

· 研究简报 ·

含偶氮苯生色团的环氧树脂型光动力高分子的合成*

杨海军 和亚宁 王晓工** 周其库

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

关键词 光动力高分子, 官能度, 表面起伏光栅, 环氧树脂, 偶氮聚合物

1995年, Natansohn等和 Tripathy等分别同时报道了在干涉的偏振激光照射下, 聚合物膜表面分子可发生宏观质量迁移的现象^[1,2]. 这种现象一经发现就得到了科技界和工业部门的广泛关注. 利用此效应可以在聚合物表面形成表面起伏光栅(Surface relief gratings)等复杂结构, 并可用热或光的方法不留痕迹地进行擦除^[3,4]. 这类新型材料和有关的表面可逆光加工技术在光电子通讯和信息存储等领域具有很大的发展潜力和应用价值^[5,6].

具有上述特性的聚合物也被称为光动力高分子(Photodynamic polymers), 产生光动力效应的分子基础是偶氮生色团的顺反异构化. 将芳香族偶氮基团引入聚合物体系, 是合成上述光动力高分子的关键. 聚合物链上偶氮生色团的密度, 对聚合物的性能有显著的影响. 然而, 有关芳香族偶氮

基团官能度的控制以及对性能影响的系统研究, 还鲜见文献报道.

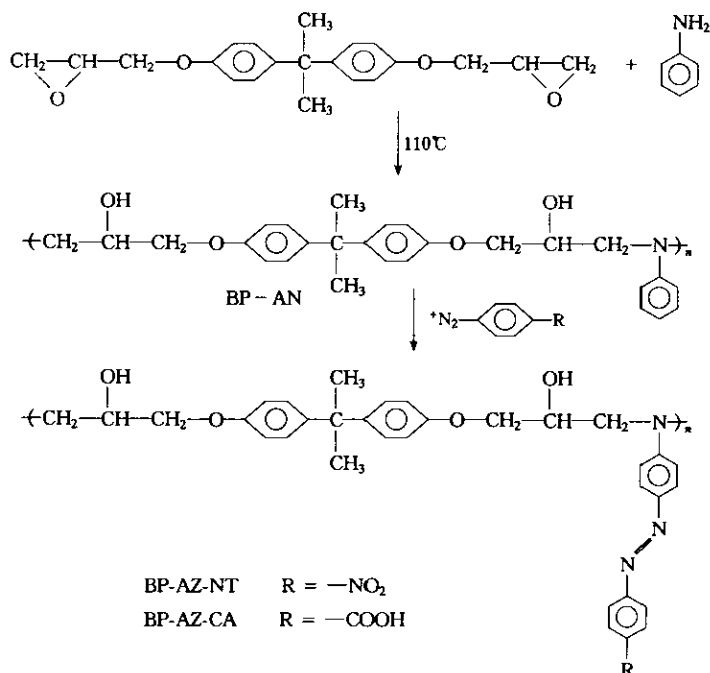
用后重氮偶合反应制备芳香族偶氮聚合物具有合成路线简单, 官能度易控制等优点^[7,8]. 本文采用这一方法, 合成出了具有不同官能度的环氧树脂型光动力高分子. 本文对合成的聚合物进行了表征, 研究了聚合物官能度和性能之间的关系.

1 原料

双酚A环氧树脂的牌号为E51, 岳阳化工厂环氧树脂厂生产; 对硝基苯胺、对氨基苯甲酸、浓硫酸、甲醇、氯仿、丙酮、冰乙酸、氢氧化钠, 苯胺、亚硝酸钠、*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃和石油醚等均为分析纯试剂, 北京化工厂生产.

2 合成、表征

合成路线如反应式1所示.



Scheme 1 Synthetic route for photodynamic polymers preparation

双酚-A 环氧树脂(BP)和苯胺(AN)缩聚物(BP-AN)的制备.将 39.2g(0.1mol)双酚 A(E51)环氧树脂和 9.3g(0.1mol)苯胺,恒温 110℃ 反应 72h,得到淡黄色透明固体,将其溶解于 500mL 氯仿和甲醇(体积比为 4:1)的混合液中,然后用 1500mL 丙酮进行沉淀分级.沉淀产物 70℃ 真空干燥 48h,得 36.4g 白色固体.以苯乙烯为标样,用凝胶渗透色谱法测定的数均分子量为 35400,多分散系数 2.237.

