

可溶性聚酰亚胺类偶氮高分子的合成与表征*

张民锡 和亚宁 于海峰 王晓工**

(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 用聚合物的后重氮偶合方法合成了以可溶性聚酰亚胺为主链,偶氮生色团为侧基的新型偶氮高分子,并通过引入线性长链烷烃侧基来提高聚合物的溶解性.采用红外光谱、氢核磁共振、紫外光谱和热分析等手段,对产物的结构、热性能及光学性能等进行了表征.该聚合物膜在氩离子干涉激光的照射下形成正弦波形的表面起伏光栅,起伏深度可达 200 nm.

关键词 可溶性,聚酰亚胺,偶氮高分子,表面起伏光栅,后重氮偶合

随着信息时代的到来,光信息存储和处理已经成为目前科学研究的热点之一.获得高灵敏度、高存储密度、高信噪比、可反复读写的信息存储材料是研究的主要方向^[1,2].近年来的研究发现,偶氮聚合物在干涉的偏振激光照射下,偶氮生色团的光致顺反异构可以导致聚合物膜表面分子发生宏观质量迁移,这种迁移可形成高度和周期均在微米量级的正弦波形表面起伏光栅(Surface relief gratings)^[3-7].由于这种表面起伏光栅可方便地擦除和重写,有关新材料在光存储、可逆表面微加工等方面有很好的潜在应用前景.

聚酰亚胺具有高玻璃化转变温度、优良的机械性能、低导电性、低介电常数、高耐热性、抗化学腐蚀性和抗辐射性、易于成膜等优点,并具有易加工的特点^[8-11].将偶氮生色团引入聚酰亚胺类聚合物,可得到兼具聚酰亚胺优良性能和光响应性的新材料.在本研究中,我们合成了新型可溶性聚酰亚胺类偶氮高分子,系统地表征了其结构、热性能及光响应等性能.

1 实验部分

1.1 主要原料及测试仪器

4-羟基苯甲醛,北京化学试剂公司,分析纯;碳酸钾,北京益利精细化学品有限公司,分析纯;1,2,4-苯三酸酐, Aldrich, 试剂纯;亚硝酸钠,北京刘李店化工厂,分析纯;浓盐酸, 36% ~ 38%, 分析纯;氢氧化钠,分析纯;浓硫酸, 98%;苯胺,分析纯均为北京化工厂试剂; *N,N*-二羟乙基苯胺,

Acros, 试剂纯;四氢呋喃、二甲基乙酰胺等溶剂均为分析纯;核磁用 DMSO 为氘代试剂.

热分析采用 TA Thermal Solutions DSC 2910 型示差扫描量热仪;¹H 核磁共振分析采用 Bruker 公司 Bruker Aspect 3000 型, 300 M 核磁共振仪, TMS 内标;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-IR 型傅立叶变换红外光谱仪.分子量及分子量分布分析采用 Waters 515 型仪器,色谱柱为 Styragel HT2 + HT3 + HT4;在 35℃, 以 THF 为溶剂,流速 1 mL/min 条件测量,结果用聚苯乙烯标准曲线校正.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 IIIa 原子力显微镜.

1.2 聚合物的合成

1.2.1 二酐单体的合成 1,2-苯二酸酐-4-酰氯(TMAG)的合成:向一装有回流冷凝管和气体吸收器的烧瓶中加入 1,2,4-苯三酸酐(19.2 g, 0.1 mol),搅拌下逐渐滴入二氯亚砷(25 mL),回流反应 12 h,残余的二氯亚砷通过减压蒸馏除去,得到白色固体(16.84 g, 80%) mp: 68 ~ 70℃ (lit. mp 66 ~ 68℃);¹H-NMR(DMSO): δ 8.75 (1H, s, ph-H), 8.65 (1H, d, ph-H), 8.25 (1H, d, ph-H).

N,N-二(1,2-苯二酸酐-4-羧基氧乙基)-苯胺(二酐单体)的合成:向 *N,N*-二羟乙基苯胺(0.9 g, 5 mmol)和 2 mL 吡啶的 5 mL 四氢呋喃溶液中滴

* 2002-09-18 收稿, 2003-01-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 59873013)资助项目; ** 通讯联系人

加入 TMAC(2.2 g, 10 mmol) 的四氢呋喃溶液, 溶液加热到 50℃ 搅拌 12 h, 冷却后倾入 100 mL 水中沉淀, 干燥, 粗产品用乙酸酐重结晶, 得到白色固体 (1.77 g, 67%) mp: 200.59℃; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 8.03 \sim 8.40$ (6H, m, ph-H), 7.2 (2H, t, ph-H),

6.95 (2H, d, ph-H), 6.60 (1H, t, ph-H), 4.55 (4H, t, $-\text{OCH}_2$), 3.90 (4H, t, $-\text{NCH}_2$).

