

·研究简报·

含噻唑偶氮苯生色团环氧树脂类聚合物的合成与表征^{*}

殷建军 王晓林 和亚宁 王晓工^{**}

(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 合成了2-氨基-4-氯-5-甲酰基噻唑和2-氨基-4-氯-5-二氰乙基噻唑. 分别将其与亚硝酰硫酸反应配制成重氮盐, 通过在极性溶剂中与含苯胺残基的环氧树脂类前体聚合物 BP-AN 进行重氮偶合反应, 得到了两种含噻唑偶氮苯生色团的环氧树脂类聚合物 BP-1A-T-F 和 BP-1A-T-2CN. 利用仪器分析手段对其结构、光谱特性和热性能进行了表征, BP-1A-T-F 和 BP-1A-T-2CN 的最大吸收波长分别为 579 nm 和 650 nm; 玻璃化转变温度 152℃ 和 149℃.

关键词 杂环生色团, 噻唑, 重氮偶合反应, 偶氮聚合物

近年来伴随着光通信、光开关、光存储等光学信息工程的发展, 光电信息材料的研究也成为材料科学的研究热点. 偶氮聚合物材料作为一类重要的多功能光响应材料具有在上述多个研究领域中的潜在应用价值. 在干涉光照射下, 偶氮聚合物薄膜表面可产生正弦波结构的光诱导表面起伏光栅, 这一特性可应用于光加工领域制备复杂的表面结构^[1~4]. 在偏振激光充分辐照后, 偶氮基团会垂直于光源偏振方向取向, 达到光诱导各向异性, 这种光诱导双折射和二向色性可应用于光存储、偏振光全息摄影等方面^[5,6]. 在假茛苕型偶氮生色团的化学结构中, 共轭结构两侧分别键接有强推拉电子基团, 这使得共轭体系的电子分布不对称, 可表现非线性光学效应. 因此, 假茛苕型偶氮生色团是一类重要的光功能基团, 含假茛苕型偶氮基团的聚合物可作为非线性光学材料用于制备电光调制器^[7,8]. 掺杂或键接偶氮电光生色团的光导聚合物可产生光折变效应, 可应用于光放大和图像信息处理领域^[9].

在偶氮生色团的化学结构中, 当生色团中苯环结构被电子离域化能较低的杂芳环结构所取代时, 生色团的最大吸收波长会产生“红移”. 合成杂环取代偶氮生色团是制备吸收长波可见光染料的重要方法^[10]. 二阶非线性光学的理论计算及实验结果表明, 在生色团的电子受体端引入缺电性的辅助

电子受体(如噻唑基团), 有利于提高生色团的非线性光学性能^[11~14]. 合成含有噻唑基团的偶氮聚合物在二阶非线性光学领域具有重要价值^[15].

本文首先合成了2-氨基-4-氯-5-甲酰基噻唑, 并由2-氨基-4-氯-5-甲酰基噻唑与丙二腈进行 Knoevenagel 缩合反应, 合成了二氰乙基取代的噻唑分子. 通过双酚 A 环氧与苯胺开环聚合制备了含有苯胺残基的前体聚合物 BP-AN. 将上述两种化合物配制为重氮盐与 BP-AN 进行后重氮偶合反应, 得到了两种含噻唑偶氮苯生色团的环氧树脂类聚合物. 采用¹H-NMR、FTIR、UV-Vis、DSC、TGA 等分析手段, 对制备的聚合物进行了详细的表征.

1 含杂环偶氮生色团的环氧树脂类聚合物的合成

含杂环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2种2-氨基噻唑分子和含有苯胺残基的前体聚合物 BP-AN. 然后, 将两种氨基噻唑分子制备成重氮盐与 BP-AN 进行后重氮偶合反应, 制备目标聚合物 BP-1A-T-F 和 BP-1A-T-2CN.

