

A₂ 和 B₃ 型单体缩聚合成超支化偶氮聚氨酯研究*

车鹏超 和亚宁 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 通过双官能度异氰酸酯基单体 MDI(A₂)与三官能度羟基偶氮单体(B₃)的缩聚反应,得到了超支化偶氮聚氨酯,利用核磁共振、热分析、紫外-可见光谱、红外光谱、GPC 等方法对其结构和性能等进行了详细表征. 该聚合物在干涉的 p 偏振 Ar⁺ 激光照射下,可得到周期性规则的正弦波形表面起伏光栅.

关键词 超支化, 偶氮聚氨酯, A₂ 加 B₃, 表面起伏光栅

超支化聚合物与其它的树枝状聚合物类似,有高度支化的链结构,这种支化结构使聚合物的分子链不容易缠结,难以结晶. 因此,与线型聚合物相比,具有溶解性好,熔融态和溶液的粘度小等特点^[1~6]. 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效应如光致二相色性和双折射、光致表面起伏光栅等^[7,8]. 将芳香族偶氮分子引入树枝状结构,可使其获得独特的光响应性,并大大扩展其应用领域. 于其一步法反应的特点,超支化偶氮聚合物不需经过树枝状聚合物合成中通过‘发散法’或‘收敛法’等逐步反应、分离、提纯的过程,在工业上有着很好的应用前景. 超支化偶氮聚合物具有超支化聚合物的结构特点,兼有偶氮聚合物的光响应性能^[9,10],是一类新的功能高分子. 但是到目前为止,有关超支化偶氮聚合物的合成及性能研究还很少见报道^[11,12].

目前,广泛采用的合成超支化聚合物的方法是 AB₂ 型单体的聚合. 最近我们利用 AB₂ 型单体通过酯化反应或者重氮偶合反应等合成了聚酯类超支化偶氮聚合物^[11,12]. 采用 A₂ 与 B₃ 型单体聚合成超支化聚合物,可拓展合成途径和引入新的结构单元^[13]. 但到目前为止,利用 A₂ + B₃ 反应制备超支化偶氮聚合物还鲜见文献报道. 在本文中我们利用异氰酸酯单体和偶氮单体的 A₂ + B₃ 反应制备了超支化偶氮聚氨酯,并对其结构和性能进行了系统研究.

1 实验部分

1.1 试剂

N,N-二羟乙基苯胺,东京化成株式会社,分析纯;氯乙醇,天津市博迪化工有限公司,分析纯;二甲基亚砜,北京化工厂,分析纯;N,N-二甲基甲酰胺:北京化工厂,分析纯;亚硝酸钠:北京化工厂,分析纯;无水碳酸钾,北京化工厂,分析纯;无水乙醇,北京化工厂,分析纯;2-氨基-5-硝基苯酚,Acros,95%;乙酸乙酯,北京化工厂,分析纯.

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的处理,500 mL N,N-二甲基甲酰胺中加入 500 mL 苯,利用苯与水形成共沸物除水,加精馏柱后蒸馏除去 80℃ 以下的馏分. 反复 3 次. 减压蒸馏,收集 58 ~ 59℃/4.0 kPa 的馏分,得到无水的 DMF.

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;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,采用旋转涂膜制备聚合物薄膜;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. 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).

* 2005-09-27 收稿,2005-10-28 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@mail. tsinghua. edu. cn

1.3 小分子和聚合物的合成

1.3.1 2-羟乙氧基-4-硝基苯胺的合成(HM1)

2-羟乙氧基-4-硝基苯胺(HM1)由 2-氨基-5-硝基苯酚和 2-氯乙醇亲核取代反应制备得到.将 2-氨基-5-硝基苯酚(9.25 g, 60 mmol)和 2-氯乙醇(9.66 g, 120 mmol)溶于 70 mL DMSO 中,将此 DMSO 溶液,无水碳酸钾(17 g)和碘化钾(2 g)加入到 250 mL 的圆底烧瓶中并于 90℃ 搅拌反应 12 h.反应液过滤后倒入 500 mL 水中,在 50℃ 下用 20 mL 乙酸乙酯萃取产物 3 次.合并乙酸乙酯溶液,干燥后,用旋转蒸发的方法除去乙酸乙酯.产物用乙酸乙酯重结晶两次. Yield, 53%. mp 144℃. IR (KBr, cm^{-1}): 3350 (O—H, s), 2978 (C—H, s), 1589 1525 (Benz ring, s). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 δ): 7.73 (1H, d), 7.56 (1H, d), 6.68 (1H, d), 6.52 (2H, s), 4.93 (1H, s), 4.03 (2H, t), 3.72 (2H, t).