含有长链烷基基团的二胺单体 (DHTM) 的合成, 其合成路线如图 1 所示.

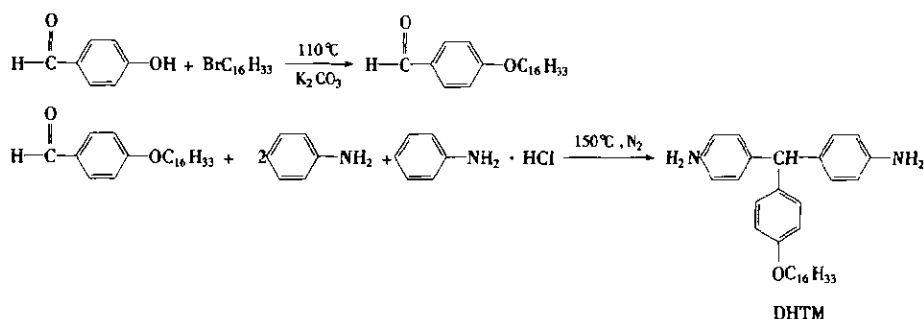


Fig. 1 Synthetic route for diamino monomer

1.2.2 十六烷氧基苯甲醛的合成 将 2.44 g (0.02 mol) 4-羟基苯甲醛溶解于 15 mL 二甲基亚砜(DMSO)中, 然后加入碳酸钾 2.76 g (0.02 mol) 和催化剂碘化钾 0.1 g, 升温至 110℃, 开始滴加 α -溴代十六烷 6.11 g (0.02 mol), 30 min 内滴完. 110℃ 恒温反应 8 h. 结束反应. 反应体系加入大量的去离子水中, 5℃ 放置 30 min, 出现大量凝脂状白色沉淀. 将沉淀过滤, 滤饼反复用去离子水洗涤, 干燥得产品 6.5 g, 产率为 93.9%. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 9.79$ (1H, s, $-\text{CHO}$), 7.76 (2H, d, ph-H), 6.92 (2H, d, ph-H), 3.97 (2H, t, $-\text{OCH}_2$), 1.64 ~ 1.75 (2H, m, $-\text{CH}_2$) 1.17 ~ 1.40 (26H, m, $-\text{CH}_2$), 0.81 (3H, t, $-\text{CH}_3$).

1.2.3 4-十六烷氧基-4',4''-二氨基三苯甲烷 (DHTM) 的合成 将上述制备的 4-十六烷氧基苯甲醛 2.0 g (5.78 mmol) 和 5.4 g (57.98 mmol) 苯胺以及 0.037 g (0.289 mmol) 的苯胺盐酸盐, 充分混合, 在氮气保护下, 逐步升温至 110℃, 恒温反应 2 h. 然后, 继续升温至 150℃, 恒温反应 1.5 h. 反应完毕, 体系降至 50 ~ 60℃, 减压蒸馏出去过量的苯胺. 加入 2 mol/L 的稀盐酸, 将剩余物质溶解, 过滤以除去不溶物. 滤液先用 2 mol/L 的稀 NaOH 中和至 pH 为 5 ~ 6, 而后换用 2 mol/L 的稀盐酸水溶液, 中和至 pH 为 7 ~ 8, 这时会产生灰白色沉淀, 将沉淀过滤, 反复洗涤. 粗产品用乙醇/水重结晶两次, 60℃ 真空干燥 24 h, 得产品 1.27 g, 产率为 42.74%. mp: 90.08℃, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 6.62 \sim 7.04$ (12H, m, ph-H), 5.32 (1H, s, $-\text{CH}-$), 3.95 (2H, t, $-\text{OCH}_2$), 2.6 ~ 3.2 (4H, bs, $-\text{NH}_2$), 1.73 ~

1.79 (2H, m, $-\text{CH}_2$), 1.27 ~ 1.45 (26H, m, $-\text{CH}_2$), 0.92 (3H, t, $-\text{CH}_3$), IR (KBr): 3417 (N—H, s), 3031.6 (Benz. C—H, str), 2848.4 (C—H, str), 1623.8 (N—H, str), 1581.4 (Benz. C=C, str), 1282.5 (C—N, str), Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}$: C, 81.71; H, 9.72; N, 5.44. Found: C, 80.91 H, 9.66; N, 5.36.

