

PET 表面接枝偶氮聚合物和光致取向研究*

陈文广 和亚宁 王晓工**

(清华大学材料科学与工程研究院 化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 合成了一种丙烯酸酯类含芳香族偶氮生色团的单体 ANB. 以二苯甲酮为引发剂, 采用固相紫外光接枝方法将上述单体接枝到聚酯(PET)膜的表面, 得到了一种具有光响应性的接枝膜. 通过 SEM 研究了接枝膜的表面和断面的形貌, 观察到偶氮接枝层均匀地覆盖了 PET 表面, 接枝层厚度约 $0.4\ \mu\text{m}$. 研究发现, 当使用 $488\ \text{nm}$ 的线偏振激光照射接枝膜时, 偶氮生色团通过快速的顺反异构化反应在垂直于偏振光极化方向上发生取向, 得到了具有光学各向异性表面的 PET 接枝膜. 接枝膜的取向是一个快速过程, 取向有序度参数在 $2\ \text{min}$ 时即达到最大值, 为 0.06 左右.

关键词 紫外光引发接枝, 光致取向, 各向异性表面膜

偶氮聚合物具有独特的性能, 是一类新颖的先进功能材料, 潜在的应用范围包括非线性光学材料^[1]、全息光存储材料^[2]、表面起伏光栅材料^[3,4]和光开关^[5]等. 光致取向是偶氮聚合物的重要特性之一. 即在偏振光照射下, 聚合物中的偶氮基团会通过反复的顺反异构化逐渐在垂直于偏振光极化方向取向, 从而表现出宏观的光致二向色性和双折射现象. 这种光致取向性可用来制备取向光栅和用于光存储等.

聚合物表面改性可以赋予聚合物材料表面多种特殊性能, 因而引起广泛的注意和研究. 目前表面改性主要使用的方法有表面涂覆法、表面氧化法、表面活性剂法、等离子体法、高能辐射或者紫外光辐照等引发的表面接枝聚合等^[6]. 紫外光接枝由于具有设备简单、操作容易、低能量紫外光对聚合物基材伤害小等优点, 已被广泛用于聚合物薄膜、纤维和粉体的表面改性^[7-11]. 利用紫外光接枝将偶氮类单体引入到聚合物表面, 可使材料同时具有聚合物基材的强度和偶氮表面层的光响应性, 应是一类新颖的光响应材料.

本文合成了一种丙烯酸酯类偶氮苯单体 4-[*N*-(2-丙烯酰氧基乙基)-*N*-乙基氨基]-4'-硝基偶氮苯(ANB), 并利用表面光接枝的方法, 将该偶氮单体引入到 PET 膜片的表面. 并研究了膜的表面/断面形貌和光致取向性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对硝基苯胺, 北京化工厂, 分析纯; 亚硝酸钠, 北京益利精细化学品有限公司, 分析纯; 硫酸, 北京化学试剂研究所, 分析纯; *N*-乙基-*N*-羟乙基苯胺(EHA), J & K Chemica, 96%, 直接使用; 二苯甲酮(BP), 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 化学纯, 使用前用无水乙醇重结晶两次; 乙酸, 北京化工厂, 分析纯; 丙烯酸, 天津市化学试剂研究所, 分析纯; 三氯化磷, 天津市化学试剂一厂, 分析纯; PET, 3M 公司 PP3910, $100\ \mu\text{m}$. 其它溶剂均为市售产品.

高压汞灯, $1\ \text{kW}$, 北京光电源研究所. Varin 公司 UNITY-200 型核磁共振仪, Perkin-Elmer Lambda Bio 40 紫外可见光谱仪, HITACHI SEM450 扫描电子显微镜.

1.2 单体合成

丙烯酰氯由丙烯酸和三氯化磷反应制得, 经减压蒸馏两次后使用.

把对硝基苯胺($2.86\ \text{g}$)溶于硫酸($5.0\ \text{mL}$)和乙酸($50\ \text{mL}$)的混合溶剂中, 冰水浴冷却, 往上述溶液中滴加亚硝酸钠($1.72\ \text{g}$)水溶液, 得到重氮盐溶液. 把重氮盐溶液逐滴加入 EHA($3.0\ \text{g}$)的 *N*, *N*-二甲基甲酰胺溶液中, 保持温度在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 之间, 反应 $12\ \text{h}$. 反应完成后把溶液倒入大量的水中沉淀, 经反复洗涤, 干燥后得到 4-[*N*-(2-羟乙基)-

* 2002-05-17 收稿, 2002-06-25 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59925309); ** 通讯联系人

N-乙基氨基]-4'-硝基偶氮苯, 产率 80%.