1.3.2 4-(*N,N*-二羟乙基)胺基-2'-羟乙氧基-4'-硝基偶氮苯(HM2)的合成

HM2 由 HM1 和 *N,N*-二羟乙基苯胺重氮偶合反应制备得到.把 HM1 (3.96 g, 20 mmol)、冰醋酸(100 mL)和硫酸(8 mL)加入反应设备并置于冰水浴中.将亚硝酸钠的水溶液(2.00 g, 29 mmol 溶于 3 mL 水中)在搅拌的条件下缓慢滴加到上述溶液中,静置 5 min,得到澄清的重氮盐溶液.将 *N,N*-二羟乙基苯胺的 DMF 溶液(3.62 g, 20 mmol 溶于 500 mL DMF 中)加入单口瓶并置于冰水浴中,在搅拌的条件下将上述制备得到的重氮盐滴加到此单口瓶中,并于 0~5℃ 下搅拌反应 7 h.产物用大量水沉淀,过滤,滤饼用大量水洗涤后置于 70℃ 真空烘箱中干燥 24 h,即可得到产品. Yield, 43%. mp 175℃. IR (KBr, cm^{-1}): 3350 (O—H, s), 2975 (C—H, s), 1595 1512 (Benz ring, s). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 δ): 7.99 (1H, d), 7.88 (1H, d), 7.80 (2H, d), 7.63 (1H, d), 6.90 (2H, d), 4.96 (3H, s), 4.31 (2H, t), 3.83 (2H, t), 3.62 (8H, m).

1.3.3 超支化偶氮聚合物 HAP 的合成 将 0.565 g 的 MDI 与 0.588 g 的 *N,N*-二羟乙基苯胺偶氮苯甲酸(2-羟乙基)酯(HM2)用 40 mL 的无水 DMF 溶解,将此溶液在 60℃ 下加热 5 h,然后升温到 95℃,加热反应 24 h,得到紫红色的溶液.把反应所得的溶液用大量的水沉淀,沉淀过滤后用大量水洗涤,干燥.再用 20 mL DMF 溶解,大量乙醇沉淀.沉淀过滤后用乙醇洗涤.然后置于 70℃ 真空烘箱中干燥 48 h. $M_n = 9300$. Yield, 41%.

$T_g = 131^\circ\text{C}$. IR (KBr, cm^{-1}): 3340 (O—H, s), 2980 (C—H, s), 1690 (C=O, s), 1597 1510 (Benz ring, s). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 δ): 9.60, 8.56, 8.00, 7.90, 7.81, 7.63, 7.34, 6.98, 4.97, 4.87, 4.51, 4.43, 4.28, 3.78.

1.4 聚合物薄膜和表面起伏光栅的制备

将 0.1 g 聚合物溶于 1 mL DMF 中,把此溶液用 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约为 1.0 μm . 70℃ 真空干燥 48 h,得到表面光洁的聚合物膜.光栅加工的方法如下.用两束波长为 488 nm,能量密度为 150 mW/cm^2 的相干 P 偏振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 (AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.)检测.

