

偶氮聚电解质的合成及其 pH 敏感行为和热光性能研究*

张 清¹ 管义钧² 曹国荣² 杨冬亚¹ 邱凤仙^{1**}

(江苏大学¹ 化学化工学院² 物理系 镇江 212013)

摘 要 利用偶氮聚电解质上的羧基和偶氮生色基团的特性,研究了侧链偶氮聚电解质的 pH 值敏感性和热光性能.采用重氮-偶合反应方法合成了偶氮苯生色分子 4-(4'-硝基苯基偶氮)苯酚,将生色分子、环氧氯丙烷和 α -甲基丙烯酸通过自由基聚合法,合成了侧链偶氮聚电解质.利用傅里叶红外光谱 (FTIR)、紫外-可见光谱 (UV-Vis) 和核磁共振 (¹H-NMR) 等分析手段对所合成的侧链偶氮聚电解质进行了结构表征.采用差示扫描量热分析仪 (DSC) 对偶氮聚电解质进行了热稳定性表征,其玻璃化转变温度 (T_g) 为 189.8℃,表明具有较高的热稳定性.研究了不同 pH 值的偶氮聚电解质溶液的紫外-可见光谱,结果表明,偶氮聚电解质对 pH 值具有高度敏感性.采用衰减全反射 (ATR) 原理测量聚合物波导薄膜在 650 nm 和 TM 偏振下的折射率和热光系数 dn/dT ,其值为 $-1.92479 \times 10^{-4} \text{℃}^{-1}$,是无机材料如硅酸锌玻璃 ($5.5 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$) 和硼硅酸盐玻璃 ($4.1 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$) 的 10 倍以上,较有机材料聚苯乙烯 ($-1.23 \times 10^{-4} \text{℃}^{-1}$) 和 PMMA ($-1.20 \times 10^{-4} \text{℃}^{-1}$) 大.

关键词 偶氮聚电解质, pH 敏感性, 偶氮生色团, 热光性能

偶氮聚合物具有独特的性能,是具有广泛用途的先进功能材料,如液晶聚合物、非线性光学材料、全息光存储材料、和表面起伏光栅材料等.近年来,侧链含偶氮苯聚合物发展很快,将不同偶氮基引入聚合物中能显著提高聚合物的光学性能.带有可电离基团的偶氮化合物在水溶液中存在电离平衡、亲水疏水平衡,展现出不同于普通偶氮化合物的聚集特性及光学性能.偶氮聚电解质由于其光响应性、水溶性和类似带有可电离基团的偶氮化合物的聚集特性,将成为一类新颖的功能材料.

刘晓华^[1,2] 和成昊^[3] 等合成了一系列侧链偶氮聚电解质,研究了其对 pH 值敏感性和自组装性能等;邓永红^[4] 等研究了偶氮聚电解质薄膜的光致取向;王昊鹏^[5] 和邓永红^[6] 等研究了侧链偶氮苯生色团的聚电解质中,偶氮苯生色团的顺反异构化反应使 H-聚集体在光照后发生解聚集等行为;王国杰^[7] 和王昊鹏^[8] 等合成聚电解质,研究聚合物旋涂膜的表面起伏光栅及其偶氮苯生色团的光致取向;Moniruzzaman^[9] 等合成了偶氮聚电解质,并研究了在一定波长光激发下,发生的光诱导热效应与溶液黏度之间关系;Kumar^[10] 等研

究了聚电解质通过离子渗透法得到多层膜操纵生色取向而实现离子开关效应;Ferreira^[11] 等详细研究了偶氮聚电解质的吸附机理.本文合成侧链偶氮聚电解质,并进行了结构和热稳定性表征,研究了该聚电解质溶液对 pH 值的敏感性;采用新的衰减全反射原理测量聚合物波导薄膜的热光特性,由于这种新的测量方法是直接在波导的环境中研究聚合物的热光特性,所以实验结果更具有实用参考价值.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

对硝基苯胺,上海试剂三厂; α -甲基丙烯酸、2,2'-偶氮二异丁腈(经重结晶后使用)和 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF),国药集团化学试剂有限公司;环氧氯丙烷,上海化学试剂站中心化工厂.

