

含三氟甲基偶氮生色团环氧树脂类聚合物合成和 光致表面自结构研究*

王晓林 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 利用后重氮偶合反应,将4-(三氟甲基)苯胺的重氮盐与两种具有高苯胺残基密度的环氧树脂类前体聚合物在极性有机溶剂中反应,制备了两种具有高生色团密度的环氧树脂类偶氮聚合物 PEP-AZ-CF₃ 和 PEP-35AZ-CF₃. 利用¹H-NMR、FTIR、UV-Vis 和 DSC 等分析方法对2种偶氮聚合物结构、热性能及吸收光谱性能进行了分析及表征. 研究了在不同波长的激光(488、532及589 nm)照射下,2种偶氮聚合物薄膜光致表面自结构的形成. 研究表明,入射激光的波长对偶氮聚合物表面自结构现象的形成有明显影响. 仅在波长488 nm的偏振激光(线偏振光或圆偏振光)照射下,2种偶氮聚合物薄膜表面能观察到自结构现象. 圆偏光比线偏光更有利于诱导表面起伏结构的形成,但形成的表面结构不具备长程取向有序性. 聚合物生色团中偶氮键邻位的取代甲基对表面自结构的形成起到阻碍作用.

关键词 高生色团密度, 环氧树脂, 偶氮聚合物, 光致表面自结构, 三氟甲基

由于其对光的强吸收性质,偶氮苯及其衍生物很早以前就被用作颜料和染料,这类结构被称为偶氮生色团. 偶氮生色团在一定波长光的作用下,可以发生可逆的反式-顺式-反式异构化作用^[1,2]. 偶氮聚合物一般是指分子结构中带有偶氮生色团的聚合物,偶氮生色团的光致顺反异构导致偶氮聚合物表现出各种光响应性,例如光致相变、光诱导各向异性、光致表面起伏光栅、光致机械形变^[3-10]等. 偶氮聚合物的这些光响应功能性在数据存储、光开关、光传感器等方面有重要应用前景.

近年来的研究发现,偶氮聚合物薄膜可表现出一种特殊的光响应行为——光致表面自结构现象^[11,12]. 即在单束均匀偏振光的垂直照射下,聚合物薄膜表面可以自发形成具有一定起伏高度的突起,突起在局部呈六边形排列. 这种表面自结构现象与一般聚合物薄膜在强激光照射下表面出现的条纹状破坏^[13-16]明显不同. 对光致表面自结构现象的研究表明,入射激光波长、强度、偏振态、入射角度、照射时间、玻璃基材背面的反射等因素与表面自结构的形成均有关^[12]. 但是到目前为止,

光致表面自结构现象的形成机理尚不明确,能形成光致表面自结构的偶氮聚合物体系也仅有少量报道^[17].

环氧树脂类偶氮聚合物由于具有溶解性好、成膜性好、稳定性好等优点,已被用于各种光响应性研究^[18-21]. 但有关环氧树脂类偶氮聚合物表面自结构研究还鲜见文献报道. 本文中,利用后重氮偶合方法合成了2种生色团含三氟甲基基团的环氧树脂类偶氮聚合物. 为了提高偶氮聚合物的光响应性,2种聚合物具有很高的偶氮生色团密度. 对这2种高生色团密度偶氮聚合物的结构进行了表征,并对其在3种不同波长激光(488、532及589 nm)作用下的光致表面自结构形成进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

苯胺, Alfa Aesar, 99%; 3,5-二甲基苯胺: Alfa Aesar, 97%; 3-氯-1,2-环氧丙烷, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯; 4-(三氟甲基)苯胺, Alfa Aesar, 98%. 其余原料及试剂均为商业品, 分

* 2011-05-05 收稿, 2011-07-04 修稿; 国家高技术研究发展计划(863计划, 项目号 2007AA03Z409)资助; ** 通讯联系人, E-mail: wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2012. 11147

析纯级别,不经处理直接使用.

1.2 仪器与表征

核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$)使用 JEOL JNM-ECA600 型核磁共振谱仪进行测试,频率为 600 MHz. 测试时使用四甲基硅烷(TMS)作为内标,使用氘代二甲基亚砷作为溶剂.

红外光谱(IR)使用 Nicolet 560-IR 傅立叶变换红外光谱仪进行测试. 将样品与溴化钾粉末混合,研磨均匀后压片.

紫外光谱(UV-Vis)使用 Perkin Elmer Lambda Bio-40 型紫外可见光谱仪进行测试.

质谱(MS)使用 Agilent 6300 离子阱液相色谱质谱联用仪进行测试.

凝胶渗透色谱(GPC)测量系统由岛津 LC-20AD 型高效液相色谱泵,PLgel 5 μm mixed-D 型色谱柱, Wyatt Optilab rEX 示差折光计组合而成. 操作条件为在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下,以色谱纯四氢呋喃为流动相,流动速率 1 mL/min,采用线型聚苯乙烯标样对色谱柱进行标定,再通过示差折光信号计算样品的分子量及分子量分布.