1.1 2-氨基噻唑分子的合成 2-氨基噻唑啉酮的合成是在 100 mL 圆底烧瓶中加入 7.6 g (0.1 mol) 硫脲和 60 mL 95% 乙醇, 向其中缓慢滴加入 12.2 g (0.1 mol) 氯乙酸乙酯. 加热回流 6 h 后, 冷却至室温, 有大量白色晶体析出, 抽滤得

^{*} 2009-12-10 收稿, 2010-01-26 修稿; 国家高技术研究发展计划(863 计划, 项目号 2007AA03Z409) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

白色固体. 将其溶于 150 mL 去离子水中, 加入乙酸钠调节 pH 值至中性, 得到白色沉淀, 抽滤并干燥得到白色固体, 产率 68%. 产物未经提纯直接用于下一步反应.

2-氨基-4-氯-5-甲酰基噻唑的合成^[16]是在冰水浴条件下,将 30 mL 无水 DMF 加入 100 mL 烧瓶中,置于磁力搅拌器之上.向烧瓶中缓慢滴加入 18 g 三氯氧磷,将 5.8 g (50 mmol) 氨基噻唑啉酮缓慢加入其中,升温至 90℃ 反应 8 h.反应结束后将反应液倾倒入 100 mL 水中,加入 20 g 乙酸钠,得到黄色沉淀.加热至 50℃ 反应 2 h,抽滤并干燥得黄褐色固体.将其溶解于 THF 中,过滤除去不溶物,蒸除溶剂,于 40℃ 真空干燥得到黄色固体,

产率 41%. MS: MW 162.0 (calcd 161.97). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 8.71 (br, 2H), 9.64 (s, 1H). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 117, 147, 173, 179.

2-氨基-4-氯-5-二氰乙烯基噻唑的合成是将 1.62 g (10 mmol) 2-氨基-4-氯-5-甲酰基噻唑与 0.66 g (10 mmol) 丙二腈溶解于 15 mL 无水乙醇, 加入少量吡啶作为催化剂, 加热回流 5 h, 过滤并干燥得到黄色固体 1.68 g, 产率 80%. MS: MW 209.9 (calcd 209.98). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 8.08 (s, 1H), 9.28 (br, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 68, 112, 115, 116, 147, 153, 173.

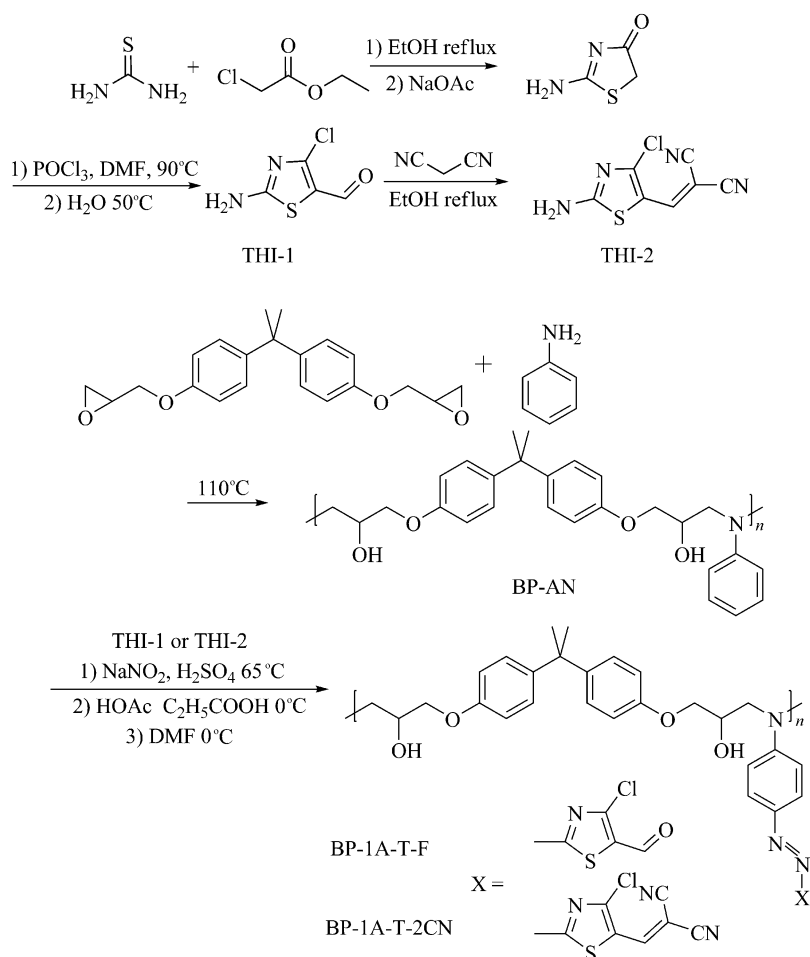


Fig. 1 Synthetic route of the azo polymers

1.2 前体聚合物的合成 将双酚 A 环氧 17 g (0.5 mol) 与苯胺 4.65 g (0.5 mol) 混合, 在氮气保护下加热至 110℃ 反应 6 h^[17]. 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 杂环偶氮聚合物