把上述合成的 4-[*N*-(2-羟乙基)-*N*-乙基氨基]-4'-硝基偶氮苯(1.57 g)和三乙胺(1.7 mL)溶于四氢呋喃(30 mL)中, 冰水浴下缓慢滴加丙烯酰氯(1.0 mL)的四氢呋喃(10 mL)溶液, 并反应 12 h. 得到的反应液用大量水沉淀, 过滤, 滤饼洗涤干燥, 得到偶氮单体 4-[*N*-(2-丙烯酰氧基乙基)-*N*-乙基氨基]-4'-硝基偶氮苯(ANB), 产率 50%. $\lambda_{\max} = 483 \text{ nm}$ (固体膜), $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz DMSO- d_6): $\delta = 8.37$ (d, 2H, CH—C—NO₂), 7.97 ~ 7.83 (m, 4H, CH—C—N=), 6.95 (d, 2H, CH—C—N), 6.39 ~ 5.94 (m, 3H, CH₂=CH—), 4.35 (t, 2H, CH₂—O—), 3.78 (t, 2H, CH₂—CH₂O), 3.56 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.17 (t, 3H, CH₃).

1.3 接枝过程

由于单体对紫外光的吸收非常强烈, 采用通常的液相接枝的方法不能得到接枝膜. 在本研究中采用先将单体和引发剂旋镀在基材表面, 再用紫外光引发接枝聚合反应的方法. 具体实验如下: 把偶氮单体(0.261 g)和引发剂 BP(0.046 g)溶于 5.0 mL 四氢呋喃中, 使用旋镀的方法(45 s, 1.5 kr/min)在基膜上形成一层均匀的单体和引发剂的薄膜. 把干燥后的膜置于带石英窗的反应器中, 在 N₂ 的保护下用高压汞灯(284 nm 波长下的光强, 22.5 mW/cm²)光照 10 min. 接枝膜用丙酮洗涤, 并抽提 20 h 以除去引发剂、未反应的单体和均聚物. 抽提后的膜真空干燥 12 h.

1.4 光致取向

光源采用南京三乐公司的 Ar⁺ 激光器, 使用 488 nm 光强为 150 mW/cm² 的线偏振激光垂直照射接枝膜一段时间. 用紫外光谱仪检测接枝膜的二向色性, 由下式计算取向有序度参数 φ :

$$\varphi = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad (1)$$

其中 $A_{\parallel}$ 与 $A_{\perp}$ 分别是检测光的偏振方向与偶氮苯基团的取向方向平行或垂直时最大吸收位置的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 接枝率的表征

通常使用接枝膜质量增加的百分比来表征接枝率的大小. 但是由于偶氮单体的聚合活性较弱, 偶氮聚合物在基膜上的接枝质量较少, 所以很难

采用称重法来准确确定接枝率. 但偶氮基团具有很强的紫外-可见光吸收特征, 因此通过光谱的方法来测定接枝率反应是否进行和程度, 是一个更有效的方法. 结合 SEM 的手段可以确定接枝层的厚度, 从而确定接枝率.

2.2 接枝膜的 UV-Vis 光谱表征

图 1 是 PET 膜在接枝反应前后的紫外光谱图. 从接枝膜存在偶氮苯基团的特征吸收可以确定, 偶氮聚合物已被接枝到 PET 表面. 在接枝反应后, 偶氮苯基团的最大吸收位置从单体的 483 nm 蓝移到 465 nm. 这是由于发生接枝聚合反应后, 重复结构单元以共价键相互连接, 令偶氮基团排列更加紧密, 且硝基偶氮苯基团由于偶极矩比较大, 容易发生聚集. 上述变化都导致激发态的能级升高, 电子跃迁能量增高, 光谱吸收发生蓝移.