示差扫描量热计(DSC)分析采用 TA DSC 2920 型示差扫描量热计进行测试. 玻璃化转变温度测试条件为:在氮气氛围中,首先将样品升温至玻璃化转变温度以上保温 1 min,以消除热历史,然后淬冷,再次以 10 K/min 的速度升温测量.

热失重(TGA)分析采用 TGA Q5000 热重分析仪进行测试. 测试条件为,在空气氛围中,以 10 K/min 的升温速度将样品升温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 并记录其质量变化.

原子力显微镜(AFM)使用 Nanoscope IIIa 型扫描探针显微镜在 tapping 模式下检测.

1.3 高生色团密度偶氮聚合物的合成

基于环氧含三氟甲基的高生色团密度偶氮聚合物的合成路线如图 1 所示. 先合成含有环氧基团的小分子单体,再通过逐步聚合得到具有高苯胺残基密度的前体聚合物,最后通过后重氮偶合反应合成偶氮聚合物 PEP-AZ-CF₃ 和 PEP-35AZ-CF₃.

1.3.1 小分子单体的合成

2 种带有环氧基团的苯胺小分子单体由苯胺或 3,5-二甲基苯胺与 3-氯-1,2-环氧丙烷反应制备. *N,N*-二(2,3-环氧丙基)苯胺(**2a**)的合成如下:将 9.31 g(0.1 mol)苯胺和 27.76 g(0.3 mol) 3-氯-1,2-环氧丙烷混合,加入少量硅胶作为催化

剂^[22],于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 4 h. 其后向体系中加入四氢呋喃,抽滤,旋蒸,液体滴入石油醚中沉淀,抽滤,得到灰白色固体. 将上述灰白色固体溶于四氢呋喃,向其中缓慢加入 18 g 氢氧化钾粉末,于室温下搅拌反应 3 h. 反应结束后抽滤,滤液旋蒸,粗产品用硅胶柱色谱分离提纯,以乙酸乙酯和石油醚($V_1:V_2 = 1:10$)的混合溶剂作洗脱剂. 产物于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h,得到淡黄色透明液体,产率 54%. MS: m/z [M]⁺ 204. 97; Calcd. 205. 11. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 2. 57 (m, 2H), 2. 73 (m, 2H), 3. 11 (m, 2H), 3. 38 (m, 2H), 3. 66 (m, 2H), 6. 65 (m, 1H), 6. 83 (m, 2H), 7. 17 (m, 2H). 3,5-二甲基-*N,N*-二(2,3-环氧丙基)苯胺(**2b**)的合成与 *N,N*-二(2,3-环氧丙基)苯胺的合成类似,由 3,5-二甲基苯胺与 3-氯-1,2-环氧丙烷反应制备,产率 47%. MS: m/z [M]⁺ 233. 04; Calcd. 233. 14. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 2. 19 (s, 6H), 2. 56 (m, 2H), 2. 72 (m, 2H), 3. 09 (m, 2H), 3. 39 (m, 2H), 3. 61 (m, 2H), 6. 30 (s, 1H), 6. 45 (s, 2H).

1.3.2 前体聚合物的合成

前体聚合物 PEP-AN 的合成是将 4.1 g(20 mmol) *N,N*-二(2,3-环氧丙基)苯胺和 1.86 g(20 mmol) 苯胺混合均匀,在氮气保护下于 110 $^{\circ}\text{C}$ 反应 10 h. 产物以四氢呋喃溶解,以乙醇/石油醚($V_1:V_2 = 1:3$)沉淀,弃去上层液体,得到的黏稠物置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥 48 h,得到白色泡沫状固体产物,产率 31%. GPC: $M_n = 5000$, MWD = 1. 56. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 3. 25 (1H), 3. 40 (1H), 3. 45 (1H), 3. 60 (1H), 4. 03 (1H), 5. 28 (1H), 6. 49 (1H), 6. 60 (2H), 6. 99 (2H). 前体聚合物 PEP35-AN 的合成与 PEP-AN 的合成类似,由 3,5-二甲基-*N,N*-二(2,3-环氧丙基)苯胺与 3,5-二甲基苯胺反应 3 h 制备,产率 27%. GPC: $M_n = 2400$, MWD = 1. 48. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 1. 96 (6H), 3. 18 (1H), 3. 37 (1H), 3. 39 (1H), 3. 60 (1H), 4. 03 (1H), 5. 30 (1H), 6. 12 (2H), 6. 17 (1H).

1.3.3 偶氮聚合物的合成

偶氮聚合物 PEP-AZ-CF₃ 的合成是将 0.81 g(5 mmol) 4-(三氟甲基)苯胺溶于 6 mL 乙酸、3 mL 丙酸、0.8 mL 浓硫酸的混合体系,置于冰水浴中. 将 0.41 g(6 mmol) 亚硝酸钠以少量去离子水溶解,在搅拌条件下缓慢滴加入上述体系并反应