BP-1A-T-F 的合成^[15]是将 0.09 g (1.3 mmol) 亚硝酸钠加入 2 mL 浓硫酸中,升温至 65℃ 搅拌反应 10 min,置于冰水浴条件下,加入 5 mL 乙酸与 1 mL 丙酸.缓慢加入 0.181 g (1.25 mmol) 2-氨基-4-氯-5-甲酰基噻唑,并于冰水浴中反应 2 h.将环氧树脂 BP-AN 0.46 g (1 mmol) 溶解于 50 mL DMF 加入 100 mL 单口烧瓶中,置于磁力搅拌器上.在冰水浴条件下,在剧烈搅拌状态将重氮盐溶液缓慢滴加入其中,保持 0~5℃ 持续反应 8 h.反应结束后将反应液倾倒入大量水中,抽滤,反复洗涤至滤液为中性.将干燥产物用四氢呋喃溶解,滤去不溶物,将滤液滴入大量石油醚中,得到蓝紫色沉淀.抽滤并干燥,得到蓝紫色粉末,产率 65%. IR (KBr, cm^{-1}): 3394 (O—H), 2962, 2870 ($-\text{CH}_3$), 1660 (Ar—CHO), 1597, 1508 (Benz. ring), 1248 (C—O). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 9.89 (1H), 7.78 (2H), 7.10 (6H), 6.82 (4H), 1.55 (6H). 官能化度 61%.

杂环偶氮聚合物 BP-1A-T-2CN 的合成过程与 BP-1A-T-F 相同,以 2-氨基-4-氯-5-二氰乙烯基噻唑配制重氮盐与 BP-AN 反应,得到蓝色粉末状固体,产率 65%. IR (KBr, cm^{-1}): 3385 (O—H), 2964, 2872 ($-\text{CH}_3$), 2222 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1599, 1508 (Benz. ring), 1234 (C—O). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 8.26 (1H), 7.79 (2H), 7.09 (6H), 6.84 (4H), 1.56 (6H). 官能化度 49%.

2 含杂环偶氮生色团的环氧树脂类聚合物表征

图 2 为前体聚合物和杂环偶氮聚合物的氢核磁共振谱图.与图 2(a) 相比,图 2(b) 与 2(c) 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,胺基间位氢原子吸收峰由 $\delta = 7.07$ 处向低场位移;在低场还出现了甲酰基和二氰乙烯基上氢的特征吸收峰.偶氮基团官能化度可由低场区吸收峰与主链上甲基吸收峰 ($\delta = 1.55$) 的积分面积相比得到.

由 DSC 分析(使用 TA DSC 2920 型示差扫描量热计,升温速度 10 K/min)得到聚合物的玻璃化转变温度.前体聚合物与 2 种偶氮聚合物的 DSC 曲线如图 3 所示.该 2 种聚合物无明显的结晶热转变,均表现出无定形聚合物的特征.由于偶氮生色团的引入使得分子内旋转的位阻增大,同时生色团之间存在偶极-偶极静电相互作用,使得偶氮聚合物的 T_g 明显升高.由 TGA(TGA 2050 热重分析仪,升温速度 10 K/min)得到了聚合物的