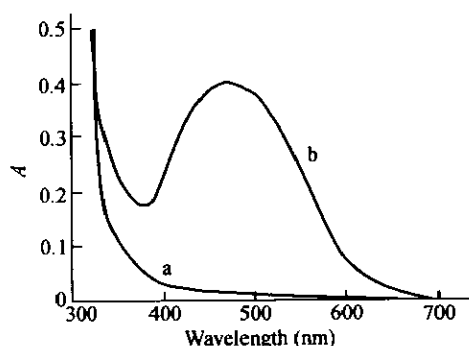


Fig. 1 The UV-Vis spectra of PET films

a) Blank PET film; b) The grafted film

2.3 接枝时间与接枝率的关系

将接枝反应进行一定时间的 PET 膜除去未反应的单体和引发剂, 并测定其紫外-可见光谱, 聚合物膜最大吸光度和接枝反应时间的关系如图 2. 可以看出, 在反应的初始阶段, 吸光度增长比较慢. 这是由于在紫外灯打开后直到光强稳定需要一段时间. 根据测量, 这个时间在 1 min 左右. 另外, 产生的自由基被体系中的未被完全除掉的氧气部分消耗, 也使接枝速度减慢. 在诱导期后, 聚合物膜吸光度随接枝反应时间几乎线性增长. 在此阶段, 接枝反应迅速进行, 反应速度基本恒定. 在反应时间超过 10 min 后, 在接枝层达到一定的厚度后, 接枝反应基本停止, 吸光度达到最大.

2.4 接枝膜表面形态结构

图 3 是接枝膜表面和在液氮中淬断后断面的

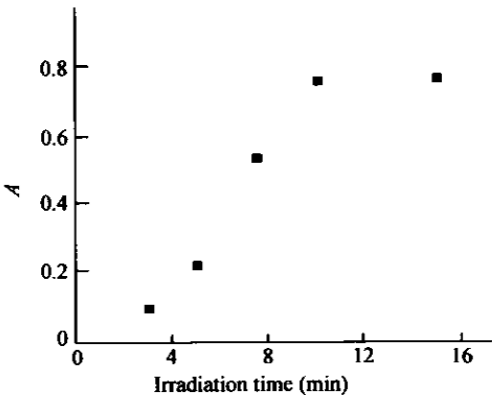


Fig. 2 Absorbency of grafting films in different radiation time
The absorbencies in 500 nm before grafting were 1.80.

扫描电子显微镜图像.从图 3(a)可以看出,接枝膜的表面比较平整,接枝层均匀地覆盖了 PET 表面.从图 3(b)的断面图像中可以明显看到此接枝层的存在.PET 本体与接枝层两相形貌差别很大.PET 相断裂不平整,有较大的表面起伏;但图像下方的偶氮聚合物接枝层的断面平整,颜色较深.从图中可以得到接枝层的厚度为 $0.41\text{ }\mu\text{m}$.此膜对应应在最大吸收位置 460 nm 的吸光度为 0.650 .

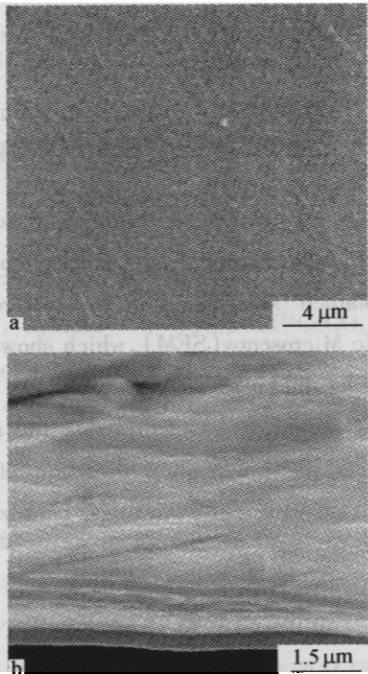


Fig. 3 SEM pictures of the transected surface of grafted PET films ($A_{460\text{ nm}} = 0.650$)

2.5 影响取向有序度参数的因素

对于本文使用的带有强推拉电子取代基的假

芪型偶氮生色团,其 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁的能级重叠,顺式和反式的互变时间非常快.当使用线偏振光照射偶氮基团时,偶极矩取向方向与偏振光偏振方向相同的偶氮基团吸收光子发生快速的顺反异构化,导致偶极矩取向方向与偏振方向相同的偶氮基团逐渐减少,导致取向垂直于偏振方向的偶氮基团相应增加,直到一平衡状态.取向后的聚合物膜表现出各向异性,对不同偏振方向的光的吸收存在差别.取向后的偶氮层的光轴与偏振光的极化方向相同,与偶氮基团的取向方向垂直.图 4 为最大吸收随入射光偏振方向与偶氮取向方向夹角变化的关系曲线.