UV-2450 型紫外-可见分光光度计,日本岛津;NEXUS 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;旋转蒸发器 RE-52C,巩义市予华仪器有限公司;X-5 显微熔点测定仪(控温型),北京泰克仪器有限公司;204 F1 型差示扫描量热分析仪,德国 NETZSCH 公司. Avance AM 400 兆

* 2009-02-20 收稿,2009-07-01 修稿;江苏省自然科学基金(基金号 BK2008247)、中国博士后科学基金(基金号 20070420973)、江苏省博士后科研资助计划项目(项目号 0602037B)、江苏省教育厅自然科学基金(基金号 08KJB150004)和江苏省光子制造科学与技术重点实验室开放基金资助;**通讯联系人,E-mail: fxqiu@chem@163.com

超导核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$),德国 Bruker 公司.

1.2 聚 α -甲基丙烯酸 2-[4-(4-(4'-硝基苯基偶氮)苯氧基)丙酯-co-甲基丙烯酸]的合成

对硝基苯胺、浓 HCl 和去离子水混合,调成糊状^[3],冰水浴冷却,滴加 NaNO_2 的冷水溶液,搅拌反应 0.5 h,得到透明的重氮盐溶液,将重氮盐溶液滴入苯酚的碱(NaOH)溶液中,冰浴中搅拌反应 1 h,调节 $\text{pH} = 2 \sim 3$,根据重氮-偶合反应,得到生色分子 4-(4'-硝基苯基偶氮)苯酚(LTTA)黄色沉淀,抽滤,干燥,其产率为 88.2%. 将 LTTA、环氧氯丙烷和 N,N' -二甲基乙酰胺(70 mL)混合,于 80°C 回流反应 1 h,加入 NaOH 溶液,继续反应 0.5 h,然后将反应液倾入冷水中,调节 $\text{pH} = 2 \sim$

3,然后将溶液于 40°C 旋转蒸发,得到 4-硝基-4'-(3-羟基丙氧基)偶氮苯(LTTB)深红色固体. 将 LTTB 溶于 DMF 中,加入三乙胺和 α -甲基丙烯酸,水浴 65°C 反应 1.5 h,加入偶氮二异丁腈,再加 α -甲基丙烯酸,反应 1 h,用 HCl 调节 pH 至中性^[3,4]. 得到聚 α -甲基丙烯酸 2-[4-(4'-硝基苯基偶氮)苯氧基]丙酯-co-甲基丙烯酸(LTTC)深红色溶液,旋转蒸发,固体 80°C 干燥,其合成过程见图 1. 将聚合物中含偶氮生色团的结构单元占总结构单元的百分率定义为官能度,在聚合物合成反应中,通过控制投料比的方法控制官能度,本文选用了官能度为 22.8%.

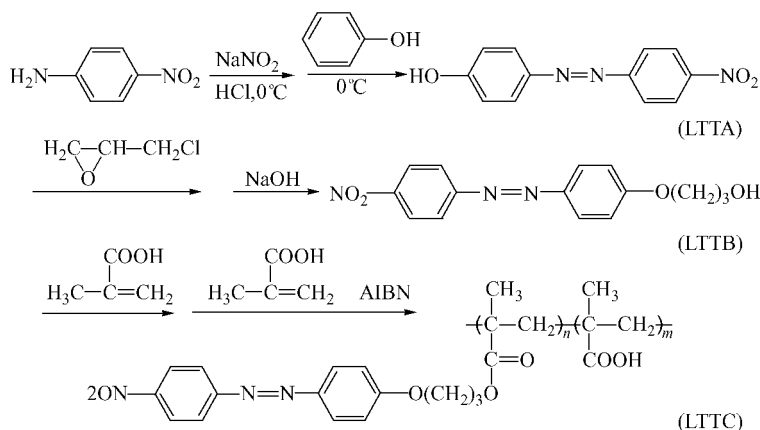


Fig. 1 Synthetic route of LTTA, LTTB and LTTC

2 结果与讨论

2.1 结构表征

取 LTTC 固体 0.001 g 溶解于 25 mL DMF,超声振荡至完全溶解,用 DMF 做参比,测定其紫外吸收光谱,最大吸收峰为 344 nm,为 $-\text{N}=\text{N}-$ 基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁强吸收带. 用 KBr 压片法分别测试了 LTTA、LTTB 和 LTTC 的红外吸收光谱(FTIR),如图 2 所示.