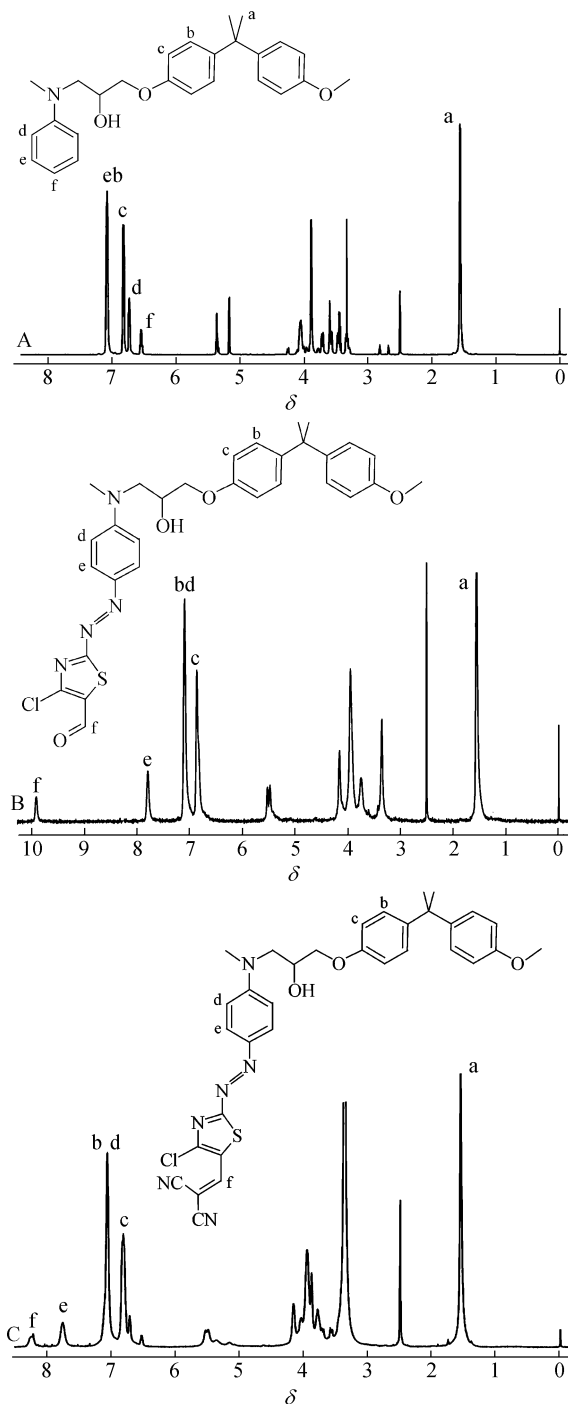


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of polymers

A) BP-AN; B) BP-1A-T-F; C) BP-1A-T-2CN

热分解温度,由数据可知 2 种偶氮聚合物的 T_d 均低于前体聚合物,这是由于杂芳环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.

BP-1A-T-F 和 BP-1A-T-2CN 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-1A-T-F 的最

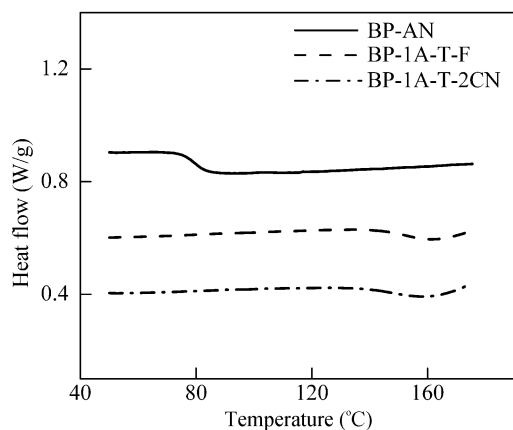


Fig. 3 DSC curves of BP-AN, BP-1A-T-F and BP-1A-T-2CN

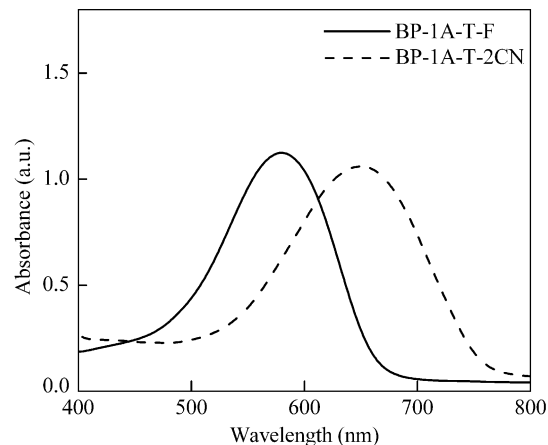


Fig. 4 UV-Vis spectra of BP-1A-T-F and BP-1A-T-2CN in DMF

Table 1 $\lambda_{\max}$ s, T_g s and T_d s of the prepared polymers

Epoxy-based polymers	$\lambda_{\max}$ (nm)	T_g (°C)	T_d (°C)
BP-AN	—	79	366
BP-1A-T-F	579	152	233
BP-1A-T-2CN	650	149	261

大吸收波长为 579 nm, BP-1A-T-2CN 最大吸收波长为 650 nm. 热分析和光谱表征数据列于表 1 中.

