

主链型聚氨酯光动力高分子的合成与表征*

和亚宁 王晓工** 周其库

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 合成了一种主链含推拉电子型偶氮苯基团的聚氨酯光动力高分子.对聚合物的结构、热性能及光学性能进行了表征.此聚合物为主链含假茛苳型偶氮生色团的无定形高分子.用 488 nm Ar⁺ 激光对聚合物薄膜进行光加工,得到了规则的正弦表面起伏光栅,其起伏深度大于 200 nm.光栅的一级衍射效率可达 24%.

关键词 光动力高分子, 表面起伏光栅, 聚氨酯, 偶氮聚合物

偶氮类聚合物在光电子通讯和信息存储等领域具有很大的潜在应用价值^[1,2].可应用于快速响应光开关、电光调制器和各种光存储装置.偶氮聚合物的最重要功能之一是偶氮基团的光致顺反异构效应.偶氮基团的顺反异构可以导致聚合物表面和内部结构发生显著变化.1995年, Natansohn 等和 Tripathy 等分别同时报道了在干涉的偏振激光照射下,聚合物膜表面分子可发生宏观质量迁移,在聚合物表面形成表面起伏光栅(Surface relief gratings).此类表面结构在聚合物 T_g 以下可以长时间保存,可将温度升到聚合物 T_g 以上或光的方法进行擦除^[3-6].这种光栅加工方法的优点在于只需一步偏振激光照射,而不需要预处理或后处理,并且可以多次重复读写.此类高分子也称为光动力高分子^[2].理论研究和实验均表明,这一过程不是简单热效应,是由偶氮基团的光致顺反异构造成的^[7-9].

上述发现导致了对光动力高分子的深入研究.在过去的几年里,已报道了丙烯酸酯类、环氧树脂类、聚酯类等侧链型光动力高分子,并深入研究了其结构与性能的关系.目前已报道的主链型光动力高分子的种类很少.最近几年, Tripathy 等和 Natansohn 等分别报道了聚脲类^[10]和聚酯类主链型光动力高分子^[11].因偶氮基团在主链上,主链型偶氮高分子有可能导致更显著的光动力效应和热稳定性.但目前已报道的聚合物并未达到这一目的.

在本研究中,我们合成了含推拉电子型偶氮基团的聚氨酯类光动力高分子,表征了其结构与

性能.此聚合物有较高的 T_g 和很好的光动力性能,衍射效率可达 24%.

1 实验

1.1 主要原料及测试仪器

对氨基苯甲酸,北京化工厂,分析纯;亚硝酸钠,北京刘李店化工厂,分析纯;浓盐酸,北京化工厂,36%~38%,分析纯;氢氧化钠,北京化工厂,分析纯;*N*-乙基-*N*-羟乙基苯胺, Acros, 试剂纯;2-氯乙醇,分析纯;甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),北京化工厂进口分装, >99%.主要溶剂四氢呋喃、二甲基甲酰胺等均为分析纯;核磁用 DMSO 为氘代试剂.

热分析采用 Thermal Solutions DSC 2910 型示差扫描量热仪;¹H 核磁共振分析采用 Varian 公司 UNITY-200 型核磁共振仪;紫外可见光谱分析采用 Perkin Elmer Lambda Bio 40 紫外可见光光谱仪;红外光谱分析采用 Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪.采用旋镀法制备聚合物薄膜,在中国科学院微电子中心研究部生产的 KW-4A 型台式匀胶器上制备;激光光源采用南京激光所 Ar⁺ 激光器;光栅表征采用 Digital Instruments Nanoscope III a 原子力显微镜.

1.2 合成

1.2.1 4-羧基-4'-[(2-羟乙基)乙氨基]偶氮苯 2-(*N*-乙基苯氨基)乙醇 1.7 g 溶于装有 150 mL DMF 的烧瓶中,将烧瓶置于冰水浴中.将 1.2 g NaNO₂ 溶于 2 mL 水中,对氨基苯甲酸 1.84 g, NaOH 0.52 g,去离子水 12 mL 混和得到澄清溶液,

* 2001-07-10 收稿, 2001-09-10 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59873013);** 通讯联系人

加入 5 mL 浓盐酸,冷却,然后滴入上述 NaNO_2 水溶液,同时搅拌,得到透明重氮盐溶液.将重氮盐滴入上述烧瓶中,搅拌反应 12 h,将反应液倒入大量水中沉淀,静置,抽滤,将滤饼烘干,用 40 mL THF 溶解,400 mL 石油醚沉淀,抽滤,滤饼 70℃ 烘干得产品 2.2 g,产率 70%. IR (KBr): 3450 (OH), 1690 (C=O), 1597, 1515 (Benz ring) cm^{-1} .