1.2.4 主链先驱聚合物 (PI-AN) 在配有搅拌器、温度计、通氮气口的四口瓶中加入二胺单体 DHTM (0.257 g, 0.5 mmol) 和 3 mL 二甲基乙酰胺 DMAc. 在二胺单体全部溶解后, 通入氮气, 加入二酐单体 (0.264 g, 0.5 mmol), 并再加 3 mL DMAc. 在氮气保护下, 水浴冷却并搅拌反应 5 h. 逐渐升温至室温, 继续反应 12 h, 得到浅黄色透明溶液. 加入 1.6 mL 甲苯、少量的异喹啉, 升温至 120℃ 时, 脱水 30 min 后, 继续升高体系温度, 当体系温度升至 160℃ 时, 维持恒温反应 3 h, 降至室温得到浅黄色粘稠液体. 将此液体在快速搅动的甲醇中沉淀, 过滤, 干燥, 用甲醇充分萃取出残余 DMAc 后真空干燥, 得到 PI 产品 0.434 g. 产率: 90%. $T_g = 104.17^\circ\text{C}$, GPC: $M_n = 6820$, $M_w = 11530$, polydispersity = 1.69, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 7.95 \sim 8.31$ (6H, m, ph-H), 6.87 ~ 7.41 (16H, m, ph-H), 6.62 (1H, m, ph-H), 5.73 (1H, s, $-\text{CH}-$), 4.52 (4H, m, $-\text{OCH}_2$), 3.89 (4H, m, $-\text{NCH}_2$), 3.87 (2H, m, $-\text{OCH}_2$), 1.60 ~ 1.66 (2H, m, $-\text{CH}_2$), 1.21 ~ 1.37 (26H, m, $-\text{CH}_2$), 0.83 (3H, m, $-\text{CH}_3$), IR (KBr): 2921 (C—H, str), 1780, 1724 (C=O), 1598, 1508 (benz ring), 1371 (Cph-N, str) cm^{-1} .

1.2.5 含偶氮生色团的偶氮聚合物(PI-AZ-NT)

将 PI-AN(0.365 g, 0.5 mmol)溶于 10 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)的 100 mL 圆底烧瓶中. 置于冰水浴中, 保持温度为 0℃. 将由对硝基苯胺(0.104 g, 0.75 mmol)制备的重氮盐溶液逐滴加入上述 DMF 溶液. 保持 0℃ 并搅拌, 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 20 mL THF 溶解, 再用 300 mL 石油醚沉淀, 抽滤, 在 60℃ 的真空干燥 24 h, 得到黑红色产品

0.263 g. 产率: 60%. T_g : 127℃. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 7.82 ~ 8.36 (10H, m, ph-H), 6.85 ~ 7.36 (16H, m, ph-H), 5.75 (1H, s, —CH—), 4.63 (4H, m, —OCH₂), 4.07 (4H, m, —NCH₂), 3.94 (2H, m, —OCH₂), 1.68 ~ 1.72 (2H, m, —CH₂), 1.22 ~ 1.40 (26H, m, —CH₂), 0.84 (3H, m, —CH₃), IR (KBr): 2921 (C—H, str), 1782, 1727 (C=O), 1600, 1510 (benz ring), 1338 (C—NO₂, str) cm⁻¹.