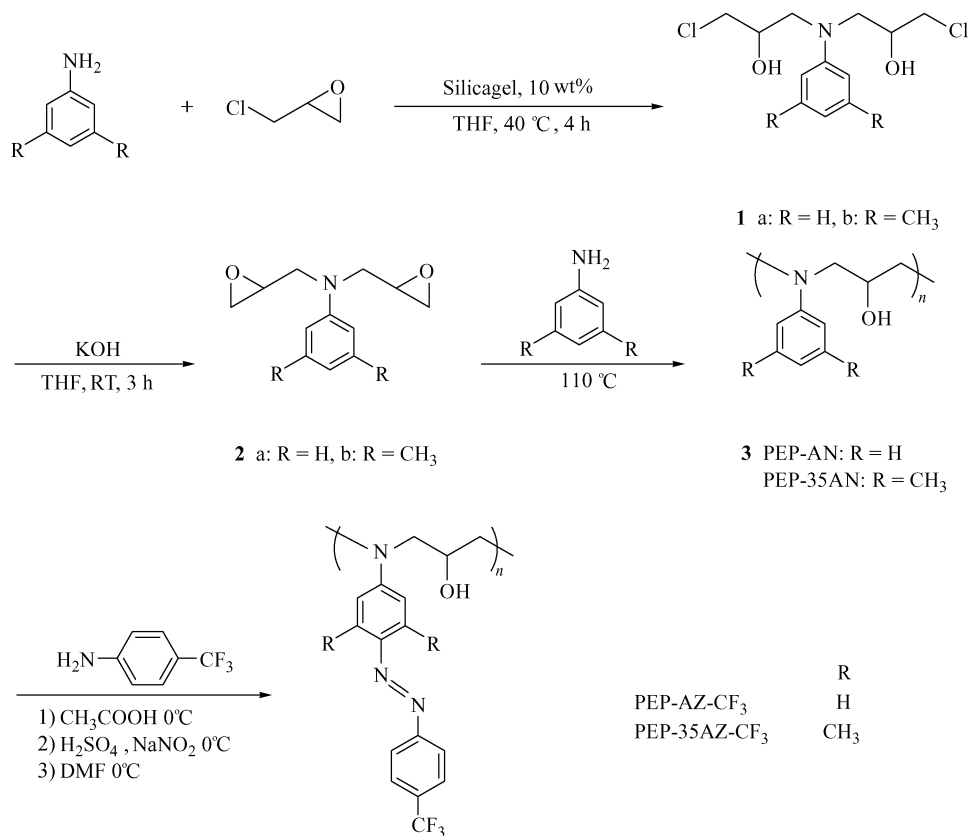


Fig. 1 Synthetic route of the azo polymers

5 min, 得到重氮盐溶液. 将上述重氮盐溶液缓慢滴加入 0.6 g (4 mmol) PEP-AN 的 100 mL DMF 溶液中, 保持冰水浴及搅拌条件反应 12 h. 将反应液逐滴滴入大量水中沉淀, 抽滤, 用水洗涤至中性, 干燥, 得到粗产品. 将粗产品以四氢呋喃溶解, 过滤, 滤液滴入石油醚中沉淀, 抽滤并干燥, 得到橙红色固体产物, 产率 84%. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ): 3.60 (2H), 3.81 (2H), 4.23 (1H), 5.50 (1H), 6.94 (2H), 7.72 ~ 7.76 (6H). IR (KBr, cm⁻¹): 3385, 2912, 1601, 1512, 1446, 1396, 1323, 1163, 1142, 1065, 849, 822, 598. 偶氮聚合物 PEP-35AZ-CF₃ 的合成与 PEP-AZ-CF₃ 的合成类似, 由 4-(三氟甲基)苯胺的重氮盐与 PEP-35AN 反应制备, 产率 84%. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ): 2.37 (6H), 3.57 (2H), 3.81 (2H), 4.22 (1H), 5.51 (1H), 6.55 (2H), 7.72 (4H). IR (KBr, cm⁻¹): 3388, 2960, 2920, 1601, 1493, 1443, 1358, 1323, 1273, 1169, 1120, 1099, 1065, 847.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

在苯胺或 3,5-二甲基苯胺与 3-氯-1,2-环氧丙烷反应时用硅胶作催化剂^[22], 利用该催化剂可在较低温度下进行亲核取代反应, 且无需其它溶剂. 过量的 3-氯-1,2-环氧丙烷能确保苯胺上的 2 个氢原子均发生反应. 相对于苯胺, 由于 3,5-二甲基苯胺中甲基的给电子诱导效应及超共轭效应, 其氨基电子云密度较大, 反应活性较高, 因此第一步开环亲核取代反应时间较短. 经上述反应得到的含环氧基团的单体与苯胺或 3,5-二甲基苯胺进行逐步聚合得到 2 种前体聚合物. 聚合反应控制在 110 °C 下进行, 以避免开环产生的羟基与未开环的环氧基团发生副反应.

