

· 研究简报 ·

A₂ 和 B₃ 单体重氮偶合反应制备超支化偶氮聚合物*

和亚宁** 李煜 殷建军 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 A₂/B₃ 单体通过重氮偶合反应制备了超支化偶氮聚合物. 利用核磁共振、红外光谱、紫外光谱和 DSC 热分析手段表征了聚合物的结构、光谱性能和玻璃化转变温度. 合成的超支化偶氮聚合物具有很好的光响应性能, 用 488 nm Ar⁺ 激光对超支化偶氮聚合物薄膜进行光加工, 得到了规则的表面起伏光栅.

关键词 A₂ + B₃, 重氮偶合反应, 超支化, 偶氮聚合物

随着信息社会的到来, 信息传输、处理、存储和显示等越来越需要更多的新型聚合物光电信息材料. 近年来, 偶氮聚合物材料作为重要的一类光电信息功能材料得到了广泛关注. 偶氮生色团在光的作用下会发生可逆顺反异构反应, 给聚合物材料带来诸如光致二向色性、光致相变以及光致分子质量迁移等特性, 从而可用于光存储、光开关、电光调制器和集成光电子学材料等^[1~3].

树枝状聚合物是近些年来发展起来的一种具有完美对称、高度支化结构的大分子^[4,5]. 由于其分子的高度支化结构, 树枝状聚合物分子链不容易缠结. 与线形聚合物相比, 树枝状聚合物具有更好的溶解性, 更小的熔融态和溶液粘度等. 而将偶氮生色团引入树枝状聚合物则给聚合物材料带来了许多新的光电响应性能, 从而大大拓宽了偶氮聚合物材料的应用范围^[6~8]. 但树枝状聚合物一般合成中需通过“发散法”或“收敛法”等逐步反应、分离、提纯, 因此很难实现大规模工业应用. 最近几年发展的超支化聚合物作为一类特殊的树枝状分子, 虽然分子结构不是完美对称, 但其同样具有高度支化的结构, 因此有着与树枝状聚合物类似的物理特性, 同时由于其可一步法合成的优点, 在工业上有着很好的应用前景^[9~15].

迄今, 有关超支化偶氮聚合物的合成及性能研究还很少. 我们利用 AB₂ 型单体通过酯化反应合成了聚酯类超支化偶氮聚合物, 但此方法需要高温以及真空等苛刻的反应条件^[16]. 重氮偶合反

应具有反应活性高、反应条件温和等特点, 但一般重氮偶合反应多用于偶氮小分子的制备或聚合物的后重氮偶合反应大分子修饰等^[17~20]. 最近我们利用 AB₂ 单体通过重氮偶合反应制备了超支化偶氮聚合物^[21]. 但 AB₂ 单体得需要特殊的分子设计才能制备, 给聚合物合成带来了很大的限制. 本文利用 A₂/B₃ 单体通过重氮偶合反应制备了超支化偶氮聚合物, 并对其光响应性能进行了研究.

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 1 所示. A₂ 单体与 B₃ 单体通过重氮偶合反应制备分子末端带有大量重氮盐基团的先驱聚合物, 然后与 *N,N*-二乙基苯胺进一步重氮偶合反应制备超支化偶氮聚合物.

1.1 1,3,5-三苯甲酸-三[2-(*N*-乙基-*N*-苯基氨基)乙基]酯(B₃)单体的合成 B₃ 单体通过 1,3,5-三苯甲酰氯与 *N*-乙基-*N*-羟乙基苯胺在无水 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中进行酯化反应制备, 合成过程详见文献[18]. IR (KBr, cm⁻¹): 2976 (s, C—H), 1722 (s, C=O), 1601–1504 (s, Benz. Ring), 1356 (s, C—N); ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1.10 (t, 9H), 3.43 (m, 6H), 3.70 (t, 6H), 4.49 (t, 6H), 6.56 (t, 3H), 6.75 (t, 6H), 7.14 (m, 6H), 8.64 (s, 3H); mp = 99°C.

