

·研究简报·

## 含双偶氮生色团的环氧树脂类聚合物的合成与表征<sup>\*</sup>

殷建军 叶 钢 王晓林 和亚宁 王晓工<sup>\*\*</sup>

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

**摘 要** 通过重氮偶合反应制备了含氨基取代基的假茛苕型偶氮小分子,并将其再配制成重氮盐,在极性溶剂中与含苯胺残基的环氧前体聚合物进行重氮偶合反应,制备了3种含双偶氮生色团的环氧树脂基聚合物 BP-2A-35-CN、BP-2A-35-NT 和 BP-2A-35-2NT. 利用仪器分析手段对其结构和热性能进行了表征;采用干涉激光辐照的方法,研究了不同取代基团对聚合物的光致表面起伏光栅形成过程的影响. 研究表明,在相同光照条件下,BP-2A-35-CN 和 BP-2A-35-NT 膜表面可形成正弦波形起伏光栅,但 BP-2A-35-2NT 膜表面无法形成明显的起伏结构.

**关键词** 双偶氮生色团, 环氧树脂, 偶氮聚合物

随着对信息需求量的持续增长,人们一直致力于发展以光为载体的信息传输、处理、显示和存储技术,用于有关领域的新材料是研究的前沿领域. 近年来,偶氮聚合物材料以其特有的光响应性能成为了光功能材料研究的一大热点.

在光的作用下,偶氮生色团会发生可逆顺反异构反应,可导致材料发生光致相变、光致二向色性、光致分子质量迁移等变化,这些特性可用于光存储、光开关等光学器件. 同时,具有推拉电子结构的偶氮生色团具有较强的二阶非线性光学效应,在电光调制器,光折变材料等领域具有潜在的应用价值<sup>[1~5]</sup>. 近年来的研究发现,偶氮聚合物薄膜在干涉偏振光场的驱动下可形成光致表面起伏光栅(SRG). 这一现象的本质是在偏振光场作用下聚合物发生的质量迁移,与偶氮生色团的光致顺反异构反应有密切关系. 偶氮生色团的结构对 SRG 的形成有着重要的影响,但已有的理论模型还不能完全解释这一现象和对应的结构性能关系<sup>[6~12]</sup>.

双偶氮生色团是指在共轭结构中包含两个偶氮基团的分子. 到目前为止,对含双偶氮生色团聚合物的研究较少,而有关双偶氮聚合物的光致表面起伏光栅行为的研究报道则更少. 其原因之一是,双偶氮生色团合成相对困难,且含有强推拉电子基团的双偶氮生色团由于具有较强的偶极-偶极相互作用,通常溶解性较差<sup>[13]</sup>. 本文合成了具

有甲基取代侧基的偶氮生色团,利用聚合物的后重氮偶合反应<sup>[14,15]</sup>,得到了具有较好溶解性的环氧树脂类双偶氮聚合物,对其结构进行了表征,并对其光致表面起伏光栅性能进行了研究.

### 1 双偶氮聚合物的合成

含双偶氮生色团的环氧树脂类聚合物的合成路线如图1所示. 首先,分别合成含有氨基和拉电子基团的氨基偶氮苯分子以及含有苯胺残基的前体聚合物 BP-AN. 然后,通过后重氮偶合反应制备目标聚合物 BP-2A-35-CN、BP-2A-35-NT 以及 BP-2A-35-2NT.

**1.1 氨基偶氮苯分子的合成** 这3种氨基偶氮苯分子都通过重氮偶氮方法合成. AZ-35-CN 的合成是将 0.59 g (5 mmol) 对氨基苯甲氧、15 mL 冰醋酸和 1 mL 浓硫酸混合,置于冰水浴中冷却. 将 0.4 g (5.8 mmol) 亚硝酸钠用 2 mL 去离子水溶解,在搅拌条件下缓慢滴加入上述溶液中反应 5 min,得到重氮盐溶液. 将其缓慢加入 0.605 g (5 mmol) 3,5-二甲基苯胺的 5 mL 甲酸溶液中,用乙酸钠水溶液调节体系 pH 值至 4~5,反应 3 h,过滤并水洗,干燥后可得到橙黄色粉末,产率 90%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.83 (2H, d), 7.74 (2H, d), 6.43 (2H, s), 4.01 (2H, br), 2.56 (6H, s). AZ-35-NT 的合成方法与 AZ-35-CN 相似,得到暗红色粉末,产率 91%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 8.31 (2H, d), 7.87 (2H, d), 6.43 (2H,

