

重氮偶合方法合成主链型光响应偶氮聚合物*

车鹏超 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 提出了一种利用重氮偶合方法合成主链偶氮聚合物的新方法,合成了一种主链含有假茛菪型偶氮生色团的聚合物.对合成聚合物的结构、热性能以及光响应性能进行了详细表征.在线偏振激光的作用下,聚合物膜中的偶氮苯生色团发生光致取向,用偏振紫外-可见光光谱测量了此聚合物膜的二向色性,得到聚合物膜的取向有序度为0.03.用波长为488 nm,能量密度为150 mW/cm²的相干Ar⁺激光对聚合物膜照射1000 s,得到形貌规整的正弦波形表面起伏光栅,光栅的周期为900 nm,起伏深度为89 nm.

关键词 重氮偶合, 偶氮聚合物, 光致二向色性, 表面起伏光栅

光电信息聚合物材料因为在信息传输、处理、存储和显示等方面具有良好的性能和应用前景,得到了人们的广泛关注.偶氮聚合物材料是目前人们研究最多的光电信息功能材料之一,具有光致二向色性、光致相变,命令表面、光致起伏光栅等优良性能,是光存储,光控分子器件、光开关、光电调制器、光电子装置和集成光电子学材料等领域中非常有应用价值的聚合物材料^[1,2].

在适当波长的偏振光照射下,偶氮聚合物中的偶氮苯生色团会发生可逆的光致顺反异构.这使偶氮苯生色团在垂直于入射光偏振方向上取向,进而使材料产生稳定的光学各向异性(双折射和二向色性).在干涉偏振激光的照射下,偶氮苯生色团的光致顺反异构可使聚合物膜表面分子发宏观质量迁移,形成表面起伏光栅.形成的表面结构在低于聚合物玻璃化转变温度时可以稳定保持;当温度升至聚合物玻璃化转变温度以上或在聚合物的玻璃化转变温度以下,用含有空白信息的光照射此聚合物膜,聚合物的表面会自动恢复到原来的状态^[3-7].上述过程可以重复进行,实现信息的多次读取和存储.

偶氮聚合物的合成可采用含偶氮生色团单体聚合或通过聚合物化学反应将芳香族偶氮苯生色团引入聚合物的方法^[8-11].本文提出一种新的合成主链型偶氮聚合物的方法.即利用重氮偶合反应进行聚合,在聚合反应过程中将偶氮苯基团引入到聚合物的主链中.该方法的反应条件温和(在冰水浴的条件下即可进行),操作简单.本文利用此方法制备了一种新型的主链含有偶氮苯基团的

聚合物,并对其结构与性能进行了表征.用488 nm偏振Ar⁺激光照射,可使聚合物薄膜中的偶氮苯生色团发生光致取向.用干涉Ar⁺激光光束照射上述聚合物的旋涂膜,可得到规则的表面起伏光栅.

1 实验部分

1.1 试剂

N-乙基-*N*-羟乙基苯胺(*N*-ethyl-*N*-hydroxyethyl-aniline), Acros Organics, 96%;三氯氧磷、对氨基苯甲酸、无水碳酸钾、碘化钾、亚硝酸钠、浓硫酸、冰醋酸、苯、二甲基亚砜、*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水四氢呋喃和乙醇等均为分析纯试剂,北京化工厂生产.

1.2 仪器

¹H-NMR采用JOEL JNM-ECA600型核磁共振仪;热分析采用TA Instrument DSC 2910型示差扫描量热仪(升温速度为10 K/min);分子量测定用Viscotek TDA 302凝胶渗透色谱仪(聚苯乙烯为标准物,THF为溶剂);红外光谱分析采用Nicolet 560-IR型傅立叶变换红外光谱仪;紫外-可见光吸收光谱测定采用Perkin-Elmer Lambda Bio-40型紫外-可见光光谱仪;光栅表征用Nanoscope IIIa型原子力显微镜.

