

重氮偶合反应合成超支化偶氮聚合物的光响应性能研究*

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 利用重氮偶合反应和后重氮偶合反应制备了主链和端基含有不同假茛苕型偶氮苯生色团的超支化偶氮聚合物.利用氢核磁共振、紫外光谱、红外光谱等分析手段确定了合成聚合物的结构、玻璃化转变温度和光谱特性等.研究了聚合物光致二向色性的性能,此聚合物的取向有序度为 0.063.用两束相干的 P 偏振 Ar⁺ 激光对聚合物膜进行光加工,得到形状规则的正弦波形表面起伏光栅,末端偶氮苯基团的引入极大地增加了超支化偶氮聚合物的光响应速度.

关键词 超支化聚合物, 重氮偶合, 光致二向色性, 表面起伏光栅, 光响应速度

树枝状聚合物和超支化聚合物作为新型的聚合物材料,在近十几年的时间里受到了广泛的关注.它们都具有高度支化的结构,这种特殊的结构使这两种聚合物的分子链不容易缠结,难以结晶.因此与线性的同类聚合物相比,它们的溶解性好,熔融态和溶液的粘度小.另外,这两种聚合物分子的末端都含有大量的未反应基团,这些基团可以通过化学反应进行修饰,进而改变聚合物的物理和化学性能^[1~4].树枝状聚合物有确定的分子量,分子中只有支化点和端基两种结构单元,官能团都处于球形大分子的表面;超支化聚合物具有一定的分子量分布和多分散度,大分子中包含部分线形结构单元,部分官能团位于链端,但另一部分则连接在分子中的线形结构单元上.虽然超支化聚合物的结构不如树枝状聚合物完美,但它可以一步合成,产业化前景良好.因此,超支化聚合物可以取代树枝状聚合物,在高分子催化剂、药物缓释剂、固化剂、无溶剂涂料、功能膜材料和聚合物加工助剂等方面有着广阔的应用前景^[5,6].

偶氮聚合物作为一类新型的光电信息功能材料,是目前国内外研究的热点.偶氮聚合物具有很多重要的光学性能如光致相变、“命令表面”性能、光致二相色性和双折射、光致表面起伏光栅等,在未来的光通讯和光控制等领域有广阔的应用前景^[7~13].超支化偶氮聚合物具有偶氮苯生色团的光响应性,同时超支化大分子的结构特性赋予其特殊光电性能及良好的机械加工性能,从而极大

地扩展了其应用领域.其科学意义和在信息材料等方面的应用价值已引起科学界和工业部门的极大兴趣^[14~16].

本文利用重氮偶合的方法合成先驱超支化偶氮聚合物,再利用后重氮偶合反应在聚合物分子链的末端引入另一种偶氮苯生色团,对所制备的超支化偶氮聚合物的光响应性能做了研究,发现端基偶氮苯生色团的引入极大地提高了聚合物的光响应性能.

1 实验部分

1.1 试剂

N-乙基-N-羟乙基苯胺, Acros, 96%; 3,5-二羧基苯胺, Acros, 98%; 对氰基苯胺, Acros, 98%; 三氯氧磷, 北京化工厂, 分析纯; 无水碳酸钾, 北京化工厂, 分析纯; 碘化钾, 北京化工厂, 分析纯; 亚硝酸钠, 北京化工厂, 分析纯; 其它溶剂购买后直接使用.

1.2 仪器

热分析采用 Thermal solutions DSC 2910 型示差扫描量热仪; ¹H 核磁共振分析和 ¹³C 核磁共振分析采用 Joel JNM-ECA600 型核磁共振仪; 紫外-可见光光谱分析采用 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; 采用旋转涂膜制备聚合物薄膜, 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

* 2005-07-07 收稿, 2005-10-21 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50533040, 50273018)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: wxg-dce@mails.tsinghua.edu.cn

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.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).

1.3 小分子和聚合物的合成

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%. bp 为 (102 ~ 104℃)/399 Pa. IR (KBr, cm⁻¹): 2970(s; C—H), 1600 1500(s, Benz. Ring), 1340(s, C—N), 720(s, C—Cl). ¹H-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). 理论值(%): C 65.40, H 7.87, N 7.63, Cl 19.30; 实测值: C 64.10, H 7.70, N 7.81, Cl 18.74.

