

含偶氮苯基侧基聚硅氧烷的合成及光致变色性*

张其震 张静智 王 艳

(山东大学化学系 济南 250100) (山东大学环境科学中心 济南 250100)

关键词 聚硅氧烷, 光致变色, 光异构化, 量子产率

将光致变色性和液晶性化合物结合可得到新的多功能高分子材料, Ringsdorf 报道了含螺吡喃基光致变色液晶聚合物^[1], 我们合成了含偶氮苯光色基元与胆甾酯介晶基元的共聚硅氧烷, 其液晶性详见文献[2-3], 本文讨论了其均聚物, 聚(甲基、十一碳酰胺基偶氮苯硅氧烷)的光色性, 含偶氮苯光色基元聚合物可用于光电子器件、记录存贮介质和全息照相等领域^[4], 聚(甲基)丙烯酸酰胺基偶氮苯和聚(甲基)酰氧基偶氮苯的光色行为已有报道^[5,6], 但对硅氧烷类聚合物的光色性质研究较少, 本文给出了该新聚合物与新单体的合成及光色行为。

1 试剂和测试

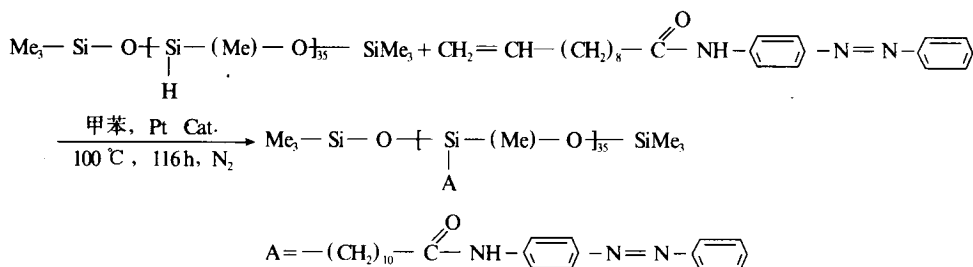
聚(甲基氢硅氧烷)(瑞士 Fluka, $n=35$); Jeol-Fx 90Q 型核磁共振仪, Nicolet FTIR 20SX 型红外光谱仪, Perkin-Elmer 240C 型自动元素分析仪, 用惠普 HP8451A 型紫外-可见分光光度计在苯溶液中于 25℃ 在 300 ~ 600nm 谱区测定紫外吸收光谱, 工作光源为 Oriol Hg-Xe 灯, 透射波长为 $\lambda=300 \sim 366\text{nm}$.

2 单体的合成

20g (0.10mol) 4-氨基偶氮苯与 30.4g (0.15mol) 十一烯-[10]-酰氯在无水四氢呋喃中于 60℃ 反应 8h, 甲苯重结晶 3 次, 得到单体, 即 4-十一烯-[10]-酰胺基偶氮苯, 为金黄色片状晶体, m.p: 121~122℃, 产率 86.5%, 元素分析 (%) 实验值 (理论值): C 74.99 (76.03), H 7.76 (7.99), N 11.48 (11.57).

3 聚合物的合成

单体与聚(甲基、氢硅氧烷)经硅氢加成反应得到聚合物,即聚(甲基、十一碳酰胺基偶氮苯硅氧烷),若硅氢化反应按 100% β -加成方式进行反应,则反应式为:



* 1994-10-28 收稿; 国家自然科学基金和中科院高分子物理联合开放实验室科学基金资助课题

催化剂为环戊二烯二聚体的铂铬合物, 反应进行至红外谱图上 $2260 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 处无 Si-H 吸收峰时停止, 将混合物倒至甲醇中沉淀, 粗品用氯仿溶解, 甲醇沉淀, 共 3 次, 再用色谱柱纯化 (硅胶柱, 氯仿为展开剂), 产率 50%, m.p: 182°C , ΔH_m : 17.89 J/g , ΔS_m : $0.039 \text{ J/g} \cdot \text{K}$, 聚合物无液晶性。