1.3 小分子及偶氮聚合物的合成

1.3.1 *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺 在冰水浴的条件下将16.5 g(0.1 mol) *N*-乙基-*N*-羟乙基苯胺缓慢滴加到9.3 mL(0.1 mol)三氯氧磷中.滴加完毕后,此混合物在氮气保护下加热到110℃反

应 1 h. 将反应液倒入 50 mL 苯中. 向此溶液中加入 50 mL pH 值为 12 的碱水萃取无机盐. 分液后, 把水相用 5 mL 苯萃取 3 次, 合并苯溶液. 干燥后, 旋转蒸发苯得到褐色油状产品. 产率为 83%. b_p 为 (102 ~ 104 °C)/399 Pa. IR (KBr, cm^{-1}): 2970 (s, C—H), 1600 1500 (s, Benz. Ring), 1340 (s, C—N), 720 (s, C—Cl). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 1.16 (t, —CH₃, 3H), 3.40 (m, N—CH₂CH₃, 2H), 3.60 (m, N—CH₂CH₂—Cl, 4H), 6.68 (m, Ar—H, 3H, ortho and para to N), 7.22 (t, Ar—H, 2H, meso to N), 元素分析: C₁₀H₁₄NCl (183.68), Calc. (%): C 65.40, H 7.87, N 7.63, Cl 19.30; Found (%): C 64.10, H 7.70, N 7.81, Cl 18.74.

1.3.2 4-氨基-苯甲酸 2-(N-乙基-N-苯基)-乙基酯 (APE) APE 由 N-乙基-N-(2-氯乙基)苯胺和对氨基苯甲酸亲核取代反应而成. 将 1.835 g (10 mmol) N-乙基-N-(2-氯乙基)苯胺和 1.096 g (8 mmol) 对氨基苯甲酸溶解到 40 mL DMSO 中. 将此 DMSO 溶液和 4 g 无水碳酸钾、1 g 碘化钾加入到 100 mL 的单口瓶中, 在氮气保护下于 110 °C 搅拌回流反应 7 h. 反应液过滤除去无机盐后用大量的水沉淀. 过滤, 滤饼用大量水洗涤. 产物在 70 °C 真空烘箱内干燥 24 h, 得到白色固体. 产率为 83%. m_p 为 144 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3450 3352 (s, N—H), 2976 (s, C—H), 1693 (s, COOR), 1593 1504 (s, Benz. Ring), 1350 (s, N—C). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 1.10 (t, —CH₃, 3H), 3.40 (m, N—CH₂CH₃, 2H), 3.61 (t, —COOCH₂CH₂N—, 2H), 4.29 (t, —COOCH₂CH₂N—, 2H), 5.97 (s, Ar—NH₂, 2H), 6.54 (m, Ar—H, 3H, ortho and para to NR₂), 6.76 (d, Ar—H, 2H, ortho to NH₂), 7.15 (d, Ar—H, 2H, meso to NR₂), 7.63 (d, Ar—H, 2H, ortho to —COO).

1.3.3 聚合物 PAPE 的合成 将 1.136 g (4 mmol) APE 用 20 mL 冰醋酸和 1.2 mL 硫酸的混合液溶解. 在冰水浴的条件下, 向此溶液中滴加亚硝酸钠的水溶液 (0.35 g 亚硝酸钠溶于 2 mL 去离子水中), 滴加完毕后静置 5 min. 将此重氮盐溶液加入到 40 mL 0 °C 的 DMF 中, 并在此温度下搅拌反应 12 h. 产物用大量水沉淀, 过滤、烘干后用无水四氢呋喃溶解, 大量乙醇沉淀. 产物经过滤, 置于 70 °C 真空烘箱内干燥 48 h, 得到黄红色产品. 产率为 74%.

