmniejszenie stabilności zgięcia.

Liczbę możliwych powtarzalnych cykli zginania i odginania folii polimerowych opisano w pracy ^[162]. Analizie poddano amorficzny kopoliimid **P-78a**, którego jeden z merów zawierał wbudowane w łańcuch główny ugrupowania azobenzenu (rys. 36). Próbkę (14 mm dł. x 1 mm szer. x 15 μm grub.) umieszczono pomiędzy aluminiowymi płytkami, które następnie do siebie zbliżono tworząc łuk, tak aby jego wypukła część była skierowana do góry. Następnie folię polimerową naświetlono od góry światłem lasera o polaryzacji równoległej ($\lambda = 375 \text{ nm}$, $I = 25 \text{ mW/cm}^2$). Ekspozycja materiału na wiązkę wzbudzającą spowodowała szybkie zgięcie próbki ($t = \sim 94 \text{ s}$ dla $I = 0,2 \text{ mW/cm}^2$) w ten sposób, że jej wypukła część była skierowana w dół - w kierunku przeciwnym do źródła wzbudzenia. Wypukłą część materiału naświetlono tym razem od dołu przy użyciu światła lasera ($\lambda = 445 \text{ nm}$, $I = 25 \text{ mW/cm}^2$, E//x) przez czas 300 sekund. Obserwowano odgięcie łuku w stronę przeciwną. Naprzemiennie naświetlenie folii poliimidowej wiązkami 375 i 445 nm w kolejnych 25 cyklach, powodowało wzrost szybkości zginania i odginania próbki pomiędzy dwoma stabilnymi pozycjami.

W pracy ^[130] opisano wpływ elastyczności łańcucha polimerowego na kąt zgięcia oraz stabilność odkształcenia materiału. Struktury chemiczne analizowanych kopoliimidów (**P-77a**, **P-77b**, **P-78a**, **P-78b**) przedstawiono na rys. 36. Paski folii kopolimerowych (6 mm dł. \times 0,1 mm szer. \times 0,02 mm grub.) poddano jednogodzinnemu naświetleniu wiązką wzbudzającą o polaryzacji równoległej ($\lambda = 445 \text{ nm}$, $I = 120 \text{ mW/cm}^2$) względem dłuższej osi próbki. Stwierdzono, że w polimerach funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym, sposób połączenia grup fenylowych silnie wpływał na obserwowany efekt fotomechaniczny. Większe kąty zgięcia wynoszące 50° i 67° obserwowano dla kopolimerów, w których pierścienie fenylu były połączone w pozycji *para*, odpowiednio dla **P-77b** i **P-78b**. Dla kopoliimidów z pierścieniami w pozycji *meta* odnotowano zgięcie równe 23° i 24° dla **P-77a** i **P-78a**. Stabilność odkształcenia analizowano ponownie po 3 dniach termicznej relaksacji próbek w ciemności. Stwierdzono, że kopolimery z grupami fenylu połączonymi w pozycji *para*

były bardziej stabilne i zachowały 68% dla **P-77b** i 82% dla **P-78b** zgięcia, podczas gdy dla *meta* odpowiedników odnotowano odkształcenie na poziomie 9% (**P-77a**) i 62% (**P-78a**) pierwotnej wartości. Powodem różnicy w stabilności odkształcenia mogła być większa swoboda obrotu grup fenyłowych połączonych w pozycji *para*, wpływająca na zwiększenie ruchliwości fragmentów łańcucha polimerowego.

W publikacji [87] kontynuowano badania wpływu morfologii łańcucha polimerowego na efekt fotomechaniczny i jego stabilność po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. W tym celu przygotowano pięć azopoliimidów różniących się sztywnością fragmentu łańcucha polimerowego zlokalizowanego pomiędzy pierścieniami imidowymi, rosnącą w szeregu **P-79e** < **P-79d** < **P-79c** < **P-79b** < **P-79a** (rys. 37).



Rysunek 37. Budowa chemiczna amorficznych azopoliimidów **P-79a** – **P-79e** i **P-80a** – **P-80f** i azopoliamidu **PA** [87, 131, 155]

Azopolimery **P-79a** i **P-79b** wykazywały niewielką zawartość fazy krystalicznej, wynoszącą odpowiednio 1,5 i 0,4% (która w znikomym stopniu wpływała na kąt zgięcia materiału), podczas gdy poliimidy **P-79c** – **P-79e** były całkowicie amorficzne. Folie polimerowe (6 mm dł. × 2 mm szer. × 0,02 mm grub.) naświetlono światłem o długości fali 445 nm ($I = 120 \text{ mW/cm}^2$, $E//x$, $t = 1\text{h}$). Stwierdzono, że zwiększenie sztywności łańcucha polimerowego wpływało na zmniejszenie kąta zgięcia folii polimerowej. Efekt fotomechaniczny po ekspozycji próbek **P-79c**, **P-79d** i **P-79e** na wiązkę światła spolaryzowanego wynosił odpowiednio 55°, 85° i 90°. W tych samych warunkach naświetlenia dla polimerów przygotowanych z dibenzwodników o sztywniejszej budowie,

osiągnięto kąty zgięcia folii równe 15° i 40° dla **P-79a** i **P-79b**. Monitorowano termiczną relaksację folii polimerowych w ciemności, w ciągu 10 dni od wyłączenia wiązki wzbudzającej. Dla **P-79e** o najbardziej elastycznym łańcuchu obserwowano najszybszy powrót do pozycji początkowej, który nastąpił w ciągu godziny. Polimer o największej sztywności łańcucha (**P-79a**) na powrót do stanu przed naświetleniem potrzebował 10 dni. Różnica w termicznej relaksacji próbek mogła wynikać z mniejszej objętości swobodnej pomiędzy łańcuchami makrocząsteczek w poliimidach, charakteryzujących się większą sztywnością łańcucha polimeru, która hamowała izomeryzację *trans-cis-trans* azochromoforów.

Wpływ sztywności łańcucha polimerowego opisano również w pracy [131]. Przygotowano poliimidy **P-80a** – **P-80f** (rys. 37), w których pomiędzy wiązania eterowe wprowadzono 9,9'-difenylofluoren, zwiększający sztywność łańcucha makrocząsteczek. Efekt fotomechaniczny analizowano naświetlając folie polimerowe (6 mm dł. \times 1 mm szer. \times 0,02 mm grub.) światłem niebieskim ($\lambda = 445$ nm, $I = 60$ mW/cm², E//x, t = 30 min). Odnotowano kąty zgięcia próbek w zakresie $\sim 45^\circ$ - 70° . Obserwowano termiczną relaksację zgiętych folii w ciemności. Wszystkie próbki wykazywały około 70% odgięcie w ciągu 30 min od wyłączenia wiązki wzbudzającej, podczas gdy całkowity powrót do stanu przed naświetleniem nastąpił po 2 godzinach. Duży efekt fotomechaniczny mógł być spowodowany obecnością w łańcuchu polimerowym dużej grupy aromatycznej zwiększającej lokalną objętość swobodną, a tym samym sprzyjającej skutecznej izomeryzacji ugrupowań azobenzenowych.

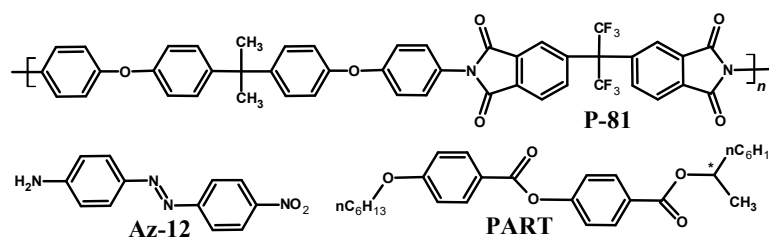
W pracy [155] wpływ międzyłańcuchowych wiązań wodorowych na efekt fotomechaniczny analizowano na przykładzie poliamidu **PA** tworzącego wiązania wodorowe i podobnego strukturalnie poliimidu **P-79e**, który ich nie tworzy (rys. 37). Jednogodzinnemu działaniu wiązki wzbudzającej ($\lambda = 445$ nm, $I = 120$ mW/cm²) poddano próbki **P-79e** i **PA** (6 mm dł. \times 0,1 mm szer. \times 0,02 mm grub.). Zarejestrowano zgięcia folii wynoszące 78° i 85° odpowiednio dla **PA** i **P-79e**. Nie stwierdzono wpływu obecności międzyłańcuchowych wiązań wodorowych w azopoliamidzie na wielkość kąta zgięcia folii. Następnie obserwowano termiczną relaksację próbek w ciemności w ciągu godziny. Szybszy powrót do stanu przed naświetleniem odnotowano dla azopoliamidu **P-79e**. Autorzy tłumaczyli, że uzyskane zbliżone kąty zgięcia folii w poliamidzie i poliimidzie wynikały z zerwania wiązań międzyłańcuchowych w **PA** podczas naświetlenia próbki, natomiast wolniejszy powrót **PA** do stanu początkowego był

spowodowany odtwarzaniem wiązań wodorowych, zwiększających sztywność łańcuchów polimerowych.

Na podstawie powyższych badań można przypuszczać, że wprowadzenie ugrupowania azobenzenu do głównego łańcucha polimeru jest konieczne by uzyskać efekt fotomechaniczny. Wyniki opisane w pracy ^[130] wskazują, że do otrzymania dużych kątów zgięcia próbki polimeru wymagana jest odpowiednia objętość swobodna, umożliwiająca efektywną izomeryzację *trans-cis-trans* azochromoforów. Można to osiągnąć wprowadzając ugrupowania azobenzenowe w łańcuchy boczne polimeru, co zwiększa ich ruchliwość ^[58]. Efekt fotomechaniczny amorficznych azopoliimidów, w których jeden z pierścieni azobarwnika stanowi integralną część łańcucha głównego opisano w pracy ^[135]. Badaniom poddano poliamidoimidy **P-1b**, **P-1c**, **P-38b** i **P-38c** różniące się fragmentem łańcucha zlokalizowanego pomiędzy wiązaniami imidowymi (rozdział 3.3.1. rys. 8 i rozdział 3.3.2. rys. 23). Analizowano wpływ budowy chemicznej polimeru na wielkość i stabilność kąta zgięcia po wyłączeniu źródła wzbudzenia. Folie polimerowe (3-4 mm dł. × 0,33-0,45 mm szer. × 4-7 μm grub.) poddano eksperymentowi dwukierunkowego zginania. W pierwszym kroku próbki wystawiono na działanie światła o długości fali 445 nm ($I = 80 \text{ mW/cm}^2$, $E//x$). Obserwowano zgięcie folii w czasie 45 – 100 s naświetlenia w kierunku przeciwnym do źródła wzbudzenia. Następnie, próbki poddano działaniu wiązki o polaryzacji prostopadłej ($t = 1-2 \text{ min}$). Stwierdzono zgięcie materiałów w kierunku działania lasera. Ruchy folii nie były symetryczne i różniły się wielkością odkształcenia. Dla wszystkich badanych polimerów większe kąty zgięcia uzyskano w kierunku źródła wzbudzenia niż w kierunku przeciwnym. Największe odgięcie próbki pod wpływem światła spolaryzowanego prostopadle zanotowano dla **P-1b** i **P-38c**, a najmniejsze dla **P-38b**. W celu zbadania stabilności efektu fotomechanicznego, folie polimerowe (ok. 5 mm dł. × 1,2 mm szer. × 4-7 μm grub.) naświetlono światłem lasera ($\lambda = 445 \text{ nm}$, $I = 80 \text{ mW/cm}^2$) spolaryzowanym równolegle do długiej osi próbki. Dla polimerów o bardziej elastycznym łańcuchu (**P-1b**, **P-38b**, **P-38c**) obserwowano większe kąty zgięcia w porównaniu z poliimidem **P-1c** o sztywniejszym łańcuchu. Po 1-2 min ekspozycji na wiązkę wzbudzającą odnotowano efekty fotomechaniczne 60°, 70°, 55° i 40° odpowiednio dla **P-1b**, **P-38b**, **P-38c** i **P-1c**. Dla żadnego z materiałów nie stwierdzono powrotu do stanu przed naświetleniem w czasie 10-dniowej obserwacji. Stabilność zgięcia folii polimerowych mogła wynikać z tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy grupami amidowymi. Możliwą przyczyną zwiększonej stabilności zgięcia mogła być również

obecność ugrupowań azobenzenowych w łańcuchu bocznym, których izomeryzacja *cis-trans* bezpośrednio nie wpływała na ruchy łańcucha polimerowego w przeciwieństwie do szeroko badanych polimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym.

W pracy ^[163] opisano efekt fotomechaniczny amorficznych polimerów, w których brak jest wiązania kowalencyjnego pomiędzy łańcuchem polimeru, a azochromoforem. Układy typu „gość-gospodarz” przygotowano poprzez zmieszanie matrycy poliimidowej (**P-81**) z azobarwnikiem **Az-12** w stosunku molowym 1:23,7. Stosowano również dodatek prawo- lub lewoskrętnych chiralnych cząsteczek (**PART**) – rys. 38.



Rysunek 38. Budowa chemiczna matrycy polimerowej (**P-81**), azochromoforu (**Az-12**) oraz chiralnej cząsteczki (**PART**) ^[163]

Folie polimerowe (2,5 mm dł. × 0,8 mm szer. × 9,8 μm grub.) poddano ekspozycji liniowo spolaryzowanego światła o długości fali 365 nm ($I = 30 \text{ mW/cm}^2$, $t = 5 \text{ min}$). Badane materiały ulegały skręceniu tworząc trójwymiarowe, elastyczne, stabilne i wytrzymałe helisy. Próbkę zachowywały spiralny kształt w czasie 10 minut ogrzewania w 100 °C oraz w trakcie 1000 cykli rozciągania. Lewostronna helisa zachowała kształt po 30 dniach od wyłączenia wiązki wzbudzającej.

Podsumowując, na efekt fotomechaniczny i jego stabilność po wyłączeniu wiązki wzbudzającej, wpływają nie tylko parametry związane z warunkami naświetlenia próbki tj. długość fali, natężenie i polaryzacja wiązki wzbudzającej, ale również poszczególne elementy budowy chemicznej fotoaktywnego materiału. Jednym z istotnych czynników mających znaczenie dla efektu fotomechanicznego jest sposób przyłączenia azochromoforu do łańcucha polimerowego. Pochodne azobenzenu mogą być wbudowane w łańcuch główny lub boczny polimeru lub być molekularnie rozproszone w matrycy polimerowej. Najszybszą reakcją na działanie wiązki wzbudzającej charakteryzowały się układy typu „gość gospodarz”. Potrzebowały zaledwie kilku minut, podczas gdy polimery funkcjonalizowane w łańcuchu głównym wymagały nawet kilkudziesięciu minut naświetlenia. Największą stabilność po wyłączeniu światła lasera stwierdzono dla

układów typu „gość-gospodarz”, które nie ulegały odgięciu nawet po 30 dniach. Próbki polimerów z azobarwnikami obecnymi w łańcuchu głównym albo bocznym wracały do stanu przed naświetleniem w ciągu 1 godziny-kilku dni. Większa stabilność efektu fotomechanicznego układów typu „gość-gospodarz” może wynikać z braku kowalencyjnego wiązania pomiędzy azochromoforem, a łańcuchem polimerowym. Znaczenie ma również zawartość azobarwników w strukturze polimeru. Niezależnie od sposobu przyłączenia ugrupowania azobenzenowego do łańcucha polimerowego, wzrostowi zawartości azochromoforu towarzyszył wzrost efektu fotomechanicznego. Nie obserwowano wpływu tego parametru na stabilność zgięcia folii po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Kolejnym istotnym parametrem jest sztywność łańcucha polimerowego. Zwiększenie elastyczności łańcucha poprzez wprowadzenie grup alifatycznych, estrowych, eterowych lub $-CF_3$, wpływało na większy kąt zgięcia folii uzyskiwany w krótkim czasie. Większa sztywność łańcucha polimerowego poprawiała stabilność efektu fotomechanicznego w porównaniu z polimerami o bardziej elastycznej budowie. Ważną rolę odgrywa także stopień krystaliczności polimeru. Biorąc pod uwagę uzyskiwany kąt zgięcia folii obserwowano, że wzrost krystaliczności wpływał na zmniejszenie odpowiedzi fotomechanicznej w porównaniu z całkowicie amorficznymi materiałami. Wynikało to z obecności uporządkowanych obszarów hamujących izomeryzację azochromoforów. Stwierdzono, że niewielkie zawartości struktury krystalicznej wpływały na poprawienie stabilności folii po wyłączeniu źródła wzbudzenia. Ostatnim, ale nie mniej istotnym czynnikiem są międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Obecność międzyłańcuchowych wiązań wodorowych nie wpływała na kąt zgięcia folii polimerowych, natomiast zwiększała stabilność efektu fotomechanicznego. Podczas naświetlenia próbek światłem spolaryzowanym, szybka izomeryzacja *trans-cis* ugrupowań azobenzenowych powodowała zerwanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Po wyłączeniu wiązki wzbudzającej wiązania wodorowe odbudowywały się usztywniając strukturę polimeru, a tym samym hamując relaksację *cis-trans* azobarwników.

W przedstawionym przeglądzie szeroko opisany jest wpływ czynników strukturalnych poliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym na efekt fotomechaniczny. Tylko dwie prace omawiają reakcję na działanie światła innych rodzajów polimerów – amorficznych azopoliimidów „typu T” i układów typu „gość-gospodarz”. Dlatego też w niniejszej pracy doktorskiej podjęto badania mające na celu określenie wpływu szeregu czynników strukturalnych tj. rodzaju matrycy polimerowej,

azochromoforu oraz zawartości azobarwnika na wydajność i stabilność efektu fotomechanicznego układów typu „gość-gospodarz”.

3.5. Przykłady zastosowań azopolimerów

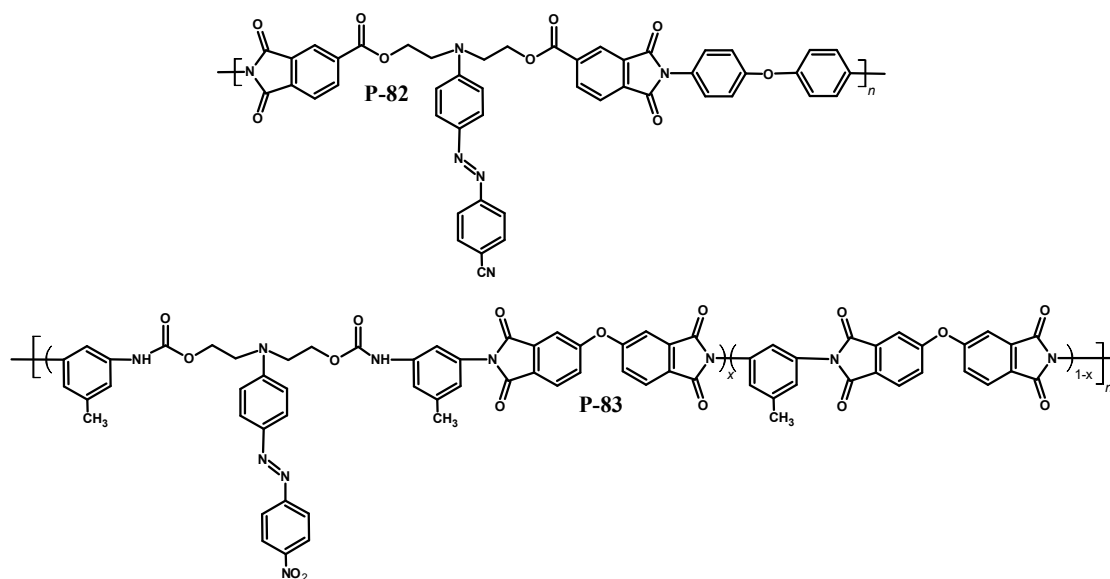
Azopolimery badane są m.in. pod kątem zastosowania ich do orientacji warstw ciekłokrystalicznych (LC), wytwarzania membran do separacji gazów oraz wykorzystania efektu fotomechanicznego.

3.5.1. Fotoporzędowanie ciekłych kryształów

Orientacja ciekłych kryształów zaczęła być powszechnie wykorzystywana w latach 70 i 80 ubiegłego wieku, na które przypadał rozwój wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCD) [63]. Technika ta polega na wytworzeniu anizotropowej powierzchni, która następnie porządkuje mieszaninę ciekłokrystaliczną [164]. Jedną z pierwszych i najczęściej stosowanych metod wytwarzania warstw porządkujących ciekłe kryształy, obok metody mikrorowkowania oraz zrywania lub rozciągania warstwy powierzchniowej jest metoda rubbingowa [165]. Metoda ta polega na wielokrotnym polerowaniu w jednym kierunku warstwy poliimidu lub poliamidu wcześniej umieszczonej na elektrodach, przy pomocy trących rolek. Chociaż jest to metoda tania i można ją stosować na dużych powierzchniach, w trakcie polerowania mogą powstawać ładunki elektrostatyczne, które przyciągając zanieczyszczenia mogą wpływać na pracę urządzenia. Ponadto, może dochodzić do mechanicznych uszkodzeń na podłożach i niejednorodnego uporządkowania, które jest widoczne po powiększeniu w przypadku wyświetlaczy projekcyjnych [63, 164, 165]. Kolejną przeszkodą jest miniaturyzacja urządzeń telekomunikacyjnych, wymuszająca orientację mieszaniny ciekłokrystalicznej w małych obszarach [166]. Alternatywą dla metody rubbingowej jest bezkontaktowa metoda fotoorientacji, polegająca na aktywacji fotoczułych polimerów, zdolnych do uporządkowania mieszaniny ciekłokrystalicznej przy pomocy liniowo spolaryzowanego światła [63, 167, 168]. Metoda ta eliminuje wady związane z metodą rubbingową tj. elektryzowanie, uszkodzenia mechaniczne, czy przyciąganie zanieczyszczeń. Ponadto, pozwala kontrolować warunki procesu orientacji, jest stabilna termicznie i umożliwia porządkowanie na elastycznych i zakrzywionych powierzchniach [63, 164, 169-171]. Co więcej, rozszerza zakres potencjalnych zastosowań na dziedziny takie jak fotonika, organiczna elektronika i telekomunikacja. Wykorzystuje się ją w różnego rodzaju wyświetlaczach, organicznych diodach elektroluminescencyjnych, światłowodach, mikropolaryzatorach oraz elektrycznie kontrolowanych soczewkach Fresnela [63, 170-173].

Fotoorientowanie materiałów ciekłokrystalicznych jest następstwem oddziaływania ciekłych kryształów z warstwą, która jest porządkowana pod wpływem światła. Na przestrzeni lat jako warstwy porządkujące ciekłe kryształy próbowano wykorzystać różnego rodzaju związki organiczne (np. celulozę, żywice epoksydowe, polimery z wiązaniami estrowymi i amidowymi) i nieorganiczne (SiO_2 , MgF_2 , Al_2O_3). Spośród nich materiałem spełniającym szereg kryteriów dotyczących parametrów technologicznych (dobra odporność termiczna, chemiczna i mechaniczna, proste przetwarzanie), właściwości elektrycznych (wysoka wartość oporu właściwego i stałej dielektrycznej), a także odpowiednią przezroczystość warstwy i odporność na promieniowanie spełniały poliimidy [165].

Do wytwarzania warstw orientujących ciekłe kryształy zastosowano poliimidy zawierające wiązanie azowe $-\text{N}=\text{N}-$. K. Sakamoto i wsp. w swoich pracach [174, 175] udowodnili, że azopoliimid funkcjonalizowany w łańcuchu głównym (**P-75**), którego budowę chemiczną przedstawia rys. 35. w wyniku fotoizomeryzacji ugrupowania azobenzenu orientował mieszaninę ciekłokrystaliczną i został wykorzystany do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych [173].



Rysunek 39. Budowa chemiczna azopoliestiroimidu **P-82** i azokopoliuretanoimidu **P-83** funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym [173-177]

Orientowanie mieszaniny ciekłokrystalicznej potwierdzono również dla poliimidu funkcjonalizowanego w łańcuchu bocznym pochodnymi azobenzenu z podstawnikiem cyjanowym (**P-82**) [176] oraz azokopoliuretanoimidu (**P-83**) [177] – rys.

39. Analizowano również poliamidoimid (**P-8a**) oraz poliestroimid (**P-5c**), których struktury chemiczne przedstawiono w rozdziale 3.3.1. odpowiednio na rys. 12 i 10. Efekt otrzymania homogenicznych struktur nematycznych warstwy ciekłokrystalicznej polimerów **P-8a** ^[90] i **P-5c** ^[64] zastosowano do otrzymania ciekłokrystalicznych struktur dyfrakcyjnych ^[64] oraz ciekłokrystalicznej soczewki Fresnela ^[90].

3.5.2. Azomembrany do kontrolowanej separacji gazów

Polimery do zastosowań w separacji gazów powinny charakteryzować się dobrymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi, chemicznymi i warstwowotwórczymi. Ponadto, nie powinny wykazywać mikrodefektów, ulegać fizycznemu starzeniu w czasie, czy pęcznieć podczas przepuszczania gazu. ^[178, 179]. Obecnie membrany mogą być wykorzystywane do separacji prawie wszystkich możliwych mieszanin gazów. Największe zastosowanie znalazły w rozdzielaniu mieszanin wodoru z azotem, metanem lub tlenkiem węgla(II) (w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym), dwutlenku węgla z metanem (oczyszczanie gazu ziemnego) lub azotem (oczyszczanie spalin) oraz w separacji tlenu z azotem (wytwarzanie azotu) ^[178, 180-183].

Parametrami określającymi efektywność separacji gazów jest przepuszczalność i selektywność. Przepuszczalność jest parametrem opisującym wielkość strumienia mieszaniny, która przeniknęła przez membranę, podczas gdy selektywność oznacza stosunek przenikalności składników mieszaniny przez materiał membrany. Wysoka selektywność jest niezbędna do uzyskania produktu o dużej czystości, natomiast wysoka przepuszczalność pozwala na minimalizację powierzchni, a tym samym na obniżenie kosztów membrany ^[180, 183-185].

Szeroko badaną grupą polimerów wykorzystywanych do separacji gazów są poliimidy. Cieszą się one dużym zainteresowaniem ze względu na łatwość modyfikacji budowy chemicznej, możliwość wprowadzenia sztywnych ugrupowań ograniczających ruchliwość łańcuchów polimerowych i wynikające z zawady sterycznej utrudnione upakowanie polimeru, wpływające na wzrost przepuszczalności i selektywności membrany. Jednym ze sposobów modyfikacji poliimidów jest dodanie do nich fotoaktywnych azochromforów, które ze względu na występowanie dwóch form izomerycznych – *cis* i *trans* nadają im nowe właściwości. W literaturze znaleźć można tylko kilka prac opisujących membrany do separacji gazów, zawierające fotoaktywne

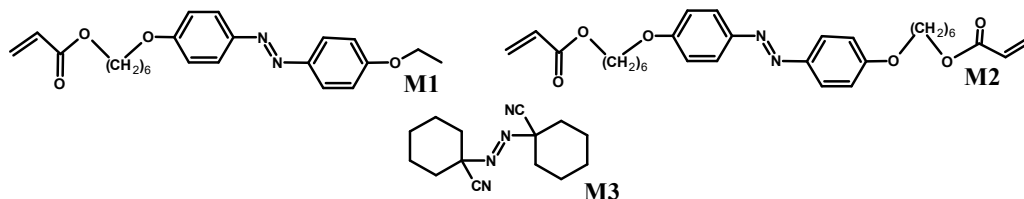
grupy azobenzenowe. Analizowano membrany (i) z mieszaną membranową matrycą (MMM – z ang. *mixed matrix membrane*) z cząsteczkami struktur metaloorganicznych (MOF – z ang. *metal-organic framework*)^[186-192], (ii) nieorganiczne z cząsteczkami azobenzenu zaadsorbowanymi wewnątrz porów zeolitu^[193], (iii) polimerowe z azochromoforami rozproszonymi molekularnie w matrycy polimerowej^[194-196] czy (iv) polimerowe z grupami azobenzenu przyłączonymi w łańcuchu bocznym^[194, 197].

Knebel i wsp.^[186] przygotowali cienką warstwę UiO-67, którą osadzili na porowatym podłożu α -Al₂O₃, a następnie w pory membrany zaadsorbowano związek azobenzenowy. Dla membran, w których azobenzen utworzył wiązanie -C-C- z rozproszonymi w matrycy cząsteczkami MOF stwierdzono, że przy naświetleniu wiązką o długości fali 365 nm przepuszczalność formy *trans* była mniejsza w porównaniu z formą *cis*. Odwrotną zależność stwierdzono dla membrany, w której azobenzen był zaadsorbowany elektrostatycznie na powierzchni MOF. Prasetey i wsp. w publikacji^[187] dodali cząsteczki MOF modyfikowane azobenzenem do matrycy Matrimide® w celu uzyskania azomembrany. Pomimo powinowactwa MOF do cząsteczek CO₂, przepuszczalność dwutlenku węgla dla formy *cis* była niższa o 9% w porównaniu z przepuszczalnością formy *trans* przed naświetleniem. Weh i wsp.^[194] analizowali membrany oparte na poli(metakrylanie metylu) (PMMA), w których grupa azochromoforu (AZB) została przyłączona w łańcuchu bocznym (PMAZB) lub rozproszona w polimerze (PMMA/AZB). Obserwowano, że dla membrany, w której azobarwnik był kowalencyjnie połączony z łańcuchem polimerowym, przepuszczalność czystych gazów (SF₆, H₂, CH₄ i n-C₄H₁₀) była mniejsza dla formy *cis* niż *trans*. Dla membrany, w której azochromofor rozpuszczono w matrycy polimerowej nie stwierdzono różnic w przepuszczalności. Jak wiadomo Autorce niniejszej rozprawy jak dotąd nie przeprowadzono badań, w których jako membranę do separacji gazów zastosowano polimer funkcjonalizowany pochodnymi azobenzenu w łańcuchu głównym. Dlatego w ramach pracy doktorskiej podjęto próbę wykorzystania wybranego azopoliimidu jako membrany do separacji gazów.

3.5.3. Efekt fotomechaniczny

W celu przedstawienia potencjalnych możliwości zastosowania efektu fotomechanicznego, poniżej zaprezentowano interesujące wyniki badań aplikacyjnych różnych polimerów azowych.

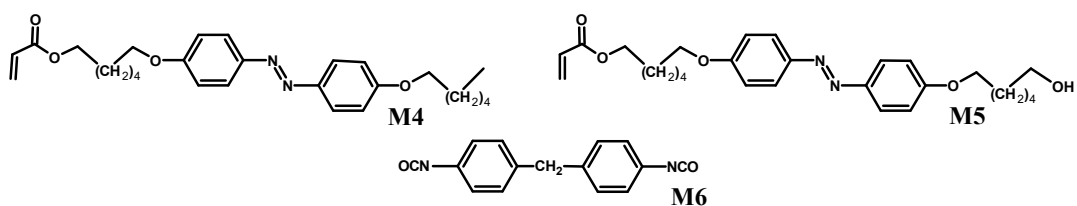
W pracy ^[198] analizowano oscylatory przygotowane na drodze termicznej kopolimeryzacji ciekłokrystalicznych monomerów zawierających ugrupowania azowe (**M1** i **M2**) - rys. 40.



Rysunek 40. Budowa chemiczna azomonimerów **M1** – **M3** użytych do przygotowania folii wykazujących oscylacje ^[198, 133]

Próbki o grubości 20-50 μm (5 mm dł. \times 1 mm szer.) naświetlono wiązką lasera Ar^+ , emitującego światło o $\lambda = 457, 488$ i 514 nm i $I = 0,8 \text{ W/cm}^2$. Stwierdzono, że największą amplitudę oscylacji wynoszącą do 170° wykazywała najcieńsza z próbek (20 μm). Po trzech godzinach (250 000 cykli) obserwowano spadek amplitudy oscylacji do 110° bez znacznego zmniejszenia częstotliwości (spadek z 23 do 22,3 Hz). W ciągu 8 godzin nie stwierdzono zmian w częstotliwości i amplitudzie oscylacji próbki. Badania nad oscylatorami opisano również w publikacji ^[133]. Do przygotowania próbki oprócz użytych wcześniej związków (**M1** i **M2**) wykorzystano również monomer **M3** – rys. 40. Folie (5 mm dł. \times 0,8 mm szer. \times 50 μm grub.) napromieniowano jak wyżej laserem Ar^+ zwiększając intensywność od $1,0 \text{ W/cm}^2$ do $2,0 \text{ W/cm}^2$. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem intensywności wiązki rosła amplituda oscylacji, podczas gdy częstotliwość pozostawała bez zmian. Po skróceniu folii o połowę (do 2,7 mm) obserwowano czterokrotny wzrost częstotliwości oscylacji z 32 do 120 Hz. Oscylacje folii obserwowano również w świetle słonecznym. Zanotowano amplitudę i częstotliwość oscylacji wynoszące odpowiednio 110° i 28 Hz.

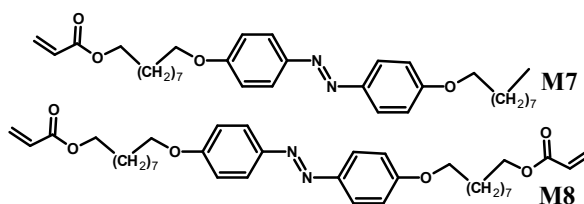
W pracy ^[137] analizowano możliwość zastosowania kopolimerów z wiązaniami azowymi jako sztucznych mięśni. Cylindryczne włókna przygotowano w wyniku polimeryzacji rodnikowej monomerów **M4** i **M5**, zmieszanych z czynnikiem sieciującym (**M6**), a następnie przymocowano do aluminiowego podłoża - rys. 41. Po podgrzaniu ich do temperatury $100 \text{ }^\circ\text{C}$ i naświetleniu światłem UV ($\lambda = 366 \text{ nm}$, $I = 100 \text{ mW/cm}^2$, $t = 3 \text{ s}$), obserwowano zgięcie w kierunku źródła wzbudzenia. Napromieniowanie zgiętych włókien wiązką światła zielonego ($\lambda = 540 \text{ nm}$, $I = 120 \text{ mW/cm}^2$, $t = 9 \text{ s}$), powodowało ich powrót do stanu początkowego.



Rysunek 41. Budowa chemiczna azomonimerów **M4** – **M6** zastosowanych do przygotowania kopolimerów [137]

Kierunek zgięcia był kontrolowany poprzez zmianę kierunku naświetlenia materiału. Naprężenia powstające podczas zginania włókien, były podobne do tych występujących w ludzkich mięśniach.

W publikacji [199] wykorzystano ciekłokrystaliczną folię otrzymaną w wyniku fotopolimeryzacji monomerów **M7** i **M8**, do konstrukcji napędzanego światłem mikrosilnika - rys. 42.

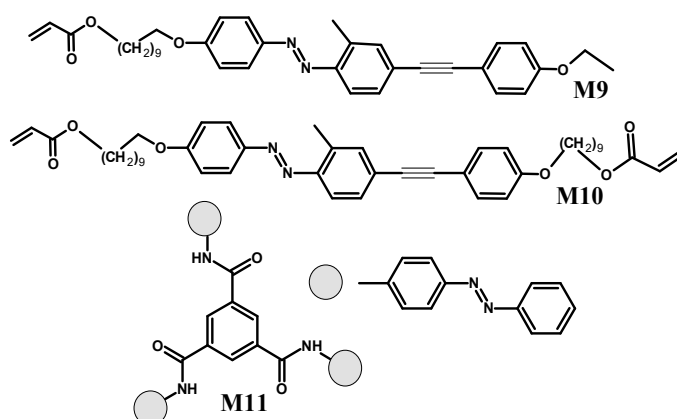


Rysunek 42. Budowa chemiczna azomonimerów **M7** i **M8** użytych do otrzymania ciekłokrystalicznego elastomeru [199, 200]

Otrzymany materiał zgrzano z elastycznym arkuszem polietylenowym, a następnie końce folii połączono tworząc pierścień. Na kolejne części pierścienia kierowano światło o długości fali równej 366 nm ($I = 200 \text{ mW/cm}^2$) naprzemiennie z światłem widzialnym ($\lambda > 500 \text{ nm}$, $I = 120 \text{ mW/cm}^2$). Obserwowano kurczenie i rozkurczenie się pierścienia w różnych miejscach, umożliwiające jego ciągły obrót o 360° i napędzanie silnika zbudowanego z dwóch plastikowych kół o różnej średnicy.

Ciekłokrystaliczny elastomer powstały z monomerów **M7** i **M8** (rys. 42) wykorzystano również do przygotowania mikro-robotów [200]. Folię polimerową na arkuszu polietylenowym poddano działaniu wiązki wzbudzającej ($\lambda = 366 \text{ nm}$, $I = 20 \text{ mW/cm}^2$). Obserwowano zgięcie materiału w kierunku źródła światła. Ekspozycja na światło widzialne ($\lambda > 540 \text{ nm}$, $I = 40 \text{ mW/cm}^2$) powodowała powrót materiału do stanu początkowego. Naprzemiennie naświetlenie folii światłem UV i Vis powodowało, że

materiał poruszał się jak robak. Laminowanie materiału w taki sposób, aby na zmianę występowały fragmenty fotoaktywne z fragmentami niereagującymi na światło, umożliwiło skonstruowanie tzw. mikro-roboty. Ruch jego elastycznego ramienia był możliwy poprzez naświetlenie go w różnych miejscach światłem ultrafioletowym ($\lambda = 366 \text{ nm}$, $I = 240 \text{ mW/cm}^2$) i widzialnym ($\lambda \geq 540 \text{ nm}$, $I = 120 \text{ mW/cm}^2$). Badania nad mikrorobotami opisano również w publikacji [201]. Folię ciekłokrystalicznego polimeru z ugrupowaniami azobenzenu otrzymano z monomerów **M9** i **M10**, którą zgrzano z niereagującą na światło warstwą polietylenową (rys. 43).



Rysunek 43. Budowa chemiczna azomonomerów **M9**, **M10** i **M11** [153, 201]

Przygotowany materiał działał jak ludzka ręka. Robot sterowany wyłącznie światłem widzialnym o długości fali 470 nm ($I = 30 \text{ mW/cm}^2$) był zdolny do trzymania, przesuwania i podnoszenia przedmiotów o wadze przekraczającej 10 mg.

W pracy [153] z materiału otrzymanego w wyniku koagulacji monomeru **M11** skonstruowano nanoprzewody - rys. 43. Obserwowano ich zginanie w kierunku źródła światła po zadziałaniu wiązką UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$) i w kierunku przeciwnym po naświetleniu światłem niebieskim ($\lambda = 445 \text{ nm}$, $I = 4 \text{ mW/cm}^2$). Z fotoaktywnej folii polimerowej i niereagującego na działanie światła polistyrenu przygotowano pęsetę, która poddana działaniu wiązki wzbudzającej ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$, $t = 20 \text{ s}$) chwyciła mikrocząsteczki polistyrenu.

4. Część badawcza

Niniejszy rozdział rozprawy doktorskiej poświęcono omówieniu syntezy i właściwości fizykochemicznych badanych materiałów. Związki do badań wybrano tak, aby możliwe było śledzenie wpływu określonych elementów strukturalnych, czyli: budowy chemicznej łańcucha polimerowego i azochromoforów, sposobu przyłączenia azobarwnika do łańcuchów makrocząsteczki, zawartości azozwiązków oraz masy molowej matryc polimerowych na właściwości fizykochemiczne w tym fotoindukowane. W pierwszej części rozdziału omówiono syntezę i charakterystykę strukturalną związków małych cząsteczkowych, azopolimerów funkcjonalizowanych oraz układów typu „gość-gospodarz”. Następnie przedstawiono wyniki badań właściwości termicznych, termomechanicznych i mechanicznych azopoliimidów. Kolejne części niniejszego rozdziału zostały poświęcone badaniom izomeryzacji *trans-cis-trans* roztworów azochromoforów, izomeryzacji *trans-cis-trans* azopoliimidów funkcjonalizowanych i układów typu „gość-gospodarz” w ciele stałym, fotoindukowanej dwójłomności oraz efektu fotomechanicznego. Ostatni podrozdział dotyczy badań prowadzonych w celu określenia potencjału aplikacyjnego azopolimerów o najlepszych właściwościach, czyli: możliwości wytwarzania struktur fonicznych, warstw orientujących mieszaninę ciekłokrystaliczną w komórkach ciekłokrystalicznych oraz zastosowania azopoliimidów jako membran do kontrolowanej separacji gazów.

4.1. Synteza, charakterystyka strukturalna i właściwości fizyczne badanych związków

Badania własne rozpoczęto od zaprojektowania i syntezy azochromoforów, azodiamin, azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym, „typu T” oraz matryc polieteroimidowych. Budowę chemiczną otrzymanych związków potwierdzono spektroskopią protonowego rezonansu jądrowego (^1H NMR), spektroskopią w podczerwieni (FTIR) oraz analizą elementarną. Dla wszystkich otrzymanych związków badano ich rozpuszczalność w wybranych rozpuszczalnikach organicznych. Dla poliimidów i azopoliimidów określono strukturę nadcząsteczkową, wyznaczono wartości lepkości zredukowanej i/lub średnich mas molowych. Dla azochromoforów oraz azopolimerów wyznaczono temperatury przejść fazowych oraz temperatury zeszklenia metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i określono stabilność termiczną

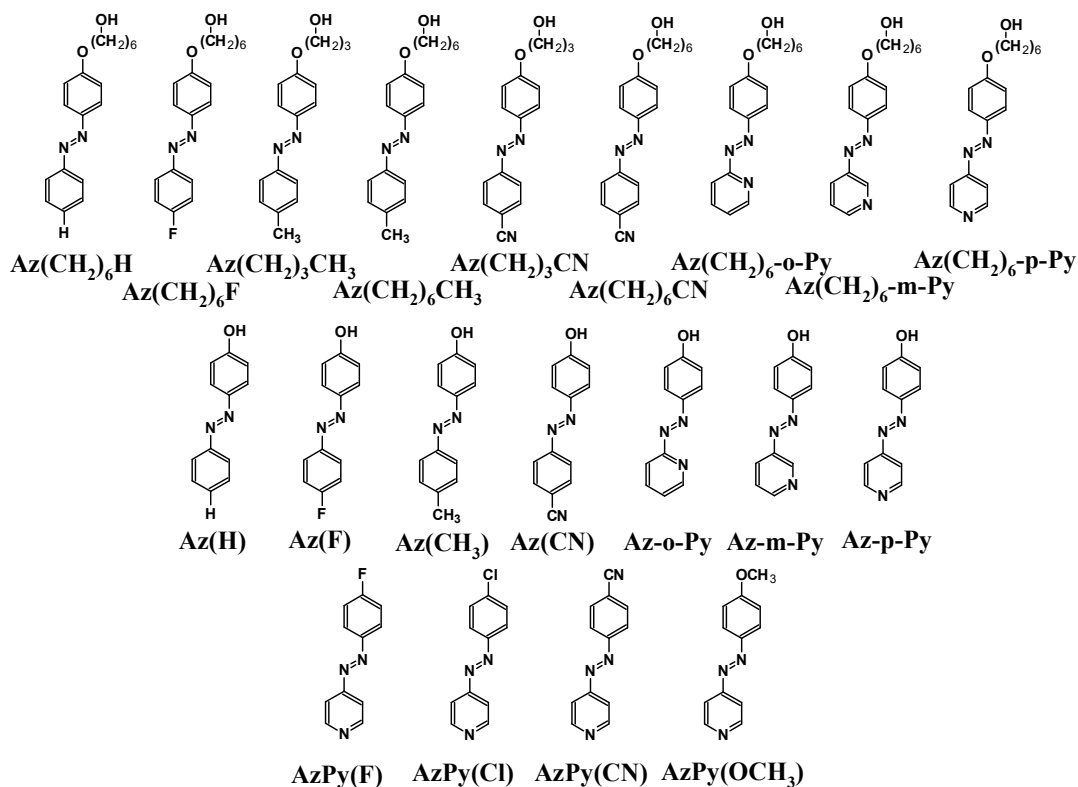
metodą termogravimetryczną (TGA), a dla folii azopoliimidowych przeprowadzono badania właściwości termomechanicznych wykorzystując dynamiczny analizator mechaniczny (DMA) i mechanicznych. Część z badanych związków (13 azochromoforów [71, 82, 109, 126, 202], diamina [104], 2 dibezwodniki [126, 203], 2 polimery „typu T” [100] oraz 4 polimery funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym [72, 71, 124] stanowiły materiały opisane, czy też syntezowane przez Promotorki niniejszej dysertacji.

4.1.1. Azochromofory i (azo)monomery

Na pierwszym etapie otrzymano związki małowcząstkowe – azodiaminy oraz azochromofory. Pozostałe związki z grupami azowymi i dibezwodniki zastosowane do syntez i badań, były odczynnikami dostępnymi komercyjnie lub zostały przekazane przez Promotorki pracy. Azodiaminy i dibezwodniki użyto jako monomery do otrzymania poliimidów funkcjonalizowanych, natomiast azochromofory wykorzystano do przygotowania polimerów typu „gość-gospodarz”.

4.1.1.1. Azochromofory

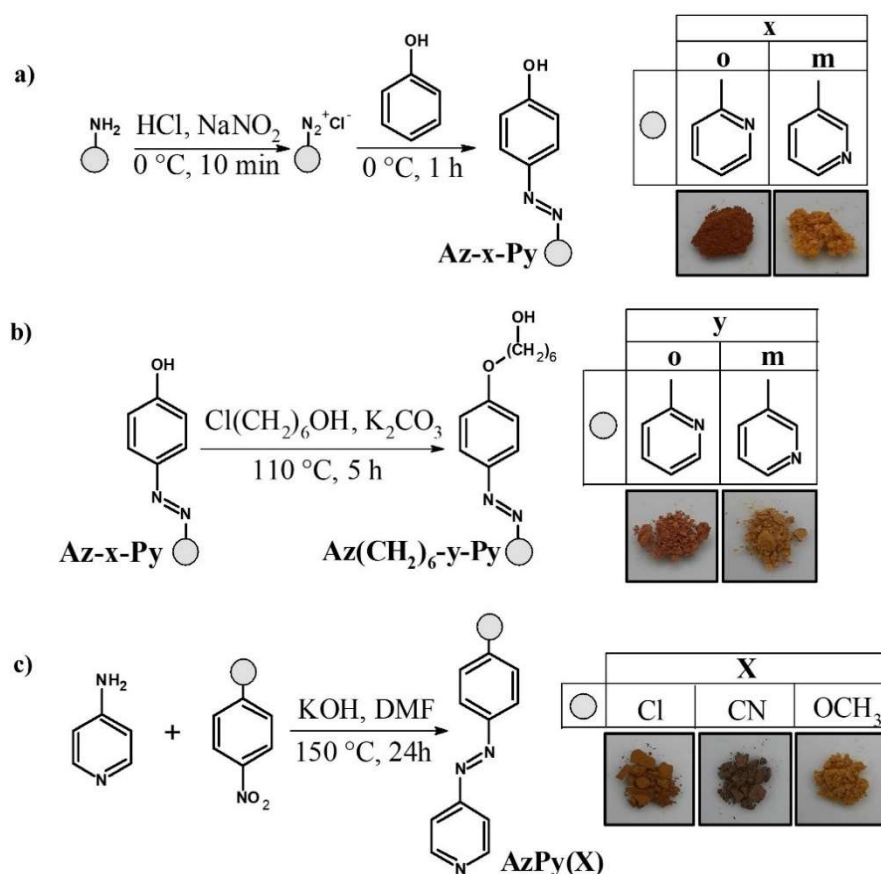
Budowę chemiczną badanych azobarwników przedstawiono na rys. 44. W ramach pracy doktorskiej otrzymano siedem azochromoforów będących pochodnymi azopirydyny. Syntezowane związki zawierały grupę hydroksylową bezpośrednio przyłączoną do grupy azopirydynowej: 4-[(2-pirydino)diazo]fenol (**Az-o-Py**) oraz 4-[(3-pirydino)diazo]fenol (**Az-m-Py**) lub przez łącznik heksylowy: 2-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydyna (**Az(CH₂)₆-o-Py**), 3-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydyna (**Az(CH₂)₆-m-Py**). Syntezowano także trzy pochodne azopirydyny bez grupy hydroksylowej: 4-(4-chlorofenyloazo)pirydynę (**AzPy(Cl)**) z atomem chloru, 4-(4-cyjanofenyloazo)pirydynę (**AzPy(CN)**) z grupą cyjanową oraz 4-(4-metoksyfenyloazo)pirydynę (**AzPy(OCH₃)**) z grupą metoksyłową w pozycji *para* względem wiązania azowego (-N=N-). Wszystkie otrzymane azobarwniki są nowymi związkami. Natomiast pozostałe azochromofory (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆F**, **Az(CH₂)₃CH₃**, **Az(CH₂)₆CH₃**, **Az(CH₂)₃CN**, **Az(CH₂)₆CN**, **Az(CH₂)₆-p-Py**, **Az(H)**, **Az(F)**, **Az(CH₃)**, **Az(CN)**, **Az-p-Py**, **AzPy(F)**) przekazały do badań Promotorki niniejszej pracy.



Rysunek 44. Budowa chemiczna azochromoforów

Pochodne azobenzenu zawierały grupy: hydroksylową, 3-hydroksypropylową i 6-hydroksyheksylową oraz posiadały różne podstawniki w pozycji *para* względem wiązania -N=N-, czyli atom wodoru (**Az(H)**, **Az(CH₂)₆H**)^[109], fluoru (**Az(F)**, **Az(CH₂)₆F**)^[71], grupę metylową (**Az(CH₃)**, **Az(CH₂)₃CH₃**, **Az(CH₂)₆CH₃**)^[202] lub cyjanową (**Az(CN)**, **Az(CH₂)₃CN**, **Az(CH₂)₆CN**)^[202]. Pochodne azopirydyny z atomem azotu obecnym w pozycji *para* względem wiązania azowego zawierały grupę hydroksylową (**Az-p-Py**)^[126], 6-hydroksyheksylową (**Az(CH₂)₆-p-Py**)^[126] lub atom fluoru (**AzPy(F)**)^[82].

Otrzymano azochromofory z grupami -OH, czyli azoalkohole (**Az-o-Py** i **Az-m-Py**) i eteryfikowane azoalkohole (**Az(CH₂)₆-o-Py** i **Az(CH₂)₆-m-Py**), a także pochodne 4-fenylazopirydyny (**AzPy(Cl)**, **AzPy(CN)** i **AzPy(OCH₃)**) – rys. 45. Azoalkohole syntezowano z komercyjnie dostępnych odczynników, w wyniku reakcji pierwszorzędowej aminy aromatycznej (2-aminopirydyna lub 3-aminopirydyna) z fenolem. Na pierwszym etapie otrzymano sól diazoniową, którą utrzymywano w temperaturze 0 °C i środowisku kwaśnym w celu stabilizacji. W kolejnym kroku dodano fenol, a następnie zubożając środowisko reakcji wyodrębniono produkty **Az-o-Py** i **Az-m-Py** z wydajnością odpowiednio 21 i 65% (rys. 45a).



Rysunek 45. Schemat reakcji otrzymania (a) azoalkoholi, (b) eteryfikowanych azoalkoholi i (c) pochodnych 4-fenylazopirydyny oraz zdjęcia osadów

Synteżowane azoalkohole poddano eteryfikacji z 6-chloroheksanolem w atmosferze gazu obojętnego otrzymując **Az(CH₂)₆-o-Py** i **Az(CH₂)₆-m-Py** z wydajnością odpowiednio 38 i 77%, co przedstawia rys. 45b. Pochodne 4-fenylazopirydyny syntezowano z handlowo dostępnych odczynników w wyniku reakcji 4-aminopirydyny z odpowiednim nitrozwiazkiem: 1-chloro-4-nitrobenzenem, 4-nitrobenzotrilem lub 4-nitroanizolem otrzymując **AzPy(Cl)**, **AzPy(CN)** i **AzPy(OCH₃)** wydajnością 5-73% - rys. 45c.

Budowę chemiczną otrzymanych związków potwierdzono badaniami spektroskopowymi: ¹H NMR i FTIR. W widmie ¹H NMR odnotowano sygnały od protonów przy grupach fenyłowych w zakresie 6,96-9,06 ppm. Dla azochromoforów z grupą -OH przyłączoną bezpośrednio do pierścienia fenyłowego (**Az-o-Py** i **Az-m-Py**) obserwowano sygnały przy około 10,50 ppm, natomiast w przypadku azobarwników z grupą hydroksylową na końcu łańcucha alkoksyłowego (**Az(CH₂)₆-o-Py** i **Az(CH₂)₆-m-Py**) sygnały występowały przy 4,35 ppm. Dla barwników z grupą hydroksyalkoksyłową sygnały pochodzące od grup metylenowych występowały w zakresie 1,33-4,10 ppm. Na widmie **AzPy(OCH₃)** w DMSO-d₆ nie odnotowano

sygnału dla grupy metoksylovej, który powinien się znajdować przy około 3,1 ppm. Azochromofor był nierozpuszczalny w innym deuterowanym rozpuszczalniku – chloroformie. Obecność grupy $-OCH_3$ potwierdzono metodą spektroskopii w podczerwieni. Na widmach FTIR otrzymanych azobarwników zarejestrowano pasma absorpcji typowe dla drgań wiązania azowego przy ok. 1590 cm^{-1} oraz charakterystyczne dla pierścienia pirydyny przy ok. 1010 cm^{-1} . Dla pochodnych z grupą hydroksylową (**Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**) obserwowano pasma absorpcyjne w zakresie $3013\text{-}3339\text{ cm}^{-1}$. Ponadto pochodne z łańcuchem hydroksyalkoksylovym (**Az(CH₂)₆-o-Py** i **Az(CH₂)₆-m-Py**) wykazywały pasma absorpcji przy liczbach falowych w zakresie $2853\text{-}2946\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od grup metylenowych. Pasma absorpcji grup eterowych występowały przy ok. 1256 cm^{-1} . W przypadku pochodnych 4-fenylazopirydyny charakterystyczne pasma absorpcji dla drgań wiązania C-Cl występowały przy 742 cm^{-1} , grupy cyjanowej przy 2216 cm^{-1} i grupy metoksylovej przy 2806 cm^{-1} dla odpowiednio **AzPy(Cl)**, **AzPy(CN)** i **AzPy(OCH₃)**.

Rozpuszczalność

Wszystkie otrzymane związki poddano ilościowemu (5 mg/ml) badaniu rozpuszczalności w ośmiu rozpuszczalnikach organicznych oraz wodzie, wyniki zebrano w tabeli 1. Azochromofory charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością w DMF, DMSO i NMP w temperaturze pokojowej. Analizując wpływ budowy azobarwnika na rozpuszczalność można zauważyć, że pochodne azopirydyny były trudniej rozpuszczalne w porównaniu z pochodnymi azobenzenu. Wprowadzenie do pochodnych azopirydyny łańcucha hydroksyalkoksylovego poprawiło ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach niepolarnych. Zastąpienie w pochodnych azopirydyny grupy hydroksylowej atomem fluoru (**AzPy(F)**), chloru (**AzPy(Cl)**), grupą cyjanową (**AzPy(CN)**) lub metoksylovą (**AzPy(OCH₃)**) powodowało obniżenie rozpuszczalności – związki były częściowo rozpuszczalne w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika lub całkowicie nierozpuszczalne.

Tabela 1. Rozpuszczalność azochromoforów w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie

Azochromofor	Toluen	THF	Octan etylu	CHCl ₃	DMF	DMSO	NMP	EtOH	H ₂ O
Az(CH₂)₆H	++	++	++	++	++	++	++	++	-
Az(CH₂)₆F	++	++	++	++	++	++	++	++	±
Az(CH₂)₃CH₃	++	++	++	++	++	++	++	++	-
Az(CH₂)₆CH₃	++	++	++	++	++	++	++	++	-
Az(CH₂)₃CN	+	++	++	++	++	++	++	+	±
Az(CH₂)₆CN	+	++	++	++	++	++	++	+	±
Az(CH₂)₆-o-Py	+	+	+	+	++	++	++	++	±
Az(CH₂)₆-m-Py	+	++	+	++	++	++	++	++	±
Az(CH₂)₆-p-Py	+	+	±	+	++	++	++	++	-
Az(H)	++	++	++	+	++	++	++	++	±
Az(F)	++	++	++	++	++	++	++	++	±
Az(CH₃)	++	++	++	++	++	++	++	+	±
Az(CN)	+	++	++	+	++	++	++	++	±
Az-o-Py	±	±	±	±	++	++	++	+	-
Az-m-Py	±	++	±	±	++	++	++	++	±
Az-p-Py	±	±	±	±	++	++	++	+	-
AzPy(F)	±	±	±	+	++	++	++	±	±
AzPy(Cl)	±	±	±	±	++	++	++	±	±
AzPy(CN)	±	±	±	-	++	++	++	±	±
AzPy(OCH₃)	-	±	±	±	++	++	++	±	±

5 mg azochromoforu w 1 ml rozpuszczalnika
 Symbole: ++ rozpuszczalny w temperaturze pokojowej; + rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, ± częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia; - nierozpuszczalny w temperaturze wrzenia.
 Rozpuszczalniki: (THF) tetrahydrofuran; (CHCl₃) chloroform; (DMF) *N,N*-dimetyloformamid; (DMSO) dimetylosulfotlenek; (NMP) *N*-metylo-2-pirolidon; (EtOH) etanol.

Właściwości termiczne

Wartości temperatur topnienia (T_i) zeszklenia (T_g) azochromoforów, polimerów funkcjonalizowanych, matryc polimerowych oraz układów typu „gość-gospodarz” wyznaczono metodą różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC). Dla pochodnych azobenzenu i azopirydyny w pierwszym cyklu ogrzewania wyznaczono temperaturę topnienia, a następnie próbki schłodzono ciekłym azotem. Po ponownym ogrzaniu stopionych azobarwników obserwowano T_g , a przy dalszym ogrzewaniu egzotermiczny pik spowodowany krystalizacją (T_k). Temperatury zeszklenia i krystalizacji odczytano z drugiego cyklu ogrzewania.

Właściwości termiczne tj. temperatury topnienia (T_i), zeszklenia (T_g) i krystalizacji (T_k) wyznaczone metodą różnicowej kalymetrii skaningowej zebrano w tabeli 2. W pierwszym cyklu ogrzewania dla wszystkich otrzymanych azochromoforów obserwowano endotermiczny pik odpowiadający temperaturze topnienia (T_i). Azozwiązki topiły się w szerokim przedziale temperatur 80-305 °C. Pochodne azobenzenu i azopirydyny zawierające grupy hydroksylowe (**Az(H)**, **Az(F)**),

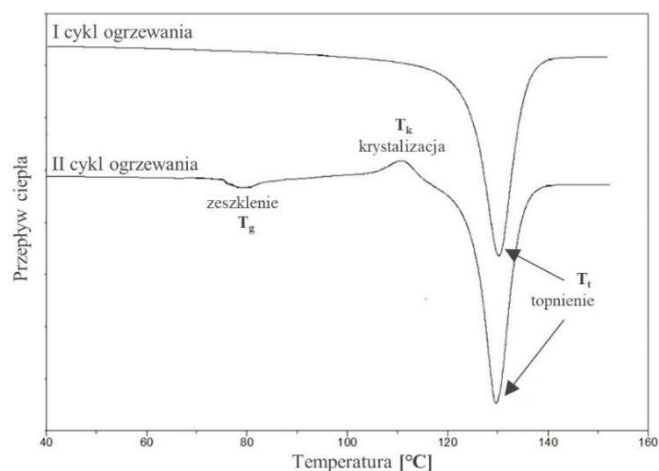
Az(CH₃), Az(CN), Az-o-Py, Az-m-Py, Az-p-Py) wykazywały wyższe T_t (150-262 °C) niż ich analogi z grupą 3-hydroksypropylową lub 6-hydroksyheksylową (80-167 °C) (**Az(CH₂)₆H, Az(CH₂)₆F, Az(CH₂)₃CH₃, Az(CH₂)₆CH₃, Az(CH₂)₃CN, Az(CH₂)₆CN, Az(CH₂)₆-o-Py, Az(CH₂)₆-m-Py, Az(CH₂)₆-p-Py**).

Tabela 2. Temperatury topnienia (T_t), zeszklenia (T_g) i krystalizacji (T_k) azochromoforów

Azochromofor	T_t [°C]	T_g [°C]	T_k [°C]
Az(CH₂)₆H	82 ^[109]	-16	57
Az(CH₂)₆F	80 ^[71]	-16	62
Az(CH₂)₃CH₃	113 ^[202]	-2	46
Az(CH₂)₆CH₃	88 ^[71]	18	63
Az(CH₂)₃CN	167 ^[202]	31	108
Az(CH₂)₆CN	148 ^[71]	25	70
Az(CH₂)₆-o-Py	127	21*	112*
Az(CH₂)₆-m-Py	87	-32	12
Az(CH₂)₆-p-Py	130 ^[82]	78 ^[82]	109
Az(H)	156 ^[127]	-73	5
Az(F)	152 ^[82]	-18 ^[82]	100
Az(CH₃)	150 ^[82]	4 ^[82]	68
Az(CN)	204 ^[71]	nw	184
Az-o-Py	262	63	133
Az-m-Py	225	-28	39
Az-p-Py	262 ^[126]	81	168
AzPy(F)	161 ^[82]	151 ^[82]	nw
AzPy(Cl)	305	207	248
AzPy(CN)	195	171	nw
AzPy(OCH₃)	303	nw	289
* - wynik dla związku semikrystalicznego, nw – nie wykryto.			

Dłuższy łańcuch alkoksylowy powodował obniżenie temperatury topnienia, co obserwowano dla par **Az(CH₂)₃CH₃** i **Az(CH₂)₆CH₃** oraz **Az(CH₂)₃CN** i **Az(CH₂)₆CN**. Porównując azochromofory z grupą hydroksylową lub hydroksyalkoksylową różniące się podstawnikiem w pozycji *para* względem wiązania azowego (-H, -F, -CH₃, -CN) stwierdzono, że grupa cyjanowa powodowała wzrost T_t . Pochodne azopirydyny wykazywały wyższe wartości temperatur topnienia w porównaniu z pochodnymi azobenzenu (**Az(CH₂)₆H** i **Az(H)**). Biorąc pod uwagę pochodne azopirydyny z grupą hydroksylową lub hydroksyalkoksylową stwierdzono, że najwyższymi wartościami T_t charakteryzowały się azochromofory z atomem azotu zlokalizowanym w pozycji *para* względem wiązania azowego (**Az(CH₂)₆-p-Py, Az-p-Py**), podczas gdy najniższą temperaturę topnienia odnotowano dla pochodnych *meta* (**Az(CH₂)₆-m-Py, Az-m-Py**). Dla azobarwników z pierścieniem pirydyny, zastąpienie grupy hydroksylowej

w azozwiązku **Az-p-Py** innym podstawnikiem powodowało wzrost (dla **AzPy(Cl)**, **AzPy(OCH₃)**) lub spadek (dla **AzPy(F)** i **AzPy(CN)**) temperatury, w której azochromofory ulegały topnieniu. Po zarejestrowaniu T_t stopione barwniki szybko schłodzono przy użyciu ciekłego azotu. Następnie ponownie je ogrzewano obserwując w drugim cyklu temperaturę zeszklenia, a podczas dalszego ogrzewania egzotermiczny pik spowodowany krystalizacją. Przykładowe termogramy DSC przedstawiono na rys. 46.