图 2 为前体聚合物的氢核磁共振谱图. 图 2 (a) 为前体聚合物 PEP-AN 的氢核磁共振谱图. δ = 6.49, 6.60 和 6.99 处分别为苯胺残基中氨基对位、邻位和间位氢核磁共振吸收峰, 其相应积分面积之比为 1:2:2. δ = 5.28 处为环氧开环产生的

羟基氢核磁共振吸收峰. $\delta = 3.25 \sim 4.03$ 为氮原子之间烷基链上氢核磁共振吸收峰. 各组吸收峰积分面积之比与氢原子数相符, 具体指认如图所示. 图 2(b) 为前体聚合物 PEP-35AN 的氢核磁共振谱图. $\delta = 6.12$ 和 6.17 处分别为苯胺残基中氨基邻位和对位氢对应核磁共振吸收峰, 其相应积分面积之比为 $2:1$. $\delta = 5.30$ 处为环氧开环产生羟基氢对应核磁共振吸收峰. $\delta = 3.18 \sim 4.03$ 之间为氮原子之间烷基链上氢对应核磁共振吸收峰. $\delta = 1.96$ 处为苯胺残基中甲基氢对应核磁共振吸收峰. 各组吸收峰积分面积之比与氢原子数相符, 具体指认如图所示.

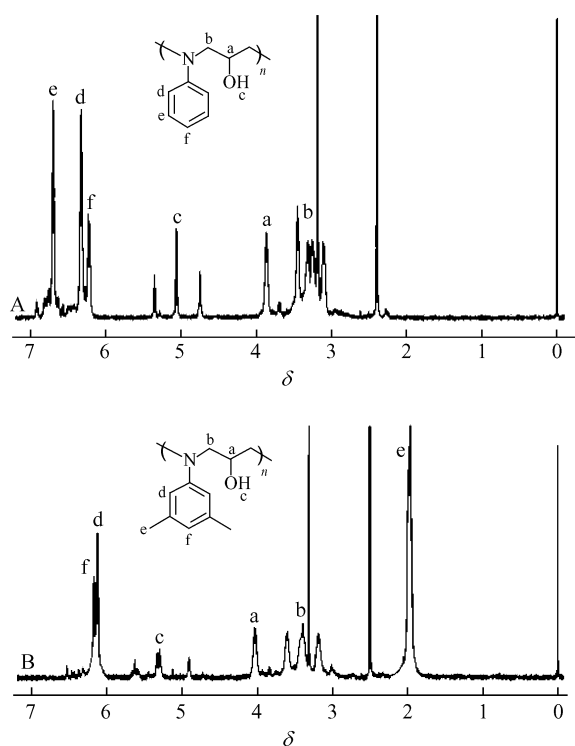


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of two precursor polymers: (A) PEP-AN and (B) PEP-35AN

2 种含三氟甲基的高生色团密度偶氮聚合物利用后重氮偶合方法制备. 将 4-(三氟甲基)苯胺配制成重氮盐, 与 2 种前体聚合物 PEP-AN 及 PEP-35AN 反应, 从而得到 2 种偶氮生色团中吸电子取代基为三氟甲基的偶氮聚合物 PEP-AZ-CF₃ 和 PEP-35AZ-CF₃. 其中 PEP-35AZ-CF₃ 与 PEP-AZ-CF₃ 不同, 在聚合物偶氮生色团的苯胺残基的 3,5 位有甲基取代基. 反应中重氮盐与前体聚合物中苯胺残基的摩尔比为 $1.25:1$, 这样能保证偶氮聚合物的官能化度接近 100% . 反应在 DMF 中进行, 反应结束后通过将反应液滴入水中

沉淀的方法得到聚合物, 而未反应的重氮盐及其它酸、盐、有机溶剂等溶于水中, 通过抽滤予以去除. 2 种偶氮聚合物的命名包括 3 部分. 第一部分和第二部分“PEP-AZ”或“PEP-35AZ”分别表示偶氮聚合物是由环氧树脂类前体聚合物 PEP-AN 或 PEP-35AN 制备得到, 同时聚合物结构中含有偶氮生色团; 第三部分“CF₃”表示聚合物偶氮生色团中吸电子端苯环上的取代基为三氟甲基.

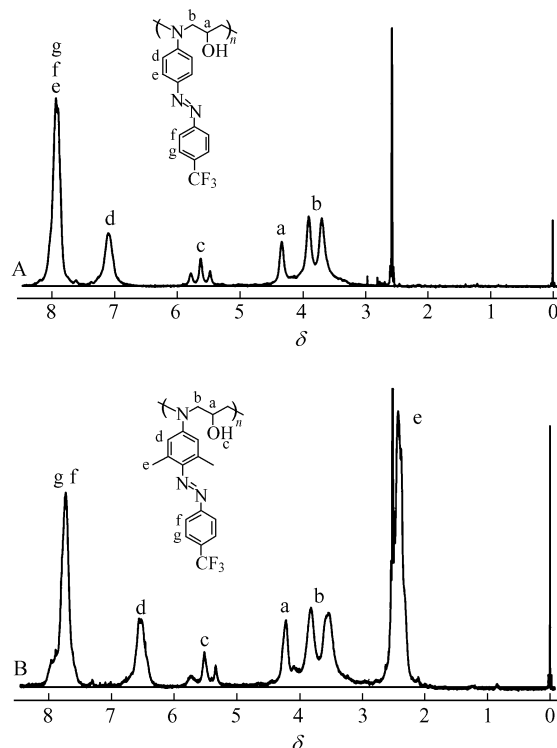


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of two azo polymers: (A) PEP-AZ-CF₃ and (B) PEP-35AZ-CF₃