1.3.2 3-氨基-5-羧基苯甲酸 二[2-(*N*-乙基-*N*-苯基)-乙基]酯(AEE) AEE 由 *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺和 3,5-二羧基苯胺亲核取代反应而成.将 1.835 g(10 mmol) *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺和 0.724 g(4 mmol) 3,5-二羧基苯胺溶解到 50 mL DMSO 中.将此 DMSO 溶液和 4 g 无水碳酸钾、1 g 碘化钾加入到 250 mL 的单口瓶中,在搅拌回流的条件下于 110℃ 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℃ 真空烘箱中干燥 24 h,得到浅黄色固体.产率为 80%. mp 为 110 ~ 112℃, IR (KBr, cm⁻¹): 3425 3344(s, N—H), 2946(s, C—H), 1697(s, COOR), 1600 1506(s, Benz. Ring), 1376(s, N—C). ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, δ): 1.11(t, —CH₃, 6H), 3.40(m, N—CH₂CH₃, 4H), 3.65(t, —NCH₂CH₂COO—, 4H), 4.39(t, —NCH₂CH₂COO—, 4H), 5.74(s, Ar—NH₂, 2H), 6.58(t, Ar—H, 1H, para to N), 6.74(d, Ar—H, 2H, ortho to N), 7.15(t, Ar—H, 2H, meso to N), 7.40(s, Ar—H, 2H, ortho to NH₂ and ortho to COO—), 7.68(s, Ar—H, 1H, para to NH₂ and ortho to COO—).

1.3.3 通过重氮偶合反应合成先驱超支化偶氮

聚合物 PAEE 将 0.475 g(1 mmol) AEE 用 5 mL 冰醋酸和 0.4 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(0.086 g 亚硝酸钠溶于 0.4 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 20 mL DMF 中并在冰水浴中搅拌反应 12 h.产物用大量水沉淀,经过滤、烘干后用 DMF 溶解,大量乙醇沉淀.产物过滤后,置于 70℃ 真空烘箱内干燥 72 h,得到黄红色产品.产率为 78%. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1.08, 3.38, 3.62, 4.43, 6.54, 6.73, 6.92, 7.11, 7.72, 8.33. ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 165.0, 153.2, 151.3, 148.0, 143.1, 131.6, 129.6, 126.7, 126.1, 116.2, 112.4, 112.1, 63.6, 48.6, 44.9, 12.5.

1.3.4 利用后重氮偶合反应对 PAEE 的端基改性 将 0.147 g(1.25 mmol)对氰基苯胺用 5 mL 冰醋酸和 0.4 mL 硫酸的混合溶液溶解.在冰水浴的条件下,向此溶液中滴加亚硝酸钠的水溶液(0.1 g 亚硝酸钠溶于 0.5 mL 去离子水中),滴加完毕后静置 5 min.将 PAEE 的 DMF 溶液(0.486 g PAEE 溶于 30 mL DMF)置于冰水浴中.将制备得到的重氮盐滴加到此溶液中并在冰水浴的条件下搅拌反应 10 h.溶液用大量水沉淀,经过滤、烘干后用 DMF 溶解,乙醇沉淀.产物经过滤,置于 70℃ 真空烘箱内干燥 72 h,得到黄红色产品.产率为 80%. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1.08, 3.47, 3.77, 4.42, 6.83, 7.77, 8.24. ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 165.0, 155.3, 153.2, 151.5, 143.3, 133.8, 131.4, 129.6, 126.7, 126.2, 122.8, 116.2, 112.5, 63.6, 48.7, 44.6, 12.5.

1.4 聚合物膜和表面起伏光栅的制备

将超支化聚合物溶解到 DMF 中配制成 0.1 g/mL 的溶液,利用旋涂方法制备聚合物薄膜.通过调节转速,使聚合物膜的厚度约为 1.0 μm.在 70℃ 的真空烘箱干燥 48 h 后,聚合物膜放置于干燥器中待用.同时,采用旋涂浓度较低的聚合物 DMF 溶液制备厚度较薄的旋涂膜,用于光致取向研究.