<sup>\*</sup> 2009-11-13 收稿,2009-12-04 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2007AA03Z409)资助项目; <sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

s), 4.06 (2H, br), 2.56 (6H, s). AZ-35-2NT 的合成是将 0.4 g (5.8 mmol) 亚硝酸钠与 5 mL 浓硫酸混合, 搅拌并加热升温至 65℃, 保温 5 min, 降至 5℃ 以下. 在冰水浴条件下, 将 0.9 g (5 mmol) 2,4-二硝基苯胺加入其中, 搅拌至完全溶解, 用 10

mL 冷去离子水稀释, 得到重氮盐溶液. 偶合反应过程与 AZ-35-NT 相似, 干燥得到紫黑色粉末, 产率 91%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.64 (1H, d), 8.42 (1H, m), 7.81 (1H, d), 6.41 (2H, s), 4.33 (2H, br), 2.54 (6H, s).

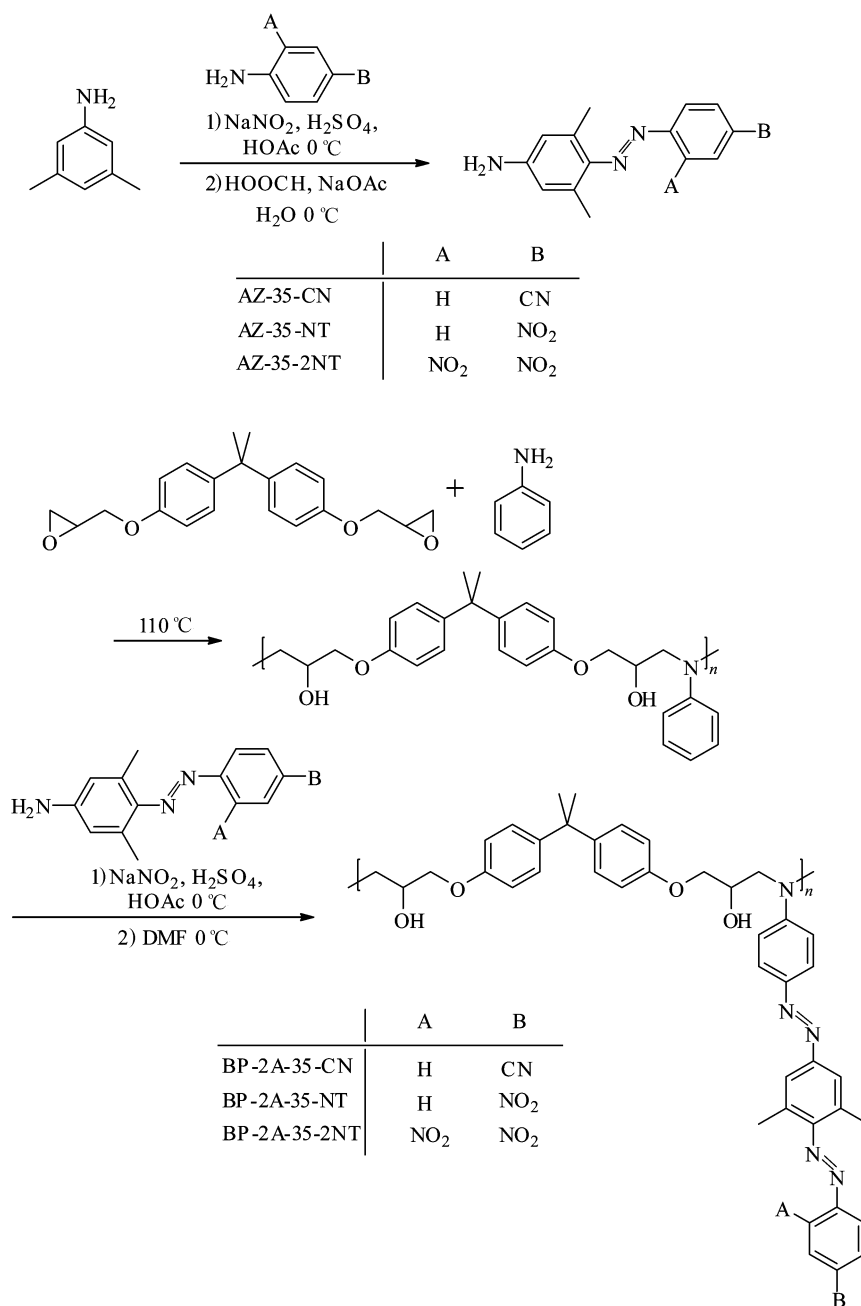


Fig. 1 Synthetic route of the azo polymers

**1.2 前体聚合物 BP-AN 的合成** 将双酚 A 环氧 17 g (0.05 mol) 与苯胺 4.65 g (0.05 mol) 混合, 在氮气保护下加热至 110℃ 反应 6 h<sup>[14]</sup>. 将产物溶解于 THF 中, 用乙醇/石油醚 ( $V_1:V_2 = 1:1$ ) 沉淀, 弃去上层清液, 固体于 60℃ 真空干燥 24 h,

得到白色固体, 产率 90%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 7.07 (6H), 6.82 (4H), 6.72 (2H), 6.54 (1H), 4.03 (2H), 3.87 (4H), 3.34 ~ 3.75 (4H), 1.55 (6H). 聚合度为 18.

**1.3 偶氮聚合物的合成** 偶氮聚合物 BP-2A-

35-CN 的合成是将 0.675 g (2.5 mmol) AZ-35-CN、12 mL 冰醋酸、5 mL 丙酸和 0.5 mL 浓硫酸混合,置于冰水浴中.将 0.21 g (3 mmol) 亚硝酸钠用 2 mL 去离子水溶解,在搅拌条件下缓慢滴入上述溶液中,于冰水浴条件下持续反应 20 min.