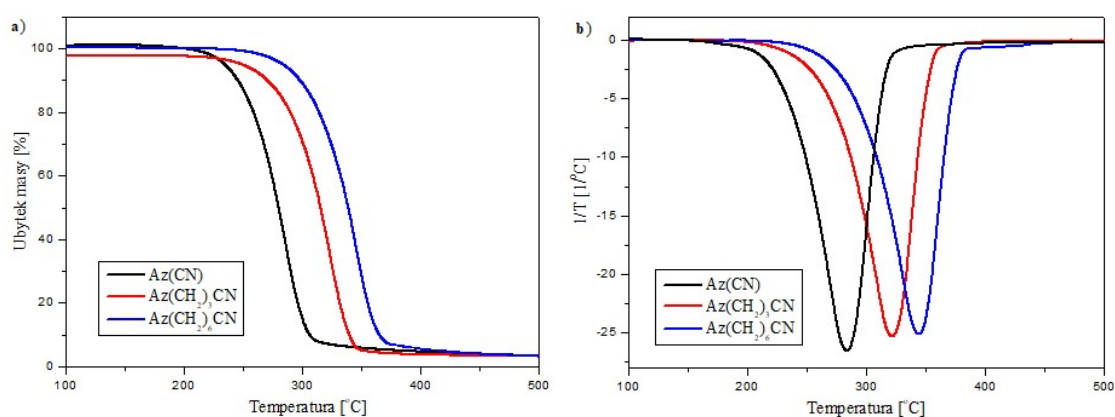
Rysunek 46. Termogramy DSC zarejestrowane podczas kolejnych cykli ogrzewania **Az(CH₂)₆-p-Py**

Wszystkie badane azochromofory z wyjątkiem **Az(CN)** i **AzPy(OCH₃)** wykazywały T_g . Pochodne azobenzenu z grupą hydroksyalkoksyłową charakteryzowały się wyższymi temperaturami zeszklenia niż analogi z grupą hydroksyłową, podczas gdy dla pochodnych azopirydyny obserwowano odwrotną zależność. Wyższe temperatury krystalizacji wykazywały pochodne azobenzenu i azopirydyny z grupą hydroksyalkoksyłową niż hydroksyłową, z wyjątkiem barwnika **Az(H)**. Wśród azochromoforów z grupą hydroksyłową lub hydroksyalkoksyłową wyższą T_g i T_k wykazywały azochromofory zawierające podstawniki elektronoakceptorowe z wyjątkiem **Az(F)** i **Az(CH₂)₆F**. Może to wynikać z powstawania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy grupą hydroksyłową, a atomem azotu wiązania azowego, usztywniających strukturę azobarwnika [1, 25, 204]. Pochodne azopirydyny charakteryzowały się wyższymi temperaturami zeszklenia i krystalizacji w porównaniu z analogami azobenzenowymi (**Az(CH₂)₆H**, **Az(H)**) z wyjątkiem **Az(CH₂)₆-m-Py** – tabela 2. Biorąc pod uwagę pochodne azopirydyny z grupą hydroksyłową lub hydroksyalkoksyłową, najwyższe wartości T_g i T_k odnotowano dla azochromoforów

z atomem azotu w pozycji *para* względem wiązania -N=N- (**Az(CH₂)₆-p-Py**, **Az-p-Py**), podczas gdy najniższe wykazywały pochodne *meta* (**Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az-m-Py**). Spośród wszystkich azobarwników z pierścieniem pirydyny, najwyższe wartości T_g i T_k obserwowano dla pochodnych 4-fenylazopirydyny (**AzPy(F)**, **AzPy(Cl)**, **AzPy(CN)**, **AzPy(OCH₃)**). Wartości T_k nie obserwowano dla **AzPy(F)** i **AzPy(CN)**.

Stabilność termiczną badanych azochromoforów, polimerów funkcjonalizowanych oraz układów typu „gość-gospodarz” badano metodą termogravimetryczną (TGA). Podczas pomiaru rejestrowano ubytek masy towarzyszący dynamicznemu ogrzewaniu próbki w atmosferze gazu obojętnego. Na podstawie uzyskanych termogramów wyznaczono temperatury 5% ($T_{5\%}$) i 10% ($T_{10\%}$) ubytku masy, które przyjmuje się jako temperatury początku rozkładu termicznego. Ponadto, określono pozostałość masy azochromoforów w 500 °C, układów typu „gość-gospodarz” po ogrzaniu do temperatury 500 °C i 800 °C, a także poliimidów funkcjonalizowanych w temperaturze 800 °C. Temperatury maksymalnej szybkości rozkładu odczytano z krzywych różniczkowych (DTG).

Właściwości termiczne pochodnych azobenzenu i azopirydyny wyznaczone metodą termogravimetryczną zebrano w tabeli 3.



Rysunek 47. (a) Krzywe termogravimetryczne obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azochromoforów **Az(CN)**, **Az(CH₂)₃CN**, **Az(CH₂)₆CN**

Azochromofory charakteryzowały się temperaturami początku rozkładu termicznego w zakresie 104-284 °C ($T_{5\%}$) i 124-302 °C ($T_{10\%}$). Większość badanych azobarwników wykazywała jednostopniowy rozkład termiczny z temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu w zakresie 237-343 °C. Wyjątek stanowiło pięć azozwiązków, dla których zarejestrowano dwu- (**Az-o-Py**, **AzPy(F)**, **AzPy(CN)**, **AzPy(OCH₃)**) lub trójstopniowy

(Az(CH₃)) przebieg rozkładu termicznego 127-631 °C. Przykładowe krzywe przedstawiono na rys. 47.

Tabela 3. Stabilność termiczna azochromoforów

Azochromofor	T _{5%} ^a [°C]	T _{10%} ^b [°C]	T _{maks.} ^c [°C]	Pozostałość masy w 500 °C [%]
Az(CH₂)₆H	255	268	312	1
Az(CH₂)₆F	256	270	317	0
Az(CH₂)₃CH₃	234	246	284	2
Az(CH₂)₆CH₃	262	278	324	1
Az(CH₂)₃CN	248	270	321	3
Az(CH₂)₆CN	283	298	343	3
Az(CH₂)₆-o-Py	263	279	322	8
Az(CH₂)₆-m-Py	272	289	334	9
Az(CH₂)₆-p-Py	272	288	333	5
Az(H)	188	202	244	2
Az(F)	187	199	237	2
Az(CH₃)	114	124	127; 237; 289	22
Az(CN)	234	245	283	3
Az-o-Py	247	259	284; 567	17
Az-m-Py	237	247	281	9
Az-p-Py	240	250	277	10
AzPy(F)	248	276	317; 631	23
AzPy(Cl)	275	299	342	17
AzPy(CN)	104	259	211; 309	60
AzPy(OCH₃)	284	302	349; 615	7
^{a, b} – temperatura 5 i 10 % ubytku masy, ^c – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, monitorowana przez DTG.				

Obserwowano zależność T_{5%}, T_{10%} oraz T_{maks.} od obecności grupy hydroksylowej (-OH) lub alkoksylowej (-O(CH₂)₃OH, -O(CH₂)₆OH) występującej w pozycji *para* względem wiązania -N=N-. Najwyższe wartości temperatur 5 i 10% ubytku masy oraz temperatury maksymalnej szybkości rozkładu uzyskano dla azochromoforów z grupą 6-hydroksyheksylową, nieco niższe dla azobarwników z grupą 3-hydroksypropylową, natomiast najniższe dla azozwiązków z grupą hydroksylową (tabela 3, rys. 47). Analizując pochodne azobenzenu z tą samą grupą hydroksylową lub hydroksyalkoksylową, różniące się podstawnikiem w pozycji *para* w stosunku do wiązania azowego (-H, -F, -CH₃, -CN) stwierdzono, że grupa cyjanowa wpływała na zwiększenie wartości temperatur początku rozkładu termicznego i temperatury najszybszego ubytku masy. Wyższe temperatury T_{5%} i T_{10%} azochromoforów z podstawnikiem cyjanowym, pierścieniem pirydyny lub atomem fluoru (poza **Az(F)** i **AzPy(CN)**) w porównaniu z azobarwnikami z atomem wodoru lub grupą metylową mogą wynikać z charakteru push-pull azozwiązków, czyli obecności zarówno

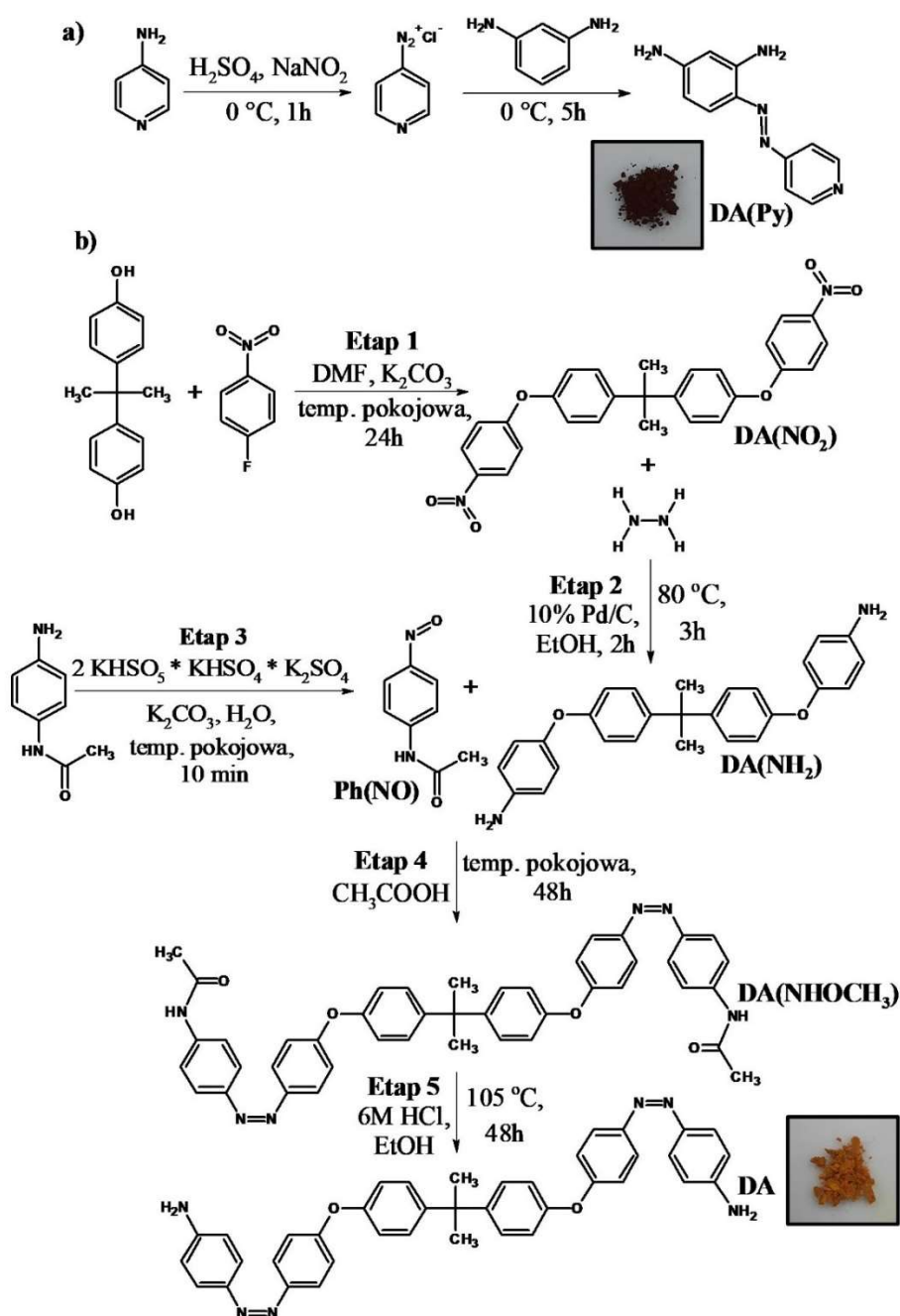
podstawników elektronodonorowych i elektronoakceptorowych. Podczas rozkładu termicznego azochromoforów następuje zerwanie wiązania pomiędzy atomem azotu w wiązaniu

-N=N-, a atomem węgla w pierścieniu aromatycznym. Zwiększona stabilność termiczna azobarwników typu push-pull może być spowodowana efektem rezonansowym, wynikającym z silnego udziału wiązania podwójnego pomiędzy atomem azotu wiązania azowego, a węglem aromatycznym^[205]. Porównując pochodne azobenzenu i azopirydyny z grupą -OH (**Az(H)**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**) lub 6-hydroksyheksylową (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**) obserwowano, że wprowadzenie do struktury pirydyny poprawiało stabilność termiczną azobarwników. Biorąc pod uwagę lokalizację atomu azotu w pierścieniu pirydyny względem wiązania azowego na wartości T_{5%}, T_{10%} oraz T_{maks.} stwierdzono, że dla azozwiązków z grupą hydroksylową najwyższymi temperaturami początku rozkładu termicznego i temperaturą najszybszego ubytku masy charakteryzował się **Az-o-Py**, podczas gdy dla azochromoforów z grupą hydroksyalkoksyłową (-O(CH₂)₆OH) był to **Az(CH₂)₆-m-Py**. Pochodne 4-fenylazopirydyny wykazywały równie wysokie temperatury 5 i 10% ubytku masy oraz temperatury maksymalnej szybkości rozkładu co azobarwnik **Az-p-Py** z wyjątkiem **AzPy(CN)**, dla którego odnotowano najniższą wartość T_{5%}. Obserwowano wpływ budowy azozwiązku na pozostałość masy w 500 °C. Pochodne azopirydyny wykazywały wyższe pozostałości próbki mieszczące się w zakresie 5-60% w porównaniu z analogami azobenzenowymi (0-3%), za wyjątkiem **Az(CH₃)**.

4.1.1.2. Azodiaminy

W celu otrzymania poliimidów funkcjonalizowanych z azochromoforami łańcuchu głównym i „typu T”, syntezowano dwie azodiaminy: 2,4-diaminoazopirydynę (**DA(Py)**) zawierającą pierścień pirydyny oraz 2,2-bis{4-[4(4-aminofenylodiazenylo)fenoksy]fenylo} propan (**DA**) z dwoma ugrupowaniami azowymi (-N=N-) w cząsteczce – rys. 48. 2,4-Diaminoazopirydyna jest nowym związkiem^[5], natomiast azodiaminę **DA** opisano wcześniej w pracy^[87]. Do syntezy azopoliimidów zastosowano także 2,4-diaminoazobenzen^[104] otrzymany przez Promotorkę pomocniczą niniejszej pracy. Azodiaminę **DA(Py)** syntezowano w wyniku sprzęgania 4-aminopirydyny z m-fenylendiaminą - rys. 48a. Synteza związku azowego zgodnie z metodą stosowaną dla azochromoforów, opisaną w rozdziale eksperymentalnym 6.3.2.

nie przyniosła rezultatów, dlatego procedurę zmodyfikowano obniżając pH środowiska reakcji. Otrzymano produkt z wydajnością 8%.



Rysunek 48. Schemat syntezy azodiamin: (a) DA(Py) i (b) DA oraz zdjęcia osadów

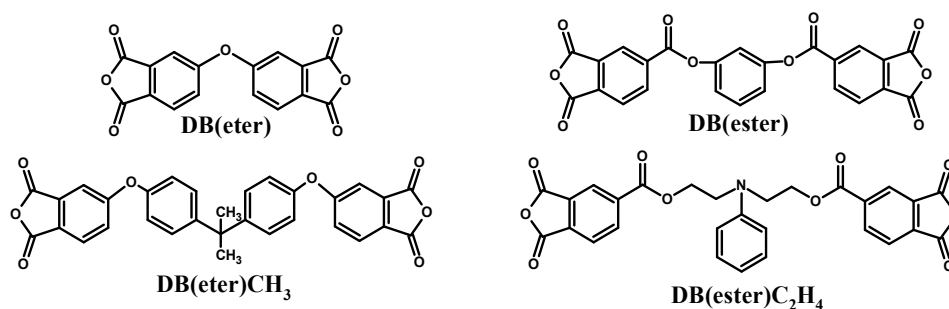
Azodiaminę DA z dwoma ugrupowaniami azowymi w cząsteczce otrzymano w wyniku reakcji składającej się z pięciu etapów, zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [87]. Schemat syntezy przedstawia rys. 48b. Syntezę rozpoczęto od kondensacji 2,2-bis(4-hydroksyfenylo) propanu i 4-fluoronitrobenzenu (rys. 48b - etap 1)

otrzymując 2,2-bis[4-(4-nitrofenoksy)fenylo] propan (**DA(NO₂)**). Na następnym etapie zredukowano grupę nitrową (-NO₂) do grupy aminowej (-NH₂) (rys. 48b - etap 2) i otrzymano zaplanowany 2,2-bis[4-(4-aminofenoksy)fenylo] propan (**DA(NH₂)**). Na pobocznym trzecim etapie reakcji utleniono 4'-aminoacetanilid (rys. 48b - etap 3) otrzymując N-(4-nitrozofenylo) acetamid (**Ph(NO)**). Na czwartym etapie przeprowadzono reakcję kondensacji pomiędzy produktami etapu drugiego i trzeciego (rys. 48b - etap 4) otrzymując 2,2-bis{4-[4-(4-acetamidofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propan (**DA(NHOCH₃)**). W ostatnim kroku syntezowany **DA(NHOCH₃)** poddano hydrolizie (rys. 48b - etap 5) otrzymując 2,2-bis{4-[4-(4-aminofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propan (**DA**) w z wydajnością 68%.

Na widmach ¹H NMR otrzymanych azodiamin obserwowano sygnały w zakresie 6,66-8,68 ppm pochodzące od protonów pierścieni aromatycznych. Sygnały od grup aminowych (-NH₂) obserwowano w zakresie 6,04-7,63 ppm. Ponadto azodiamina **DA** wykazywała sygnał przy 1,67 ppm pochodzący od grup metylowych. Na widmach absorpcyjnych FTIR obserwowano pasma absorpcji pochodzące od drgań grupy -NH₂ w zakresie 3082-3430 cm⁻¹. Przy około 1590 cm⁻¹ odnotowano pasma charakterystyczne dla drgań wiązania azowego (-N=N-). Dla diaminy **DA(Py)** obserwowano sygnał przy 995 cm⁻¹, typowy dla drgań pierścienia pirydyny. Pasma absorpcyjne diaminy **DA** z dwoma wiązaniami azowymi w cząsteczce, związane z drganiami charakterystycznymi dla grup metylowych, obecne były w zakresie 2969-3206 cm⁻¹, natomiast charakterystyczne dla wiązania -C-O-C- obserwowano przy 1239 cm⁻¹.

4.1.1.3. Dibezwodniki

Do syntezy funkcjonalizowanych poliimidów zastosowano dibezwodniki eterowe i estrowe, których budowę chemiczną przedstawia rys. 49.



Rysunek 49. Budowa chemiczna dibezwodników

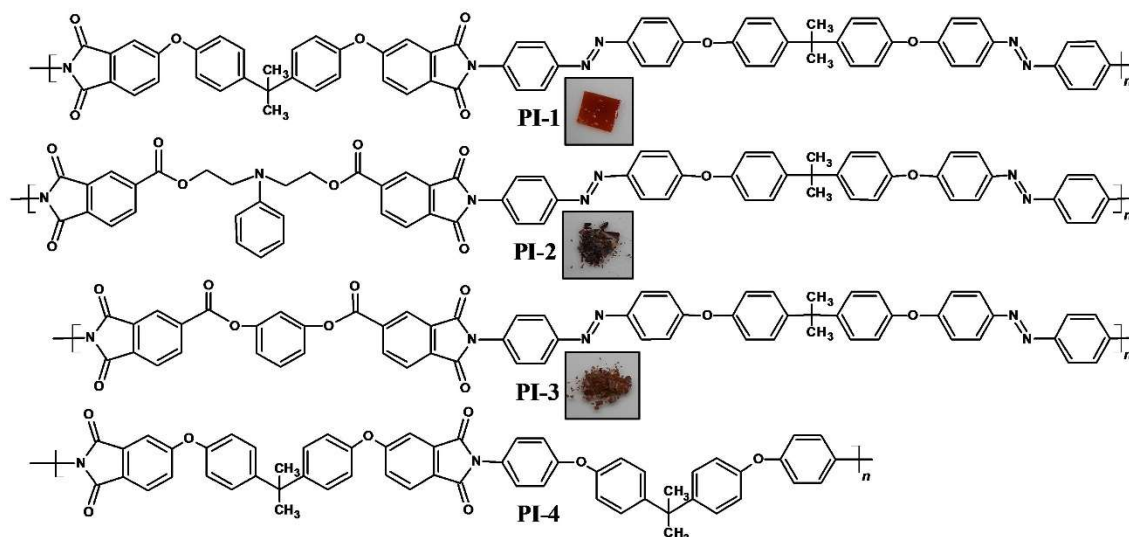
Dibezwodniki eterowe (**DB(eter)**, **DB(eter)CH₃**) były odczynnikami dostępnymi komercyjnie, natomiast dibezwodniki estrowe (**DB(ester)**, **DB(esterC₂H₄)**) przekazała do dalszych syntez Promotorka pomocnicza niniejszej pracy ^[126, 203].

4.1.2. Poliimidy zawierające pochodne azobenzenu i azopirydyny

W ramach pracy doktorskiej wytypowano do badań polimery zawierające pierścienie imidowe i pochodne azobenzenu lub azopirydyny. Literatura przedmiotu jednoznacznie określa, że polimery dedykowane zastosowaniom fonicznym i optoelektronicznym powinny wykazywać wysokie temperatury zeszklenia oraz dużą stabilność termiczną. Spełnienie tych kryteriów ma kluczowe znaczenie w zapewnieniu stabilności fotoindukowanej anizotropii optycznej oraz wysokiego progu uszkodzenia termicznego. Poliimidy różniły się sposobem przyłączenia azobarwnika do łańcucha głównego polimeru. Otrzymano polimery, w których azochromofor: (i) wbudowano w łańcuch główny, (ii) jeden z jego pierścieni stanowił integralną część łańcucha głównego, czyli azopolimery „typu T” lub (iii) był przyłączony do łańcucha głównego przy pomocy łącznika alkoksylowego.

4.1.2.1. Azopoliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu głównym

Pierwszą badaną grupę polimerów stanowiły poliimidy zawierające w łańcuchu głównym dwie grupy azobenzenowe w merze oraz wiązania eterowe (**PI-1**) lub estrowe (**PI-2**, **PI-3**) – rys. 50. Dodatkowo poliestroimid **PI-2** zawierał w łańcuchu głównym grupy metylenowe. Otrzymane azopoliimidy **PI-1**, **PI-2** i **PI-3** są nowymi związkami, które opisano w publikacji ^[3]. Rysunek 50 przedstawia również poliimid **PI-4**, który zastosowano do wytworzenia membrany referencyjnej dla folii azopoliimidowej **PI-1** w badaniach przepuszczalności gazów opisanych w części badawczej w rozdziale 4.5.3. Polimer **PI-4** jest strukturalnie podobny do poliimidu **PI-1**, jednak pozbawiony wiązań azowych. **PI-4** przekazała do dalszych badań mgr inż. Klaudia Nocoń-Szmajda z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze ^[206].



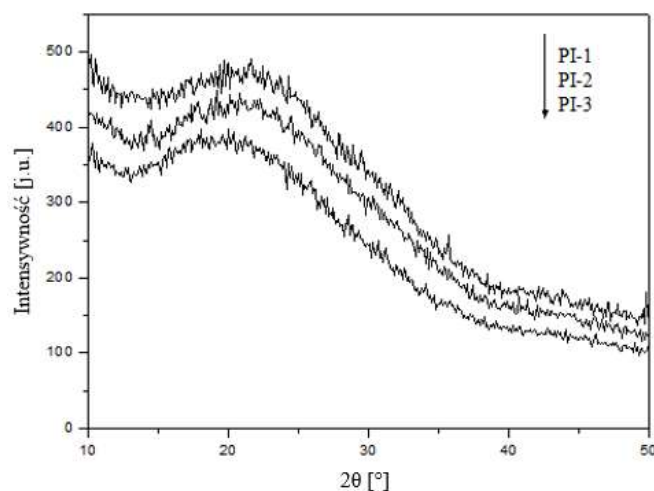
Rysunek 50. Budowa chemiczna azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (PI-1 – PI-3), poliimidu PI-4 oraz zdjęcia osadów

Poliimidy zawierające azochromofor w łańcuchu głównym otrzymano na drodze dwuetapowej syntezy. Na pierwszym etapie w wyniku niskotemperaturowej reakcji polikondensacji równomolowych ilości odpowiedniego dibezwrodnika (**DB(eter)CH₃**, **DB(eter)C₂H₄**) lub **DB(eter)**) z azodiaminą **DA** otrzymano poliamidokwasy. Na drugim etapie reakcji poliamidokwasy przekształcono w poliimidy w wyniku termicznej dehydratacji, wygrzewając je w piecu próżniowym. Zamknięcie pierścieni imidowych początkowo prowadzono w temperaturze 100 °C przez 2h, a następnie warunki wygrzewania ustalono w oparciu o badania DSC poliamidokwasów, na podstawie których ustalono temperatury cyklizacji w zakresie 150 do 225 °C. W wyniku reakcji otrzymano **PI-1** w postaci folii oraz **PI-2** i **PI-3** w postaci proszku. Wydajności reakcji wynosiły 94-98%.

Budowę chemiczną polimerów potwierdzono metodami spektroskopowymi: ¹H NMR, FTIR oraz analizą elementarną. Na widmach ¹H NMR obserwowano sygnały w zakresie 6,61-8,45 ppm pochodzące od protonów pierścieni aromatycznych. Azopolyimidy charakteryzowały się obecnością singletów przy około 1,70 ppm, charakterystycznych dla grup metylowych znajdujących się w części pochodzącej od azodiaminy. Ponadto dla poliimidu **PI-1** odnotowano sygnał przy 1,25 ppm pochodzący od grup metylowych zlokalizowanych w części pochodzącej od dibezwrodnika, pomiędzy wiązaniami amidowymi. Na widmie poliestroimidu **PI-2** obecne były sygnały pochodzące od grup alifatycznych połączonych z atomem azotu i wiązaniem estrowym, odpowiednio przy 3,86 ppm i 4,50 ppm. W widmach absorpcyjnych w podczerwieni

pasma absorpcji grup metylowych i etylowych obserwowano przy liczbach falowych w zakresie $2872\text{-}3107\text{ cm}^{-1}$. Pasma absorpcji charakterystyczne dla symetrycznych i niesymetrycznych drgań rozciągających grupy karbonylowej w pięcioczłonowym pierścieniu imidowym odnotowano przy około 1780 cm^{-1} i 1720 cm^{-1} . W widmach FTIR wszystkich azopoliimidów zarejestrowano również pasmo absorpcji przy około 1595 cm^{-1} , odpowiadające drganiom wiązania azowego (-N=N-). Pasma absorpcji drgań rozciągających i deformacyjnych wiązania C-N w pierścieniu imidowym obecne były przy około 1368 cm^{-1} i 725 cm^{-1} . Poliimid **PI-1** wykazywał dodatkowe pasmo absorpcji przy 1238 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy -C-O-C- . Wyniki analizy elementarnej wskazały na dobrą zgodność pomiędzy teoretycznymi i wyznaczonymi zawartościami procentowymi azotu i wodoru. Różnice w zawartości węgla wynoszące maksymalnie 2,22%, mogą wynikać z trudności w spalaniu poliimidów, spowodowane ich wysoką stabilnością termiczną.

Materiały do zastosowań w fotonice, powinny charakteryzować się strukturą amorficzną. Jednorodny optycznie materiał zapobiega niepożądanemu rozpraszaniu światła na granicach pomiędzy krystalitami w obszarach uporządkowanych [124, 207]. Analizę budowy nadcząsteczkowej poliimidów przeprowadzono metodą szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXS). Dla badanych poliimidów obserwowano szerokie halo w zakresie $16\text{-}38^\circ$ charakterystyczne dla materiałów amorficznych. Dyfraktogramy rentgenowskie dla poliimidów z azochromoforami w łańcuchu głównym przedstawiono na rys. 51.



Rysunek 51. Dyfraktogramy rentgenowskie azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**)

Jak wynika z informacji dostępnych w literaturze, poliimidy do zastosowań w fotonice nie powinny wykazywać zbyt wysokich mas molowych, ponieważ skłębienie się długich łańcuchów polimerowych mogłoby utrudniać procesy fotoindukowane [85, 208, 209]. Masy molowe oraz dyspersyjność otrzymanych poliimidów wyznaczono metodą chromatografii wykluczania z wykorzystaniem wzorców polistyrenowych, stosując DMF jako rozpuszczalnik. Zredukowaną lepkość wyznaczono metodą wiskozymetryczną. Wyniki badań zebrano w tabeli 4.

Tabela 4. Lepkość zredukowana (η_{red}), wagowo (M_w) i liczbowo (M_n) średnich mas molowych i rozrzut mas molowych (M_w/M_n) azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) oraz poliimidu **PI-4**

Poliimid	η_{red} [dL \times g ⁻¹] ^a	SEC ^b		
		$M_n \times 10^3$ [g/mol]	$M_w \times 10^3$ [g/mol]	M_w/M_n
PI-1	0,8	14	22	1,5
PI-2	0,4	2,4	7,2	3,7
PI-3	0,1	–	–	–
PI-4	0,9	73	128,9	1,8

^a lepkość zredukowana polimerów rozpuszczonych w NMP; stężenie: 0,2g/100ml; temperatura 25 °C,
^b masy molowe i rozrzut mas polimerów rozpuszczonych w DMF.

Analiza wyników badań lepkościowych wskazywała na niską masę molową **PI-3**. Wyniki badań uzyskane metodą chromatograficzną dla **PI-2** świadczyły o jego oligomerycznej naturze. Poliimidy **PI-2** i **PI-3** pomimo swojej niskiej masy molowej wykazywały dobre właściwości warstwowotwórcze. Poliimid **PI-1** charakteryzował się znacznie wyższą masą molową, co umożliwiło przygotowanie folii oraz membran do dalszych badań. Należy zaznaczyć, że ze względu na zastosowanie wzorców polistyrenowych, wyznaczone masy molowe są obarczone błędem i mają jedynie charakter poglądowy.

Rozpuszczalność

Rozpuszczalność poliimidów badano ilościowo (10 mg/ml) w temperaturze pokojowej i temperaturze wrzenia sześciu rozpuszczalników organicznych. Wyniki zebrano w tabeli 5. Wszystkie badane związki wykazywały bardzo dobrą rozpuszczalność w NMP w temperaturze pokojowej. Poliimid **PI-1** o najwyższej masie molowej spośród azopolimerów (**PI-1 – PI-3**) charakteryzował się najlepszą rozpuszczalnością w THF i CHCl₃ w temperaturze pokojowej.

Tabela 5. Rozpuszczalność azopoliiimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1** – **PI-3**) oraz poliimidu **PI-4** w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

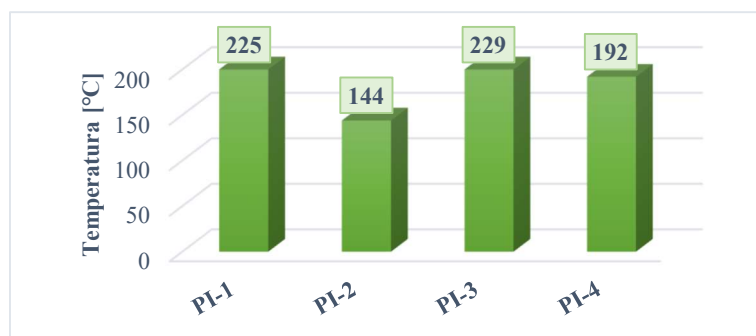
Poliimid	THF	CHCl ₃	Cykloheksanon	DMF	DMSO	NMP
PI-1	++	++	+	±	++	++
PI-2	±	±	±	±	±	++
PI-3	±	±	±	+	+	++
PI-4 ^[206]	++	++	±	+	±	++

10 mg poliimidu w 1 ml rozpuszczalnika.
 Symbole: ++ rozpuszczalny w temperaturze pokojowej; + rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, ± częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia.
 Rozpuszczalniki: (THF) tetrahydrofuran; (CHCl₃) chloroform; (DMF) *N,N*-dimetyloformamid; (DMSO) dimetylosulfotlenek; (NMP) *N*-metylo-2-pirolidon.

Lepsza rozpuszczalność poliimidu **PI-1** w porównaniu z **PI-2** i **PI-3** może wynikać z obecności grup eterowych, mogących zwiększać elastyczność łańcucha polimerowego, a tym samym powodować poprawę rozpuszczalności ^[101, 210]. Azopolimer **PI-2** pomimo większej elastyczności łańcucha polimerowego, związanego z obecnością elastycznych grup etylowych, wykazywał słabszą rozpuszczalność w DMF i DMSO w porównaniu z **PI-3**, co może być spowodowane niższą masą molową **PI-3**.

Właściwości termiczne

W termogramach DSC azopoliiimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1** – **PI-3**) obserwowano wyraźne przejścia szkliste. Ponadto, nie odnotowano endotermicznych pików spowodowanych topnieniem, co potwierdza amorficzną strukturę azopolimerów. Otrzymane poliimidy funkcjonalizowane azochromoforami w łańcuchu głównym charakteryzowały się dobrymi właściwościami termicznymi. Temperatury zeszklenia odczytane z drugiego cyklu ogrzewania mieściły się w zakresie od 144 °C do 229 °C. Wyniki przedstawia rys. 52.



Rysunek 52. Temperatury zeszklenia azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1** – **PI-3**) oraz poliimidu **PI-4** odczytane z drugiego cyklu ogrzewania

Analizowano wpływ obecności wiązań eterowych i estrowych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) na temperaturę zeszklenia. Najwyższą temperaturę przejścia szklonego wśród azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym obserwowano dla polimeru **PI-3**, pomimo najniższej odnotowanej wartości lepkości zredukowanej ($\eta_{red} = 0,1 \text{ dL/g}$). Najwyższa temperatura zeszklenia polimeru z pierścieniem benzenu pomiędzy wiązaniami estrowymi **PI-3** może wynikać ze zwiększonej sztywności łańcucha polimerowego w porównaniu z łańcuchem poliimidu **PI-1** z grupami difenylizopropylowymi zlokalizowanymi pomiędzy grupami eterowymi i poliestroimidem **PI-2** z trzeciorzędową aminą w strukturze. W publikacji [211] wykazano, że połączenie wiązania estrowego z aromatyczną grupą imidową wpływało na zwiększenie sztywności polimeru. Ze względu na znaczne różnice w masach molowych poliimidów **PI-1** ($M_w = 22 \times 10^3 \text{ g/mol}$) i **PI-2** ($M_w = 7,2 \times 10^3 \text{ g/mol}$) nie było możliwe porównanie ich temperatur zeszklenia. Biorąc pod uwagę wpływ ugrupowań azowych stwierdzono, że poliimid odniesienia **PI-4** bez wiązań azowych (-N=N-) charakteryzował się niższą T_g (192 °C) niż azopolimer **PI-1** ($T_g = 225 \text{ °C}$), pomimo kilkukrotnie wyższej masy molowej ($M_w = 128,9 \times 10^3 \text{ g/mol}$) w stosunku do **PI-1** ($M_w = 22 \times 10^3 \text{ g/mol}$), czyli obecność azochromoforu podniosła temperaturę zeszklenia – rys. 52.

Temperatury 5% ($T_{5\%}$) i 10% ($T_{10\%}$) ubytku masy oraz temperatury maksymalnej szybkości rozkładu ($T_{maks.}$) azopoliimidów funkcjonalizowanych z azochromoforami w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) oraz poliimidu **PI-4** przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Stabilność termiczna azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) oraz poliimidu **PI-4**

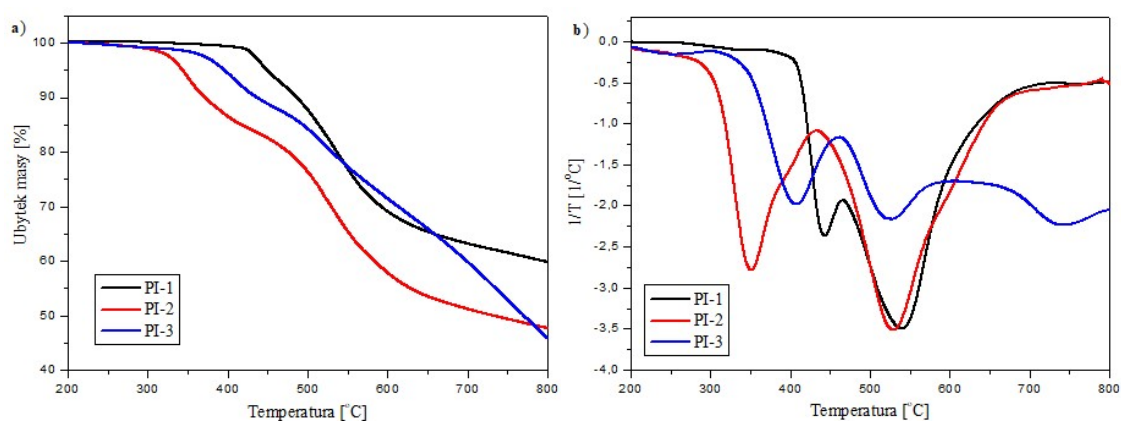
Poliimid	$T_{5\%}^a$ [°C]	$T_{10\%}^b$ [°C]	$T_{maks.}^c$ [°C]	Pozostałość masy w 800 °C [%]
PI-1	448	486	441; 540	59
PI-2	343	371	349; 527	47
PI-3	395	436	406; 525; 740	45
PI-4	543	555	576	39

^{a, b} – temperatura 5 i 10 % ubytku masy,
^c – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, monitorowana przez DTG.

Polimery **PI-1 – PI-3** wykazywały wysoką stabilność termiczną. Odnotowano temperatury początku rozkładu termicznego powyżej 343 °C i 371 °C, odpowiednio dla $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$. Niższa stabilność termiczna badanych azopoliimidów (**PI-1 – PI-3**) w porównaniu z bardziej klasycznymi poliimidami, których temperatury rozkładu przekraczają ~450 °C, może wynikać z obecności nietrwałych termicznie wiązań

azowych [212]. Biorąc pod uwagę budowę chemiczną łańcucha głównego polimeru stwierdzono, że polieteroimid (**PI-1**) był bardziej stabilny termicznie aniżeli poliestroimidy (**PI-2** i **PI-3**), co może wynikać z najwyższej masy molowej **PI-1** spośród badanych azopolimerydów. Porównując azopolimery **PI-2** i **PI-3**, wyższe wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{maks.}$ obserwowano dla poliestroimidu **PI-3** o czterokrotnie niższej wartości lepkości zredukowanej od **PI-2** (tabela 6). Niższe wartości temperatur początku rozkładu termicznego i maksymalnej szybkości rozkładu **PI-2** w porównaniu z **PI-3** mogą wynikać z wprowadzenia do struktury poliestroimidu **PI-2** elastycznych elementów budowy jakimi są grupy $-CH_2$ [3, 211].

Polimery z azochromoforami wbudowanymi w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) wykazywały dwustopniowy przebieg rozkładu termicznego. Pierwszy etap w zakresie temperatur 349-441 °C był związany z rozkładem grup azowych, natomiast drugi 525-540 °C (dla **PI-3** również trzeci stopień w 740 °C) wynikał z degradacji łańcucha głównego polimeru (rys. 53) [213, 214]. Brak grup chromoforowych w łańcuchu głównym **PI-4** mógł wpływać na jego wyższą stabilność termiczną w porównaniu z azopolieteroimidem **PI-1**, zawierającym wiązania azowe w łańcuchu głównym (tabela 6). Pozostałość próbek azopolimerydów w temperaturze 800 °C była w zakresie 45-59%.



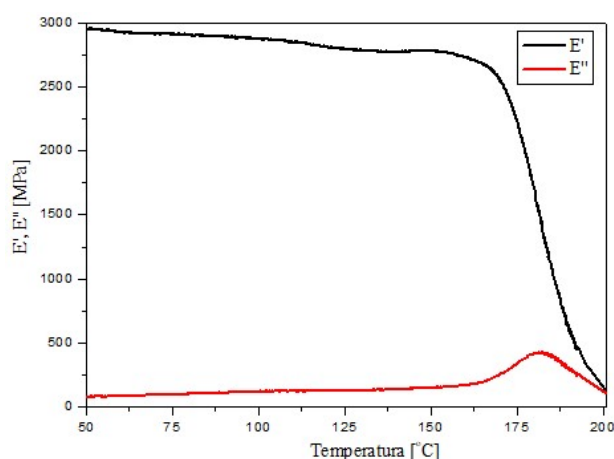
Rysunek 53. (a) Krzywe termogravimetryczne obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azopolimerydów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**)

Właściwości termomechaniczne

Folie otrzymane z azopolimerów poddano badaniom metodą dynamicznej analizy termicznej (DMA – z ang. *Dynamic Mechanical Analysis*) w geometrii rozciągania przy częstotliwości 1 Hz. Rezultatem pomiarów są zależności: modułu zachowawczego (E'),

modułu stratności (E'') i tangensa kąta stratności mechanicznej ($\tan \delta$) w funkcji temperatury. Na podstawie uzyskanych parametrów z analizy DMA analizowano wartości modułu zachowawczego (E') oraz oszacowano temperatury zeszklenia badanych materiałów. Na podstawie wyników DMA można wyznaczyć temperatury zeszklenia polimeru na trzy sposoby, a mianowicie jako temperaturę, w której tangens kąta stratności mechanicznej osiąga maksimum (T_g^a), temperaturę, w której następuje gwałtowny spadek (T_g^b) lub wzrost (T_g^c), odpowiednio modułu zachowawczego lub stratności [215].

Wśród polimerów zawierających pochodne azobenzenu w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) jedynie **PI-1** tworzył folie. Z tego względu tylko ten azopoliimid poddano badaniom właściwości termomechanicznych. Krzywe przedstawiające zmianę wartości E' i E'' w zależności od temperatury zaprezentowano na rys. 54.



Rysunek 54. Zmiana modułów: zachowawczego (E') i stratności (E'') w funkcji temperatury dla azopoliimidu **PI-1**

Wartość modułu zachowawczego w temperaturze 60°C wynosiła 2929 MPa. Obserwowano niewielki spadek tego parametru do temperatury ok. 160 °C. Powyżej 200 °C, gdy krzywa tłumienia mechanicznego nie osiągnęła maksimum, próbka uległa zerwaniu. Temperatury zeszklenia wyznaczone na podstawie modułu zachowawczego i modułu stratności dla poliimidu **PI-1** wynosiły odpowiednio $T_g^c = 168^\circ\text{C}$ i $T_g^b = 180^\circ\text{C}$. Odnotowane wartości T_g są niższe o co najmniej 45 °C od wartości wyznaczonej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej ($T_g = 225^\circ\text{C}$). W pracy [216] stwierdzono, że przy częstotliwości pomiaru wynoszącej 1 Hz, temperatury zeszklenia uzyskane metodą DMA nie zawsze dają wartości wyższe od tych wyznaczonych metodą DSC. Należy

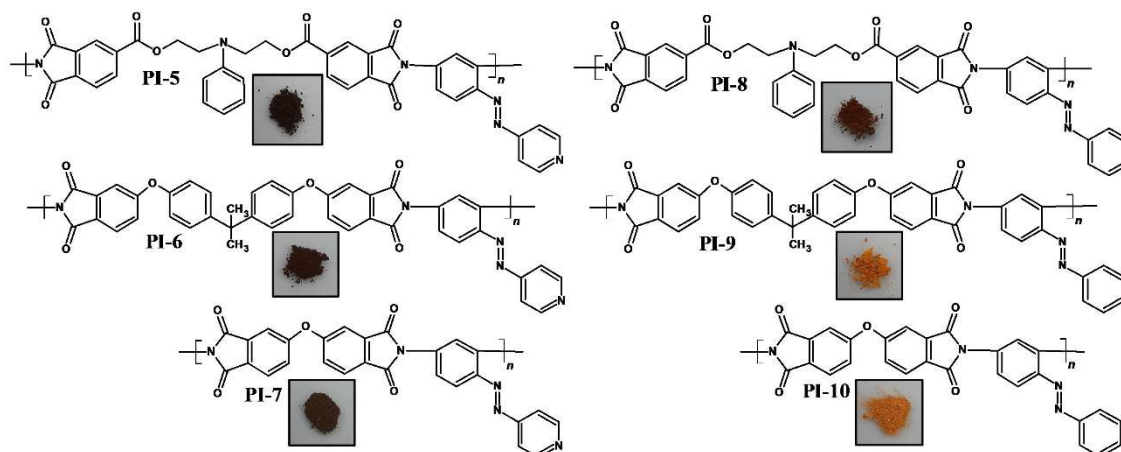
zaznaczyć, że w literaturze niewiele jest badań dotyczących właściwości termomechanicznych folii azopoliimidowych [129-131, 139, 155, 217].

Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne folii **PI-1** określono poprzez pomiar wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie (zerwanie), wydłużenia względnego przy zerwaniu oraz modułu sprężystości wzdłużnej (moduł Younga). Azopolimer **PI-1** charakteryzował się wytrzymałością na zerwanie i wydłużeniem przy zerwaniu wynoszącymi odpowiednio 66,7 MPa i 92%. Moduł Younga przyjmował wartość 1,9 GPa. Uzyskane wartości porównano z danymi przedstawionymi w pracy [87] gdzie opisano poliimidy funkcjonalizowane azochromoforami w łańcuchu głównym, do syntezy których wykorzystano tą samą diaminę, której użyto do otrzymania **PI-1**, lecz innych dibezwodników (z pierścieniem benzenu (**P-79a**), bifenylem (**P-79b**), benzofenonem (**P-79c**), grupą heksafluoroizopropylową (**P-79d**) lub difenyleterem (**P-79e**) pomiędzy aromatycznymi pierścieniami imidowymi - rys. 37 w rozdziale 3.4.). W publikacji wskazano, że wzrostowi sztywności łańcucha polimerowego towarzyszył wzrost wartości modułu Younga oraz wydłużenia przy zerwaniu. Wyniki uzyskane dla **PI-1** były zbliżone danym otrzymanym dla azopoliimidów o elastycznej budowie (**P-79d** i **P-79e**). Elastyczność polimeru **PI-1** wynikała z swobody rotacji poszczególnych części łańcucha polimerowego wokół wiązań eterowych [3, 218], co przekładało się na dużą wytrzymałość poliimidu na zerwanie. W literaturze właściwości mechaniczne folii azopolimerowych są rzadko prezentowane [87].

4.1.2.2. Azopoliimidy „typu T”

Drugą badaną grupą związków były poliimidy „typu T”, w których jeden z pierścieni azochromoforu stanowił integralną część łańcucha głównego, natomiast ugrupowanie -N=N-Ph stanowiło grupę boczną (rys. 55). Otrzymane azopoliimidy „typu T” (prócz **PI-8**) są nowymi związkami opisanymi w pracach [5, 6]. Azopolimer **PI-8** opisano w publikacji [100]. Polimery **PI-8** i **PI-9** przekazała do badań Promotorka pomocnicza pracy.



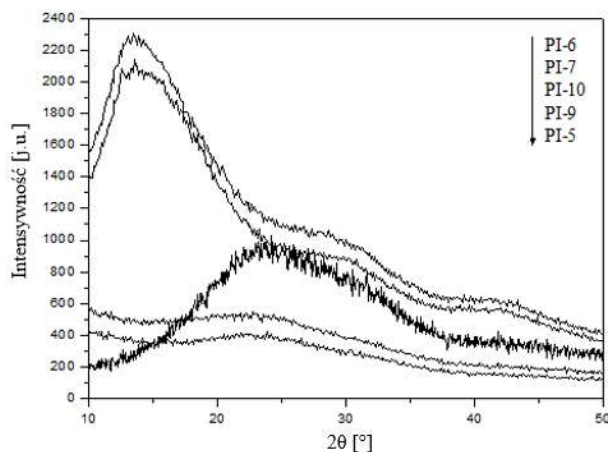
Rysunek 55. Budowa chemiczna azopolimidów „typu T” (**PI-5** – **PI-10**) oraz zdjęcia osadów

Azopolimery otrzymano na drodze jednoetapowej reakcji polikondensacji wysokotemperaturowej (175 °C) diamin (2,4-diaminoazopirydyny **DA(Py)** lub 2,4-diaminoazobenzenu) i dibezwodników (**DB(ester)(C₂H₄)**, **DB(eter)(CH₃)** lub **DB(eter)**). Reakcję prowadzono w mieszaninie NMP i 1,2-dichlorobenzenu. Wydajność reakcji wynosiła 39-92%. Otrzymane polimery zawierały grupy estrowe (**PI-5** i **PI-8**) lub eterowe (**PI-6**, **PI-7**, **PI-9** i **PI-10**) oraz dwa rodzaje azobarwników tj. pochodne azobenzenu (**PI-8** – **PI-10**) lub azopirydyny (**PI-5** – **PI-7**).

Budowę chemiczną otrzymanych azopolimerów potwierdzono spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego i spektroskopią w podczerwieni. Na widmach ¹H NMR obserwowano sygnały pochodzące od protonów pierścieni aromatycznych w zakresie 6,59-8,81 ppm. Ponadto, dla poliimidów **PI-6** i **PI-9** odnotowano singlety przy 1,70 ppm pochodzące od grup metylowych. Dla polimeru **PI-5** zarejestrowano sygnały w zakresie 3,71-4,50 ppm, odpowiadające grupom etylowym zlokalizowanym w części pochodzącej od dibezwodnika. W widmach w podczerwieni obserwowano silną absorpcję w zakresie 2838-3085 cm⁻¹ pochodzącą od drgań rozciągających wiązania C-H w grupach metylowych i metylenowych. Symetryczne i niesymetryczne drgania rozciągające wiązania C=O w grupie imidowej odnotowano przy około 1781 cm⁻¹ i 1724 cm⁻¹. Pasma absorpcyjne związane z drganiami charakterystycznymi dla wiązania azowego (-N=N-) obecne były przy około 1599 cm⁻¹. Wszystkie syntezowane azopolimery wykazywały pasma absorpcji drgań rozciągających i deformacyjnych wiązania C-N przy około 1358 cm⁻¹ i 739 cm⁻¹. Pasma absorpcyjne przy około 1003 cm⁻¹ było charakterystyczne dla pochodnych zawierających pierścienie pirydyny

(PI-5 – PI-7), natomiast obecność grup eterowych w polimerach PI-6, PI-7, PI-9 i PI-10 obserwowano przy około 1234 cm⁻¹.

Pomiary szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziły amorficzną strukturę otrzymanych poliimidów. Dyfraktogramy rentgenowskie przedstawiono na rys. 56.



Rysunek 56. Dyfraktogramy rentgenowskie azopolyimidów „typu T” (PI-5 – PI-7, PI-9, PI-10)

Dla azopolimerów PI-6 i PI-7 obserwowano szerokie halo w zakresie kątowym 10-23° (2θ), 25-35° (2θ) i 37-45° (2θ), natomiast dla PI-5, PI-9 i PI-10 w 15-35° (2θ), charakterystyczne dla materiałów amorficznych. W dyfraktogramach nie występowały refleksy braggowskie pochodzące od obszarów uporządkowanych.

Wartości lepkości zredukowanej, wagowo i liczbowo średnich mas molowych oraz ich rozrzut zebrano w tabeli 7.

Tabela 7. Lepkość zredukowana, średnie masy molowe i rozrzut mas azopolyimidów „typu T” (PI-5 – PI-10)

Poliimid	η_{red} [dL g ⁻¹] ^a	SEC ^b		
		$M_n \times 10^3$ [g/mol]	$M_w \times 10^3$ [g/mol]	M_w/M_n
PI-5	0,1	-*	-*	-*
PI-6	0,1	4,3	19	4,5
PI-7	0,2	4,0	22	5,5
PI-8 ^[100]	0,1	2,4	3,1	1,3
PI-9	0,1	2,1	3,9	1,9
PI-10	0,2	5,3	10,5	2,0

^a lepkość zredukowana polimerów rozpuszczonych w NMP; stężenie: 0,2g/100ml; temperatura 25 °C.
^b masy molowe i rozrzut mas polimerów rozpuszczonych w DMF.

Określenie mas molowych dla poliimidu **PI-5** było niemożliwe, ponieważ znajdowały się poza zakresem mas wzorców polistyrenowych użytych do pomiaru. Wszystkie badane azopolimery, pomimo niskich wartości lepkości zredukowanej (sugerujących niskie masy molowe) i średnich mas molowych, wykazywały dobre właściwości warstwowotwórcze na podłożu szklanym.

Rozpuszczalność

Wyniki rozpuszczalności badanych polimerów zawiera tabela 8. Wszystkie badane azopoliimidy (**PI-5 – PI-10**) wykazywały bardzo dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych: NMP, DMSO, czy DMF w temperaturze pokojowej.

Tabela 8. Rozpuszczalność azopoliimidów „typu T” (**PI-5 – PI-10**) w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

Poliimid	THF	CHCl ₃	Cykloheksanon	DMF	DMSO	NMP
PI-5	±	±	±	++	++	++
PI-6	±	±	±	++	++	++
PI-7	±	±	±	+	++	++
PI-8 ^[100]	++	++	++	++	++	++
PI-9	++	++	++	++	++	++
PI-10	±	±	±	+	++	++

10 mg poliimidu w 1 ml rozpuszczalnika.
 Symbole: ++ rozpuszczalny w temperaturze pokojowej; + rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, ± częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia.
 Rozpuszczalniki: (THF) tetrahydrofuran; (CHCl₃) chloroform; (DMF) *N,N*-dimetyloformamid; (DMSO) dimetylosulfotlenek; (NMP) *N*-metylo-2-pirolidon.

Polimery z pochodnymi azobenzenu (**PI-8** i **PI-9**) były dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach o niskiej temperaturze wrzenia (THF, CHCl₃) oraz cykloheksanonie, podczas gdy **PI-10** charakteryzował się częściową rozpuszczalnością. Dobra rozpuszczalność poliimidów (**PI-8 – PI-10**) wynikała z ich niskich mas molowych oraz obecności grup eterowych i estrowych, wpływających na poprawę rozpuszczalności ^[101, 210]. Wprowadzenie do struktury polimeru ugrupowania azopirydyny (**PI-5 – PI-7**) prowadziło do obniżenia rozpuszczalności polimerów w rozpuszczalnikach niskowrzących.

Właściwości termiczne

Dla wszystkich badanych azopoliimidów „typu T” (**PI-5 – PI-10**) temperatury zeszklenia wyznaczone z drugiego cyklu ogrzewania mieściły się w zakresie 145–243 °C

- rys. 57. Azopoliimidy nie wykazywały temperatury topnienia, co potwierdza ich amorficzny charakter.



Rysunek 57. Temperatury zeszklenia azopoliimidów „typu T” (PI-5 – PI-10) odczytane z drugiego cyklu ogrzewania. Wartość T_g PI-8 pochodzi z pracy [100]

Obserwowano wyraźny wpływ struktury chemicznej łańcucha głównego związku wielkocząsteczkowego i przyłączonych w łańcuchu bocznym ugrupowań azowych na wartość temperatury zeszklenia. Stwierdzono, że wprowadzenie do struktury polimeru wiązań eterowych (PI-6, PI-7, PI-9 i PI-10) wpływało na podwyższenie temperatur przejść szklistych (o ok. 65 °C) w porównaniu z polimerami zawierającymi wiązania estrowe (PI-5 i PI-8). Powodem wyższej T_g azopolimerów PI-6, PI-7, PI-9 i PI-10 mogła być zwiększona sztywność łańcucha polieteroimidów w porównaniu z poliostroimidami [3, 219]. Biorąc pod uwagę budowę azochromoforu obserwowano, że poliimidy z pochodnymi azopirydyny (PI-5 – PI-7) wykazywały wyższe temperatury zeszklenia niż analogi azobenzenowe (PI-8 – PI-10).

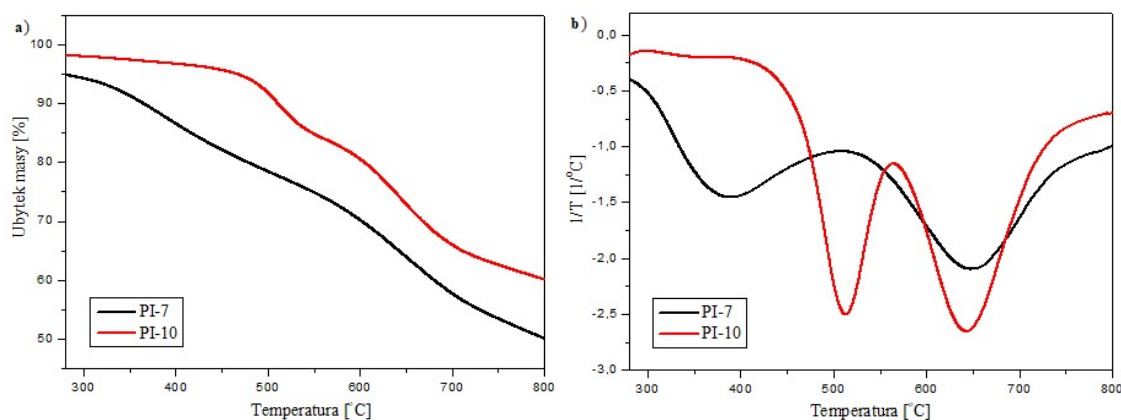
Wyniki pomiarów termogravimetrycznych określających stabilność termiczną, którym poddano poliimidy „typu T” przedstawiono w tabeli 9. Azopoliimidy (PI-5 – PI-10) wykazywały temperatury 5% ubytku masy powyżej 248 °C oraz 10% ubytku masy przekraczające 298 °C. Odnotowano również wysokie wartości temperatur maksymalnej szybkości rozkładu w zakresie 309–648 °C (tabela 9). Na podstawie uzyskanych wartości stwierdzono, że azopolimery charakteryzowały się dobrymi właściwościami termicznymi. Obserwowano dwustopniowy rozkład termiczny - pierwszy etap w zakresie 309–512 °C wynikał z termicznej degradacji grup azowych, natomiast drugi 376–648 °C był związany z rozkładem łańcucha głównego polimeru [213, 214].

Tabela 9. Stabilność termiczna azopoliimidów „typu T” (PI-5 – PI-10)

Poliimid	T _{5%} ^a [°C]	T _{10%} ^b [°C]	T _{maks.} ^c [°C]	Pozostałość masy w 800 °C [%]
PI-5	248	298	360; 534	40
PI-6	371	431	462; 544	50
PI-7	273	364	389; 648	50
PI-8 ^[100]	303	325	309; 376	37
PI-9	447	489	477; 540	55
PI-10	465	510	512; 643	60

^{a, b} – temperatura 5 i 10 % ubytku masy,
^c – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, monitorowana przez DTG.

Przykładowe krzywe termograwimetryczne i różniczkowe dla wybranych polimerów przedstawiono na rys. 58. Pozostałość polimerów po ogrzaniu do 800 °C wahała się od 37 do 60% i była wyższa dla polieteroimidów (PI-6, PI-7, PI-9 i PI-10) niż dla poliestroimidów (PI-5 i PI-8). Obserwowano wpływ budowy chemicznej na wartości T_{5%}, T_{10%} i T_{maks.} azopolimerów. Wyższe temperatury początku rozkładu termicznego i maksymalnej szybkości rozkładu odnotowano dla polieteroimidów (PI-6, PI-7, PI-9 i PI-10) niż poliestroimidów (PI-5 i PI-8) zawierających ten sam azobarwnik.

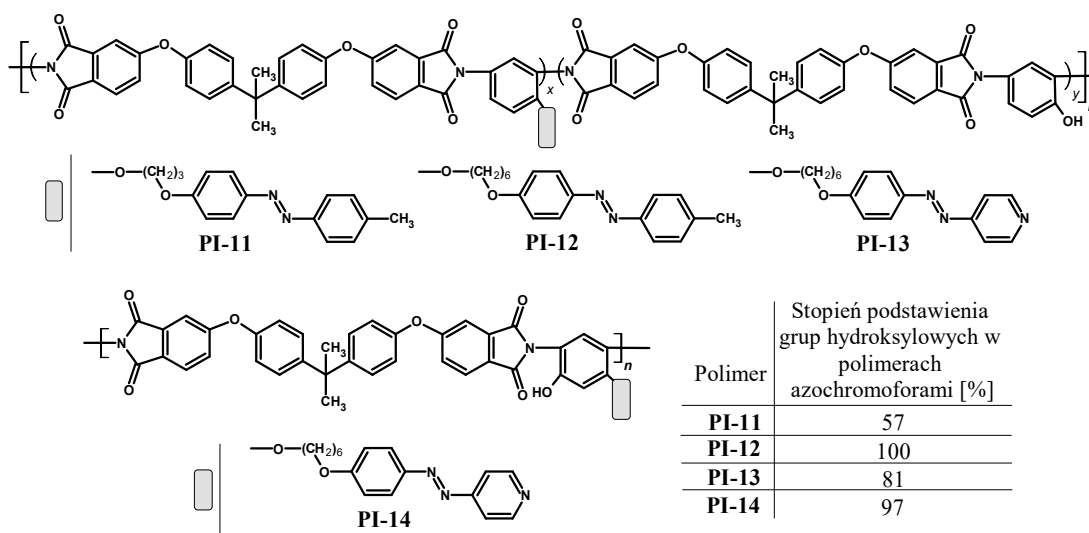


Rysunek 58. (a) Krzywe termograwimetryczne obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azopoliimidów „typu T” (PI-7, PI-10)

Większa stabilność termiczna polimerów z wiązaniami eterowymi w porównaniu z analogami estrowymi, może być spowodowana zwiększoną sztywnością łańcucha polieteroimidów [3, 219]. Analizując wpływ rodzaju azochromoforu na temperatury 5% i 10% ubytku masy oraz maksymalnej szybkości rozkładu stwierdzono, że wprowadzenie do chromoforu pierścienia pirydyny (PI-5 – PI-7) powodowało obniżenie stabilności termicznej w porównaniu z azopoliimidami z pochodnymi azobenzenu (PI-8 – PI-10).

4.1.2.3. Azopoliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym

Trzecią grupą związków były polimery zawierające azochromofory (pochodne azobenzenu lub azopirydyny) przyłączone do łańcucha głównego łącznikiem alkoksylovym – rys. 59.



Rysunek 59. Budowa chemiczna azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (PI-11 – PI-14)

Elementem budowy azopolimerów, świadczącym o ich wzajemnym podobieństwie strukturalnym była część łańcucha głównego polimeru znajdująca się pomiędzy pierścieniami imidowymi, zawierająca grupy eterowe i metylowe. Różnica w budowie wynikała z (i) rodzaju przyłączonej łańcuchem alkoksylovym pochodnej azobenzenu (PI-11 i PI-12) lub azopirydyny (PI-13 i PI-14), (ii) długości łącznika pomiędzy łańcuchem polimerowym a ugrupowaniem azowym – łącznik propylowy (PI-11) lub heksylowy (PI-12 - PI-14) oraz (iii) zawartości chromoforu. Poliimidy z pochodnymi azobenzenu (PI-11 i PI-12) [71, 124] lub azopirydyny (PI-13 i PI-14) [72] przekazały do badań Promotorki pracy.