2 结果与讨论

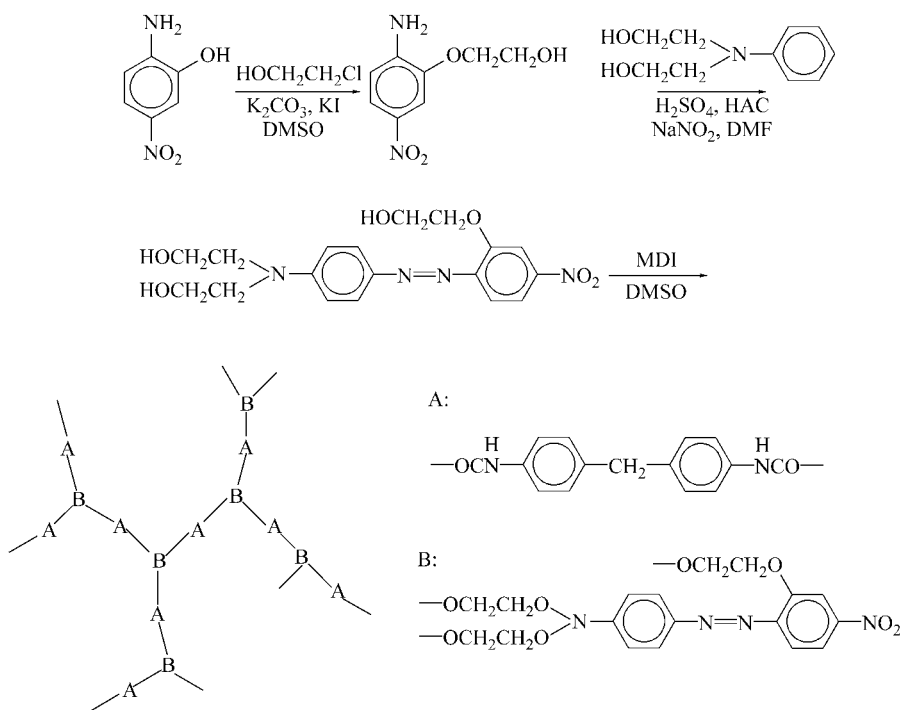
2.1 超支化偶氮聚氨酯的合成

超支化偶氮聚氨酯的合成路线如示意式 1 所示.

首先用 2-氨基-5-硝基苯酚和 2-氯乙醇亲核取代反应制备 2-羟乙氧基-4-硝基苯胺(HM1),然后用 2-羟乙氧基-4-硝基苯胺和 *N,N*-二羟乙基苯胺进行重氮偶合反应制备含有三个羟基的 B_3 单体 HM2,最后使 HM2 与 MDI 聚合物成超支化偶氮聚合物 HAP.

2-羟乙氧基-4-硝基苯胺由 2-氨基-5-硝基苯酚和 2-氯乙醇亲核取代反应制备得到.图 1(a)为 HM1 的氢核磁共振谱图. $\delta = 7.73$ 的吸收峰为苯环上硝基邻位、醚基对位氢的共振吸收峰, $\delta = 7.56$ 的吸收峰为硝基邻位、醚基邻位氢的共振吸收峰, $\delta = 6.68$ 的吸收峰为苯环上硝基间位氢的共振吸收峰, $\delta = 6.52$ 的吸收峰为氨基氢的共振吸收峰, $\delta = 4.93$ 的吸收峰为羟基氢的共振吸收峰, $\delta = 4.03$ 的吸收峰为 $-\text{OC}-\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 亚甲基氢的共振吸收峰, $\delta = 3.72$ 的吸收峰为 $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 亚甲基氢的共振吸收峰.

HM2 由 2-羟乙氧基-4-硝基苯胺和 *N,N*-二羟乙基苯胺重氮偶合反应制备得到. HM2 的氢核磁共振谱图如图 1(b)所示, $\delta = 7.99$ 的吸收峰为苯环上硝基邻位、醚基对位氢的共振吸收峰, $\delta =$



Scheme 1 Synthetic route of the hyperbranched polymer

7.88 的吸收峰为苯环上硝基邻位、醚基邻位氢的共振吸收峰, $\delta = 7.80$ 为苯环上偶氮邻位、氨基间位氢的共振吸收峰, $\delta = 7.63$ 的吸收峰为苯环上硝基间位氢的共振吸收峰, $\delta = 6.90$ 的吸收峰为苯环上氨基邻位氢的共振吸收峰, $\delta = 4.96$ 的吸收峰为羟基氢的共振吸收峰, $\delta = 4.31$ 的吸收峰为 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 亚甲基氢的共振吸收峰, $\delta = 3.83$ 的吸收峰为 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 亚甲基氢的共振吸收峰, $\delta = 3.62$ 的吸收峰为 $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 氢的共振吸收峰。

超支化偶氮聚氨酯 HAP 由 A₂ 单体 MDI 和 B₃ 单体 HM2 聚合而成。在合成的过程中, 为了得到较高分子量的聚合物采用等摩尔投料, 即 MDI 与 HM2 的投料摩尔比为 1.5 : 1。通过控制反应温度及时间来防止凝胶点的产生。为了防止在高温下 MDI 的自聚合, 我们先升温到 65℃, 在此温度下反应 5 h, 使大部分 MDI 发生反应, 然后再升温到 95℃, 在此温度下反应 24 h, 制备出具有较高分子量的超支化偶氮聚氨酯。

在 HAP 的核磁氢谱中(图 1c), $\delta = 9.60$ 处的吸收峰为异氰酸酯氨基氢的共振吸收峰, $\delta = 8.00$ 处的吸收峰为苯环上硝基邻位、醚基对位氢的共振吸收峰, $\delta = 7.90$ 处的吸收峰为硝基邻位、