1.2 超支化偶氮大分子重氮盐的制备 将二氨基二苯砷(0.496 g, 2 mmol)溶解于冰醋酸(15 mL)和浓硫酸(1.6 mL)的混合溶液中. 在冰水浴

* 2007-06-28 收稿, 2007-07-19 修稿, 国家自然科学基金(基金号 20504017)和清华大学基础研究基金(基金号 Jcq2005032)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: heyanying@mail. tsinghua. edu. cn

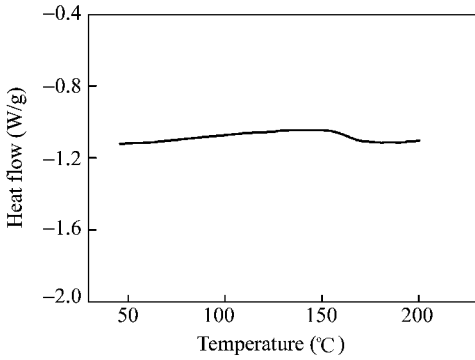


Fig. 3 DSC curve of the hyperbranched azo polymer

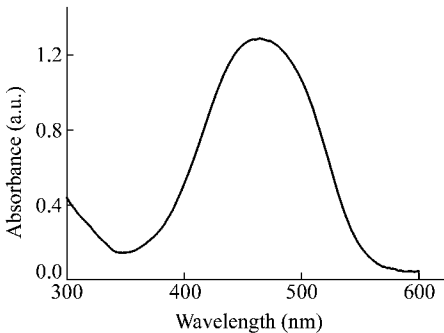
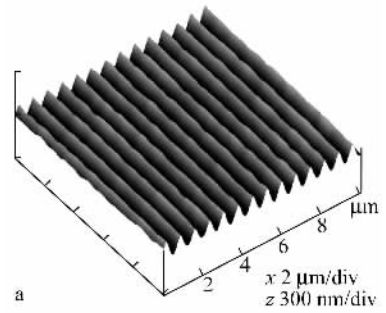


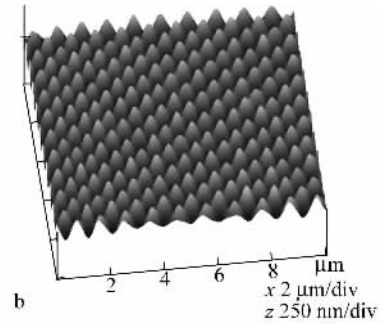
Fig. 4 The UV-Vis spectra of the hyperbranched azo polymer in DMF solution

面光洁的聚合物薄膜. 在 80 mW/cm^2 的光强下, 用两束干涉、P 偏振的 488 nm Ar^+ 激光照射下制备表面起伏光栅. 光栅加工的光路参照文献 [17]. 图 5(a) 为用 AFM (Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.) 观察到的聚合物薄膜表面形成的起伏光栅的三维立体图. 经 1000 s 照射后的表面起伏光栅其起伏深度约为 100 nm , 周期约为 730 nm . 上述形成的光栅可以擦除和重写. 除正弦波光栅外, 此聚



a

x $2 \mu\text{m/div}$
 z 300 nm/div



b

x $2 \mu\text{m/div}$
 z 250 nm/div

Fig. 5 AFM images of the surface relief gratings
a) 3-D view of the SRG; b) Orthogonal gratings

合物也可以在同一点写多重光栅. 图 5(b) 为两次互相垂直加工后的表面微结构的 AFM 三维图.

上述实验表明, 通过 $A_2 + B_3$ 方法, 利用简单的重氮偶合反应合成了一种新的超支化偶氮聚合物. 此方法反应条件温和, 且可以通过改变 A_2/B_3 单体的投料比来制备系列不同种类的超支化偶氮聚合物 (有关研究正在进行当中). 合成的超支化偶氮聚合物具有很好的光致起伏光栅性能, 用 488 nm Ar^+ 激光对薄膜进行光加工, 得到了规则的表面起伏光栅.