1.2.2 4-[(2-羟乙基)乙氨基]-偶氮苯-4'-羧酸(2-羟乙基)酯 4-羧基-4'-[(2-羟乙基)乙氨基]偶氮苯 1.57 g, K_2CO_3 4 g, KI 0.24 g, 2-氯乙醇 4 mL, 溶于 120 mL 二甲基亚砜(DMSO)中,加热,回流,搅拌,110℃ 反应 7 h,产品用大量水沉淀,静置,抽滤,干燥后用 50% 的乙醇水溶液重结晶,得到的固体真空 70℃ 干燥 24 h,得产品 1.4 g,产率 67%. $T_m = 114^\circ\text{C}$. IR (KBr): 3340 (OH), 1712 (C=O), 1599, 1514 (Benz ring), 1276 (C—O—C) cm^{-1} .

1.2.3 聚合物的合成 4-[(2-羟乙基)乙氨基]-偶氮苯-4'-羧酸(2-羟乙基)酯 1.07 g 和 TDI 0.57 g 溶于 10 mL DMF 中,加热升温至 60℃ 反应 1 h,然后保持反应温度 90℃ 6 h.将反应液用甲醇进行沉淀,抽滤,然后再用 DMF 溶解,甲醇沉淀一次,最后用 THF 溶解.四氯化碳沉淀,产品 70℃ 真空烘干 24 h,得产物 1.0 g,产率 63%. GPC: $M_n = 4800$, $M_w = 6100$, $T_g = 119^\circ\text{C}$. IR (KBr, cm^{-1}): 3360 (NH), 1728 (C=O), 1600, 1515 (Benz ring), 1538 (NH).

1.3 薄膜的制备及光加工

将聚合物 0.2 g 溶于 1.5 mL DMF 中,将此溶

液用 0.2 微米过滤器过滤.载波片用清水冲洗,然后用热丙酮浸泡,反复冲洗后干燥.将上述溶液在基片上旋镀成膜,真空 70℃ 干燥 24 h,得到表面光洁的聚合物薄膜.加工光栅的光路参照文献[3],其示意图如图 1.

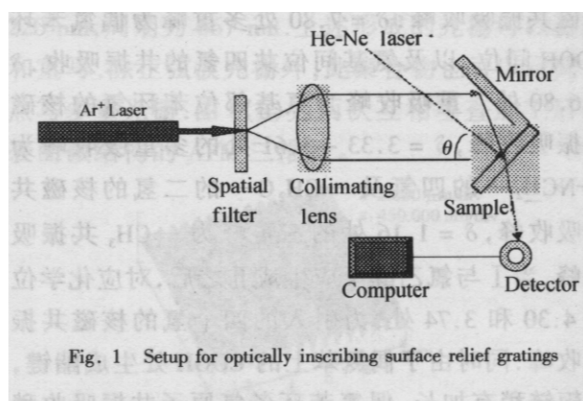


Fig. 1 Setup for optically inscribing surface relief gratings

2 结果与讨论

含推拉电子型偶氮基团的聚氨酯类光动力高分子的合成路线如图 2 所示.反应中间体 I 是由对氨基苯甲酸与 2-(N'-乙基苯氨基)乙醇进行重氮偶合反应得到,然后 I 与 2-氯乙醇进行亲核取代反应生成分子两端均为羟基的偶氮单体 II.单体 II 与 TDI 混和,在 DMF 中 90℃ 共聚反应 6 h 即可得到聚合物.从理论上讲,II 和 TDI 等摩尔反应才可得到较高分子量的聚合物.但由于 TDI 易与环境中的水反应,有关文献^[12]报道了聚氨酯制备过程中 TDI 含量对聚合度的影响,只有当 TDI 稍稍过量才能得到较高分子量的聚合物.在此实验中,我们经过比较选择了两者的摩尔比为 1.1:1.