用于光致取向的光源为波长为 488 nm 的线偏振 Ar⁺ 激光束.在取向完成后,用紫外-可见光谱仪检测样品膜的光致二向色性.表面起伏光栅的制备采用文献[17,18]中的方法.本试验中采用的光源是波长为 488 nm,能量密度为 150 mW/cm² 的 P 偏振 Ar⁺ 激光.经过扩束,氩离子

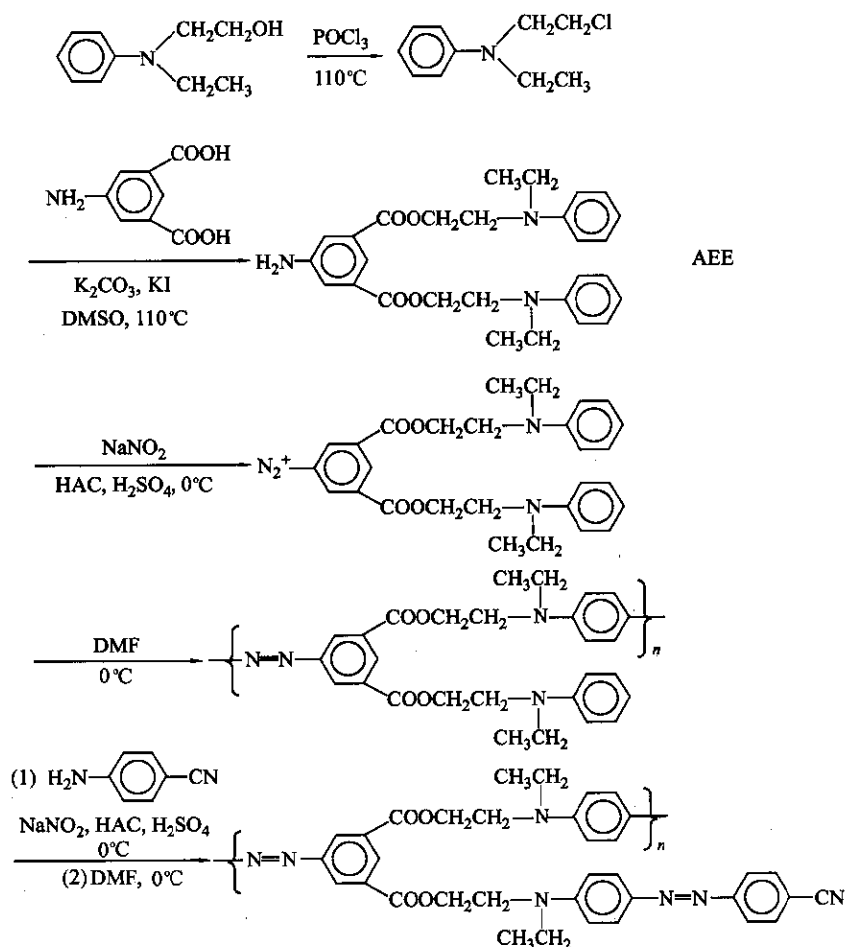
激光被分成两部分,一部分直接照射到聚合物膜上,另一部分通过一面镜子反射到聚合物膜上,这两部分形成相干光源.聚合物膜经激光照射后,在表面形成正旋的表面起伏光栅.表面起伏光栅的形貌通过原子力显微镜观察得到.

2 结果与讨论

2.1 超支化偶氮聚合物的合成

超支化偶氮聚合物的合成路线如图式 1 所示.

用 AB₂ 型单体 AEE 在溶液内通过重氮偶合



Scheme 1 Synthetic route of the hyperbranched polymer

反应一步合成先驱超支化偶氮聚合物 PAEE.再利用后重氮偶合反应在聚合物链末端引入另外一种偶氮苯生色团,得到 PAEE-CN.对于单体 AEE 的核磁共振氢谱(图 1A), $\delta = 1.11$ 处的 3 重峰是 CH₂CH₃ 甲基六氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 3.40$ 处的四重峰是 N-CH₂CH₃ 亚甲基四氢的共振吸收峰. $\delta = 3.65$ 处的三重峰是 -NCH₂CH₂COO- 亚甲基四氢的共振吸收峰, $\delta = 4.39$ 处的 3 重峰是 -NCH₂CH₂COO- 亚甲基四氢的共振吸收峰.这个吸收峰表明亲核取代后酯键的形成. $\delta = 5.74$ 处的单峰是苯胺氨基活泼氢的吸收峰. $\delta = 6.58$ 处的吸收峰是 R₂N-Ar 苯环上氨基对位二氢的核磁共振吸收峰. $\delta = 6.74$ 处的吸收峰是 R₂N-Ar