LTTA 谱图中, $3600 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 出现强而宽的一OH 吸收峰(酚羟基), 1604 cm^{-1} 出现中等强度 $-\text{N}=\text{N}-$ 吸收峰, $1600 \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现芳环骨架振动特征吸收, 1337 cm^{-1} $-\text{NO}_2$ 吸收峰, 792 cm^{-1} 附近出现一个很强的吸收峰,表明苯环的取代为对位取代, 851 cm^{-1} 吸收峰为 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰. LTTB 谱图中,除上述些特征吸收峰外, $3600 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 出现的一OH 吸收峰,较 LTTA 的宽,这是由于 LTTB 是酚羟基, LTTC 是醇

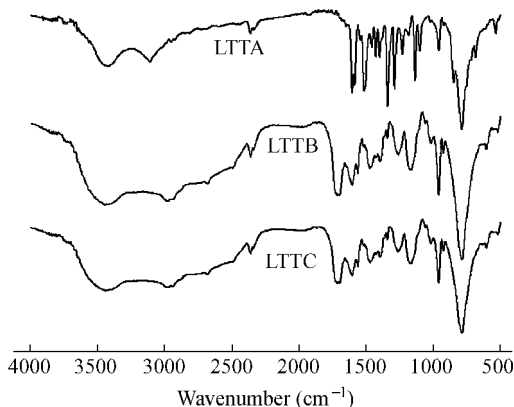


Fig. 2 FTIR spectra of LTTA, LTTB and LTTC

羟基; 2937 cm^{-1} 出现 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动峰, 1097 cm^{-1} 处出现 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 吸收峰. LTTC 谱图中, $3600 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 出现 $-\text{OH}$ 强而宽吸收峰,较 LTTB 的略窄,这是由于 LTTB 是醇羟基, LTTC 是羧基中的羟基; 2976 cm^{-1} 出现 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ 伸缩振动峰, 1717 cm^{-1} 出现 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩

振动峰,789 cm^{-1} 出现强的苯环的对位取代吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ 核磁共振谱见图 3,各峰的归属见图中标注。

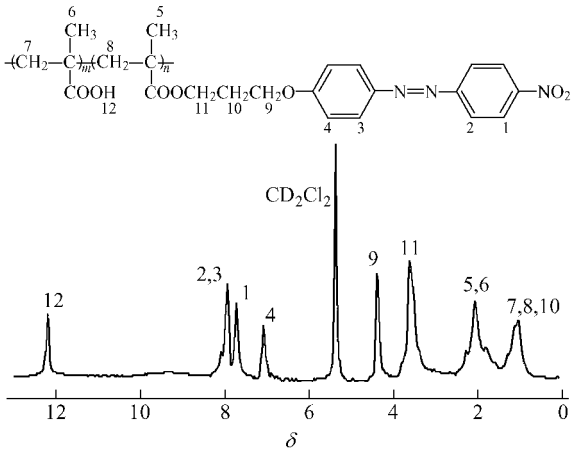


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of LTTC

2.2 偶氮聚电解质的物理性质

试验了 LTTC 在不同有机溶剂中的溶解性, LTTC 易溶于 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺 (DMAC) 和三乙胺等溶剂;微溶于四氢呋喃 (THF) 和甲醇等有机溶剂;难溶于丙酮、异丙醇、氯仿和二甲基亚砷等有机溶剂。采用北京泰克仪器有限公司 X-5 显微熔点测定仪 (控温型),测定 LTTC 的熔点为 206.4℃。

2.3 热性能分析

采用德国的 NETZSCH 204F1 型热分析仪,在 N_2 保护下,升温速度为 10 K/min ,测得 LTTC 的 DSC 曲线,见图 4。从 NETZSCH 的相应软件上确定玻璃化转变温度等相关信息,由图看出,材料的玻璃化转变温度 (inflection 处) 为 189.8℃,比热变化 ΔC_p 为 2.487 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;材料的熔点为 208.4℃,与上述实测的 206.4℃ 接近。