将重氮盐溶液缓慢滴入 0.946 g (2 mmol) BP-AN 的 125 mL DMF 溶液中,保持冰水浴和搅拌反应约 12 h,将反应液用水沉淀,过滤得到粗产品,用水洗涤至中性.将粗产品干燥,用四氢呋喃溶解,滤去不溶物,用石油醚进行沉淀,过滤并干燥得到暗紫色产物,产率 71%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3442 (O—H), 2227 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1597, 1508 (Benz. ring).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 8.02 (2H), 7.95 (2H), 7.71 (2H), 7.56 (4H), 6.80 (6H), 5.40 ~ 5.30 (2H), 2.43 (6H), 1.54 (6H). 官能化度 84%.

偶氮聚合物 BP-2A-35-NT 的合成与前述反应条件相同,最终得到紫黑色产物,产率 75%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3390 (O—H), 2958, 2870 ( $-\text{CH}_3$ ), 1597, 1508 (Benz. ring), 1340 ( $-\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 8.37 (2H), 7.98 (2H), 7.70 (2H), 7.56 (2H), 7.06 (4H), 6.80 (6H), 5.50 ~ 5.30 (2H), 2.44 (6H), 1.54 (6H). 官能化度 85%.

偶氮聚合物 BP-2A-35-2NT 的合成与前述反应条件相同,最终得到紫黑色产品,产率 75%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3421 (O—H), 2964, 2872 ( $-\text{CH}_3$ ), 1597, 1508 (Benz. ring), 1541, 1344 ( $-\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ ): 8.93 (1H), 8.48 (1H), 7.85 (1H), 7.68 (2H), 7.57 (2H), 7.07 (4H), 6.83 (6H), 5.50 ~ 5.30 (2H), 2.47 (6H), 1.55 (6H). 官能化度 83%.