苯环上氨基邻位四氢的核磁共振吸收峰. $\delta = 7.15$ 处的吸收峰是 R₂N-Ar 苯环上氨基间位四氢的核磁共振吸收峰. $\delta = 7.40$ 处的单峰是 H₂N-Ar 苯环上氨基和酯基邻位二氢的核磁共振吸收峰, $\delta = 7.68$ 处的单峰是 H₂N-Ar 苯环上两个酯基邻位一氢的核磁共振吸收峰.聚合物 PAEE 的核磁共振氢谱如图 1(B)所示. $\delta = 1.08$ 处的吸收峰为 CH₂CH₃ 甲基氢的核磁共振吸收峰. $\delta = 3.38$ 处的吸收峰是 N-CH₂CH₃ 亚甲基氢的共振吸收峰. $\delta = 3.62$ 处的吸收峰是 N-CH₂CH₂ 处亚甲基氢的共振吸收峰. $\delta = 4.43$ 处的吸收峰是 COO-CH₂CH₂ 处亚甲基氢的共振吸收峰. $\delta = 6.54, 6.73$ 和 7.11 处的吸收峰分别是未参加重氮偶合反应的

R_2N-Ar 苯环上氨基对位、邻位和间位氢的共振吸收峰. $\delta = 6.92$ 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. $\delta = 7.72$ 处的吸收峰是重氮偶合后形成氨基偶氮苯氨基间位氢的共振吸收峰. $\delta = 8.33$ 处的吸收峰是重氮偶合后形成氨基偶氮苯两酯基邻位及酯基和偶氮邻位氢的共振吸收峰. $\delta = 6.92, 7.72$ 和 8.33 处的这 3 组峰的形成说明了重氮偶合反应的进行. PAEE 的核磁共振碳谱也与目标聚合物的结构相符. 通过 GPC 分析, 可以得到的 PAEE 的分子量为 1.4×10^5 , 多分散度为 1.44.