双酚-A 环氧树脂(BP)和 4-氨基-4'-硝基偶氮苯(AZ-NT)缩聚物(BP-AZ-NT)的合成.将 0.970g(2mmol)BP-AN 加入置于冰水浴中的圆底烧瓶中,加入 66mL DMF 并搅拌.另将 0.166g(2.4mmol)亚硝酸钠加入装有 0.5mL 水的试管中.并在装有 0.276g(2mmol)对硝基苯胺的试管中依次加入 5mL 冰乙酸和 0.50mL 浓硫酸

(98%).将亚硝酸钠水溶液加入对硝基苯胺溶液中,得到均匀透明的重氮盐水溶液,将此重氮盐溶液滴入 BP-AN 溶液中.0℃ 下搅拌反应 12h,产物用水沉淀,经过滤,烘干,再用四氢呋喃溶解,石油醚沉淀.产物经过滤,70℃ 真空烘箱中干燥 24h,得到暗红色产物 1.058g.

双酚-A 环氧树脂(BP)和 4-氨基-4'-羧基偶氮苯(AZ-CA)缩聚物(BP-AZ-CA)的合成方法与 BP-AZ-NT 的合成方法基本相同.在制备对氨基苯甲酸重氮盐时,将硫酸-醋酸溶液改为盐酸水溶液,以便对氨基苯甲酸的溶解.同时,还需加入和对氨基苯甲酸等物质量的氢氧化钠.聚合物重氮偶合反应的产物用水沉淀,干燥,经四氢呋喃和石油醚的溶解沉淀,真空干燥后得到黄红色产品.

聚合物的核磁谱图见图 1.