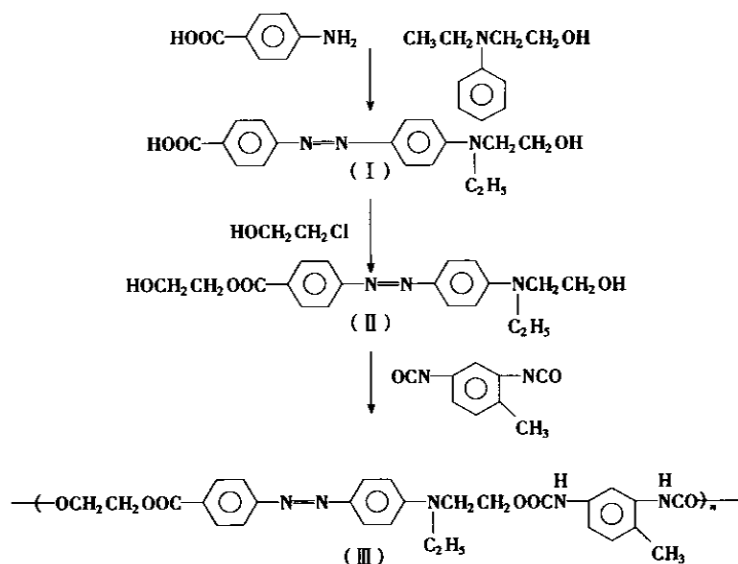


Fig. 2 Synthetic route for photodynamic polymer preparation

反应中间产物和聚合物用 $^1\text{H-NMR}$ 、紫外、红外等进行了表征,确定其结构和纯度。

2.1 偶氮小分子表征

I 和 II 的核磁谱图见图 3. 对于 I, $\delta = 8.05$ 处的二重峰是偶氮苯环 COOH 邻位苯环上二氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 7.80$ 处多重峰为偶氮苯环 COOH 间位, 以及氨基间位共四氢的共振吸收, $\delta = 6.80$ 处二重吸收峰为氨基邻位苯环氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 3.33 \sim 3.61$ 处的多重吸收峰为 $-\text{NCH}_2-$ 的四氢及 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 的二氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 1.16$ 处的三重峰为 $-\text{CH}_3$ 共振吸收峰. 当 I 与氯乙醇反应生成 II 之后, 对应化学位移 4.30 和 3.74 处, 为引入的四个氢的核磁共振吸收峰. 同时由于偶氮苯上的 COOH 处生成酯键, 共轭链稍有加长, 偶氮苯环各氢原子共振吸收稍向低场方向移动. 对于 II 其核磁指认如下: $\delta = 8.11$ 处的二重峰是偶氮苯环 COOR 邻位苯环上氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 7.83$ 处多重峰为偶氮苯环 COOR 间位, 以及氨基间位氢的共振吸收, $\delta = 6.83$ 处二重吸收峰为氨基邻位苯环氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 4.30$ 处三重峰为 $(-\text{COOCH}_2-)$ 二氢的共振吸收, $\delta = 3.74$ 的三重峰为 $(-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-)$ 二氢的共振吸收, $\delta = 3.40 \sim 3.63$ 处的多重峰为 $(-\text{NCH}_2-)$ 的四氢, 以及 $(-\text{NCH}_2\text{CH}_2-)$ 的二氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 1.16$ 处的三重峰为 $-\text{CH}_3$ 共振吸收峰.

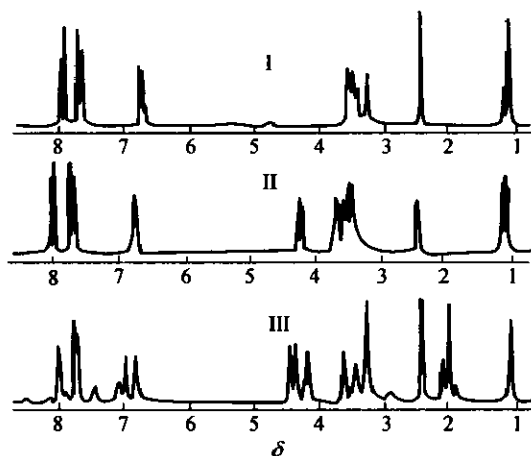


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ of I, II and III

I 和 II 的紫外谱图见图 4, 图中 450 nm 附近对应的吸收为偶氮生色团的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰. 从图 4 可以看出, I 的紫外最大吸收在 436 nm, 而 II 的紫外最大吸收峰在 460 nm, 红移了 24 nm. 这同样

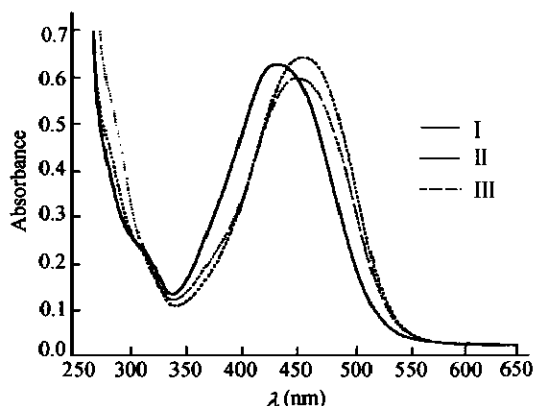


Fig. 4 UV-visible absorption spectrum of I, II and III

证明由于偶氮对位的 COOH 处生成酯键, 使整个共轭链加长, 所以紫外谱图上反映为最大吸收峰的红移.