Wartości lepkości zredukowanej oraz stopień podstawienia grup hydroksylovych chromoforami przedstawia tabela 10. Najmniejszą wartość lepkości zredukowanej, wynoszącą 0,3 dL/g odnotowano dla poliimidu PI-11 z łącznikiem propylowym. Pozostałe badane azopoliimidy wykazywały zbliżone wartości w zakresie 0,6-0,8 dL/g. Stopień podstawienia grup hydroksylovych w polimerach azochromoforami,

zawierający się w zakresie 57-100%, określono metodą spektroskopii UV-Vis. Najniższym stopniem podstawienia charakteryzował się azopolimer **PI-11**.

Tabela 10. Lepkość zredukowana oraz stopnie podstawienia azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**)

Poliimid	η_{red} [dL g ⁻¹] ^a	Stopień podstawienia [%]
PI-11	0,3 [202]	57 [71]
PI-12	0,8 [202]	100 [71]
PI-13	0,8	81 [72]
PI-14	0,6	97 [72]

^a lepkość zredukowana polimerów rozpuszczonych w NMP; stężenie: 0,2 g/100ml; temperatura 25 °C

Rozpuszczalność

Badania rozpuszczalności azopoliimidów przeprowadzono w rozpuszczalnikach organicznych, wyniki zebrano w tabeli 11.

Tabela 11. Rozpuszczalność azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**) w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

Poliimid	THF	CHCl ₃	Cykloheksanon	DMF	DMSO	NMP
PI-11	++	±	++	++	++	++
PI-12	++	±	++	++	++	++
PI-13	++	++	++	++	+	++
PI-14	++	++	++	++	+	++

10 mg poliimidu w 1 ml rozpuszczalnika.
 Symbole: ++ rozpuszczalny w temperaturze pokojowej; + rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, ± częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia.
 Rozpuszczalniki: (THF) tetrahydrofuran; (CHCl₃) chloroform; (DMF) *N,N*-dimetyloformamid; (DMSO) dimetylosulfotlenek; (NMP) *N*-metylo-2-pirolidon.

Polimery charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością w temperaturze pokojowej w większości badanych rozpuszczalników. Wyjątkiem był CHCl₃, w którym poliimidy z pochodnymi azobenzenu (**PI-11** i **PI-12**) były częściowo rozpuszczalne oraz polarny DMSO, w którym polimery z pochodnymi azopirydyny (**PI-13** i **PI-14**) były rozpuszczalne dopiero po podgrzaniu.

Właściwości termiczne

Wszystkie badane polimery funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**) charakteryzowały się termogramami DSC, bez widocznych endoterm

wskazujących na temperaturę topnienia. Brak obszarów uporządkowanych potwierdzał amorficzny charakter azopolimerów. Wartości T_g analizowanych związków przedstawiono na rys. 60.



Rysunek 60. Temperatury zeszklenia azopoliiimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (PI-11 – PI-14) odczytane z drugiego cyklu ogrzewania. Wartości T_g PI-11 i PI-12 pochodzą z pracy [71], natomiast PI-13 i PI-14 z publikacji [72]

Azopoliiimidy funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym, wykazywały temperatury zeszklenia powyżej 129 °C. Ze względu na znaczne różnice w wartościach: lepkości zredukowanej ($\eta_{red} = 0,3$ dL/g dla PI-11 i $\eta_{red} = 0,8$ dL/g dla PI-12) oraz stopni podstawienia grup hydroksylowych poliiimidów azochromoforami (57% dla PI-11 i 100% dla PI-12) nie było możliwe porównanie wpływu długości łącznika alkoksylowego na temperaturę przejścia szklistego. Biorąc pod uwagę polimery PI-12 i PI-13 o zbliżonym stopniu podstawienia (81% dla PI-13) i identycznej wartości lepkości zredukowanej nie obserwowano wpływu budowy chemicznej azochromoforu (pochodna azopirydiny lub azobenzenu) na temperaturę zeszklenia poliiimidów. Analizując wpływ zawartości grup azopirydynowych w merze makrocząsteczki (PI-13 i PI-14) o porównywalnych wartościach lepkości zredukowanej ($\eta_{red} = 0,6$ dL/g dla PI-14) i stopniach podstawienia (97% dla PI-14) stwierdzono, że zwiększenie zawartości chromoforów w powtarzalnej jednostce polimeru powodowało obniżenie wartości T_g .

Ze względu na podobieństwo w budowie łańcucha głównego polimeru i azochromoforu, porównano polieteroimid funkcjonalizowany w łańcuchu bocznym (PI-13) z polieteroimidem „typu T” PI-6 (rys. 55). Stwierdzono, że pomimo wyższej wartości lepkości zredukowanej poliiimid PI-13 ($\eta_{red} = 0,8$ dL/g) z grupą alkoksylową pomiędzy łańcuchem głównym a grupą chromoforową wykazywał niższą wartość

temperatury przejścia szklistego ($T_g = 153 \text{ }^\circ\text{C}$) niż polimer **PI-6** ($\eta_{\text{red}} = 0,1 \text{ dL/g}$) z wbudowanym bezpośrednio do łańcucha głównego jednym z pierścieni azopirydyny ($T_g = 228 \text{ }^\circ\text{C}$). Niższa temperatura przejścia szklistego dla **PI-13** niż dla **PI-6** może wynikać z przyłączenia azochromoforu do łańcucha głównego przez łącznik alkoksyłowy.

Azopoliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym (**PI-11** – **PI-14**) charakteryzowały się temperaturami 5 i 10 % ubytku masy, przekraczającymi odpowiednio 296 i 332 $^\circ\text{C}$. Azopolimery wykazywały dwustopniowy rozkład termiczny. Pierwszy etap degradacji (335-417 $^\circ\text{C}$) był związany z rozkładem przyłączonego w łańcuchu bocznym azochromoforu, natomiast drugi (431-555 $^\circ\text{C}$) z rozkładem łańcucha polimerowego [213, 214]. Badane związki charakteryzowały się wysoką pozostałością masy w temperaturze 800 $^\circ\text{C}$, wynoszącą od 36 do 51%. Wyniki z przeprowadzonych badań termogravimetrycznych zawarto w tabeli 12.

Tabela 12. Stabilność termiczna azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11** – **PI-14**)

Poliimid	$T_{5\%}^a$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{10\%}^b$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{\text{maks.}}^c$ [$^\circ\text{C}$]	Pozostałość masy w 800 $^\circ\text{C}$ [%]
PI-11	382	456	417; 555	40
PI-12 [71]	398	467	-	51
PI-13 [72]	330	364	359; 442	36
PI-14 [72]	296	332	335; 431	42

^{a, b} – temperatura 5 i 10 % ubytku masy,
^c – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, monitorowana przez DTG.

Porównanie poliimidów **PI-11** i **PI-12** różniących się długością łącznika alkoksyłowego pomiędzy łańcuchem polimerowym a azobarwnikiem nie było niemożliwe, ze względu na znaczne różnice w lepkości zredukowanej ($\eta_{\text{red}} = 0,3 \text{ dL/g}$ dla **PI-11** i $\eta_{\text{red}} = 0,8 \text{ dL/g}$ dla **PI-12**) oraz stopniu podstawienia (57% dla **PI-11** i 100% dla **PI-12**) obu polimerów. Dokonano porównania azopoliimidów **PI-12** i **PI-13** o takiej samej wartości lepkości zredukowanej i zbliżonym stopniu podstawienia grup hydroksylowych polimeru, różniących się rodzajem przyłączonego azochromoforu. Stwierdzono, że podobnie jak w przypadku azopoliimidów „typu T”, wprowadzenie do chromoforu pierścienia pirydyny (**PI-13**) obniżało jego stabilność termiczną w porównaniu z analogiem azobenzenowym (**PI-12**). Biorąc pod uwagę wpływ zawartości ugrupowań azopirydynowych w merze makrocząsteczki (**PI-13** i **PI-14**) na temperatury początku rozkładu termicznego i maksymalnej szybkości rozkładu obserwowano, że zwiększenie zawartości chromoforów w jednostce polimeru (**PI-14**) nie sprzyjało zwiększeniu wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{\text{maks.}}$

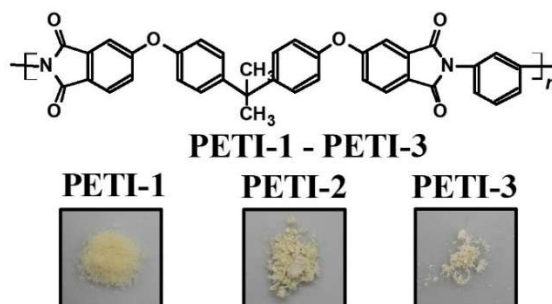
Porównano stabilność termiczną podobnych strukturalnie polieteroimidów **PI-6** (rys. 55) i **PI-13** (rys. 59), różniących się sposobem przyłączenia azobarwnika do łańcucha polimerowego. Pomimo ośmiokrotnie niższej lepkości zredukowanej, wyższymi wartościami 5% i 10% ubytku masy oraz $T_{maks.}$ charakteryzował się poliimid **PI-6** ($\eta_{red} = 0,1$ dL/g) w porównaniu z **PI-13** ($\eta_{red} = 0,8$ dL/g). Wyższe wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{maks.}$ odnotowane dla polimeru „typu T” (**PI-6**), w którym jeden z pierścieni azozwiązku był wbudowany w łańcuch główny polimeru w zestawieniu z polimerem funkcjonalizowanym w łańcuchu bocznym **PI-13** mogły być związane z obecnością łącznika alkoksylogowego pomiędzy łańcuchem głównym polimeru, a grupą chromoforową w **PI-13**.

4.1.3. Układy typu „gość-gospodarz”

Oprócz polimerów funkcjonalizowanych badano również układy typu „gość-gospodarz”, w których azochromofory pełniące rolę gościa były rozproszone molekularnie w matrycy polimerowej (gospodarzu) bez wytworzenia wiązań kowalencyjnych. W ramach pracy przygotowano układy różniące się (i) rodzajem matrycy polimerowej, (ii) masą molową matrycy polimerowej oraz (iii) zawartością azochromoforu.

4.1.3.1. Matryce polimerowe

Na pierwszym etapie, do przygotowania układów typu „gość-gospodarz” wykorzystano matryce polieteroimidowe o różnych masach molowych – dostępny handlowo **PETI-1** oraz syntezowane **PETI-2** i **PETI-3** – rys. 61.

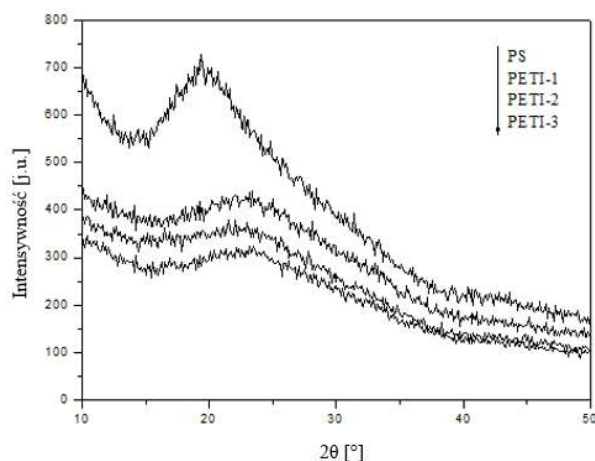


Rysunek 61. Budowa chemiczna matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**) oraz zdjęcia osadów

Ponadto użyto handlowo dostępny polistyren (**PS**). Syntezowane matryce **PETI-2** i **PETI-3** opisano w pracy [4]. Matryce polieteroimidowe (**PETI-2** i **PETI-3**) otrzymano w wyniku wysokotemperaturowej reakcji polikondensacji (175 °C) dibezwodnika 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowego (**DB(eter)(CH₃)**) z m-fenylenodiaminą. Różnicując stosunki monomerów otrzymano matryce o różnych masach molowych (rozdział eksperymentalny 6.4.2.) z wydajnością 92 i 84% odpowiednio dla **PETI-2** i **PETI-3**.

Budowę chemiczną matryc polieteroimidowych potwierdzono spektroskopią ¹H NMR i FTIR. Na widmach ¹H NMR obserwowano sygnały pochodzące od protonów pierścieni aromatycznych w zakresie 7,06-7,99 ppm i singlety przy 1,70 ppm charakterystyczne dla protonów grup metylowych. W widmach absorpcyjnych w podczerwieni odnotowano silną absorpcję w zakresie 2881-2970 cm⁻¹ od drgań rozciągających wiązania C-H w grupach metylowych. Ponadto widoczne były pasma absorpcji charakterystyczne dla symetrycznych i niesymetrycznych drgań rozciągających grupy karbonylowej położone przy około 1774 cm⁻¹ i 1698 cm⁻¹. Pasma przy około 1378 cm⁻¹ i 749 cm⁻¹ przypisano odpowiednio drganiom rozciągającym i deformacyjnym wiązania C-N w pierścieniu imidowym. Pasma absorpcji wiązań eterowych obserwowano przy około 1232 cm⁻¹.

Matryce polimerowe użyte do przygotowania układów typu „gość-gospodarz” miały charakter amorficzny. Ich dyfraktogramy rentgenowskie przedstawia rys. 62.



Rysunek 62. Dyfraktogramy rentgenowskie matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**) i polistyrenowej (**PS**)

W obrazach dyfrakcyjnych matryc polimerowych obserwowano szeroki pik w zakresie kątowym 15-35° (2θ) typu dyfuzyjnego, charakterystyczny dla materiałów amorficznych.

Nie obserwowano refleksów braggowskich pochodzących od obszarów uporządkowanych.

Zredukowaną lepkość matryc polimerowych oraz liczbowo i wagowo średnie masy molowe wraz z ich rozrzutem zebrano w tabeli 13.

Tabela 13. Lepkość zredukowana, średnie masy molowe i rozrzut mas molowych matryc polimerowych

Poliimid	η_{red} [dL g ⁻¹] ^a	SEC ^b		
		$M_n \times 10^3$ [g/mol]	$M_w \times 10^3$ [g/mol]	M_w/M_n
PS	0,9	170 ^c	350 ^c	2,1 ^c
PETI-1	0,7	33,3	63	1,9
PETI-2	0,4	11,2	28	2,5
PETI-3	0,2	2,6	4,3	1,7

^a lepkość zredukowana polimerów rozpuszczonych w NMP; stężenie: 0,2g/100ml; temperatura 25 °C,
^b masy molowe i rozrzut mas polimerów rozpuszczonych w DMF,
^c dane producenta Sigma Aldrich.

Największą lepkość zredukowaną wyznaczono dla polistyrenu (**PS**) i polieteroimidu **PETI-1**. Masy molowe tych matryc polimerowych były wystarczające do otrzymania folii. Pozostałe matryce **PETI-2** i **PETI-3** miały dobre właściwości warstwowotwórcze pomimo niskich mas molowych. Polimery charakteryzowały się stosunkowo niską dyspersją nieprzekraczającą 2,5.

Rozpuszczalność

Rozpuszczalność matryc polimerowych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych przedstawia tabela 14.

Tabela 14. Rozpuszczalność matryc polimerowych

Poliimid	THF	CHCl ₃	Cykloheksanon	DMF	DMSO	NMP
PS	++	++	±	+	+	++
PETI-1	±	++	+	+	+	++
PETI-2	±	++	+	+	+	++
PETI-3	++	++	++	++	++	++

10 mg poliimidu w 1 ml rozpuszczalnika.
 Symbole: ++ rozpuszczalny w temperaturze pokojowej; + rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, ± częściowo rozpuszczalny w temperaturze wrzenia, - nierozpuszczalny w temperaturze wrzenia.
 Rozpuszczalniki: (THF) tetrahydrofuran; (CHCl₃) chloroform; (DMF) *N,N*-dimetyloformamid, (DMSO) dimetylosulfotlenek; (NMP) *N*-metylo-2-pirolidon.

Analizując rozpuszczalność matryc polieteroimidowych obserwowano wpływ masy molowej. Matryca **PETI-3** o najniższej masie molowej charakteryzowała się najlepszą rozpuszczalnością w temperaturze pokojowej we wszystkich badanych rozpuszczalnikach. Matryce **PETI-1** i **PETI-2** o wyższych masach molowych były bardzo dobrze rozpuszczalne w NMP oraz CHCl_3 , natomiast w tetrahydrofuranie wykazywały tylko częściową rozpuszczalność w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. **PS** był bardzo dobrze rozpuszczalny w większości rozpuszczalników.

Właściwości termiczne

Wartości temperatur zeszklenia matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**) oraz polistyrenowej zastosowanych do przygotowania układów typu „gość-gospodarz” przedstawia rys. 63.



Rysunek 63. Temperatury zeszklenia matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**) i polistyrenowej

Termogramy DSC matryc polimerowych potwierdzały ich amorficzny charakter. Polieteroimidy charakteryzowały się wysokimi temperaturami zeszklenia, zawierającymi się w zakresie 174-225 °C. Obserwowano wzrost temperatury przejścia szklonego wraz ze wzrostem masy molowej polimerów z wiązaniami eterowymi (**PETI-1 – PETI-3**). Polistyren wykazywał znacznie niższą T_g wynoszącą 94 °C.

Właściwości termiczne matryc polimerowych zebrano w tabeli 15. Matryce polieteroimidowe (**PETI-1 – PETI-3**) charakteryzowały się wysokimi temperaturami początku rozkładu termicznego w zakresach 478-530 °C i 522-539 °C, odpowiednio dla $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$. Wraz ze wzrostem masy molowej polimeru (**PETI-1 – PETI-3**) obserwowano wzrost jego stabilności termicznej.

Tabela 15. Stabilność termiczna matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**)
i polistyrenowej

Oznaczenie	T _{5%} ^a [°C]	T _{10%} ^b [°C]	T _{maks.} ^c [°C]	Pozostałość masy w 500 °C (800 °C)
PETI-1	530	539	545	99 (47)
PETI-2	509	522	533	96 (51)
PETI-3	478	533	552	94 (43)
PS	223	318	399	0
^{a, b} – temperatura 5 i 10 % ubytku masy, ^c – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, monitorowana przez DTG.				

Dla polistyrenu temperatury 5 i 10 % ubytku masy odnotowano przy 223 i 318 °C. Rozkład termiczny matryc polimerowych miał przebieg jednostopniowy. Temperatury maksymalnej szybkości rozkładu mieściły się w zakresie 399-552 °C. Po ogrzaniu polieteroimidów do 500 °C, stwierdzono pozostałość próbki na poziomie 94-99%. Dla polistyrenu nie obserwowano pozostałości w tej temperaturze.

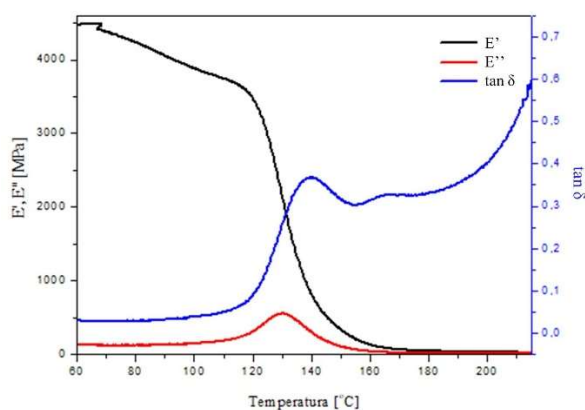
Właściwości termomechaniczne

Wyniki badań termomechanicznych matryc polimerowych (**PETI-1, PS**) tworzących folie zebrano w tabeli 16.

Tabela 16. Wartości parametrów otrzymanych z badań DMA oraz temperatury zeszklenia z analizy DSC matryc polimerowych

Polimer	DSC	DMA				
	T _g [°C]	T _g ^a [°C]	T _g ^b [°C]	T _g ^c [°C]	E' ₆₀ [MPa]	E' ₁₀₀ [MPa]
PETI-1	225	139	130	119	4475	3880
PS	94	-	72	64	3038	12

Wartości modułu zachowawczego w temperaturze 60 °C i 100 °C były wyższe dla matrycy polieteroimidowej niż polistyrenowej. Szybszy spadek tego parametru obserwowano dla **PS** niż **PETI-1**. Niewiele powyżej temperatury 100 °C folia polistyrenowa uległa zerwaniu, dlatego nie wyznaczono temperatury zeszklenia (T_g^a) z krzywej tłumienia mechanicznego. Zmiany parametrów uzyskanych z analizy DMA w funkcji temperatury dla matrycy polieteroimidowej (**PETI-1**) przedstawia rys. 64.



Rysunek 64. Zmiany E' , E'' i $\tan \delta$ w funkcji temperatury dla **PETI-1**

W oparciu o parametry uzyskane z dynamicznej analizy mechanicznej matryc polimerowych, temperatury przejść szklistych wahały się w przedziale 119-139 °C dla **PETI-1** oraz 64-72 °C dla **PS**. Oszacowane wartości T_g metodą DMA były niższe od tych uzyskanych metodą DSC. Najniższe różnice temperatur zeszklenia polieteroimidu oraz polistyrenu, uzyskanych metodą dynamicznej analizy mechanicznej i różnicowej kalorymetrii skaningowej wynosiły odpowiednio 86 i 22 °C.

Właściwości mechaniczne

Matryce polimerowe (**PETI-1** i **PS**) poddano także badaniom właściwości mechanicznych, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Właściwości mechaniczne matryc polimerowych

Poliimid	Moduł Younga [GPa]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]
PETI-1	2,5	84,9	4,4
PS	2,1	20,8	1,0

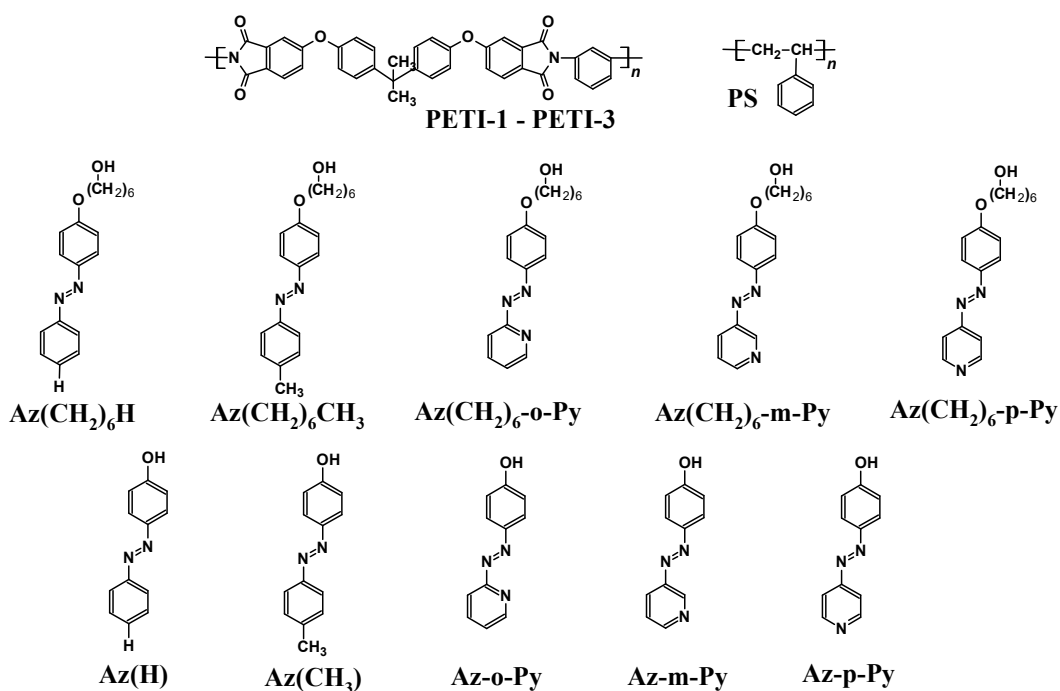
Matryce: polieteroimidowa (**PETI-1**) i polistyrenowa (**PS**), zastosowane do utworzenia azopolimerów charakteryzowały się zbliżonymi wartościami modułu Younga wynoszącymi odpowiednio 2,5 i 2,1 GPa. Wartości te były porównywalne z danymi literaturowymi. W publikacji [206] dla polieteroimidu o masie molowej $M_w = 69,9 \times 10^{-3}$ g/mol, moduł sprężystości wzdłużnej wynosił 2,4 GPa, natomiast dane literaturowe [220-222] dla polistyrenu wskazują zakres 2-4 GPa. Większe różnice w otrzymanych wartościach stwierdzono dla pozostałych parametrów mechanicznych obu materiałów. Najczęściej wraz ze wzrostem masy molowej polimeru, obserwuje się wzrost wytrzymałości na zerwanie [223]. Polistyren pomimo pięciokrotnie wyższej masy molowej

od **PETI-1**, wykazywał czterokrotnie niższą wartość wytrzymałości na zerwanie i wydłużenie względne przy zerwaniu. Mogło to wynikać ze zwiększonej zdolności matrycy **PETI-1** do upakowania łańcuchów polimerowych, którą można ocenić na podstawie parametru kruchości [224-226]. Zgodnie z danymi literaturowymi, parametr kruchości dla polistyrenu wynosi 139-191 w zależności od masy molowej [227], natomiast dla matrycy **PETI-1** był równy 96 [4]. Polimery o wyższym parametrze kruchości charakteryzują się mniejszą zdolnością do skłębienia łańcuchów, a tym samym mniejszą wytrzymałością na zerwanie.

4.1.3.2. Układy typu „gość-gospodarz”

Na drugim etapie przygotowano układy typu „gość-gospodarz” poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach matrycy polimerowej z azochromoforami będącymi pochodnymi azobenzenu lub azopirydyny. Budowę chemiczną użytych matryc polimerowych, azobarwników oraz ich procentową zawartość w układach prezentuje rys. 65.

Polimery typu „gość-gospodarz” otrzymano poprzez rozproszenie azochromoforu w ilości 2, 5, 6, 10 i 50% wagowych w matrycy polimerowej (**PETI-1** – **PETI-3** lub **PS**). Pochodne azobenzenu (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆CH₃**, **Az(H)**, **Az(CH₃)**) lub azopirydyny (**Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**) zmieszano z poliestroimidami (**PETI-1**, **PETI-2** i **PETI-3**) w celu otrzymania azopolimerów **PI-15-a**, **PI-16**, **PI-17**, **PI-18-a**, **PI-19-a**, **PI-20**, **PI-21**, **PI-22-a**, **PI-23-a**, **PI-24-a**, **PI-25** – **PI-34** o 2% zawartości azobarwnika. Ponadto azozwiązki z łańcuchem 6-hydroksyheksylowym (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆CH₃**, **Az(CH₂)₆-p-Py**) lub bez łańcucha hydroksyalkoksylogowego (**Az(H)**, **Az(CH₃)**, **Az-p-Py**) rozproszone w matrycy polieteroimidowej **PETI-1** lub polistyrenowej **PS** tworząc azopolimery **PI-15-b**, **PI-15-c**, **PI-18-d**, **PI-18-e**, **PI-19-b**, **PI-19-c**, **PI-22-b**, **PI-22-c**, **PI-23-b**, **PI-23-c**, **PI-24-b**, **PI-24-c**, **PS-1-a**, **PS-1-b**, **PS-2-a**, **PS-2-b** zawierające 10 lub 50% wagowych azochromoforu. Pochodna azopirydyny **Az(CH₂)₆-p-Py** posłużyła również do otrzymania polimerów typu „gość-gospodarz” **PI-18-b** i **PI-18-c** o odpowiednio 5 i 6% zawartości azozwiązku, w których rolę gospodarza pełniła matryca **PETI-1**. Wszystkie przygotowane azopolimery są nowymi związkami. Układy typu „gość-gospodarz” **PI-23-b**, **PI-23c**, **PI-24-b**, **PI-24-c**, **PS-1-a**, **PS-1-b**, **PS-2-a** i **PS-2-b** opisano w pracy [2]. Polimery **PI-15-a**, **PI-18-a – d**, **PI-25 – PI-27**, **PI-30** przedstawiono w publikacji [4].

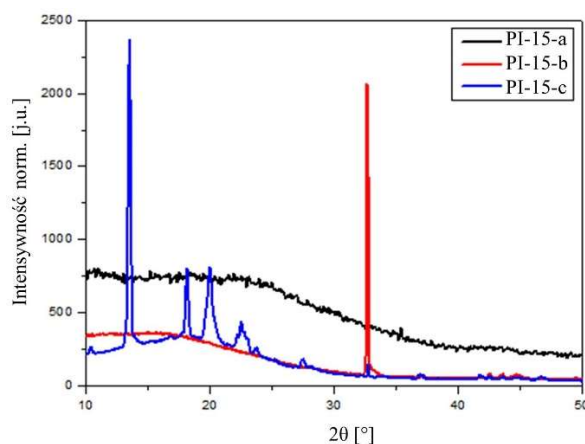


Polimer	Matryca polimerowa	Chromofor	Zawartość azochromoforu (% wag.)	Polimer	Matryca polimerowa	Chromofor	Zawartość azochromoforu (% wag.)		
PI-15-a	PETI-1	Az(CH ₂) ₆ H	2	PI-25	PETI-2	Az(CH ₂) ₆ -p-Py	2		
PI-15-b			10			Az(CH ₂) ₆ H			
PI-15-c			50		PI-26		PETI-3	Az(CH ₂) ₆ H	
PI-16		Az(CH ₂) ₆ -o-Py	2			PI-27		Az(CH ₂) ₆ -o-Py	
PI-17					Az(CH ₂) ₆ -m-Py				
PI-18-a		Az(CH ₂) ₆ -p-Py	Az(CH ₂) ₆ -m-Py		2	PI-28	Az(CH ₂) ₆ -m-Py	2	
PI-18-b					5	PI-29	Az(CH ₂) ₆ -p-Py		
PI-18-c					6	PI-30	Az(H)		
PI-18-d					10	PI-31	Az(o-Py)		
PI-18-e					50	PI-32	Az(m-Py)		
PI-19-a		Az(H)	Az(p-Py)		2	PI-33	Az(p-Py)		
PI-19-b					10	PS-1-a	PS	Az(CH ₂) ₆ CH ₃	10
PI-19-c					50	PS-1-b			
PI-20		Az(o-Py)	2		PS-2-a	Az(CH ₃)			
PI-21		Az(m-Py)	2	PS-2-b	50				
PI-22-a		Az(p-Py)	Az(CH ₂) ₆ CH ₃	2					
PI-22-b				10					
PI-22-c				50					
PI-23-a		Az(CH ₂) ₆ CH ₃	Az(CH ₃)	2					
PI-23-b				10					
PI-23-c				50					
PI-24-a	Az(CH ₃)	Az(CH ₃)	2						
PI-24-b			10						
PI-24-c			50						

Rysunek 65. Budowa chemiczna matryc polimerowych, azochromoforów, oznaczenia układów typu „gość-gospodarz” oraz procentowa zawartość azobarwników w azopolimerach

Wszystkie układy typu „gość-gospodarz” zawierające 2%, 5% oraz 6% wagowych azochromoforu, charakteryzowały się strukturą amorficzną. Obserwowano szerokie halo w zakresie kątowym 10-37° (2θ) oraz brak refleksów braggowskich.

Wybrane dyfraktogramy rentgenowskie układów typu „gość-gospodarz” z 2%, 10% i 50% zawartością azobarwnika przedstawia rys. 66.



Rysunek 66. Wybrane dyfraktogramy rentgenowskie układów typu „gość-gospodarz” z różną zawartością procentową azochromoforu

Te same obrazy dyfrakcyjne zarejestrowano również dla kilku układów z 10% i 50% zawartością barwnika (PI-19-b, PI-22-b, PI-23-b, PI-23-c, PI-24-b, PI-24-c, PS-1-a, PS-2-a). Dla pozostałych polimerów typu „gość-gospodarz” z 10% i 50% zawartością chromoforu (PI-15-b, PI-15-c, PI-18-d, PI-18-e, PI-19-c, PI-22-c, PS-1-b, PS-2-b) były widoczne piki pochodzące od obszarów krystalicznych.

Właściwości termiczne

Wyznaczenie temperatury zeszklenia polimerów funkcjonalizowanych zazwyczaj nie sprawia problemów. Dobra odporność termiczna poliimidów pozwala na całkowite usunięcie z próbki rozpuszczalników zastosowanych podczas syntezy i oczyszczania. Określenie temperatur przejść szklistych układów typu „gość-gospodarz” jest bardziej złożone. Problem stanowi wysokowrzący rozpuszczalnik, którego pozostałość może prowadzić do zmiany rzeczywistej temperatury zeszklenia azopolimeru. Ponadto, należy zadbać, aby podczas odparowywania rozpuszczalnika nie zmienić składu polimeru typu „gość-gospodarz” poprzez niekontrolowane odparowanie części chromoforu. Przygotowanie próbek do badań wymaga stosowania specjalnej procedury. Temperatury wygrzewania warstw stałych na podłożu szklanym dobrano tak, by nie przekraczały temperatury topnienia używanego azobarwnika. Próbki początkowo ogrzewano w temperaturze 50 °C, a następnie wygrzewano w piecyku próżniowym w zakresie temperatur 70-150 °C, w zależności od stosowanego azochromoforu w celu usunięcia

resztkowego rozpuszczalnika. Wartości temperatur zeszklenia układów typu „gość-gospodarz” oraz matryc polimerowych zastosowanych do przygotowania azopolimerów zebrano w tabeli 18. W tabeli zawarto również dla porównania wartości T_g i T_t azochromoforów.

Tabela 18. Temperatury zeszklenia matryc polimerowych (T_{g1}), azochromoforów (T_{g2}) i układów typu „gość-gospodarz” (T_g) oraz temperatur topnienia azobarwników (T_t)

Polimer	T_{g1} [°C]	T_t [°C]; T_{g2} [°C]	T_g układu „gość- gospodarz” [°C]	Polimer	T_{g1} [°C]	T_t [°C]; T_{g2} [°C]	T_g układu „gość- gospodarz” [°C]
PI-15-a	225	82 ^[109] ; -16	113	PI-25	213	130 ^[82] ; 78 ^[82]	123
PI-15-b			88	PI-26		82 ^[109] ; -16	126
PI-15-c			74; $T_t = 79$ °C	PI-27		82 ^[109] ; -16	117
PI-16		127; 21*	122	PI-28	174	127; 21*	129
PI-17		87; -32	120	PI-29		87; -32	130
PI-18-a		130 ^[82] ; 78 ^[82]	123	PI-30		130 ^[82] ; 78 ^[82]	139
PI-18-b			120	PI-31		156 ^[127] ; -73	101
PI-18-c			120	PI-32		262; 63	117
PI-18-d			117	PI-33		225; -28	118
PI-18-e			54 $T_t = 119$ °C $T_k = 71$ °C	PI-34		262 ^[126] ; 81	103
PI-19-a		156 ^[127] ; -73	108	PS-1-a		94	88 ^[71] ; 18
PI-19-b			91	PS-1-b	55 $T_t = 89$ °C $T_k = 75$ °C		
PI-19-c			17	PS-2-a	150 ^[82] ; 4 ^[82]		74
PI-20			262; 63	PS-2-b			59
PI-21		225; -28	126				
PI-22-a	262 ^[126] ; 81	113					
PI-22-b		102					
PI-22-c		98 $T_t = 232$ °C $T_k = 167$ °C					
PI-23-a	88 ^[71] ; 18	113					
PI-23-b		108					
PI-23-c		58					
PI-24-a	150 ^[82] ; 4 ^[82]	133					
PI-24-b		107					
PI-24-c		106					

* - wynik dla związku semikrystalicznego.

Dla układów typu „gość-gospodarz” przygotowanych na matrycach: polieteroimidowych lub polistyrenowej, odnotowano temperatury zeszklenia w przedziale odpowiednio 54-139 °C oraz 55-74 °C. W termogramach DSC dla polimerów **PI-15-c**, **PI-18-e**, **PI-22-c** oraz **PS-1-b** oprócz T_g obserwowano temperaturę

topnienia, wynikającą z krystalizacji azochromoforu. Na podstawie obecności endoterm topnienia w termogramach DSC oraz refleksów Braggowskich w pomiarach X-Ray stwierdzono częściowy udział struktury krystalicznej w badanych azopolimerach (**PI-15-c**, **PI-18-e**, **PI-22-c** i **PS-1-b**). Wprowadzenie azobarwnika do matrycy polimerowej powodowało obniżenie temperatury zeszklenia układów typu „gość-gospodarz” w porównaniu z **PETI-1 – PETI-3** i **PS**, co jest spowodowane dodatkiem chromoforu działającego jak plastyfikator [228-230]. Dla wszystkich azopolimerów obserwowano spadek temperatury przejścia szklistego wraz ze wzrostem udziału procentowego azochromoforu w układzie. Dla azopolimerów przygotowanych z polieteroimidu (**PETI-1 – PETI-3**) i barwnika z grupą hydroksyalkoksyłową (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**) odnotowano wzrost temperatury zeszklenia wraz z obniżeniem T_g matrycy polimerowej, podczas gdy dla polimerów z azozwiązkiem zawierającym grupę hydroksylową (**Az(H)**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**) obserwowano odwrotną zależność. Obok zawartości azochromoforu oraz temperatury przejścia szklistego matrycy polimerowej na temperaturę zeszklenia azopolimerów decydujący wpływ ma T_g azochromoforu. W publikacji [109] przedstawiono, że kluczowym warunkiem otrzymania układów typu „gość-gospodarz” o wysokich temperaturach zeszklenia jest użycie azochromoforu o wysokiej wartości T_g . Zastosowanie barwnika o niskiej temperaturze przejścia szklistego znacznie obniżało temperaturę zeszklenia polimeru typu „gość-gospodarz”. Azopolimer **PI-19-a** powstały w wyniku zmieszania matrycy **PETI-1** o najwyższej T_g (równej 225 °C) z azochromoforem **Az(H)** wykazującym najniższą temperaturę zeszklenia wynoszącą -73 °C, wykazywał temperaturę przejścia szklistego wynoszącą 108 °C, czyli o 117 °C niższą w porównaniu z matrycą polimerową. Z kolei układ typu „gość-gospodarz” **PI-30** przygotowany z matrycy **PETI-3** ($T_g = 174$ °C) i azochromoforu **Az(CH₂)₆-p-Py** o najwyższej T_g spośród badanych barwników ($T_g = 78$ °C) charakteryzował się temperaturą zeszklenia równą 139 °C - tabela 18.

Porównano temperatury zeszklenia azopolimerów z 50% zawartością azochromoforu z polimerami „typu T” (**PI-6**, **PI-9** – rys. 55) i funkcjonalizowanymi w łańcuchu bocznym (**PI-12**, **PI-14** – rys. 59). Poliimid **PI-19-c**, w którym pochodną azobenzenu (**Az(H)**) rozproszono w matrycy polieteroimidowej (**PETI-1**) wykazywał niższą temperaturę przejścia szklistego ($T_g = 17$ °C) niż **PI-9** ($T_g = 173$ °C). Zastąpienie pochodnej azobenzenu (**Az(H)**) pochodną azopirydyny (**Az-p-Py**) w układzie typu „gość-gospodarz” **PI-22-c** ($T_g = 98$ °C) prowadziło do tych samych wniosków w porównaniu

z polimerem **PI-6** ($T_g = 228 \text{ }^\circ\text{C}$). Analizując azopolimer **PI-18-e** powstały w wyniku zmieszania matrycy **PETI-1** z azobarwnikiem **Az(CH₂)₆-p-Py** stwierdzono, że charakteryzował się niższą temperaturą zeszklenia ($T_g = 54 \text{ }^\circ\text{C}$) niż **PI-14** ($T_g = 129 \text{ }^\circ\text{C}$). Dla układu typu „gość-gospodarz” **PI-23-c** ($T_g = 58 \text{ }^\circ\text{C}$), w którym zamiast pochodnej azopirydyny użyto pochodnej azobenzenu (**Az(CH₂)₆CH₃**) również odnotowano niższą wartość T_g w porównaniu z polimerem **PI-12** ($T_g = 150 \text{ }^\circ\text{C}$). Brak połączenia kowalencyjnego pomiędzy łańcuchem polimerowym a azozwiązkiem powodowało obniżenie temperatury zeszklenia w porównaniu z funkcjonalizowanymi analogami.

Początek rozkładu termicznego polimerów typu „gość-gospodarz”, odpowiadający 10% ubytkowi masy odnotowano w zakresie $197\text{-}458 \text{ }^\circ\text{C}$ i $267\text{-}317 \text{ }^\circ\text{C}$ odpowiednio dla układów, w których jako matrycę polimerową wykorzystano polieteroimid (**PETI-1** **PETI-3**) i polistyren – tabela 19.

Tabela 19. Stabilność termiczna układów typu „gość-gospodarz”

Polimer	$T_{10\%}^b$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{maks.}^c$ [$^\circ\text{C}$]	Pozostałość masy w $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($800 \text{ }^\circ\text{C}$)	Polimer	$T_{10\%}^b$ [$^\circ\text{C}$]	$T_{maks.}^c$ [$^\circ\text{C}$]	Pozostałość masy w $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($800 \text{ }^\circ\text{C}$)
PI-15-a	458	219; 532; 612	89 (42)	PI-25	268	214; 527; 598	77 (41)
PI-15-b	250	209; 357; 537	70 (32)	PI-26	277	222; 534; 649	81 (30)
PI-15-c	269	286; 519	54 (14)	PI-27	326	176; 326; 523; 614	74 (38)
PI-16	302	236; 544	82 (41)	PI-28	329	174; 331; 525; 650	76 (29)
PI-17	319	237; 543	84 (39)	PI-29	302	175; 308; 543	77 (42)
PI-18-a	263	225; 565	84 (43)	PI-30	325	171; 326; 523; 617	75 (40)
PI-18-d	281	205; 365; 551	77 (38)	PI-31	326	192; 312; 549	81 (43)
PI-18-e	291	328; 456; 540	45 (10)	PI-32	323	181; 331; 521; 603	75 (41)
PI-19-a	301	252; 577	87 (44)	PI-33	289	174; 324; 521; 603	73 (40)
PI-19-b	240	237; 567	78 (42)	PI-34	294	182; 301; 548	78 (42)
PI-19-c	232	274; 535	42 (22)	PS-1-a	317	299; 426	0
PI-20	291	236; 515; 602	78 (41)	PS-1-b	279	298; 427	0
PI-21	296	241; 520; 602	79 (41)	PS-2-a	289	216; 438	0
PI-22-a	251	227; 515; 582	78 (42)	PS-2-b	267	313; 443	0
PI-22-b	244	223; 333; 558	77 (38)				
PI-22-c	253	289; 523; 617	45 (25)				
PI-23-a	267	233; 556	84 (42)				
PI-23-b	293	239; 387; 561	80 (40)				
PI-23-c	296	328; 543; 654	46 (18)				
PI-24-a	250	219; 561	83 (37)				
PI-24-b	229	212; 555	79 (38)				
PI-24-c	197	174; 305; 551	64 (31)				

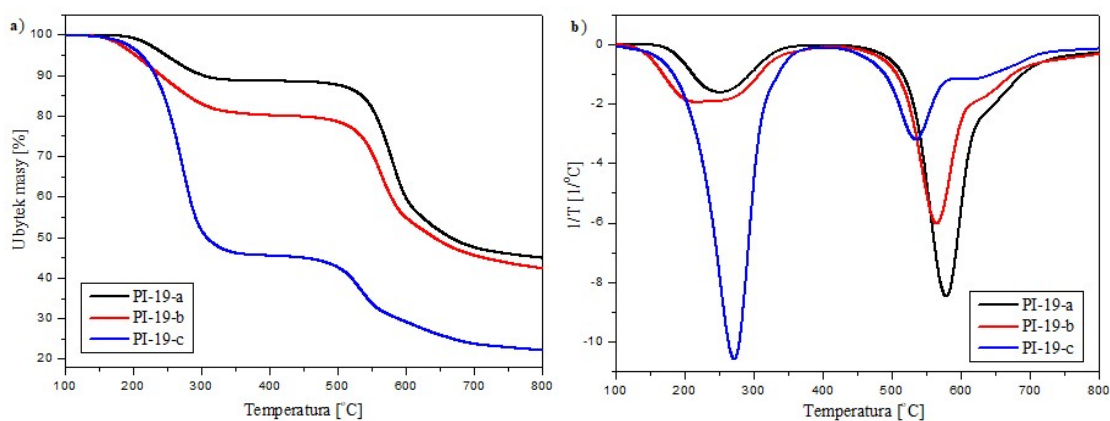
^{a, b} – temperatura 5 i 10 % ubytku masy,
^c – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, monitorowana przez DTG.

Dla azopolimerów nie uwzględniono wartości $T_{5\%}$, z uwagi na pozostałość resztek rozpuszczalnika. Wprowadzenie azochromoforu do matrycy polimerowej powodowało obniżenie stabilności termicznej układów typu „gość-gospodarz” w porównaniu

z poliestroimidami (**PETI-1** – **PETI-3**) oraz polistyrenem, co mogło wynikać z efektu plastyfikacji obserwowanego również dla innych azopolimerów [126, 213, 228-230]. Układy typu „gość-gospodarz” charakteryzowały się dwu- lub trójstopniowym przebiegiem rozkładu termicznego. Pierwszy etap w zakresie 205-331 °C był związany z degradacją azobarwnika, natomiast drugi i trzeci w 305-654 °C z rozpadem matrycy polimerowej [213, 214] – tabela 19. Dla niektórych azopolimerów **PI-27** – **PI-34** opartych na matrycy polieteroimidowej o najniższej masie molowej (**PETI-3**) odnotowano ubytek masy w zakresie 171-192 °C przed pierwszym etapem rozkładu. Wynikało to z niecałkowitego odparowania wysokowrzącego rozpuszczalnika (NMP) z próbki, pomimo suszenia układów typu „gość-gospodarz” w maksymalnej dopuszczalnej temperaturze (70-150 °C w zależności od rodzaju azobarwnika), zapobiegającej sublimacji azozwiązku z próbki – tabela 19.

W celu określenia pozostałości NMP w azopolimerach, badano ubytek masy towarzyszący odparowaniu rozpuszczalnika, wykorzystując metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (do badań wytypowano **PI-18-a**, **PI-18-d** i **PI-18-e**). Z różnicy masy próbki przed i po odparowaniu NMP stwierdzono, że pozostałość rozpuszczalnika w próbce z 2% zawartością azochromoforu wynosiła 1,4%, natomiast z 10 i 50% zawartością związku azowego odpowiednio 6,8 i 11%. Pozostałość NMP w próbce rosła wraz ze wzrostem udziału procentowego azobarwnika w układzie typu „gość-gospodarz”. Dalsze usuwanie rozpuszczalnika z azopolimeru nie było możliwe, ze względu na możliwość sublimacji azochromoforu. Pozostałość masy polimerów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycach polieteroimidowych w 500 °C wynosiła od 42 do 89%. Podobnie jak w przypadku polistyrenu azopolimery na nim oparte ulegały całkowitej degradacji w temperaturze 500 °C.

Wszystkie przygotowane polimery typu „gość-gospodarz” wykazywały spadek stabilności termicznej wraz ze wzrostem zawartości procentowej azobarwnika w układzie – rys. 67. Obserwowano wpływ struktury azochromoforu na stabilność termiczną azopolimerów. Polimery typu „gość-gospodarz” do utworzenia których zastosowano azozwiązki z łańcuchem hydroksyalkoksylowym wykazywały wyższe temperatury $T_{10\%}$ i $T_{maks.}$, a także wyższe pozostałości masy w temperaturze 500 °C w porównaniu z azopolimerami, w których azochromofor posiadał grupę hydroksylową.



Rysunek 67. (a) Krzywe termograwimetryczne obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury oraz (b) krzywe różniczkowe DTG układów typu „gość-gospodarz” (PI-19a – PI-19c)

Zastąpienie w układach typu „gość-gospodarz” pochodnych azobenzenu analogami azopirydyny powodowało spadek stabilności termicznej materiału. Analizując azopolimery oparte na matrycy polieteroimidowej, identyczne pod względem zawartości i rodzaju azobarwnika, a różne ze względu na masę molową matrycy polimerowej stwierdzono, że wyższe temperatury początku rozkładu termicznego i maksymalnej szybkości rozkładu wykazywały układy typu „gość-gospodarz”, w których użyto matrycy o najwyższej masie molowej **PETI-1**. Azopolimery oparte na polistyrenie charakteryzowały się zdecydowanie niższą stabilnością termiczną niż te utworzone na matrycy polieteroimidowej.

Porównano wartości $T_{10\%}$, $T_{maks.}$ oraz pozostałość masy w 800 °C azopolimerów zawierających 50% wagowych azochromoforu, z azopolimerami „typu T” i funkcjonalizowanymi w łańcuchu bocznym. Polimery otrzymano z podobnych monomerów, a różnica między nimi polegała na sposobie przyłączenia azobarwnika do łańcucha polimerowego. Układy typu „gość-gospodarz”, w których pochodną azobenzenu (**PI-19-c**) lub azopirydyny (**PI-22-c**) rozproszono w matrycy polieterowej (**PETI-1**) charakteryzowały się niższymi temperaturami początku rozkładu termicznego, maksymalnej szybkości rozkładu i pozostałością próbki po ogrzaniu do 800 °C w porównaniu z odpowiednimi polimerami **PI-9** i **PI-6** (rys. 55), w których jeden z pierścieni azozwiązku był wbudowany w łańcuch główny polimeru. Podobne wnioski wyciągnięto porównując azopolimery **PI-18-e** i **PI-23-c** zawierające azochromofory z grupą hydroksyalkoksyłową, z poliimidami funkcjonalizowanymi w łańcuchu bocznym **PI-14** i **PI-12** (rys. 59). Wyższa stabilność termiczna obserwowana dla polimerów „typu T” ($\eta_{red} = 0,1$ dL/g dla **PI-6** i **PI-9**) i funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym

($\eta_{\text{red}} = 0,8$ dL/g dla **PI-12**, $\eta_{\text{red}} = 0,6$ dL/g **PI-14**) niż dla azopolimerów (**PI-18-e**, **PI-19-c**, **PI-22-c**, **PI-23-c**), do których utworzenia zastosowano matrycę polimerową **PETI-1** ($\eta_{\text{red}} = 0,7$ dL/g), pomimo niższych (z wyjątkiem **PI-12**) lepkości zredukowanych, mogła wynikać z obecności kowalencyjnego połączenia pomiędzy azobarwnikiem a łańcuchem polimerowym.

Właściwości termomechaniczne

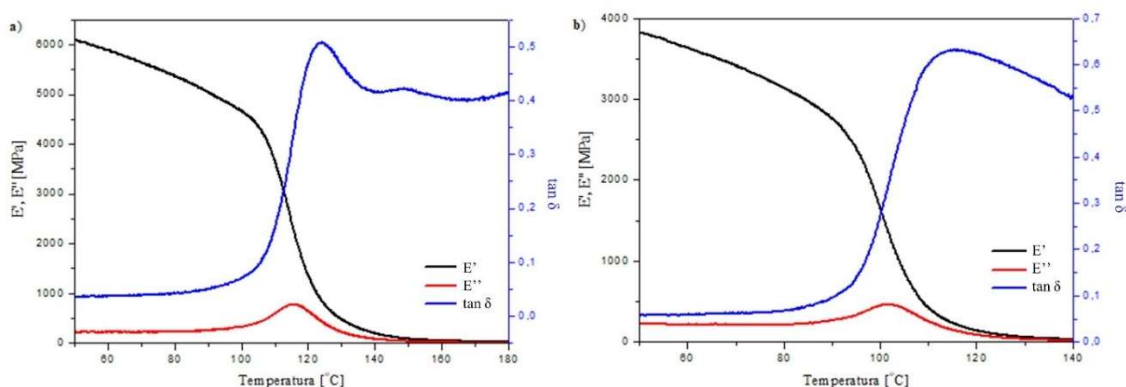
Wyniki badań termomechanicznych wybranych układów typu „gość-gospodarz” (**PI-15-a**, **PI-15-b**, **PI-18-a**, **PI-18-d**, **PI-19-a**, **PI-19-b**, **PI-22-a**, **PI-22-b**, **PI-23-a**, **PI-23-b**, **PI-23-c**, **PI-24-a**, **PI-24-b**) zebrano w tabeli 20.

Tabela 20. Wartości parametrów otrzymanych z badań DMA oraz temperatur zeszklenia z analizy DSC układów typu „gość-gospodarz”

Polimer	DSC	DMA				
	T_g [°C]	T_g^a [°C]	T_g^b [°C]	T_g^c [°C]	E'_{60} [MPa]	E'_{100} [MPa]
PI-15-a	113	145	119	109	4376	3609
PI-15-b	88	132	111	99	4024	2702
PI-18-a	123	124	115	104	5183	4103
PI-18-d	117	115	101	90	3631	1652
PI-19-a	108	129	120	107	4715	4304
PI-19-b	91	106	94	82	3338	569
PI-22-a	113	127	118	103	3752	2866
PI-22-b	102	115	99	88	3238	1524
PI-23-a	113	149	122	110	4124	3357
PI-23-b	108	103	78	74	2443	71
PI-23-c	58	88	74	66	2975	-
PI-24-a	107	139	119	111	4448	3644
PI-24-b	133	117	70	83	595	156

Badaniom właściwości termomechanicznych poddano azopolimery oparte na polieteroimidzie (**PETI-1**) lub polistyrenie. W zależności od rodzaju matrycy polimerowej, rozproszonymi azozwiązkami w ilości 2, 10 i 50% wagowych były pochodne azobenzenu (**Az(CH₂)₆H**, **Az(H)**, **Az(CH₂)₆CH₃** i **Az(CH₃)**) lub azopirydyny (**Az(CH₂)₆-p-Py** i **Az-p-Py**) z grupą hydroksylową (-OH) lub alkoksylową (-O(CH₂)₆OH). Niezależnie od zawartości procentowej azobarwnika folie układów typu „gość-gospodarz” (**PS-1-a**, **PS-1-b**, **PS-2-a**, **PS-2-b**) przygotowane na bazie polistyrenu pękały na początku pomiaru, uniemożliwiając zarejestrowanie parametrów pozwalających na oszacowanie przedziału temperatur przejść szklanych. Pękanie folii azopolimerów z **PS** może wynikać z wysokiej kruchości polistyrenu [227]. Również

w przypadku polimerów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycy polieteroimidowej (**PETI-1**) z 50% zawartością azochromoforu obserwowano pękanie próbek podczas pomiaru z wyjątkiem **PI-23-c**. Powodem pęknięcia folii na bazie **PETI-1** mogła być częściowo krystaliczna struktura azopolimerów, potwierdzona badaniami X-Ray i metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Obecność fazy krystalicznej może obniżyć właściwości mechaniczne materiałów [231]. Zmiany E' , E'' i $\tan\delta$ w zależności od temperatury dla przykładowych układów typu „gość-gospodarz” z 2 i 10% zawartością azozwiązku prezentuje rys. 68.



Rysunek 68. Zmiany współczynnika i modułu stratności oraz modułu zachowawczego w funkcji temperatury (a) **PI-18-a** i (b) **PI-18-d** z odpowiednio 2 i 10% zawartością azobarwnika

Wartości modułu zachowawczego dla układów typu „gość-gospodarz” mieściły się w przedziale 595-5183 i 71-4304 MPa, w temperaturze odpowiednio 60 i 100 °C. Obserwowano, że rozproszenie w matrycy polimerowej azochromoforu prowadziło do obniżenia wartości tego parametru oraz jego szybszy spadek dla azopolimerów w porównaniu z **PETI-1** (z wyjątkiem **PI-18-a** i **PI-19-a**). Wyższymi wartościami modułu zachowawczego charakteryzowały się układy typu „gość-gospodarz” z 2% w porównaniu z 10 i 50% zawartością azochromoforu.

W podobny sposób jak w przypadku wartości temperatury zeszklenia wyznaczonej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, obserwowano obniżenie T_g wyznaczonej z badań DMA (T_g^a , T_g^b , T_g^c) dla azopolimerów w porównaniu z matrycami polimerowymi. Analizując wartości T_g układów typu „gość-gospodarz” uzyskanych z badań DMA stwierdzono, że są one porównywalne z otrzymanymi z termogramów DSC. Różnice pomiędzy wartościami otrzymanymi metodą DMA i metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej wynosiły 1-34 °C. Wyjątek stanowił **PI-24-b**, dla którego

największa różnica była równa 63 °C (dla T_g^b). Najniższe różnice odnotowano dla azopolimerów z 2% zawartością azobarwnika. Zauważono, że temperatury przejść szklistych oszacowane na podstawie parametrów E'' i $\tan\delta$ w większości przypadków były wyższe z pomiarów DMA. Z kolei temperatury zeszklenia osiągnięte z zależności modułu zachowawczego od temperatury przyjmowały wartości wyższe w pomiarach DSC. Jak wiadomo Autorce w literaturze oprócz badań właściwości termomechanicznych próbek folii azopoliimidów funkcjonalizowanych [129-131, 139, 155, 217] nie ma prac opisujących te właściwości w układach typu „gość-gospodarz”.

Właściwości mechaniczne

Badaniom właściwości mechanicznych poddano wybrane układy typu „gość-gospodarz”, tworzące folie. Wyniki uzyskane z przeprowadzonej analizy mechanicznej zebrano w tabeli 21.

Tabela 21. Właściwości mechaniczne układów typu „gość-gospodarz”

Poliimid	Moduł Younga [GPa]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]
PETI-1	2,5	84,9	4,4
PS	2,1	20,8	1,0
PI-15-a	2,1	79,1	4,4
PI-15-b	2,0	82,1	4,8
PI-15-c	1,6	26,9	1,8
PI-19-a	2,3	82,5	3,9
PI-19-b	2,1	80,0	4,8
PI-19-c	1,3	19,3	2,3
PI-22-a	2,3	70,3	3,5
PI-22-b	2,5	70,6	3,2
PI-23-a	2,0	83,1	4,6
PI-23-b	2,8	80,8	2,9
PI-23-c	2,3	51,4	2,9
PI-24-a	2,0	74,5	3,9
PI-24-b	2,9	76,5	3,3
PI-24-c	2,8	55,8	2,4
PS-1-a	2,3	19,1	0,9
PS-1-b	2,5	15,9	0,6
PS-2-a	2,4	15,9	0,5

Badano układy typu „gość-gospodarz” (**PI-15-a**, **PI-15-b**, **PI-15-c**, **PI-19-a**, **PI-19-b**, **PI-19-c**, **PI-22-a**, **PI-22-b**, **PI-22-c**, **PI-23-a**, **PI-23-b**, **PI-23-c**, **PI-24-a**, **PI-24-b**, **PI-24-c**), w których azochromofor stanowił 2, 10 lub 50% wagowych w stosunku do matrycy polieteroimidowej oraz azopolimery (**PS-1-a**, **PS-1-b**, **PS-2-a**,

PS-2-b), w których udział procentowy azobarwnika względem polistyrenu wynosił 10 lub 50% wagowych. Dla **PI-22-c** oraz **PS-2-b** nie określono właściwości mechanicznych ze względu na krystalizację azozwiązku z układu typu „gość-gospodarz”. Biorąc pod uwagę moduł sprężystości wzdłużnej stwierdzono wpływ zawartości procentowej azochromoforu. Obserwowano, że wprowadzenie azobarwników w ilości 2% wagowych do struktury polimeru powodowało obniżenie wartości modułu Younga o co najmniej 8% dla wszystkich badanych azopolimerów (**PI-15-a**, **PI-19-a**, **PI-22-a**, **PI-23-a**, **PI-24-a**), w porównaniu z matrycą polieteroimidową (moduł Younga = 2,5 GPa). Wraz ze zwiększaniem udziału procentowego azozwiązku w układzie typu „gość-gospodarz” (**PI-15-b**, **PI-15-c**, **PI-19-b**, **PI-19-c**, **PI-22-b**, **PI-23-c**) do 10 i 50% obserwowano dalszy spadek modułu Younga. Wyjątek stanowiły azopolimery **PI-23-b**, **PI-24-b**, **PI-24-c**, **PS-1-a**, **PS-1-b** i **PS-2-a**, w których dodatek azochromoforu powodował zwiększenie wartości modułu Younga. Nie obserwowano wpływu grupy hydroksylowej lub hydroksyalkoksylowej na właściwości mechaniczne badanych układów typu „gość-gospodarz”. Analizując azopolimery z pochodnymi azopirydyny (**PI-22-a**, **PI-22-b**) i azobenzenu (**PI-15-a**, **PI-15-b**) stwierdzono, że wprowadzenie do struktury azobarwnika pierścienia pirydyny powodowało niższe straty w wartościach modułu Younga (co najwyżej 8% dla pochodnej azopirydyny i co najmniej 16% dla pochodnej azobenzenu). Dla wszystkich badanych materiałów obserwowano spadek wytrzymałości na rozciąganie po wprowadzeniu azozwiązku do matrycy polimerowej. Podobnie po zmieszaniu azochromoforu z matrycą odnotowano niższe wartości wydłużenia folii przy zerwaniu z wyjątkiem układów typu „gość-gospodarz” **PI-15-b**, **PI-19-b** i **PI-23-a**, dla których wartości te rosły o średnio 7%. Nie obserwowano wpływu grupy hydroksylowej i hydroksyalkoksylowej ani budowy chemicznej azobarwnika na wartości wytrzymałości materiałów na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu. Jak wiadomo Autorce właściwości mechaniczne folii azopoliimidowych były jak dotąd opisywane tylko dla polimerów funkcjonalizowanych ^[87].

4.2. Badanie izomeryzacji *trans-cis-trans*

Izomeryzację *trans-cis-trans* badano poprzez pomiar widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis dla roztworów pochodnych azobenzenu i azopirydyny oraz warstw poliimidowych na podłożu szklanym. Na podstawie otrzymanych widm UV-Vis określono położenie maksimum pasm absorpcji oraz punktów izobestycznych. Dla azobarwników wyznaczono termiczne stałe szybkości izomeryzacji *cis-trans*, a dla azopolimerów obliczono zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po wyłączeniu wiązki wzbudzającej oraz śledzono czas powrotu do formy *trans*. Dla wybranych azopoliimidów badano zawartość izomeru *cis* w dziesięciu kolejnych cyklach izomeryzacji *trans-cis-trans*.

4.2.1. Izomeryzacja *trans-cis-trans* azochromoforów w roztworze

Badanie kinetyki reakcji fotoizomeryzacji jest możliwe poprzez monitorowanie zmian stężenia izomerów *trans* i *cis*, na podstawie różnicy intensywności i położenia charakterystycznych pasm w widmach absorpcyjnych. Zgodnie z przedstawionym poniżej prawem Lamberta-Beera:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c x \quad (6)$$

gdzie:

I_0 – natężenie promieniowania wiązki padającej,

I – natężenie wiązki opuszczającej warstwę,

ϵ – molowy współczynnik absorpcji: $2,303 \text{ k [dm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}]$,

c – stężenie centrów absorpcji,

x – grubość warstwy.

Wartość absorbancji składnika roztworu zależy od: molowego współczynnika absorpcji, jego stężenia, grubości warstwy i rodzaju rozpuszczalnika. Dlatego absorbancję roztworu w czasie „ t ”, mierzoną przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji izomeru *trans* można wyrazić równaniem:

$$A(t) = \epsilon c_{trans}(t)x + b \quad (7)$$

gdzie:

$c_{trans}(t)$ – stężenie izomerów *trans* w czasie t ,

b – wartość stała wynikająca np. z rozpuszczalnika.