图 3 为 2 种含三氟甲基高生色团密度偶氮聚合物的氢核磁共振谱图. 图 3(a) 为偶氮聚合物 PEP-AZ-CF₃ 的氢核磁共振谱图. 与前体聚合物 PEP-AN 的氢核磁共振谱图比较, PEP-AN 中 $\delta = 6.49$ 处核磁共振吸收峰在 PEP-AZ-CF₃ 的谱图中完全消失, 说明前体聚合物苯胺残基中的氨基对位氢完全被取代. 苯胺残基中氨基邻位和间位氢的核磁共振吸收峰分别向低场方向移动至 $\delta = 6.94$ 和 7.74 处, 间位氢与吸电子取代基所在苯环上三氟甲基邻位及间位氢吸收峰均发生重叠. 以上两组吸收峰积分面积之比为 $1:3$. 图 3(b) 为偶氮聚合物 PEP-35AZ-CF₃ 的氢核磁共振谱图. 与前体聚合物 PEP-35AN 的氢核磁共振谱图比较, PEP-35AN 中 $\delta = 6.17$ 处核磁共振吸收峰完全消失, 对应前体聚合物苯胺残基中氨基对位氢完

全被取代. 苯胺残基氨基邻位氢向低场方向移动至 $\delta = 6.50$ 处. 吸电子取代基所在苯环上三氟甲基邻位和间位氢核磁共振吸收峰均位于 $\delta = 7.72$ 处并发生重叠. 高场区 $\delta = 2.37$ 处为苯胺残基 3、5 位甲基氢核磁共振吸收峰, 由于生成偶氮苯使共轭长度增加, 其相比于前体聚合物中同样位置氢核磁共振吸收峰向低场方向移动. 以上两种偶氮聚合物氢核磁共振谱图中的变化, 对应偶氮生色团的生成产生的电子结构变化, 证明了通过重氮偶合反应在聚合物中已引入了偶氮生色团, 并且由吸收峰积分面积可以计算出聚合物官能化度接近 100%.

2.2 聚合物紫外可见光谱及热性能分析

PEP-AZ-CF3 和 PEP-35AZ-CF3 的紫外可见吸收光谱如图 4 所示. 2 种偶氮聚合物紫外可见最大吸收波长都位于可见光区, 表现出明显的假芪型偶氮苯生色团的性质, 其最大吸收波长对应偶氮生色团 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁. PEP-AZ-CF3 和 PEP-35AZ-CF3 的最大吸收波长分别为 436 和 423 nm. PEP-35AZ-CF3 的最大吸收波长较小, 当偶氮聚合物的生色团中苯胺残基的 3、5 位含有甲基时, 聚合物的最大吸收波长发生蓝移. 在偶氮生色团中引入甲基时, 一方面由于空间位阻会降低生色团的共轭程度, 使生色团最大吸收波长发生蓝移; 另一方面甲基会起到隔离基团的作用, 使生色团之间的聚集减少, 使生色团最大吸收波长发生红移. 最终甲基的引入使偶氮生色团最大吸收波长发生蓝移是以上 2 种效应共同作用的结果. 上述结果说明, 在溶液中取代基对生色团共轭程度的影响起主要作用. 偶氮聚合物 PEP-AZ-CF3 和 PEP-35AZ-CF3 的旋涂膜最大吸收波长分别为 402 和 400 nm. 对于同一种偶氮聚合物, 其旋涂膜

的最大吸收波长相比于 DMF 溶液的最大吸收波长发生蓝移, 这是由于极性溶液的溶剂色效应, 使生色团吸收波长红移.

由 DSC 分析得到聚合物玻璃化转变温度. 由于偶氮聚合物生色团之间的偶极-偶极相互作用, 两种偶氮聚合物的 T_g 明显高于与之对应的前体聚合物的 T_g . 对于聚合物 PEP-35AZ-CF3, 其偶氮生色团苯胺残基氨基的 3、5 位有甲基取代, 由于取代基的引入减小了生色团之间的偶极-偶极相互作用, 使得该偶氮聚合物的 T_g 低于偶氮聚合物 PEP-AZ-CF3 的 T_g . 由 TGA 分析得到聚合物热分解温度. 由于偶氮生色团的热分解温度较低, 偶氮聚合物的 T_d 较前体聚合物的 T_d 有所降低. 当偶氮聚合物的生色团中苯胺残基氨基 3、5 位含有甲基时, 聚合物 PEP-35AZ-CF3 的 T_d 比 PEP-AZ-CF3 有所降低. 各聚合物热分析的表征数据列于表 1 中.

Table 1 T_g s and T_d s of the prepared polymers

Polymers	T_g (°C)	T_d (°C)
PEP-AN	87	288
PEP-35AN	80	287
PEP-AZ-CF3	158	245
PEP-35AZ-CF3	151	236

2.3 聚合物光致表面自结构研究

将 2 种偶氮聚合物溶于四氢呋喃配制成浓度约为 10 wt% 的溶液, 溶液用 0.45 μm 的滤膜过滤, 在载玻片上旋涂成膜, 于 70°C 真空干燥 24 h, 得到厚度均匀的旋涂膜. 以 3 种波长的激光作为光源, 分别为波长 488 nm 的氩离子激光, 波长 532 nm 和 589 nm 固体激光. 光源发出的光经扩束、准直和起偏后得到具有一定偏振态(线偏振光或者圆偏振光), 强度为 200 mW/cm^2 的均匀光束. 将此均匀光束垂直照射到聚合物膜表面, 研究其光致表面自结构现象.