醚基邻位氢的共振吸收峰, $\delta = 7.81$ 处的吸收峰为苯环上偶氮邻位、氨基间位氢的共振吸收峰, $\delta = 7.63$ 处的吸收峰为苯环上偶氮邻位、硝基间位氢的共振吸收峰, $\delta = 7.34$ 处的吸收峰为苯环上异氰酸酯基邻位氢的共振吸收峰, $\delta = 6.98$ 为苯环上异氰酸酯基间位、甲基邻位氢和苯环上偶氮间位、氨基邻位氢两种氢的共振吸收峰, $\delta = 4.51$ 处的吸收峰为醚基邻位、异氰酸酯基间位亚甲基氢的共振吸收峰, $\delta = 4.43$ 处的吸收峰为异氰酸酯基邻位、醚基间位亚甲基氢的共振吸收峰, $\delta = 4.28$ 处的吸收峰为异氰酸酯基邻位、氨基间位亚甲基氢的共振吸收峰, $\delta = 3.78$ 处的吸收峰为氨基邻位亚甲基氢和两苯环邻位亚压甲基氢的共振吸收峰。

HM2 和 HAP 在 DMF 溶液中的紫外-可见光谱如图 2 所示, 图中得到的吸收峰均为典型假芪型偶氮苯生色团电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致。在 DMF 溶液中, HM2 的最大吸收峰位置为 504 nm, HAP 的最大吸收峰位置为 488 nm。聚合后, 聚合物的紫外-可见光谱发生了一定的蓝移。

图 3 为 HAP 的 DSC 图, 从图中可以看出, 此种聚合物为无定型态, 聚合物的玻璃化转变温度为 131℃, 另外, 通过 TGA 分析, 可以得到 HAP 的热分解温度为 276℃。

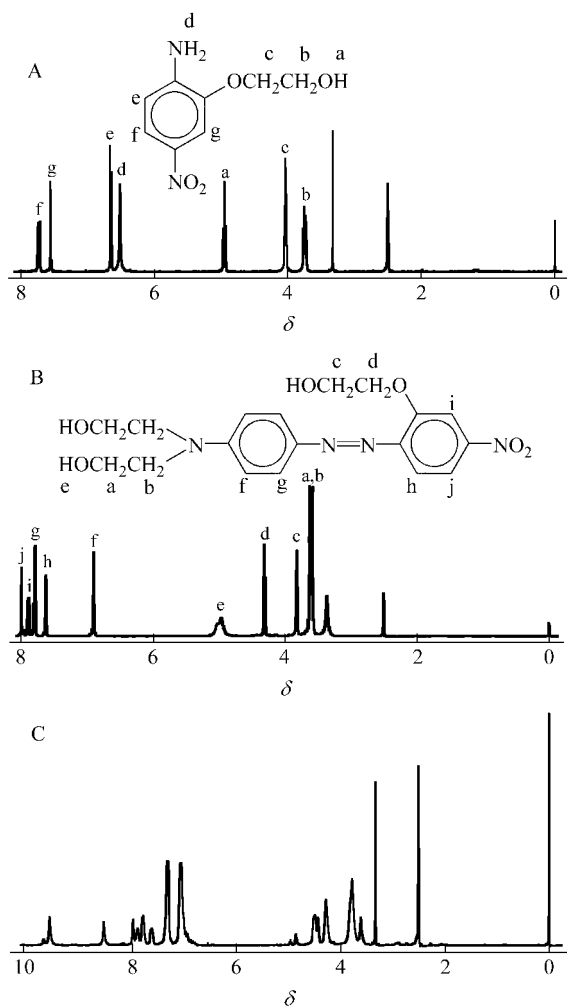


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of (a) HM1, (b) HM2 and (c) HAP

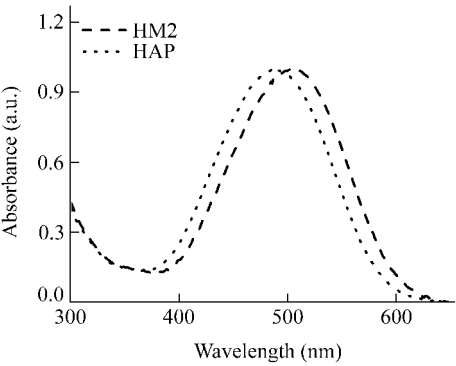


Fig. 2 UV-Vis spectra of HM2 and HAP in DMF solution

2.2 表面起伏光栅性能的研究

用旋转涂膜的方法制备了超支化偶氮聚氨酯 HAP 的薄膜. 图 4 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 770 nm, 光栅起伏深度为 67 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

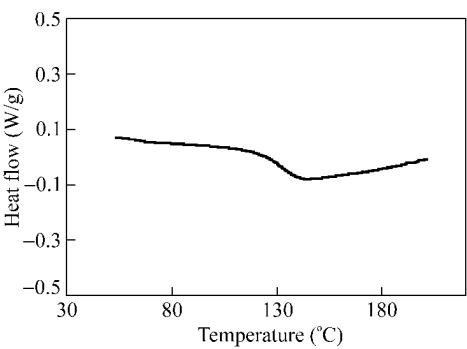


Fig. 3 DSC curve of HAP

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.