Pomiar kinetyki reakcji termicznej rozpoczyna się od założenia, że cały izomer *trans* ulega reakcji izomeryzacji, a więc jego stężenie wynosi 0.

$$A(0) = b \quad (8)$$

A po zakończeniu reakcji w chwili „*t*”:

$$A(\infty) = \varepsilon c_{trans} x + b \quad (9)$$

W każdym momencie reakcji:

$$c_{cis,0} = c_{trans,0} = c_{cis}(t) + c_{trans}(t) \quad (10)$$

Korzystając z równania na absorbancję roztworu w czasie „*t*”:

$$c_{cis}(t) = c_{cis,0} \exp(-kt) \quad (11)$$

gdzie:

k - stała szybkości reakcji,

t – czas reakcji

$$\frac{c_{cis}(t)}{c_{cis,0}} = \frac{c_{trans,\infty} - c_{trans}(t)}{c_{trans,\infty}} = \frac{A(\infty) - A(t)}{A(\infty) - A(0)} = \exp(-kt) \quad (12)$$

gdzie:

$c_{cis}(t)$ - stężenie izomerów *cis* w czasie „*t*”,

$c_{cis,0}$ - początkowe stężenie izomerów *cis*,

$c_{trans,\infty}$ - stężenie izomerów *trans* po zakończeniu reakcji,

$A(0)$, $A(t)$, $A(\infty)$ - odpowiadają kolejno: absorbancji początkowej, w czasie „*t*” i po zakończeniu reakcji.

Pomiar absorbancji roztworu w czasie „*0*” oraz okresowe pomiary podczas reakcji, pozwalają określić szybkość reakcji fotoizomeryzacji [1].

Kinetykę izomeryzacji *cis-trans* azochromoforów zawierających grupę hydroksylową (**Az(H)**, **Az(F)**, **Az(CH₃)**, **Az(CN)**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**), 3-hydroksypropylową (**Az(CH₂)₃CH₃**, **Az(CH₂)₃CN**) lub 6-hydroksyheksylową (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆F**, **Az(CH₂)₆CH₃**, **Az(CH₂)₆CN**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**) badano w roztworze chloroformu, a dla wybranych (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**, **Az(H)**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**) również w etanolu (tabela 22). Dla pochodnych 4-fenyloazopirydyny z atomem fluoru **AzPy(F)**, chloru **AzPy(Cl)**, grupą cyjanową **AzPy(CN)** czy metoksyłową **AzPy(OCH₃)** w pozycji *para* względem wiązania azowego, nie obserwowano zmian w widmach absorpcyjnych po naświetleniu. Stężenie roztworów wynosiło $0,5 \times 10^{-6}$ mol/l. Pomiary polegały na zarejestrowaniu widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis, które posłużyły do określenia położenia maksimum pasm absorpcji azozwiązków. Następnie

kuwetę z roztworem naświetlono przez 1-3 min (w zależności od azochromoforu) światłem o długości fali 365 nm ($P = 120\text{W}$), w celu wygenerowania maksymalnej zawartości izomerów *cis* w próbce. Po wyłączeniu światła wzbudzającego rejestrowano zmiany absorbancji w maksimum absorpcji wynikające z termicznej relaksacji *cis-trans*. Naświetlenie roztworów azochromoforów światłem UV prowadziło do zmian spektralnych potwierdzających proces izomeryzacji. Obserwowano zmniejszenie intensywności pasma położonego przy około 360 nm, odpowiedzialnego za przejście $\pi-\pi^*$ izomerów *trans* z jednoczesnym wzrostem intensywności przejścia $n-\pi^*$ (przy ok. 430 nm) względem widma przed naświetleniem. Po wyłączeniu źródła światła wzrosła intensywność pasma przejścia $\pi-\pi^*$ co wskazywało, że izomeryzacja *trans-cis* jest procesem odwracalnym. Ponadto odnotowano powstanie punktów izozbestycznych świadczących o obecności formy *cis* i *trans* [44]. Punkt izozbestyczny odpowiada długości fali, przy której następuje przecięcie się krzywych widm absorpcyjnych, w którym obie formy izomeryczne mają jednakowe molowe współczynniki absorpcji. Rezultaty badań izomeryzacji azobarwników w roztworze chloroformu opisano w pracy [1] oraz zaprezentowano na konferencji naukowej „Pomiędzy Naukami VII Ogólnopolska Konferencja dla Młodych Naukowców” w Chorzowie 14.09.2018.

Położenie maksimum pasm absorpcji ($\lambda_{\text{maks.}}$) formy *trans* oraz punktów izozbestycznych badanych azochromoforów w chloroformie i etanolu zebrano w tabeli 22.

Nie stwierdzono wpływu grupy hydroksylowej i hydroksyalkoksylowej na położenie λ_{maks} i punktów izozbestycznych. Analizując wpływ podstawników (-H, -F, -CH₃, -CN, -Py) na widmo UV-Vis obserwowano, że obecność azobarwnika z grupą cyjanową powodowała batochromowe przesunięcie maksimum pasm absorpcji formy *trans* i punktów izozbestycznych w porównaniu z pozostałymi azozwiązkami. Biorąc pod uwagę pochodne azobenzenu (**Az(H)**, **Az(CH₂)₆H**) i azopirydyny (**Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**) stwierdzono batochromowe przesunięcie pasma absorpcji $\pi-\pi^*$ oraz punktów izozbestycznych pochodnych azopirydyny, w stosunku do analogów azobenzenowych. Analizując pochodne azopirydyny stwierdzono, że lokalizacja azotu w pozycji *meta* (**Az-m-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**) wpływała na hipsochromowe przesunięcie maksimum pasm absorpcji formy *trans* i punktów izozbestycznych w porównaniu z azochromoforami, w których azot znajdował się w pozycji *orto* (**Az-o-Py**, **Az(CH₂)₆-o-Py**) i *para* (**Az-p-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**) względem wiązania azowego.

Tabela 22. Położenie maksimum pasm absorpcji (λ_{maks}) izomeru *trans* oraz punktów izobestycznych dla pochodnych azobenzenu i azopirydyny w chloroformie i etanolu

Azochromofor	Rozpuszczalnik			
	Chloroform		Etanol	
	λ_{maks}	Punkty izobestyczne [nm]	λ_{maks}	Punkty izobestyczne [nm]
Az(CH₂)₆H	350; 440	304; 410	345; 440	405
Az(CH₂)₆F	348; 438	310; 411	nb	nb
Az(CH₂)₃CH₃	349; 440	307; 416	nb	nb
Az(CH₂)₆CH₃	347	310	nb	nb
Az(CH₂)₃CN	362; 444	316; 423	nb	nb
Az(CH₂)₆CN	363	315; 422	nb	nb
Az(CH₂)₆-o-Py	355; 440	312; 413	360; 440	311; 415
Az(CH₂)₆-m-Py	350; 440	312; 396	355; 440	311; 413
Az(CH₂)₆-p-Py	357; 440	312; 413	360; 435	311; 415
Az(H)	344; 441	299; 406	350	-
Az(F)	343; 438	301; 406	nb	nb
Az(CH₃)	350; 437	307; 415	nb	nb
Az(CN)	363; 445	314; 424	nb	nb
Az-o-Py	355; 440	311; 414	365; 450	-
Az-m-Py	350; 440	312; 415	360; 450	-
Az-p-Py	357; 440	313; 418	364; 450	317; 420
nb - nie badano				

Na podstawie zarejestrowanych widm absorpcyjnych azochromoforów badano kinetykę reakcji izomeryzacji *cis-trans*. Wyznaczone termiczne stałe szybkości reakcji *cis-trans* w dwóch różnych rozpuszczalnikach zebrano w tabeli 23.

Tabela 23. Termiczne stałe szybkości *cis-trans* (k_{c-t}) pochodnych azobenzenu i azopirydyny

Azochromofor	Rozpuszczalnik	
	Chloroform [s ⁻¹]	Etanol [s ⁻¹]
Az(CH₂)₆H	$4,9 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-6}$
Az(CH₂)₆F	$1,0 \times 10^{-5}$	nb
Az(CH₂)₃CH₃	$2,9 \times 10^{-5}$	nb
Az(CH₂)₆CH₃	$9,3 \times 10^{-5}$	nb
Az(CH₂)₃CN	$9,6 \times 10^{-5}$	nb
Az(CH₂)₆CN	$9,5 \times 10^{-5}$	nb
Az(CH₂)₆-o-Py	$2,9 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$
Az(CH₂)₆-m-Py	$\ll 4,4 \times 10^{-6}$	$0,2 \times 10^{-5}$
Az(CH₂)₆-p-Py	$1,3 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-4}$
Az(H)	$1,6 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-1}$
Az(F)	$8,4 \times 10^{-4}$	nb
Az(CH₃)	$5,0 \times 10^{-3}$	nb
Az(CN)	$1,8 \times 10^{-3}$	nb
Az-o-Py	$1,7 \times 10^{-1}$	-
Az-m-Py	$2,5 \times 10^{-2}$	-
Az-p-Py	$2,1 \times 10^{-2}$	-
nb – nie badano		

W pierwszym kroku badano proces izomeryzacji w chloroformie. Stałe szybkości izomeryzacji *cis-trans* mieściły się w zakresie $4,4 \times 10^{-6} - 1,7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Analizując wpływ rodzaju grupy hydroksylowej lub podstawników hydroksyalkoksylowych (-O(CH₂)₃OH, -O(CH₂)₆OH)) stwierdzono, że azobarwniki z grupą 3-hydroksypropylową i 6-hydroksyheksylową charakteryzowały się wolniejszą izomeryzacją *cis-trans* w porównaniu z azozwiązkami z grupą hydroksylową – tabela 23. Zbliżone zależności opisano w publikacji [25] dla pochodnych azobenzenu (**Az(H)**, **Az(CN)**) i azopirydyny (**Az-p-Py**) z grupą -OH oraz ich analogów z grupą -O-C₆H₁₁. Obserwowano spowolnienie reakcji izomeryzacji *cis-trans* dla azozwiązków z grupą alkoksylową (-O-C₆H₁₁), podobnie jak w przypadku podstawników hydroksyalkoksylowych (-O(CH₂)₃OH, -O(CH₂)₆OH). Azochromofory z grupami hydroksylowymi mogą tworzyć międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z polarnymi rozpuszczalnikami, co przyspiesza proces izomeryzacji *cis-trans*. Wiązania wodorowe powstające pomiędzy atomem azotu wiązania azowego i protonem rozpuszczalnika oraz między grupą hydroksylową azobarwnika i rozpuszczalnikiem, sprzyjają rozkładowi elektronowemu hydrazonu z prostym wiązaniem -N-N-, który powoduje przyspieszenie reakcji izomeryzacji *cis-trans* [25, 204]. W związkach z grupą hydroksylową dochodzi do częściowego rozerwania wiązania -N=N- umożliwiającego szybki powrót izomeru *cis* do *trans* w wyniku obrotu wokół wiązania -N-N-, co wskazuje na mechanizm reakcji na drodze rotacji. Z kolei w azochromoforach z grupą hydroksyalkoksyłową izomeryzacja *cis-trans* zachodzi poprzez mechanizm inwersji [25]. Porównując pochodne z grupami -O(CH₂)₃OH i -O(CH₂)₆OH nie obserwowano wpływu długości łańcucha alkoksylowego na szybkość termicznej relaksacji *cis-trans*. Biorąc po uwagę wpływ podstawnika występującego w pozycji *para* względem wiązania azowego stwierdzono, że termiczna stała szybkości reakcji izomeryzacji *cis-trans* rosła w szeregu: dla azobarwników z łańcuchem 6-hydroksyheksylowym -H < -F < -CH₃ < -CN < pirydyna, dla azozwiązków z grupą 3-hydroksypropylową -CH₃ < -CN oraz dla azochromoforów z grupą hydroksylową -F < -H < -CN < -CH₃ < pirydyna – tabela 23. Azochromofory posiadające podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe (barwniki typu push-pull), mogą tworzyć wiązania wodorowe z rozpuszczalnikami np. alkoholami, acetonitrylem, co może wpływać na przyspieszenie reakcji izomeryzacji *cis-trans*. Analizując pochodne azopirydyny i azobenzenu stwierdzono, że dla azochromoforów z łańcuchem 6-hydroksyheksylowym termiczna stała szybkości reakcji izomeryzacji *cis-trans* rosła w szeregu: **Az(CH₂)₆-m-Py** < **Az(CH₂)₆-H** < **Az(CH₂)₆-p-Py** < **Az(CH₂)₆-o-Py**,

natomiast z grupą hydroksylową: **Az(H)** < **Az-p-Py** < **Az-m-Py** < **Az-o-Py**. Obserwowano, że niezależnie od grupy -OH i -O(CH₂)₆OH azobarwniki zawierające pierścień pirydyny wykazywały o jeden lub dwa rzędy wielkości wyższe wartości termicznych stałych izomeryzacji *cis-trans* w porównaniu z azobenzenowymi odpowiednikami – tabela 23. Wyjątek stanowił **Az(CH₂)₆-m-Py**, dla którego izomeryzacja *cis-trans* trwała znacznie dłużej niż 24h, dlatego stałą szybkości *cis-trans* oszacowano jako $\ll 4,4 \times 10^{-6}$ s Podobny efekt opisano w pracy [25] gdzie dla pochodnych azobenzenu **Az(CH₂)₆H** i **Az(H)** czas relaksacji (τ) w etanolu był dłuższy i wynosił odpowiednio 70h i $20,5 \times 10^{-2}$ s, niż dla pochodnych azopirydyny **Az(CH₂)₆-o-Py** i **Az-p-Py** odpowiednio >1 s i $1,4 \times 10^{-2}$ s Szybsza izomeryzacja *cis-trans* dla pochodnych azopirydyny może wynikać ze zwiększenia gęstości elektronowej na ubogim w elektrony π pierścieniu heterocyklicznym i możliwości tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy atomem azotu pirydyny i protonem rozpuszczalnika [25]. Biorąc pod uwagę lokalizację atomu azotu w pierścieniu aromatycznym w pochodnych azopirydyny stwierdzono, że pozycja *orto* wpływała na szybszą termiczną relaksację *cis-trans* w porównaniu z pozycjami *meta* i *para*. Dla azobenzenu podstawionego grupą hydroksylową w pozycji *para* (**Az(H)**) czas relaksacji *cis-trans* w toluenie był dłuższy ($\tau = 31$ min) niż dla analogu z grupą -OH zlokalizowaną w pozycji *orto* ($\tau = 0,65$ s) [25]. Autorzy tłumaczyli, że szybsza termiczna relaksacja *cis-trans* dla pochodnej azobenzenu z grupą hydroksylową w pozycji *orto* wynikała z możliwości tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych sprzyjających izomeryzacji niezależnie od polarności rozpuszczalnika.

Na drugim etapie dla wybranych pochodnych azopirydyny (**Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**) i azobenzenu (**Az(CH₂)₆-H**, **Az(H)**) badano kinetykę termicznej relaksacji *cis-trans* w etanolu. Rozpuszczalniki organiczne różniły się momentem dipolowym (1,0 D dla chloroformu i 1,7 D dla etanolu). Wartości stałych szybkości izomeryzacji *cis-trans* mieściły się w zakresie $9,2 \times 10^{-6} - 5,8 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dla azochromoforów **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py** z grupą hydroksylową nie oszacowano termicznych stałych izomeryzacji *cis-trans* ze względu na ograniczenia stosowanej metody badawczej. W pracy [25] wykazano, że czasy relaksacji (τ) dla **Az-o-Py** i **Az-p-Py** były bardzo szybkie i wynosiły odpowiednio $4,9 \times 10^{-2}$ i $1,4 \times 10^{-2}$ s. Porównując pochodne azobenzenu i azopirydyny z łańcuchem hydroksyalkoksylowym obserwowano, że podobnie jak w chloroformie wprowadzenie do struktury azochromoforu pirydyny powodowało uzyskanie wyższych wartości k_{c-t} niż dla azobenzenowego analogu. Biorąc pod uwagę stałe szybkości izomeryzacji *cis-trans*

po pochodnych azopirydyny i azobenzenu w chloroformie i etanolu stwierdzono, że wyższe wartości k_{c-t} uzyskano w bardziej polarnym rozpuszczalniku – tabela 23. W literaturze również stwierdzono wpływ polarności rozpuszczalników na termiczną relaksację *cis-trans* - niepolarny toluen utrudniał izomeryzację *cis-trans* w porównaniu z bardziej polarnym etanolem czy metanolem [25]. Dla pochodnych azobenzenu **Az(H)** i **Az(CN)** stałe szybkości izomeryzacji w toluenie wynosiły odpowiednio $6,0 \times 10^{-4}$ i $1,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, podczas gdy w etanolu odnotowano 4,9 i 37 s^{-1} , a dla **Az(H)** w metanolu $8,5 \text{ s}^{-1}$. Różnice w izomeryzacji w zależności od rozpuszczalnika mogą być związane z tworzeniem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy azochromoforem, a rozpuszczalnikiem [204].

4.2.2. Izomeryzacja *trans-cis-trans* azopoliimidów w ciele stałym

Reakcję izomeryzacji *cis-trans* dla azopolimerów w postaci warstw na podłożu szklanym badano metodą spektroskopii w zakresie promieniowania UV-Vis. Eksperyment przeprowadzono w temperaturze pokojowej ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Procedura pomiaru była następująca. W pierwszym kroku mierzono widma absorpcyjne polimerów przed naświetleniem światłem wzbudającym. Następnie próbki poddano ekspozycji na wiązkę $\lambda = 405 \text{ nm}$ z lasera diodowego ($P = 57 \text{ mW}$) lub diody ($P = 9\text{W}$) w celu wygenerowania izomerów *cis*. Czas naświetlenia wynosił 3-5 minut. Widma rejestrowano natychmiast po wyłączeniu źródła światła wzbudającego. W kolejnym kroku monitorowano termiczną relaksację *cis-trans* rejestrując zmiany w widmie absorpcyjnym po 15 min-7 dni od wyłączenia źródła wzbudzenia. Śledzenie absorbancji przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji formy *trans*, przed i bezpośrednio po naświetleniu, pozwoliło obliczyć zawartość izomeru *cis* w próbce zgodnie z równaniem:

$$P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (13)$$

gdzie A_0 i A_t odpowiadały znormalizowanej absorbancji, odpowiednio przed i po naświetleniu.

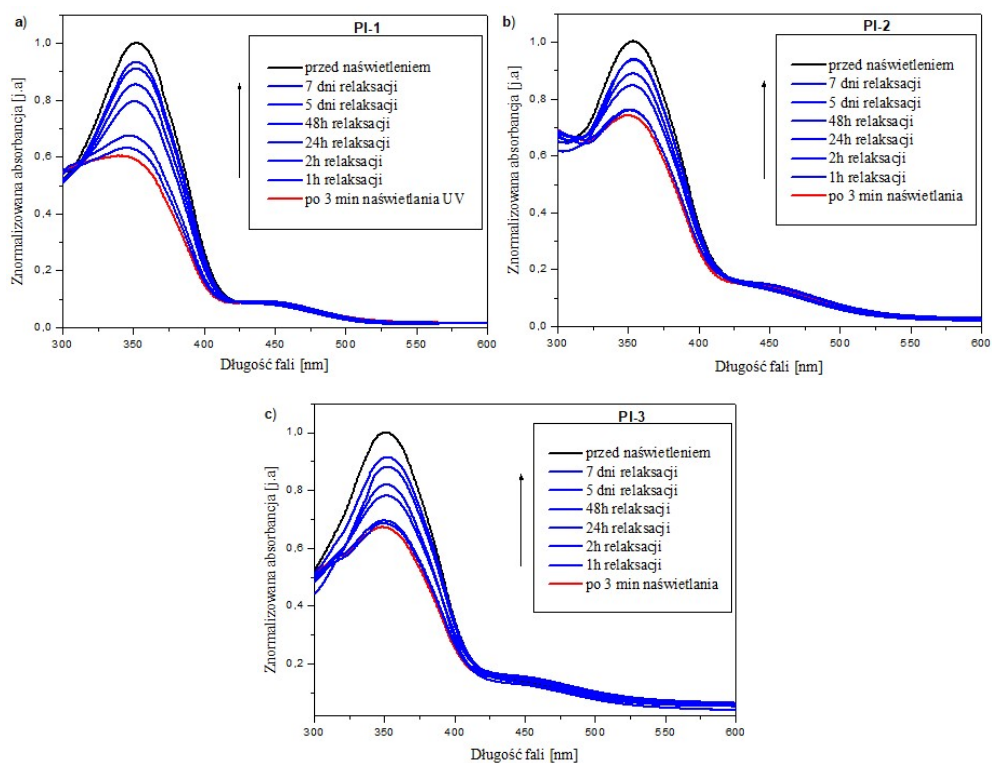
Dla azopolimerów o najwyższej generowanej zawartości izomerów *cis* sprawdzono możliwość wielokrotnego przejścia pomiędzy izomerami *cis* i *trans*. Pomiar przeprowadzono w następujący sposób: zarejestrowano widmo w zakresie UV-Vis dla przygotowanych warstw polimerowych, następnie próbki naświetlono światłem 405 nm ($P = 57 \text{ mW}$ lub 9W) przez 3-5 min i ponownie zarejestrowano widmo,

obserwując obniżenie pasma absorpcji charakterystycznego dla przejść $\pi-\pi^*$, co świadczyło o pojawieniu się izomerów *cis* w próbce. Widma mierzone bezpośrednio po wyłączeniu źródła światła. W kolejnym kroku rejestrowano zmiany spektroskopowe w widmach azopolimerów do momentu przejścia formy *cis* do *trans* i wówczas całą procedurę powtarzano, stosując identyczne warunki eksperymentalne jak w cyklu pierwszym. Azopoliimidy poddano dziesięciu cyklom izomeryzacji *trans-cis-trans*.

4.2.2.1. Izomeryzacja *trans-cis-trans* azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym

Reakcje izomeryzacji *trans-cis-trans* azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (PI-1 – PI-3 – rys. 50) potwierdziły zmiany spektroskopowe obserwowane w widmach absorpcyjnych w zakresie UV-Vis. Izomeryzację *trans-cis* indukowano diodą o długości fali 405 nm i mocy 9W. Czas naświetlenia wynosił 3 minuty. Zmiany w widmach absorpcyjnych monitorowano po 1, 2, 24, 48 godzinach, 5 i 7 dniach od wyłączenia źródła światła wzbudzającego. Przeprowadzone badania opisano w pracy [3] oraz zaprezentowano na konferencji naukowej „InterNanoPoland” w Katowicach 16-17.11.2019.

Widma w zakresie UV-Vis azopoliimidów przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzającą oraz termiczną relaksację *cis-trans* zaprezentowano na rys. 69. Badane związki charakteryzowały się występowaniem silnego pasma absorpcji przy około 350 nm oraz mniej intensywnego przy około 440 nm (rys. 69 – linie czarne). Po naświetleniu azopolimerów obserwowano obniżenie intensywności wysokoenergetycznego pasma $\pi-\pi^*$, z jednoczesnym hipsochromowym przesunięciem jego maksimum absorpcji. W tym samym czasie stwierdzono wzrost intensywności pasma przejścia $n-\pi^*$ (rys. 69 – linie czerwone). Potwierdzeniem procesu izomeryzacji było powstanie punktów izozbestycznych oraz powrót izomeru *cis* do stabilnego izomeru *trans* (rys. 69 – linie niebieskie).



Rysunek 69. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis azopolyimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (a) **PI-1**, (b) **PI-2** i (c) **PI-3** przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzającą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*

Tabela 24 przedstawia położenie maksimów pasm absorpcji, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* w azopolimerach po 3 minutach naświetlenia oraz po 24 godzinach i 7 dniach od wyłączenia źródła wzbudzającego.

Tabela 24. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia oraz po 24 godzinach i 7 dniach relaksacji azopolyimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**)

Poliimid	λ_{maks} izomeru <i>trans</i> [nm]	λ_{maks} izomeru <i>cis</i> [nm]	Punkty izobestyczne [nm]	Zawartość izomeru <i>cis</i> [%]		
				Po 3 min naświetlenia	Po 24 godzinach relaksacji	Po 7 dniach relaksacji
PI-1	353; 434	340; 441	309; 426	41	21	7
PI-2	353; 439	350; 443	316; 427	26	15	6
PI-3	351; 439	348; 444	315; 424	33	22	9

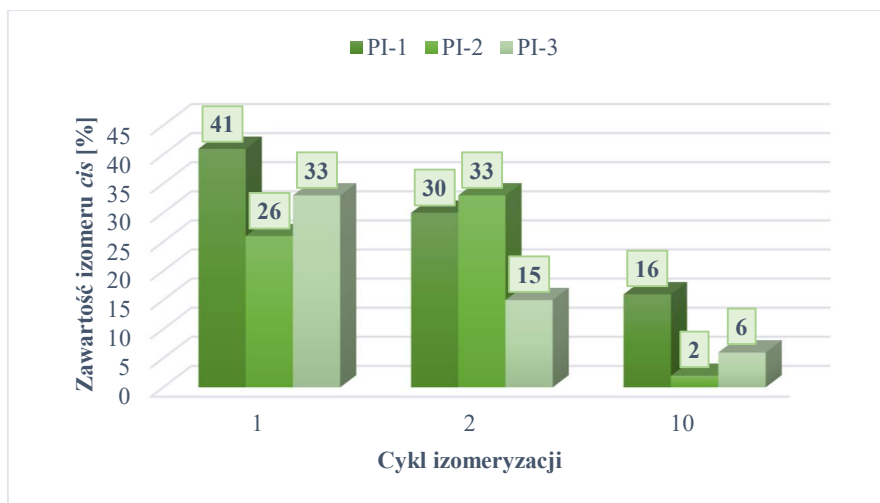
Analizowano wpływ elementu budowy różniącego azopolyimidy, pochodzącego od zastosowanego w syntezie dibezwodnika (**DB(eter)CH₃**, **DB(ester)C₂H₄** i **DB(ester)**) na położenie λ_{maks} . Stwierdzono, że poliestroimidy **PI-2** i **PI-3** wykazywały nieznaczne

hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji izomeru *cis* (o ok. 3 nm) w porównaniu do formy *trans*, podczas gdy dla polieteroimidu **PI-1** odnotowano około 13 nm przesunięcie pasma absorpcji (tabela 24). Obserwowano, że punkty izozbestyczne dla polieteroimidu **PI-1** były zlokalizowane przy niższych wartościach długości fali w porównaniu z poliestroimidami **PI-2** i **PI-3**.

Dla badanych azopoliimidów (**PI-1** – **PI-3**) obliczono procentową zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po naświetleniu wiązką wzbudzącą, a także 24 godzinach i 7 dniach od wyłączenia światła wzbudzającego. Wydajność izomeryzacji *trans-cis* w polimerach po 3-minutowej ekspozycji rosła w szeregu: **PI-2** z trzeciorzędową aminą pomiędzy wiązaniami estrowymi < **PI-3** z pierścieniem benzenu pomiędzy grupami -COO < **PI-1** z grupami difenyloizopropylowymi między wiązaniami eterowymi – tabela 24. Najwięcej izomeru *cis* wygenerowano w polieteroimidzie (**PI-1**). Otrzymane polimery charakteryzowały się długim czasem powrotu formy *cis* do *trans*. Dla żadnego z badanych związków nie obserwowano całkowitego powrotu formy *cis* do *trans* po 7 dniach od wyłączenia światła. Odnotowano spadek zawartości izomeru *cis* w próbkach po 7 dniach relaksacji o około 83%, 77% i 72% odpowiednio dla **PI-1**, **PI-2** i **PI-3**. Tym samym wolniejszą izomeryzację *cis-trans* obserwowano dla poliestroimidów (**PI-2** i **PI-3**).

Sprawdzono możliwość wielokrotnego generowania izomeru *cis* w azopoliimidach. Zmiany zawartości formy *cis* po poddaniu polieteroimidu (**PI-1**) i poliestroimidów (**PI-2** i **PI-3**) na działanie wiązki wzbudzającej w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji przedstawiono na rys. 70.

Dla polimerów: **PI-1** otrzymanego z dibenzodnika 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowego i **PI-3** syntezowanego z dibenzodnika 1,3-fenyleno-di-(4-estro-1,2-dikarboksylowego)], wyższą zawartość izomeru *cis* uzyskano w pierwszym, podczas gdy dla **PI-2** zawierającego trzeciorzędową aminę, w drugim cyklu izomeryzacji. Porównując zawartość izomeru *cis* w pierwszym i dziesiątym cyklu naświetlenia próbek, obserwowano obniżenie jego zawartości o 61%, 92% i 82% odpowiednio dla polieteroimidu **PI-1** z grupami difenyloizopropylowymi między wiązaniami eterowymi, poliestroimidu z trzeciorzędową aminą **PI-2** i poliestroimidu **PI-3** z pierścieniem benzenu pomiędzy grupami -COO w łańcuchu głównym.



Rysunek 70. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzącą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (PI-1 – PI-3)

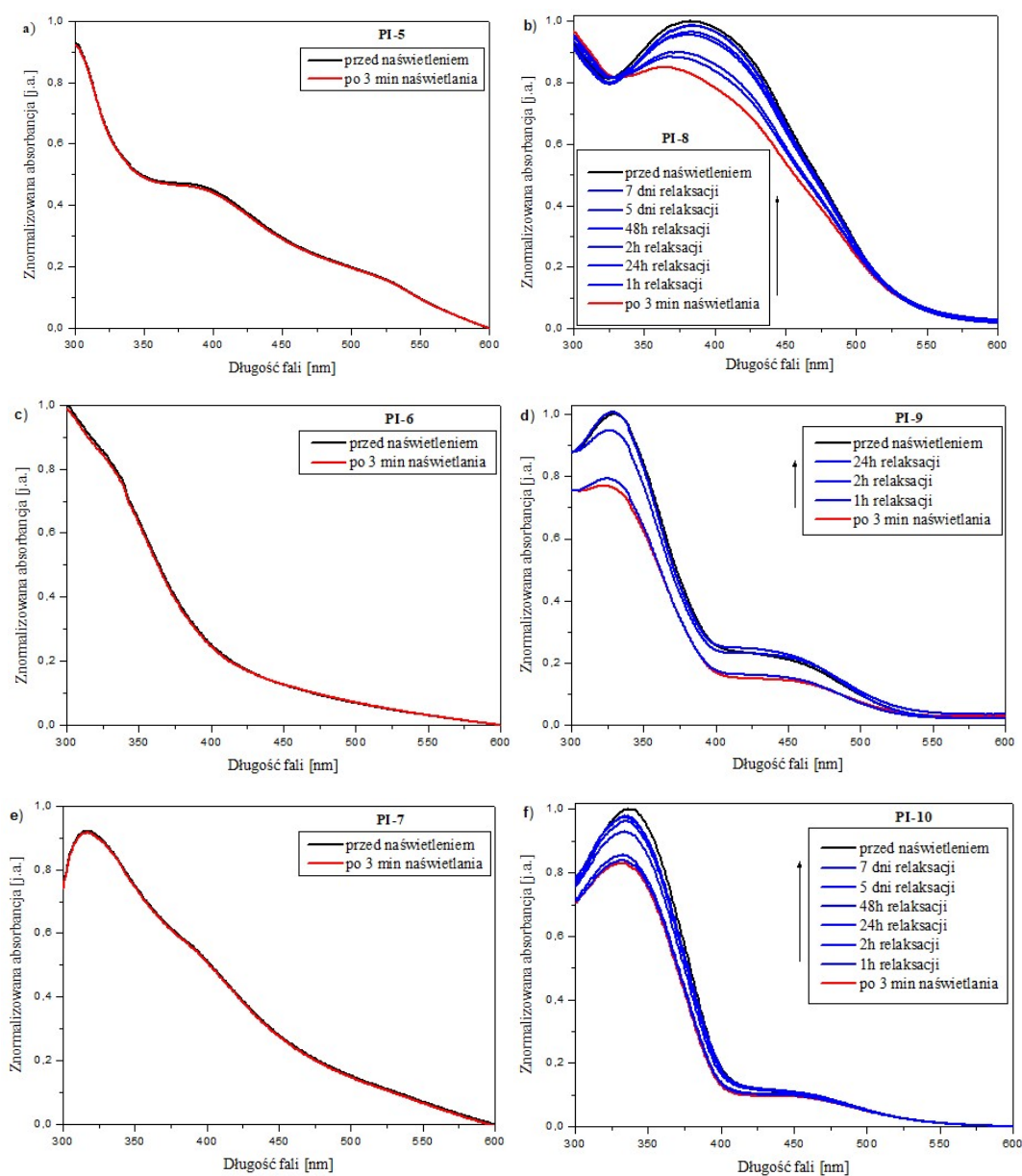
Największy odnotowany spadek wydajności izomeryzacji *trans-cis* dla PI-2 pomiędzy cyklem pierwszym i dziesiątym, może wynikać z większej różnicy w sztywności poszczególnych segmentów (sztywnych aromatycznych grup imidowych i bardzo elastycznych fragmentów zlokalizowanych pomiędzy wiązaniami estrowymi) polimeru PI-2 w porównaniu z PI-1 i PI-3. Znaczne różnice w sztywności sąsiadujących segmentów poliestroimidu PI-2 mogą wpływać na większe zdolności do upakowania łańcucha polimerowego, a tym samym na mniejsze objętości swobodne, niezbędne do izomeryzacji ugrupowań azobenzenowych. Dla wszystkich badanych związków obserwowano skrócenie czasu ciemnego powrotu *cis-trans* w kolejnych cyklach izomeryzacji. Po pierwszej izomeryzacji *trans-cis* całkowity powrót polieteroimidu (PI-1) i poliestroimidów (PI-2 i PI-3) z formy *cis* do *trans* trwał dłużej niż 7 dni od wyłączenia światła wzbudzającego, podczas gdy w dziesiątym cyklu izomeryzacji czas termicznej relaksacji wynosił 24-48 godzin. Skrócenie czasu izomeryzacji *cis-trans* może wynikać z niższej zawartości formy *cis* w dziesiątym cyklu izomeryzacji w porównaniu z cyklem pierwszym.

4.2.2.2. Izomeryzacja *trans-cis-trans* azopoliimidów „typu T”

Badano izomeryzację *trans-cis-trans* warstw azopoliimidów „typu T” (PI-5 – PI-10 – rys. 55) na podłożu szklanym. Przejścia *trans-cis* indukowano diodą $\lambda = 405$ nm i $P = 9$ W. Czas naświetlenia wynosił 3 minuty. Zmiany spektroskopowe w widmach

absorpcyjnych w zakresie UV-Vis podczas procesu izomeryzacji *cis-trans* rejestrowano w czasie 1, 2, 24, 48 godzin, 5 i 7 dni od wyłączenia wiązki wzbudzającej. Wyniki badań opisano w pracy [6].

Widma absorpcyjne polimerów przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzającą oraz termiczną relaksacją *cis-trans* zaprezentowano na rys. 71.



Rysunek 71. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis poliimidów „typu T” (a, c, e) z pochodnymi azopirydyny (PI-5 – PI-7) lub (b, d, f) azobenzenu (PI-8 – PI-10) przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzającą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*

Dla azopoliimidów z przyłączonymi pochodnymi azobenzenu (PI-8 – PI-10) obserwowano dobrze wykształcone maksima pasm absorpcji (rys. 71b, d i f), podczas

gdy dla azopirydynowych odpowiedników maksimum absorpcji było dobrze widoczne tylko dla **PI-7** (rys. 71e). Zakres absorpcji polimerów **PI-5** i **PI-6** wynosił 300-600 nm. Otrzymane azopolimery charakteryzowały się występowaniem jednego lub dwóch λ_{maks} (rys. 71 – czarne linie). Po naświetleniu polimerów z pochodnymi azobenzenu (**PI-8** - **PI-10**) wiązką wzbudzającą obserwowano hipsokromowe przesunięcie maksimów pasm absorpcji i jednoczesne obniżenie ich intensywności względem widm przed ekspozycją na źródło światła (rys. 71b, d, f – linie czerwone). W przypadku poliimidów **PI-5** – **PI-7** zawierających pochodne azopirydyny nie obserwowano zmian pod wpływem działania wiązki światła (rys. 71a, c, e). Dla azopolimerów **PI-8** – **PI-10** z pochodnymi azobenzenu odnotowano powstanie punktów izobestycznych. Po wyłączeniu wiązki wzbudzającej obserwowano termiczny powrót izomerów *cis* do *trans* dla azopoliimidów **PI-8** – **PI-10** (rys. 71b, d, f – linie niebieskie).

W tabeli 25 zebrano wyniki dotyczące położenia maksimów pasm absorpcji, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* w próbce bezpośrednio po 3-minutowym naświetleniu i 24 godzinach od wyłączenia źródła światła wzbudzającego.

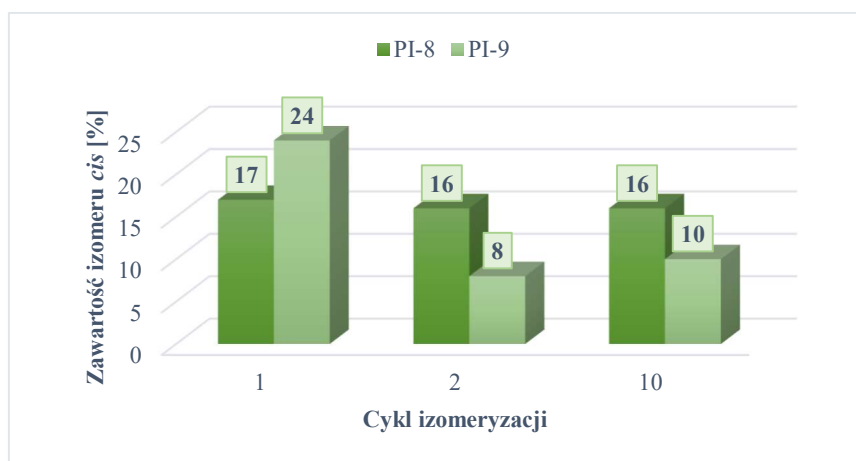
Tabela 25. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia oraz po 24 godzinach relaksacji azopoliimidów „typu T” (**PI-8** – **PI-10**)

Poliimid	λ_{maks} izomeru <i>trans</i> [nm]	λ_{maks} izomeru <i>cis</i> [nm]	Punkty izobestyczne [nm]	Zawartość izomeru <i>cis</i> [%]	
				Po 3 min naświetlenia	Po 24h relaksacji
PI-8	383	366	328; 538	17	4
PI-9	330; 431	322; 424	538	24	0
PI-10	336; 445	332; 441	533	12	6

Poliimidy z pochodnymi azopirydyny (**PI-5** – **PI-7**) nie ulegały izomeryzacji *trans-cis*, co mogło być związane z tworzeniem wewnątrzcząsteczkowych i/lub międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, w które zaangażowane są atomy azotu w pierścieniu azopirydyny [6]. Dla azopolimerów zawierających pochodne azobenzenu (**PI-8** – **PI-10**) zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po wyłączeniu wiązki wzbudzającej rosła w szeregu: polieteroimid **PI-10** < poliestroimid z trzeciorzędową aminą **PI-8** < polimer **PI-9** z grupami difenylizopropylowymi między wiązaniami eterowymi. Po 24 godzinach od ekspozycji na źródło światła, najszybszy powrót do stanu przed naświetleniem obserwowano dla polieteroimidu **PI-9**, pomimo najwyższej zanotowanej wydajności izomeryzacji *trans-cis* wynoszącej 24%, w porównaniu z **PI-8** i **PI-10**.

Wysoka zawartość izomeru *cis* dla **PI-9** może wynikać z zastosowanej długości fali światła. Wiązka wzbudzająca (405 nm) była położona najbliżej maksimum absorpcji polimeru **PI-9** w przeciwieństwie do pozostałych azopoliimidów (**PI-8** i **PI-10**).

Dla polimerów o najwyższych wydajnościach izomeryzacji *trans-cis* (**PI-8** i **PI-9**) badano możliwość wielokrotnego generowania izomeru *cis*. Na rys. 72 przedstawiono zmiany zawartości izomeru *cis* w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji.



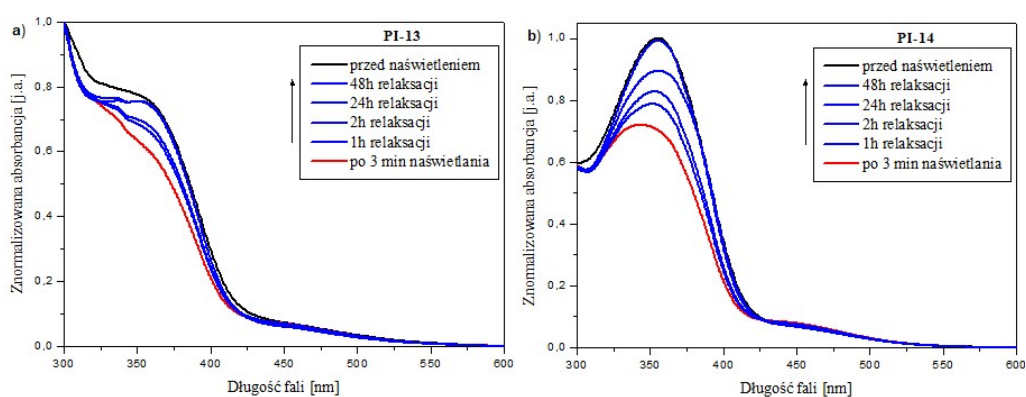
Rysunek 72. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzającą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji azopolimerów „typu T” (**PI-8**, **PI-9**)

Dla badanych: azopoliestroimidu **PI-8** i azopolieteroimidu **PI-9** w drugim cyklu obserwowano spadek wydajności izomeryzacji *trans-cis* w porównaniu z cyklem pierwszym. Zmiany dla **PI-8** były niewielkie (spadek o 1%), podczas gdy dla **PI-9** odnotowano zmniejszenie zawartości izomeru *cis* aż o 16%, względem ilości uzyskanej w cyklu pierwszym. W dziesiątym cyklu wydajność izomeryzacji *trans-cis* dla **PI-8** utrzymywała się na stałym poziomie, podczas gdy dla **PI-9** była niższa o 14%, w porównaniu z zawartością obserwowaną w pierwszym cyklu. Dla obu polimerów nie obserwowano skrócenia czasu powrotu izomeru *cis* do *trans*, który wynosił 7 dni i 24 godziny, odpowiednio dla **PI-8** i **PI-9** zarówno w pierwszym, jak i dziesiątym cyklu naświetlenia.

4.2.2.3. Izomeryzacja *trans-cis-trans* azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym

Dla azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym **PI-13** i **PI-14** (rys. 59), badano izomeryzację *trans-cis-trans* w cieple stałym. Budowa łańcucha

polimerowego oraz azochromoforu polimerów **PI-13** i **PI-14** była identyczna. Elementem różniącym poliimidu była zawartość grup azochromoforowych w merze. Dla **PI-13** na jeden mer makrocząsteczki przypadł jeden azobarwnik, podczas gdy dla **PI-14** dwa azozwiązki. Stopień podstawienia grup hydroksylowych azochromoforami dla **PI-13** wyniósł 81%, a dla **PI-14** 97%. Izomeryzację *trans-cis* indukowano wiązką $\lambda = 405$ nm ($P = 9$ W). Czas ekspozycji wynosił 3 minuty. Zmiany w widmach absorpcyjnych rejestrowano po 1, 2, 24 i 48 godzinach od wyłączenia źródła wzbudzenia. Na rys. 73 zaprezentowano widma polimerów w zakresie UV-Vis przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzającą oraz termiczną relaksację *cis-trans*.



Rysunek 73. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis azopolimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (a) **PI-13** i (b) **PI-14** przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzającą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*

Azopolimer **PI-14** charakteryzował się jednym, dobrze widocznym maksimum absorpcji zlokalizowanym przy 355 nm (rys. 73b – linia czarna). Polieteroimid **PI-13** nie miał dobrze wykształconego λ_{maks} . (rys. 73a). Dla **PI-13** maksimum pasma absorpcji izomeru *trans*, obliczono z drugiej pochodnej (tabela 26). Podczas naświetlenia próbek polimerów wiązką światła, stwierdzono zmiany spektralne w widmach z zakresu UV-Vis. Po ekspozycji próbek na źródło wzbudzenia, obserwowano hipsochromowe przesunięcie maksimum pasm absorpcji oraz zmniejszenie ich intensywności względem widm przed działaniem wiązki (rys. 73 – linie czerwone). Dla obu badanych polimerów stwierdzono powstanie punktów izobestycznych. Po wyłączeniu światła obserwowano termiczny powrót azopolimerów do stanu początkowego w wyniku reakcji *cis-trans* (rys. 73 – linie niebieskie).

Tabela 26 zawiera dane dotyczące położenia maksimów pasm absorpcji, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* w próbce bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia światłem i 24 godzinach od wyłączenia wiązki wzbudzającej.

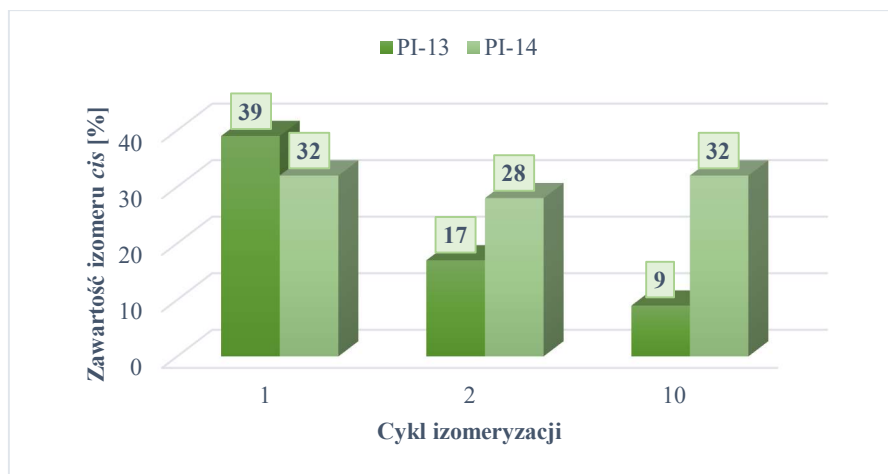
Tabela 26. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia oraz po 24 godzinach relaksacji azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-13** i **PI-14**)

Poliimid	λ_{maks} izomeru <i>trans</i> [nm]	λ_{maks} izomeru <i>cis</i> [nm]	Punkty izobestyczne [nm]	Zawartość izomeru <i>cis</i> [%]	
				Po 3 min naświetlenia	Po 24h relaksacji
PI-13	359*	343*	576	39*	2*
PI-14	355	342	429	32	9

*wartość obliczona z drugiej pochodnej

Ze względu na brak dobrze widocznego maksimum pasma absorpcji dla **PI-13**, izomeryzację *trans-cis* bezpośrednio po naświetleniu i po 24 godzinach od wyłączenia źródła światła określono w oparciu o λ_{maks} izomeru *trans*, wyznaczone z drugiej pochodnej. Wyższą wydajność reakcji izomeryzacji *trans-cis* po 3 minutach naświetlenia odnotowano dla azopolieteroimidu **PI-13**. Stabilność wygenerowanego izomeru *cis* była większa dla **PI-14** w porównaniu z **PI-13**. Niższa wydajność izomeryzacji *trans-cis* i wyższa stabilność formy *cis* dla **PI-14** może wynikać ze znacznie większej zawartości ugrupowań azobenzenu w merze makrocząsteczki **PI-14** (stopień podstawienia grup -OH wynosił 97% dla **PI-14** i 81% dla **PI-13**, przy czym **PI-14** zawierał dwie grupy -OH na mer).

Badano także możliwość wielokrotnego generowania izomeru *cis* w próbkach polimerów bocznołańcuchowych. Zmiany zawartości izomeru *cis* w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji przedstawiono na rys. 74. Analizując zawartość izomeru *cis* dla azopoliimidu **PI-14** zawierającego dwie grupy azochromoforowe w merze, stwierdzono jego niewielki spadek (o 4%) w drugim cyklu w porównaniu z pierwszym cyklem izomeryzacji, podczas gdy dla **PI-13** z jednym azobarwnikiem przypadającym na mer makrocząsteczki, odnotowano aż 22% obniżenie zawartości izomeru *cis* (rys. 74). Dla **PI-14** w dziesiątym cyklu izomeryzacji ilość wygenerowanej formy *cis* była porównywalna z tą uzyskaną w cyklu pierwszym i drugim. Polieteroimid **PI-13** wykazywał dalszy spadek wydajności izomeryzacji *trans-cis* w cyklu dziesiątym, w porównaniu z poprzedzającymi go cyklami izomeryzacji.



Rysunek 74. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzącą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym **PI-13 i PI-14**

Dla badanych azopolimerów (**PI-13** i **PI-14**) obserwowano skrócenie czasu termicznej relaksacji z 48h w cyklu pierwszym do 24 godzin w cyklu dziesiątym. Niższa wydajność izomeryzacji *trans-cis* i większa stabilność formy *cis* dla **PI-14** w porównaniu z **PI-13** może wynikać z większej zawartości azochromoforów w **PI-14** niż w **PI-13**. Dwie grupy chromoforowe przypadające na mer makrocząsteczki w **PI-14** mogą powodować, że objętość swobodna potrzebna do izomeryzacji azobarwników będzie mniejsza niż dla **PI-13**, zawierającego jeden azozwiązek w merze. Mała objętość swobodna może być również przyczyną trudniejszego powrotu izomeru *cis* do formy *trans*, co tłumaczy większą stabilność izomeru *cis* dla **PI-14** w porównaniu z **PI-13**.

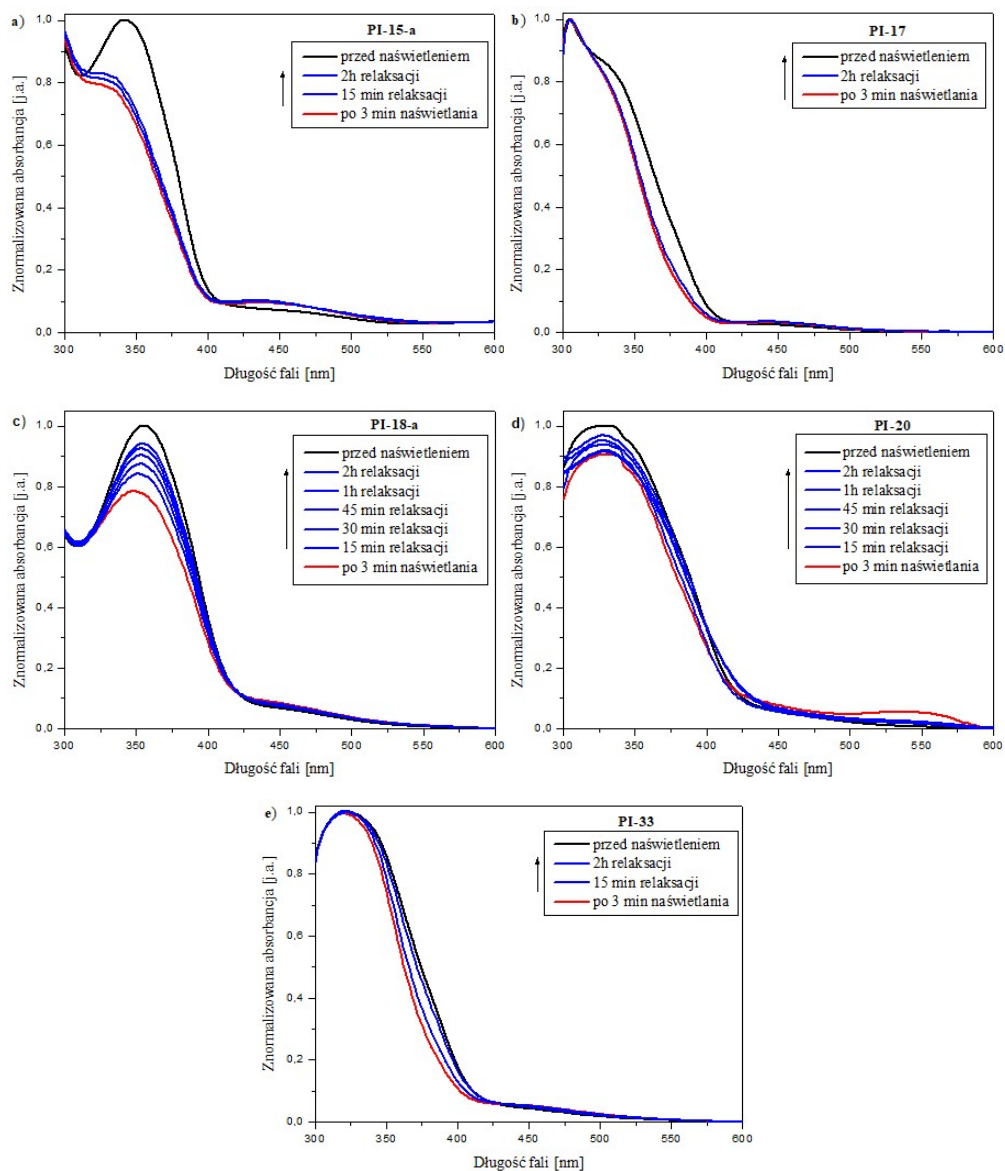
Porównano wydajność izomeryzacji *trans-cis* i stabilność powstającej formy *cis* polimerów funkcjonalizowanych. Najwięcej izomeru *cis* (26-41%) generowano w polimerach z azochromoforami przyłączonymi w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3** – rys. 50), dla których nie obserwowano całkowitego powrotu do stanu przed naświetleniem w czasie 7 dni. Wprowadzenie jednego z pierścieni azobarwnika do łańcucha polimerowego (**PI-8 – PI-10** – rys. 55) lub przyłączenie azozwiązku przy pomocy łącznika alkoksylogowego (**PI-13 i PI-14** - rys. 59), powodowało spadek ilości powstającej formy *cis* (odpowiednio do 12-24% i 32-39%). Dla azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym czas termicznej relaksacji *cis-trans* był krótszy w porównaniu z polimerami z azochromoforami wbudowanymi w łańcuchu głównym i wynosił 24 godziny.

4.2.2.4. Izomeryzacja *trans-cis-trans* układów typu „gość-gospodarz”

W celu zbadania wpływu masy molowej matrycy polimerowej oraz rodzaju azochromoforu na izomeryzację *trans-cis-trans* wybrano układy typu „gość-gospodarz” (**PI-15-a** - **PI-22-a**, **PI-27** – **PI-34** – rys. 65) z 2% zawartością pochodnej azobenzenu (**Az(CH₂)₆H** i **Az(H)**) lub azopirydyny (**Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**), opartych na matrycy polieteroimidowej o najwyższej (**PETI-1** - $M_w = 33,3 \times 10^3$ g/mol) i najniższej (**PETI-3** - $M_w = 2,6 \times 10^3$ g/mol) masie molowej. Jako źródło wzbudzenia zastosowano wiązkę $\lambda = 405$ nm ($P = 9$ W). Czas naświetlenia wynosił 3 minuty. Widma absorpcyjne rejestrowano po 15, 30, 45 minutach, 1 i 2 godzinach od wyłączenia światła. Nie śledzono zmian w widmach w zakresie UV-Vis po 24 godzinach jak w przypadku polimerów funkcjonalizowanych, ponieważ większość układów typu „gość-gospodarz” powracała do stabilnego energetycznie izomeru *trans* po 2 godzinach od wyłączenia wiązki wzbudzającej. Na rys. 75 zaprezentowano widma absorpcyjne wybranych azopolimerów przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzającą oraz termiczną relaksację *cis-trans*. W tabeli 27 przedstawiono położenie maksimum pasm absorpcji, punktów izozbestycznych oraz zawartość izomeru *cis* w próbce bezpośrednio po 3-minutowym naświetleniu światłem i 2 godzinach termicznej relaksacji.

Otrzymane azopolimery charakteryzowały się jednym (lub dwoma dla **PI-19-a**) dobrze widocznym $\lambda_{maks.}$ (rys. 75, tabela 27). Maksimum absorpcji izomeru *trans* dla **PI-15-a**, **PI-18-a**, **PI-20** i **PI-33** odnotowano przy około 340 nm (rys. 75a, c, d, e), podczas gdy dla **PI-16**, **PI-17** (rys. 75b), **PI-21**, **PI-27** – **PI-29**, **PI-31** i **PI-32** występowało przy niższych wartościach długości fali – tabela 27. Wyjątek stanowiły układy typu „gość-gospodarz” **PI-22-a**, **PI-30** i **PI-34**, dla których maksimum pasma absorpcji nie było dobrze wykształcone. Zakres absorpcji **PI-22-a**, **PI-30** i **PI-34** zawierał się od 300 do 450 nm. Po naświetleniu azopolimerów wiązką światła obserwowano zmiany spektralne w widmach z zakresu UV-Vis, w zależności od masy molowej matrycy polimerowej. Wśród układów typu „gość-gospodarz” (dla **PI-15-a**, **PI-18-a** i **PI-20**) opartych na polieteroimidzie o wyższej masie molowej (**PETI-1**), stwierdzono zmniejszenie intensywności pasma przy około 340 nm i jednocześnie hipsochromowe przesunięcie jego maksimum. Ponadto odnotowano powstanie punktów izozbestycznych (tabela 27, rys. 75). Azopolimery **PI-16**, **PI-17**, **PI-19-a**, **PI-21** i **PI-22-a** po działaniu wiązki wzbudzającej nie wykazywały obniżenia $\lambda_{maks.}$, a jedynie zmiany w położeniu

prawego zbocza pasma absorpcji (rys. 75b). Podobne zachowanie odnotowano dla układów typu „gość-gospodarz” **PI-27** - **PI-34** (rys. 75e) utworzonych z matrycy o niższej masie molowej (**PETI-3**), różniących się rodzajem azochromoforu.



Rysunek 75. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis układów typu „gość-gospodarz” z 2% zawartością pochodnej azobenzenu **PI-15-a** (a) lub azopirydyny **PI-17** (b), **PI-18-a** (c), **PI-20** (d) i **PI-33** (e), przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzącą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*

Zawartość izomeru *cis* dla **PI-15-a**, **PI-18-a** i **PI-20** po ekspozycji na wiązkę wzbudzącą oraz po 2 godzinach od wyłączenia źródła światła określono na podstawie zmniejszenia intensywności λ_{maks} . Dla pozostałych azopolimerów (**PI-15-a**, **PI-16**,

PI-17, PI-18-a, PI-19-a, PI-20, PI-21, PI-22-a, PI-27 – PI-34), dla których obserwowano obniżenie prawego zbocza pasma absorpcji, wydajność izomeryzacji *trans-cis* obliczono przy długości fali 340 nm, odpowiadającej położeniu maksimum pasma absorpcji polimerów **PI-15-a, PI-18-a i PI-20**. Wyniki zawarto w tabeli 27.

Tabela 27. Położenie maksimum pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia i po 2 godzinach relaksacji układów typu „gość-gospodarz” z 2% zawartością azochromoforu (**PI-15-a, PI-16, PI-17, PI-18-a, PI-19-a, PI-20, PI-21, PI-30, PI-33**)

Polimer	λ_{maks} izomeru <i>trans</i> [nm]	λ_{maks} izomeru <i>cis</i> [nm]	Punkty izobestyczne [nm]	Zawartość izomeru <i>cis</i> [%]	
				Po 3 min naświetlenia	Po 2h relaksacji
PI-15-a	342	329	310; 412	27	23
PI-16	301	301	315; 436	10*	4*
PI-17	305	304	317; 424	12*	11*
PI-18-a	355	348	314; 421	22	6
PI-19-a	306; 332	306; -	316; 417	16*	6*
PI-20	330	328	419	10	4
PI-21	301	301	323; 430	7*	0*
PI-22-a	-	-	-	3*	0*
PI-27	310	309	413	6*	0*
PI-28	310	309	415	4*	0*
PI-29	307	306	429	6*	0*
PI-30	-	-	421	11*	2*
PI-31	301	300	419	5*	0*
PI-32	304	303	421	5*	0*
PI-33	321	318	428	5*	1*
PI-34	-	-	-	4*	0*

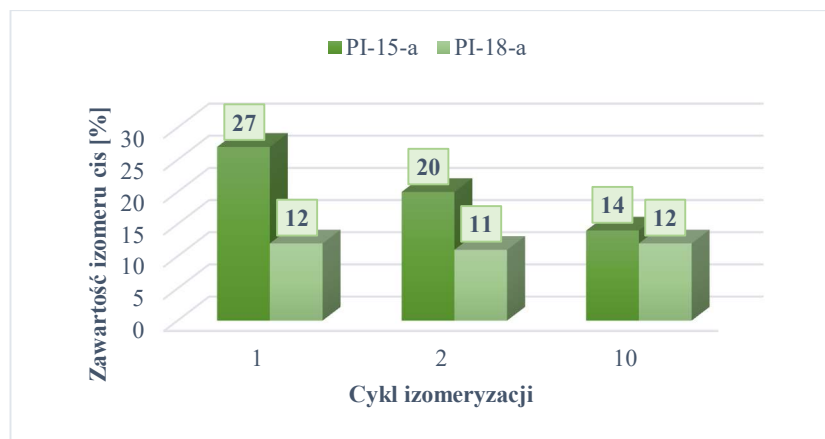
*obliczone przy 340 nm

Wyższe zawartości izomeru *cis* bezpośrednio po ekspozycji na światło odnotowano dla azopolimerów opartych na matrycy polieteroimidowej o wyższej masie molowej (**PETI-1**). Utrudniona izomeryzacja *trans-cis* układów typu „gość-gospodarz” z matrycą **PETI-3** może wynikać z niskiej masy molowej poliimidu. Polimery o wyższych masach molowych wykazywały mniejszą zdolność do upakowania łańcucha polimerowego, co wpływało na większe objętości swobodne umożliwiające izomeryzację azochromoforów [4]. Wśród azopolimerów przygotowanych z matrycy **PETI-1** najwyższe wydajności izomeryzacji *trans-cis* stwierdzono dla polimerów z pochodnymi azobenzenu **PI-15-a** i azopirydyny **PI-18-a**, wynoszące odpowiednio 27 i 22%. Niższą ilość wygenerowanego izomeru *cis* w próbce odnotowano dla układów typu „gość-gospodarz” z pochodnymi azopirydyny niż azobenzenu, ponadto obserwowano ich

szybszy powrót do formy *trans* po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Jest to zgodne z wynikami przedstawionymi w rozdziale 4.2.1., w którym szybszy powrót *cis-trans* odnotowano dla chromoforów będących pochodnymi azopirydyny. Analizując polimery zawierające w swojej strukturze pochodne azopirydyny, obserwowano wpływ lokalizacji atomu azotu w pierścieniu pirydyny w stosunku do wiązania azowego na wydajność izomeryzacji. Dla polimerów zawierających azochromofory z pierścieniem pirydyny i łańcuchem hydroksyalkoksyłowym wydajność izomeryzacji *trans-cis* rosła w szeregu *orto* (**PI-16**, **PI-28**) < *meta* (**PI-17**, **PI-29**) < *para* (**PI-18-a**, **PI-30**), podczas gdy dla polimerów z azobarwnikami z grupą hydroksyłową obserwowano odwrotną zależność. Najwolniejszą termiczną relaksację odnotowano dla **PI-17**.