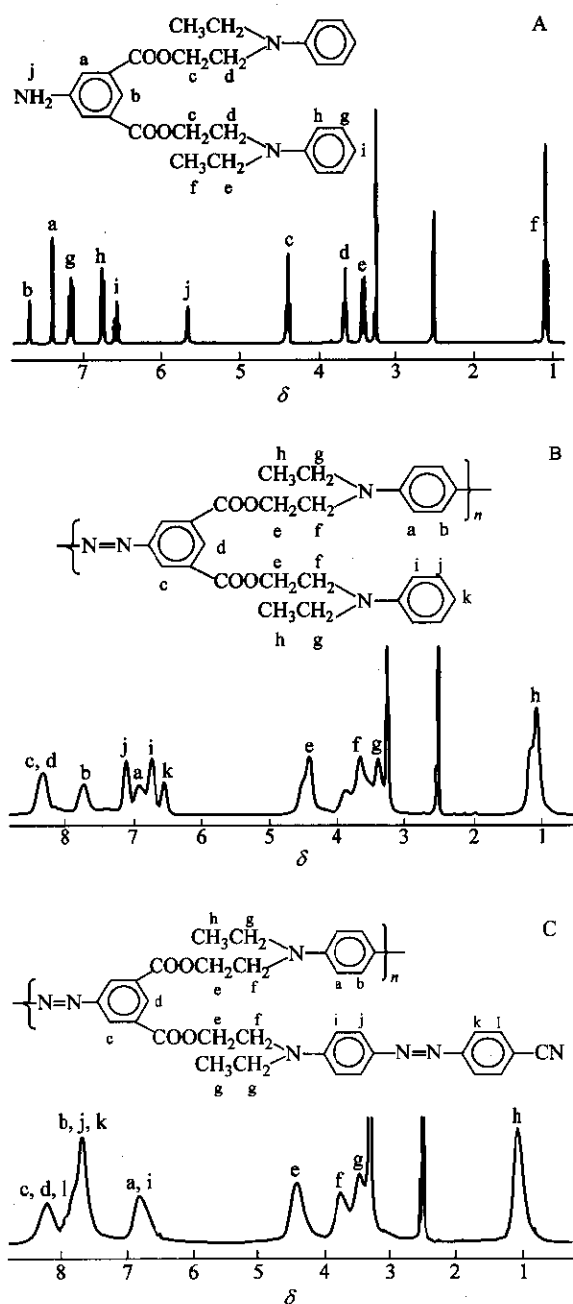


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of AEE, PAEE and PAEE-CN

聚合物 PAEE-CN 核磁共振氢谱如图 1C 所示. 高场小于 $\delta = 5$ 的吸收峰指认如 PAEE 的指认. $\delta = 6.84$ 处的吸收峰是先驱聚合物以及后重氮偶合形成的氨基偶氮苯氨基邻位氢的共振吸收峰. $\delta = 7.77$ 附近的吸收峰为先驱聚合物中氨基偶氮苯氨基间位氢和后重氮偶合形成的氨基偶氮苯偶氮邻位氢的共振吸收峰. $\delta = 8.24$ 附近的吸收峰为先驱聚合物中两酯基邻位及酯基和偶氮邻位氢和后重氮偶合形成的偶氮苯氨基邻位氢的共振吸收峰. 先驱聚合物中 $\delta = 6.54$ 处的吸收峰完全消失, 这说明后重氮偶合进行的非常完全. PAEE-CN 的核磁共振碳谱分析也说明了得到所设计的超支化偶氮聚合物.

超支化聚合物 PAEE 和 PAEE-CN 膜和在 DMF 溶液中的紫外-可见光光谱如图 2 所示. PAEE-CN 的紫外吸收是由先驱聚合物中偶氮苯生色团和后重氮偶合反应产生的偶氮苯生色团两部分吸收叠加而成. 通过谱图可以看出, 在溶液中, PAEE 的最大吸收波长为 425 nm, PAEE-CN 的最大吸收波长为 439 nm. PAEE 膜的最大吸收波长范围 436 nm, PAEE-CN 膜的最大吸收波长范围 438 nm. 这分别对应于各自生色团中 $\pi-\pi^*$ 能级的电子跃迁. 此紫外-可见光吸收峰证明了重氮偶合反应及后重氮偶合反应后偶氮苯生色团的形成.

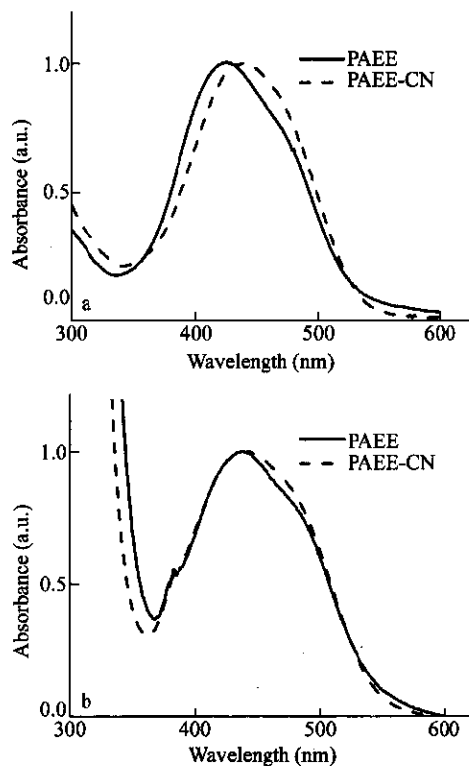


Fig. 2 UV-Vis spectra of PAEE and PAEE-CN (a) in DMF solution, (b) as spin-coated film

PAEE 和 PAEE-CN 的 DSC 曲线如图 3 所示. 从 DSC 分析中可以得到 PAEE 的玻璃化转变温度为 91℃, PAEE-CN 的玻璃化转变温度为 133℃. PAEE 玻璃化转变温度的提高是由于在超支化聚合物的末端引入了刚性强极性的偶氮苯基团而引起的.