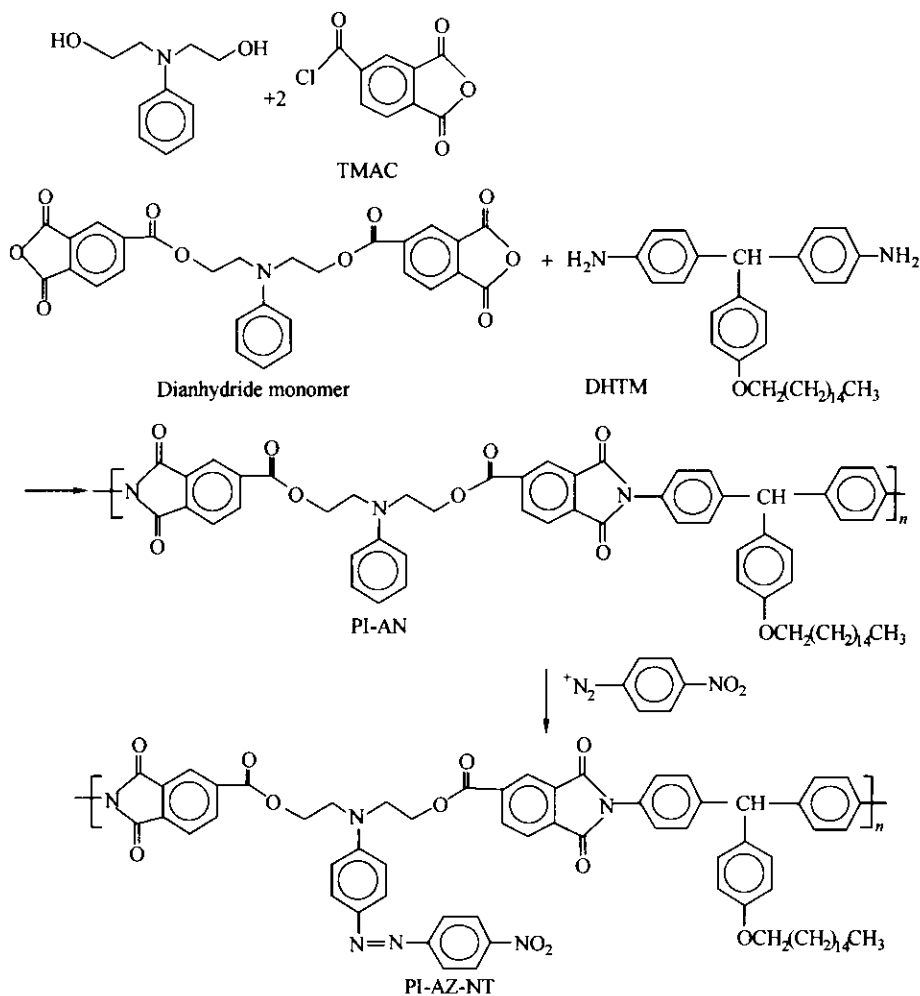


Fig. 2 Synthetic route of the azo polyimide

1.3 薄膜的制备及光加工

将偶氮聚合物 0.1 g 溶于 0.8 mL DMF 中, 将此溶液用 0.2 μm 针头过滤器过滤. 载波片先用丙酮超声波清洗, 再用 20% 氢氧化钠浸泡, 然后用去离子水冲洗干净, 最后用分析纯的丙酮抽提. 将上述溶液在载波片上旋镀成膜, 真空 70℃ 干燥 48 h, 得到表面光洁的聚合物薄膜. 表面起伏光栅加工光路参照文献[12]. 加工光源为 P 偏振的

488 nm Ar⁺ 激光. 同时用一束低能量的 He-Ne 激光(633nm)作为检测光束, 记录检测光束经光栅产生的 +1 级衍射光, 从而检测光栅的形成过程.

2 结果与讨论

2.1 二胺单体的合成

含长脂肪侧链的二胺单体的合成可以有两条路线: (1) 先合成出 4-羟基-4', 4"-二氨基三苯基甲

烷,然后在通过亲核取代反应,引入4-十六烷氧基^[13]; (2) 先将 α -溴代十六烷与4-羟基苯甲醛反应,得到4-十六烷氧基苯甲醛单体. 然后再与苯胺反应得到产物,其合成路线见图1. 由于合成路线(1)中的二胺单体中的氨基在亲核取代反应时需要保护,反应步骤较多,对收率会有很大的影响. 因此,我们采用路线(2),从产物的纯度和收率来看,可以得到比较满意的结果.

2.2 偶氮聚合物合成

可溶性聚酰亚胺类偶氮聚合物的合成路线如图2所示. 以二胺(4-十六烷氧基-4',4''-二氨基三苯甲烷)与二酐(*N,N*-二(1,2-苯二酸酐-4-羰基氧乙基)苯胺)为单体合成了聚酰亚胺. 由于分子中存在较长的烷基侧链,大大降低了聚合物链间作用力,增加了聚合物的溶解性,使它亚胺化后仍可溶于有机溶剂.

此合成路线采用了后重氮偶合反应^[14],即先合成先驱聚合物(PI-AN),再通过重氮偶合反应引入偶氮生色团. 此反应路线的优点是可以避免偶氮类单体在直接聚合时的副反应. 由于氨基对苯环的活化作用及定位作用,使偶合反应有效进行.