1.4 聚合物薄膜的制备和光加工

将 0.1 g 聚合物溶于 1 mL DMF 中, 将此溶液用 0.45 μm 滤膜过滤. 载玻片用清水冲洗, 然后用热丙酮浸泡, 烘干. 将过滤得到的滤液在载玻片表面旋涂成膜. 通过调节旋转速度, 控制聚合物膜的厚度为 1.0 μm . 在 70 °C 下真空干燥 48 h, 得到表面光洁的聚合物膜. 进行二向色性研究的薄膜同样采用旋涂法制备, 溶液配制采用 0.025 g 聚合物溶于 1 mL DMF, 膜厚度大约为 100 nm.

聚合物薄膜的二向色性由波长为 488 nm 的偏振 Ar⁺ 激光照射得到. 照射时间为 20 min, 以保证聚合物膜在偏振激光辐照下的分子取向达到饱和. 聚合物膜的光致二向色性由偏振紫外-可见光谱法检测.

表面起伏光栅的制备参照文献[12,13]. 实验采用两束波长为 488 nm, 能量密度为 150 mW/cm² 的相干 P-偏振氩离子激光照射聚合物膜的表面. 用波长为 633 nm 的 He-Ne 激光实时检测形成光栅的一级衍射效率. 得到的表面起伏光栅的形貌由原子力显微镜检测.

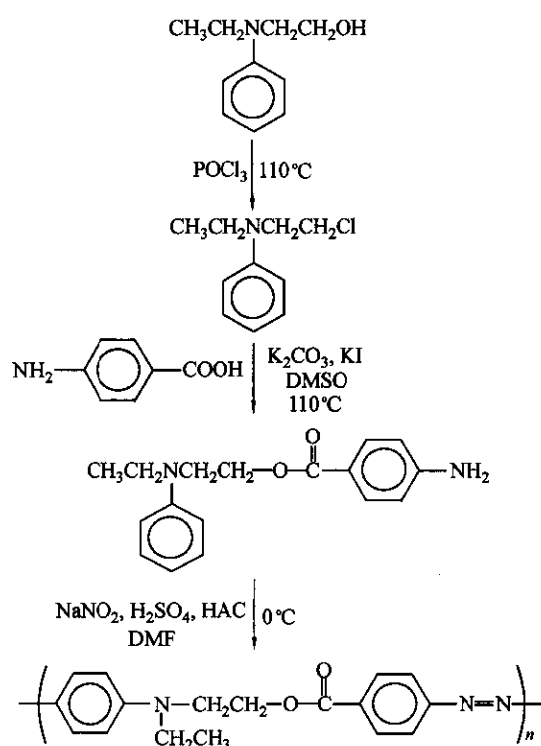
2 结果与讨论

2.1 偶氮苯聚合物 PAPE 的合成

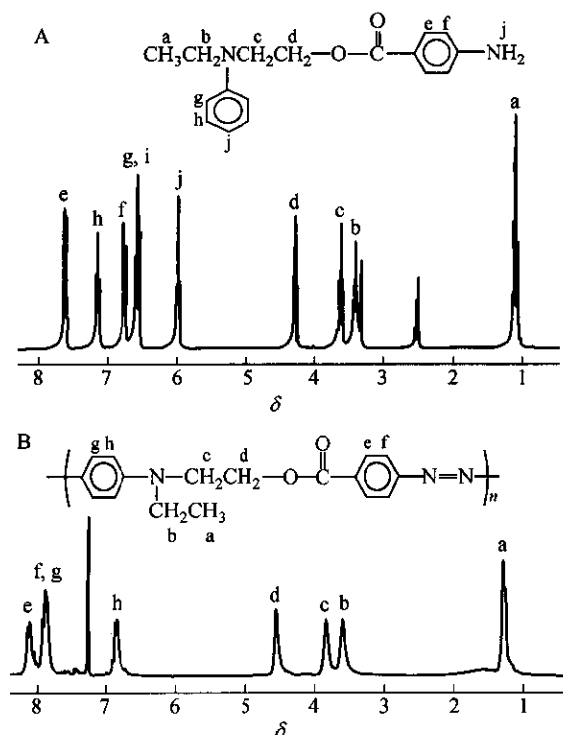
偶氮苯聚合物 PAPE 的合成路线如反应式 1 所示. N-乙基-N-(2-氯乙基)苯胺和对氨基苯甲酸通过亲核取代反应得到 4-氨基苯甲酸 2-(N-乙基-N-苯基)-乙基酯 (APE). 将 APE 制备成重氮盐, 使之发生重氮偶合反应, 进而聚合成偶氮苯聚合物 PAPE.