Dla azopolimeru z pochodnymi azopirydyny z grupą 6-hydroksyalkoksyłową i atomem azotu w pierścieniu pirydyny w pozycji *para* (**PI-18-a**), wykazującego wydajne przejście izomeru *trans* w *cis* i najszybszy powrót formy *cis* do *trans*, badano kinetykę termicznej relaksacji *cis-trans*. Eksperyment przeprowadzono w następujący sposób. Zmierzono widmo absorpcyjne w zakresie UV-Vis dla układu typu „gość-gospodarz” w warstwie na podłożu szklanym. Następnie polimer naświetlono wiązką $\lambda = 405$ nm, przez 1 minutę. W kolejnym kroku monitorowano termiczną relaksację *cis-trans* poprzez śledzenie zmian na widmie absorpcyjnym. Obliczono wartość termicznej stałej szybkości izomeryzacji *cis-trans* wynoszącą $1,04 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Obserwowano szybszą reakcję *cis-trans* azobarwnika **Az(CH₂)₆-p-Py** rozproszonego w matrycy polimerowej niż w roztworze chloroformu ($1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) i etanolu ($8,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Wolniejsza izomeryzacja *cis-trans* azochromoforu w rozpuszczalniku może wynikać z oddziaływań powstających pomiędzy rozpuszczalnikiem i azozwiązkiem lub tworzeniem niekwalencyjnych oddziaływań azobarwnik-azobarwnik. Atom azotu pirydyny w azochromoforze **Az(CH₂)₆-p-Py** może tworzyć wiązania wodorowe z rozpuszczalnikami. Wyniki badań zaprezentowano w pracy ^[4] oraz na konferencjach naukowych: „Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics” w Łodzi 25-27.04.2019 oraz „Science Beyond Disciplines” w Chorzowie 19-20.09.2019.

Dla układów typu „gość-gospodarz”, w których rolę gościa pełnił azochromofor będący pochodną azobenzenu **PI-15-a** i azopirydyny **PI-18-a**, charakteryzujących się najwyższą wydajnością izomeryzacji *trans-cis*, badano możliwość wielokrotnego generowania izomeru *cis* w próbce. Zmiany zawartości izomeru *cis* w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji zaprezentowano na rys. 76.



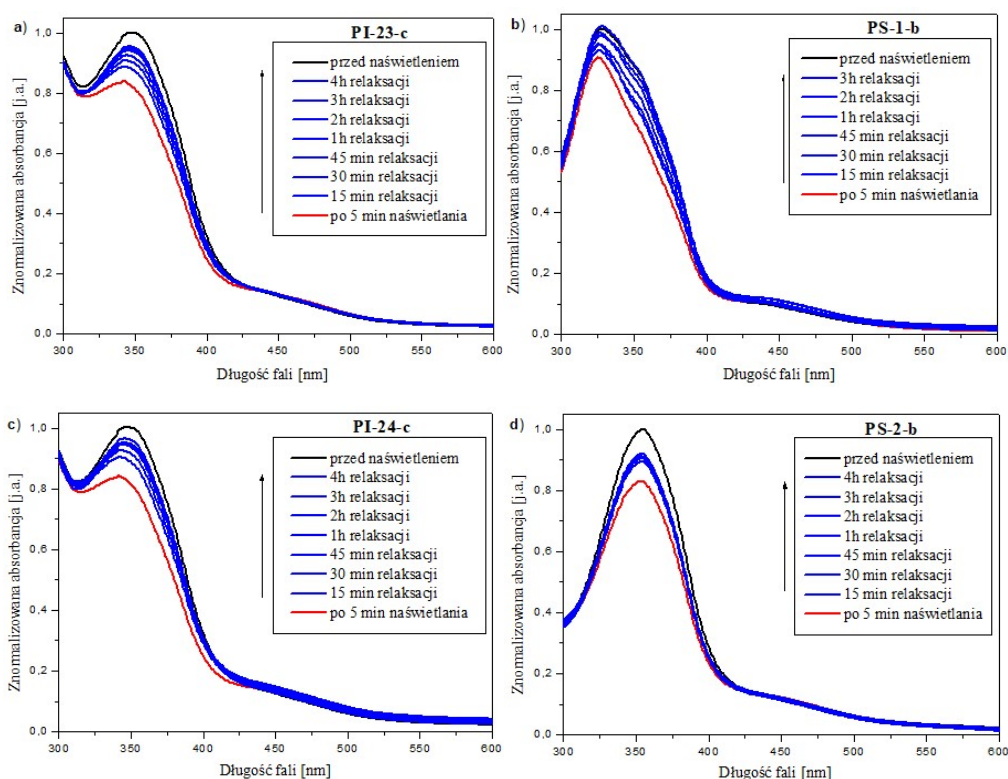
Rysunek 76. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzącą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji układów typu „gość-gospodarz” z 2% zawartością azochromoforu (**PI-15-a** i **PI-18-a**)

Dla azopoliimidu **PI-18-a** stwierdzono niewielkie zmiany w zawartości izomeru *cis* w kolejnych cyklach izomeryzacji. Dla **PI-15** obserwowano spadek o 7% w drugim i o 13% w dziesiątym cyklu, w porównaniu z pierwszym cyklem naświetlenia układu typu „gość-gospodarz”. Dla badanych azopolimerów nie odnotowano skrócenia czasu termicznej relaksacji, pomiędzy pierwszym i dziesiątym cyklem izomeryzacji.

W kolejnym kroku badaniom izomeryzacji *cis-trans* w ciele stałym poddano wybrane układy typu „gość-gospodarz”, przygotowane z matrycy polieteroimidowej (**PETI-1**) lub polistyrenowej (**PS**) z 50% zawartością pochodnej azobenzenu z grupą hydroksylową (**PI-24-c** i **PS-2-b**) lub hydroksyalkoksyłową (**PI-23-c** i **PS-1-b**). Jako źródła światła użyto diodę laserową o długości fali $\lambda = 405$ nm ($P = 57$ mW) i wydłużono czas ekspozycji na wiązkę wzbudzącą do 5 minut. Zmiany spektralne w widmach absorpcyjnych azopolimerów podczas procesu izomeryzacji *cis-trans* rejestrowano w czasie 15, 30, 45 minut, 1, 2, 3 i 4 godzin od wyłączenia światła. Wyniki badań opisano w publikacji [2].

Widma polimerów przed naświetleniem, po naświetleniu wiązką wzbudzącą oraz termiczną relaksację *cis-trans* przedstawiono na rys. 77. Dla badanych układów typu „gość-gospodarz” (**PI-23-c**, **PI-24-c** i **PS-2-b**), przed naświetleniem wiązką wzbudzącą obserwowano $\lambda_{maks.}$ położone przy około 340 nm (rys. 77 – linie czarne), podczas gdy dla **PS-1-b** było zlokalizowane przy 328 nm. Po ekspozycji próbek na światło, stwierdzono hipsokromowe przesunięcie maksimów pasm absorpcji z jednoczesnym obniżeniem ich intensywności (rys. 77 – linie czerwone). Większe hipsokromowe przesunięcia $\lambda_{maks.}$ odnotowano dla azopolimerów opartych na polieteroimidzie (**PI-23-c** i **PI-24-c**) – rys.

77a i c niż polistyrenie (**PS-1-b** i **PS-2-b**) (rys. 77b i d). Dla wszystkich układów typu „gość-gospodarz” obserwowano powstanie punktów izobestycznych potwierdzających izomeryzację. Po wyłączeniu wiązki wzbudzającej stwierdzono termiczny powrót azopolimerów do stanu początkowego, w wyniku reakcji *cis-trans* (rys. 77 – linie niebieskie).



Rysunek 77. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis układów typu „gość-gospodarz” z 50% zawartością pochodnej azobenzenu (a i b) z grupą hydroksyalkoksyłową (**PI-23-c** i **PS-1-b**) lub (c i d) hydroksyłową (**PI-24-c** i **PS-2-b**), przed naświetleniem i po naświetleniu wiązką wzbudzającą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*

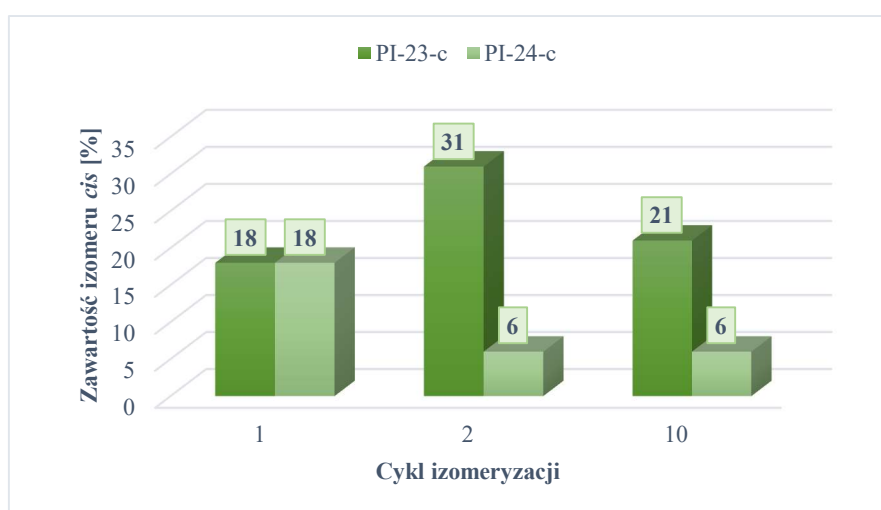
W tabeli 28 zebrano informacje dotyczące położenia maksimum pasm absorpcji, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* w próbce, bezpośrednio po 3-minutowym naświetleniu światłem wzbudzającym i 2 godzinach od jego wyłączenia. Dla badanych polimerów (**PI-23-c**, **PI-24-c**, **PS-1-b** i **PS-2-b**) obliczono zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po wyłączeniu wiązki lasera oraz po 2 godzinach termicznej relaksacji *cis-trans*. Dla układów typu „gość-gospodarz” **PI-23-c**, **PI-24-c** i **PS-2-b** ilość powstałego izomeru *cis* wynosiła ponad 17%, podczas gdy dla **PS-1-b** stwierdzono zawartość równą 10%. Po 2 godzinach od wyłączenia światła odnotowano powrót ponad 50% wygenerowanych izomerów *cis* do stabilnej energetycznie formy *trans*. Najszybszą

relaksację *cis-trans* obserwowano dla azopolimeru **PS-1-b**, który wracał do stanu przed naświetleniem po 3 godzinach od wyłączenia źródła światła. Pozostałe układy typu „gość-gospodarz” nie powróciły do stanu początkowego po 4 godzinach od wyłączenia wiązki wzbudzającej. Szybsza izomeryzacja *cis-trans* dla **PS-1-b** w porównaniu z **PI-23-c**, **PI-24-c** i **PS-2-b** może wynikać z najniższej zawartości izomeru *cis* w próbce.

Tabela 28. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia oraz po 2 godzinach relaksacji układów typu „gość-gospodarz” z 50% zawartością azochromoforu (**PI-23-c**, **PI-24-c**, **PS-1-b**, **PS-2-b**)

Polimer	λ_{maks} izomeru <i>trans</i> [nm]	λ_{maks} izomeru <i>cis</i> [nm]	Punkty izobestyczne [nm]	Zawartość izomeru <i>cis</i> [%]	
				Po 3 min naświetlenia	Po 2h relaksacji
PI-23-c	350	341	436	19	6
PI-24-c	348	341	436	18	5
PS-1-b	328	325	423; 512	10	3
PS-2-b	354	353	428; 519	17	8

Dla azopolimerów opartych na matrycy polieteroimidowej z azochromoforami z łańcuchem hydroksyalkoksylowym **PI-23-c** i grupą hydroksylową **PI-24-c** badano możliwość wielokrotnego generowania izomeru *cis* w próbce. Zmiany zawartości formy *cis* w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji przedstawiono na rys. 78.



Rysunek 78. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzającą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji układów typu „gość-gospodarz” **PI-23-c** i **PI-24-c** z 50% zawartością azochromoforu

Porównując wydajność izomeryzacji *cis-trans* badanych układów typu „gość-gospodarz”, obserwowano wzrost o 13% dla **PI-23-c** i spadek o 12% dla **PI-24-c** ilości wygenerowanego izomeru *cis* w drugim w porównaniu z pierwszym cyklem izomeryzacji. W dziesiątym cyklu izomeryzacji dla **PI-23-c** stwierdzono utrzymywanie się ilości powstającego izomeru *cis* na podobnym poziomie, podczas gdy dla **PI-24-c** odnotowano spadek o 10% względem zawartości odnotowanej w cyklu drugim. Nie stwierdzono skrócenia czasu termicznej relaksacji badanych polimerów pomiędzy pierwszym i dziesiątym cyklem izomeryzacji.

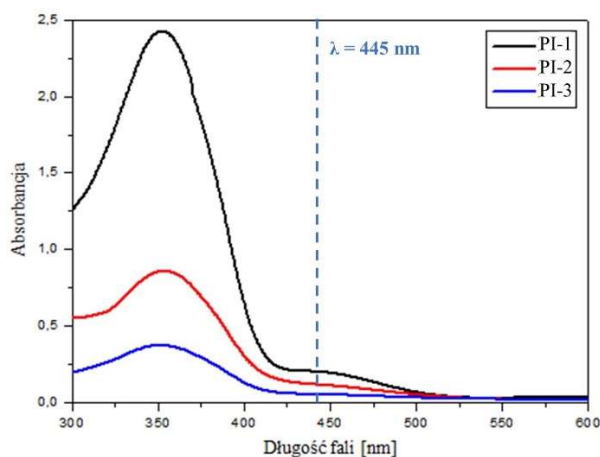
Porównano wydajność izomeryzacji *trans-cis* oraz termiczną relaksację *cis-trans* polimerów funkcjonalizowanych (**PI-1 – PI-3** – rys. 50, **PI-8 – PI-10** – rys. 55, **PI-13** i **PI-14** – rys. 59) oraz układów typu „gość-gospodarz” (rys. 65). Stwierdzono, że po 3 minutach ekspozycji na wiązkę wzbudzającą więcej izomerów *cis* wygenerowano w azopoliimidach z kowalencyjnym wiązaniem pomiędzy łańcuchem polimerowym i azochromoforami (12-41%), niż w polimerach z azobarwnikami rozproszonymi w matrycy polimerowej (5-27%). Azopolimery typu „gość-gospodarz” powracały do stanu przed naświetleniem w czasie 2-4 godzin, podczas gdy polimery funkcjonalizowane potrzebowały 24 godzin-ponad 7 dni. W układach typu „gość-gospodarz”, w których azochromofor nie był połączony wiązaniem kowalencyjnym z łańcuchem polimerowym, azobarwnik mógł mieć największą swobodę ruchu, co mogło wpływać na najszybszy powrót do stanu przed ekspozycją na działanie wiązki wzbudzającej. W przypadku polimerów z kowalencyjnie przyłączonymi azochromoforami swoboda ruchu ugrupowań azowych malała w szeregu polimery funkcjonalizowane: w łańcuchu bocznym > „typu T” > w łańcuchu głównym, ponieważ relaksujące azozwiązki z formy *cis* wymagały ruchu mniejszej lub większej części łańcucha polimerowego, aby przejść w formę *trans*.

4.3. Badania fotoindukowanej dwójłomności azopoliimidów

Dla wybranych azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym, „typu T” oraz układów typu „gość-gospodarz”, charakteryzujących się efektywną reakcją izomeryzacji *trans-cis-trans* obserwowaną jako zmiany w widmach absorpcyjnych, badano fotoindukowaną dwójłomność w warstwach na podłożu szklanym. Pomiarów wykonano zgodnie z opisem zamieszczonym w części literaturowej w rozdziale 3.3.1. W eksperymencie wykorzystano wiązki wzbudzające o długościach fal 405 lub 445 nm i natężeniu 50 – 100 mW/cm².

4.3.1. Fotoindukowana dwójłomność azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym

Fotoindukowaną dwójłomność poliimidów funkcjonalizowanych azochromoforem w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3** – rys. 50) generowano wiązką lasera o długości fali 445 nm i natężeniu 75 mW/cm². Długość fali wiązki wzbudzającej znajdowała się w zakresie maksimum absorpcji pasma $n-\pi^*$ azopolimerów (434 - 439 nm) – rys. 79.



Rysunek 79. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**)

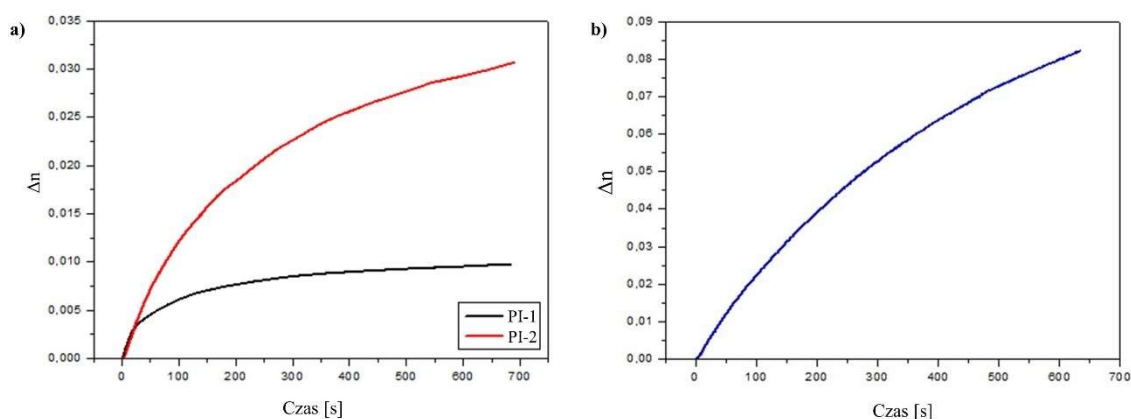
W tabeli 29 zebrano wartości współczynników absorpcji światła odpowiadające długości fali 445 nm (α_{445}), grubości warstw azopoliimidów na podłożach szklanych, a także wartości generowanych dwójłomności i ich relaksacji po wyłączeniu światła.

Najwyższą wartość α_{445} odnotowano dla **PI-2**, podczas gdy najniższą obserwowano dla **PI-3**.

Tabela 29. Wartości grubości warstw polimerowych, współczynników absorpcji światła o długości fali 445 nm, wartości fotoindukowanych dwójłomności oraz ich relaksacji po 300 s od wyłączenia wiązki wzbudzającej dla azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**)

Poliiimid	d [μm]	α_{445} [cm^{-1}]	Δn	$\Delta n_{\text{relaks.}} [\%]$, t = 300s
PI-1	1,37	$2,8 \times 10^3$	0,009	3,5
PI-2	0,66	$3,4 \times 10^3$	0,03	0,3
PI-3	0,75	$1,0 \times 10^3$	0,08	1,4

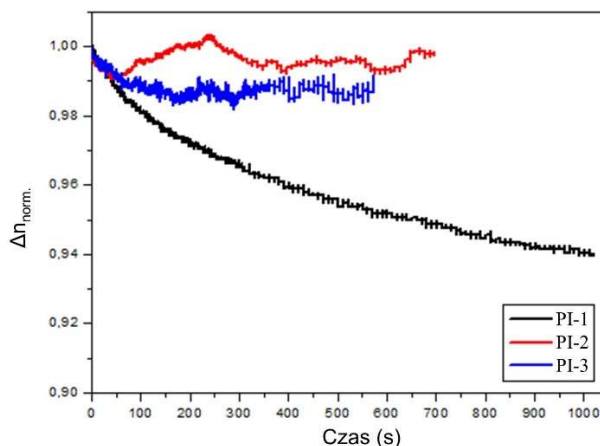
Po włączeniu światła wzbudzającego obserwowano generowanie fotoindukowanej dwójłomności dla wszystkich badanych materiałów – rys. 80.



Rysunek 80. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym: (a) **PI-1** i **PI-2** oraz (c) **PI-3**

Podczas 10-minutowego eksperymentu nie odnotowano osiągnięcia stanu nasycenia dla żadnego z polimerów. Obserwowano wpływ budowy chemicznej azopoliimidów na zapis fotoindukowanej dwójłomności. Wyższe Δn odnotowano dla poliestroimidów **PI-2** i **PI-3**, wynoszące odpowiednio 0,03 i 0,08 niż dla polimeru **PI-1** ($\Delta n = 0,009$) z grupami difenylizopropylowymi między wiązaniami eterowymi – tabela 29. Najwyższy poziom indukowanych zmian współczynnika załamania światła obserwowany dla **PI-3** może wynikać z niższej masy molowej **PI-3** ($\eta_{\text{red}} = 0,1$ dL/g) w porównaniu z **PI-1** ($\eta_{\text{red}} = 0,8$ dL/g) i **PI-2** ($\eta_{\text{red}} = 0,4$ dL/g).

Niezależnie od budowy chemicznej azopolimery charakteryzowały się wysoką stabilnością wyindukowanej dwójłomności. Po 300 sekundach od wyłączenia światła obserwowano relaksację dwójłomności nieprzekraczającą 4% - rys. 81, tabela 29.



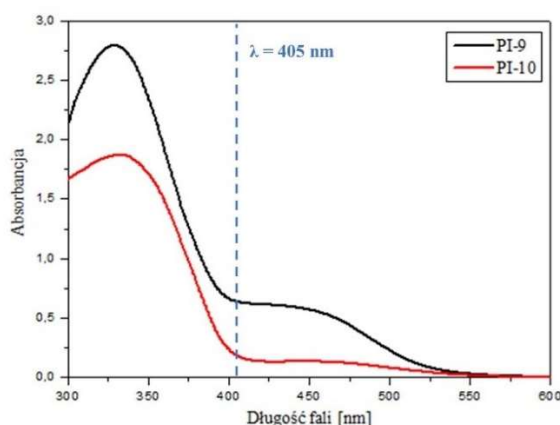
Rysunek 81. Znormalizowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności azopolyimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**)

Wysoka stabilność wyindukowanej dwójłomności po wyłączeniu źródła wzbudzającego może wynikać z długotrwałej relaksacji izomeru *cis* do stabilnej energetycznie formy *trans*, która dla azopolyimidów **PI-1 – PI-3** trwała ponad 7 dni od wyłączenia światła (rozdział 4.2.2.1.). Największą stabilnością Δn charakteryzował się azopolyimid **PI-3**, podczas gdy najszybszy proces relaksacji obserwowano dla **PI-1**. Efekt ten mógł wynikać z wysokiej masy molowej polimeru **PI-1** ($M_w = 22 \times 10^3$ g/mol).

Wyników fotoindukowanej dwójłomności uzyskanych dla azopolimerów **PI-1 – PI-3** nie można porównać z danymi literaturowymi, ponieważ jak wiadomo Autorce dotychczas nie badano generowania dwójłomności w azopolyimidach funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym. Jak wynika z wykonanego w rozdziale 3.3.1. przeglądu literatury, otrzymana dla **PI-3** wartość $\Delta n = 0,08$ jest najwyższa spośród badanych dla azopolyimidów. Jak dotąd najwyższe dwójłomności indukowano dla poliamidoimidów „typu T” (**P-7b** i **P-7c** – rys. 11 w rozdziale 3.3.1.), zawierających dwie pochodne azobenzenu w merze ($\Delta n = 0,065-0,075$)^[102].

4.3.2. Fotoindukowana dwójłomność azopoliimidów „typu T”

Zapis fotoindukowanych zmian współczynnika załamania światła badano dla poliimidów „typu T” (**PI-8 – PI-10** – rys. 55). Badań fotoindukowanej dwójłomności optycznej nie przeprowadzono dla polimerów z pochodnymi azopirydyny (**PI-5 – PI-7**) z uwagi na nieefektywne reakcje izomeryzacji *trans-cis*, które obserwowano jako brak zmian w widmach absorpcyjnych w zakresie UV-Vis opisanych w rozdziale 4.2.2.2. Jako źródło wzbudzenia użyto wiązki o długości fali 405 nm i natężeniu 100 mW/cm². Dwójłomność w polimerze **PI-8** opisano wcześniej w pracy [100] dla identycznych warunków eksperymentalnych. Rezultaty badań dla **PI-9** i **PI-10** zaprezentowano w publikacji [6]. Długość fali wiązki wzbudzającej była zlokalizowana na zboczu pasma absorpcji azopoliimidów, również w przypadku niepokazanego na rys. 82 polimeru **PI-8**, dla którego $\lambda_{maks.}$ znajdowały się przy 314, 340 i 452 nm [100].



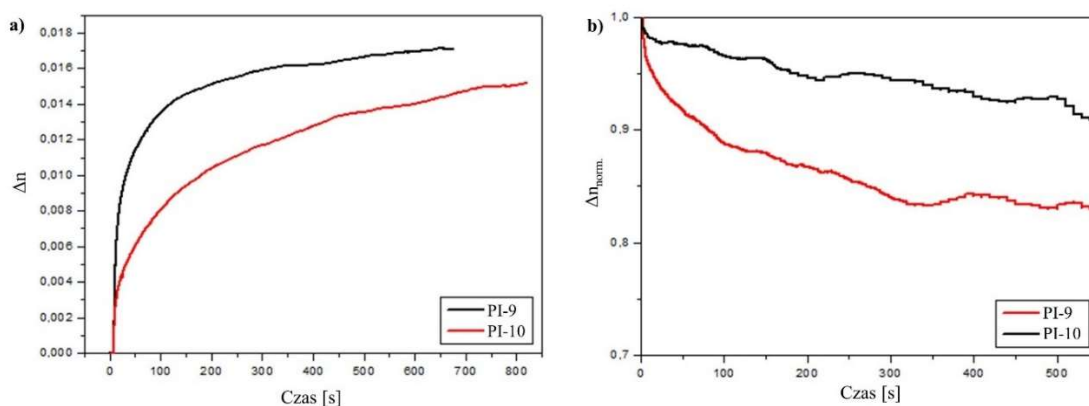
Rysunek 82. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis azopoliimidów „typu T” (**PI-9** i **PI-10**)

Tabela 30 zawiera wartości grubości warstw, współczynników absorpcji światła dla długości fali 405 nm (α_{405}), a także wartości generowanych dwójłomności i ich relaksacji po wyłączeniu światła.

Tabela 30. Wartości grubości warstw polimerowych, współczynników absorpcji światła o długości fali 405 nm, wartości fotoindukowanych dwójłomności oraz ich relaksacji po 300 s od wyłączenia wiązki wzbudzającej dla azopoliimidów „typu T” (**PI-8 – PI-10**)

Poliiimid	d [μm]	α_{405} [cm^{-1}]	Δn	$\Delta n_{\text{relaks.}} [\%]$, t = 300s
PI-8 [100]	0,42	$2,2 \times 10^4$	0,015	6,5
PI-9	2,85	$5,1 \times 10^3$	0,017	16,0
PI-10	3,30	$1,3 \times 10^3$	0,015	6,0

Wygenerowane dwójłomności w azopolimerach: z grupami difenylizopropylowymi między wiązaniami eterowymi **PI-9** oraz mostkiem eterowym pomiędzy aromatycznymi pierścieniami imidowymi **PI-10** były zbliżone i wynosiły odpowiednio 0,017 i 0,015 (rys. 83a). Podobną wartość odnotowano dla poliestroimidu **PI-8** ($\Delta n = 0,015$)^[100].



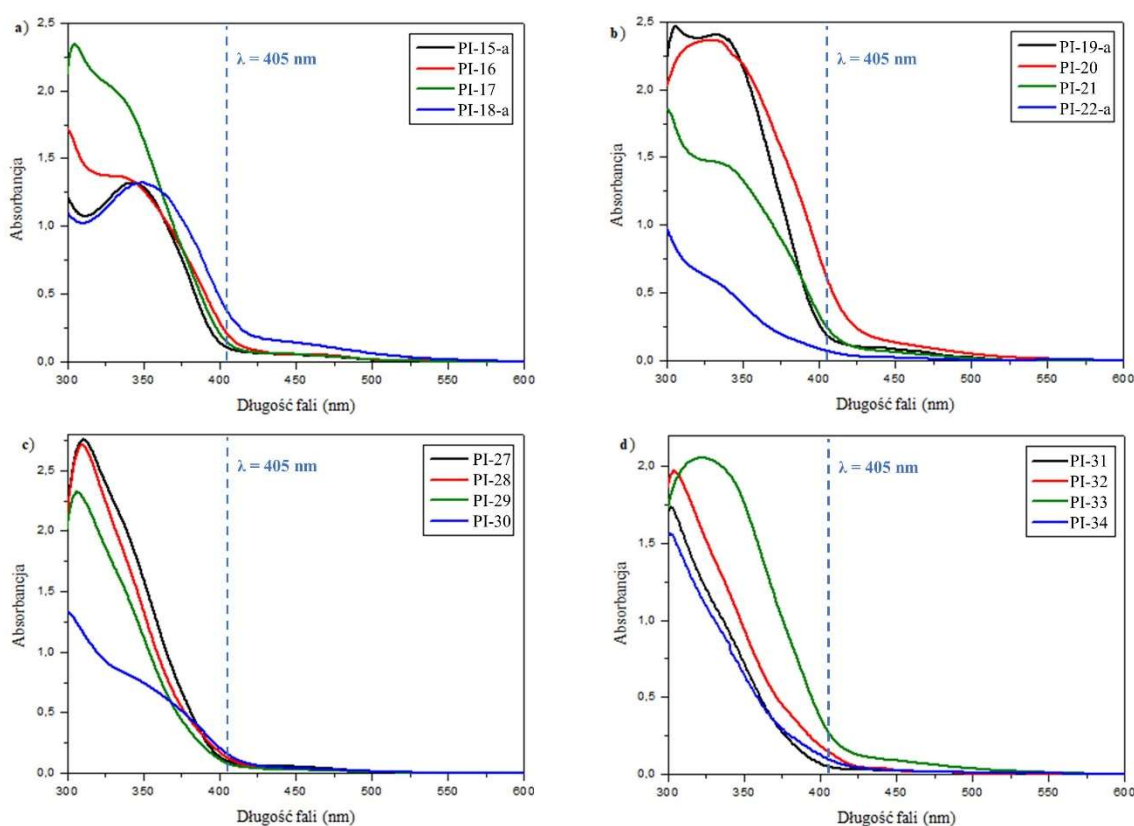
Rysunek 83. (a) Krzywe narastania i (b) unormowane krzywe relaksacji fotoindukowanej dwójłomności azopoliimidów „typu T” (**PI-9** i **PI-10**)

Podczas trwania eksperymentu nie obserwowano nasycenia dwójłomności dla polimeru **PI-10** o najwyższej masie molowej ($M_w = 10,5 \times 10^3$ g/mol). Po wyłączeniu światła obserwowano stosunkowo wolną relaksację wyindukowanej dwójłomności dla **PI-10** (rys. 83b) oraz badanego wcześniej **PI-8**^[100]. Poliestroimid **PI-8** oraz polieteroimid **PI-10** wykazywały spadek Δn odpowiednio o ok. 6,5 i 6% po 300 sekundach od wyłączenia źródła wzbudzającego, podczas gdy dla **PI-9** stwierdzono wyraźnie mniej stabilną dwójłomność (16% po 300 sekundach). Ostatnia obserwacja koreluje z wynikami badań termicznej relaksacji *cis-trans* (rozdział 4.2.2.2.), które wykazały mniejszą stabilność izomeru *cis* dla **PI-9**.

Fotoindukowana dwójłomność dla azopolimerów „typu T” (**PI-8** – **PI-10**) była raczej niska w porównaniu z uzyskanymi wartościami dla innych azopoliimidów zawierających jedną grupę chromoforową w merze, której jeden z pierścieni aromatycznych stanowił integralną część łańcucha głównego. W pracach^[99, 100] opisano poliestroimidy różniące się od **P-8** dodatkowym podstawnikiem -CN, -CH₃, -NO₂, -F lub -OH (**P-5a** – **P-5e**) w pozycji *para* względem wiązania azowego – (rys. 10 w rozdziale 3.3.1.). Uzyskano dwójłomności w zakresie 0,015-0,044 ($\lambda = 405$ nm, $I = 100$ mW/cm², $t = 5-10$ min), których relaksacja wynosiła 4-12% ($t = 10$ min).

4.3.3. Fotoindukowana dwójłomność układów typu „gość-gospodarz”

Pomiary fotoindukowanej dwójłomności przeprowadzono dla wybranych układów typu „gość-gospodarz” zawierających 2% wag. pochodnej azobenzenu lub azopirydyny. Porównano azopolimery oparte na matrycy polieteroimidowej o najwyższej (PI-15-a, PI-16, PI-17, PI-18-a, PI-19-a, PI-20, PI-21, PI-22-a) i najniższej (PI-27 – PI-34) masie molowej. Układy typu „gość-gospodarz” naświetlono wiązką lasera o długości fali 405 nm i natężeniu 50 mW/cm². Długość fali wiązki wzbudzającej przypadała na zbrocze pasma absorpcji azopolimerów – rys. 84.



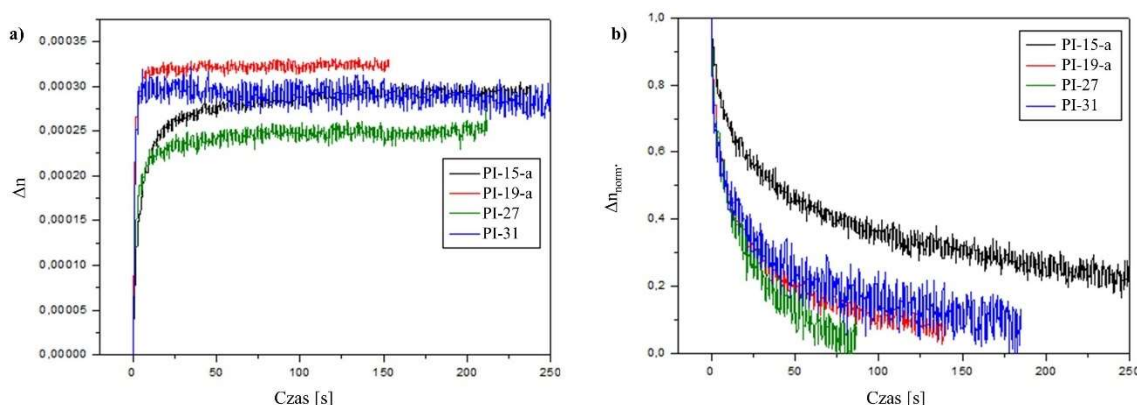
Rysunek 84. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis układów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycy polieteroimidowej: a) i b) o najwyższej (PI-15-a, PI-16, PI-17, PI-18-a, PI-19-a, PI-20, PI-21, PI-22-a) oraz c) i d) najniższej (PI-27 – PI-34) masie molowej

W tabeli 31 zebrano wartości grubości warstw, współczynników absorpcji światła dla długości fali 405 nm (α_{405}), a także wartości generowanej dwójłomności i ich relaksacji po 40 i 150 s od wyłączenia światła.

Tabela 31. Wartości grubości warstw polimerowych, współczynników absorpcji światła o długości fali 405 nm, wartości fotoindukowanych dwójłomności oraz ich relaksacji po 40 i 150 s od wyłączenia wiązki wzbudzającej dla układów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycy polieteroimidowej o najwyższej (**PI-15-a**, **PI-16**, **PI-17**, **PI-18-a**, **PI-19-a**, **PI-20**, **PI-21**, **PI-22-a**) oraz najniższej (**PI-27** – **PI-34**) masie molowej

Polimid	d [μm]	α_{405} [cm ⁻¹]	Δn	$\Delta n_{\text{relaks.}} [\%],$ t = 40s	$\Delta n_{\text{relaks.}} [\%],$ t = 150s
PI-15-a	5,60	$4,3 \times 10^2$	0,00029	54	68
PI-16	4,46	$1,1 \times 10^3$	0,00038	68	89
PI-17	7,05	$4,8 \times 10^2$	0,00032	52	70
PI-18-a	6,00	$1,5 \times 10^3$	0,00018	59	74
PI-19-a	5,47	$8,2 \times 10^2$	0,00032	78	100
PI-20	4,68	$3,1 \times 10^3$	0,00033	100	-
PI-21	5,05	$1,2 \times 10^3$	0,00023	80	97
PI-22-a	7,62	$2,2 \times 10^2$	0,00025	100	-
PI-27	4,00	$5,9 \times 10^2$	0,00025	87	100
PI-28	1,30	$2,3 \times 10^3$	-	-	-
PI-29	3,63	$5,3 \times 10^2$	0,00014	83	100
PI-30	2,04	$1,8 \times 10^3$	0,00042	82	93
PI-31	3,17	$3,7 \times 10^2$	0,00029	72	93
PI-32	2,03	$1,7 \times 10^3$	0,00013	83	100
PI-33	1,42	$4,6 \times 10^3$	0,00029	64	100
PI-34	1,75	$1,3 \times 10^3$	0,00013	100	-

Krzywe narastania i relaksacji fotoindukowanej dwójłomności dla przykładowych układów typu „gość-gospodarz” zaprezentowano na rys. 85.



Rysunek 85. (a) Krzywe narastania i (b) relaksacji fotoindukowanej dwójłomności układów typu „gość-gospodarz”

Po włączeniu wiązki wzbudzającej obserwowano dwójłomność dla wszystkich badanych układów z wyjątkiem **PI-28**. Wygenerowane dwójłomności mieściły się w zakresie 0,00013 – 0,00042 – tabela 31. Uzyskane wartości Δn były niewielkie w porównaniu

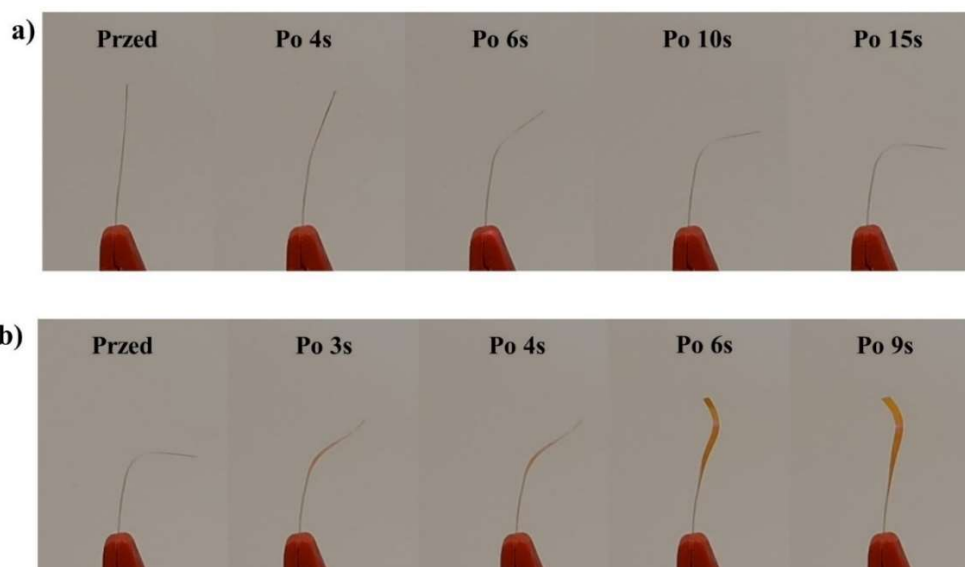
z wartościami otrzymanymi dla azopoliimidów funkcjonalizowanych, co mogło wynikać z braku wiązania kowalencyjnego pomiędzy łańcuchem głównym polimeru, a azochromoforem oraz niewielką zawartością azobarwnika tj. 2%. Porównano wartości dwójłomności dla polimerów o różnych masach molowych, zawierających ten sam azochromofor. Stwierdzono, że nieznacznie wyższe Δn otrzymano dla układów opartych na matrycy polieteroimidowej o wyższej masie molowej – **PETI-1**. Niezależnie od masy molowej matrycy polimerowej obserwowano bardzo szybkie osiągnięcie stanu nasycenia w czasie krótszym niż 5 sekund – rys. 85a. Szybki zapis dwójłomności w układach typu „gość-gospodarz” w porównaniu z polimerami funkcjonalizowanymi mógł wynikać z większej ruchliwości azochromoforów w azopolimerach, w których azobarwnik nie jest połączony z łańcuchem głównym wiązaniem kowalencyjnym [108]. Nie obserwowano wpływu grupy -OH lub -O(CH₂)₆OH ani budowy azobarwnika (pochodna azobenzenu lub azopirydiny) na szybkość zapisu Δn . Po wyłączeniu światła monitorowano proces relaksacji wyindukowanej dwójłomności – rys. 85b. Biorąc pod uwagę budowę podstawnika w azochromoforach – grupę hydroksylową lub alkoksylową obserwowano, że w przypadku azopolimerów z grupą -OH (**PI-19-a**, **PI-20**, **PI-21**, **PI-22-a**, **PI-31** – **PI-34**) relaksacja wyindukowanej dwójłomności ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 64\text{-}100\%$, $t = 40$ s) była szybsza niż dla analogów (**PI-15-a**, **PI-16**, **PI-17**, **PI-18-a**, **PI-27**, **PI-29**, **PI-30**) z łańcuchem hydroksyalkoksylowym ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 52\text{-}100\%$, $t = 40$ s). Analizując wpływ struktury azochromoforu stwierdzono, że układy typu „gość-gospodarz” z pochodnymi azopirydiny relaksowały szybciej niż te z pochodnymi azobenzenu – tabela 31. Obserwacje te korelują z wynikami badań fotoizomeryzacji *cis-trans* (rozdział 4.2.2.4.), które wykazały szybszą termiczną relaksację *cis-trans* dla pochodnych z grupą hydroksylową (**Az(H)**, **Az(F)**, **Az(CH₃)**, **Az(CN)**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**) niż hydroksyalkoksylową (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆F**, **Az(CH₂)₃CH₃**, **Az(CH₂)₆CH₃**, **Az(CH₂)₃CN**, **Az(CH₂)₆CN**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**) i dla pochodnych azopirydiny (**Az-o-Py**, **Az-m-Py**, **Az-p-Py**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**) niż azobenzenu (**Az(H)**, **Az(F)**, **Az(CH₃)**, **Az(CN)**, **Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆F**, **Az(CH₂)₃CH₃**, **Az(CH₂)₆CH₃**, **Az(CH₂)₃CN**, **Az(CH₂)₆CN**,). Wartości dwójłomności indukowane dla badanych układów typu „gość-gospodarz” były niskie w porównaniu z układami domieszkowanymi i supramolekularnymi ($\Delta n = 0,003\text{-}0,07$, $\Delta n_{\text{relaks.}} = 3\text{-}73\%$, $t = 400\text{s} - 10$ min) opisanymi w literaturze [82, 106, 108, 109].

4.4. Badania efektu fotomechanicznego

Dla azopolimerów dla których możliwe było uzyskanie folii przeprowadzono badania efektu fotomechanicznego. Badaniom ugięcia folii polimerowych pod wpływem działania światła spolaryzowanego poddano azopoliimid funkcjonalizowany w łańcuchu głównym (**PI-1** – rys. 50) oraz wybrane układy typu „gość-gospodarz” (**PI-23-b**, **PI-23-c**, **PI-24-b**, **PI-24-c**, **PS-1-a**, **PS-1-b**, **PS-2-a**, **PS-2-b** – rys. 65). Pomiary efektu fotomechanicznego prowadzono zgodnie z opisem zawartym w części literaturowej w rozdziale 3.4. W eksperymentach wykorzystano laser diodowy o długości fali 405 nm i $P = 57$ mW. Dla każdego materiału badano co najmniej 3 próbki.

4.4.1. Efekt fotomechaniczny azopoliimidu funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym

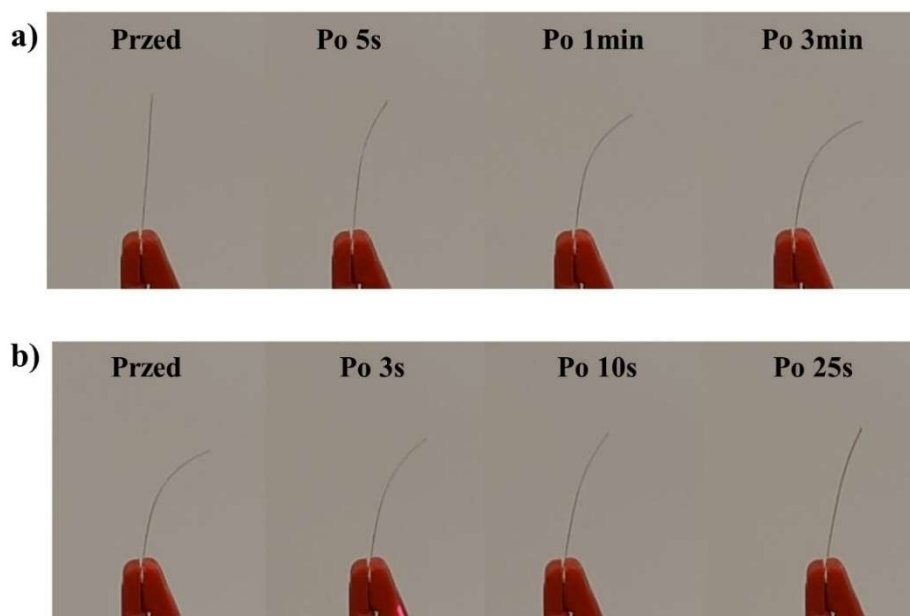
Efekt fotomechaniczny badano dla poliimidu **PI-1**, który w merze zawierał dwa ugrupowania azowe. Pomiary przeprowadzono dla próbek o wymiarach 8 mm dł. \times 2 mm szer. \times 15 μ m grub. Przygotowane materiały naświetlono światłem spolaryzowanym w kierunku równoległym do długiej osi próbki – rys. 86.



Rysunek 86. (a) Efekt fotomechaniczny azopolimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) pod wpływem światła spolaryzowanego w kierunku równoległym do długiej osi próbki oraz (b) powrót materiału do stanu przed naświetleniem, wywołany światłem lasera o polaryzacji prostopadłej względem długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. \times 2 mm szer. \times ok. 15 μ m grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej

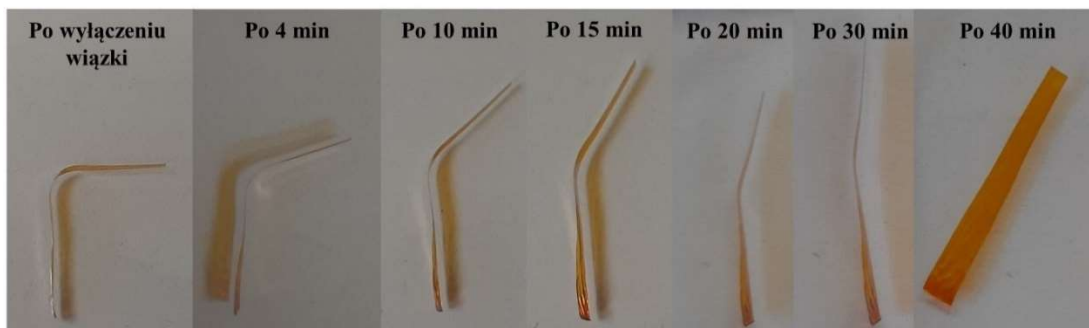
Stwierdzono bardzo szybką reakcję folii polimerowych na działanie lasera. W czasie 15 sekund ekspozycji obserwowano zgięcie azopolimeru wynoszące około 90° - rys. 86a. Następnie przeprowadzono badania powrotu folii do stanu przed naświetleniem zmieniając polaryzację wiązki wzbudzającej. W tym celu na zgięty materiał skierowano światło spolaryzowane prostopadłe do długiej osi próbki. Podczas naświetlenia azopoliimid powrócił do pozycji początkowej w zaledwie 9 sekund – rys. 86b.

Na efekt fotomechaniczny ma wpływ między innymi wielkość próbki^[139], dlatego w dalszej kolejności przeprowadzono badania wpływu wymiarów folii polimerowej na uzyskiwany kąt zgięcia. Zwiększono szerokość (2 mm) oraz grubość (15 μm) azopolimeru do 3 mm i ok. 40 μm . Na materiał skierowano wiązkę spolaryzowaną równoległe do długiej osi próbki. Blisko trzykrotne zwiększenie grubości folii przy jednoczesnym zwiększeniu jej szerokości powodowało zmniejszenie kąta zgięcia do około 40° , który osiągnięto w znacznie dłuższym czasie naświetlenia wynoszącym 3 minuty – rys. 87a. Wydłużeniu uległ również czas reakcji próbki na działanie światła o polaryzacji prostopadłej. Folia o większych wymiarach na odgięcie o ok. 30° potrzebowała 25s, jednak nawet po 5-minutach naświetlenia nie obserwowano jej powrotu do pozycji początkowej (rys. 87b).



Rysunek 87. (a) Efekt fotomechaniczny azopolimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) pod wpływem światła spolaryzowanego w kierunku równoległym do długiej osi próbki oraz (b) jej powrót do stanu przed naświetleniem, wywołany światłem lasera o polaryzacji prostopadłej względem długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. \times 3 mm szer. \times ok. 40 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej

Badano także stabilność fotoindukowanego odkształcenia folii polimerowej (**PI-1**) w świetle dziennym (rys. 88). Stwierdzono, że badane próbki ulegały termicznej relaksacji w czasie 40 minut od wyłączenia źródła wzbudzenia.



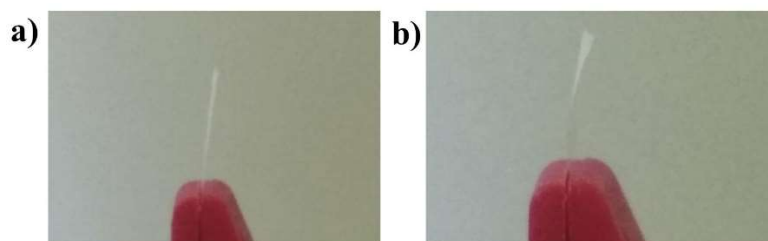
Rysunek 88. Termiczna relaksacja folii azopolimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) po wyłączeniu wiązki wzbudzającej

Wartości ugięcia folii poliimidowej **PI-1** porównano z fotoindukowanym zgięciem polimerów opisanych w literaturze (**P-79a – P-79e**), do syntezy których użyto tej samej diaminy (2,2-bis{4-[4(4-aminofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propanu) oraz innych dibezwodników^[87]. Budowę chemiczną azopoliimidów **PI-79a – PI-79e** przedstawiono na rys. 37 w części literaturowej w rozdziale 3.4., dla których elastyczność łańcucha polimerowego rosła w szeregu: **P-79a < P-79b < P-79c < P-79d < P-79e**. Pomiaru prowadzono dla próbek o wymiarach 6 mm dł. × 2 mm szer. × 2 μm grub., które naświetlono światłem o długości fali 445 nm i natężeniu 120 mW/cm². Zastosowano wiązkę o polaryzacji równoległej do długiej osi próbki. Dla poliimidu o największej elastyczności łańcucha polimerowego (**P-79e**) odnotowano kąt zgięcia równy 90° w czasie godzinnego naświetlenia światłem spolaryzowanym. Azopolimer powrócił do stanu przed naświetleniem w czasie godziny od wyłączenia wiązki wzbudzającej. Badany w pracy azopoliimid **PI-1** o porównywalnych wymiarach próbki, poddany działaniu światła o tej samej polaryzacji (E//x), wykazywał szybszą reakcję na działanie światła w porównaniu z **P-79e**, ulegając zgięciu o kąt 90° w 15 sekund. Szybszy efekt fotomechaniczny **PI-1** w porównaniu z **P-79e** może wynikać z bardziej elastycznej budowy łańcucha głównego **PI-1**, spowodowanej obecnością grup difenylizopropylowych i wiązań eterowych, które ułatwiały ruchy łańcucha polimerowego podczas izomeryzacji ugrupowań azobenzenowych.

4.4.2. Efekt fotomechaniczny w układach typu „gość-gospodarz”

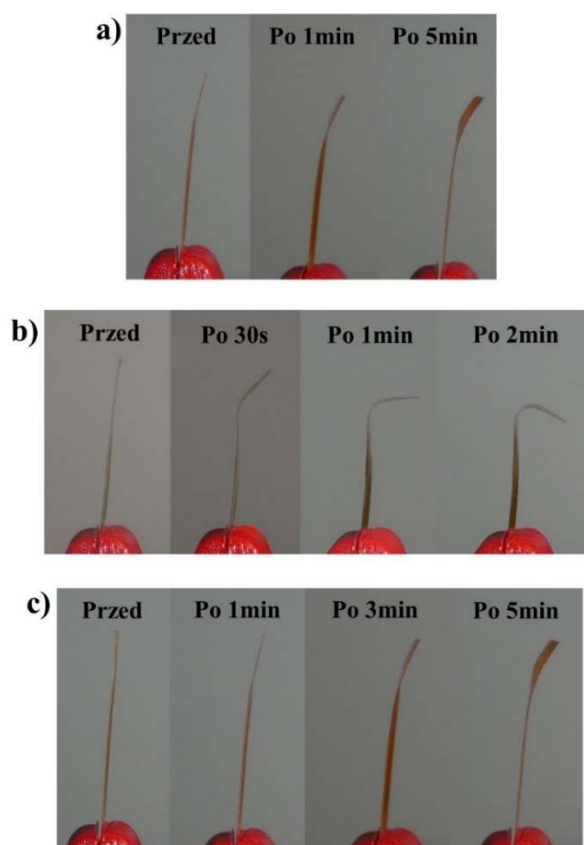
W chwili podjęcia badań nie było doniesień literaturowych dotyczących efektu fotomechanicznego w azopolimiidach typu „gość-gospodarz”. Pierwsza praca opisująca efekt fotomechaniczny w polimerach „gość-gospodarz”, gdzie matrycę stanowił poliimid pojawiła się w 2019 roku [163]. Celem prowadzonych badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej było określenie wpływu rodzaju matrycy polimerowej, rodzaju podstawnika (hydroksylowego lub hydroksyalkoksyłowego) w chromoforze oraz zawartości azobarwnika w układach „gość-gospodarz” na efekt fotomechaniczny. Do badań wytypowano (PI-23-b, PI-23-c, PI-24-b, PI-24-c, PS-1-a, PS-1-b, PS-2-a, PS-2-b – rys. 65), oparte na polieteroimidzie (PETI-1) lub polistyrenie (PS). W matrycach polimerowych rozproszono dwa rodzaje azozwiązków zawierające pochodne azobenzenu z grupą hydroksylową ($Az(CH_3)$) lub hydroksyalkoksyłową ($Az(CH_2)_6CH_3$) oraz podstawnikiem metylowym – rys. 65. Azopolimery zawierały 10 lub 50% wagowych azobarwnika. Przeprowadzone badania opisano w pracy [2] oraz zaprezentowano na „XXIV Konferencji Naukowej Modyfikacja Polimerów” w Zakopanem 15-18.09.2019.

Badania rozpoczęto od naświetlenia światłem lasera matryc polimerowych w celu udowodnienia, że efekt fotomechaniczny układów typu „gość-gospodarz” był wynikiem izomeryzacji *trans-cis-trans* pochodnych azobenzenu. Eksperyment przeprowadzono dla folii o wymiarach: 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub., które poddano ekspozycji na światło spolaryzowane w kierunku równoległym do długiej osi próbki. Jak przedstawiono na rys. 89 nie obserwowano zgięcia zarówno matrycy polieteroimidowej jak i polistyrenowej podczas 5-minutowego naświetlenia wiązką wzbudzącą.



Rysunek 89. Matryce (a) polistyrenowa i (b) polieteroimidowa po 5-minutowej ekspozycji na światło spolaryzowane w kierunku równoległym do długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej

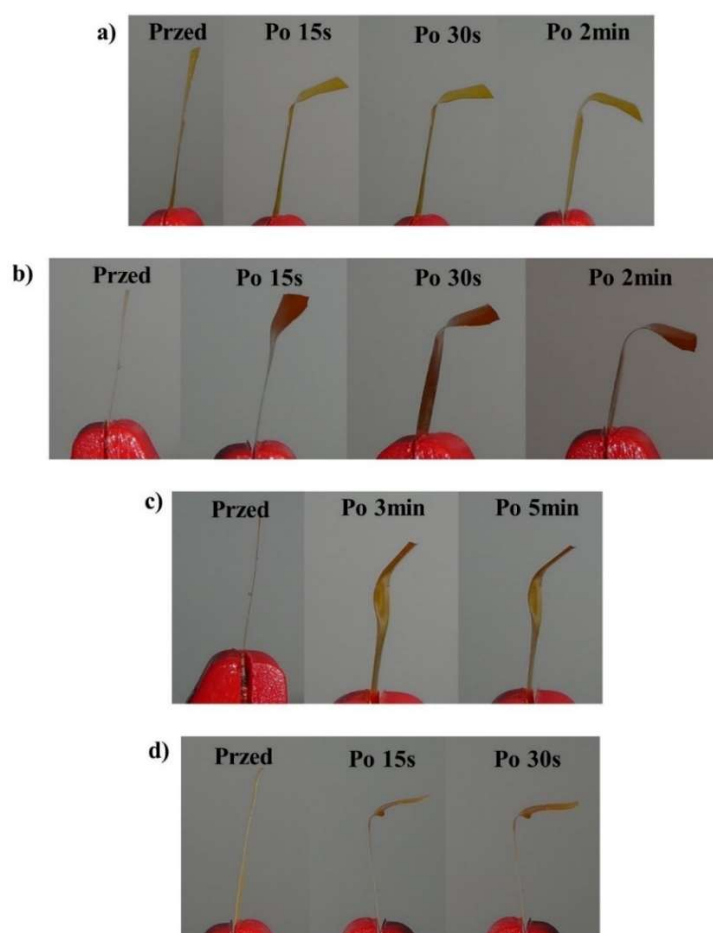
Następnie badaniom efektu fotomechanicznego poddano układy typu „gość-gospodarz”. Pomiary przeprowadzono dla folii polimerowych o tych samych wymiarach co matryce polimerowe, wystawionych na działanie światła spolaryzowanego w kierunku równoległym do długiej osi próbki. Fotografije zginania folii azopolimeru pod wpływem wiązki wzбудzającej przedstawiono na rys. 90 i 91.



Rysunek 90. Efekt fotomechaniczny układów typu „gość-gospodarz”: (a) **PI-24-b**, (b) **PI-24-c**, (c) **PI-23-c** przed i po 30 s – 5 min naświetlenia światłem spolaryzowanym o polaryzacji równoległej względem długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej

Układy typu „gość-gospodarz” wykazywały kąty zgięcia w zakresie 20-120°. Największą odpowiedź mechaniczną folii polimerowych (**PS-1-a**, **PS-1-b**, **PS-2-a**) na światło lasera obserwowano w czasie pierwszych 5-10 s po włączeniu wiązki wzбудzającej (rys. 91). Analizując azopolimery oparte na matrycy polieteroimidowej największy kąt zgięcia próbki wynoszący około 100° w czasie 2 minut naświetlenia odnotowano dla **PI-24-c**, zawierającego 50% wagowych pochodnej azobenzenu (**Az(CH₃)**) (rys. 90b). Obniżenie zawartości azochromoforu **Az(CH₃)** z 50 do 10% (**PI-24-b**) spowodowało osiągnięcie

mniejszego kąta zgięcia wynoszącego 30° po 5 minutach ekspozycji na światło UV – rys. 90a. Wprowadzanie łańcucha alkoksylogowego do struktury azobarwnika ($\text{Az}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), powodowało zmniejszenie ugięcia folii polimerowej (**PI-23-c**) pod wpływem światła lasera. Dla układu typu „gość-gospodarz” **PI-23-c** opartego na matrycy polieteroimidowej (**PETI-1**) z 50% zawartością azozwiązku $\text{Az}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ uzyskano zgięcie wynoszące 20° po 5 minutach naświetlenia (rys. 90c). Folia polimerowa przygotowana z 10% zawartością tego barwnika (**PI-23-b**), ulegała skręceniu pod wpływem wiązki wzbudzającej. Mniejszy efekt fotomechaniczny azopolimerów z azochromoforami zawierającymi grupę hydroksyalkoksyłową ($\text{Az}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$) niż hydroksylową ($\text{Az}(\text{CH}_3)$) mógł wynikać z większej objętości swobodnej potrzebnej do izomeryzacji azobarwników $\text{Az}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$. Grupa hydroksyalkoksyłowa znacznie utrudniała proces izomeryzacji w porównaniu z grupą hydroksylową [1].



Rysunek 91. Efekt fotomechaniczny azopolimerów (a) **PS-2-a**, (b) **PS-2-b**, (c) **PS-1-a**, (d) **PS-1-b** przed i po 15s – 5min naświetleniu światłem spolaryzowanym o polaryzacji równoległej względem długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej

Biorąc pod uwagę układy typu „gość-gospodarz” oparte na polistyrenie, największą odpowiedź mechaniczną na działanie światła odnotowano dla **PS-2-a** i **PS-2-b** charakteryzujących się odpowiednio 10 i 50% zawartością pochodnej azobenzenu z grupą hydroksylową (**Az(CH₃)**). W ciągu 2-minutowego naświetlenia światłem spolaryzowanym obserwowano ugięcie folii polimerowych wynoszące 110-120° (rys. 91a i b). Dla **PS-2-a** i **PS-2-b** zmniejszenie zawartości pochodnej azobenzenu **Az(CH₃)** z 50 do 10 % wagowych nie wpływało na kąt zgięcia próbki, w przeciwieństwie do azopolimerów opartych na polieteroimidzie (**PI-24-b** i **PI-24-c**). Wprowadzenie do matrycy polistyrenowej azochromoforu (**Az(CH₂)₆CH₃**) z grupą hydroksyalkoksyłową (**PS-1-a** i **PS-1-b**) powodowało zmniejszenie odpowiedzi mechanicznej próbek w porównaniu z **PS-2-a** i **PS-2-b**, zawierających pochodne azobenzenu z grupą hydroksylową (**Az(CH₃)**), podobnie jak to miało miejsce w przypadku układów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycy polieteroimidowej **PETI-1**. Dla folii polimerowych **PS-1-b** z 50% zawartością azobarwnika **Az(CH₂)₆CH₃** uzyskano kąt zgięcia wynoszący 90° w czasie zaledwie 15 sekund ekspozycji na wiązkę wzbudzającą (rys. 91d). Układ **PS-1-a** osiągnął kąt zgięcia równy 45° po 3 minutach (rys. 91c).

Dla układów typu „gość-gospodarz” wykazujących największe ugięcia folii polimerowych przeprowadzono badania wpływu wymiaru próbki na efekt fotomechaniczny. Do badań wybrano azopolimery (**PI-24-c** i **PS-2-b**) przygotowane przez zmieszanie odpowiednio **PETI-1** lub **PS** z pochodną azobenzenu z grupą hydroksylową (**Az(CH₃)**). Zwiększono wymiary folii z 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub. do 8 mm dł. × 5 mm szer. × ok. 35 μm grub. Naświetlając materiały jak poprzednio - wiązką o polaryzacji równoległej względem długiej osi próbki odpowiedź mechaniczna obserwowana dla **PS-2-b**, wynosiła 90° po 15s naświetlenia wiązką wzbudzającą. Dla **PI-24-c** nie obserwowano odpowiedzi mechanicznej na działanie światła wzbudzającego.

Biorąc pod uwagę wpływ rodzaju matrycy polimerowej większe kąty zgięcia próbek wykazywały azopolimery oparte na **PS** niż **PETI-1**. Większa odpowiedź mechaniczna na działanie światła spolaryzowanego układów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycy polistyrenowej mogła wynikać z mniejszej zdolności do upakowania łańcucha **PS**. Jak opisano w pracach ^[224-226] zdolność do upakowania łańcuchów polimerowych można określić na podstawie parametru kruchości. Jak pokazano w rozdziale 4.1.3.1. parametr kruchości **PETI-1** wynosi 96, podczas gdy dla polistyrenu

jest to 139-191 w zależności od masy molowej [4, 227]. Polimery o większym parametrze kruchości charakteryzują się mniejszą zdolnością do upakowania łańcucha polimerowego i wynikającymi z tego większymi objętościami swobodnymi, co sprzyjają izomeryzacji *trans-cis-trans* azozwiązków [4].