## 2 含双偶氮生色团的环氧树脂类聚合物的表征

图 2 和图 3 分别为前体聚合物和偶氮聚合物的氢核磁共振谱图.与图 2 相比,图 3 中对应苯胺残基上胺基对位氢原子的吸收峰 ( $\delta = 6.54$ ) 明显减弱;新增两个苯环对应的吸收峰出现在低场区域;在高场区 ( $\delta = 2.43$ ) 出现了偶氮生色团上甲基取代基的氢原子.这都证明通过后重氮偶合反应成功地在聚合物中引入了双偶氮基团.其官能化度可由低场区苯环上的吸收峰与  $\delta = 1.55$  处主链上甲基吸收峰的积分面积相比得到.

BP-2A-35-CN, BP-2A-35-NT 和 BP-2A-35-2NT 的紫外可见吸收光谱(使用 DMF 为溶剂,用 Perkin-Elmer Lambda Bio-40 光谱仪测定)如图 4

所示.最强吸收峰对应着偶氮苯基团的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁, BP-2A-35-CN 的最大吸收波长为 491 nm, BP-2A-35-NT 最大吸收波长为 503 nm, BP-2A-35-2NT 的最大吸收波长为 543 nm.

由 DSC 分析(TA DSC 2920 型示差扫描量热计,升温速率 10 K/min)得聚合物的玻璃化转变温度,由于生色团之间偶极相互作用,3 种偶氮聚合物的  $T_g$  明显高于前体聚合物 BP-AN.由 TGA 分析(TGA 2050 热重分析仪,升温速率 10 K/min)得到了聚合物的热分解温度,由于偶氮生色团的热分解温度低于聚合物主链结构的热分解温度,因此偶氮聚合物的  $T_d$  低于前体聚合物.各表征数据列于表 1 中.

Table 1  $T_g$ s and  $T_d$ s of the prepared polymer

| Azo polymers | $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|--------------|------------------------------|------------------------------|
| BP-AN        | 79                           | 366                          |
| BP-2A-35-CN  | 136                          | 272                          |
| BP-2A-35-NT  | 121                          | 275                          |
| BP-2A-35-2NT | 135                          | 228                          |

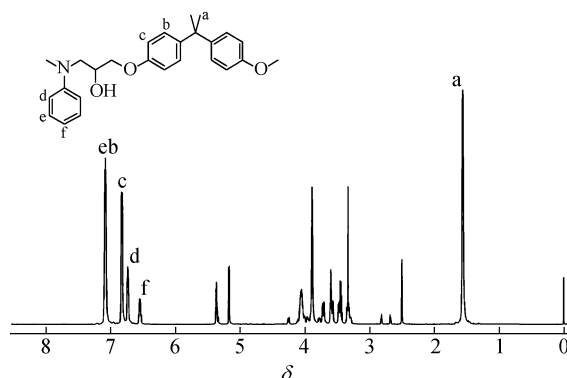
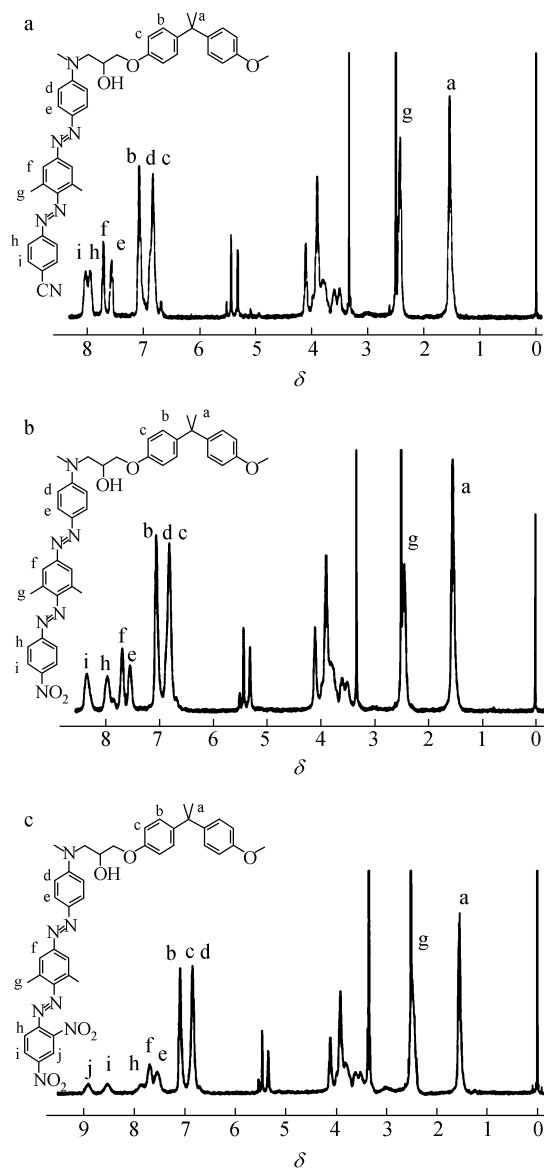