图 5 为用 AFM 观察到的聚合物 PEP-AZ-CF3 在波长 488 nm 的线偏光及圆偏光下照射 30 min 后形成的表面自结构形貌图, 包括二维视图、三维视图以及 2D 傅里叶变换图. 在线偏振激光照射下, 聚合物膜表面形成局部六边形结构, 并在与激光偏振方向成 $\pm 60^\circ$ 的两个方向上有拉伸及相互连接的趋势, 表面突起平均起伏高度为 59 nm; 在圆偏振光照射下, 表面结构在局部有成同心圆环排列的趋势, 但排列无一定的方向性, 表面突起平

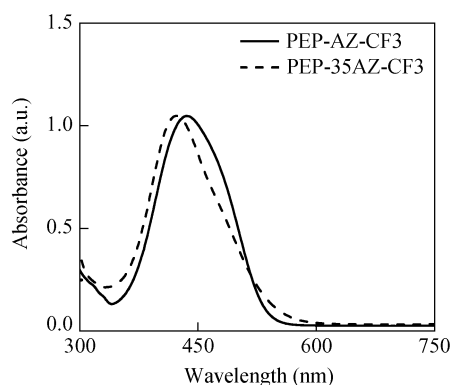


Fig. 4 The UV-Vis spectra of the azo polymers in DMF solution

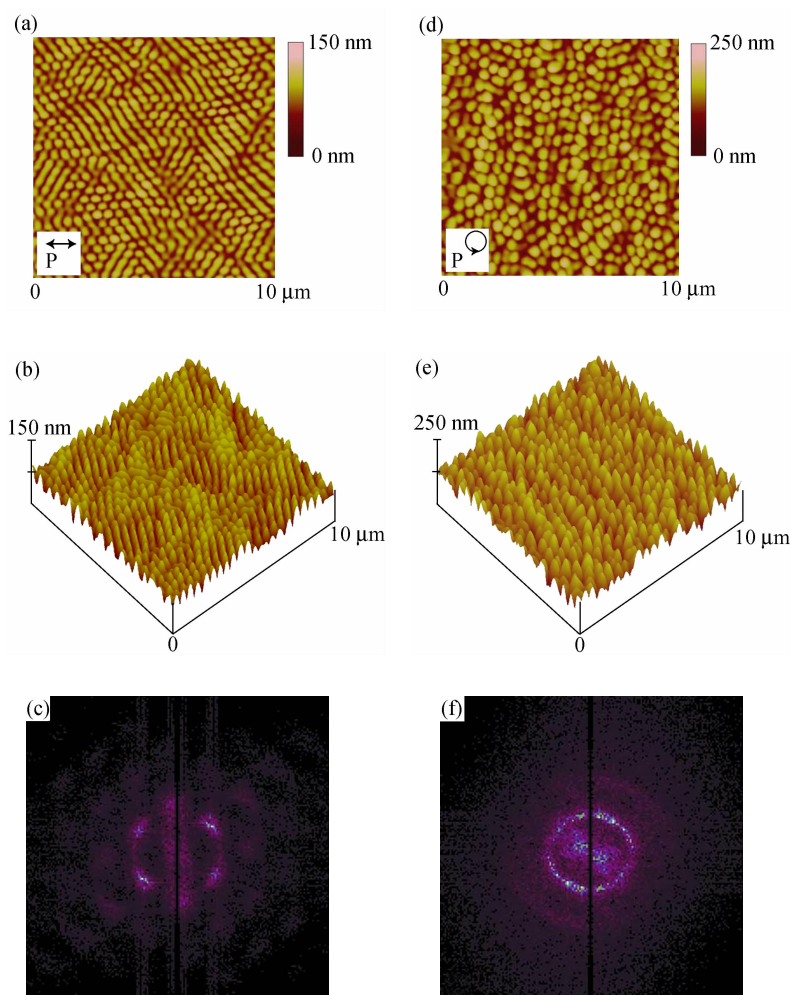


Fig. 5 AFM images of the photoinduced self-structured surface patterns formed on PEP-AZ-CF₃: (a) linearly polarized, 2D-view, (b) linearly polarized, 3D-view, (c) linearly polarized, 2D-FT image, (d) circularly polarized, 2D-view, (e) circularly polarized, 3D-view and (f) circularly polarized, 2D-FT image