REFERENCES

- Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268: 1873 ~ 1875
- Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. Science, 2000, 288: 1624 ~ 1626
- Natanson A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102: 4139 ~ 4175
- Tomalia D A, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos G, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P. Polymer Journal, 1985, 17: 117 ~ 132
- Frechet J M J. Science, 1994, 263: 1710 ~ 1715
- Aida T, Jiang D. Nature, 1997, 388(6641): 454 ~ 456
- Archut A, Azzellini G, Balzani V, Cola L, Vogtle F. J Am Chem Soc, 1998, 120: 12187 ~ 12191
- Yokoyama S, Nakahama T, Otomo A, Mashiko S. J Am Chem Soc, 2000, 122: 3174 ~ 3181
- Kim Y H, Webster O W. J Am Chem Soc, 1990, 112: 5592 ~ 4593
- Wei H Y, Lu Y, Shi W F, Yuan H Y, Chen Y L. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80: 51 ~ 57
- Gao C, Yan D Y. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183 ~ 275
- Tang Liming (唐黎明), You Hu (由虎), Qi Dongchao (齐东超). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006(1): 189 ~ 192
- Peng H, Dong H C, Dong Y P, Jia D M, Tang B Z. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(6): 501 ~ 503

- 14 Zhang J G ,Wang H Q ,Li X Y . Chinese J Polym Sci 2006 24(4) 413 ~ 419
- 15 Su Y L ,Li X R ,Tong Y J ,Li Y S . Chinese J Polym Sci 2004 22(1) :1 ~ 5
- 16 He Y N ,Wang X G ,Zhou Q X . Synth Met 2003 ,132 245 ~ 248
- 17 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
- 18 He Yaning(和亚宁) ,Guo Miaocai(郭妙才) ,Wang Xiaogong(王晓工) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2007 (6) 589 ~ 592
- 19 He Y N ,Wang X G ,Zhou Q X . Polymer 2002 43 :7325 ~ 7333
- 20 He Y N ,Yin J J ,Che P C ,Wang X G . Eur Poly J 2006 42 292 ~ 301
- 21 Che PC ,He Y N ,Wang X G . Macromolecules 2005 38 8657 ~ 8663

HYPERBRANCHED AZO POLYMERS SYNTHESIZED BY AZO-COUPLING REACTION OF A₂/B₃ MONOMERS

HE Yaning , LI Yujing , YIN Jianjun , WANG Xiaogong

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

Abstract An A₂ + B₃ method of preparing hyperbranched azo polymers by azo-coupling reactions was described. The hyperbranched precursor with diazonium salt groups on the periphery was prepared by step-growth polymerization of A₂ (diazonium salts of 4 ,4'-diamino diphenyl sulphone)B₃ (benzene-1 ,3 ,5-tricarboxylic acid tri-2(*N*-ethyl-anilino)ethyl ester) monomers through azo-coupling reaction. Benzene-1 ,3 ,5-tricarboxylic acid tri-2(*N*-ethyl-anilino)ethyl ester was prepared by Schotten-Baumann reactions between 1 ,3 ,5-benzenetricarbonyl chloride and *N*-ethyl-*N*-hydroxyethyl-aniline. Then the hyperbranched precursor with diazonium salt groups on the periphery was further reacted with *N* ,*N*-diethyl aniline by azo-coupling reaction to obtain the final hyperbranched azo polymer. The azo polymer was characterized by the spectroscopic methods and thermal analysis. The phase transition behavior of the hyperbranched azo polymer was studied by using the differential scanning calorimetry (DSC). The hyperbranched polymer showed a second-order phase transition of typical amorphous substances. The *T*_g of the hyperbranched azo polymer was about 161 °C. As containing the donor-acceptor type azo chromophores ,the polymer showed typical spectral characteristics of the pseudo-stilbene type azo chromophores. The λ_{max} value of the hyperbranched azo polymer ,corresponding to the π-π* transition ,was about 465 nm. Spin-coated thin films of the hyperbranched azo polymer were used to carry out the SGR inscription experiments. Two *p*-polarized Ar⁺ laser beams (488 nm) with an intensity 80 mW/cm² were used to produce the interference pattern on the polymer film. After irradiated for 1000 s at room temperature ,the surface modulation depth was about 100 nm ,and the grating spacing was about 730 nm. The modulation depth depended on the irradiation energy ,and the spatial period depended on both the angle between the two interfering beams and the wavelength of the writing beams. Complex patterns could be inscribed when two gratings were recorded orthogonally to each other at the same location.

Keywords A₂ + B₃ , Azo-coupling reaction , Hyperbranched , Azo polymer