2.3 聚合物表征

由偶氮聚合物 PI-AZ-NT 的氢核磁谱可以看到对应 PI-AN 苯胺残基上对位氢的核磁共振峰($\delta = 6.62$)基本消失,说明聚合物体系中未发生重氮偶合反应的苯环很少,证明后重氮反应的转化率很高.

在化学位移 7.9 附近的峰为侧基偶氮苯上与 $-N=N-$ 相邻的四个氢. 化学位移 $\delta = 8.3$ 附近的峰为偶氮苯上与 $-NO_2$ 相邻的两个氢. 这是一 $-NO_2$ 很强的拉电子诱导效应和共轭效应、 $-N=N-$ 的共轭效应综合作用的结果. 先驱聚合物 PI-AN 的红外谱图中, 2921 cm^{-1} 处为 $-CH_2-$ 上 C-H 的伸缩振动峰, 1508 、 1598 cm^{-1} 为苯环的骨架振动峰, 1780 、 1724 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动峰, 1371 cm^{-1} 附近为 Cph-N 的吸收峰. 偶氮聚合物 PI-AZ-NT 红外谱图与先驱聚合物比较差别不大,其中特征的变化如下, 1340 cm^{-1} 处出现一个新的强吸收峰,这是苯环上 Cph- NO_2 的伸缩振动. 由聚合物的 DSC 图(图3)可以看出,先驱聚合物(PI-AN)和偶氮聚合物(PI-AZ-NT)均为典型的无定型聚合物. 在侧链引入偶氮苯基团后,聚合物的玻璃化转变温度有了明显的提高. 可以认为,由于偶氮苯结构刚性非常大,引入刚性的侧链使聚合

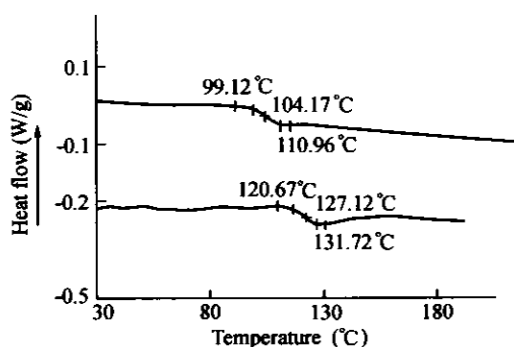


Fig. 3 DSC thermogram of the polymers PI-AN (above) PI-AZ-NT (bottom)

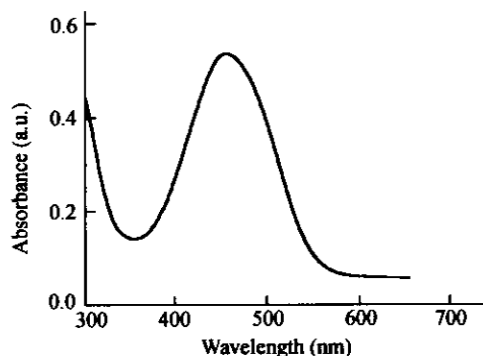


Fig. 4 UV-vis absorption spectrum of PI-AZ-NT in DMF (122.85 mmol/L)

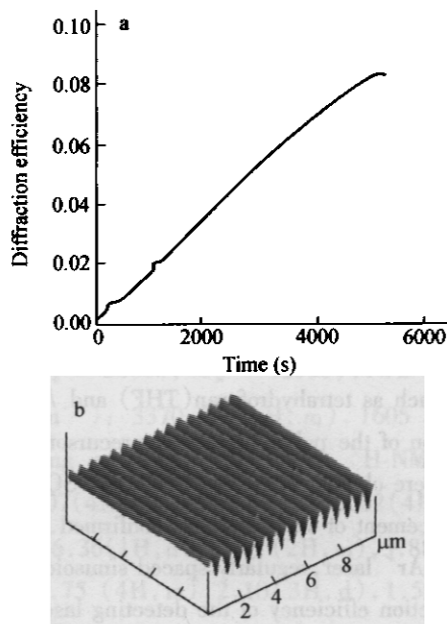


Fig. 5 (a) Diffraction efficiency as a function of irradiation time for PI-AZ-NT; (b) Atomic force microscopy (AFM) image of the surface relief grating formed on the azo polymer film

物 T_g 提高;同时由于硝基的极性很强,使分子间作用力增加,这些却是 T_g 提高的原因.聚合物的紫外吸收谱图见图 4,其最大吸收峰位在 451 nm 处,反映出假芪型偶氮生色团的典型光谱特征.