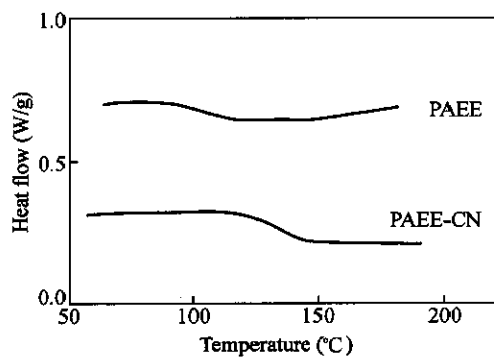


Fig. 3 DSC curves of PAEE and PAEE-CN

2.2 光致二向色性及表面起伏光栅性能的研究

图 4 为光致取向后超支化聚合物 PAEE-CN 在平行和垂直于激光偏振方向的极化紫外-可见光光谱. 从此谱图中可以看出, 经过偏振激光的辐照后, 聚合物膜产生了明显二向色性. 其中, 平行于激光偏振面方向的吸收要明显低于垂直于激光偏振面方向的吸收. 这个现象是由于偶氮苯生色团沿着垂直于激光偏振面的方向取向而造成的. 根据文献^[19]中取向有序度的算法, PAEE-CN 膜的取向有序度为 0.063.

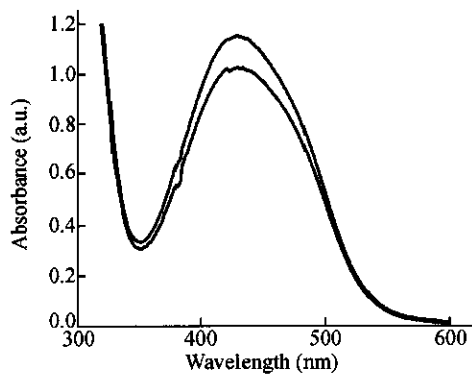


Fig. 4 UV-Vis spectra of PAEE-CN film
The upper curve, perpendicular to the polarization direction of laser beam, the lower curve, parallel to the polarization direction of laser beam; The film was irradiated with linearly polarized Ar⁺ laser beam for 20 min.

聚合物薄膜的表面起伏光栅制备采用波长为

488 nm, 能量密度为 150 mW/cm² 的氩离子激光对聚合物膜进行辐照. 检测光为波长为 633 nm 的氦氖激光. 从聚合物膜的紫外-可见光光谱可知, 聚合物膜在此波长处基本没有吸收, 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 5 为光加工过程中, 聚合物 PAEE 和 PAEE-CN 光栅的一级衍射效率随时间的变化曲线. 从图 5 中可以看到, PAEE-CN 形成表面起伏光栅时一级衍射效率随时间的变化远远快于先驱超支化聚合物 PAEE, 这是由于后重氮偶合反应引入了大量的偶氮苯基团, 增加了聚合物中偶氮苯生色团的含量. 而新引入的偶氮苯生色团位于聚合物链的末端, 光致顺反异构时受到的空间位阻远远小于链节中的偶氮苯生色团, 因此具有较强的光响应性能. PAEE-CN 膜经过 7000 s 的辐照后, 衍射效率不再增长, 达到了饱和, 即光栅的深度不再随照射时间的加长而增加. 其衍射效率可达 24%.

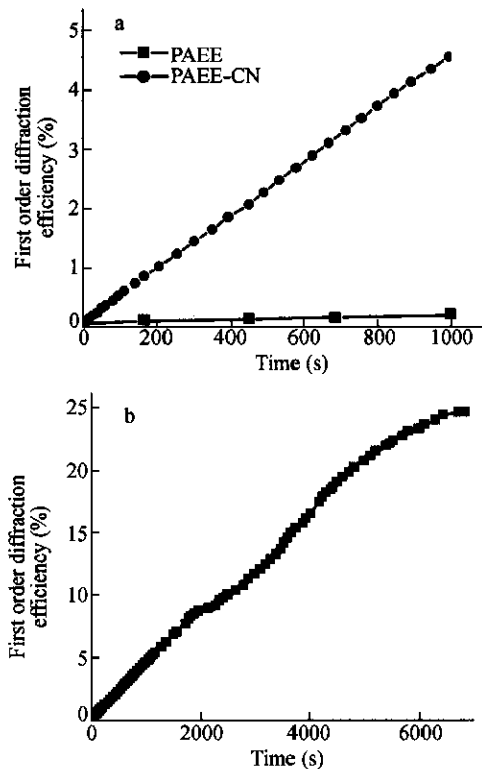


Fig. 5 Diffraction efficiency of the surface gratings inscribed on the films of (a) PAEE and PAEE-CN, (b) PAEE-CN

通过原子力显微镜对 PAEE 聚合物膜表面进行观测, 得到的表面起伏光栅如图 6 所示. 周期为 885 nm, 起伏深度为 371 nm.