均起伏高度为 108 nm, 大于同样条件下线偏光照射形成的表面突起起伏高度. 图 6 为用 AFM 观察到的聚合物 PEP-35AZ-CF₃ 在波长 488 nm 的线偏光及圆偏光下照射 30 min 后形成的表面自结构形貌图, 包括二维视图、三维视图以及 2D 傅里叶变换图. 由图中可以看到聚合物 PEP-35AZ-CF₃ 薄膜表面可以形成与 PEP-AZ-CF₃ 中类似的表面自结构形貌, 但是自结构表面突起平均起伏高度较小. 在线偏振激光和圆偏振激光照射下, 其表面突起平均起伏高度分别为 52 nm 和 78 nm. 与 PEP-AZ-CF₃ 中的结果类似, PEP-35AZ-CF₃ 在圆偏光照射下形成的表面自结构起伏高度大于在线偏光照射下形成的自结构起伏高度, 圆偏光更有利于表面自结构的形成. 与 PEP-AZ-CF₃ 相比, PEP-35AZ-CF₃ 在同样条件的激光照射下形成的表面自结构平均起伏高度较小. 在聚合物 PEP-

35AZ-CF₃ 的偶氮生色团中苯胺残基 3、5 位有甲基取代, 取代基的引入阻碍了偶氮生色团的顺反异构, 使聚合物的光响应性下降, 从而使表面自结构起伏高度降低.

采用波长 532 nm、强度 200 mW/cm² 的线偏振光, 对偶氮聚合物 PEP-AZ-CF₃ 和 PEP-35AZ-CF₃ 的薄膜照射 30 min 后, AFM 观察显示薄膜表面只有几个纳米的突起, 并无明显规整自结构形貌出现. 在同样条件波长 589 nm 激光照射下, 2 种偶氮聚合物薄膜表面同样未观察到自结构形成. 以上结果表明入射激光的波长对偶氮聚合物表面自结构的形成存在明显影响. 由聚合物的紫外可见吸收光谱 (图 4) 可以看到, 2 种偶氮聚合物 PEP-AZ-CF₃ 及 PEP-35AZ-CF₃ 在 488 nm 处具有较强吸收, 而在 532 nm 及 589 nm 处, 2 种聚合物对光的吸收明显减弱. 上述结果说明, 偶氮聚合

物表面自结构形成与对激发波长光吸收有明显关系,适当量的光吸收是形成表面自结构的必要条

件.

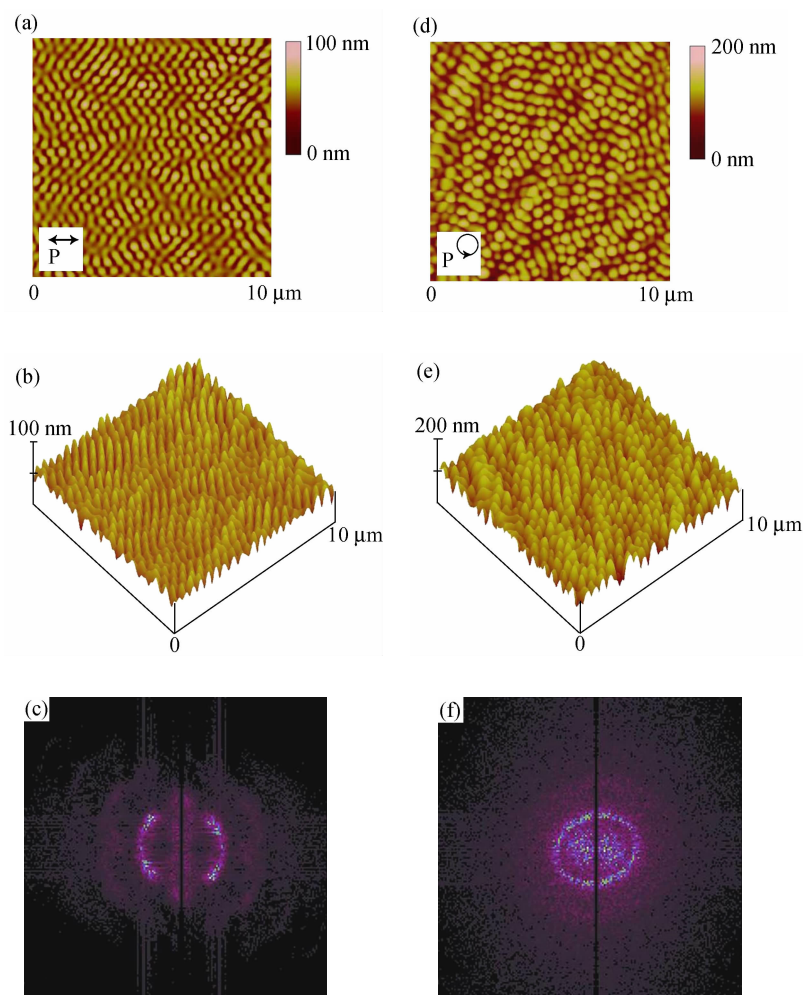


Fig. 6 AFM images of the photoinduced self-structured surface patterns formed on PEP-35AZ-CF₃: (a) linearly polarized, 2D-view, (b) linearly polarized, 3D-view, (c) linearly polarized, 2D-FT image, (d) circularly polarized, 2D-view, (e) circularly polarized, 3D-view, (f) circularly polarized, 2D-FT image

3 结论

利用后重氮偶合的方法合成了 2 种含高生色团密度三氟甲基偶氮生色团的环氧树脂类聚合物 PEP-AZ-CF₃ 和 PEP-35AZ-CF₃. 对 2 种偶氮聚合物在 3 种不同波长激光下的光诱导表面自结构形成的研究表明,这 2 种偶氮聚合物仅在波长 488 nm 的均匀偏振激光照射下能形成表面自结构,在

波长 532 及 589 nm 偏振激光照射下均观察不到表面自结构形成,入射激光的波长对偶氮聚合物表面自结构的形成存在明显影响. 与线偏振激光诱导产生的表面结构相比,圆偏振激光诱导产生的表面结构起伏高度较大,但不具有长程取向有序性. 聚合物中生色团上偶氮键邻位的甲基取代基对表面自结构的形成起到阻碍作用.