2.2 聚合物表征

聚合物的核磁指认如下: $\delta = 8.11$ 处二重峰是偶氮苯环 COOR 邻位苯环上两个氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 7.83$ 处多重峰为偶氮苯环 COOR 间位, 以及氨基间位共四个氢的核磁共振吸收, $\delta = 7.51$ 处单峰为 TDI 3 位 H, $\delta = 7.00 \sim 7.15$ 的多重峰为 TDI 5, 6 位 H 的共振吸收, $\delta = 6.90$ 处二重吸收峰为苯环氨基邻位两个氢的核磁共振吸收, $\delta = 4.25 \sim 4.55$ 处的多重吸收峰为 $(-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2\text{OCO}-)$ 的四氢及 $(-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ 的二氢的共振吸收, $\delta = 3.50 \sim 3.72$ 处的多重吸收峰为 $(-\text{NCH}_2-)$ 的四氢的共振吸收, $\delta = 2.10$ 处为 TDI 上的 $-\text{CH}_3$ 吸收峰, $\delta = 1.16$ 处为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中 CH_3 的共振吸收峰.

图 5 为聚合物的红外吸收光谱图, 由图中可以看到聚氨酯的特征吸收峰, 1718 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 吸收, $3360, 1538\text{ cm}^{-1}$ 处为 NH 的吸收峰. 聚合物的 DSC 图见图 6. 从图可以看出该聚合物为典型的无定型聚合物. 由 DSC 图 (图 6) 可以得到聚合物的 T_g 为 119°C . 所得聚合物数均分子量接近 5000. 聚合物的紫外吸收谱图见图 4, 其最大吸收峰位在 456 nm 处, 紫外吸收在聚合前后无明显变化.

2.2 聚合物的光加工

聚合物在 488 nm 也有较大的吸收, 所以进行光加工时选择了常用的 488 nm 波长的激光进行研究. 激光光强为 150 mW/cm^2 , 为 P 偏振入射. 入射光与膜表面法线的夹角 θ 为 21.5° . 检测光为

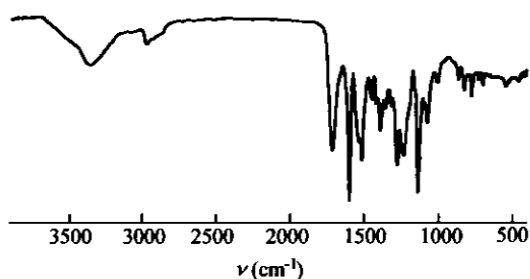


Fig. 5 FTIR spectra of the azo polymer

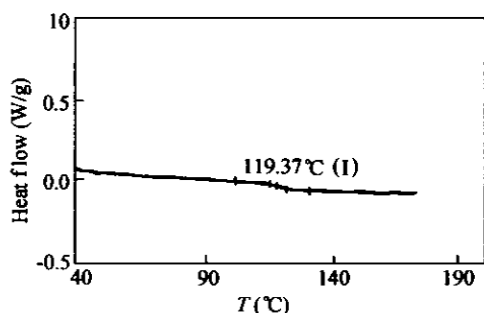


Fig. 6 DSC thermogram of the azo polymer

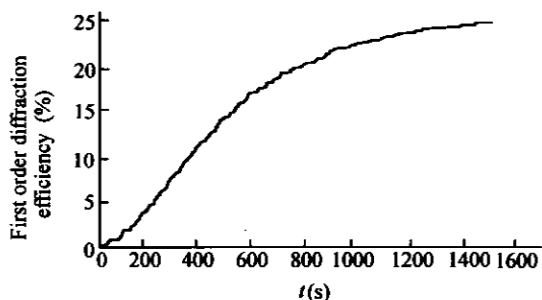
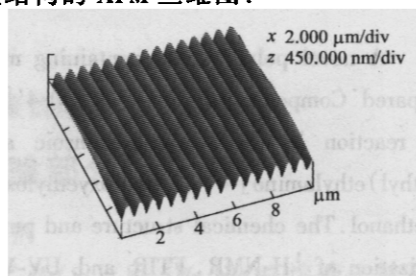