Dla wszystkich badanych azopolimerów nie stwierdzono powrotu do stanu przed naświetleniem po 6 miesiącach relaksacji w świetle dziennym. Wysoka stabilność wyindukowanego zgięcia folii polimerowych może wynikać z braku kowalencyjnego wiązania pomiędzy azobarwnikiem, a matrycą polimerową. Podczas naświetlenia próbek źródłem światła spolaryzowanego dochodzi do dynamicznych reakcji izomeryzacji *trans-cis* oraz porządkowania azochromoforów. Te dynamiczne zmiany konfiguracji azozwiązków mogą prowadzić do migracji łańcuchów polimerowych, w wyniku czego obserwowane jest ugięcie folii polimerowej. Po wyłączeniu wiązki wzbudzającej zachodzą w próbce procesy relaksacyjne związane z rozporządkowaniem azobarwników oraz reakcją *cis-trans*. O ile podczas naświetlenia folii wszystkie zmiany związane z konfiguracją i położeniem azobarwników zachodzą w próbce dynamicznie, o tyle po wyłączeniu wiązki wzbudzającej procesy relaksacyjne nie są już tak szybkie. Brak kowalencyjnego połączenia matryca-barwnik powoduje, że stosunkowo wolne ruchy azobarwników nie oddziałują na łańcuch polimerowy, tak jak ma to miejsce podczas naświetlenia wiązką lasera. Z tego względu nie obserwowano odgięcia folii nawet po 6 miesiącach relaksacji [2]. Stabilny efekt fotomechaniczny obserwowano również dla innych układów typu „gość-gospodarz”, w których rolę gospodarza pełniła matryca poliimidowa (**P-81**), a gościa pochodna azobenzenu (**Az-12**) [163]. Opisano azopolimery, których budowę chemiczną przedstawia rys. 38 w części literaturowej w rozdziale 3.4. Folie o wymiarach 2,5 mm dł. × 0,8 mm szer. × 9,8 μm grub. naświetlono liniowo spolaryzowanym światłem o długości fali 365 nm i natężeniu 30 mW/cm² przez 5 minut. Obserwowano skręcenie próbki, które było stabilne przez 30 dni od wyłączenia źródła światła.

Porównując reakcję na światło obserwowaną dla układów typu „gość-gospodarz” oraz polimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) stwierdzono, że większe kąty i stabilność zgięcia wykazywały azopolimery nie zawierające kowalencyjnego wiązania pomiędzy łańcuchem polimerowym i azochromoforem.

4.5. Badania potencjału aplikacyjnego wybranych azopoliimidów

Na podstawie analizy wyników opisanych w powyższych rozdziałach wybrano azopoliimidy o najkorzystniejszych właściwościach, które poddano badaniom możliwości praktycznego zastosowania. Wytypowane polimery charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością, wydajną izomeryzacją *trans-cis-trans*, wysokimi temperaturami zeszklenia i stabilnością termiczną oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi (**PI-1**, **PI-8** – **PI-10**, **PI-18-a** – **PI-18-d**). Badania aplikacyjne obejmowały wytwarzanie struktur fonicznych – czyli siatek powierzchniowych SRG oraz zastosowanie azopolimeru do fotorządowania LC oraz jako membrany do separacji gazów. Badania zapisu siatek dyfrakcyjnych i reliefowych przeprowadzili: dr hab. inż. prof. PW Anna Kozanecka-Szmigiel z Politechniki Warszawskiej oraz dr hab. inż. Anna Sobolewska wraz z prof. dr hab. inż. Stanisławem Bartkiewiczem z Politechniki Wrocławskiej. Badania fotorządowania ciekłych kryształów przeprowadził dr inż. Rafał Węglowski z Instytutu Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Pomiary kontrolowanej światłem separacji gazów zrealizował zespół dr hab. inż. Prof. PAN Aleksandry Wolińskiej-Grabczyk z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze.

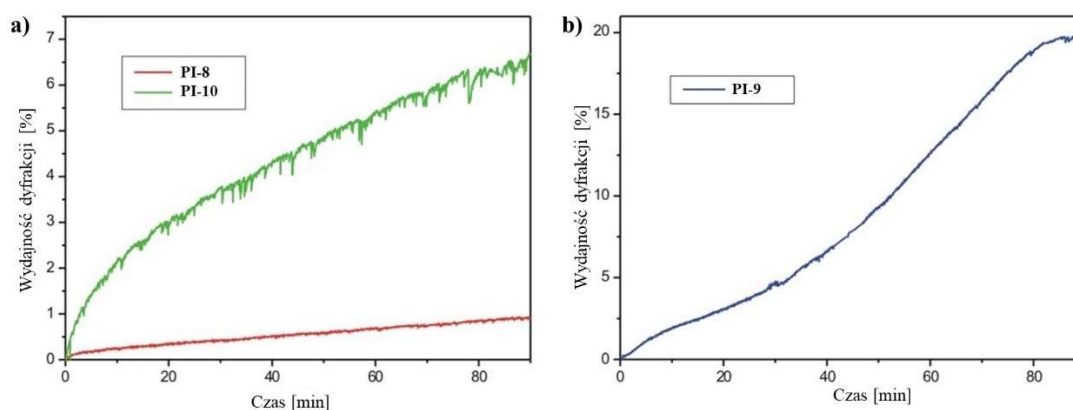
4.5.1. Wytwarzanie struktur fonicznych

Siatki dyfrakcyjne i reliefowe fotoindukowano w eksperymencie zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM), który opisano w części literaturowej w rozdziale 3.3.2. Badania możliwości wytwarzania struktur fonicznych przeprowadzono dla azopolimerów „typu T” (**PI-8** – **PI-10**) opisanych w pracy [6], natomiast rezultaty badań dla układów typu „gość-gospodarz” (**PI-18-a** – **PI-18-d**) zaprezentowano w publikacji [4] oraz na konferencji naukowej „Science Beyond Disciplines” w Chorzowie 19-20.09.2019.

W pierwszej kolejności badano wybrane poliimidy funkcjonalizowane pochodnymi azobenzenu „typu T” – poliestroimid **PI-8** z trzeciorzędową aminą w łańcuchu głównym oraz polimery **PI-9** z grupami difenyloizopropylowymi pomiędzy wiązaniami eterowymi i **PI-10** z mostkiem eterowym pomiędzy aromatycznymi pierścieniami imidowymi – rys. 55. W pomiarach wykorzystano wiązkę lasera o długości

fali 442 nm i natężeniu 50 mW/cm². Zastosowano konfigurację polaryzacji wiązek typu *RCP-LCP*. Czas naświetlenia wynosił 90 min.

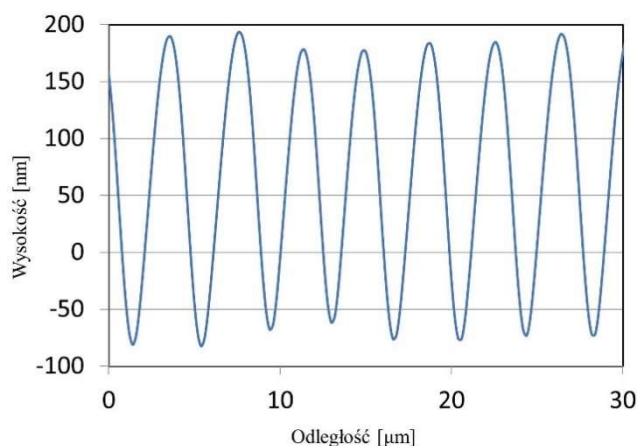
Dla każdego z poliimidów (**PI-8** – **PI-10**) obserwowano zapis siatek dyfrakcyjnych. Najwyższą wydajność dyfrakcji wynoszącą około 20% odnotowano dla polimeru **PI-9** – rys. 92b.



Rysunek 92. Zależność mocy wiązki światła ugiętego w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu azopolimerów „typu T” (a) **PI-8** i **PI-10**, (c) **PI-9** [6]

Sygnal dyfrakcyjny pierwszego rzędu dyfrakcji dla azopoliimidu **PI-10** wynosił blisko 7%, podczas gdy dla **PI-8** odnotowano 1% - rys. 92a. Stwierdzono, że wprowadzenie grup eterowych do łańcucha polimeru (**PI-9** i **PI-10**) sprzyja generowaniu wyższych wartości dyfrakcji w porównaniu z polimerem z ugrupowaniami estrowymi (**PI-8**).

Badania powierzchni poliimidów wykonane mikroskopem sił atomowych (AFM), przeprowadzone po naświetleniu wiązką laserową potwierdziły powstanie siatek reliefowych o okresie wynoszącym 3,6 μm we wszystkich azopolimerach (**PI-8** – **PI-10**). Najwyższą modulację powierzchni polimeru równą 260 nm obserwowano dla **PI-9** – rys. 93. Amplitudy SRG dwóch pozostałych poliimidów były płytsze i wynosiły 17 i 30 nm dla odpowiednio poliestroimidu **PI-8** i polieteroimidu **PI-10**. Niższa amplituda zapisanej siatki reliefowej dla **PI-10** w porównaniu z **PI-9** może wynikać z: (i) wyższej masy molowej dla **PI-10** oraz (ii) różnic w budowie obu polimerów – w **PI-9** występowały grupy difenyloizopropylowe między wiązaniami eterowymi, zwiększające elastyczność łańcucha głównego, których brak w **PI-10**.



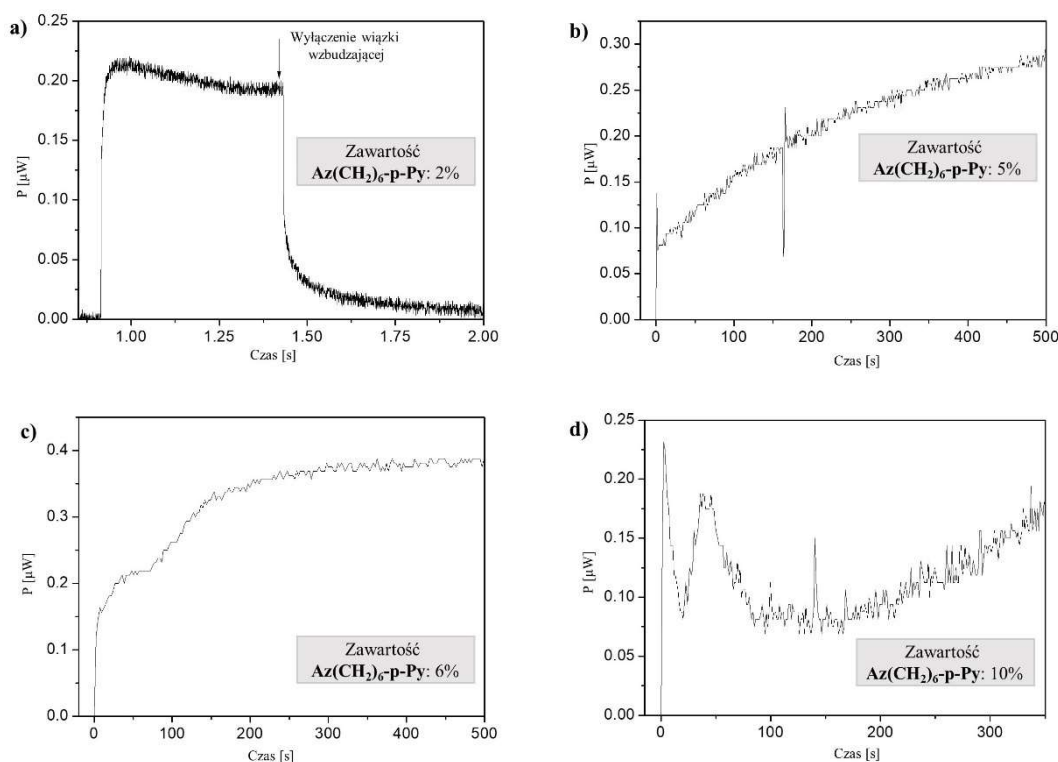
Rysunek 93. Profil powierzchni siatki reliefowej azopolimeru **PI-9** „typu T”^[6]

Wydajność dyfrakcji oraz modulacja powierzchni warstwy polieteroimidu **PI-9** były bardzo wysokie w porównaniu z polimerami o podobnej budowie chemicznej opisanymi w literaturze. W publikacji^[116] opisano azopolimer „typu T” (**P-33**, rys. 21 w części literaturowej w rozdziale 3.3.2.) różniący się od **PI-9** dodatkowym podstawnikiem metylowym w pozycji *para* względem wiązania azowego w grupie chromoforowej. Zapis siatek prowadzono metodą DTWM przy konfiguracji wiązek typu *p-p* i czasie naświetlenia 60 min. W pomiarach użyto wiązki $\lambda = 514,5$ nm o $I = 280$ mW/cm². Dla **P-33** uzyskano wydajność dyfrakcji równą 5,03% oraz SRG o amplitudzie 115 nm ($\Lambda = 2,0$ μm). Ponadto w pracy^[124] opisano azopolimery „typu T” z dodatkową grupą -CH₃ (**P-47a**) lub -CN (**P-47b**) zlokalizowaną w pozycji *para* względem wiązania -N=N- w porównaniu z **P-9** (rys. 28 w części literaturowej w rozdziale 3.3.2.). Do zapisu siatek dyfrakcyjnych wykorzystano dwie wiązki wzbudzające $\lambda_1 = 476$ nm i $\lambda_2 = 514,5$ nm o polaryzacji *s-s* ($I_1 = I_2 = 50$ mW/cm², $t = 30$ min, DTWM). Odnotowane wydajności dyfrakcji wynosiły 0,01% dla λ_1 i 0,015% dla λ_2 dla azopolimeru **P-47a** oraz 0,08% dla λ_1 i 0,033% dla λ_2 dla poliimidu **P-47b**. Niezależnie od długości fali wiązki wzbudzającej dla **P-47a** i **P-47b** głębokość modulacji powierzchni warstwy wynosiła odpowiednio 5 i 10 nm ($\Lambda = 4,4$ μm dla λ_1 i $\Lambda = 4,7$ μm dla λ_2). Najwyższe wartości dyfrakcji i głębokości modulacji siatki reliefowej jakie kiedykolwiek odnotowano dla poliimidów dotyczyły azopoliamidoimidu „typu T” (**P-45b**) zawierającego trzy grupy azobenzenowe w merze – rys. 26 w części literaturowej w rozdziale 3.3.2.^[122] Polimer ten charakteryzował się $\eta = 17,5\%$ (*RCP-LCP*) oraz $\Delta d = 260$ nm, (polaryzacja *p-p*, $\lambda = 514,5$ nm, $I_1 = I_2 = 570$ mW/cm², $\Lambda = 1,2$ μm, $t = 50$ min). Należy podkreślić, że otrzymany w pracy polieteroimid **PI-9** uzyskał zbliżone

wartości wydajności dyfrakcji i modulacji siatki reliefowej do poliamidoimidu **P-45b**, przy czym zawartość grup azowych w merze **PI-9** była znacznie mniejsza.

Po dwóch latach od zapisu siatek reliefowych w poliimidzie **PI-9** zmierzono głębokość reliefu. Nie obserwowano spadku amplitudy SRG, co potwierdza stabilność modulacji powierzchni polimeru. Należy zaznaczyć, że próbka polieteroimidu nie była chroniona przed czynnikami środowiskowymi tj. wilgotnością, temperaturą czy światłem. Azopoliimid był przechowywany przez okres dwóch lat zawinięty w folię aluminiową. Jak wiadomo Autorce w literaturze tylko w jednej pracy ^[121] prowadzono badania mające na celu określenie stabilności zapisanych siatek reliefowych w czasie.

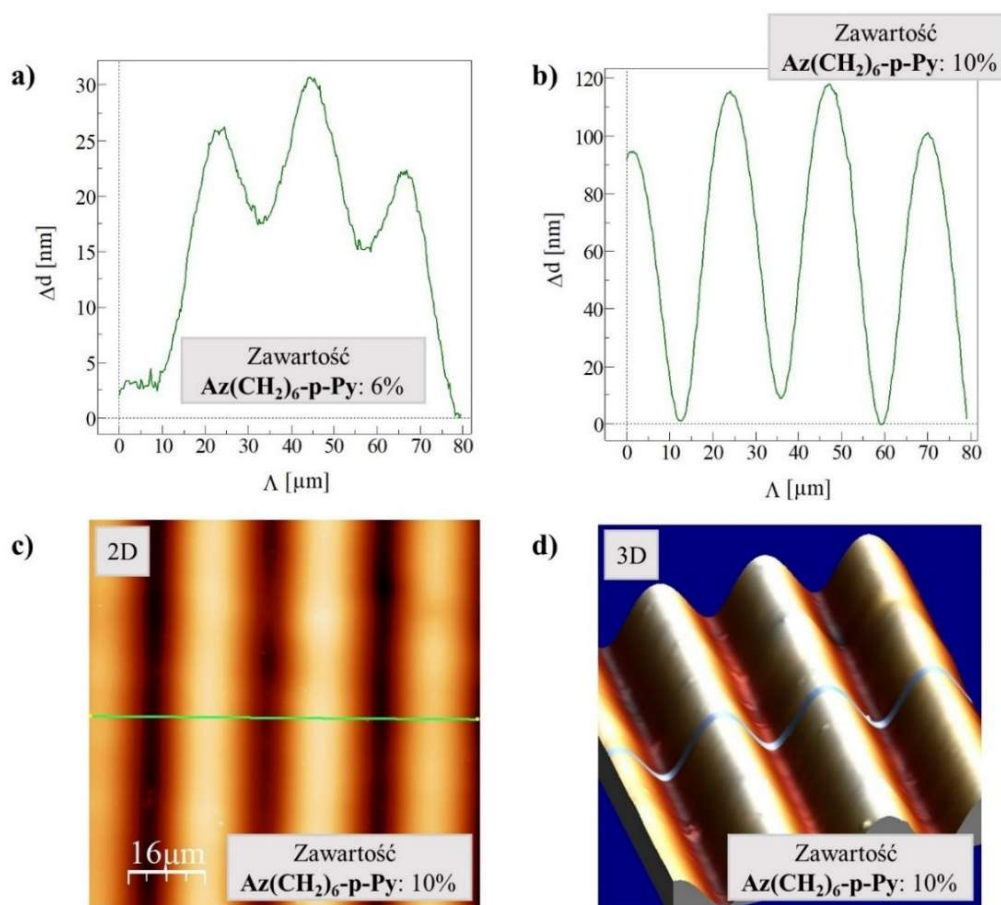
Na kolejnym etapie badano holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych i reliefowych w układach typu „gość-gospodarz” **PI-18-a – PI-18-d** opartych na matrycy polieteroimidowej (**PETI-1**) z odpowiednio 2, 5, 6 i 10% zawartością pochodnej azopirydyny **Az(CH₂)₆-p-Py**. W eksperymencie wykorzystano wiązkę lasera $\lambda = 514$ nm, $P = 100$ mW. Zastosowano konfigurację polaryzacji wiązek typu *s-s*, które interferowały pod kątem 24° dając period powstającego wzoru interferencyjnego wynoszący $\Lambda \approx 1,24$ μ m. Czas naświetlenia wynosił 50 min. Rysunek 94 przedstawia proces zapisu siatek dyfrakcyjnych dla azopolimerów o różnej zawartości azochromoforu.



Rysunek 94. Zależność mocy wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu (a) **PI-18-a**, (b) **PI-18-b**, (c) **PI-18-c** i (d) **PI-18-d** ^[4]

Dla układu typu „gość-gospodarz” **PI-18-a** zawierającego 2% azobarwnika, obserwowano osiągnięcie stanu nasycenia w czasie krótszym niż sekunda, a następnie szybki jej zanik po wyłączeniu wiązki piszącej (rys. 94a). Dynamiczny wzrost sygnału dyfrakcyjnego wynika z tworzenia się tzw. siatki objętościowej ^[113]. Badania mikroskopem sił atomowych potwierdziły, że na powierzchni polimeru nie powstała siatka reliefowa.

Dla azopolimerów **PI-18-b**, **PI-18-c** i **PI-18-d** z większą procentową zawartością azozwiązku – odpowiednio 5, 6 i 10% wagowych nie obserwowano osiągnięcia stanu nasycenia nawet po 500 sekundach prowadzenia pomiaru (rys. 95b, c i d). Dla układów typu „gość-gospodarz” z 6 (**PI-18-c**) i 10% (**PI-18-d**) zawartością azochromoforu pomiary AFM potwierdziły sinusoidalne deformacje na powierzchni warstwy związane z transportem masy polimeru. Na rys. 95 przedstawiono profile powierzchni utworzonych siatek reliefowych oraz obrazy z mikroskopu sił atomowych. Dla azopolimeru **PI-18-b** z 5% udziałem azobarwnika nie obserwowano zapisu SRG.



Rysunek 95. Profil powierzchni siatek reliefowych układu (a) **PI-18-c** i (b) **PI-18-d**. Dwu- (c) i trójwymiarowe (d) obrazy warstwy **PI-18-d** uzyskane przy użyciu AFM ^[4]

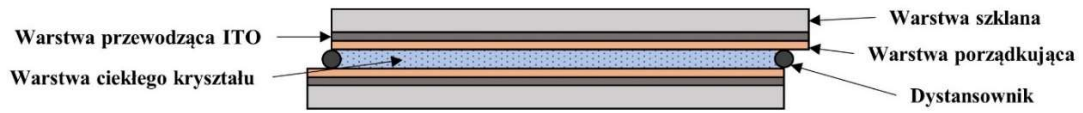
Zwiększenie zawartości azozwiązku z 6 do 10% powodowało wzrost amplitudy siatki reliefowej z 10 (**PI-18-c**) do 100 nm (**PI-18-d**) (rys. 95c i d). W oparciu o przegląd literatury przedstawiony w rozdziale 3.3.2. wykazano, że układy typu „gość-gospodarz” wykazują znacznie niższe wartości dyfrakcji siatek dyfrakcyjnych ($\eta = 0,02 - 2,59\%$) i modulacji powierzchni siatek reliefowych ($\Delta d = 1,5-95$ nm) ^[72, 126] niż polimery funkcjonalizowane. Najwyższe wartości odnotowano dla polimerów (**P-72a** i **P-72b** – rys. 32, rozdział 3.3.2.) utworzonych z matrycy polieteroimidowej (**PESI-OH-1**) i azochromoforów (**Az-6** i **Az-11**). Obserwowano modulację powierzchni warstwy wynoszącą 60 nm ($\eta = 2,50\%$) i 95 nm ($\eta = 2,59\%$), odpowiednio dla układów supramolekularnych z azozwiązkiem z grupą 3-hydroksypropylową (**P-72a**) i 6-hydroksoheksylową (**P-72b**) ^[126]. Należy podkreślić, że w przypadku otrzymanego przez Autorkę azopoliimidu **PI-18-d** otrzymano rekordowo wysokie siatki reliefowe ($\Delta d = 100$ nm), przy znacznie mniejszej zawartości azochromoforu w porównaniu z materiałami typu „gość-gospodarz” opisanymi w literaturze.

4.5.2. Fotoporzadkowanie cieklych kryształów

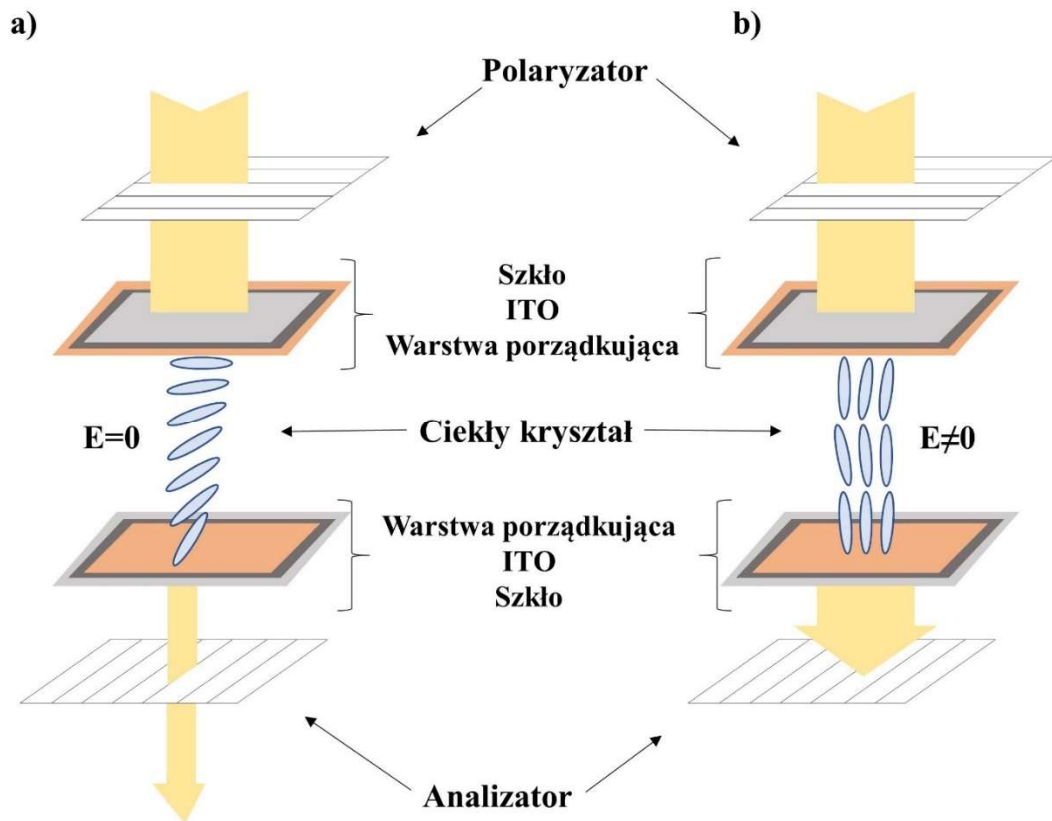
Drugi etap badań potencjału aplikacyjnego polegał na sprawdzeniu czy wybrany poliimid „typu T” (**PI-9**) może zostać wykorzystany jako warstwa orientująca mieszaninę ciekłokrystaliczną. Wyniki badań dla tego azopolimeru zawierającego wbudowane pochodne azobenzenu pomiędzy grupami imidowymi, której jeden z pierścieni stanowił integralną część łańcucha opisano w pracy ^[5].

Do skonstruowania komórki ciekłokrystalicznej konieczne jest przygotowanie identycznych podłoży pokrytych materiałem światłoczułym. W tym celu, na płytce szklanej z naniesioną warstwą przewodzącego tlenku indowo-cynkowego (ITO) nawierza się fotoaktywny polimer. Następnie, płytki ze skierowanymi do wewnątrz warstwami polimeru łączy się w ten sposób, żeby pomiędzy warstwami pozostała szczelina. Używa się do tego celu szklanych przekładek regulujących grubość. Ważne jest, aby górna i dolna płytka zostały umieszczone w taki sposób, żeby kierunki wyrównania były do siebie prostopadłe. Szczelinę wypełnia się mieszaniną ciekłokrystaliczną posiadającą właściwości dwójłomne (rys. 96). Tak zbudowaną komórkę umieszcza się pomiędzy skrzyżowanym polaryzatorem i analizatorem (rys. 97). Polimerowe warstwy porządkujące wymuszają równoległe ustawienie długich osi molekuł ciekłego kryształu względem orientujących warstw. Tym samym długie osie

molekuł ciekłokrystalicznych przy elektrodach są skręcone o kąt 90° i położone względem siebie prostopadle.



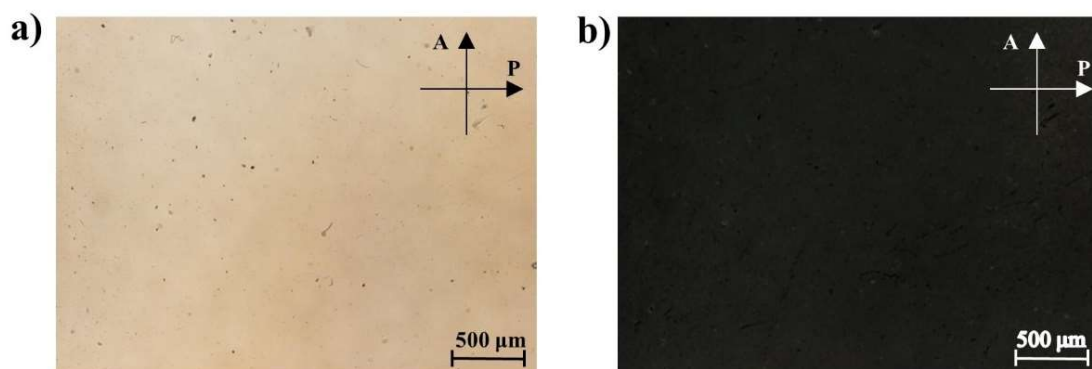
Rysunek 96. Schemat budowy komórki ciekłokrystalicznej



Rysunek 97. Schemat działania komórki ciekłokrystalicznej opartej na strukturze skręconego nematyka (a) bez przyłożonego pola elektrycznego, (b) z przyłożonym polem elektrycznym

Jeśli do tak zbudowanej komórki ciekłokrystalicznej nie zostanie przyłożone zewnętrzne pole elektryczne, wówczas światło przejdzie przez polaryzator, warstwę szklaną, zostanie skręcone przez mieszaninę ciekłokrystaliczną o kąt 90° i przejdzie przez ustawiony pod kątem 90° względem polaryzatora analizator (rys. 97a). Przyłożenie do warstwy przewodzącej ITO pola elektrycznego powoduje orientację molekuł ciekłokrystalicznych wzdłuż pola która rozporządkowuje cząsteczki ciekłego kryształu. Wówczas światło nie zostaje skręcone i przepuszczone przez analizator (rys. 97b).

Na podstawie uzyskanych obrazów stwierdzono, że azopoliimid **PI-9** umożliwił homogeniczną orientację mieszaniny ciekłokrystalicznej o czym świadczy jasne pole przy skrzyżowanych polaryzatorach (rys. 98a) oraz ciemny obraz (rys. 98b) uzyskany po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego, wymuszającego orientację molekuł wewnątrz komórki.



Rysunek 98. Obrazy uzyskane z mikroskopu polaryzacyjnego dla komórki ciekłokrystalicznej z **PI-9** jako warstwą przewodzącą, umieszczonej pomiędzy skrzyżowanymi analizatorem i polaryzatorem i naświetlone światłem UV (a) bez przyłożonego pola elektrycznego, (b) z przyłożonym napięciem

Komórkę ciekłokrystaliczną w której warstwą porządkującą był **PI-9**, zastosowano do konstrukcji polimerowego mikrosilnika sterowanego światłem lasera [232].

4.5.3. Azomembrany do kontrolowanej separacji gazów

Trzeci etap badań aplikacyjnych polegał na wykorzystaniu wybranego azopoliimidu funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1** – rys. 50) jako membrany do kontrolowanej światłem separacji gazów. Wyniki badań opisano w pracy [3] oraz zaprezentowano na konferencji naukowej „InterNanoPoland” w Katowicach 16-17.11.2019. Zdjęcie membrany prezentuje rys. 99.

Pomiary przepuszczalności i selektywności czystych gazów: N₂, O₂, CO₂ i He, mierzono w temperaturze 30 °C przy ciśnieniu 6 bar. Badania przeprowadzono: dla formy *trans* azopolimeru **PI-1** (*trans-PI-1*), przed naświetleniem membran światłem UV, a następnie dla formy *cis* (*cis-PI-1*) po 2-godzinnej ekspozycji na działanie wiązki wzbudzającej $\lambda = 405 \text{ nm}$ ($P = 9\text{W}$). Rezultaty badań otrzymane dla **PI-1**, porównano z danymi uzyskanymi dla jego poliimidowego analogu **PI-4** (rys. 50), niezawierającego

ugrupowań azowych. Grubość membran wynosiła 0,40 μm . Tabela 32 przedstawia wyniki przepuszczalności i selektywności membran.



Rysunek 99. Zdjęcie membrany do separacji gazów

Tabela 32. Przepuszczalność i selektywność gazów dla azopolimeru **PI-1** w formie *cis* i *trans* oraz poliimidu **PI-4**

Poliimid	Przepuszczalność				Selektywność	
	N ₂	O ₂	He	CO ₂	α O ₂ /N ₂	α CO ₂ /N ₂
PI-4	0,048	0,342	5,84	1,40	7,12	29,23
<i>trans-PI-1</i>	0,077	0,534	7,91	2,28	6,94	29,61
<i>cis-PI-1</i>	0,072	0,522	7,78	2,10	7,25	29,17

Badania rozpoczęto od porównania przepuszczalności i selektywności gazów przez membrany: *trans-PI-1* oraz **PI-4**. Analizując przenikanie gazów przez membranę *trans-PI-1*, obserwowano wzrost przepuszczalności w kolejności: N₂ < O₂ < CO₂ < He. Jest to zgodne z malejącymi średnicami kinetycznymi omawianych gazów, wynoszących 3,64 Å dla azotu, 3,46 Å dla tlenu, 3,3 Å dla dwutlenku węgla i 2,6 Å dla helu [206, 233]. Przepuszczalność gazów przez membranę *trans-PI-1* była stosunkowo niska, jednak od 1,35 razy dla He do 1,63 razy dla CO₂ wyższa w porównaniu z **PI-4**. Pomimo wzrostu przepuszczalności gazu nie obserwowano zmniejszenia selektywności przepuszczania. Dla pary gazów CO₂/N₂ obserwowano nieznaczny wzrost selektywności. Otrzymane wyniki wskazują, że grupy azobenzenowe wpływają na zwiększenie przepuszczalności gazu przez membranę, bez utraty selektywności. Uzyskane dane są zgodne z opisanymi w innych pracach [187, 194, 234]. Lepsza przepuszczalność gazów w przypadku azopoliimidu *trans-PI-1* w porównaniu z polimerem **PI-4** może wynikać z różnic w budowie obu materiałów. Długość wiązania azowego w formie *trans* wynosi 1,23 Å [197]. Obecność w strukturze chemicznej sztywnego wiązania -N=N- wpływa na zmniejszenie elastyczności łańcucha polimerowego (*trans-PI-1*) w porównaniu z łańcuchem **PI-4**.

Tym samym zmniejsza się zdolność *trans-PI-1* do upakowania łańcucha polimerowego, co przekłada się na większe objętości swobodne [234], wpływające na zwiększenie przepuszczalności gazów. Biorąc pod uwagę zwiększoną o 63% przepuszczalność dwutlenku węgla przez membranę *trans-PI-1* w stosunku do pozostałych gazów można przypuszczać, że wynika ona z większego powinowactwa wiązania azowego do cząsteczek CO₂. Powodem tego jest tworzenie interakcji dipol-kwadrupol [235] i pary kwas-zasada Lewisa [236] pomiędzy cząsteczkami gazu a wiązaniem -N=N-.

Na kolejnym etapie porównano przepuszczalność i selektywność gazów przez membranę **PI-1** w formie *cis* (*cis-PI-1*) i *trans* (*trans-PI-1*) - tabela 32. Stwierdzono, że membrana *trans-PI-1* charakteryzowała się większą przepuszczalnością gazów (od 1,64% dla He do 7,89% dla CO₂) w porównaniu z *cis-PI-1*. Dla *cis-PI-1* obserwowano wzrost selektywności przepływu dla pary O₂/N₂, przy jednoczesnym spadku przepuszczalności tych gazów. Najwyższy spadek przepuszczalności odnotowano dla dwutlenku węgla. Wpływało to w nieznaczny sposób na spadek selektywności pary CO₂/N₂. Niższa przepuszczalność gazów dla membrany *cis-PI-1* w porównaniu z *trans-PI-1*, mogła wynikać z mniejszych objętości swobodnych w membranie *cis-PI-1* niż *trans-PI-1*, spowodowanych większym upakowaniem łańcuchów polimerowych membrany w formie *cis* [197]. Podobne wyniki obserwowano dla innych azomateriałów [189].

Przeprowadzone badania wykazały, że azopolimery mogą być zastosowane jako materiały w urządzeniach opartych na kontrolowanym dozowaniu gazów, w których przepuszczalność uwarunkowana jest zawartością izomeru *cis* w azomembranie. Należy zauważyć, że różnica w przepuszczalności gazów przez badaną membranę (**PI-1**) w formie *trans* i *cis* jest stosunkowo niewielka. Dalsze prace w tej dziedzinie powinny koncentrować się zarówno na poprawie przepuszczalności, jak również zwiększeniu różnic w przepuszczalności gazów przez membranę przed i po naświetleniu światłem UV. Przypuszcza się, że dobre rezultaty można osiągnąć przez modyfikację łańcucha głównego polimeru np. wprowadzenie grup CF₃ w łańcuchu głównym oraz przyłączenie azochromoforu jako grup w łańcuchu bocznym polimeru wraz ze zwiększeniem jego zawartości w materiale.

5. Podsumowanie i wnioski

W ramach pracy doktorskiej otrzymano 9 związków małowcząsteczkowych tj. 2 azodiaminy i 7 azochromoforów, które posłużyły do otrzymania 4 polieteroimidów i 3 poliestroimidów. Ponadto otrzymano 2 matryce polieteroimidowe i utworzono 38 układów typu „gość-gospodarz”. Wszystkie otrzymane związki są nowymi materiałami za wyjątkiem jednej z azodiamin, którą opisano wcześniej przez inną grupę badawczą. Potwierdzono budowę chemiczną syntezowanych związków i przeprowadzono badania rozpuszczalności w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz właściwości termicznych. W przypadku polimerów określono także ich strukturę nadcząsteczkową, lepkość zredukowaną lub/i względne średnie masy molowe oraz przeprowadzono badania właściwości mechanicznych i termomechanicznych oraz fotoindukowanych. Do badań oprócz związków syntezowanych przez Autorkę niniejszej rozprawy, wykorzystano także materiały otrzymane wcześniej przez Promotorki pracy, obejmujące: 13 azobarwników, 5 polieteroimidów i poliestroimid, dla których jak dotąd nie przeprowadzono badań rozpuszczalności, izomeryzacji *trans-cis-trans*, fotoindukowanej dwójłomności, wytwarzania struktur fonicznych i fotoporzędkowania ciekłych kryształów, opisanych w niniejszej pracy. Praca koncentrowała się na badaniu wpływu wybranych elementów strukturalnych na określone właściwości fizykochemiczne oraz zjawiska indukowane światłem. Dla wybranych polimerów wykonano badania fotoindukowanej dwójłomności, efektu fotomechanicznego, wytwarzania struktur fonicznych, fotoporzędkowania ciekłych kryształów oraz separacji gazów. Należy zaznaczyć, że jak dotąd właściwości termomechaniczne i mechaniczne azopoliimidów nie były szeroko badane. Ponadto niewiele jest prac opisujących izomeryzację *trans-cis-trans* roztworów azochromoforów, zwłaszcza pochodnych azopirydyny. Co więcej w literaturze dotychczas nie opisano kinetyki termicznej izomeryzacji *trans-cis-trans* w ciele stałym. Prócz tego nie prowadzono badań fotoindukowanej dwójłomności azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym. Nie analizowano również wpływu masy molowej matrycy polimerowej na generowanie dwójłomności. Co więcej, nie opisano wpływu zawartości procentowej azochromoforu w układach typu „gość-gospodarz” na holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych. Poza tym nie badano wpływu masy molowej matrycy polimerowej, azochromoforu i jego zawartości w układzie typu „gość-gospodarz” na efekt fotomechaniczny.

Przedstawione badania wykazały, że otrzymane azopolimery funkcjonalizowane charakteryzowały się amorficzną strukturą nadcząsteczkową i w większości przypadków stosunkowo niskimi masami molowymi ($M_w = 3,1-22 \times 10^3$ g/mol, $M_w/M_n = 1,5-5,5$), umożliwiającymi jednak przygotowanie dobrej jakości warstwy na podłożu szklanym. Ponadto, w przypadku polimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) otrzymano folię, co nie jest rzeczą prostą w wypadku polimerów z kowalencyjnie przyłączonymi azochromoforami. Poniżej podsumowano wpływ badanych elementów strukturalnych na wybrane właściwości.

➤ **Rozpuszczalność**

Analizując wpływ budowy chemicznej azochromoforu stwierdzono, że pochodne azopirydyny były trudniej rozpuszczalne niż pochodne azobenzenu. Wprowadzenie do struktury azobarwnika grupy hydroksyalkoksylowej, wpływało na poprawę rozpuszczalności w rozpuszczalnikach niepolarnych, w porównaniu z analogami z grupą hydroksylową. Zastąpienie grupy -OH w pochodnej azopirydyny (**Az-p-Py**), atomem -F, -Cl, -CN lub -OCH₃ powodowało obniżenie rozpuszczalności azozwiązków.

Wszystkie badane azopolimery charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością w NMP, DMF i DMSO w temperaturze pokojowej. Analizując poliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) oraz poliimid **PI-4** bez wiązania azowego, obserwowano, że wprowadzenie do łańcucha głównego wiązań eterowych (**PI-1 i PI-4**) poprawiało rozpuszczalność w THF i CHCl₃ w porównaniu z poliestroimidami (**PI-2 i PI-3**). Biorąc pod uwagę poliimidy „typu T” (**PI-5 – PI-10**) stwierdzono, że obecność w strukturze polimeru pochodnej azobenzenu (**PI-8, PI-9**) wpływała na poprawę rozpuszczalności w rozpuszczalnikach niskowrzących (THF, CHCl₃) i cykloheksanonie, w porównaniu z analogami z pierścieniem pirydyny (**PI-5 – PI-7**). Analizując poliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**), obserwowano bardzo dobrą rozpuszczalność w większości badanych rozpuszczalników w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, że wprowadzenie do struktury polimeru pochodnej azobenzenu (**PI-11 i PI-12**) wpływało na słabszą rozpuszczalność w CHCl₃ niż w przypadku pochodnych azopirydyny (**PI-13 i PI-14**). Matryce polimerowe charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością we wszystkich badanych rozpuszczalnikach. Najlepszą rozpuszczalnością charakteryzowała się matryca polieteroimidowa o najniższej masie molowej (**PETI-3**).

➤ Temperatury zeszklenia

Temperatury zeszklenia azochromoforów wynosiły -73-207 °C z wyjątkiem **Az(CN)** i **AzPy(OCH₃)**, które nie wykazywały T_g . Wprowadzenie do pochodnych azopirydyny grupy -OH wpływało na wzrost T_g w porównaniu z analogami z grupą hydroksyalkoksylową, podczas gdy dla pochodnych azobenzenu obserwowano odwrotną zależność. Wśród azozwiązków z grupą -OH, -O(CH₂)₃OH lub -O(CH₂)₆OH wyższe wartości T_g odnotowano dla azobarwników z podstawnikami elektronoakceptorowymi, z wyjątkiem **Az(F)** i **Az(CH₂)₆F**. Obecność w strukturze azochromoforu pierścienia pirydyny wpływała na wyższe temperatury zeszklenia w porównaniu z analogami azobenzenowymi, z wyjątkiem **Az(CH₂)₆-m-Py**. Wyższe temperatury przejść szklistych odnotowano, gdy pierścień pirydyny zlokalizowano w pozycji *para* (**Az(CH₂)₆-p-Py**, **Az-p-Py**), niż w pozycji *meta* (**Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az-m-Py**) względem wiązania -N=N-. Najwyższe wartości T_g obserwowano dla pochodnych 4-feniloazopirydyny.

Poliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) charakteryzowały się temperaturami zeszklenia w zakresie 144-229 °C. Wprowadzenie wiązań estrowych i pierścienia benzenu pomiędzy aromatyczne grupy imidowe (**PI-3**) wpływało na osiągnięcie najwyższej wartości T_g dla polimeru o najniższej masie molowej. Włączenie do łańcucha głównego grup chromoforowych (**PI-1**) powodowało uzyskanie wyższej T_g w porównaniu z polimerem niezawierających wiązań azowych w strukturze (**PI-4**), pomimo kilkukrotnie wyższej dla **PI-4** masy molowej. Azopoliimidy „typu T” (**PI-5 – PI-10**) wykazywały wartości temperatur zeszklenia w zakresie 145-243 °C. Obserwowano, że wprowadzenie do struktury poliimidu wiązań eterowych (**PI-6**, **PI-7**, **PI-9** i **PI-10**) wpływało na podwyższenie wartości T_g w porównaniu z polimerami z grupami estrowymi (**PI-5** i **PI-8**). Wyższe temperatury zeszklenia obserwowano dla poliimidów z pochodną azopirydyny (**PI-5 – PI-7**) niż dla analogów azobenzenowych (**PI-8 – PI-10**). Azopoliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**) charakteryzowały się temperaturami zeszklenia w zakresie 129-205 °C. Znaczne różnice η_{red} oraz stopni podstawienia grup -OH w poliimidach (**PI-11** i **PI-12**) uniemożliwiły porównanie wpływu długości łącznika alkoksylowego na wartość T_g . Nie obserwowano wpływu struktury chemicznej azochromoforu (pochodna azobenzenu lub azopirydyny) na T_g w poliimidach (**PI-12** i **PI-13**) o zbliżonym stopniu podstawienia i identycznej η_{red} . Obecność w merze makrocząsteczki dwóch (**PI-14**) zamiast jednej (**PI-13**) pochodnej azopirydyny, wpływała na obniżenie temperatury zeszklenia. Obserwowano, że polieteroimid „typu T” **PI-6**, pomimo kilkukrotnie niższej wartości η_{red} wykazywał

wyższą wartość T_g w porównaniu z funkcjonalizowanym w łańcuchu bocznym **PI-13**, różniącym się sposobem przyłączenia grupy azochromoforowej do łańcucha głównego. Matryce polieteroimidowe (**PETI-1** – **PETI-3**) wykazywały temperatury zeszklenia w zakresie 174-225 °C, rosnące wraz ze wzrostem masy molowej. Dla azopolimerów opartych na polieteroimidach (**PETI-1** – **PETI-3**) lub **PS**, odnotowano temperatury przejść szklanych w zakresie odpowiednio 54-139 °C oraz 55-74 °C. Dla polimerów typu „gość-gospodarz” **PI-15-c**, **PI-18-e**, **PI-22-c** oraz **PS-1-b** oprócz T_g obserwowano również endotermie topnienia. Rozproszenie azochromoforu w polieteroimidach lub polistyrenie, a także wzrost udziału procentowego azochromoforu w układzie, powodowało obniżenie temperatury zeszklenia azopolimerów w porównaniu z matrycami polimerowymi. Obserwowano, że azopolimery przygotowane z matrycy **PETI-1** - **PETI-3** i z grupą hydroksyalkoksylową w azochromoforze wykazywały wzrost temperatury zeszklenia wraz z obniżeniem T_g matrycy polimerowej, natomiast azopolimery z azozwiązkiem zawierającym grupę hydroksylową spadek tego parametru. Wykazano, że temperatura przejścia szklanego azozwiązku wpływała na T_g układu typu „gość-gospodarz”. Połączenie matrycy **PETI-1** z azochromoforem **Az(H)** ($T_g = -73$ °C) w celu utworzenia azopolimeru **PI-19-a** obniżyło temperaturę zeszklenia azopolimeru do 108 °C w porównaniu z matrycą polieteroimidową ($T_g = 225$ °C). Układ typu „gość-gospodarz” **PI-30** powstały w wyniku rozproszenia azobarwnika **Az(CH₂)₆-p-Py** ($T_g = 109$ °C) o ponad 140 °C wyższej wartości T_g niż **Az(H)** w matrycy **PETI-3** ($T_g = 174$ °C) wykazywał temperaturę przejścia szklanego wynoszącą 139 °C. Stwierdzono, że brak wiązania kowalencyjnego pomiędzy azochromoforem, a łańcuchem polimerowym powoduje obniżenie temperatury zeszklenia w porównaniu z funkcjonalizowanymi analogami.

➤ **Stabilność termiczna**

Azochromofory charakteryzowały się jedno-, dwu- lub trójstopniowym rozkładem termicznym z T_{max} wynoszącą 127-631 °C. Stabilność termiczna azobarwników malała w szeregu: azozwiązki z grupą 6-hydroksyheksylową > 3-hydroksypropylową > hydroksylową. Biorąc pod uwagę pochodne azobenzenu z grupą -OH lub hydroksyalkoksylową obserwowano, że grupa cyjanowa zwiększała temperatury $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ oraz T_{maks} . Stwierdzono, że wprowadzenie do azochromoforu pierścienia pirydyny poprawiało stabilność termiczną. Wśród pochodnych azopirydyny z grupą hydroksyalkoksylową najwyższe wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ oraz T_{maks} . odnotowano, gdy pierścień pirydyny zlokalizowano w pozycji *meta* (**Az(CH₂)₆-m-Py**), podczas gdy dla

azozwiązków z grupą hydroksylową w pozycji *orto* (**Az-o-Py**) w stosunku do wiązania azowego. Zastąpienie grupy -OH podstawnikiem -F, -Cl, -CN lub -OCH₃ nie wpływało na obniżenie stabilności termicznej z wyjątkiem **AzPy(CN)**. Pozostałość masy azochromoforów w temperaturze 500 °C wynosiła 0-60% i była wyższa dla pochodnych azopirydyny niż azobenzenu.

Azopoliimidy funkcjonalizowane w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) charakteryzowały się temperaturami początku rozkładu termicznego w zakresie $T_{5\%} = 343-448$ °C i $T_{10\%} = 371-486$ °C. Najbardziej stabilny termicznie był polieteroimid **PI-1**, co mogło być spowodowane jego najwyższą masą molową. Porównując poliestroimidy **PI-2** i **PI-3**, wyższe wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{maks.}$ odnotowano dla **PI-3**, którego wartość lepkości zredukowanej była czterokrotnie niższa w porównaniu z polimerem **PI-2**, co może wynikać z obecności w łańcuchu poliestroimidu **PI-2** elastycznych elementów budowy jakimi są grupy -CH₂. Azopolimery (**PI-1 – PI-3**) wykazywały dwustopniowy rozkład termiczny - pierwszy związany z degradacją grup azowych (349–441 °C), natomiast drugi (dla **PI-3** również trzeci stopień w 740 °C) wynikał z rozkładu łańcucha głównego polimeru (525–540 °C). Wprowadzenie do łańcucha głównego grup azochromoforu wpływało na obniżenie stabilności termicznej azopoliimidu **PI-1** w porównaniu z poliimidem **PI-4** nie zawierającym pochodnych azobenzenu. Pozostałości badanych azopolimerów w temperaturze 800 °C wynosiły 45-59%. Poliimidy „typu T” (**PI-5 – PI-10**) charakteryzowały się temperaturami początku rozkładu termicznego w zakresie 248-465 °C dla $T_{5\%}$ oraz 298-510 °C dla $T_{10\%}$. Azopolimery wykazywały dwustopniowy rozkład termiczny w zakresie temperatur: 309–512 °C odpowiadających degradacji grup azowych i 376–648 °C związanych z rozkładem łańcucha polimerowego. Polieteroimidy (**PI-6, PI-7, PI-9** i **PI-10**) wykazywały wyższe temperatury 5% i 10% ubytku masy oraz T_{max} niż poliestroimidy (**PI-5** i **PI-8**). Wprowadzenie do struktury polimeru pierścienia pirydyny powodowało obniżenie stabilności termicznej poliimidów (**PI-5 – PI-7**) w porównaniu z azobenzenowymi analogami (**PI-8 – PI-10**). Badane polimery „typu T” charakteryzowały się pozostałością próbki w temperaturze 800 °C w zakresie 37-60%, które były wyższe dla polieteroimidów niż poliestroimidów. Dla poliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**) odnotowano wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ przekraczające odpowiednio 296 i 332 °C. Dwustopniowy przebieg rozkładu termicznego obejmował degradację przyłączonego w łańcuchu bocznym azochromoforu (335–417 °C) oraz rozkład łańcucha polimerowego (431–555 °C). Pozostałość masy

azopolimerów w temperaturze 800 °C wynosiła 36-51 %. Ze względu na znaczne różnice w wartościach η_{red} oraz stopniu podstawienia grup hydroksylowych poliimidów (**PI-11** i **PI-12**) nie możliwe było porównanie wpływu długości łącznika alkoksylogowego na stabilność termiczną. Stwierdzono, że wprowadzenie do struktury azopolimeru pierścienia pirydyny (**PI-13**) powodowało obniżenie wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{maks.}$ w zestawieniu z analogiem azobenzenowym (**PI-12**). Obserwowano, że zwiększenie zawartości ugrupowań azopirydynowych w merze (**PI-14**) wpływało na obniżenie stabilności termicznej. Wyższe wartości temperatur 5% i 10% ubytku masy oraz T_{max} stwierdzono dla polimeru „typu T” (**PI-6**) niż dla poliimidu funkcjonalizowanego w łańcuchu bocznym **PI-13**, różniącego się sposobem przyłączenia pochodnej azopirydyny do łańcucha głównego.

Matryce polieteroimidowe (**PETI-1 – PETI-3**) charakteryzowały się rosnącymi wraz ze wzrostem masy molowej temperaturami 5 i 10% ubytku masy, przekraczającymi odpowiednio 478 i 522 °C, podczas gdy dla **PS** odnotowano wartości: $T_{5\%} = 223$ °C i $T_{10\%} = 318$ °C. Matryce polimerowe charakteryzował jednostopniowy rozkład termiczny z $T_{maks.}$ w zakresie 399-552 °C. W temperaturze 500 °C pozostałość próbki wynosząca 94-99%, odnotowano jedynie dla polieteroimidów (**PETI-1 – PETI-3**). Azopolimery wykazywały wartości $T_{10\%}$ przy 197 – 458 °C dla układów opartych na matrycach **PETI** i przy 267-317 °C na **PS**. Pierwszy etap rozkładu termicznego polimerów typu „gość-gospodarz” w zakresie temperatur 205 – 331 °C był związany z degradacją azobarwnika, natomiast drugi i trzeci w 305 – 654 °C z rozkładem matrycy polimerowej. W przypadku niektórych azopolimerów (**PI-27 – PI-34**) odnotowano ubytek masy (171-192 °C) spowodowany niecałkowitym odparowaniem rozpuszczalnika. Pozostałość resztek NMP określona na podstawie próbek **PI-18-a**, **PI-18-d** i **PI-18-e** wynosiła odpowiednio 1,4%, 6,8% i 11% dla układów typu „gość-gospodarz” zawierających 2, 10 i 50% wagowych azozwiązku. Pozostałość masy azopolimerów opartych na polieteroimidach po ogrzaniu do 500 °C wynosiła 42-89%. Rozproszenie azochromoforu w matrycy polimerowej powodowało obniżenie stabilności termicznej układu typu „gość-gospodarz” w porównaniu z matrycami polimerowymi. Na poprawę wartości $T_{10\%}$ i $T_{maks.}$ wpływały: niższa zawartość procentowa azobarwnika w azopolimerze, użycie azozwiązku z łańcuchem hydroksyalkoksylogowym zamiast hydroksylowym, zastosowanie pochodnych azobenzenu zamiast pochodnych azopirydyny, wykorzystanie matrycy polieteroimidowej zamiast polistyrenowej oraz użycie polieteroimidu o wyższej masie molowej. Porównując układy typu „gość-gospodarz” z polimerami „typu T” oraz

funkcjonalizowanymi w łańcuchu bocznym, których łańcuchy polimerowe zbudowano z podobnych monomerów, różniące się sposobem przyłączenia azochromoforu do łańcucha głównego stwierdzono, że obecność wiązania kowalencyjnego pomiędzy azobarwnikiem, a łańcuchem głównym polimeru wpływała na poprawę stabilności termicznej.

➤ **Właściwości termomechaniczne**

Azopolieteroimid **PI-1** funkcjonalizowany w łańcuchu głównym charakteryzował się wartością modułu zachowawczego w temperaturze 60 °C wynoszącą 2929 MPa, która była niższa w porównaniu z E' polimeru niezawierającego pochodnych azobenzenu (**PETI-1** E' = 4475 MPa), aczkolwiek może to być spowodowane także różnicami w masach molowych, ponieważ M_w **PETI-1** była blisko trzykrotnie niższa niż **PI-1**. Natomiast moduł zachowawczy **PETI-1** był bardziej stabilny w funkcji temperatury w stosunku do azopolimeru **PI-1**. W przypadku **PETI-1** i **PI-1** obserwowano obniżenie wartości E' o odpowiednio ok. 13 i 2% w 100 °C. Stwierdzono wpływ chromoforu rozproszonego molekularnie w matrycy polimerowej na E' układów „gość-gospodarz”, których moduł zachowawczy był niższy w porównaniu z matrycą polieteroimidową. Ponadto, wraz ze wzrostem zawartości azozwiązku znacznie malała wartość E' jak i jego stabilność w temperaturze.

Temperatury zeszklenia otrzymane dla **PI-1** były o co najmniej 45 °C niższe od wyznaczonych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Porównując T_g wyznaczone z pomiarów DMA i DSC stwierdzono, że temperatury przejść szklistych matryc polimerowych oszacowane metodą DMA były o co najmniej 86 °C dla **PETI-1** i 22 °C dla **PS** niższe, niż wyznaczone metodą DSC. W przypadku układów „gość-gospodarz” różnice w wartościach T_g z badań DMA i DSC były zdecydowanie mniejsze. Ponadto obserwowano podobne zależności i tak wraz ze wzrostem udziału procentowego azobarwnika następowało obniżenie wartości T_g .

➤ **Właściwości mechaniczne**

Azopolieteroimid funkcjonalizowany w łańcuchu głównym (**PI-1**) charakteryzował mniejszą o ok. 21-24% wytrzymałością na zerwanie, niższą wartością modułu Younga, ale z kolei niezwykle wysokim wydłużeniem względnym przy zerwaniu w stosunku do polimeru bez wiązań azowych (**PETI-1**). Podobnie jak w przypadku badań termomechanicznych, wpływ na właściwości mechaniczne będzie miała także masa molowa polimerów. Jednakże wprowadzenie do łańcucha głównego polimeru (**PI-1**) dodatkowych grup difenyloizopropylowych, wiązań eterowych i azowych korzystnie

wpłynęła na elastyczność. Rozproszenie azochromoforu w matrycy polimerowej wpływało na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu azopolimerów w porównaniu z matrycami polimerowymi, z wyjątkiem **PI-15-b**, **PI-19-b** i **PI-23-a**. Obserwowano, że układy typu „gość-gospodarz” z pochodną azopirydyny, wykazywały wyższe wartości modułu Younga w porównaniu z analogami z pochodną azobenzenu.

➤ **Izomeryzacja *trans-cis-trans***

Pochodne azobenzenu i azopirydyny z grupą hydroksylową charakteryzowały się szybszą izomeryzacją *cis-trans* w roztworze w porównaniu z azobarwnikami z grupą 3-hydroksypropylową i 6-hydroksyheksylową. Nie odnotowano wpływu długości łańcucha alkoksylogowego na stałą szybkości izomeryzacji *cis-trans*. Wprowadzenie do struktury azozwiązku pierścienia pirydyny wpływało na wyższe wartości k_{c-t} z wyjątkiem **Az(CH₂)₆-m-Py**. Zlokalizowanie atomu azotu w pierścieniu pirydyny w pozycji *orto* względem wiązania azowego powodowało szybszą izomeryzację *cis-trans* niż w pozycji *meta* i *para*. Analizując wpływ rozpuszczalnika stwierdzono, że izomeryzacja *cis-trans* zachodziła wolniej w toluenie niż etanolu.

Wydajność izomeryzacji *trans-cis* polimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym była wyższa dla polieteroimidu (**PI-1**) niż poliestroimidów (**PI-2**, **PI-3**) i mieściła się w zakresie 26-41%. Powrotu formy *cis* do *trans* nie obserwowano po 7 dniach od wyłączenia źródła wzbudzenia. Wolniejszą izomeryzację *cis-trans* stwierdzono dla azopolimerów z wiązaniami estrowymi w makrocząsteczkach (**PI-2** i **PI-3**). Obserwowano skrócenie czasu termicznej relaksacji azopolimerów **PI-1 – PI-3** z 7 dni do 24-48 godzin w trakcie 10 cykli generowania izomeru *cis*. Polimery „typu T” (**PI-5 – PI-7**) z pochodną azopirydyny w strukturze nie ulegały izomeryzacji *trans-cis-trans*, co mogło wynikać z tworzenia wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Dla poliimidów funkcjonalizowanych pochodnymi azobenzenu (**PI-8 – PI-10**) zawartość wygenerowanego izomeru *cis* wynosiła 12-24% i rosła w szeregu **PI-10 < PI-8 < PI-9**. Najszybszy powrót formy *cis* do *trans* po 24 godzinach od wyłączenia światła, odnotowano dla polimeru z grupami difenylizopropylowymi między wiązaniami eterowymi (**PI-9**) w porównaniu z poliestroimidem **PI-8** z trzeciorzędową aminą w łańcuchu głównym i polieteroimidem **PI-10** zawierającym wiązanie eterowe zlokalizowane pomiędzy aromatycznymi grupami imidowymi. Pomiedzy pierwszym i dziesiątym cyklem generowania izomeru *cis* nie obserwowano skrócenia czasu powrotu izomeru *cis* do *trans*, który wynosił 7 dni i 24 godziny odpowiednio dla **PI-8** i **PI-9**.

W przypadku polimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym **PI-13** i **PI-14** (o zbliżonej zawartości pochodnych azopirydyny), ilość powstającego izomeru *cis* wynosiła odpowiednio 39 i 32%. Wyższą zawartość formy *cis* oraz szybszą izomeryzację *cis-trans* odnotowano dla polieteroimidu **PI-13** w stosunku do **PI-14**. Podczas powtarzalnego generowania izomeru *cis* obserwowano skrócenie czasu izomeryzacji *cis-trans* polimerów **PI-13** i **PI-14** z 48 do 24 godzin. Dla azopolimerów z 2% zawartością azochromoforu uzyskano zawartość izomeru *cis* w zakresie 3-27%. Stwierdzono, że wydajność izomeryzacji *trans-cis* była większa dla układów typu „gość-gospodarz”, przygotowanych z matrycy polieteroimidowej o wyższej **PETI-1** niż niższej **PETI-3** masie molowej. Dla azopolimerów opartych na matrycach polieteroimidowych niższą wydajność izomeryzacji *trans-cis* oraz szybszą termiczną relaksację stwierdzono dla polimerów z pochodną azopirydyny (**PI-16**, **PI-17**, **PI-18-a**, **PI-20** i **PI-21**) niż azobenzenu (**PI-15-a**, **PI-19-a**). Więcej izomerów *cis* wygenerowano dla układów typu „gość-gospodarz” z azochromoforami z grupą hydroksyalkoksyłową, w których atom azotu w pierścieniu pirydyny zlokalizowano w pozycji *para* (**PI-18-a**, **PI-30**) niż *orto* (**PI-16**, **PI-28**) i *meta* (**PI-17**, **PI-29**) w stosunku do wiązania -N=N- natomiast dla polimerów z azobarwnikami z grupą hydroksylową obserwowano odwrotną zależność. Dla większości azopolimerów obserwowano ok. 60% relaksację izomeru *cis* w czasie 2 godzin od wyłączenia światła. Wydajność izomeryzacji *trans-cis* dla układów typu „gość-gospodarz” z 50% zawartością azbarwnika, przygotowanych z matrycy **PETI-1** i **PS** zawierała się w zakresie 10-18% i malała o ponad 50% w czasie 24 h od wyłączenia światła. Przeprowadzone badania kinetyki termicznej relaksacji *cis-trans* chromoforu **Az(CH₂)₆-p-Py** w roztworze i w matrycy polimerowej (**PETI-1**) wykazały, że wartość stałej szybkości izomeryzacji *cis-trans* była wyższa w ciele stałym niż w roztworze chloroformu lub etanolu. Porównując polimery „gość-gospodarz” **PI-15-a**, **PI-18-a**, **PI-23-c** i **PI-24-c** nie stwierdzono skrócenia czasu izomeryzacji *cis-trans* pomiędzy pierwszym i dziesiątym cyklem generowania izomeru *cis*. Podsumowując, proces izomeryzacji *trans-cis* był najbardziej wydajny dla azopolimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1** – **PI-3**).