2.4 聚合物表面起伏光栅

在光栅研究中,一般采用一级衍射光强与入射光强度之比(衍射效率)来表征光栅的高度.在激光照射时,通过实时检测衍射效率随辐照时间的关系,可确定光栅的形成和起伏深度.图 5(a)是产物 PE-AZ-NT 在表面加工过程中衍射效率随照射时间的变化曲线.随着照射时间的延长,衍射效率逐渐增大;最后曲线趋于平缓,衍射效率逐渐饱和,起伏深度达到最大.从图 5(a)可以看出,光

栅形成过程在 5000 s 左右达到饱和.

图 5(b)是合成的可溶性聚酰亚胺基偶氮聚合物膜表面光栅的原子力显微镜照片.从图可以看到聚合物表面形成了规则的正弦波形的表面起伏光栅,起伏深度为 150 nm,起伏周期为 667 nm.起伏周期与激光波长、入射角等因素有关,可一定范围内进行调整.

综上所述,通过引入长链烷基侧基制备了可溶性聚酰亚胺,并用后重氮偶合的方法将偶氮基团引入到此聚酰亚胺中.用 488 nm Ar^+ 激光对聚合物薄膜进行光加工,得到了规则的正弦波形表面起伏光栅,此类聚合物在光存储等方面有潜在的应用背景.

REFERENCES

- 1 Shibaev V P, Yakolev I V, Kostromin S G, Invanov S A, Sverkova T I. *Vysokomol Soed*, 1990, A32:1552 ~ 1559
- 2 Wiesner U, Antoniette M, Boeffel C, Spiess H W. *Makromol Chem*, 1990, 191:2133 ~ 2149
- 3 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25:2268 ~ 2273
- 4 Sekkat Z, Büchel M, Orendi H, Menzel H, Knoll W. *Chem Phys Lett*, 1994, 220:497 ~ 501
- 5 Haitjema H H, Von Morgen G L, Tan Y Y, Challa G. *Macromolecules*, 1994, 27:6201 ~ 6206
- 6 Fisher Th, Laaker L, Stumpe J, Kostromin S G. *J Photochem Photobiol*, 1994, A80:453 ~ 459
- 7 Schönhöff M, Chi L F, Fuchs H, Losche M. *Langmuir*, 1995, 11:163 ~ 168
- 8 Yamada M, Kusama M, Matsumoto T, Kurosaki T. *Macromolecules*, 1993, 26:4961 ~ 4963
- 9 Kusama M, Matsumoto T, Kurosaki T. *Macromolecules*, 1994, 27:1117 ~ 1123
- 10 Ioakim K S, John A M. *Macromolecules*, 1998, 31:1236 ~ 1245
- 11 Tsuda Y, Kanegae K, Yasukouchi S. *Polym J*, 2000, 32:941 ~ 947
- 12 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其序). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3):336 ~ 340
- 13 Ueda M, Nakayama T. *Macromolecules*, 1996, 29:6427 ~ 6431
- 14 Wang X G, Li L, Chen J, Marturankakul S, Li L, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 1997, 30:219 ~ 225

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL SOLUTBLE AZO POLYIMIDE

JANG Min-Sok, HE Yaning, YU Haifeng, WANG Xiaogong

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

Abstract A novel soluble azo polyimide has been prepared from a post azo-coupling reaction scheme. The polyimide-based precursor polymer was obtained from the polycondensation of *N, N*-bis[(3, 4-dicarboxyphenyl anhydride)-1-carboxyethyl]aniline and 4, 4'-diamino-4"-hexadecyloxytriphenylmethane. It is soluble in polar organic solvents such as tetrahydrofuran(THF) and *N, N*-dimethylacetamide (DMAc). The azo polymer was synthesized by the reaction of the polyimide-based precursor polymer and diazonium salt. Both the precursor polymer and the azo polymer were characterized by ^1H -NMR, DSC, FTIR and UV-Vis spectrometry. The effect of long alkyl side-chain on the enhancement of solubility was confirmed. When the spin-coated azo polymer film was exposed to an interference pattern of Ar^+ laser, regularly spaced sinusoidal surface relief grating (SRG) was formed with depths up to 200 nm. The diffraction efficiency of the detecting laser was recorded to monitor the forming process of SRG and the surface structure on the film was also observed directly by using an atomic force microscope. The result shows that the soluble azo polyimide with surface-relief-grating-forming ability has been successfully synthesized.

Key words Soluble azo polyimide, Post azo-coupling reaction, Surface relief grating (SRG)