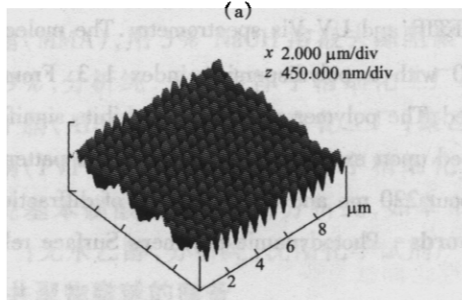
Fig. 7 First order diffraction efficiency as a function of time

633 nm 氦氖激光,从聚合物的紫外吸收谱图可以看到,在此波长处聚合物薄膜基本没有吸收.可以直接用一级衍射强度与入射光强的比得到一级衍射效率.图7为光加工过程中,形成光栅的一级衍

射效率随着时间的增长曲线.可以看到在经过20 min的辐照后,衍射效率的增长逐渐趋于饱和,即光栅的深度不再继续增加.其衍射效率可达24%.图8(a)为用AFM观察到的聚合物薄膜表面形成的起伏光栅的三维立体图.其起伏深度为220 nm,周期为667 nm.上述形成的光栅可以擦除和重写.除正弦波光栅外,此聚合物也可以在同一点写多重光栅.图8(b)为两次互相垂直加工后的表面微结构的AFM三维图.



(a)



(b)

Fig. 8 Typical AFM images of the surface relief gratings formed on the azo polymer films

综上所述,本文合成了主链含推拉电子基团的偶氮类聚氨酯光动力高分子.用488 nm Ar⁺激光对聚合物薄膜进行光加工,得到了规则的正弦表面起伏光栅,其光栅起伏深度和衍射效率都较高,表明此聚合物有很好的光响应性能.

REFERENCES

- 1 Ramanujam P S, Pedersen M, Hvilsted S. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3227 ~ 3229
- 2 Tripathy S K, Kim D Y, Li L, Kumar J. *Pure & Appl Chem*, 1998, 70(6): 1267 ~ 1270
- 3 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 4 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 5 Kim D Y, Li L, Jiang X L, Shivshankar V, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 1995, 28: 8835 ~ 8839
- 6 Jiang X L, Li L, Kumar J, Kim D Y, Tripathy S K. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2502 ~ 2504
- 7 Barrett C J, Rochon P, Natansohn A. *Chem Phys*, 1998, 109: 1505 ~ 1515
- 8 Pedersen T G, Johansen P M, Holme N C R, Ramanujam P S. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 89 ~ 92
- 9 Kumar J, Li L, Jiang X L, Kim D Y, Lee T S, Tripathy S K. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2096 ~ 2098

- 10 Lee T S, Kim D Y, Jiang X L, Li L, Kumar J, Tripathy S K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 283 ~ 289
- 11 Xu Z, Drmoyan V, Natansohn A, Rochon P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2245 ~ 2253
- 12 Xie H Q, Liu Z H, Huang X D, Guo J S. *European Polymer Journal*, 2001, 37: 497 ~ 505

A NOVEL PHOTODYNAMIC POLYURETHANE CONTAINING MAIN-CHAIN ELECTRON DONATING-ACCEPTING AZOBENZENE CHROMOPHORES

He Yaning, Wang Xiaogong, Zhou Qixiang

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

Abstract A novel polyurethane containing main-chain electron donating-accepting azobenzene chromophores has been prepared. Compound (I) 4-carboxyl-4'[(2-hydroxyethyl)-ethylamino]-azobenzene was synthesized from azo coupling reaction between *p*-aminobenzoic acid and *N*-ethyl-*N*-hydroxyethylaniline. Monomer (II) 4-[(2-hydroxyethyl)ethylamino]-4'-(2-hydroxyethyloxycarbonyl) azobenzene was obtained by reaction between (I) and 2-chloroethanol. The chemical structure and purity of the compound (I) and monomer (II) were confirmed by the characterization of ¹H-NMR, FTIR and UV-Vis spectrometry. Through the polymerization reaction between azo monomer(II) and TDI, the azo polymer was obtained. The chemical structure of polymer was characterized by ¹H-NMR, FTIR and UV-Vis spectrometry. The molecular weight and its distribution were determined by GPC to be $M_n = 4800$ with a polydispersion index 1.3. From DSC thermogram, a glass transition temperature of 119°C was observed. The polymer synthesized exhibits significant photodynamic behavior. Surface profile gratings were optically inscribed upon exposure to an interference pattern of Ar⁺ laser beam at modest intensities. The surface modulation was about 220 nm and the first order of diffraction efficiency was up to 24%.

Key words Photodynamic polymer, Surface relief grating, Azo polymer, Polyurethane