单体 APE 及聚合物 PAPE 的核磁氢谱见图 1.

对于 APE, $\delta = 1.10$ 处的三重峰是 CH₃CH₂ 甲基三氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 3.40$ 处的多重峰是 N—CH₂CH₃ 亚甲基二氢的共振吸收峰. $\delta = 3.61$ 处的三重峰是 N—CH₂CH₂ 处亚甲基二氢的共振吸收峰. $\delta = 4.29$ 处的三重峰是 COO—CH₂CH₂ 处亚甲基二氢的共振吸收峰. 这个吸收峰表明亲核取代后酯键的形成. $\delta = 5.97$ 处的单峰是苯胺氨基活泼氢的吸收峰. $\delta = 6.54$ 处的吸收峰是 NR₂—Ar 苯环上氨基对位和邻位共三氢的核磁共振吸收峰. $\delta = 6.76$ 处的二重峰是 NH₂—Ar 苯环上氨基邻位二氢的核磁共振吸收峰. $\delta = 7.15$ 处的吸收峰是 NR₂—Ar 苯环上氨基间位二氢的核磁共振吸收峰. $\delta = 7.63$ 处的吸收峰是 NH₂—Ar 苯



Scheme 1 Synthetic route of the azo polymer

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) APE, (b) PAPE

环上酯基邻位二氢的核磁共振吸收峰。

PAPE 的核磁指认如下. 高场处吸收峰的指认和 APE 相同. $\delta = 6.91$ 处的吸收峰是重氮偶合后

形成氨基偶氮苯氨基邻位氢的共振吸收峰. $\delta = 7.88$ 处的吸收峰是重氮偶合后形成氨基偶氮苯偶氮邻位氢的共振吸收峰. $\delta = 8.12$ 处的吸收峰是重氮偶合后形成氨基偶氮苯酯基邻位氢的共振吸收峰. $\delta = 6.91, 7.88$ 和 8.12 处的这 3 组峰的形成说明了重氮偶合反应的进行.

通过 GPC 分析, 可以得到 PAPE 的数均分子量为 5600, 多分散度为 2.2. PAPE 的 DSC 和 TGA 曲线分别如图 2、图 3 所示. 从图中可以得到 PAPE 的玻璃化转变温度为 132°C , 分解温度为 302°C .

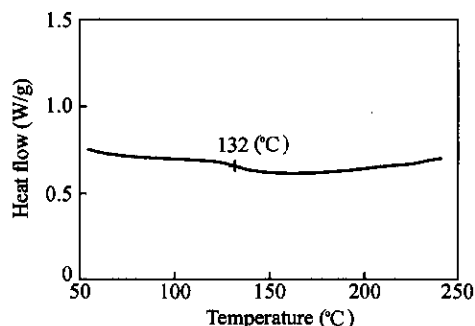


Fig. 2 DSC curve of PAPE

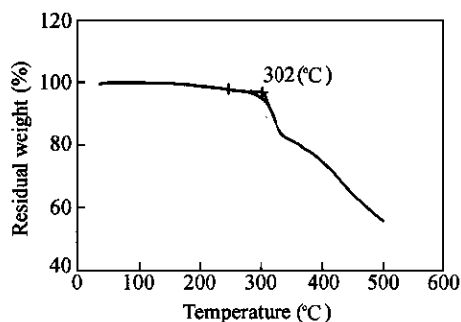


Fig. 3 TGA curve of PAPE

图 4 为 PAPE 旋涂膜和 DMF 溶液的紫外-可见光谱. PAPE 在旋涂膜和 DMF 溶液中的最大吸收波长分别为 445 nm 和 446 nm, 这对应着典型假茛型偶氮苯生色团 $\pi-\pi^*$ 能级的电子跃迁. 此处吸收峰的出现证明了聚合物反应形成了偶氮苯生色团.