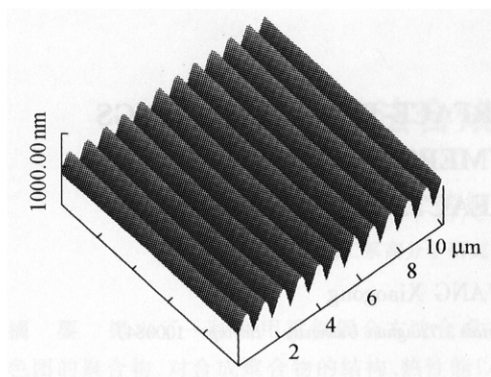


Fig. 6 AFM image of the surface-relief-gratings formed on the PAEE-CN film ($10.0\ \mu\text{m} \times 10.0\ \mu\text{m}$)

综上所述,利用重氮偶合方法合成了偶氮苯生色团贯穿于整个分子网络的先驱超支化偶氮聚合物,然后利用后重氮偶合反应对先驱超支化偶氮聚合物进行改性.对合成的超支化偶氮聚合物进行了详细表征.后重氮偶合反应引入的偶氮苯生色团增加了聚合物中偶氮苯生色团的含量,并且光致顺反异构时所受的空间位阻较小,因此极大地增加了聚合物的光响应性能.

REFERENCES

- Kim Y H, Webster O W. *Macromolecules*, 1992, 25: 5561 ~ 5572
- Jikei M, Chon S H, Kakimoto M. *Macromolecules*, 1999, 32: 2215 ~ 2220
- Miller T M, Neenan T X, Kwock E W, Stein S M. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 356 ~ 357
- Bolton D H, Wooley K L. *Macromolecules*, 1996, 29: 4370 ~ 4380
- Turner S R, Voit B I, Mourey T H. *Macromolecules*, 1993, 26: 4617 ~ 4623
- Percec V, Kawasumi M. *Macromolecules*, 1992, 25: 3843 ~ 3850
- Wang X G, Balasubramanian S, Kumar J, Tripathy S K. *Chem Mater*, 1998, 10: 1546 ~ 1553
- Wang X G, Kumar J, Tripathy S K, Li L, Chen J I, Marturunkakul S. *Macromolecules*, 1997, 30: 219 ~ 225
- He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其庠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 251 ~ 255
- He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其庠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 336 ~ 340
- 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
- Ichimura K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1847 ~ 1874
- Wang G, Wang X. *Chem Lett*, 2002, (1): 78 ~ 79
- He Y, Wang X, Zhou Q. *Synthetic Metals*, 2003, 132: 245 ~ 248
- Che P C, He Y N, Zhang Y, Wang X G. *Chem Lett*, 2004, (1): 22 ~ 23
- Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- Andele K, Birenheide R, Eich M, Wendorff J H. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1989, 10: 477 ~ 483

PHOTO-INDUCED DICHROISM AND SURFACE-RELIEF-GRATINGS OF HYPERBRANCHED AZO POLYMERS SYNTHESIZED BY AZO-COUPLING REACTION

CHE Pengchao, HE Yaning, WANG Xiaogong

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

Abstract A novel hyperbranched azo precursor polymer containing electron donor-acceptor type azobenzene chromophores was synthesized by step-growth polymerization of an AB_2 monomer, di[2-(*N*-ethylanilino) ethyl]-5-aminoisophthalate, through azo coupling reaction. The hyperbranched precursor polymer was then reacted with the diazonium salts of 4-amino benzonitril to introduce another kind of donor-acceptor azo chromophores in the peripheral groups. The structure and properties of the azo polymers were characterized by the spectroscopic methods and thermal analysis. The photo-induced dichroism of the hyperbranched polymer was studied and the orientation order parameter of the polymer was estimated to be 0.063. Thin films of the hyperbranched azo polymers were used to fabricate surface-relief-gratings (SRGs) by exposing the thin films to an interference pattern of Ar^+ laser beam at modest intensities (150 mW/cm^2). The azobenzene chromophore introduced by post-azo-coupling reaction in the para-positions of the terminal azobenzene units shows a significant effect on the SRG inscription rate. The hyperbranched azo polymers can potentially be used for applications such as reversible optical data storage, photoswitching, sensors, and other photo-driven devices.

Key words Hyperbranched polymers, Azo-coupling reaction, Photo-induced dichroism, Surface-relief-gratings, Inscription rate