REFERENCES

- 1 Xie S, Natansohn A, Rochon P. Chem Mater, 1993, 5(4): 403 ~ 411
- 2 Delaire J A, Nakatani K. Chem Rev, 2000, 100(5): 1817 ~ 1845
- 3 Ikeda T, Horiuchi S, Karanjit D B, Kurihara S, Tazuke S P. Macromolecules, 1990, 23(1): 42 ~ 48
- 4 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. Appl Opt, 1984, 23(23): 4309 ~ 4312

- 5 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. Appl Phys Lett, 1995, 66(2):136 ~ 138
- 6 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. Appl Phys Lett, 1995, 66(10):1166 ~ 1168
- 7 Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira G G, Warner M. Phys Rev Lett, 2001, 8701(1):015501
- 8 Li M H, Keller P, Li B, Wang X G, Brunet M. Adv Mater, 2003, 15(7 ~ 8):569 ~ 572
- 9 Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. Nature, 2003, 425(6954):145 ~ 145
- 10 Camacho-Lopez M, Finkelmann H, Palfy-Muhoray P, Shelley M. Nature Mater, 2004, 3(5):307 ~ 310
- 11 Hubert C, Fiorini-Debuisschert C, Maurin I, Nunzi J M, Raimond P. Adv Mater, 2002, 14(10):729 ~ 732
- 12 Hubert C, Fiorini-Debuisschert C, Rocha L, Raimond P, Nunzi J M. J Opt Soc Am B-Opt Phys, 2007, 24(8):1839 ~ 1846
- 13 Bolle M, Lazare S, Leblanc M, Wilmes A. Appl Phys Lett, 1992, 60(6):674 ~ 676
- 14 Hiraoka H, Sendova M. Appl Phys Lett, 1994, 64(5):563 ~ 565
- 15 Ivanov M, Rochon P. Appl Phys Lett, 2004, 84(22):4511 ~ 4513
- 16 Tsutsumi N, Fujihara A. Appl Phys Lett, 2004, 85(20):4582 ~ 4584
- 17 Yin J J, Ye G, Wang X G. Langmuir, 2010, 26(9):6755 ~ 6761
- 18 Wang X G, Kumar J, Tripathy S K, Li L, Chen J I, Marturunkakul S E. Macromolecules, 1997, 30(2):219 ~ 225
- 19 Wang X G, Balasubramanian S, Kumar J, Tripathy S K, Li L. Chem Mater, 1998, 10(6):1546 ~ 1553
- 20 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. Polymer, 2002, 43(26):7325 ~ 7333
- 21 Yin Jianjun(殷建军), Ye Gang(叶钢), Wang Xiaolin(王晓林), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (5):614 ~ 618
- 22 Chakraborti A K, Rudrawar S, Kondaskar A. Org & Biomol Chem, 2004, 2(9):1277 ~ 1280

PHOTOINDUCED SELF-STRUCTURED SURFACE PATTERNS ON FILMS OF EPOXY-BASED POLYMERS CONTAINING TRIFLUOROMETHYL- SUBSTITUTED AZO CHROMOPHORES

WANG Xiaolin, WANG Xiaogong

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

Abstract Two epoxy-based azo polymers (PEP-AZ-CF₃ and PEP-35AZ-CF₃) containing trifluoromethyl-substituted azo chromophores with high density were synthesized by using post-polymerization azo-coupling reactions between two epoxy-based precursor polymers (PEP-AN and PEP-35AN) and diazonium salt of 4-(trifluoromethyl)aniline. The structures and properties of these two azo polymers were characterized by using ¹H-NMR, FTIR, UV-Vis and thermal analyses. The self-structured surface pattern formation of these two azo polymers was studied by irradiating the polymer films with laser light at three different wavelengths (488, 532, and 589 nm) under a normal incident condition. The incident laser light was linearly or circularly polarized. The intensity of the incident laser light was 200 mW/cm² and the irradiation time was 30 min. The results indicate that the photoinduced self-structured surface patterns could be formed on films of both azo polymers only when the azo polymer films were irradiated with the laser light at 488 nm. The photoinduced self-structured surface pattern formation showed close correlation with the wavelength of incident laser light. Compared with the linearly polarized laser light, the circularly polarized laser light could induce the patterns with higher saturated amplitudes. The methyl substituents in anilino moieties of the azo groups in 3,5 positions showed steric hindrance to the self-structured surface pattern formation.

Keywords High chromophore density, Epoxy-based, Azo polymer, Photoinduced self-structured surface patterns, Trifluoromethyl-substituted