2.2 光致二向色性和表面起伏光栅

图 5 为偶氮聚合物 PAPE 膜光照后在平行和垂直于激光偏振方向的紫外-可见光谱. 从紫外-可见光谱中可以看出, 聚合物膜产生了明显的光致二向色性. 由于偶氮苯生色团沿着垂直于激光偏振面的方向取向, 聚合物膜在垂直于激光偏振面方向的吸收高于平行于激光偏振面方向的吸

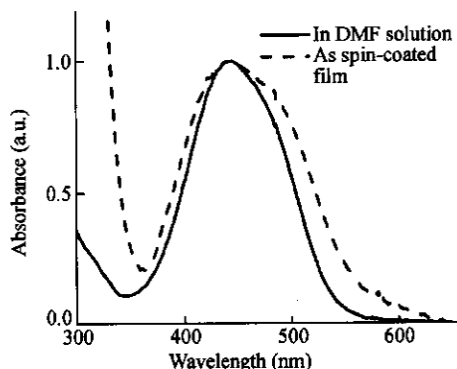


Fig. 4 UV-Vis spectra of PAPE in DMF solution and as spin-coated film

收. 根据文献中取向有序度的算法^[14], PAPE 膜的取向有序度大约为 0.03.

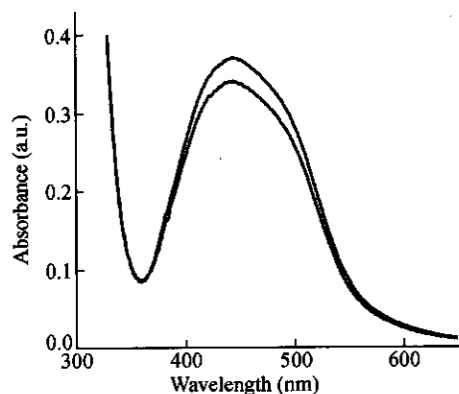


Fig. 5 UV-Vis spectra of PAPE film

The upper curve, perpendicular to the polarization direction of laser beam, the lower curve, parallel to the polarization direction of laser beam; The film was irradiated with linearly polarized Ar⁺ laser beam for 20 min.

用旋转涂膜的方法制备了偶氮聚合物 PAPE 的薄膜. 图 6 为偏振干涉 Ar⁺ 激光 (488 nm, 150 mW/cm²) 辐照 1000 s 后聚合物膜表面的原子力显微镜图. 表面起伏光栅的起伏周期为 900 nm, 光栅起伏深度为 89 nm. 用波长为 633 nm 的 He-Ne 激光进行实时检测表面起伏光栅的形成情况. 由于聚合物膜在此波长处没有吸收, 故可以直接用

一级衍射强度与入射光强的比得到一级衍射效率. 图 7 为光栅形成过程中, 光栅的一级衍射效率随时间的变化曲线. 可以看到, 在此时间范围内, 衍射效率随光照时间线性增加.

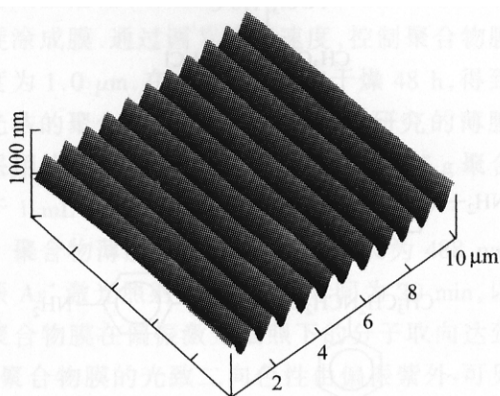


Fig. 6 AFM image of the surface-relief-gratings formed on the PAPE film (10.0 μm × 10.0 μm)