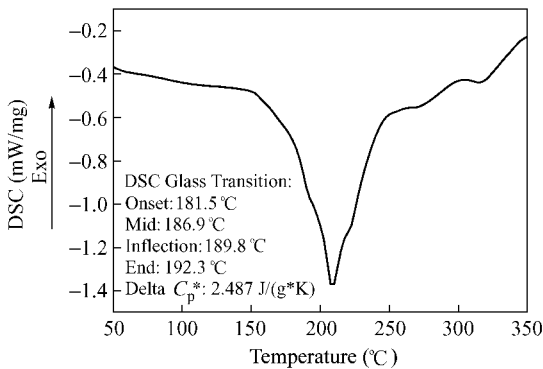


Fig. 4 DSC curve of LTTC

2.4 pH-敏感行为研究

由于该聚电解质具有羧基,对它进行了 pH 敏感行为研究。配制含相同 LTTC 且 pH 分别为 3.11、4.97、5.56、6.86、7.90、9.18、10.31 和 11.67 的溶液。图 5 为 LTTC 在各种 pH 条件下的电子吸收光谱图,由图 5 可看出,该聚合物溶液在 370 nm 和 470 nm 左右分别显示偶氮生色团 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收峰。对于 370 nm 左右的吸收峰,在酸性范围内,随着 pH 值的升高 (酸性减弱),LTTC 的紫外吸收强度不断下降,主要是由于聚电解质带有疏水的偶氮苯基团,分子内的疏水-亲水平衡、氢键和带电基团间的相互作用,以及分子间的类似相互作用,使得它们在水溶液中具有更为复杂的构象或聚集体^[6-8],另外 pH 值越小,聚电解质分子上的偶氮原子上接受质子,使得吸光度增强,而此波长处强碱性溶液 (pH > 9.0) 的吸光度变化不大;对于 470 nm 左右的吸收峰,在碱性范围内,随着 pH 值的升高,LTTC 的紫外吸收强度不断上升,主要是由于 LTTC 中羧基随着 pH 值的上升,逐渐由非电离态变为电离态,静电斥力使高分子链伸展,从而使共轭链段增长,而此波长处酸性溶液的吸光度变化不大。这些变化结果反映在吸收光谱上,表明该聚电解质对 pH 值具有高度敏感性。

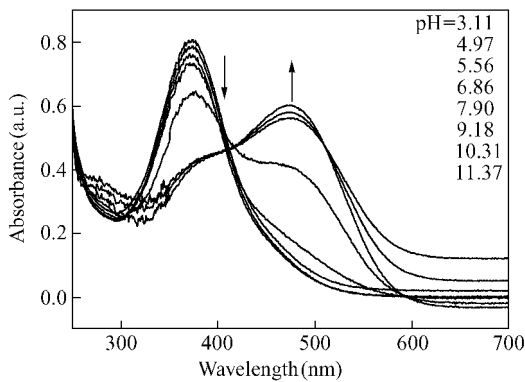


Fig. 5 UV-Vis spectra of azo polyelectrolytes LTTC with different pHs

2.5 LTTC 热光性能的研究

热光效应是指光介质的光学性质 (如折射率) 随着温度的改变而发生变化的物理效应,常用热光系数来度量,热光系数定义为对某个特定波长的光,折射率对温度的偏导数 dn/dT 。在热光开关中,材料的热光系数是影响光开关驱动功率和响应速度的主要因素。本实验提出了根据衰减

全反射原理,采用导波共振模式来测量聚合物薄膜的热光系数.

对于导波共振形式,介质平面波导是一个三层,在衬底和覆盖层之间有一层波导层,设衬底、导波层和覆盖层的折射率分别为 n_2, n_1, n_0 , h 为导波层厚度. 对于偏振光的 TM 模,导波层中的导模满足色散方程:

$$\kappa h = m\pi + \tan^{-1}\left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \frac{p}{\kappa}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{n_1^2}{n_0^2} \frac{p}{\kappa}\right)$$

其中, $\kappa = (k_0^2 n_1^2 - \beta^2)^{1/2}$, $p = (\beta^2 - k_0^2 n_2^2)^{1/2}$, $q = (\beta^2 - k_0^2 n_0^2)^{1/2}$, $k_0 = 2\pi/\lambda$, κ_0 为真空中的波数, λ 为所用激光的波长(真空). m 为模序数. β 为导模的传播常数,是波矢 K 的 z 分量, κ 是波矢 K 的 x 分量,波矢 K 大小为 $\kappa_0 n_1$.

定义导模的有效折射率 $N = \beta/\kappa_0$,通过测量样品转过的角度可以算出有效折射率,也就知道了导模的传播常数 β . 对于多模波导,若知道了 3 个模的传播常数 $\beta_{m-1}, \beta_m, \beta_{m+1}$,便可联立模序数为 $m-1, m, m+1$ 的色散方程构成的超越方程:

$$\kappa_{m-1} h = (m-1)\pi + \tan^{-1}\left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \frac{p_{m-1}}{\kappa_{m-1}}\right) +$$

$$\tan^{-1}\left(\frac{n_1^2}{n_0^2} \frac{p_{m-1}}{\kappa_{m-1}}\right)$$

$$\kappa_m h = m\pi + \tan^{-1}\left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \frac{p_m}{\kappa_m}\right) +$$

$$\tan^{-1}\left(\frac{n_1^2}{n_0^2} \frac{q_m}{\kappa_m}\right)$$

$$\kappa_{m+1} h = (m+1)\pi + \tan^{-1}\left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \frac{p_{m+1}}{\kappa_{m+1}}\right) +$$

$$\tan^{-1}\left(\frac{n_1^2}{n_0^2} \frac{q_{m+1}}{\kappa_{m+1}}\right)$$

解此超越方程可求得薄膜厚度 h , 折射率 n_1 和模序数.