4 单体与聚合物的结构表征

图 1a 为单体的 IR 谱 (KBr, cm^{-1}): 3324, 2327, 1536 (NH), 1463 (N=N), 1830,

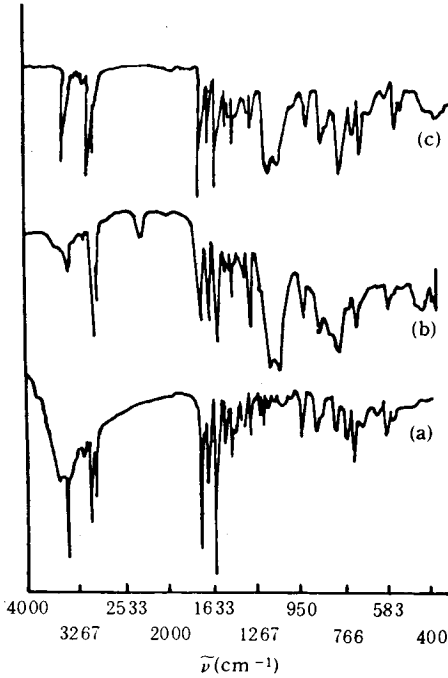


Fig.1 IR spectra for (a) Starting monomer (b) Reacted polymer (after 72h) (c) Fully reacted polymer

1462, 992 (C=C), 3071 (烯键中 C—H), 2919, 2848 (CH_2), 1665 (C—O), 1603 (苯环); 图 1b 为反应过程 (72h) 中聚合物的 IR 谱: 2165 (Si—H), 1265 (Si— CH_3 中的 C—H 变形峰), 1037 (Si—O), 1111 (Si—C), 其它峰均能在图 1a 找到对应峰, 说明此刻硅氢化反应不完全; 图 1c 为硅氢化反应完成后 (120h) 的 IR 谱, 与图 1a·b 比较, 图 1c 没有 992, 1642, 1830, 3071 等吸收峰, 说明 C=C 键已消失, 即聚合物中不混有没反应的单体, 2165 ($2220 \sim 2100$) cm^{-1} 处无 Si—H 键的吸收峰, 表明硅氢化反应的反应程度完全, 其余的吸收峰在图 1a 中均有对应峰, 说明聚合物的结构如所预期。

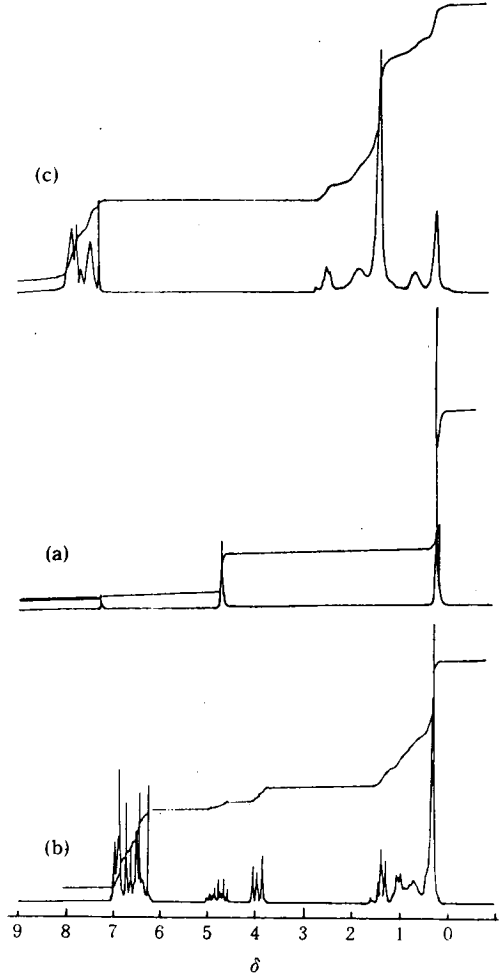


Fig.2 ^1H -NMR spectra of (a) Starting polymer (methylhydrosiloxane) (b) Starting monomer (c) Fully reacted polymer

图 2a 为聚(甲基氢硅氧烷)的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 谱, $\delta=4.65$ (s) 和 $\delta=0 \sim 0.2$ (t) 分别为 Si-H 和 Si-CH_3 的质子峰; 图 2b 为单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3), $\delta=7.26 \sim 8.02$ (m) 为二个苯环的质子峰, $\delta=4.82 \sim 5.16$ (m) 及 $\delta=5.58 \sim 6.24$ (m) 为 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 的质子峰, 图 2c 为反应完成后聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3), $\delta=4 \sim 6$ 处无峰表明聚合物中不含 Si-H 键及 C=C 键, 再次证明硅氢化反应程度完全, 谱图上其它峰在 2a·b 图上可找到对应峰, 说明聚合物的结构如所预期. 图 2c 的 $\delta=0.28 \sim 0.70$ (a) (c)

(s). 峰为硅氢加成反应后产生的新峰, 既可归属于 β -加成产物侧键 $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

的 a 峰, 也可归属于 α 加成产物侧链 $\text{Si}-\overset{\text{(b)}}{\underset{\text{CH}_3(\text{C}')}{\text{CH}}}-$ 的 b 峰或 a·b 二峰面积之和, 但由

于 C 峰 (β -加成) 和 C' (α -加成) 均位于 $\delta=1 \sim 2$ 之间, 为其余 8 个亚甲基的质子峰所遮盖, 故仅用 $^1\text{H-NMR}$ 谱法难以区分 β -和 α 加成产物的比例, 进一步的研究尚待进行.