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of precursor polymer BP-AN

## 3 光致表面起伏光栅

将 3 种偶氮聚合物分别配制成 10 wt% 的 DMF 溶液,用孔径为 4.5  $\mu\text{m}$  的过滤膜过滤,在载波片上旋涂成膜,真空 70 $^{\circ}\text{C}$  干燥 24 h,得到表面平整的聚合物薄膜.表面起伏光栅刻写采用光强为 80  $\text{mW}/\text{cm}^2$  两束 p 偏振干涉激光(532 nm, 固体半导体激光)辐照,具体光路参照文献[16].

图 5 为用 AFM (Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.) 观察到的聚合物 BP-2A-35-CN 薄膜表面形貌.经 600 s 照射后, BP-2A-35-CN, BP-2A-35-NT 膜表面均可形成起伏光栅;但 BP-2A-35-2NT 膜在相同光照条件下,没有形成明显的表面起伏光栅.这一结果说明,偶氮生色团上多

Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectra of azo polymers

a) BP-2A-35-CN; b) BP-2A-35-NT; c) BP-2A-35-2NT

个取代侧基对表面起伏结构的形成有明显影响。

#### 4 结论

综上所述,我们通过聚合物后重氮偶合反应合成了一系列新的双偶氮聚合物。偶氮聚合物 BP-2A-35-CN 和 BP-2A-35-NT 在 532 nm 偏振干涉激光的照射下,可形成表面起伏光栅;而偶氮基