测量装置如图 6. 整个装置由两部分构成,图中虚框即上半部分是一个自动温控对聚合物薄膜的加热装置,下半部分是测量仪. 本实验中,采用波长为 650 nm 半导体激光器,从 11℃ 开始对材料薄膜以 2 K/10 min 的升温速率进行加热,每间隔约 10℃,待温度稳定后进行一次衰减全反射(ATR)谱的扫描. 测量时当对聚合物薄膜进行加热的时候,由于聚合物薄膜的厚度和折射率的改变,使导模的耦合角发生改变,各导模所对应的吸收峰的位置发生不同程度的偏移. 不同温度下的

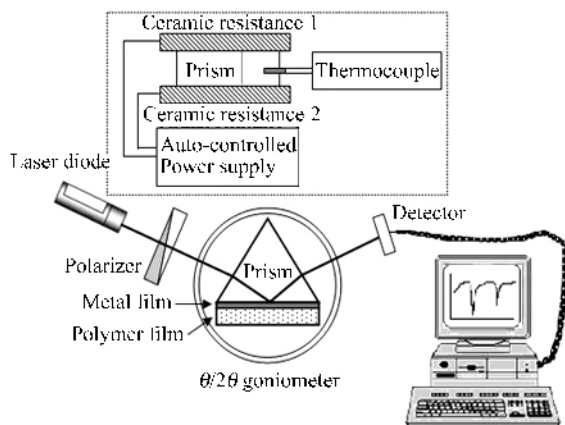


Fig. 6 Measurement equipment of thermo-optic coefficient

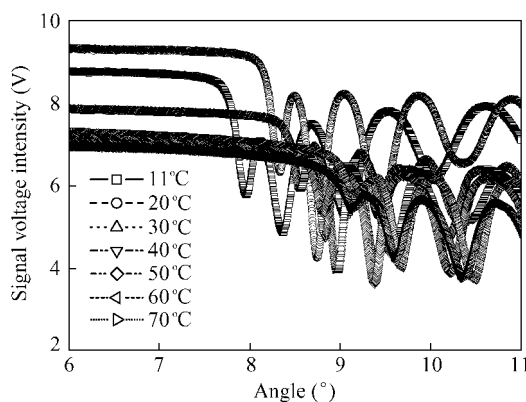


Fig. 7 ATR curves of LTTC at different temperatures

ATR 谱见图 7,从图中可以明显的看出,模式最低的共振峰 TM_1 移动的角度最大,所以采用角度移动较大的低阶模式 TM_1, TM_2 和 TM_3 的同步角和超越方程来计算聚合物薄膜在不同温度下的折射率.

图 8 为材料薄膜在 650 nm 波长和 TM 偏振下在不同温度处的折射率,在温度从 11℃ 到 70℃ 的范围,利用线性拟合,得到其一元线性拟合方程, $n = -1.9248 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} T + 1.4895$ (T 为摄氏温度),因而 LTTC 薄膜在 650 nm 波长和 TM 偏振下的热光系数 (dn/dT) 值为 $-1.92479 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. 本实验测得的热光系数是无机材料如硅酸锌玻璃 ($5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 和硼硅酸盐玻璃 ($4.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 的 10 倍以上,较有机材料聚苯乙烯 ($1.23 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 和 PMMA ($1.20 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 大. 热光系数值的大小是影响光开关驱动率和响应速度的主要因素,因此该材料为研制具有低驱动功率的新型数字热光开关提供了可能,值得继续深入研究.