5 单体在溶液中的光化学行为

实验中测得暗反应的吸光度 $A_{\text{暗}}=0.019653$, 光反应的吸光度 $A_{\text{光}}=0.145652$, 照射波长 ($\lambda=360\text{nm}$) 下草酸铁钾液的吸光度 $A_0=3.326418$, 由下式可得透射光强 I_a .

$$I_a = \frac{(A_{\text{光}} - A_{\text{暗}}) \times 3 \times 10 \times 10^{-3}}{\varepsilon_{510} \times \varphi_{\text{Fe}^{2+}} \times t} \quad (1)$$

其中 $\varepsilon_{510}=1.11 \times 10^4 \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 照射时间 t 为 120 s, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{\text{产生 Fe}^{2+} \text{ 的摩尔数}}{\text{光强} \times \text{时间}} =$

1.21, 光源强度 $I_0 = \frac{I_a}{(1 - 10^{-A_0})}$, A_0 为草酸铁钾溶液在照射波长下的吸光度, 若 $A_0 > 1.9$,

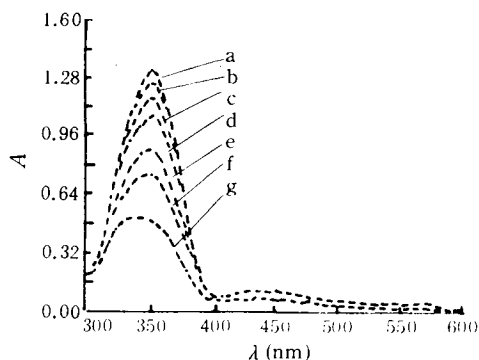


Fig.3 Variation of the UV absorption spectra in C_6H_6 solution ($3 \times 10^{-5} \text{mol/l}$, $\lambda_{\text{ir}}=360\text{nm}$, 20°C) of monomer.

Curves a to g correspond to 0, 10, 20, 60, 100, 150, 300s of irradiation time, respectively

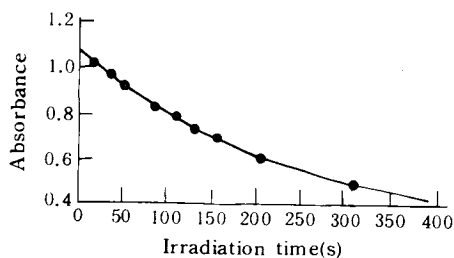


Fig.4 The kinetic curve of monomer in C_6H_6 solution ($3 \times 10^{-5} \text{mol/l}$, $\lambda_{\text{ir}}=360\text{nm}$, 20°C)

则认为照射光被完全吸收^[7], 即 $I_0 = I_a$, 因本实验中 $A_0 = 3.26498 (> 1.9)$, 故据 (1) 式算得光强 $I_0 = 2.34 \times 10^{-9} \cdot \text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$.

单体在苯溶液 ($3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) 中的光异构化反应容易解析 (图 3), 它的 $\pi-\pi^*$ 吸收 $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$, $n-\pi^*$ 吸收的 $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ nm}$. 光照 10 min 后达到光稳定状态, 照至 15 min 未发现光消除现象, 被照射溶液置于暗处无回复现象, 它的光异构化反应稳定, 热异构化反应影响小.

在苯溶液里, 单体中偶氮苯基元的反式结构的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收的 $\varepsilon_{350} = 2.76 \times 10^4 \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 若以 A_{350} 对照射时间 t 作图 (图 4), 由图 4 可见, 反式偶氮苯含量随光照时间增加而降低, 若以 A_t ($A_t = I_n[(A_0 - A_x)/(A_t - A_x)]$) 对 t 作图得一直线 (图 5), 其中 A_0 , A_t , A_x 分别为 0, t 和无穷大 (光稳定态) 时的吸光度值, 说明其光异化反应为准一级反应, 直线的斜率即为反应的速率常数 $K_m = 3.011 \times 10^{-7} \cdot \text{s}^{-1}$, 据 (1) 式可算出单体在苯中的光异构化反应的量子产率 $\phi = 0.37$.