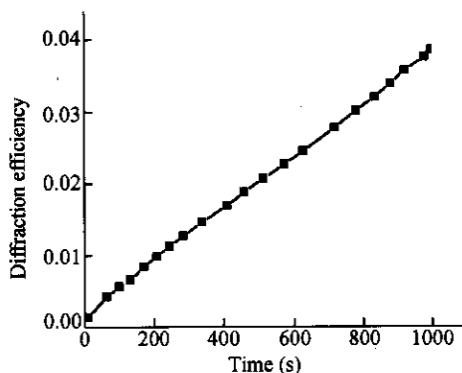


Fig. 7 Diffraction efficiency of the SRGs inscribed on the film of PAPE

综上所述, 建立了一种利用重氮偶合反应合成主链偶氮聚合物的方法. 该方法具有反应条件温和, 操作简便等优点. 合成了一种主链含有偶氮苯生色团的聚合物, 并且对此偶氮聚合物进行了详细的表征. 该聚合物膜在线偏振激光的作用下, 膜中的偶氮苯生色团可发生取向, 取向有序度为 0.03. 经过相干偏振激光的照射后, 聚合物膜的表面形成正弦波形的表面起伏光栅.

REFERENCES

- Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268: 1873 ~ 1879
- Ichimura K. Chem Rev, 2000, 100: 1847 ~ 1874
- Katz H, Singer K, Sohn J, Dirk C. J Am Chem Soc, 2000, 122: 3174 ~ 3181
- Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268: 1873 ~ 1879
- He Yaning (和亚宁), Wang Xiaogong (王晓工), Zhou Qixiang (周其祥). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (3): 336 ~ 340

- 6 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Synthetic Metals*, 2003, 132: 245 ~ 248
- 7 Ichimura K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1847 ~ 1874
- 8 Wang X, Yang K, Kummer J, Tripathy S. *Macromolecules*, 1998, 31: 4126 ~ 4134
- 9 Wang, X, Balasubramanian S, Kumar J, Tripathy S. *Chem Mater*, 1998, 10: 1546 ~ 1553
- 10 Wang X, Kumar J, Tripathy S. *Macromolecules*, 1997, 30: 219 ~ 225
- 11 He Yanning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其祥). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 251 ~ 255
- 12 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 13 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 14 Andele K, Birenheide R, Eich M, Wendorff J H. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1989, 10: 477 ~ 483

SYNTHESIS OF A MAIN-CHAIN PHOTO-RESPONSIVE AZO POLYMER THROUGH AZO-COUPLING REACTION

CHE Pengchao, HE Yanning, WANG Xiaogong

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

Abstract A novel polymer PAPE, containing electron donator-acceptor azobenzene chromophores in the main chain, has been synthesized by azo-coupling reaction. The azo polymer was characterized by $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis spectrometry and thermal analysis. The λ_{max} of the polymer film and DMF solution was determined to be 445 nm and 446 nm, respectively. The number average molecular weight determined by GPC was $M_n = 5600$ with a polydispersion index 2.2. The glass transition temperature (T_g) of the polymer was 132°C observed from DSC thermogram. The results showed the azo polymer can be successfully synthesized through azo-coupling reaction. The synthetic scheme demonstrated in this work is a feasible way to prepare main-chain azo polymers under an extremely mild condition. Dichroism was optically induced in the PAPE films under the irradiation of Ar^+ laser beam at 488 nm, and the orientational order parameter obtained was 0.03. Surface-relief-gratings were observed on PAPE films after irradiated by an interference pattern of Ar^+ laser beam for 1000 s. The surface modulation depth and the grating spacing were measured by AMF to be 89 nm and 900 nm.

Key words Azo-coupling reaction, Azo polymer, Dichroism, Surface-relief-gratings