3 结论

通过聚合物的后重氮偶合反应制备了 2 种含有噻唑偶氮苯生色团的环氧树脂类聚合物. 聚合物 BP-1A-T-F 和 BP-1A-T-2CN 均为无定形聚合物, 其最大吸收波长分别为 579 nm 和 650 nm, 其玻璃化转变温度 152°C 和 149°C. 其非线性光学性质将在后续研究中报道.

REFERENCES

- 1 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. Appl Phys Lett, 1995, 66: 136 ~ 138
- 2 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. Appl Phys Lett, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 3 Gritsai Y, Goldenberg L M, Kulikovska O, Stumpe J. J Opt A: Pure Appl Opt, 2008, 10: 125304
- 4 Guo M C, Xu Z D, Wang X G. Langmuir, 2008, 24: 2740 ~ 2745
- 5 Ikeda T. J Mater Chem, 2003, 13: 2037 ~ 2057
- 6 Natansohn A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102: 4139 ~ 4175
- 7 Burland D M, Miller R D, Walsh C A. Chem Rev, 1994, 94: 31 ~ 75
- 8 Yesodha S K, Pillai C K S, Tsutsumi N. Prog Polym Sci, 2004, 29: 45 ~ 74
- 9 Ostroverkhova O, Moerner W E. Chem Rev, 2004, 104: 3267 ~ 3314
- 10 Towns A D. Dyes Pigments, 1999, 42: 3 ~ 28
- 11 Albert I D L, Marks T J, Ratner M A. J Am Chem Soc, 1997, 119: 6575 ~ 6582
- 12 Varanasi P R, Jen A K Y, Chandrasekhar J, Namboothiri I N N, Rathna A. J Am Chem Soc, 1996, 118: 12443 ~ 12448
- 13 Breitung E M, Shu C F, McMahon R J. J Am Chem Soc, 2000, 122: 1154 ~ 1160
- 14 Shu C F, Wang Y K. J Mater Chem, 1998, 8: 833 ~ 835
- 15 Wang X G, Yang K, Kumar J, Tripathy S K, Chittibabu K G, Li L, Lindsay G. Macromolecules, 1998, 31: 4126 ~ 4134
- 16 Egli R. US patent, co9b 4 395 544. 1983-07-26
- 17 Wang X G, Kumar J, Tripathy S K, Li L, Chen J I, Marturunkakul S. Macromolecules, 1997, 30: 219 ~ 225

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EPOXY-BASED POLYMERS CONTAINING THIAZOLEAZOBENZENE CHROMOPHORES

YIN Jianjun, WANG Xiaolin, HE Yaning, WANG Xiaogong

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

Abstract Two kinds of epoxy-based azo polymers containing thiazoleazobenzene chromophores have been designed. An epoxy-based precursor polymer was prepared by polymerization of diglycidyl ether of bisphenol-A and aniline. Two 2-aminothiazole derivatives, such as 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole and 2-amino-4-chloro-5-dicyanovinylthiazole, were synthesized and their diazonium salts were prepared. The precursor polymer was postfunctionalized through azo-coupling reactions to form two azo polymers BP-1A-T-F and BP-1A-T-2CN. The azo polymers were characterized by the spectroscopic methods and thermal analysis. Polymers containing heteroaromatic chromophores exhibit improved temporal stability and show good solubility and processibility. The $\lambda_{\max}$ s of BP-1A-T-F and BP-1A-T-2CN obtained by UV-Vis spectroscopy are 579 nm and 650 nm; T_g s of the polymers are 152°C and 149°C, respectively.

Keywords Heteroaromatic chromophore, Thiazole, Azo-coupling reaction, Azo polymer