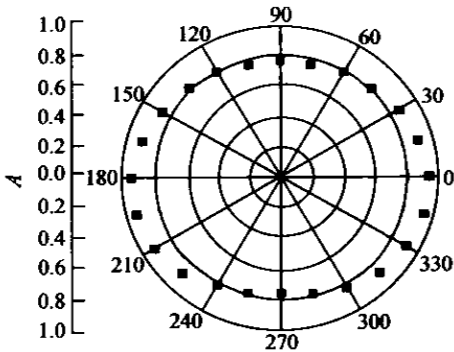


Fig. 4 A_{460} to the angles between the polarity of analyzing light and the orientation of azo group

通过研究不同的取向时间得到的膜的取向有序度参数发现,ANB 偶氮基团的取向是一个很快的过程,通过 2 min 的照射已经基本达到平衡,如图 5 所示.同时,这种取向是可逆的.当使用圆偏振光照射取向的膜时,取向将逐渐消失.

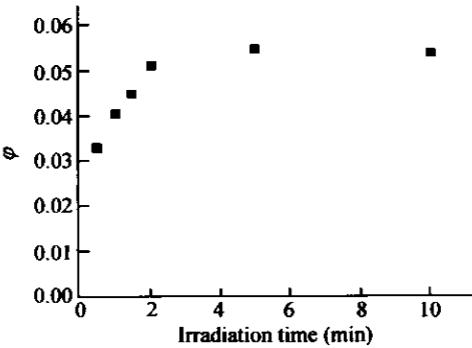


Fig. 5 The relationship between orientation order parameter and irradiation time of laser
The absorptions of grafted PET films were 0.28 .

我们还试图测试接枝膜是否与一般在玻璃等基体表面通过旋转镀膜的方法得到的聚合物膜一样,在干涉光的照射下在表面产生起伏光栅.但是接枝膜没有检测到明显的衍射现象,即膜表面没有产生明显的起伏光栅.这可能是因为表面接枝的聚合物链是以共价键的形式与聚合物基体相接,而接枝的 PET 主链很长,并且互相缠结,使得偶氮接枝聚合物不能发生宏观质量迁移,因此不

能产生表面起伏光栅.

综上所述,合成了一种丙烯酸类偶氮单体,并用紫外光接枝的方法将这种单体接枝到 PET 表面.接枝膜中的偶氮苯基团在 488 nm 的偏振光照射后,在垂直于偏振光偏振方向上取向.利用上述方法,可得到具有光致各向异性特性的表面接枝膜.

REFERENCES

- 1 Loucif-saïbi R, Nakatani K, Delaire J A, Dumont M, Sekkat Z. *Chem Mater*, 1993, 5: 229
- 2 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. *Applied Optics*, 1984, 23: 4309 ~ 4312
- 3 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 4 Kim D Y, Li L, Kumar J, Tripathy S K. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 5 Ikeda T, Tsutsumi O. *Science*, 1995, 268: 1873 ~ 1875
- 6 Yang W T(杨万泰), Yin M Z(尹梅贞), Deng J Y(邓建元), Du J M(杜久明). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1999, (3): 60 ~ 65
- 7 Shigeo T. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1980, 14: 107 ~ 134
- 8 Buchenska J. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58: 1901 ~ 1911
- 9 Gu H(顾辉), Zhang Z Q(张志谦), Wei Y Z(魏月贞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (5): 603 ~ 607
- 10 Rupali G, Premamoy G. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74: 1623 ~ 1634
- 11 Xu S G(徐绍刚), Yang W T(杨万泰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (5): 594 ~ 598

PHOTO-RESPONSIVE AZOPOLYMER GRAFTED PET FILMS AND THEIR ORIENTATION PROPERTIES

CHEN Wenguang, HE Yaning, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract An acrylate-based azo monomer 4-[*N*-(2-acryloyloxyethyl)-*N*-ethylamino]-4'-nitro-azobenzene (ANB) was synthesized and grafted to surfaces of PET films by solid-phase graft polymerization using benzophenone as UV photoinitiator. Thus grafted films with photoresponsive surfaces were obtained. Morphology of the surfaces and the cross-section of the grafted films were investigated by Scanning Electronic Microscopy (SEM), which showed that the PET film surfaces were uniformly covered with a layer of azo moieties and its thickness was about 0.4 μm . The photo-induced orientation of the azo chromophores in the grafted films was examined. It was found that the azobenzene groups through rapid *trans-cis* isomerization oriented perpendicularly to the polarization direction of the light gradually resulting in anisotropic films, when the grafted films were irradiated with a 488 nm linear polarized light. A max orientation order parameter about 0.06 was observed after 2 min irradiation.

Key words UV photoinitiated grafting, Orientation, Anisotropic surface film