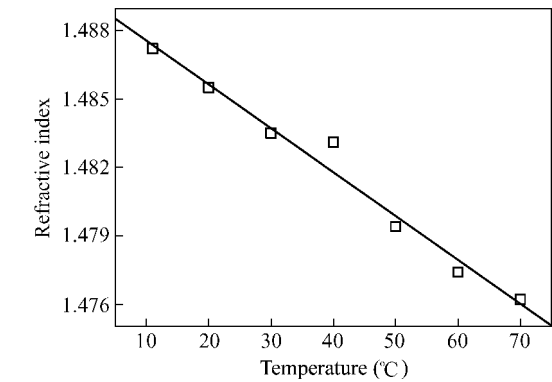


Fig. 8 The refractive index of LTTC at different temperatures (650 nm and TM mode)

3 结论

合成了侧链偶氮聚电解质,利用 FTIR、UV-Vis、¹H-NMR 和 DSC 等测试手段进行了结构和热稳定性表征,聚电解质溶液对 pH 值具有一定敏感性,在 650 nm 波长和 TM 偏振下,该材料具有比无机材料和常见的有机材料高的热光系数,为研制具有低驱动功率的新型数字热光开关提供了可能.

REFERENCES

- 1 Liu Xiaohua(刘晓华),Wang Xiaogong(王晓工),Liu Deshan(刘德山). J Tsinghua Univ (Sci & Tech) (清华大学学报(自然科学版)), 2002,42(5) 622 ~ 624,645
- 2 Liu Xiaohua(刘晓华),Wang Xiaogong(王晓工),Liu Deshan(刘德山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(6) 773 ~ 778
- 3 Cheng Hao(成昊),Tuo Xinlin(庾新林),Gao Weiwei(高巍伟),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(1) 96 ~ 101
- 4 Deng Yonghong(邓永红),He Yaning(和亚宁),Yan Xuejia(焉学佳),Qi Haibo(漆海波),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(2) 299 ~ 303
- 5 Wang Haopeng(王昊鹏),He Yaning(和亚宁),Tuo Xinlin(庾新林),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003,(5) 620 ~ 625
- 6 Deng Yonghon(邓永红),Tuo Xinlin(庾新林),Cheng Hao(成昊),Wang Xiaogong(王晓工). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报),2003,24 1320 ~ 1324
- 7 Wang Guojie(王国杰),He Yaning(和亚宁),Wang Xiaogong(王晓工). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2003,24 724 ~ 727
- 8 Wang Haopen(王昊鹏),He Yaning(和亚宁),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(6) 769 ~ 775
- 9 Moniruzzaman M,Sabey C J,Fernando G F. Polymer,2007,48 255 ~ 263
- 10 Kumar S K,Pennakalathil J,Kim T H,Kim K,Park J K,Hong J D. Langmuir,2009,25 1767 ~ 1771
- 11 Ferreira Q,Gomes P J,Maneira M J P,Ribeiro P A,Raposo M. Sensors and Actuators B,2007,126 311 ~ 317

PREPARATION, pH-SENSITIVITY AND THERMO-OPTIC PROPERTIES OF AZO POLYELECTROLYTES

ZHANG Qing¹, GUAN Yijun², CAO Guorong², YANG Dongya¹, QIU Fengxian¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering,

² Department of Physics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract By using characteristics of carboxyl groups and azo chromophores, the pH sensitivity and thermo-optic properties of the side-chain azo polyelectrolytes were studied. A chromophore molecule containing azobenzene, 4-(4'-nitrophenylazo) phenol was synthesized from 4-nitroaniline, sodium nitrite and phenol via diazo-coupling reaction. A side-chain azo polyelectrolyte was obtained from the chromophore molecule, epoxy chloropropane and α -methacrylic acid by free radical polymerization. The chemical structures of azo polyelectrolytes were characterized by FTIR, UV-Vis spectroscopy and ¹H-NMR. The thermal properties were characterized using differential scanning calorimetry (DSC), and the glass transition temperature (T_g) 189.8°C showed that the azo polyelectrolyte had high thermal stability. Influences of different pH values on the UV-Vis absorption spectra of the azo polyelectrolyte were studied. The results showed that the UV-Vis absorption spectra of the azo polyelectrolyte changed with the pH value and the azo polyelectrolyte had high pH sensitivity. The measurements of refractive index (n) and thermo-optic coefficient (dn/dT) of the azo polyelectrolyte were demonstrated at 650 nm and TM mode by using the attenuated total reflection (ATR) technique. The thermo-optic coefficient (dn/dT) was $-1.92479 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, which was one order of magnitude larger than that of inorganic glasses such as zinc silicate glass ($5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), borosilicate glass ($4.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) and was larger than the organic material such as polystyrene ($1.23 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) and PMMA ($1.20 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). These results indicate that the material may be provided to develop the new digital thermo-optic switch with low drive power.

Keywords Azo polyelectrolyte, pH sensitive, Azo chromophore, Thermo-optic property