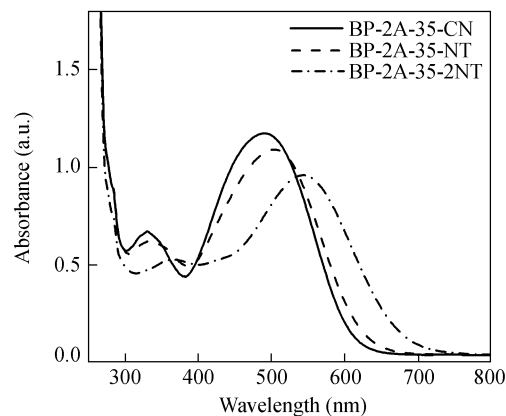


Fig. 4 UV-Vis spectra of BP-2A-35-CN, BP-2A-35-NT, and BP-2A-35-2NT in DMF

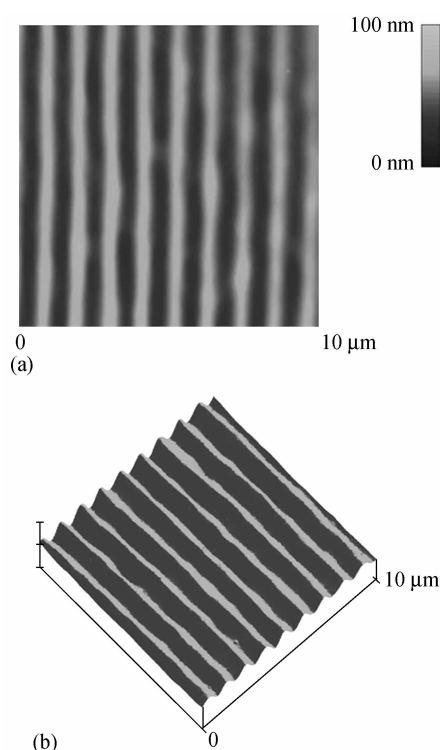


Fig. 5 AFM images of the surface relief gratings

a) 2-D view; b) 3-D view

团邻位含 3 个取代基团的聚合物 BP-2A-35-2NT 则无法形成表面起伏光栅。

#### REFERENCES

- Burland D M, Miller R D, Walsh C A. Chem Rev, 1994, 94: 31 ~ 75
- Ichimura K. Chem Rev, 2000, 100: 1847 ~ 1873
- Delaire J A, Nakatani K. Chem Rev, 2000, 100: 1817 ~ 1845
- Natansohn A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102: 4139 ~ 4175
- Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268: 1873 ~ 1875

- 6 Barrett C J, Rochon P L, Natansohn A L. *J Chem Phys*, 1998, 109: 1505 ~ 1516
- 7 Viswanathan N K, Balasubramanian S, Li L, Kumar J, Tripathy S K. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 6064 ~ 6070
- 8 Pedersen T G, Johansen P M, Holme N C R, Ramanujam P S, Hvilsted S. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 89 ~ 92
- 9 Tanchak O M, Barrett C J. *Macromolecules*, 2005, 38: 10566 ~ 10570
- 10 Lefin P, Fiorini C, Nunzi J M. *Pure Appl Optics*, 1998, 7: 71 ~ 82
- 11 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其祥). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 251 ~ 255
- 12 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其祥). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 549 ~ 553
- 13 Meng X, Natansohn A, Rochon P. *Polymer*, 1997, 38: 2677 ~ 2682
- 14 Wang X G, Kumar J, Tripathy S K, Li L, Chen J I, Marturunkakul S. *Macromolecules*, 1997, 30: 219 ~ 225
- 15 Wang X G, Yang K, Kumar J, Tripathy S K, Chittibabu K G, Li L, Lindsay G. *Macromolecules*, 1998, 31: 4126 ~ 4134
- 16 Yager K G, Barrett C J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2006, 182: 250 ~ 261

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EPOXY-BASED BISAZO POLYMERS

YIN Jianjun, YE Gang, WANG Xiaolin, HE Yaning, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084*)

**Abstract** Three kinds of epoxy-based amorphous polymers containing strong push-pull bisazo chromophores were obtained. For the synthesis, three aminoazobenzene derivatives with different structures were synthesized through azo-coupling reactions between 3, 5-dimethylaniline and diazonium salts of 4-nitroaniline, 2, 4-dinitroaniline and 4-aminobenzonitrile, respectively. The bisazo polymers BP-2A-35-CN, BP-2A-35-NT and BP-2A-35-2NT were synthesized through post-polymerization azo-coupling reaction between a precursor polymer (BP-AN) and diazonium salts of the aminoazobenzene derivatives. The azo polymers were characterized by the spectroscopic methods and thermal analysis. Thin films of the bisazo polymers were used to fabricate surface-relief-gratings (SRGs) by exposing the thin films to an interference pattern of diode-pumped solid state laser beam (532 nm) at modest intensities ( $80 \text{ mW/cm}^2$ ). SRGs can be observed on films of BP-2A-35-CN and BP-2A-35-NT, but no surface structure can be observed on film of the azo polymer with nitro groups at the *o*-positions of azo groups (BP-2A-35-2NT). The result indicates that the azobenzene chromophore shows a significant effect on the SRG formation.

**Keywords** Bisazo chromophore, Epoxy resin, Azo polymer