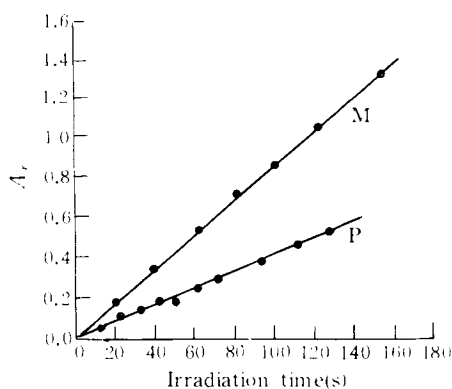


Fig.5 Arrhenius plot of trans to cis photoisomerization rates of (a) Monomer (M) (b) Polymer (p)

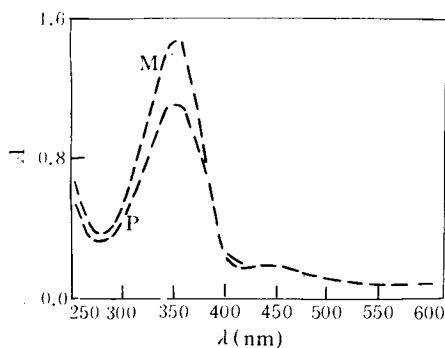


Fig.6 Variation of the UV absorption spectra in C_6H_6 solution of (a) monomer (M) and (b) polymer (P) (20°C , $\lambda_m = 360 \text{ nm}$, irradiation time = 120 s)

6 聚合物在溶液中的光化学行为

聚合物在苯溶液 ($1 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}$) 中的 UV 谱与单体相似 (图 6), 中心约在 350 nm 有一强吸收峰, 在 432 nm 有一较强的肩峰, 分别归属于反式偶氮苯发色团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁和顺式偶氮苯的 $n-\pi^*$ 电子跃迁. 在 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收区用 350 nm 区域的光 (光强 $I_0 = 2.34 \times 10^{-9} \cdot \text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$) 照射, 聚合物的偶氮基发生反-顺光异构化, 在达到光稳定态时只存在两个吸收带 (反式 $\pi-\pi^*$ 跃迁和顺式 $n-\pi^*$ 跃迁), 说明不存在光交联和光降解反应. 若以 A_t 对照射时间 t 作图, 表现线性依赖关系, 为一级动力学反应 (图 5), 聚合物的光异构化速率常数 $k_p = 4.35 \times 10^{-8} \cdot \text{s}^{-1}$, 它与小分子单体的 k_m 相差 7 倍, 表明大分子结构对偶氮苯基元的反-顺光异构化速率的影响尚不太显著, 可能是由于柔性的十亚甲基的存在所致, 从而为开发兼有小分子光色性质和聚硅氧烷优异性能的新材料展示了应用前景, 有关该光色聚合物的应用研究正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Cabrera I, Krongauz V. *Ringsdorf H. Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, **155**: 221
- [2] 张其震, 王 艳. 高等学校化学学报, 1994, **15**(6): 928
- [3] 张其震, 王 艳, 侯建安等. 高等学校化学学报, 1994, **15**(8): 1240
- [4] Kaemp G. *Polymer J*, 1987, **19**: 257
- [5] Niemann M, Ritter H. *Macromol Chem*, 1993, **194**: 1169
- [6] Stumpe I, Muller L. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1991, **12**: 81
- [7] Parker C A, Hatchard C G. *J Phys Chem*, 1959, **63**: 22

SYNTHESIS AND PHOTOCHROMISM OF POLYSILOXANE
CONTAINING AZOBENZENE SIDE GROUPS

ZHANG Qizhen, ZHANG Jingzhi

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

WANG Yan

(Center of Environmental Science, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract New monomer, 4-undecylen-[10]-amidoazobenzene was prepared. New polymer, poly (methyl undecanoic amidoazobenzene-siloxane) was synthesized by hydrosilation reaction of poly (methylhydrosiloxane) with monomer. The chemical structure of monomer and polymer was confirmed by IR and $^1\text{H-NMR}$ analysis. The linear dependence of A_r on time in photoisomerization reaction of azobenzene groups of polymer and monomer in benzene solution are in accordance with a first kinetics. k_m and k_p are $3.011 \times 10^{-7} \cdot \text{s}^{-1}$ and $4.350 \times 10^{-8} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. These results indicate that the macromolecular structure does not significantly affect the photoisomerization rate, therefore the polymer shows both good mechanical properties stemming from polysiloxane and photochromism stemming from monomer. The quantum yield ϕ of photoisomerization of monomer in benzene solution is 0.37.

Key words Polysiloxane, Photochromism, Photoisomerization, Quantum yield