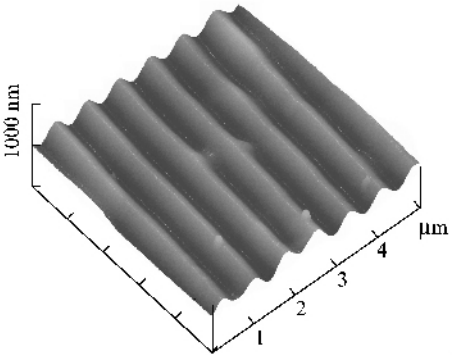


Fig. 4 AFM image of the SRGs formed on the HAP film (5.0 μm × 5.0 μm)

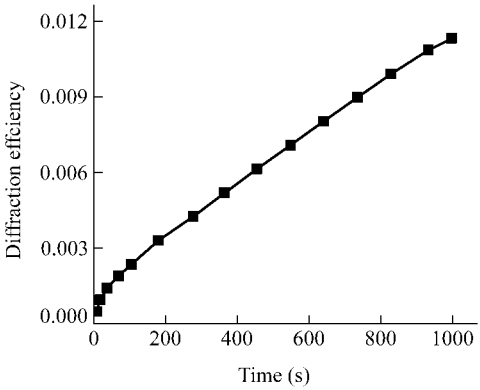


Fig. 5 Diffraction efficiency of the SRGs inscribed on the film of HAP

综上所述, 本文合成了三官能度的醇羟基偶氮单体, 通过与 MDI 反应, 制备出异氰酸酯型超支化偶氮聚合物, 并对此聚合物进行了详细的表征. 通过干涉偏振激光的照射, 该聚合物膜表面可形成了正弦波形的表面起伏光栅.

REFERENCES

- 1 Kim Y H, Webster O W. *Macromolecules*, 1992, 25: 5561 ~ 5572
- 2 Jikei M, Chon S H, Kakimoto M. *Macromolecules*, 1999, 32: 2215 ~ 2220
- 3 Miller T M, Neenan T X, Kwok E W, Stein S M. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 356 ~ 357
- 4 Bolton D H, Wooley K L. *Macromolecules*, 1996, 29: 4370 ~ 4380
- 5 Turner S R, Voit B I, Mourey T H. *Macromolecules*, 1993, 26: 4617 ~ 4623
- 6 Percec V, Kawasumi M. *Macromolecules*, 1992, 25: 3843 ~ 3850
- 7 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 8 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 9 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其库). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 251 ~ 255
- 10 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其库). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 336 ~ 340
- 11 Che P C, He Y N, Zhang Y, Wang X G. *Chem Lett*, 2004, 33(1): 22 ~ 23
- 12 He Y, Wang X, Zhou Q. *Synthetic Metals*, 2003, 132: 245 ~ 248
- 13 Gao C, Yan D Y. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 183 ~ 275

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A HYPERBRANCHED
AZO POLYURETHANE

CHE Pengchao, HE Yaning, WANG Xiaogong

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

Abstract A hyperbranched azo polyurethane was synthesized by an A_2 type monomer MDI and a B_3 type monomer 4-(N, N' -bis(2-hydroxyethyl)) amino-2'-hydroxyethoxyl-4'-nitryl-azobenzene. The azo polymer was characterized by $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis spectrum and thermal analysis. The $\lambda_{\max}$ of the polymer in DMF solution was determined to be 488 nm. The number average molecular weight determined by GPC is $M_n = 9300$ with a polydispersion index 1.9. The glass transition temperature (T_g) of the polymer is 131 $^{\circ}\text{C}$ determined from DSC thermogram. The results showed the azo polyurethane has been successfully synthesized through this scheme. Surface-relief-gratings (SRGs) were observed on the polymer film 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 67 nm and 770 nm, respectively.

Key words Hyperbranched, Azo polyurethane, $A_2 + B_3$, Surface-relief-gratings