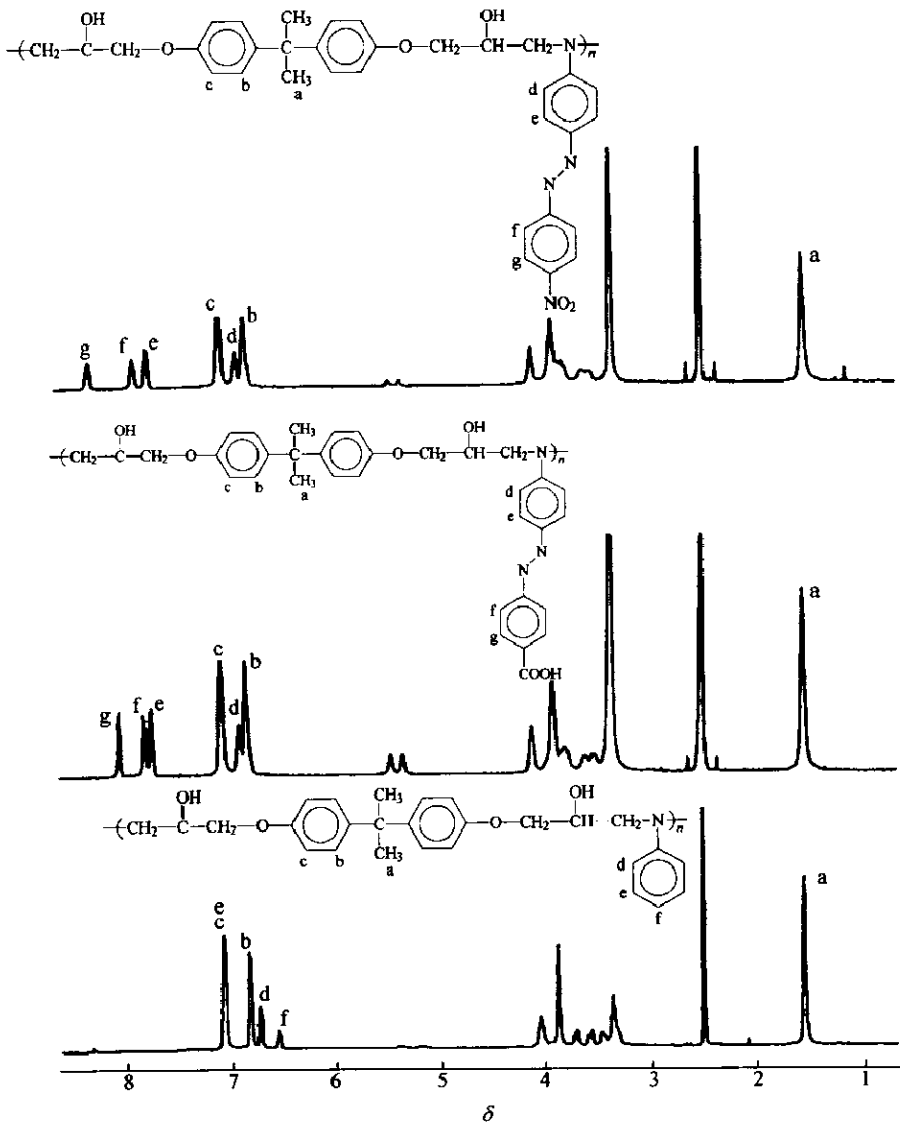


Fig. 1 ¹H-NMR of BP-AZ-NT, BP-AZ-CT and BP-AN

3 官能度控制

利用后重氮偶合反应制备官能度可控的光动力高分子的合成路线如反应式 1 所示. 以 BP-AZ-NT 的合成例, 当选取投料比 (对硝基苯胺的物质的量相对于主链预聚物中重复单元的物质的量) 为 120%, 得到产物的氢核磁共振谱图见图 1. 由图可见, 对应于反应生成的偶氮生色团氢的核磁共振吸收峰出现在低场位置 $\delta = 6.9(d, 2H)$, $\delta = 7.76(d, 2H)$, $\delta = 7.9(d, 2H)$, $\delta = 8.3(d, 2H)$, 而对应于苯胺对位氢的核磁共振吸收 $\delta = 6.5$, 在重氮偶合反应后, 基本消失. 由偶氮苯吸电子基间位氢 ($\delta = 7.9$) 和主链中甲基氢 ($\delta = 1.55$) 核磁共振吸收峰的积分面积比进行计算, 也可知偶氮基团的官能度几乎达到 100%, 均说明重氮偶合的反应效率很高.

我们对两种光动力高分子, BP-AZ-NT 和 BP-AZ-CA, 进行了系列实验, 得到的投料比和侧基官能度的关系如图 2 所示. 由图可知, 投料比和官能度表现为近线性关系. 但随着投料比的增大, 反应生成的偶氮基团会形成空间位阻, 致使反应难度增加, 在关系曲线上表现为官能度增长速率逐渐小于投料比增长速率.

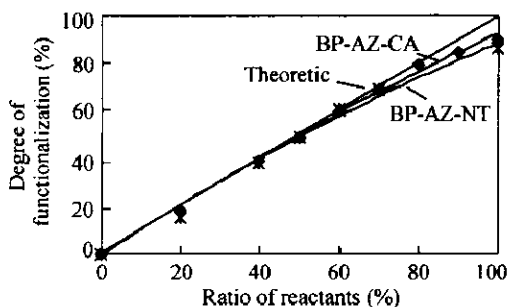


Fig. 2 Relationship between ratio of reactants and degree of functionalization

4 结构与性能关系

两种光动力高分子的紫外可见光吸收谱图如图 3 所示. 通过谱图可以看出, BP-AZ-NT 的最大吸收波长为 496nm, BP-AZ-CA 的最大吸收波长为 440nm, 分别对应于各自生色团中 $\pi-\pi^*$ 能级的电子跃迁.

两类光动力高分子的官能度和玻璃化转变温度 (T_g) 的关系如图 4 所示, 随着官能度的增大, T_g 也随之增大, 但增大的速度在不断减小, 最终趋于饱和. 由于先驱聚合物的分子量较大, 因此分子量增加导致 T_g 进一步增加的效应不明显. 所

以 T_g 增加的主要原因是由于刚性和强极性的偶氮苯基团的引入, 使聚合物分子链的内旋转位垒和链间的相互作用能变大. 但当官能度的增大到一定的值时, 过多的侧基阻碍了聚合物分子链间的紧密排列, T_g 不再明显增加.