➤ **Fotoindukowana dwójłomność**

Fotoindukowana dwójłomność azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym rosła w szeregu: polimer **PI-1** ($\Delta n = 0,009$) z grupami difenylizopropylowymi pomiędzy wiązaniami eterowymi < polieteroimid **PI-2** ($\Delta n = 0,03$) z trzeciorzędową aminą w łańcuchu głównym < polimer **PI-3** ($\Delta n = 0,08$) z pierścieniem benzenu

pomiędzy wiązaniami estrowymi o najniższej masie molowej spośród badanych związków (**PI-1- PI-3**). Relaksacja wygenerowanej dwójłomności wynosiła $< 5\%$ w trakcie 5-minutowego monitorowania. W przypadku azopolimerów „typu T” zapis dwójłomności obserwowano tylko dla poliimidów z pochodną azobenzenu. Wygenerowane wartości dwójłomności wynosiły 0,015 dla poliestroimidu **PI-8** z trzeciorzędową aminą w łańcuchu głównym oraz 0,017 i 0,015 dla odpowiednio polieteroimidu **PI-9** z grupami difenylizopropylowymi pomiędzy wiązaniami eterowymi i **PI-10** z mostkiem eterowym między aromatycznymi pierścieniami imidowymi. Po wyłączeniu światła obserwowano stosunkowo wolną relaksację wyindukowanej dwójłomności wynoszącą ok. 6% dla poliestroimidu **PI-8** i polieteroimidu **PI-10** oraz 16% dla polieteroimidu **PI-9**. Dla układów typu „gość-gospodarz” generowano Δn w zakresie 0,00013 – 0,00042. Badane układy osiągały stan nasycenia po włączeniu światła w czasie krótszym niż 5 sekund. Nieznacznie wyższe wartości Δn zapisano dla układów z matrycą polimerową o wyższej (**PETI-1**) niż niższej (**PETI-3**) masie molowej. Nie obserwowano wpływu budowy chemicznej azochromoforu na Δn . Analizując stabilność wygenerowanej dwójłomności stwierdzono, że szybciej relaksowały układy z pochodną azopirydyny niż azobenzenu oraz azopolimery w których wykorzystano azochromofor z grupą hydroksylową niż hydroksyalkoksyłową. Przyłączenie azobarwnika do łańcucha polimerowego wiązaniem kowalencyjnym sprzyjało indukowaniu wyższych wartości dwójłomności o większej stabilności w porównaniu z układami typu „gość-gospodarz”. Brak kowalencyjnego połączenia pomiędzy azochromoforem i łańcuchem głównym powodował generowanie i spadek dwójłomności niemal od razu po odpowiednio włączeniu i wyłączeniu światła.

➤ **Efekt fotomechaniczny**

Porównując efekt fotomechaniczny w azopoliimidach można stwierdzić, że szybszą odpowiedź mechaniczną uzyskano w przypadku polimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) w stosunku do układów „gość-gospodarz”. **PI-1** ulegał zgięciu o kąt 90° w czasie 15 sekund naświetlenia, a fotoidukowany powrót do stanu przed naświetleniem następował w czasie 9 sekund. Dla układów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycy polieteroimidowej (**PETI-1**) największe zgięcie próbki wynoszące około 100° ($t = 2$ min) obserwowano dla **PI-24-c** z 50 % zawartością azozwiązku **Az(CH₃)** z grupą -OH. Obniżenie zawartości azochromoforu do 10% (**PI-24-b**) powodowało zmniejszenie uzyskanego ugięcia folii do 30° ($t = 5$ min) w przeciwieństwie do układów opartych na polistyrenie (**PS-2-a** i **PS-2-b**). Wprowadzenie do struktury

azobarwnika grupy hydroksyalkoksylowej ($\text{Az}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), powodowało spadek reakcji materiału na światło w przypadku obu rodzajów matryc (**PS** i **PETI-1**) zastosowanych do przygotowania azopolimerów. W przypadku **PI-23-c** (50% zawartość azozwiązku) obserwowano zgięcie wynoszące 20° ($t = 5$ min), **PI-23-b** (10% udział pochodnej azobenzenu) ulegał skręceniu, w **PS-1-b** uzyskano kąt zgięcia 90° oraz 45° dla **PS-1-a**. Słabsze odpowiedzi układów „gość-gospodarz” z barwnikiem $\text{Az}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ niż z $\text{Az}(\text{CH}_3)$, mogły wynikać z większej swobodnej objętości wymaganej do izomeryzacji *trans-cis-trans* azochromoforu z grupą hydroksyalkoksylową niż z grupą hydroksylową. Większe kąty zgięcia folii wynoszące 110 - 120° ($t = 2$ min) obserwowano dla azopolimerów opartych na matrycy polistyrenowej **PS-2-a** i **PS-2-b**, co może być spowodowane większymi objętościami swobodnymi w polistyrenie, ułatwiającymi izomeryzację azobarwników, wynikającymi z mniejszej zdolności PS do upakowania. Zwiększenie wymiaru próbek (**PI-1**, **PI-24-c** i **PS-2-b**) powodowało uzyskanie reakcji na światło tylko w przypadku **PI-1** oraz **PS-2-b**.

Analizując stabilność efektu fotomechanicznego można stwierdzić, że w przypadku układów „gość-gospodarz” nie obserwowano powrotu do stanu przed naświetleniem w ciągu 6 miesięcy relaksacji w świetle dziennym, co przypuszczalnie wynika z migracji łańcuchów polimerowych podczas naświetlenia. Natomiast polimer funkcjonalizowany **PI-1** ulegał termicznej relaksacji w czasie 40 minut od wyłączenia źródła wzbudzenia.

➤ **Zapis siatek powierzchniowych**

We wszystkich badanych polimerach (**PI-8 – PI-10**, **PI-18-c** i **PI-18-d**) stwierdzono powstanie siatek powierzchniowych, wyjątkiem były układy „gość-gospodarz” z 2% i 5% zawartością azopirydiny (**PI-18a**, **PI-18b**). Zwiększenie zawartości azozwiązku z 6 (**PI-18-c**) do 10% (**PI-18-d**), powodowało dziesięciokrotny wzrost amplitudy siatki reliefowej, z 10 do 100 nm. Najgłębszą modulację powierzchni warstwy polimeru wynoszącą 260 nm odnotowano dla polimeru „typu T” **PI-9**. Natomiast w przypadku pozostałych badanych tego rodzaju polimerów (**PI-8** i **PI-10**) obserwowano SGR ze zdecydowanie niższą amplitudą wynoszącą 17 i 30 nm. Biorąc pod uwagę fakt, że masy molowe polimerów **PI-8** i **PI-9** są zbliżone to można wnioskować, że obecność grup difenylizopropylowych i wiązań eterowych (**PI-9**) jest korzystniejsza dla uzyskania efektywnych siatek powierzchniowych w stosunku do grup estrowych i metylenowych z atomem azotu (**PI-8**) w łańcuchu głównym.

Do istotnych rezultatów badań przeprowadzonych w ramach realizacji niniejszej pracy można zaliczyć:

- otrzymanie poliestroimidu funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-3**), który charakteryzował się rekordowo wysoką wartością fotoindukowanej dwójłomności ($\Delta n = 0,08$) i jej stabilnością po wyłączeniu wiązki wzbudzającej ($\Delta n_{\text{relaks.}} = 1,4\%$, $t = 300$ s). W literaturze najwyższą wartość fotoindukowanej dwójłomności (0,065-0,075) odnotowano dla poliamidoimidów „typu T” z dwoma pochodnymi azobenzenu w merze, które wykazywały 2% spadek Δn w czasie 600s,
- syntezę polieteroimidu „typu T” (**PI-9**), w którym wytworzono siatkę reliefową o 2-krotnie większej głębokości modulacji powierzchni warstwy polimeru ($\Delta d = 260$ nm) w porównaniu z opisanymi w literaturze podobnymi azopoliimidami. Natomiast, amplituda SRG była zbliżona do Δd otrzymanej dla poliimidu „typu T”, ze znacznie większą zawartością grup azochromoforowych w merze - trzy grupy azobenzenowe. Głębokość modulacji powierzchni **PI-9** nie uległa zmianie po upływie dwóch lat od zapisu SRG. Jak wiadomo Autorce w literaturze jest tylko jedna praca na temat stabilności SRG w czasie.
- przygotowanie układu typu „gość-gospodarz” (**PI-18-d**), w którym zapisano siatki reliefowe ($\Delta d = 100$ nm) o wysokiej modulacji powierzchni warstwy polimeru w stosunku do przedstawionych w literaturze układów supramolekularnych o znacznie wyższej zawartości azobarwnika ($\Delta d = 1,5-95$ nm), utworzonych z matryc polimerowych i azochromoforów o budowie chemicznej zbliżonej do tych wykorzystanych do otrzymania **PI-18-a**,
- uzyskanie bardzo wydajnego efektu fotomechanicznego w polieteroimidzie funkcjonalizowanym w łańcuchu głównym (**PI-1**). W ciągu 15 s naświetlania obserwowano kąt zgięcia folii wynoszący 90° . W literaturze dla zbliżonego strukturalnie polimeru kąt zgięcia próbki wynoszący 90° osiągnięto podczas godzinnej ekspozycji na wiązkę wzbudzającą,
- fotoindukowane 120° ugięcia folii, podczas 2 min naświetlenia układów „gość-gospodarz” (**PS-2-a**, **PS-2-b**) opartych na matrycy **PS**, które było stabilne w ciągu 6 miesięcy od wyłączenia źródła światła,
- wykazanie możliwości zastosowania polieteroimidu „typu T” (**PI-9**) jako warstwy porządkującej mieszaninę ciekłokrystaliczną, pomimo raczej niewysokiej fotoindukowanej w nim dwójłomności (0,017),

- zastosowanie po raz pierwszy azopoliimidu funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) do wytworzenia membrany do kontrolowanego światłem przepuszczania gazów. Przepuszczalność He i CO₂ dla *trans-PI-1* była wyższa odpowiednio o 1,35 i 1,63 raza w porównaniu z **PI-4** niezawierającym azochromoforów. Lepsza przepuszczalność mogła wynikać z obecności w łańcuchu polimerowym sztywnych wiązań azowych, które wpływały na zmniejszenie zdolności do upakowania łańcuchów polimerowych, a tym samym na zwiększenie objętości swobodnych ułatwiających przepuszczanie gazów. Selektywność nieznacznie rosła dla pary gazów CO₂/N₂. Porównując **PI-1** w formie *trans* i *cis*, nieznacznie lepszą przepuszczalność odnotowano dla *trans-PI-1*. Jednocześnie obserwowano wzrost selektywności dla pary O₂/N₂ i nieznaczny spadek dla CO₂/N₂. Zmniejszenie przepuszczalności gazów dla *cis-PI-1* może wynikać z lepszego upakowania łańcuchów polimerowych, wpływającego na zmniejszenie objętości swobodnej.

Podsumowując, przeprowadzone badania, których wyniki przedstawiono w niniejszej pracy doktorskiej, przyczyniają się do poszerzenia wiedzy na temat zależności pomiędzy elementami strukturalnymi azopoliimidów a ich właściwościami także fotoindukowanymi. Ważną część pracy stanowią podjęte próby określenia możliwości wykorzystania wybranych materiałów do wytwarzania struktur fotonicznych, warstw porządkujących ciekłe kryształy, czy też membran do kontrolowanego światłem dozowania gazów.

6. Część eksperymentalna

6.1. Techniki eksperymentalne

Analiza spektralna magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Widma protonowe (^1H NMR) wykonano przy użyciu spektrometru Bruker Avance 400 MHz lub Advance II Ultra Shield Plus (Bruker) 600 MHz. W badaniach jako rozpuszczalnik deuterowany zastosowano DMSO- d_6 w obecności tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca. Widma związków wykonano w temperaturze pokojowej.

Analiza spektralna w podczerwieni (FTIR). Widma absorpcyjne w podczerwieni rejestrowano na spektrometrze Perkin Elmer Spectrum One dla związków w pastylkach KBr. Analizy wykonano w zakresie spektralnym 450-4000 cm^{-1} .

Analiza elementarna. Wykonano przy użyciu aparatu Perkin Elmer Analyser 2400. Pomiary rejestrowano w zakresie grzania 25-1100 $^{\circ}\text{C}$ w atmosferze tlenu.

Analiza rentgenowska (X-Ray). Pomiary szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich wykonano dla próbek stałych przy użyciu spektrometru HZG-4 Carl Zeiss Jena. Jako źródło promieniowania stosowano lampę CuK_{α} o długość fali 1,54051 Å.

Chromatografia wykluczania (SEC). Średnie masy molowe (M_n , M_w) oraz ich rozrzut (M_w/M_n) oznaczono metodą chromatografii żelowej. Układ pomiarowy składał się z: pompy izokrytycznej Agilent Technologies 1200, detektora wielokątowego rozpraszania światła ($\lambda = 658 \text{ nm}$) Dawn Heleos (Wyatt Technologies), detektora refraktometrycznego Δn -2010 RI (WGE Dr. Bures) oraz zestawu kolumn PL gel guard, PSS GRAM 100 Å, PSS GRAM 1000 Å i PSS GRAM 3000 Å. Analizy przeprowadzono w DMF-ie z dodatkiem 5 mmol/l LiBr w temperaturze 45 $^{\circ}\text{C}$ przy przepływie eluentu 1 ml/min. Roztwór próbki filtrowano przez filtr SRP 15 o rozmiarze 0,2 μm przed wstrzyknięciem na kolumnę. Masy molowe i ich rozrzut obliczono w oparciu o kalibrację wykonaną standardami polistyrenowymi.

Wiskozymetria. Pomiary zredukowanej lepkości (η_{red}) polimerów mierzono w temperaturze pokojowej stosując stężenie 0,2 g polimeru w 100 ml NMP przy użyciu wiskozymetru Ubbelohde'a.

Analiza spektralna UV-Vis. Widma absorpcyjne roztworów polimerów w NMP ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) rejestrowano spektrofotometrem Jasco V-570 UV-Vis-NIR. Pomiary

prowadzono w kuwetach kwarcowych (1,0 cm) w zakresie spektralnym 260-600 nm w temperaturze pokojowej. Pomiar widm absorpcyjnych roztworów azochromoforów w chloroformie i etanolu ($c = \text{ok. } 0.5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$) wykonano na spektrofotometrze Thermo Scientific Helios Gamma. Izomery *cis* generowano poprzez naświetlenie roztworów azobarwników światłem $\lambda = 365 \text{ nm}$ z lampy kwarcowej ($P = 120 \text{ W}$) z filtrem UV (Emita VP-60) przez 1-3 minut. Kinetykę reakcji termicznej relaksacji *cis-trans* badano w kuwetach kwarcowych (1,0 cm). Pomiar wykonano w zakresie spektralnym 260-700 nm w temperaturze pokojowej dla roztworów w chloroformie i etanolu. Widma absorpcyjne warstw polimerowych wykonano przy użyciu spektrofotometru Jasco V-570 UV-Vis-NIR lub Cary 3 UV – Visible (Varian). Roztwory polimerów (0,1 g polimeru w 1,5 ml NMP) wylewano po przesączeniu przez filtr porowaty $0,2 \mu\text{m}$ na szklane podłoża. Izomery *cis* generowano przez naświetlenie warstw azopolimerów światłem o długości fali 405 nm z: liniowo spolaryzowanego lasera diodowego ($P = 57 \text{ mW}$) lub diody ($P = 9 \text{ W}$) w czasie 1-5 min. Proces izomeryzacji *cis-trans* badano w ciągu 15 min – 7 dni po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Pomiar wykonano w zakresie spektralnym 300–600 nm w temperaturze pokojowej.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Pomiar temperatur zeszklenia (T_g), topnienia (T_t) i krystalizacji (T_k) wykonano aparatem TA-DSC 2010 firmy TA Instrument Newcastle, DE, USA. Analizy przeprowadzono w atmosferze azotu z szybkością przepływu 50 ml/min , stosując szybkość ogrzewania $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Temperatury zeszklenia odczytano z drugiego cyklu ogrzewania. Dla azochromoforów T_g wyznaczono ogrzewając próbkę w pierwszym cyklu grzania powyżej T_t , a następnie schładzając ciekłym azotem do $-35 \text{ }^\circ\text{C}$. Po ponownym ogrzaniu stopionych barwników obserwowano T_g , a przy dalszym ogrzewaniu T_k i T_t . Temperaturę zeszklenia układów typu „gość-gospodarz” wyznaczono ogrzewając próbkę w pierwszym cyklu grzania w zakresie temperatur $-10\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ do zeszklenia polimeru. Następnie podczas drugiego cyklu ogrzewania w zakresie temperatur $20\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$ obserwowano T_g azopolimerów. Próbkę ważono przed i po pomiarze w celu kontroli niezmienności składu układów podczas pomiaru. Próbkę przed analizą DSC suszono w temperaturze $70\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ w zależności od T_t azobarwnika w układzie typu „gość-gospodarz” lub T_g azopoliiimidu funkcjonalizowanego przez 48h w piecyku próżniowym.

Analiza termogravimetryczna (TGA). Analizę stabilności termicznej przeprowadzono termogravimetrem Perkin Elmer Pyris 1 TGA w atmosferze azotu z przepływem 20 ml/min . Pomiar wykonano w zakresie temperatur $25\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ przy

szybkości grzania 10-15 °C/min. Próbki przed analizą TGA suszono w piecyku próżniowym w zakresie temperatur 70-150 °C, w zależności od T_t azochromoforu w układzie typu „gość-gospodarz” lub T_g azopoliimidu funkcjonalizowanego.

Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA). Pomiar właściwości termomechanicznych wykonano na DMA Q800 skonfigurowanego w geometrii rozciągania. Badano folie o wymiarach: 37 mm dł. × 7 mm szer. × 0,04-0,08 µm grub. Pomiary grubości próbek wykonano śrubą mikrometryczną Mitutoyo Digimatic Micromeer. Długość i szerokość folii mierzono suwmiarką cyfrową. Analizy zależności modułu zachowawczego (E'), modułu stratności (E'') i tangensa kąta stratności mechanicznej ($\tan\delta$) od temperatury wykonano przy pojedynczej częstotliwości 1 Hz i przy szybkości grzania 3 °C/min, zaczynając od temperatury pokojowej i kończąc powyżej temperatury zeszklenia próbek. Dla każdego materiału badano co najmniej 3 próbki.

Analiza właściwości mechanicznych. Pomiar właściwości mechanicznych przeprowadzono przy użyciu testera rozciągania Instron Model 4204 Universal. Badano folie o wymiarach: 60 mm dł. × 10 mm szer. × 0,30-0,60 µm grub. Pomiary grubości próbek wykonano śrubą mikrometryczną Mitutoyo Digimatic Micromeer. Długość i szerokość folii mierzono suwmiarką Digital Caliper. Analizę naprężenia rozciągającego wykonano w temperaturze pokojowej przy szybkości rozciągania 20 mm/min. Dla każdego materiału badano co najmniej 3 próbki.

Fotoindukowana dwójłomność. Pomiary fotoindukowanej dwójłomności wykonano dla warstw polimerów (0,1 g polimeru w 1,5 ml NMP) wylanych po przesączeniu przez filtr porowaty 0,2 µm na szklane podłoża. Przed wykonaniem pomiaru próbki suszono przez 48 h w piecyku próżniowym w zakresie temperatur 70-150 °C zależnym od T_g azopolimeru funkcjonalizowanego lub T_t azochromoforu w układzie typu „gość-gospodarz” w celu odparowania rozpuszczalnika. Pomiary grubości warstw polimerowych na podłożach szklanych wykonano za pomocą rysika Dektak XT z diamentową końcówką. Grubość badanych próbek mieściła się w zakresie 0,6-8 µm. Dwójłomność indukowano laserem diodowym o długości fali 405 lub 445 nm o natężeniu 50 – 100 mW/cm². Do odczytu wygenerowanej dwójłomności użyto lasera półprzewodnikowego o długości fali 690 nm. Zmiany dwójłomności związane z jej narastaniem i relaksacją po wyłączeniu wiązki wzbudzającej monitorowano przez 1-17 min.

Efekt fotomechaniczny. Efekt fotomechaniczny badano dla folii polimerowych o wymiarach: 8 mm dł. × 2-5 mm szer. × 24-35 μm grub. w temperaturze pokojowej. Pomiary grubości próbek wykonano śrubą mikrometryczną Mitutoyo Digimatic Micromeer. Długość i szerokość folii mierzono suwmiarką Digital Caliper. Zginanie folii indukowano liniowo spolaryzowanym światłem $\lambda = 405$ nm ($P = 57$ mW) z lasera diodowego. Folie polimerowe naświetlono w kierunku równoległym do długiej osi próbki przez 1–5 min w zależności od materiału. Stabilność zgiętych folii monitorowano w czasie: 40 min dla poliimidu **PI-1** i 6 miesięcy dla układów typu „gość-gospodarz” po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Dla każdej serii badano co najmniej 3 próbki.

Holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych i reliefowych. Holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych i reliefowych badano metodą zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM). Dla polimerów „typu T” pomiary zapisu holograficznego przeprowadzono przy użyciu lasera He-Cd o długości fali 442 nm i natężeniu 50 mW/cm². Zastosowano konfigurację polaryzacji wiązek typu *RCP-LCP*. Wiązki piszące skrzyżowano pod kątem 7° tworząc wzór interferencyjny o okresie wynoszącym 3,6 μm (zgodnie z równaniem $\Lambda = \lambda / (2 \sin(\theta/2))$), gdzie λ to długość fali wzbudzenia, a θ to kąt przecięcia wiązek wzbudzających. Jako laser czytający użyto lasera półprzewodnikowego o długości fali 690 nm. Intensywność wiązki piszącej, ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji monitorowano przez około 90 minut. Po zarejestrowaniu siatek, powierzchnię próbek badano rysikiem Dektak XT. Dla układów typu „gość-gospodarz” jako wiązkę wzbudzającą wykorzystano laser Ar (Innova 300C, Coherent) o długości fali 514 nm. Zastosowano konfigurację polaryzacji wiązek typu *s-s*. Wiązki interferowały pod kątem 24° dając period powstającego wzoru interferencyjnego wynoszący $\Lambda \approx 1,24$ μm (zgodnie z równaniem $\Lambda = \lambda / 2 \sin(\theta/2)$). Proces zapisu siatek monitorowano laserem pracującym $\lambda = 660$ nm. Moc wiązki piszącej i czytającej wynosiła odpowiednio 100 mW i 50 mW, a ich średnica 4 mm. Czas naświetlenia wynosił 50 min. Po zarejestrowaniu siatki powierzchnię warstwy na podłożu szklanym analizowano przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM, Dimension V Scanning Probe Microscopy, Veeco).

Fotoporzadkowanie ciekłych kryształów. Pomiary przeprowadzono dla roztworów polimerów w NMP (1 %wag.) naniesionych metodą wirowania (3500 obrotów/min) na czyste szklane podłoża, pokryte przezroczystymi warstwami przewodzącymi tlenku indow-cynkowego ITO. Rozpuszczalnik odparowano w 180 °C przez 1,5h. Folie naświetlono światłem liniowo spolaryzowanym $\lambda = 345-380$ nm ($P = 200$ W, $I = 15$ mW/cm²) z lampy UV Xe-Hg (Hamamatsu LC8) przez 1 h w temperaturze

25°C. Otrzymane warstwy ograniczono dystansownikami o grubości 5 μm . Puste komórki wypełniono nematyczną mieszaniną ciekłokrystaliczną 1892 uzyskaną w Instytucie Chemii WAT o dwójłomności $\Delta n = 0,19$ [237]. Do pomiarów elektrooptycznych użyto szerokopasmową lampę sodową oraz filtr optyczny IR-UV. Amplitudę napięcia dostarczano przez generator funkcyjny HP 33120A oraz wzmacniacz napięcia i monitorowano oscyloskopem HP 346013.

Przepuszczalność gazów. Analizę właściwości transportu gazów przez badane folie poliimidowe przeprowadzono w aparacie o stałej objętości. Membrany odgazowano w komorze aparatu przez co najmniej 10 h przykładając próżnię po obu stronach. Przepuszczalność czystych gazów: N_2 , O_2 , CO_2 i He mierzono w temperaturze 30 °C przy ciśnieniu 6 bar. Badanie przepuszczalności gazów mierzono dla azomembrany: w formie *trans* - przed działaniem na nią światłem UV, a następnie w formie *cis* po 2-godzinnej ekspozycji na działanie wiązki wzbudzającej (dioda, $\lambda = 405 \text{ nm}$, $P = 9\text{W}$) w temperaturze pokojowej. Naświetlenie prowadzono poza komorą aparatu. Grubość membran wynosiła 0,40 μm . Pomiar grubości próbek wykonano śrubą mikrometryczną Mitutoyo Digimatic Micromeer.

6.2. Wykaz stosowanych materiałów

Odczynniki: Węglan potasu, chlorek sodu oraz azotan (III) sodu zakupiono w firmie Chempur. Wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, jodek potasu oraz fenol zostały zakupione w firmie POCH. Siarczan (VI) sodu został zakupiony w firmie Across. 2-aminopirydyna, 3-aminopirydyna, 4-aminopirydyna, m-fenylendiamina, 1-chloro-4-nitrobenzen, 4-nitrobenzonieryl, 4-nitroanizol, 6-chloroheksanol, 10% Pd/C, monohydrat hydrazyny oraz dibezwodnik 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowy oraz dibezwodnik 4,4'-oksydiftalowy zakupiono w firmie Sigma Aldrich. 2,2-bis(4-hydroksyfenilo)propan i peroksymonosiarcezan potasu zakupiono w firmie Merck. 4-fluoronitrobenzen oraz 4'-aminoacetanilid zostały zakupione w firmie Fluorochem. Azochromofory: 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]benzen (**Az(CH₂)₆H**), 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydyna (**Az(CH₂)₆-p-Py**), 4-[(4-hydrofenyl)diazo]fenol (**Az(H)**), 4-[(4-fluorofenyl)diazo]fenol (**Az(F)**), 4-[(4-metylofenyl)diazo]fenol (**Az(CH₃)**), 4-[(4-hydrofenyl)diazo]pirydyna (**Az-p-Py**), 4-(4-fluorofenyloazo)pirydyna (**AzPy(F)**), azodiamina - 2,4-diaminoazobenzene, dibezwodnik 2,2-*N*-fenyloetylo-aniliono-di-(4-estro-1,2-dikarboksylowy) (**DB(ester)C₂H₄**), 1,3-fenyleno-di-(4-estro-

1,2-dikarboksylowy) (**DB(ester)**) oraz poliimidy **PI-8**, **PI-9**, **PI-13** i **PI-14** zostały otrzymane przez Promotorkę pomocniczą niniejszej pracy dr Jolantę Konieczkowską. Azobarwniki: 4-[4-(6-fluoroheksylo)fenyloazo]benzen **Az(CH₂)₆F**, 4-[4-(6-metylopropylo)fenyloazo]benzen **Az(CH₂)₃CH₃**, 4-[4-(6-metyloheksylo)fenyloazo]benzen (**Az(CH₂)₆CH₃**), 4-[(4-cyjanofenyl)diazo]fenol (**Az(CN)**), 4-[4-(6-cyjanopropylo)fenyloazo]benzen **Az(CH₂)₃CN**, 4-[4-(6-cyjanoheksylo)fenyloazo]benzen (**Az(CH₂)₆CN**) oraz poliimidy **PI-11** i **PI-12** zostały otrzymane przez Promotorkę tejże dysertacji prof. dr hab. inż. Ewę Schab Balcerzak. Polimer **PI-4** otrzymała mgr. inż. Klaudia Nocoń-Szmajda.

Rozpuszczalniki: kwas solny, kwas siarkowy, kwas octowy, kwas dichlorooctowy oraz etanol zakupiono w firmie Chempur. Metanol (MeOH), aceton, tetrahydrofuran (THF), octan etylu, chloroform (CHCl₃), dichlorometan (CH₂Cl₂) zostały zakupione w firmie POCH. *N*-metylo-2-pirolidon (NMP), 1,2-dichlorobenzen, cykloheksanon, dimetylosulfotlenek (DMSO), *N,N*-dimetyloformamid (DMF), deuterowany DMSO-d₆ zakupiono w firmie Sigma Aldrich.

Gazy: Argon (5,0 – Linde gas).

Chromatografia cienkowarstwowa i kolumnowa: Płytki do TLC z naniesionym żelem krzemionkowym 60 F₂₅₄ oraz żel krzemionkowy 60 (0,04-0,063 mm) stosowany do chromatografii kolumnowej zakupiono w firmie Merck. Plamki naniesione na płytki TLC obserwowano w świetle lampy UV (CAMAG) ($\lambda = 254$ nm i 365 nm).

6.3. Synteza związków z grupami azowymi

6.3.1. Synteza azodiamin

Synteza azodiaminy **DA(Py)** prowadzona zgodnie z najczęściej stosowaną procedurą opisaną w pracy [238] nie pozwoliła na otrzymanie pożądanego produktu. Metodę syntezy zmodyfikowano w następujący sposób. W zlewce zaopatrzonej w dipol magnetyczny rozpuszczono 4-aminopirydynę (10 mmol) w wodzie dejonizowanej (6 ml) i kwasie dichlorooctowym (22 ml). Następnie powoli dodano stężony kwas octowy (4 ml). Po całkowitym rozpuszczeniu związku, mieszaninę schłodzono umieszczając ją w łaźni lodowej (<5 °C) i dodano kroplami roztwór azotanu (III) sodu (10 mmol) w stężonym kwasie siarkowym (6 ml). Powstały roztwór mieszało przez godzinę.

Następnie powoli wdroplono roztwór m-fenylendiaminy (10 mmol) w stężonym kwasie octowym (10 ml) i mieszano przez 5 godzin utrzymując temperaturę poniżej 5 °C. W celu zobojętnienia mieszaniny reakcyjnej (pH 6-7) dodano 10% roztwór wodorotlenku sodu. Otrzymany produkt przesączono, przemyto wodą dejonizowaną i suszono w suszarce w 50 °C przez 24h.

2,4-diaminoazopirydyna (**DA(Py)**). Wydajność reakcji: 8%. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 6,32 (d, -NH₂, 2H), 7,63 (d, -NH₂, 2H), 7,69 (dd, ArH, 1H), 7,91 (d, ArH, 2H), 8,61 (d, ArH, 2H), 8,68 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3430-3082 (-NH₂); 1589 (-N=N-); 995 (pirydyna). Analiza elementarna C₁₁H₁₁N₅ (213,24 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 61,96/59,56; N, 32,84/30,33; H, 5,19/4,98. UV-Vis (λ_{maks.}) w NMP = 271; 426 nm. T_t = 128 °C.

Diaminę (**DA**) otrzymano zgodnie z przedstawioną poniżej syntezą, składającą się z pięciu etapów.

Etap I: 2,2-bis[4-(4-nitrofenoksy)fenylo] propan (**DA(NO₂)**) otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [87]. W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w dipol magnetyczny rozpuszczono 2,2-bis(4-hydroksyfenylo) propan (6,22 mmol), 4-fluoronitrobenzen (14,17 mmol) i węglan potasu (14,17 mmol) w DMF-ie (23,6 ml). Całość intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej i atmosferze argonu przez 24 godziny, a następnie przesączono. Przesącz rozcieńczono octanem etylu (96 ml) i ekstrahowano z nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu. Otrzymane frakcje wodne odrzucono, natomiast frakcję organiczną przesuszono bezwodnym siarczanem sodu, przesączono i odparowano lotne frakcje na wyparce obrotowej. Otrzymane żółte kryształy krystalizowano z mieszaniny metanol: octan etylu (v/v 1:1).

2,2-bis[4-(4-nitrofenoksy)fenylo] propan (**DA(NO₂)**). Wydajność reakcji: 63%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 1,70 (s, -CH₃, 6H), 7,10-7,15 (m, ArH, 8H), 7,35-7,38 (m, ArH, 4H), 8,24-8,27 (m, ArH, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3073-2878 (-CH₃); 1525, 1347 (-NO₂); 1248 (-C-O-C-).

Etap II: 2,2-bis[4-(4-aminofenoksy)fenylo] propan (**DA(NH₂)**) syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [239]. W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej wyposażonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną i septum rozpuszczono 2,2-bis[4-(4-nitrofenoksy)fenylo] propan (**DA(NO₂)**) (4,25 mmol) w etanolu (12,2 ml). Do powstałego roztworu dodano 10% Pd/C (20 mg) i mieszano w atmosferze argonu, ogrzewając w 70 °C przez 2 godziny. Następnie wdroplono przez septum monohydrat

hydrazyny (3 ml) i mieszano w 80 °C przez 3 godziny. Gorącą mieszaninę reakcyjną przesączono otrzymując krystalizujący w przesączu produkt.

2,2-bis[4-(4-aminofenoksy)fenylo] propan (**DA(NH₂)**). Wydajność reakcji: 53%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 1,57 (s, -CH₃, 6H), 4,94 (s, -NH₂, 4H), 6,54-6,60 (m, ArH, 4H), 6,71-6,76 (m, ArH, 8H), 7,10-7,13 (m, ArH, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3423-3237 (-NH₂); 3040-2871 (-CH₃); 1223 (-C-O-C-).

Etap III: N-(4-nitrozofenylo) acetamid (**Ph(NO)**) otrzymano zgodnie z procedurą przedstawioną w patencie [240]. 4'-Aminoacetanilid (3,33 mmol) rozpuszczono w wodzie dejonizowanej (50 ml). W osobnej zlewce peroksymonosiarcezan potasu (6,66 mmol) rozpuszczono w H₂O (34 ml), powoli dodano węglan potasu (9,98 mmol), a następnie szybko wlało do uprzednio sporządzonego roztworu. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 min. Otrzymany produkt przesączono, wysuszono i krystalizowano z gorącego etanolu.

N-(4-nitrozofenylo) acetamid (**Ph(NO)**). Wydajność reakcji: 95%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 2,14 (s, -CH₃, 3H), 7,86-7,93 (m, ArH, 4H), 10,61 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3317 (-NHCO); 3206-3065 (-CH₃); 1682 (-C=O); 1542 (-N=O).

Etap IV: 2,2-bis{4-[4-(4-acetamidofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propan (**DA(NHOCH₃)**) syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [87]. W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w dipol magnetyczny rozpuszczono 2,2-bis[4-(4-aminofenoksy)fenylo] propan (**DA(NH₂)**) (2,44 mmol) i N-(4-nitrozofenylo) acetamid (**Ph(NO)**) (3,81 mmol) w kwasie octowym (30,2 ml). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. W kolejnym kroku mieszaninę reakcyjną rozcieńczono wodą dejonizowaną (60 ml), przesączono, przemyto wodą dejonizowaną (600 ml) i etanolem (30 ml), a następnie suszono. Otrzymany produkt krystalizowano z gorącego etanolu.

2,2-bis{4-[4-(4-acetamidofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propan (**DA(NHOCH₃)**). Wydajność reakcji: 69%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 1,69 (s, -COCH₃, 6H), 2,09 (s, -CH₃, 6H), 7,10 (dd, ArH, 8H), 7,33 (d, ArH, 4H), 7,76-7,90 (m, ArH, 12H), 10,27 (s, NHCO, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3318 (-NHCO); 3199-2968 (-CH₃); 1675 (-C=O); 1595 (-N=N-); 1238 (-C-O-C-).

Etap V: 2,2-bis{4-[4(4-aminofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propan (**DA**) otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [87]. W kolbie okrągłodennej wyposażonej w dipol magnetyczny i chłodnicę zwrotną rozpuszczono 2,2-bis{4-[4-(4-acetamidofenylo)diazenylo]fenoksy}fenylo} propan (**DA(NHOCH₃)**) (0,70 mmol) w mieszaninie 6 M kwasu solnego (40 ml) i etanolu (4 ml). Powstały roztwór energicznie

mieszano przez 48 godzin w temperaturze 105 °C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, mieszaninę reakcyjną rozcieńczono H₂O (120 ml), przesączono, a pozostały na sączku osad przemyto 1 N roztworem wodorotlenku sodu (100 ml) i wodą dejonizowaną (100 ml). Wyszuszony produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy), stosując jako eluent dichlorometan: octan etylu (v/v 10:1). Lotne frakcje odparowano na wyparce obrotowej.

2,2-bis{4-[4(4-aminofenylo)diazenylo]fenoksy]fenylo} propan (**DA**). Wydajność reakcji: 68%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 1,67 (s, -CH₃, 6H), 6,04 (s, -NH₂, 4H), 6,66 (d, ArH, 4H), 7,03 (d, ArH, 4H), 7,10 (d, ArH, 4H), 7,30 (d, ArH, 4H), 7,63 (d, ArH, 4H), 7,77 (d, ArH, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3373-3353 (-NH₂); 3206-2969 (-CH₃); 1597 (-N=N-); 1239 (-C-O-C-). Analiza elementarna C₃₉H₃₄N₆O₂ (618,72 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 75,71/75,31; N, 13,58/13,35; H, 5,54/5,30. UV-Vis (λ_{maks.}) w NMP = 409 nm. T_t = 97 °C.

6.3.2. Synteza alkoholi z grupą azopirydynową

Azoalkohole syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [241]. W zlewce zaopatrzonej w dipol magnetyczny rozpuszczono odpowiednią aminę (2-aminopirydynę lub 3-aminopirydynę) (20 mmol) w stężonym kwasie solnym (14 ml) i schłodzono w łaźni lodowej (<5 °C). W osobnej zlewce rozpuszczono fenol (16,5 mmol) i azotan (III) sodu (18 mmol) w 10% roztworze wodorotlenku sodu (6,25 ml). Powstałą mieszaninę dodawano kroplami do uprzednio sporządzonego roztworu aminy w ciągu 30 min. Całość mieszano w obniżonej temperaturze (<5 °C) przez 1 godzinę. W celu zobojętnienia mieszaniny reakcyjnej (pH 6-7) dodano 10% roztwór wodorotlenku sodu. Otrzymany osad przesączono, przemyto wodą dejonizowaną i suszono na powietrzu. Produkt krystalizowano z mieszaniny metanol : aceton (v/v 1:1).

4-[(2-pirydino)diazo]fenol (**Az-o-Py**) otrzymano z fenolu i 2-aminopirydyny. Wydajność reakcji: 21%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, δ, ppm): 6,98 (d, ArH, 2H), 7,67 (d, ArH, 2H), 7,87 (d, ArH, 2H), 8,77 (d, ArH, 2H), 10,58 (s, -OH, 1H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3040 (-OH); 1581 (-N=N-); 1010 (pirydyna). Analiza elementarna C₁₁H₉N₃O (199,21 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,32/65,59; N, 21,09/20,51; H, 4,55/4,71. UV-Vis (λ_{maks.}) w NMP = 364; 522 nm. T_t = 262 °C.

4-[(3-pirydino)diazo]fenol (**Az-m-Py**) otrzymano z fenolu i 3-aminopirydyny. Wydajność reakcji: 65%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, δ, ppm): 6,96 (d, ArH, 2H),

7,57 (dd, ArH, 1H), 7,83 (d, ArH, 2H), 8,10 (d, ArH, 1H), 8,67 (d, ArH, 1H), 9,03 (d, ArH, 1H), 10,45 (s, -OH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3013 (-OH); 1591 (-N=N-); 1019 (pirydyna). Analiza elementarna $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (199,21 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,32/66,05; N, 21,09/20,52; H, 4,55/4,27. UV-Vis ($\lambda_{\text{maks.}}$) w NMP = 362 nm. $T_t = 225$ °C.

6.3.3. Synteza eteryfikowanych azoalkoholi

Eteryfikowane azoalkohole syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [241]. W kolbie okrągłodennej wyposażonej w dipol magnetyczny i chłodnicę zwrotną rozpuszczono otrzymane wcześniej azoalkohole (**Az-o-Py** lub **Az-m-Py**) (5 mmol), 6-chloroheksanol (5,5 mmol), bezwodny węgiel potasu (5,5 mmol) i katalityczną ilość jodku potasu w *N,N*-dimetyloformamidzie (20 ml). Powstały roztwór energicznie mieszano w atmosferze argonu, ogrzewając w 110 °C przez 5 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i wytrącono w wodzie dejonizowanej (60 ml). Powstały produkt przesączono, przemyto wodą dejonizowaną i suszono w próżni w temperaturze 100 °C przez 24 godziny.

2-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydynę (**Az(CH₂)₆-o-Py**) otrzymano z 4-[(2-pirydyndio)diazo]fenolu (**Az-o-Py**) i 6-chloroheksanolu. Wydajność reakcji: 38%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz, δ , ppm): 1,33-1,38 (m, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 2H), 1,40-1,47 (m, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 4H), 1,72-1,77 (m, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 2H), 3,40 (dd, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 2H), 4,10 (t, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 2H), 4,35 (t, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 1H), 7,15 (d, ArH, 2H), 7,70 (dd, ArH, 2H), 7,94 (d, ArH, 2H), 8,79 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3267 (-OH); 2937-2853 (-CH₂); 1594 (-N=N-); 1255 (-C-O-C-); 1000 (pirydyna). Analiza elementarna $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (299,37 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,20/67,76; N, 14,04/13,82; H, 7,07/7,01. UV-Vis ($\lambda_{\text{maks.}}$) w NMP = 359 nm. $T_t = 127$ °C.

3-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydynę (**Az(CH₂)₆-m-Py**) otrzymano z 4-[(3-pirydyndio)diazo]fenolu (**Az-m-Py**) i 6-chloroheksanolu. Wydajność reakcji: 77%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz, δ , ppm): 1,33-1,39 (m, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 2H), 1,40-1,47 (m, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 4H), 1,72-1,78 (m, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 2H), 3,40 (dd, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 2H), 4,09 (t, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 2H), 4,35 (t, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂OH, 1H), 7,15

(d, ArH, 2H), 7,60 (dd, ArH, 1H), 7,92 (d, ArH, 2H), 8,14 (d, ArH, 1H), 8,70 (d, ArH, 1H), 9,06 (d, ArH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3339 (-OH); 2946-2855 (-CH₂); 1604 (-N=N-); 1257 (-C-O-C-); 1023 (pirydyna). Analiza elementarna C₁₇H₂₁N₃O₂ (299,37 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,20/67,90; N, 14,04/13,93; H, 7,07/7,08. UV-Vis ($\lambda_{\text{maks.}}$) w NMP = 356 nm. T_t = 87 °C.

6.3.4. Synteza pochodnych 4-fenyloazopirydyny

Pochodne 4-azopirydyny syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [242]. W kolbie okrągłodennej wyposażonej w dipol magnetyczny i chłodnicę zwrotną rozpuszczono 4-aminopirydynę (18 mmol) i wodorotlenek potasu (60 mmol) w *N,N*-dimetyloformamidzie (10 ml). Następnie dodano odpowiedni nitrozwiązek (1-chloro-4-nitrobenzen, 4-nitrobenzonieryl lub 4-nitroanizol) (6 mmol) i mieszano energicznie w atmosferze argonu w temperaturze 150 °C przez 24 godziny. Surowy produkt wytrącono w wodzie dejonizowanej lub chloroformie, przesączono, a następnie krystalizowano z chlorku metylenu.

4-(4-chlorofenyloazo)pirydynę **AzPy(Cl)** otrzymano z 4-aminopirydyny i 1-chloro-4-nitrobenzenu. Wydajność reakcji: 73%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, δ , ppm): 7,15 (d, ArH, 2H), 7,33 (d, ArH, 2H), 8,18 (d, ArH, 2H), 8,38 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 1587 (-N=N-); 1001 (pirydyna); 742 (-Cl). Analiza elementarna C₁₁H₈N₃Cl (217,65 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 60,70/59,92; N, 19,31/19,03; H, 3,70/3,49. UV-Vis (λ_{max}) w NMP = 299; 392 nm. T_t = 305 °C.

4-(4-cyjanofenyloazo)pirydynę **AzPy(CN)** otrzymano z 4-aminopirydyny i 4-nitrobenzonierylu. Wydajność reakcji: 5%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, δ , ppm): 7,54 (s, ArH, 1H), 7,97 (d, ArH, 2H), 8,10 (d, ArH, 2H), 8,19 (d, ArH, 1H), 8,56 (s, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 2216 (-CN); 1601 (-N=N-); 1009 (pirydyna). Analiza elementarna C₁₂H₈N₄ (208,22 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 69,22/68,22; N, 26,91/26,65; H, 3,87/3,27. UV-Vis (λ_{max}) w NMP = 264 nm. T_t = 195 °C.

4-(4-metoksyfenyloazo)pirydynę **AzPy(OCH₃)** otrzymano z 4-aminopirydyny i 4-nitroanizolu. Wydajność reakcji: 65%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, δ , ppm): 7,15 (d, ArH, 2H), 7,33 (d, ArH, 2H), 8,18 (d, ArH, 2H), 8,38 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 2806 (-OCH₃); 1584 (-N=N-); 1010 (pirydyna). Analiza elementarna C₁₂H₁₁N₃O (213,24 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 67,59/67,29; N, 19,71/19,65; H, 5,20/4,70. UV-Vis ($\lambda_{\text{maks.}}$) w NMP = 298; 393 nm. T_t = 303 °C.

6.4. Synteza poliimidów

6.4.1. Synteza azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym

Azopoliimidy syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [87]. W kolbie okrągłodennej wyposażonej w dipol magnetyczny i septum rozpuszczono w atmosferze argonu 2,2-bis{4-[4(4-aminofenylo-diazenylo)fenoksy]fenylo} propan (**DA**) (0,6 mmol) w NMP (3 ml). Następnie wkroplono w czasie 40 min roztwór dibezwodnika (dibezwodnik 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowy (**DB(eter)(CH₃)**), dibezwodnik 2,2-*N*-fenyloetylo-aniliono-di-(4-estro-1,2-dikarboksyłowy) (**DB(ester)(C₂H₄)**) lub dibezwodnik 1,3-fenyleno-di-(4-estro-1,2-dikarboksyłowy)] (**DB(ester)**)) (0,6 mmol) w NMP (1 ml). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu i temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Mieszaninę reakcyjną wylano na szalkę Petriego i ogrzewano w temperaturze 50 °C przez 24 godziny. Otrzymane poliamidokwasy przekształcono w poliimidy podczas kilku etapów wygrzewania warstw naniesionych na podłoża szklane w piecu próżniowym. Początkowo grzano w 100 °C przez 2 godziny, a następnie w zakresie temperatur 150-225 °C w zależności od budowy chemicznej azopolimeru. Warunki zastosowane do imidyzacji termicznej przedstawiono w tabeli 33.

Tabela 33. Warunki imidyzacji termicznej azopoliimidów

Poliimid	Temperatura [°C]	Czas [h]
PI-1	100	2
	150	2
	175	1
	200	2
	225	1
PI-2	100	2
	150	2
	175	1
	200	2
	225	1
PI-3	100	2
	150	2
	175	3

PI-1 otrzymano z dibezwodnika **DB(eter)(CH₃)** i diaminy **DA**. Wydajność reakcji: 98%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz, δ, ppm): 1,20-1,30 (m, -CH₃, 6H), 1,64 (s, -CH₃, 6H), 6,93 (s, ArH, 1H), 7,05-7,19 (m, ArH, 12H), 7,29-7,46 (m, ArH, 14H), 7,58-7,69

(m, ArH, 2H), 7,87-8,03 (m, ArH, 6H), 8,12 (s, ArH, 1H), 8,13-8,19 (m, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3050-2880 (-CH₃); 1777, 1726 (-C=O w grupie imidowej); 1598 (-N=N-); 1365 (-C-N- rozciągające); 1238 (-C-O-C-); 742 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna [C₇₀H₅₀N₆O₈]_n (1103,18 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 76,83/76,21; N, 7,62/7,80; H, 4,57/5,01. UV-Vis ($\lambda_{\text{maks.}}$) w NMP = 356 nm.

PI-2 otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i diaminy **DA**. Wydajność reakcji: 94%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz, δ , ppm): 1,71 (s, -CH₃, 6H), 3,86 (s, -CH₂, 4H), 4,50 (s, -CH₂, 4H), 6,61 (t, ArH, 1H), 6,92-6,98 (d, ArH, 4H), 7,03 (d, ArH, 2H), 7,06-7,12 (d, ArH, 4H), 7,15-7,20 (d, ArH, 4H), 7,29 (d, ArH, 2H), 7,32-7,37 (d, ArH, 4H), 7,66-7,73 (d, ArH, 4H), 8,00 (dd, ArH, 2H), 8,08-8,14 (d, ArH, 4H), 8,33 (d, ArH, 2H), 8,44 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3107-2872 (-CH₃, -CH₂); 1786, 1727 (-C=O w grupie imidowej); 1595 (-N=N-); 1367 (-C-N- rozciągające); 725 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna [C₆₇H₄₉N₇O₁₀]_n (1112,14 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 72,36/71,46; N, 8,82/8,57; H, 4,44/4,68. UV-Vis ($\lambda_{\text{maks.}}$) w NMP = 357 nm.

PI-3 otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)** i diaminy **DA**. Wydajność reakcji: 95%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz, δ , ppm): 1,70 (s, -CH₃, 6H), 6,96 (d, ArH, 2H), 7,09-7,11 (d, ArH, 4H), 7,16-7,19 (d, ArH, 4H), 7,31 (t, ArH, 1H), 7,33-7,36 (d, ArH, 4H), 7,68-7,71 (d, ArH, 4H), 7,96-7,99 (d, ArH, 4H), 8,01-8,03 (d, ArH, 4H), 8,09-8,12 (dd, ArH, 2H), 8,29 (s, ArH, 1H), 8,33 (s, ArH, 2H), 8,42-8,45 (dd, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3066-2893 (-CH₃); 1782, 1721 (-C=O w grupie imidowej); 1592 (-N=N-); 1374 (-C-N- rozciągające); 727 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna [C₆₃H₄₀N₆O₁₀]_n (1041,02 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 72,69/70,47; N, 8,07/7,94; H, 3,87/4,07. UV-Vis ($\lambda_{\text{maks.}}$) w NMP = 357 nm.

6.4.2. Synteza azopoliimidów „typu T” oraz matryc poliimidowych

Azopoliimidy „typu T” oraz matryce poliimidowe otrzymano zgodnie z procedurą przedstawioną w publikacji [238]. W kolbie okrągłodennej wyposażonej w dipol magnetyczny i chłodnicę zwrotną rozpuszczono równomolowe ilości dibezwodnika (dibezwodnik 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)bisftalowy (**DB(eter)(CH₃)**), dibezwodnik 2,2-*N*-fenyloetylo-aniliono-di-(4-estro-1,2-dikarboksylowy) (**DB(eter)(C₂H₄)**) lub 4,4'-oksydiftalowy (**DB(eter)**) i diaminy (m-fenylenodiamina, 2,4-diaminoazopirydyna (**DA(Py)**) lub 2,4-diaminoazobenzen) w mieszaninie NMP i 1,2-dichlorobenzenu (v/v 80:20). Całość energicznie mieszano w atmosferze argonu

w temperaturze 175 °C przez 3,5 godziny. Produkt wytrącono w metanolu, przesączono, oczyszczono w aparacie Soxhleta w metanolu i suszono na powietrzu.

PI-5 otrzymano z dibezwodnika (**DB(ester)(C₂H₄)**) i diaminy (**DA(Py)**). Wydajność reakcji: 39%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, δ, ppm): 3,71-3,83 (m, -CH₂, 4H), 4,47-4,50 (m, -CH₂, 4H), 6,59-6,61 (m, ArH, 1H), 6,90-6,93 (m, ArH, 2H), 7,14-7,18 (m, ArH, 3H), 7,69-7,71 (m, ArH, 1H), 7,78-7,80 (m, ArH, 1H), 7,95-7,99 (m, ArH, 2H), 8,05-8,11 (m, ArH, 2H), 8,30-8,33 (m, ArH, 2H), 8,40-8,47 (m, ArH, 2H), 8,53-8,81 (m, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3066-2838 (-CH₂); 1786, 1726 (-C=O w grupie imidowej); 1598 (-N=N-); 1363 (-C-N- rozciągające); 999 (pirydyna); 723 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna [C₃₉H₂₆N₆O₈]_n (706,65 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,29/66,35; N, 11,89/11,69; H, 3,71/2,50. UV-Vis (λ_{maks.}) w NMP = 285; 391 nm.

PI-6 otrzymano z dibezwodnika (**DB(eter)(CH₃)**) i diaminy (**DA(Py)**). Wydajność reakcji: 69%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz, δ, ppm): 1,70 (s, -CH₃, 6H), 7,00-7,18 (m, ArH, 7H), 7,26-7,47 (m, ArH, 10H), 7,51-7,57 (m, ArH, 2H), 8,01 (d, ArH, 1H), 8,72 (d, ArH, 1H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3073-2893 (-CH₃, -CH₂); 1779, 1724 (-C=O w grupie imidowej); 1600 (-N=N-); 1359 (-C-N- rozciągające); 1236 (-C-O-C-); 1012 (pirydyna); 744 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna [C₄₂H₂₇N₅O₆]_n (697,69 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 72,30/70,80; N, 10,04/9,07; H, 3,09/4,04. UV-Vis (λ_{maks.}) w NMP = 261 nm.

PI-7 otrzymano z dibezwodnika (**DB(eter)**) i diaminy (**DA(Py)**). Wydajność reakcji: 82%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz, δ, ppm): 7,55-7,59 (m, ArH, 3H), 7,61-7,69 (m, ArH, 6H), 8,08-8,14 (m, ArH, 2H), 8,74 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3085-2913 (-CH₂); 1783, 1721 (-C=O w grupie imidowej); 1597 (-N=N-); 1362 (-C-N- rozciągające); 1233 (-C-O-C-); 1000 (pirydyna); 743 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna [C₂₇H₁₃N₅O₅]_n (487,42 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,53/65,39; N, 14,37/13,34; H, 2,69/3,19. UV-Vis (λ_{maks.}) w NMP = 261 nm.

PI-9 otrzymano z dibezwodnika (**DB(eter)(CH₃)**) i 2,4-diaminoazopirydyny. Wydajność reakcji: 79%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz, δ, ppm): 1,70 (s, -CH₃, 6H), 7,08 (s, ArH, 2H), 7,14 (s, ArH, 4H), 7,30-7,44 (m, ArH, 8H), 7,45-7,57 (m, ArH, 3H), 7,65 (s, ArH, 1H), 7,82 (s, ArH, 1H), 7,93 (s, ArH, 1H), 7,94-8,03 (m, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3067-2879 (-CH₃, -CH₂); 1781, 1725 (-C=O w grupie imidowej); 1600 (-N=N-); 1355 (-C-N- rozciągające); 1240 (-C-O-C-); 740 (-C-N- deformacyjne). Analiza

elementarna $[C_{43}H_{28}N_4O_6]_n$ (696,71 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 74,13/73,09; N, 8,04/7,93; H, 4,05/4,16. UV-Vis ($\lambda_{maks.}$) w NMP = 263; 325; 439 nm.

PI-10 otrzymano z dibezwodnika (**DB(eter)**) i 2,4-diaminoazopirydyny. Wydajność reakcji: 92%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz, δ , ppm): 7,46-7,58 (m, ArH, 3H), 7,61-7,72 (m, ArH, 5H), 7,72-7,78 (m, ArH, 1H), 7,79-7,84 (m, ArH, 1H), 7,85-7,88 (m, ArH, 1H), 7,97-8,03 (m, ArH, 1H), 8,04-8,15 (m, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3071-2921 (-CH₂); 1779, 1725 (-C=O w grupie imidowej); 1600 (-N=N-); 1353 (-C-N-rozciągające); 1230 (-C-O-C-); 745 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna $[C_{28}H_{14}N_4O_5]_n$ (486,43 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 69,14/68,11; N, 11,52/11,27; H, 2,90/3,20. UV-Vis ($\lambda_{maks.}$) w NMP = 335; 455 nm.

PETI-2 otrzymano z dibezwodnika (**DB(eter)(CH₃)**) (1 mmol) i m-fenylenodiaminy (1 mmol). Czas ogrzewania w temperaturze 175 °C to 1,5h. Wydajność reakcji: 92%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz, δ , ppm): 1,70 (s, -CH₃, 6H), 7,11 (s, ArH, 4H), 7,36 (s, ArH, 8H), 7,51 (s, ArH, 3H), 7,65 (s, ArH, 1H), 7,95 (s, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 2952-2881 (-CH₃); 1772, 1701 (-C=O w grupie imidowej); 1383 (-C-N-rozciągające); 1234 (-C-O-C-); 744 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna $[C_{37}H_{24}N_2O_6]_n$ (592,59 g/mol): obliczona/otrzymana (%): C, 74,99/75,24; N, 4,73/4,87; H, 4,08/4,38. UV-Vis ($\lambda_{maks.}$) w NMP = 260-360 nm.

PETI-3 otrzymano z dibezwodnika (**DB(eter)(CH₃)**) (1 mmol) i m-fenylenodiaminy (1,5 mmol). Czas ogrzewania w temperaturze 175 °C to 1,5h. Wydajność reakcji: 84%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz, δ , ppm): 1,71 (d, -CH₃, 6H), 7,06-7,17 (m, ArH, 4H), 7,31-7,44 (m, ArH, 8H), 7,48-7,54 (m, ArH, 3H), 7,67 (s, ArH, 1H), 7,90-7,99 (m, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 2970-2897 (-CH₃); 1777, 1695 (-C=O w grupie imidowej); 1373 (-C-N-rozciągające); 1231 (-C-O-C-); 750 (-C-N-deformacyjne). Analiza elementarna $[C_{37}H_{24}N_2O_6]_n$ (592,59 g/mol): obliczona/otrzymana (%): C, 74,99/73,15; N, 4,73/4,43; H, 4,08/4,35. UV-Vis ($\lambda_{maks.}$) w NMP = 264 nm.

6.5. Przygotowanie układów typu „gość-gospodarz”

Układy typu „gość-gospodarz” przygotowano poprzez rozpuszczenie matryc polimerowych (**PETI-1 – PETI-3** i **PS**) oraz azochromoforów (**Az(CH₂)₆H**, **Az(CH₂)₆CH₃**, **Az(CH₂)₆-o-Py**, **Az(CH₂)₆-m-Py**, **Az(CH₂)₆-p-Py**, **Az(H)**, **Az(CH₃)**, **Az-o-Py**, **Az-m-Py** i **Az-p-Py**) w NMP. Zawartość azochromoforu w układzie wynosiła

2, 5, 6, 10 lub 50% wagowych. Jednorodny roztwór przesączono przez filtr porowaty 0,2 μm , naniesiono na mikroskopowe płytki szklane i ogrzewano w temperaturze 50 °C przez 1,5 h na mieszadle magnetycznym. Następnie powstałe warstwy na szkle ogrzewano w zakresie temperatur 70-150 °C przez 48 h w piecyku próżniowym w celu usunięcia resztkowego rozpuszczalnika. Próbkę ogrzewano w temperaturze nieprzekraczającej temperatury topnienia azochromoforów w celu zabezpieczenia układów typu „gość-gospodarz” przed odparowaniem barwnika. Struktury matryc poliimidowych, azochromoforów oraz układów typu „gość-gospodarz” wraz z oznaczeniami przedstawia rys. 65 w rozdziale 4.1.3.2.

6.6. Przygotowanie folii do badań termomechanicznych

Folie do badań termomechanicznych przygotowano poprzez rozpuszczenie 0,5 g poliimidu funkcjonalizowanego (**PI-1**), matrycy polimerowej (**PETI-1**, **PS**) lub układu typu „gość-gospodarz” (**PI-15-a**, **PI-15-b**, **PI-18-a**, **PI-18-d**, **PI-19-a**, **PI-19-b**, **PI-22-a**, **PI-22-b**, **PI-23-a**, **PI-23-b**, **PI-23-c**, **PI-24-a**, **PI-24-b**) w 7 ml NMP. Przygotowane jednorodne roztwory przesączono przez filtr porowaty 0,2 μm , po czym odmierzone po 1,5 ml roztworu i wylano na mikroskopowe płytki szklane o wymiarach 4,5 cm dł. \times 2,6 cm szer. Ogrzewano je na mieszadle magnetycznym przez 2 godziny w temperaturze 50 °C, a następnie przez kolejne 2 godziny w 100 °C. Następnie powstałe warstwy na szkle ogrzewano w temperaturze 50 °C przez 48 h w piecyku próżniowym. Próbkę polimeru funkcjonalizowanego, matryc polimerowych i układów typu „gość-gospodarz” suszono w jednakowych warunkach temperaturowych w celu usunięcia porównywalnej ilości resztkowego rozpuszczalnika. Z wysuszonych folii wycięto próbki o wymiarach 37 mm dł. \times 7 mm szer., które ponownie suszono w piecyku próżniowym przez 24 h.

6.7. Przygotowanie folii do badań mechanicznych

Folie do badań mechanicznych przygotowano rozpuszczając 0,8 g poliimidu funkcjonalizowanego (**PI-1**), matrycy polimerowej (**PETI-1**, **PS**) lub układu typu „gość-gospodarz” (**PI-15-a – PI-15-c**, **PI-19-a – PI-19-c**, **PI-22-a - PI-22-b**, **PI-23-a – PI-23-c**, **PI-24-a – PI-24-c**, **PS-1-a**, **PS-1-b**, **PS-2-a**, **PS-2-b**) w 10 ml NMP. Jednorodny roztwór przesączono przez filtr porowaty 0,2 μm , odmierzone po 2,8 ml i wylano na mikroskopowe szkiełka szklane o wymiarach 8 cm dł. \times 2,5 cm szer. W dalszej kolejności

próbki na szklanych podłożach suszono na mieszadle magnetycznym w 50 °C przez 4 godziny, a następnie w 100 °C przez 2 godziny. W kolejnym kroku powstałe warstwy na szkłe suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50 °C przez 48 h. Z wysuszonych folii wycięto próbki o wymiarach 60 mm dł. × 10 mm szer.

6.8 Przygotowanie membran do badań przepuszczalności gazów

Membrany polimerowe **PI-1** i **PI-4** przygotowano przez rozpuszczenie 0,3 g badanego polimeru w 8 ml NMP. Następnie sporządzony roztwór wylano na szalkę Petriego. W celu odparowania rozpuszczalnika materiały suszono przez 24h w temperaturze 60 °C, a następnie przez kolejne 24 h w 100 °C. W celu pozbycia się resztek rozpuszczalnika, zastosowano trójstopniowy sposób suszenia pod próżnią. Na pierwszym etapie procedura obejmowała suszenie próbek przez czas 18 h w 80 °C, następnie podwyższenie temperatury co godzinę o 10 °C do uzyskania temperatury 150 °C (etap II) i finalnie wygrzewanie materiałów przez czas 18 gh w 150 °C (etap III).