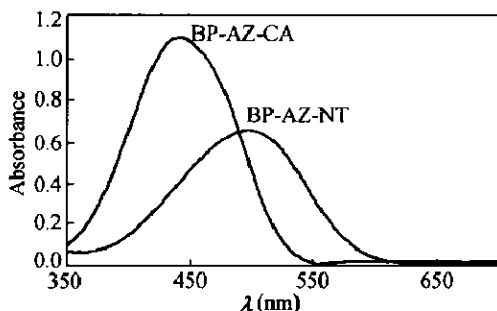


Fig. 3 UV-visible absorption spectrum of photodynamic polymers

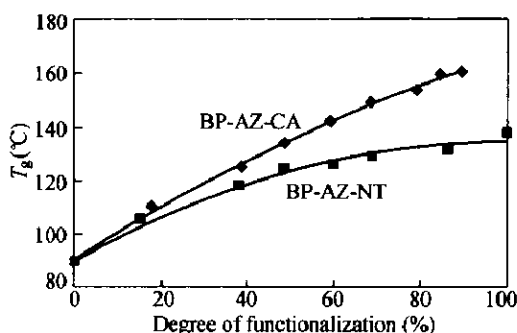


Fig. 4 Relationship between degree of functionalization and T_g

5 光动力效应研究

用旋转镀膜的方法制备聚合物 BP-AZ-CA (官能度 90%) 和 BP-AZ-NT (官能度 86%) 的薄膜, 用波长为 488nm 能量密度 $70\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 激光进行辐照 15min. 通过原子力显微镜对光动力高分子聚合物膜表面进行观测, 形成的表面起伏光栅如图 5 所示. BP-AZ-CA 起伏光栅的起伏周期为 1200nm, 光栅起伏深度为 350nm. 而 BP-AZ-NT 薄膜具有相同的周期的情况下, 光栅起伏深度为 85nm. 两者具有同样的主链结构, 而聚合度也基本相同, 不同之处是 4'-位吸电子基团, 但两者形成的光栅高度可相差几倍, 这说明吸电子基团对光栅的形成有显著的影响作用. 当温度升至聚合物 T_g 附近, 光栅可不留痕迹地消除. 上述过程可多次重复. 表面光栅的形成是由聚合物表面宏观迁移造成的^[2,3]. 有关光栅形成的机理, 已提出几种理论^[9,10]. 但目前还不能完全解释表面

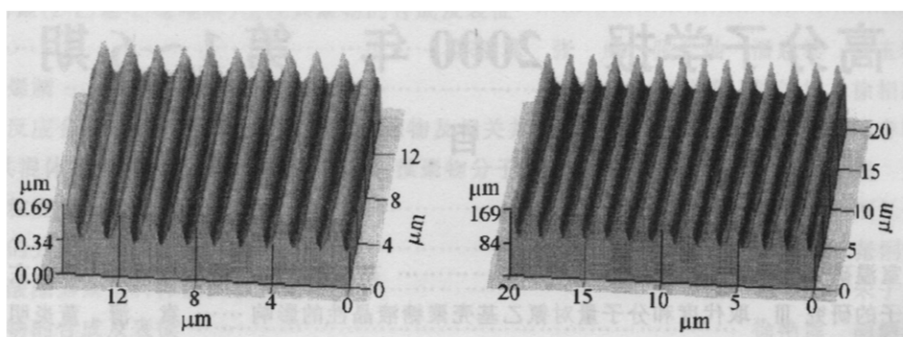


Fig. 5 AFM 3D view of the grating on BP-AZ-CA(left) and BP-AZ-NT(right) film

起伏光栅的形成原因和影响因素. 关于不同官能度对光动力效应的影响, 以及偶氮苯基团对光动力效应的系统影响规律, 正在进一步研究之中.

REFERENCES

- 1 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66:136~138
- 2 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66:1166~1168
- 3 Kim D Y, Li Lian, Jiang X L, Shivshankar V, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 1995, 28:8835~8839
- 4 Jiang X L, Li L, Kumar J, Kim D Y, Tripathy S K. *Appl Phys Lett*, 1998, 72:2502~2504
- 5 Holme N C R, Ramanuam P S, Hvilsted S. *Optics Letters*, 1996, 21(12):902~904
- 6 Tripathy S K, Kim D Y, Li L, Kumar J. *Pure & Appl Chem*, 1997, 70(6):1267~1270
- 7 Wang X G, Chen J, Marturunkakul S, Li L, Kumar J, Tripathy S K. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(1):45~50
- 8 Wang X G, Kumar J, Tripathy S K, Li L, Chen J, Marturunkakul S. *Macromolecules*, 1997, 30(2):219~225
- 9 Viswanathan N K, Balasubramanian S, Li L, Tripathy S K, Kumar J. *Jpn J Appl*, 1999, 38:5928~5937
- 10 Pedersen T G, Johansen P M, Holme N C R, Ramanujam P S, Hvilsted S. *Physical Review Letters*, 1998, 80(1):89~92

SYNTHESIS OF EPOXY BASED PHOTODYNAMIC AZO POLYMERS

YANG Haijun, HE Yaning, WANG Xiaogong, ZHOU Qixiang

(Institute of Polymer Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Photodynamic polymers, possessing interesting properties such as surface relief gratings among others, have attracted considerable attention in recent years and are promising for information industries such as data storage. However, the relationship between the degree of functionalization and properties of photodynamic polymers has not been thoroughly investigated yet. Two kinds of azo photodynamic polymers with different degree of functionalization were synthesized by post azo coupling reactions. T_g s of photodynamic polymers increase as the degree of functionalization increasing. The polymers synthesized exhibit significant photodynamic behavior.

Key words Photodynamic polymers, Degree of functionalization, Surface relief gratings, Epoxy based, Azo polymers