7. Literatura

- [1] K. Bujak, H. Orlikowska, J. G. Małecki, E. Schab-Balcerzak, S. Bartkiewicz, J. Bogucki, A. Sobolewska, J. Konieczkowska, *Dyes Pigm.*, 160, **2019**, 654-662.
- [2] J. Konieczkowska, K. Bujak, K. Nocoń, E. Schab-Balcerzak, *Dyes Pigm.*, 171, **2019**, 107659, 1-7.
- [3] K. Bujak, K. Nocoń, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, J. Konieczkowska, *Eur. Polym. J.*, 118, **2019**, 186-194.
- [4] K. Bujak, H. Orlikowska, A. Sobolewska, E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, S. Bartkiewicz, J. Konieczkowska, *Eur. Polym. J.*, 115, **2019**, 173-184.
- [5] K. Bujak, I. Sava, I. Stoica, V. Tiron, I. Topala, R. Węglowski, E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, *Eur. Polym. J.*, 126, **2020**, 109563, 1-11.
- [6] J. Konieczkowska, A. Kozanecka-Szmigiel, K. Bujak, D. Szmigiel, J.G. Małecki, E. Schab-Balcerzak, *Mater. Sci. Eng., B*, 273, **2021**, 115387, 1-16.
- [7] J. Pączkowski, *Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, **2003**, ISBN: 83-231-1615-6.
- [8] P. Bamfield, M. G. Hutchings, *Chromic Phenomena: Technological applications of colour chemistry*, RSC Publishing, Stany Zjednoczone, **2010**, ISBN: 978-1-84755-868-8.
- [9] M. Irie, *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 1683-1684.
- [10] V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, 28, **2003**, 729-836.
- [11] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.*, 73, **2001**, 639-665.
- [12] M. S. M. Rawat, S. Mal, P. Singh, *Open Chem. J.*, 2, **2015**, 7-19.
- [13] K. G. Yager, C. J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol., A*, 182, **2006**, 250-261.
- [14] E. Heydari, E. Mohajerani, A. Shams, *Opt. Commun.*, 284, **2011**, 1208-1212.
- [15] D. Wang, X. Wang, *Prog. Polym. Sci.*, 38, **2013**, 271-301.
- [16] Z. Mahimwalla, K. G. Yager, J-i. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi, C. J. Barrett, *Polym. Bull.*, 69, **2012**, 967-1006.
- [17] S. K. Yesodha, C. K. S. Pillai, N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.*, 29, **2004**, 45-74.
- [18] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.*, 40, **2011**, 3835-3853.
- [19] T. Seki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 10, **2006**, 241-248.
- [20] U. Georgi, P. Reichenbach, U. Oertel, L. M. Eng, B. Voit, *React. Funct. Polym.*, 72, **2012**, 242-251.
- [21] M. Zhu, L. Yu, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 132, **2018**, 463-469.

- [22] J. García-Amorós, M. Diaz-Lobo, S. Nonell, D. Velasco, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **124**, **2012**, 12992-12995.
- [23] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **257**, **1953**, 1281-1285.
- [24] L. Wang, C. Yi, H. Zou, J. Xu, W. Xu, *J. Phys. Org. Chem.*, **22**, **2009**, 888-896.
- [25] J. García-Amorós, D. Velasco, *Beilstein J. Org. Chem.*, **8**, **2012**, 1003-1017.
- [26] J. Casellas, G. Alcover-Fortuny, C. De Graaf, M. Reguero, *Materials*, **10**, **2017**, 1342, 1-16.
- [27] H. Rau, w: J. Rebek, Photochemistry and photophysics, t. 2, CRC Press, Boca Raton, FL, **1990**, ISBN: 978-08-493-4043-7.
- [28] M. Baroncini, J. Groppi, S. Corra, S. Silvi, A. Credi, *Adv. Opt. Mater.*, **7**, **2019**, 1900392, 1-16.
- [29] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, **2004**, 3234-3243.
- [30] C. J. Barrett, J-i. Mamiya, K. J. Yager, T. Ikeda. *Soft Matter*, **3**, **2007**, 1249-1261.
- [31] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.*, **272**, **1997**, 489-495.
- [32] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, **1972**, 481-493.
- [33] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, **2012**, 1809-1825.
- [34] G. S. Kumar, D.C. Neckers, *Chem. Rev.*, **89**, **1989**, 1915-1925.
- [35] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.*, **5**, **1993**, 403-411.
- [36] P. L. Rochon, *Opt. Spectrosc.*, **103**, **2007**, 858-861.
- [37] C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 899-903.
- [38] F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, C. Len, *Tetrahedron*, **65**, **2009**, 10105-10123.
- [39] O. N. Oliveira, D. S. dos Santos, D. T. Balogh, V. Zucolotto, C. R. Mendonc. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **116**, **2005**, 179-192.
- [40] M. L. Tiago, S. Ismail-Beigi, S. G. Louie, *J. Chem. Phys.*, **122**, **2005**, 094311-1–094311-7.
- [41] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knol, *J. Phys. Chem.*, **99**, **1995**, 17226-17234.
- [42] S. Loudwig, H. Bayley, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 12404-12405.
- [43] J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.*, **100**, **2000**, 1817-1846.
- [44] M. Z. Alam, T. Ohmachi, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara, *Opt. Mater.*, **29**, **2006**, 365-370.
- [45] K. G. Yager, C. J. Barrett, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **5**, **2001**, 487-494.

- [46] D. L. Isac, A. Airinei, M. Homocianu, N. Fifere, C. Cojocaru, C. Hulubei, *J. Photochem. Photobiol., A*, 390, **2020**, 112300, 1-8.
- [47] C. R. Crecca, A.E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A*, 110, **2006**, 8188-8203.
- [48] J. C. Corchado, M. L. Sánchez, I. F. Galván, M. E. Martín, A. Muñoz-Losa, R. Barata-Morgado, M. A. Aguilar, *J. Phys. Chem., B*, 118, **2014**, 12518-12530.
- [49] N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, **1976**, 1381-1387.
- [50] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 1875-1890.
- [51] E. Schab-Balcerzak, B. Sapich, J. Stumpe, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *e-Polymers*, 21, **2006**, 1-17.
- [52] P. Ma, C. Dai, H. Wang, Z. Li, H. Liu, W. Li, C. Yang, *Compos. Commun.*, 16, **2019**, 84-93.
- [53] C. Yi, W. Li, S. Shi, K. He, P. Ma, M. Chen, C. Yang, *Sol. Energy*, 195, **2020**, 340-354.
- [54] M. Simionescu, M. Marcu, M. Cazacu, *Eur. Polym. J.*, 39, **2003**, 777-784.
- [55] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, 26, **2001**, 259-335.
- [56] C.-P. Yang, H.-W. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, **2000**, 87-95.
- [57] C. J. Walsh, B. K. Mandal, *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 2472-2475.
- [58] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 4139-4175.
- [59] A. Priimagi, M. Kaivola, F. J. Rodriguez, M. Kauranen, *Appl. Phys. Lett.*, 90, **2007**, 121103, 1-3.
- [60] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules*, 25, **1992**, 2268-2273.
- [61] S. K. Tripathy, N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, J. Kumar, *Polym. Adv. Technol.*, 11, **2000**, 570-574.
- [62] C. J. Barrett, A. L. Natansohn, P. L. Rochon, *J. Phys. Chem.*, 100, **1996**, 8836-8842.
- [63] O. Yaroshchuk, Y. Reznikov, *J. Mater. Chem.*, 22, **2012**, 286-300.
- [64] R. Węglowski, W. Piecek, A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, *Opt. Mater.*, 49, **2015**, 224-229.
- [65] M. V. Srinivasan, P. Kannan, *J. Mater. Sci.*, 46, **2011**, 5029-5043.
- [66] D. Wilson, H. D. Stezenberger, P. M. Hergenrother, *Polyimides*, Springer Science+Business Media, Nowy Jork, **1990**, ISBN: 978-94-010-9661-4.
- [67] G. S. Liou, H. J. Yen, *Polyimides w: K. Matyjaszewski, M. Moller, Polymer science: a comprehensive reference*, Elsevier, Amsterdam, **2012**, ISBN: 978-0-444-53349-4.

- [68] D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, 37, **2012**, 907–974.
- [69] H. R. Kricheldorf, *Advances in polymer science, Progress in polyimide chemistry I*, Springer, Niemcy, **1999**, ISBN: 978-3-540-49815-5.
- [70] S. Mehdipour-Ataei, N. Bahri-Laleh, A. Amirshaghghi, *Polym. Degrad. Stab.*, 91, **2006**, 2622-2631.
- [71] E. Schab-Balcerzak, *Nowe polimery fotochromowe zawierające ugrupowania azobenzenowe: synteza, wybrane właściwości oraz badania fotoindukowanej anizotropii optycznej*, Prace Naukowe Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, Zabrze, **2009**, ISBN: 978-83-926523-1-1.
- [72] E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, M. Siwy, A. Sobolewska, M. Wojtowicz, Wiacek, *Opt. Mater.*, 36, **2014**, 892-902.
- [73] C. A. Walsh, D. M. Burland, V. Y. Lee, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen, *Macromolecules*, 26, **1993**, 3720–3722.
- [74] N. Tirelli, A. Altomare, R. Solaro, F. Ciardelli, S. Follonier, Ch. Bosshard, P. Gunter, *Polymer*, 41, **2000**, 415–421.
- [75] Y. Wu, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules*, 34, **2001**, 7822-7828.
- [76] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, K. Switkowski, J. Antonowicz, B. Trzebicka, D. Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, *J. Photochem. Photobiol., A*, 318, **2016**, 114–123.
- [77] S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn, *Macromolecules*, 36, **2003**, 2680-2688.
- [78] D. Hu, Y. Hu, W. Huang, Q. Zhang, *Opt. Commun.*, 285, **2012**, 4941–4945.
- [79] A. Wanic, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, *Pol. J. Appl. Chem.*, 4, **2009**, 277-294.
- [80] M. A. Gauthier, M. I. Gibson, H-A. Klok, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, **2008**, 48–58.
- [81] M. Eich, A. Sen, H. Looser, G. C. Bjorklund, J. D. Swaien, R. Twieg, D. Y. Yoon, *J. Appl. Phys.*, 66, **1989**, 2559–2567.
- [82] J. Konieczkowska, H. Janeczek, J. Małcki, B. Trzebicka, D. Szmigiel, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, *Polymer*, 113, **2017**, 53-66.
- [83] A. Priimagi, M. Kaivola, M. Virkki, F. J. Rodriguez, M. Kauranen, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 19, **2010**, 57–73.
- [84] Y. Wu, J.-i. Mamiya, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Q. Zhang, *Macromolecules*, 32, **1999**, 8829–8835.

- [85] A. Priimagi, K. Lindfors, M. Kaivola, P. Rochon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, **2009**, 1183–1189.
- [86] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, **1995**, 136–138.
- [87] D. H. Wang, J. J. Wie, K. M. Lee, T. J. White, L-S. Tan, *Macromolecules*, **47**, **2014**, 659–667.
- [88] K. M. Lee, H. Koerner, D. H. Wang, L-S. Tan, T. J. White, R. A. Vaia, *Macromolecules*, **45**, **2012**, 7527–7534.
- [89] L. Nedelchev, D. Nazarova, V. Dragostinova, *J. Photochem. Photobiol., A*, **261**, **2013**, 26–30.
- [90] J. Konieczkowska, Nowe azopoliamidoimidy i azopoliestroimidy: badania wpływu budowy chemicznej na właściwości fizyczne, w tym fotoindukowaną dwójłomność optyczną, Rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice, **2017**.
- [91] F. Tong, Z. Chen, X. Lu, Q. Lu, *J. Mater. Chem., C*, **5**, **2017**, 10375-10382.
- [92] F. J. Rodriguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, *J. Chem. Phys.*, **123**, **2005**, 204706.
- [93] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Optic.*, **23**, **1984**, 4309-4312.
- [94] J. Yang, J. Zhang, J. Liu, P. Wang, H. Ma, H. Ming, Z. Li, Q. Zhang, *Opt. Mater.*, **27**, **2004**, 527–532.
- [95] T. He, C. Wang, X. Pan, *Phys. B: Condens. Matt.*, **403**, **2008**, 2991–2995.
- [96] A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, *Appl. Phys. B*, **105**, **2011**, 851–855.
- [97] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Antonowicz, D. Szmigiel, M. Makowski, A. Siemion, J. Konieczkowska, B. Trzebicka, E. Schab-Balcerzak, *Polymer*, **140**, **2018**, 117-121.
- [98] A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, D. Szmigiel, *Appl. Phys. B*, **119**, **2015**, 227–231.
- [99] E. Schab-Balcerzak, M. Grucela-Zajac, A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, *Opt. Mater.*, **34**, **2012**, 733–740.
- [100] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, D. Szmigiel, K. Switkowski, M. Siwy, P. Kuszewski, E. Schab-Balcerzak, *Dyes Pigm.*, **114**, **2015**, 151-157.
- [101] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, D. Szmigiel, J. Antonowicz, J. Małecki, E. Schab-Balcerzak, *J. Photochem. Photobiol., A*, **347**, **2017**, 177–185.
- [102] J. Konieczkowska, H. Janeczek, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, *Mater. Chem. Phys.*, **180**, **2016**, 203-212.

- [103] J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, K. Switkowski, A. Kozanecka-Szmigiel, *Opt. Mater.*, 39, **2015**, 199–206.
- [104] E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, B. Jarzabek, A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, B. Pura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, **2011**, 631–643.
- [105] T. C. He, C. S. Wang, X. Pan, C. Z. Zhang, G. Y. Lu, *Appl. Phys. B*, 94, **2009**, 653–659.
- [106] J. P. Chen, F. L. Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules*, 32, **1999**, 8572-8579.
- [107] K. Bujak, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, *Materials*, 13, **2020**, 1912, 1-16.
- [108] J. Konieczkowska, M. Wojtowicz, A. Sobolewska, J. Noga, A. Jarczyk-Jedryka, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, *Opt. Mater.*, 48, **2015**, 139–149.
- [109] J. Konieczkowska, A. Kozanecka-Szmigiel, H. Janeczek, J. Małecki, M. Wójtowicz, E. Schab-Balcerzak, *Dyes Pigm.*, 156, **2018**, 250–259.
- [110] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh R. Dunmur, M. Murray, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Thieme, Sztudgart, **2008**, ISBN: 9783131841520.
- [111] N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, *J. Mater. Chem.*, 9, **1999**, 1941-1955.
- [112] E. Schab-Balcerzak, *Polimery*, 53, **2008**, 663-669.
- [113] A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, A. Miniewicz, E. Schab-Balcerzak, *J. Phys. Chem. B*, 114, **2010**, 9751–9760.
- [114] L. Sznitko, A. Anczykowska, J. Mysliwiec, S. Bartkiewicz, *Appl. Phys. Lett.*, 96, **2010**, 111106.
- [115] A. Miniewicz, A. Sobolewska, J. Myśliwiec, S. Bartkiewicz, D. Sęk, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, F. Kajzar, S. Nespurek, O optycznym adresowaniu funkcjonalizowanych polimerów i ciekłych kryształów, *Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Częstochowa*, **2005**.
- [116] E. Schab-Balcerzak, B. Skorus, M. Siwy, H. Janeczek, A. Sobolewska, J. Konieczkowska, M. Wiacek, *Polym. Int.*, 64, **2015**, 76–87.
- [117] A. Miniewicz, A. Sobolewska, A. Kochalska, E. Schab-Balcerzak, A. C. Mitus, G. Pawlik, B. Sahraoui, F. Kajzar, *Nonlinear Opt. Quantum Opt.*, 36, **2007**, 169-193.
- [118] A. Sobolewska, A. Miniewicz, E. Grabiec, D. Sek, *Cent. Eur. J. Chem.*, 4, **2006**, 266–284.

- [119] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, J. Jurusik, B. Jarzabek, *Polym. J.*, **39**, **2007**, 659–669.
- [120] A. Sobolewska, A. Miniewicz, *J. Phys. Chem., B*, **112**, **2008**, 4526-4535.
- [121] D. Sęk, E. Grabiec, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *e-Polymers*, **071**, **2004**, 1-10.
- [122] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, J. Jurusik, *Polym. Engin. Sci.*, **48**, **2008**, 1755-1767.
- [123] E. Schab-Balcerzak, *Polimery*, **51**, **2006**, 524-533.
- [124] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *Opt. Mater.*, **31**, **2008**, 405–411.
- [125] E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Kawalec, A. Sobolewska, A. Chamera, A. Miniewicz, *J. Phys. Chem., A*, **113**, **2009**, 8765–8780.
- [126] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, J. Stumpe, L. Hamryszak, P. Bujak, *Opt. Mater.*, **35**, **2012**, 155–167.
- [127] E. Schab-Balcerzak, H. Flakus, A. Jarczyk-Jedryka, J. Konieczkowska, M. Siwy, K. Bijak, A. Sobolewska, J. Stumpe, *Opt. Mater.*, **47**, **2015**, 501–511.
- [128] H. Zeng, P. Wasylczyk, D. S. Wiersma, A. Priimagi, *Adv. Mater.*, **30**, **2018**, 1703554, 1-9.
- [129] K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner, R. A. Vaia, L-S. Tan, T. J. White, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, **2012**, 4117-4121.
- [130] J. J. Wie, D. H. Wang, K. M. Lee, L-S. Tan, T. J. White, *Chem. Mater.*, **26**, **2014**, 5223-5230.
- [131] M. L. Baczkowski, D. H. Wang, D. H. Lee, K. M. Lee, M. L. Smith, T. J. White, L-S. Tan, *ACS Macro Lett.*, **6**, **2017**, 1432-1437.
- [132] S. L. Oscurato, M. Salvatore, P. Maddalena, A. Ambrosio, *Nanophotonics*, **7**, **2018**, 1387–1422.
- [133] S. Serak, N. Tabiryan, R. Vergara, T. J. White, R. A. Vaia, T. J. Bunning, *Soft Matter*, **6**, **2010**, 779-783.
- [134] J-i. Mamiya, *Polym. J.*, **45**, **2013**, 239–246.
- [135] A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, D. Szmigiel, J. Konieczkowska, *J. Mater. Chem., C*, **7**, **2019**, 4032-4037.
- [136] J. Konieczkowska, K. Bujak, E. Schab-Balcerzak, *eXPRESS Polym. Lett.*, **15**, **2021**, 459–472.
- [137] T. Yoshino, M. Kondo, J-i. Mamiya, M. Kinoshita, Y. Yu, T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **22**, **2010**, 1361-1363.

- [138] Y. Takashima, S. Hatanaka, M. Otsubo, M. Nakahata, T. Kakuta, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nat. Commun.*, **3**, **2012**, 1270, 1-8.
- [139] D. H. Wang, K. M. Lee, Z. Yu, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. White, L-S. Tan, *Macromolecules*, **44**, **2011**, 3840-3846.
- [140] K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner, R. A. Vaia, L-S. Tan L, T. J. White, *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, **2013**, 1189–1194.
- [141] C. L. van Oosten, D. Corbett, D. Davies, M. Warner, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Macromolecules*, **41**, **2008**, 8592-8596.
- [142] R. Lovrien, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **57**, **1967**, 236-242.
- [143] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, **2001**, 015501, 1-4.
- [144] P. M. Hogan, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev., E*, **65**, **2002**, 041720, 1-10.
- [145] M-H. Li, P. Keller, B. Li, X. Wang, M. Brunet, *Adv. Mater.*, **15**, **2003**, 569-572.
- [146] M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nat. Mater.*, **3**, **2004**, 307-310.
- [147] T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, *Adv. Mater.*, **15**, **2003**, 201-205.
- [148] T. Ozawa, M. Kondo, J-i. Mamiya, T. Ikeda, *J. Mater. Chem. C.*, **2**, **2014**, 2313-2315.
- [149] R. Yin, W. Xu, M. Kondo, C.-C. Yen, J-i. Mamiya, T. Ikeda, Y. Yu, *J. Mater. Chem.*, **19**, **2009**, 3141–3143.
- [150] L. Angiolini, T. Benelli, L. Giorgini, F. Paris, E. Salatelli, M. P. Fontana, P. Camorani, *Eur. Polym. J.*, **44**, **2008**, 3231–3238.
- [151] L. Fang, H. Zhang, Z. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, H. Zhang, *Macromolecules*, **46**, **2013**, 7650–7660.
- [152] T. J. White, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **56**, **2018**, 695–705.
- [153] J. Lee, S. Oh, J. Pyo, J-M. Kim, J. H. Je, *Nanoscale*, **7**, **2015**, 6457-6461.
- [154] C. D. Eisenbach, *Polymer*, **21**, **1980**, 1175-1179.
- [155] J. J. Wie, D.H. Wang, K. M. Lee, T. J. White, L-S. Tan, *J. Mater. Chem., C.*, **6**, **2018**, 5964-5974.
- [156] H. S. Blair, H. I. Pague, J. E. Riordan, *Polymer*, **21**, **1980**, 1195-1198.
- [157] J. J. Wie, D. H. Wang, V. P. Tindiglia, N. V. Tabiryan, R. O. Vergara-Toloza, L-S. Tan, T. J. White, *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, **2014**, 2050-2056.

- [158] M. R. Shankar, M. L. Smith, V. P. Tondiglia, K. M. Lee, M. E. McConney, D. H. Wang, L-S. Tan, T. J. White, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, **2013**, 18792-18797.
- [159] J. J. Wie, S. Chatterjee, D. H. Wang, L.-S. Tan, M. R. Shankar, T. J. White, *Polymer*, 55, **2014**, 5915-5923.
- [160] M. Higuchi, N. Minoura, T. Kinoshita, *Colloid Polym. Sci.*, 273, **1995**, 1022-1027.
- [161] N. Hosono, M. Yoshikawa, H. Furukawa, K. Totani, K. Yamada, T. Watanabe, K. Horie, *Macromolecules*, 46, **2013**, 1017–1026.
- [162] A. A. Skandani, S. Chatterjee, M. L. Smith, J. Baranski, D. H. Wang, L-S. Tand, T. J. White, M. R. Shankar, *Extr. Mech. Lett.*, 9, **2016**, 45–54.
- [163] S. Li, Y. Feng, W. Wan, T. Ji, J. Hang, P. Long, C. Cao, W. Feng, *Compos. Sci. Technol.*, 169, **2019**, 158–166.
- [164] M. M. Chrzanowski, J. Zielinski, E. Nowinowski-Kruszelnicki, M. Olifierczuk, *Biuletyn WAT*, 59, **2010**, 375-394.
- [165] M. M. Chrzanowski, J. Zielinski, W. Piecek, A. Murvasky, M. Zgutka, M. Olifierczuk, J. Kedzierski, *Polimery*, 58, **2013**, 569-581.
- [166] E. Akiyama, Y. Miyama, Y. Nagase, N. Nemoto, H. Endo, T. Nihira, H. Fukuro, N. Kohtoh, *J. Soc. Inf. Display*, 8, **2000**, 259-267.
- [167] V. Chigrinov, A. Kudreyko, Q. Guo, *Crystals*, 11, **2021**, 84, 1-16.
- [168] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, *Langmuir*, 4, **1988**, 1214-1216.
- [169] E. Pozhidaev, V. Chigrinov, D. Huang, A. Zhukov, J. Ho, H. S. Kwok, *Jpn. J. App. Phys.*, 43, **2004**, 5440–5446.
- [170] V. Chigrinov, J. Sun, X. Wang, *Crystals*, 10, **2020**, 323, 1-15.
- [171] L.-L. Ma, W. Hu, Z.-G. Zheng, S.-B. Wu, P. Chen, Q. Li, Y.-Q. Lu, *Adv. Opt. Mater.*, 7, **2019**, 1900393, 1-19.
- [172] W. Park, D.K. Yoon, *Crystals*, 10, **2020**, 675, 1-25.
- [173] K. Sakamoto, K. Miki, M. Misaki, K. Sakaguchi, Y. Hijikata, M. Chikamatsu, R. Azumi, *J. Appl. Phys.*, 107, **2010**, 113108.
- [174] K. Sakamoto, K. Usami, M. Kikegawa, S. Ushioda, *J. Appl. Phys.*, 93, **2003**, 1039, 1-5.
- [175] K. Sakamoto, K. Usami, T. Sasaki, Y. Uehara, S. Ushioda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, **2006**, 2705–2707.
- [176] H. Akiyama, K. Kudo, K. Ichimura, S. Yokoyama, M-a. Kakimoto, Y. Imai, *Langmuir*, 11, **1995**, 1033-1037.

- [177] X. Lu, Q. Lu, Z. Zhu, J. Yin, Z. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, 377, **2003**, 433–438.
- [178] Y. Yampolskii, *Macromolecules*, 45, **2012**, 3298–3311.
- [179] D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul, B. D. Freeman, *Polymer*, 54, **2013**, 4729–4761.
- [180] P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch, *J. Membr. Sci.*, 251, **2005**, 263–269.
- [181] L. S. White, T. A. Blinka, H. A. Kloczewski, I-f. Wang, *J. Membr. Sci.*, 103, **1995**, 73–82.
- [182] R. W. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, **2002**, 1393–1411.
- [183] R. W. Baker, K. Lokhandwala, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, **2008**, 2109–2121.
- [184] G. Wiciak, *Napędy i sterowanie*, 7, **2013**, 126–129.
- [185] B. Zornoza, C. Casado, A. Navajas, Advances in hydrogen separation and purification with membrane technology w: L. Gandia, G. Arzamendi, P. Dieguez, Renewable hydrogen technologies, production, purification, storage, applications and safety, Elsevier Science, Amsterdam, **2013**, ISBN: 978-0-444-56352-1.
- [186] A. Knebel, L. Sundermann, A. Mohmeyer, I. Strauß, S. Friebe, P. Behrens, *J. Caro, Chem. Mater.*, 29, **2017**, 3111–3117.
- [187] N. Prasetya, A. A. Teck, B. P. Ladewig, *Sci. Rep.*, 8, **2018**, 2944, 1–14.
- [188] N. Prasetya, B. P. Ladewig, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, **2018**, 34291–3430.
- [189] Z. Wang, A. Knebel, S. Grosjean, D. Wagner, S. Bräse, C. Wöll, J. Caro, L. Heinke, *Nat. Commun.*, 7, **2016**, 13872, 1–7.
- [190] A. B. Kanj, K. Müller, L. Heinke, *Macromol. Rapid Commun.*, 39, **2018**, 1700239, 1–14.
- [191] J. Wang, S. Xiong, J. Tao, C. Liu, J. Tang, C. Pan, X. Jian, G. Yu, *Sep. Purif. Technol.*, 248, **2020**, 117044.
- [192] S. Li, N. Prasetya, B. P. Ladewig, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, **2019**, 9959–996.
- [193] K. Weh, M. Noack, K. Hoffmann, K.-P. Schröder, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.*, 54, **2002**, 15–26.
- [194] K. Weh, M. Noack, R. Ruhmann, K. Hoffmann, P. Toussaint, J. Caro, *Chem. Eng. Technol.*, 21, **1998**, 408–412.
- [195] E. Glowacki, K. L. Marshall, C. W. Tang, Photoswitchable gas permeation membranes based on azobenzene-doped liquid crystals, w: I.C. Khoo, Liquid Crystals XIII, SPIE, Bellingham, **2009**, 74140H.

- [196] E. Glowacki, K. Hunt, D. Abud, K. L. Marshall, Photoswitchable gas permeation membranes based on azobenzene-doped liquid crystals. II. Permeation-switching characterization under variable volume and variable pressure conditions, w: I. C. Khoo, *Liquid Crystals XIV*, SPIE, Bellingham, **2010**, 77750G.
- [197] D. E. Hauenstein, D. G. Rethwisch, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, **1990**, 1441–1453.
- [198] T. J. White, N. V. Tabiryany, S. V. Serak, U. A. Hrozhyk, V. P. Tondiglia, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. Bunning, *Soft Matter*, **4**, **2008**, 1796-1798.
- [199] M. Yamada, M. Kondo, J-i. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, **2008**, 4986-4988.
- [200] M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J-i. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett, T. J. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **19**, **2009**, 60-62.
- [201] F. Cheng, R. Yin, Y. Zhang, C.-C. Yen, Y. Yu, *Soft Matter*, **6**, **2010**, 3447-3449.
- [202] E. Schab-Balcerzak, *Pol. J. Chem.*, **82**, **2008**, 2293-2308.
- [203] D. Sek, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, *Polymer*, **39**, **1998**, 7001-7008.
- [204] M. Kojima, S. Nebashi, K. Ogawa, N. Kurita, *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, **2005**, 994–1000.
- [205] S. Yamada, J. Bessho, H. Nakasato, O. Tsutsumi, *Dyes Pigm.*, **150**, **2018**, 89–96.
- [206] A. Wolinska-Grabczyk, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, A. Jankowski, M. Matlengiewicz, U. Szeluga, P. Kubica, *Polym. J.*, **45**, **2013**, 1202–1209.
- [207] M. Reufer, L. F. Rojas-Ochoa, S. Eiden, J. J. Sáenz, F. Scheffolda, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, **2007**, 171904, 1-4.
- [208] V. Börger, H. Meznzel, M. R. Huber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **430**, **2005**, 89-97.
- [209] L. L. Carvalho, T. F. C. Borges, M. R. Cardoso, C. R. Mendonça, D. T. Balogh, *Eur. Polym. J.*, **42**, **2006**, 2589–2595.
- [210] N. Nemoto, F. Miyata, Y. Nagase, J. Abe, M. Hasegawa, Y. Shirai, *Macromolecules*, **29**, **1996**, 2365–2371.
- [211] J. Konieczkowska, H. Janeczek, J. G. Malecki, E. Schab-Balcerzak, *Eur. Polym. J.*, **109**, **2018**, 489–498.
- [212] A. Bhatnagar, J. Mueller, D. J. Osborn, T. L. Martin, J. Wirtz, D.K. Mohanty, *Polymer*, **36**, **1995**, 3019–3025.
- [213] I. Sava, L. Sacarescu, I. Stoica, I. Apostol, V. Damian, N. Hurduc, *Polym. Int.*, **58**, **2009**, 163–170.
- [214] I. Sava, A. Burescu, G. Lisa, *Polym. Bull.*, **71**, **2014**, 1359–1373.

- [215] X.-L. Wang, Y.-F. Li, C.-L. Gong, T. Ma, F.-C. Yang, *J. Fluorine Chem.*, **129**, **2008**, 56–63.
- [216] J. Rieger, *Polym. Test.*, **20**, **2001**, 199–204.
- [217] I. Sava, A. Burescu, I. Stoica, V. Musteata, M. Cristea, I. Mihaila, V. Pohoata, I. Topala, *RSC Adv.*, **5**, **2015**, 10125-10133.
- [218] K. Usami, K. Sakamoto, M. Tamura, A. Sugimura, *Thin Solid Films*, **518**, **2009**, 729–734.
- [219] J. Konieczkowska, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Piecek, R. Węglowski, E. Schab-Balcerzak, *Polimery*, **63**, **2018**, 481–487.
- [220] G. V. Lubarsky, M. R. Davidson, R. H. Bradley, *Surf. Sci.*, **558**, **2004**, 135-144.
- [221] Z. Huang, S. A. Chizhik, V. V. Gorbunov, N. K. Myshkin, V. V. Tsukruk, *ACS Symp. Ser.*, **741**, **1999**, 177-189.
- [222] C. A. Brighton, G. Pritchard, G. A. Skinner, Styrene polymers: technology and environmental aspects, Applied Science Publishers, London, **1979**, ISBN: 0853348103.
- [223] P. Smith, P. J. Lemstra J. P. L. Pijpers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, **1982**, 2229-2241.
- [224] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133, **1991**, 13-31.
- [225] K. L. Ngai, R. W. Rendell, L. D. Pye, W. C. LaCourse, H. J. Stevens, The physics of non-crystalline solids, Taylor and Francis, London, **1992**.
- [226] T. A. Vilgis, *Phys. Rev., B*, **47**, **1993**, 2882, 1-4.
- [227] J. D. Jacobs, M. J. Arlen, D. H. Wang, Z. Ounaies, R. Berry, L.-S. Tan, P. H. Garrett, R. A. Vaia, *Polymer*, **51**, **2010**, 3139-3146.
- [228] J. del Barrio, E. Blasco, C. Toprakcioglu, A. Koutsioubas, O. A. Scherman, L. Oriol, C Sánchez-Somolinos, *Macromolecules*, **47**, **2014**, 897-906.
- [229] J. Vapaavuori, R. H. A. Ras, M. Kaivola, C. G. Bazuin, A. Priimagi, *J. Mater. Chem., C*, **3**, **2015**, 11011-11016.
- [230] L. M. Saiz, P. A. Oyanguren, M. J. Galante, I. A. Zucchi, *Nanotechnology*, **25**, **2014**, 065601, 1-10.
- [231] J. R. Sarasua, A. L. Arraiza, P. Balerdi, I. Maiza, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, **2005**, 745-753.
- [232] K. Dradrach, M. Rogóż, P. Grabowski, C. Xuan, R. Węglowski, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, W. Piecek, P. Wasylczyk, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, **2020**, 8681–8686.

- [233] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, **1974**.
- [234] L. M. Robeson, *Curr. Opin. Sol. Stat. Mater. Sci.*, **4**, **1999**, 549–552.
- [235] Z. Yang, H. Zhang, B. Yu, Y. Zhao, Z. Ma, G. Ji, B. Han, Z. Liu, *Chem. Commun.*, **51**, **2015**, 11576–11579.
- [236] P. Arab, E. Parrish, T. İslamoğlu, H. M. El-Kaderi, *J. Mater. Chem., A*, **3**, **2015**, 20586–20594.
- [237] R. Mazur, W. Piecek, Z. Raszewski, P. Morawiak, K. Garbat, O. Chojnowska, M. Mrukiewicz, M. Olifierczuk, J. Kedzierski, R. Dabrowski, D. Węglowski, *Liq. Cryst.*, **44**, **2017**, 417–426.
- [238] E. Schab-Balcerzak, B. Sapich, J. Stumpe, *Polymer*, **46**, **2005**, 49-59.
- [239] K. Sethuraman, P. Prabunathana, M. Alagar, *RSC Adv.*, **4**, **2014**, 45433-45441.
- [240] L.-S. Tan, D. H. Wang, J. J. Wie, T. J. White, Bis(azobenzene) diamines and photomechanical polymers made therefrom, *Stany Zjednoczone*, **2017**, US9644071B1.
- [241] L. Cui, Y. Zhao, *Chem. Mater.*, **16**, **2004**, 2076–2082.
- [242] R. Zha, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang, *Tetrahedron Lett.*, **52**, **2011**, 3805-3809.

8. Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat przemiany fotochromowej.

Rysunek 2. Przykłady związków typu (a) azobenzenu, (b) aminoazobenzenu i (c) pseudo-stilbenu.

Rysunek 3. (a) Schemat izomeryzacji *trans-cis-trans* i (b) model poziomów energetycznych cząsteczki azobenzenu.

Rysunek 4. Zmiany w widmach absorpcyjnych izomerów *trans* i *cis* azobenzenu.

Rysunek 5. Schemat otrzymywania poliimidów.

Rysunek 6. Sposoby połączenia azochromoforu z łańcuchem polimerowym.

Rysunek 7. Uproszczony schemat układu eksperymentalnego do pomiaru fotoindukowanej dwójłomności.

Rysunek 8. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-1a – P-1c**).

Rysunek 9. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów (**P-2a, P-2b, P-3a, P-3b**) „typu T”.

Rysunek 10. Budowa chemiczna azopoliestroimidów (**P-4, P-5a - P-5f**) „typu T”.

Rysunek 11. Budowa chemiczna azopoliestroimidów (**P-6a - P-6c**) i azopoliamidoimidów (**P-7a – P-7c**) „typu-T”.

Rysunek 12. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów (**P-8a – P-8d**) i azopoliestroimidów (**P-9a, P-9b**) „typu-T”.

Rysunek 13. Budowa chemiczna kopoliimidów (**P-10a – P-13c**) funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym.

Rysunek 14. Budowa chemiczna azopoliimidu (**P-14**) funkcjonalizowanego w łańcuchu bocznym.

Rysunek 15. Budowa chemiczna azopoliimidu „typu T” (**P-15**) oraz układów domieszkowanych (**P-15a i P-15b**).

Rysunek 16. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-16a, P-16b, P-17**), azochromoforów (**Az-3 i Az-4**) oraz oznaczenia układów typu „gość-gospodarz” (**P-18 – P-20**).

Rysunek 17. Budowa chemiczna poliimidu (**PI-OH-1**), kopolimeru (**PI-OH-2**), azochromoforów (**Az-5, Az-6**) oraz oznaczenia azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-21, PI-22**) oraz układów typu „gość-gospodarz” (**PI-21a, PI-22a**).

Rysunek 18. Budowa chemiczna matryc poliamidoimidowych (**PAI-Py-1**, **PAI-Py-2**), azochromoforów (**Az-4**, **Az-7**) oraz oznaczenia układów supramolekularnych (**P-23**, **P-25**, **P-26**) i typu „gość-gospodarz” (**P-24**).

Rysunek 19. Budowa chemiczna matryc poliestroimidowych (**PESI-Py-1**, **PESI-OH-1** i **PESI-OH-2**), azochromoforów (**Az-4**, **Az-6**, **Az-8**, **Az-9**) oraz oznaczenia układów supramolekularnych (**P-27 – P-31**).

Rysunek 20. Uproszczony schemat układu eksperymentalnego do zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM).

Rysunek 21. Budowa chemiczna azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**P-32**, **P-34**) i „typu T” (**P-33**, **P-35**).

Rysunek 22. Budowa chemiczna azopoliimidów „typu T” (**P-36a – P-36e**).

Rysunek 23. Budowa chemiczna azopoliestroimidów **P-37a – P-37d** oraz azopoliamidoimidów **P-38b**, **P-38c**, **P-39a** i **P-39b** „typu T”.

Rysunek 24. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-40a - P-40c**, **P-41a**, **P-42a**, **P-42b**).

Rysunek 25. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-43a**, **P-43b**).

Rysunek 26. Budowa chemiczna azopoliamidoimidów „typu T” (**P-44a**, **P-44b**, **P-45a**, **P-45b**).

Rysunek 27. Budowa chemiczna azopoliestroimidów „typu T” (**P-4**, **P-46a - P-46h**).

Rysunek 28. Budowa chemiczna azopoliestroimidów (**P-47a – P-47d**) i azopolieteroimidów (**P-33**, **P-48a**, **P-48c**, **P-48d**) „typu T” i funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym.

Rysunek 29. Budowa chemiczna azopoliestroimidów (**P-49a – P-49g**) i azopolieteroimidów (**P-50a – P-50g**) funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym.

Rysunek 30. Budowa chemiczna azopoliimidów i azokopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**P-21**, **P-22**, **P-51 – P-57**).

Rysunek 31. Budowa chemiczna azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**P-58 – P-63**), matryc polimerowych (**PETI-OH-1**, **PI-OH-4**), azochromoforów (**Az-6**, **Az-10**) oraz oznaczenia układów supramolekularnych (**P-64 – P-69**).

Rysunek 32. Budowa chemiczna matryc polimerowych (**PETI-OH-2**, **PETI-COOH-1**, **PESI-OH-1**, **PESI-COOH-1**), azochromoforów (**Az-3**, **Az-6**, **Az-7**, **Az-10**, **Az-11**) i oznaczenia układów supramolekularnych (**P-70a – P-73e**).

Rysunek 33. (a) Zginanie foli azopolimeru, (b) wyznaczenie kąta zgięcia próbki.

Rysunek 34. Etapy efektu fotomechanicznego.

Rysunek 35. Budowa chemiczna homo- (**P-74** i **P-75**) oraz kopoliimidów (**P-76**).

Rysunek 36. Budowa chemiczna kopoliimidów **P-77a**, **P-77b**, **P-78a** i **P-78b**.

Rysunek 37. Budowa chemiczna amorficznych azopoliimidów **P-79a – P-79e** i **P-80a – P-80f** i azopoliamidu **PA**.

Rysunek 38. Budowa chemiczna matrycy polimerowej (**P-81**), azochromoforu (**Az-12**) oraz chiralnej cząsteczki (**PART**).

Rysunek 39. Budowa chemiczna azopoliestroimidu **P-82** i azokopoliuretanoimidu **P-83** funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym.

Rysunek 40. Budowa chemiczna azomonomerów **M1 – M3** użytych do przygotowania folii wykazujących oscylacje.

Rysunek 41. Budowa chemiczna azomonomerów **M4 – M6** zastosowanych do przygotowania kopolimerów.

Rysunek 42. Budowa chemiczna azomonomerów **M7** i **M8** użytych do otrzymania ciekłokrystalicznego elastomeru.

Rysunek 43. Budowa chemiczna azomonomerów **M9**, **M10** i **M11**.

Rysunek 44. Budowa chemiczna azochromoforów.

Rysunek. 45. Schemat reakcji otrzymania (a) azoalkoholi, (b) eteryfikowanych azoalkoholi i (c) pochodnych 4-fenylazopirydyny oraz zdjęcia osadów.

Rysunek 46. Termogramy DSC zarejestrowane podczas kolejnych cykli ogrzewania **Az(CH₂)₆-p-Py**.

Rysunek 47. (a) Krzywe termogravimetryczne obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azochromoforów **Az(CN)**, **Az(CH₂)₃CN**, **Az(CH₂)₆CN**.

Rysunek 48. Schemat syntezy azodiamin: (a) **DA(Py)** i (b) **DA** oraz zdjęcia osadów.

Rysunek 49. Budowa chemiczna dibezwodników.

Rysunek 50. Budowa chemiczna azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**), poliimidu **PI-4** oraz zdjęcia osadów.

Rysunek 51. Dyfraktogramy rentgenowskie azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**).

Rysunek 52. Temperatury zeszklenia azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) oraz poliimidu **PI-4** odczytane z drugiego cyklu ogrzewania.

Rysunek 53. (a) Krzywe termogravimetryczne obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**).

Rysunek 54. Zmiana modułów: zachowawczego (E') i stratności (E'') w funkcji temperatury dla azopoliimidu **PI-1**.

Rysunek 55. Budowa chemiczna azopoliimidów „typu T” (**PI-5 – PI-10**) oraz zdjęcia osadów.

Rysunek 56. Dyfraktogramy rentgenowskie azopoliimidów „typu T” (**PI-5 – PI-7, PI-9, PI-10**).

Rysunek 57. Temperatury zeszklenia azopoliimidów „typu T” (**PI-5 – PI-10**) odczytane z drugiego cyklu ogrzewania. Wartość T_g **PI-8** pochodzi z pracy.

Rysunek 58. (a) Krzywe termogravimetryczne obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury oraz (b) krzywe różniczkowe DTG azopoliimidów „typu T” (**PI-7, PI-10**).

Rysunek 59. Budowa chemiczna azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**).

Rysunek 60. Temperatury zeszklenia azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**) odczytane z drugiego cyklu ogrzewania. Wartości T_g **PI-11** i **PI-12** pochodzą z pracy, natomiast **PI-13** i **PI-14** z publikacji.

Rysunek 61. Budowa chemiczna matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**) oraz zdjęcia osadów.

Rysunek 62. Dyfraktogramy rentgenowskie matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**) i polistyrenowej (**PS**).

Rysunek 63. Temperatury zeszklenia matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**) i polistyrenowej.

Rysunek 64. Zmiany E' , E'' i $\tan\delta$ w funkcji temperatury dla **PETI-1**.

Rysunek 65. Budowa chemiczna matryc polimerowych, azochromoforów, oznaczenia układów typu „gość-gospodarz” oraz procentowa zawartość azobarwników w azopolimerach.

Rysunek 66. Wybrane dyfraktogramy rentgenowskie układów typu „gość-gospodarz” z różną zawartością procentową azochromoforu.

Rysunek 67. (a) Krzywe termogravimetryczne obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury oraz (b) krzywe różniczkowe DTG układów typu „gość-gospodarz” (**PI-19a – PI-19c**).

Rysunek 68. Zmiany współczynnika i modułu stratności oraz modułu zachowawczego w funkcji temperatury (a) **PI-18-a** i (b) **PI-18-d** z odpowiednio 2 i 10% zawartością azobarwnika.

Rysunek 69. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (a) **PI-1**, (b) **PI-2** i (c) **PI-3** przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzącą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*.

Rysunek 70. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzącą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**).

Rysunek 71. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis poliimidów „typu T” (a, c, e) z pochodnymi azopirydyny (**PI-5 – PI-7**) lub (b, d, f) azobenzenu (**PI-8 – PI-10**) przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzącą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*.

Rysunek 72. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzącą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji azopolimerów „typu T” (**PI-8, PI-9**).

Rysunek 73. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (a) **PI-13** i (b) **PI-14** przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzącą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*.

Rysunek 74. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzącą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji, azopolimerów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym **PI-13** i **PI-14**.

Rysunek 75. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis układów typu „gość-gospodarz” z 2% zawartością pochodnej azobenzenu **PI-15-a** (a) lub azopirydyny **PI-17** (b), **PI-18-a** (c), **PI-20** (d) i **PI-33** (e), przed naświetleniem, po ekspozycji na wiązkę wzbudzącą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*.

Rysunek 76. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzącą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji układów typu „gość-gospodarz” z 2% zawartością azochromoforu (**PI-15-a** i **PI-18-a**).

Rysunek 77. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis układów typu „gość-gospodarz” z 50% zawartością pochodnej azobenzenu (a i b) z grupą hydroksyalkoksyłową (**PI-23-c** i **PS-1-b**) lub (c i d) hydroksyłową (**PI-24-c** i **PS-2-b**), przed naświetleniem i po naświetleniu wiązką wzbudzącą oraz termiczna relaksacja *cis-trans*.

Rysunek 78. Zawartość izomeru *cis* po naświetleniu wiązką wzbudzącą w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu izomeryzacji układów typu „gość-gospodarz” **PI-23-c** i **PI-24-c** z 50% zawartością azochromoforu.

Rysunek 79. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**).

Rysunek 80. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym: (a) **PI-1 i PI-2** oraz (c) **PI-3**.

Rysunek 81. Znormalizowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**).

Rysunek 82. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis azopoliimidów „typu T” (**PI-9 i PI-10**).

Rysunek 83. (a) Krzywe narastania i (b) unormowane krzywe relaksacji fotoindukowanej dwójłomności azopoliimidów „typu T” (**PI-9 i PI-10**).

Rysunek 84. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis układów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycy polieteroimidowej: a) i b) o najwyższej (**PI-15-a, PI-16, PI-17, PI-18-a, PI-19-a, PI-20, PI-21, PI-22-a**) oraz c) i d) najniższej (**PI-27 – PI-34**) masie molowej.

Rysunek 85. (a) Krzywe narastania i (b) relaksacji fotoindukowanej dwójłomności układów typu „gość-gospodarz”.

Rysunek 86. (a) Efekt fotomechaniczny azopolimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) pod wpływem światła spolaryzowanego w kierunku równoległym do długiej osi próbki oraz (b) powrót materiału do stanu przed naświetleniem, wywołany światłem lasera o polaryzacji prostopadłej względem długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 15 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej.

Rysunek 87. (a) Efekt fotomechaniczny azopolimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) pod wpływem światła spolaryzowanego w kierunku równoległym do długiej osi próbki oraz (b) jej powrót do stanu przed naświetleniem, wywołany światłem lasera o polaryzacji prostopadłej względem długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. × 3 mm szer. × ok. 40 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej.

Rysunek 88. Termiczna relaksacja folii azopolimeru funkcjonalizowanego w łańcuchu głównym (**PI-1**) po wyłączeniu wiązki wzbudzającej.

Rysunek 89. Matryce (a) polistyrenowa i (b) polieteroimidowa po 5-minutowej ekspozycji na światło spolaryzowane w kierunku równoległym do długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej.

Rysunek 90. Efekt fotomechaniczny układów typu „gość-gospodarz”: (a) **PI-24-b**, (b) **PI-24-c**, (c) **PI-23-c** przed i po 30 s – 5min naświetlenia światłem spolaryzowanym o polaryzacji równoległej względem długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej.

Rysunek 91. Efekt fotomechaniczny azopolimerów (a) **PS-2-a**, (b) **PS-2-b**, (c) **PS-1-a**, (d) **PS-1-b** przed i po 15s – 5min naświetleniu światłem spolaryzowanym o polaryzacji równoległej względem długiej osi próbki. Wymiary folii: 8 mm dł. × 2 mm szer. × ok. 24-34 μm grub. Kierunek działania wiązki laserowej: od prawej do lewej.

Rysunek 92. Zależność mocy wiązki światła ugiętego w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu azopolimerów „typu T” (a) **PI-8** i **PI-10**, (c) **PI-9**.

Rysunek 93. Profil powierzchni siatki reliefowej azopolimeru **PI-9** „typu T”.

Rysunek 94. Zależność mocy wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu (a) **PI-18-a**, (b) **PI-18-b**, (c) **PI-18-c** i (d) **PI-18-d**.

Rysunek 95. Profil powierzchni siatek reliefowych układu (a) **PI-18-c** i (b) **PI-18-d**. Dwu- (c) i trójwymiarowe (d) obrazy warstwy **PI-18-d** uzyskane przy użyciu AFM.

Rysunek 96. Schemat budowy komórki ciekłokrystalicznej.

Rysunek 97. Schemat działania komórki ciekłokrystalicznej opartej na strukturze skręconego nematyka (a) bez przyłożonego pola elektrycznego, (b) z przyłożonym polem elektrycznym.

Rysunek 98. Obrazy uzyskane z mikroskopu polaryzacyjnego dla komórki ciekłokrystalicznej z **PI-9** jako warstwą przewodzącą, umieszczonej pomiędzy skrzyżowanymi analizatorem i polaryzatorem i naświetlone światłem UV (a) bez przyłożonego pola elektrycznego, (b) z przyłożonym napięciem.

Rysunek 99. Zdjęcie membrany do separacji gazów.

9. Spis tabel

Tabela 1. Rozpuszczalność azochromoforów w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie.

Tabela 2. Temperatury topnienia (T_t), zeszklenia (T_g) i krystalizacji (T_k) azochromoforów.

Tabela 3. Stabilność termiczna azochromoforów.

Tabela 4. Lepkość zredukowana (η_{red}), wagowo (M_w) i liczbowo (M_n) średnich mas molowych i rozrzut mas molowych (M_w/M_n) azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) oraz poliimidu **PI-4**.

Tabela 5. Rozpuszczalność azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) oraz poliimidu **PI-4** w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

Tabela 6. Stabilność termiczna azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**) oraz poliimidu **PI-4**.

Tabela 7. Lepkość zredukowana, średnie masy molowe i rozrzut mas azopoliimidów „typu T” (**PI-5 – PI-10**).

Tabela 8. Rozpuszczalność azopoliimidów „typu T” (**PI-5 – PI-10**) w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

Tabela 9. Stabilność termiczna azopoliimidów „typu T” (**PI-5 – PI-10**).

Tabela 10. Lepkość zredukowana oraz stopnie podstawienia azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**).

Tabela 11. Rozpuszczalność azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**) w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

Tabela 12. Stabilność termiczna azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-11 – PI-14**).

Tabela 13. Lepkość zredukowana, średnie masy molowe i rozrzut mas molowych matryc polimerowych.

Tabela 14. Rozpuszczalność matryc polimerowych.

Tabela 15. Stabilność termiczna matryc polieteroimidowych (**PETI-1 – PETI-3**) i polistyrenowej.

Tabela 16. Wartości parametrów otrzymanych z badań DMA oraz temperatury zeszklenia z analizy DSC matryc polimerowych.

Tabela 17. Właściwości mechaniczne matryc polimerowych.

Tabela 18. Temperatuty zeszklenia matryc polimerowych (T_{g1}), azochromoforów (T_{g2}) i układów typu „gość-gospodarz” (T_g) oraz temperatur topnienia azobarwników (T_t).

Tabela 19. Stabilność termiczna układów typu „gość-gospodarz”.

Tabela 20. Wartości parametrów otrzymanych z badań DMA oraz temperatur zeszklenia z analizy DSC układów typu „gość-gospodarz”.

Tabela 21. Właściwości mechaniczne układów typu „gość-gospodarz”.

Tabela 22. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomeru *trans* oraz punktów izobestycznych dla pochodnych azobenzenu i azopirydyny w chloroformie i etanolu.

Tabela 23. Termiczne stałe szybkości *cis-trans* (k_{c-t}) pochodnych azobenzenu i azopirydyny.

Tabela 24. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia oraz po 24 godzinach i 7 dniach relaksacji azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**).

Tabela 25. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia oraz po 24 godzinach relaksacji azopoliimidów „typu T” (**PI-8 – PI-10**).

Tabela 26. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia oraz po 24 godzinach relaksacji azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu bocznym (**PI-13 i PI-14**).

Tabela 27. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia i po 2 godzinach relaksacji układów typu „gość-gospodarz” z 2% zawartością azochromoforu (**PI-15-a, PI-16, PI-17, PI-18-a, PI-19-a, PI-20, PI-21, PI-30, PI-33**).

Tabela 28. Położenie maksimów pasm absorpcji (λ_{maks}) izomerów *trans* i *cis*, punktów izobestycznych oraz zawartość izomeru *cis* bezpośrednio po 3 minutach naświetlenia oraz po 2 godzinach relaksacji układów typu „gość-gospodarz” z 50% zawartością azochromoforu (**PI-23-c, PI-24-c, PS-1-b, PS-2-b**).

Tabela 29. Wartości grubości warstw polimerowych, współczynników absorpcji światła o długości fali 445 nm, wartości fotoindukowanych dwójłomności oraz ich relaksacji po 300 s od wyłączenia wiązki wzbudzającej dla azopoliimidów funkcjonalizowanych w łańcuchu głównym (**PI-1 – PI-3**).

Tabela 30. Wartości grubości warstw polimerowych, współczynników absorpcji światła o długości fali 405 nm, wartości fotoindukowanych dwójłomności oraz ich relaksacji po 300 s od wyłączenia wiązki wzbudzającej dla azopoliimidów „typu T” (**PI-8 – PI-10**).

Tabela 31. Wartości grubości warstw polimerowych, współczynników absorpcji światła o długości fali 405 nm, wartości fotoindukowanych dwójłomności oraz ich relaksacji po 40 i 150 s od wyłączenia wiązki wzbudzającej dla układów typu „gość-gospodarz” opartych na matrycy polieteroimidowej o najwyższej (**PI-15-a, PI-16, PI-17, PI-18-a, PI-19-a, PI-20, PI-21, PI-22-a**) oraz najniższej (**PI-27 – PI-34**) masie molowej.

Tabela 32. Przepuszczalność i selektywność gazów dla azopolimeru **PI-1** w formie *cis* i *trans* oraz poliimidu **PI-4**.

Tabela 33. Warunki imidyzacji termicznej azopoliimidów.

10. Dorobek naukowy

Sumaryczny Impact Factor = 50,115

Sumaryczne pkt MNiSW = 1210

Indeks Hirsha = 5

Dorobek naukowy wchodzący w skład rozprawy doktorskiej:

Publikacje:

1. **K. Bujak**, H. Orlikowska, J.G. Małecki, E. Schab-Balcerzak, S. Bartkiewicz, J. Bogucki, A. Sobolewska, J. Konieczkowska, „*Fast dark cis-trans isomerization of azopyridine derivatives in comparison to their azobenzene analogues: experimental and computational study*”, *Dyes Pigm.* 160 (2019) 654–662. (IF: 4,613, MNiSW: 100).
2. J. Konieczkowska, **K. Bujak**, K. Nocoń, E. Schab-Balcerzak, „*The large and stable photomechanical effect in the glassy guest-host azopolymers*”, *Dyes Pigm.* 171 (2019) 107659. (IF: 4,613, MNiSW: 100).
3. **K. Bujak**, K. Nocoń, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, J. Konieczkowska, „*Azopolymers with imide structures as light-switchable membranes in controlled gas separation*”, *Eur. Polym. J.* 118 (2019) 186–194. (IF: 3,862, MNiSW: 100).
4. **K. Bujak**, H. Orlikowska, A. Sobolewska, E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, S. Bartkiewicz, J. Konieczkowska, „*Azobenzene vs azopyridine and matrix molar masses effect on photoinduced phenomena*”, *Eur. Polym. J.* 115 (2019) 173–184. (IF: 3,862, MNiSW: 100).
5. **K. Bujak**, I. Sava, I. Stoica, V. Tiron, I. Topala, R. Węglowski, E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, „*Photoinduced properties of “T-type” polyimides with azobenzene or azopyridine moieties*”, *Eur. Polym. J.* 126 (2020) 109563. (IF: 3,862, MNiSW: 100).
6. J. Konieczkowska, A. Kozanecka-Szmigiel, **K. Bujak**, D. Szmigiel, J.G. Małecki, E. Schab-Balcerzak, „*Photoresponsive behaviour of “T-type” azopolyimides. The unexpected high efficiency of diffraction gratings, modulations and stability of the SRG in azopoly(ether imide)*”, *Mater. Sci. Eng. B* 273 (2021) 115387 (IF: 4,051, MNiSW: 100)

Konferencje naukowe:

a) Komunikaty

1. **K. Bujak**, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, S. Bartkiewicz, „*Reakcja izomeryzacji cis-trans – porównanie pochodnych azopirydyny i azobenzenu*”, *Pomiędzy Naukami VII Ogólnopolska Konferencja dla Młodych Naukowców*, Chorzów, 14.09.2018.
2. **K. Bujak**, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, „*Efekt fotomechaniczny w amorficznych azopolimerach typu „gość-gospodarz”*”, XXIV Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, Zakopane, 15-18.09.2019.
3. **K. Bujak**, J. Konieczkowska, H. Orlikowska, A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, E. Schab-Balcerzak, „*Fotoindukowane właściwości azopoliimidowych układów typu „gość-gospodarz”*”, *Science Beyond Disciplines*, Chorzów, 19-20.09.2019.

b) Postery

1. **K. Bujak**, J. Konieczkowska, H. Orlikowska, A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, E. Schab-Balcerzak, „*Effect of the chemical structure of the chromophore on selected physicochemical properties of azopolymers*”, *Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics*, Łódź, 25-27.04.2019.
2. **K. Bujak**, J. Konieczkowska, K. Nocoń, A. Wolinska-Grabczyk, E. Schab-Balcerzak, „*Light-switched azopolyimide membranes for controlled gas separation*”, *IV International Conference Inter Nano Poland*, Katowice, 16-17.11.19.

Nagrody i wyróżnienia:

1. **Wyróżnienie** JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego prof. dr hab. Andrzeja Kowalczyka w XI edycji konkursu za osiągnięcia naukowe i działalność popularyzacyjną, Katowice, 19.06.2019.
2. **Nagroda** za najlepszą prezentację ustną pt. „*Fotoindukowane właściwości azopoliimidowych układów typu „gość-gospodarz”*” podczas konferencji naukowej *Science Beyond Disciplines*, Chorzów, 19-20.09.2019

Stypendia:

1. **Stypendium** Rektora Uniwersytetu Śląskiego dla Najlepszego Doktoranta w roku akademickim 2018/2019, 2019/2020 oraz 2020/2021.
2. Zwiększenie **stypendium** doktoranckiego z dotacji projakościowej w roku akademickim 2018/2019, 2019/2020 i 2020/2021.

Działalność popularnonaukowa:

1. Współorganizator, pomysłodawca i wykonawca pokazów chemicznych podczas **XII i XIII edycji Święta Liczby Pi** organizowanego przez Uniwersytet Śląski w roku akademickim 2017/2018 i 2019/2020.
2. Współorganizator i wykonawca podczas **XII i XIII edycji Konkursu Chemicznego** organizowanego przez Uniwersytet Śląski w roku akademickim 2017/2018 i 2019/2020.

Krótkoterminowe pobyty naukowe:

1. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 07.08-06.11.2017r.
2. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 03-16.12.2018r.
3. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 14.01-05.02.2019r.
4. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 18-25.03.2019r.
5. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 13-17.05.2019r.
6. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 27.05-03.06.2019r.
7. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 01-04.07.2019r.
8. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 20-31.01.2020r.
9. Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, 07-14.09.2020r.

Dorobek naukowy poza zakresem rozprawy doktorskiej:

Publikacje:

1. A. Szlapa-Kula, S. Kula, M. Filapek, A. Fabianczyk, **K. Bujak**, M. Siwy, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Maćkowski, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, „*Synthesis, electrochemistry and optical properties with electroluminescence ability of new multisubstituted naphthalene derivatives with thiophene and carbazole motifs*”, *J. Lumin.* 196 (2018) 244–255. (IF: 3,280, MNiSW: 70).
2. S. Kula, A. Szlapa-Kula, S. Kotowicz, M. Filapek, **K. Bujak**, M. Siwy, H. Janeczek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, „*Phenanthro[9,10-d]imidazole with thiophene rings toward OLEDs application*”, *Dyes Pigm.* 159 (2018) 646–654. (IF: 4,613, MNiSW: 100).
3. S. Kula, A. Szlapa-Kula, M. Filapek, **K. Bujak**, S. Kotowicz, M. Siwy, J. Grzelak, M. Szalkowski, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, „*Novel phenanthro[9,10-d]imidazole derivatives - effect of thienyl and 3,4-(ethylenedioxy)thienyl substituents*”, *Synth. Met.* 251 (2019) 40–48. (IF: 3,286, MNiSW: 70).
4. S. Kula, A. Szlapa-Kula, A. Fabiańczyk, P. Gnida, M. Libera, **K. Bujak**, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, „*Effect of thienyl units in cyanoacrylic acid derivatives toward dye-sensitized solar cells*”, *J. Photochem. Photobiol., B: Biol.* 197 (2019) 111555. (IF: 4,383, MNiSW: 100).
5. **K. Bujak**, A. Wasiak, A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, J.G. Malecki, J.E. Nycz, E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, „*A family of azoquinoline derivatives: effect of the substituent at azo linkage on thermal cis-trans isomerization based on an experimental and computational approach*”, *Dyes Pigm.* 175 (2020) 108151. (IF: 4,613, MNiSW: 100).
6. **K. Bujak**, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, „*Azobenzene functionalized “T-type” poly(amide imide)s vs. guest-host systems – a comparative study of structure-property relations*”, *Materials* 13 (2020) 1912. (IF: 3,057, MNiSW: 100).

7. P. Gnida, **K. Bujak**, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, „*Poly(amic acid)s vs. polyimides with π -conjugated –N=N– units: cis-trans isomerization reaction and kinetics of thermal imidization*”, Opt. Mater. 104 (2020) 109931. (IF: 2,779, MNiSW: 70).

8. J. Konieczkowska, **K. Bujak**, E. Schab-Balcerzak, „*A short review of the photomechanical effect in azo-containing amorphous (glassy) polymers*”, Express Polym. Lett. 15 (2021) 459-472 (IF: 3,292, MNiSW: 100).

Konferencje/seminaria naukowe:

a) Postery

1. **K. Bujak**, J. Konieczkowska, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, „*Effect off chemical structure of the functionalized azopoly(ester imide)s on the selected properties*”, International Workshop on Polymer Science and Polymeric Materials, Zabrze, 10.11.2017.

2. **K. Bujak**, J. Konieczkowska, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, „*Wpływ międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w poliimidach na ich właściwości fizykochemiczne – w tym na fotoindukowaną dwójłomność*”, X Interdyscyplinarna Konferencja naukowa Tygiel 2018 - Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju, Lublin, 17-18.03.2018.

3. **K. Bujak**, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, „*Zastosowanie spektroskopii $^1\text{H NMR}$ oraz FTIR do badań obecności międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w azopolimerach*”, XII Seminarium Naukowe - Aktualne Problemy Chemii Analitycznej, Katowice, 11.05.2018.