

侧链偶氮苯材料的制备及性能研究

张超慧 匡宝平 刘海艳 申笑颜 黄 和

(沈阳医学院, 沈阳 110034)

摘 要 以 4,4'-二氨基二苯醚、4'-甲氧基-2,4-二氨基偶氮苯及 3,3',4,4'-联苯二酸酐为反应单体, *N,N*-二甲基乙酰胺为溶剂合成了一种侧链含偶氮苯的高分子聚合物。并通过红外光谱(FT-IR)、紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱、核磁(¹H-NMR)、高效液相色谱(GPC)、热失重(TG)和原子力显微镜(AFM)等手段对其结构进行了表征。并以 P 偏振激光为干涉光源制备了可用于在同一位置点上记录多套不同信息的光栅材料。结果表明:该侧链含偶氮苯聚合物异构变化取向性好、热稳定和力学性能佳;当关闭激光光源作用后,光学记录保持不变,表现出稳定的记录效应。

关键词 偶氮苯,侧链聚合物,光响应,表面光栅

Study on preparation and property of side chain containing azobenzene material

Zhang Chaohui Kuang Baoping Liu Haiyan Shen Xiaoyan Huang He

(Shenyang Medical College, Shenyang 110034)

Abstract A polymer containing azobenzene side chain was synthesized used 4,4'-two amino two methoxy phenyl ether, 4'-methoxy-2,4-two aminoazobenzene and 3,3',4,4'-biphenyl dianhydride as monomers, and *N,N*-dimethylacetamide as solvent. The structure of polymer was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet visible absorption (UV-Vis) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), high performance liquid chromatography (GPC), thermal gravimetric (TGA) and atomic force microscopy (AFM). A kind of grating material which can be used to record multiple sets of different information at the same position was prepared by using P polarized laser as interference light source. The results showed that the polymer had a high degree of alignment, excellent thermal stability and good mechanical properties. Even when the laser light source was turned off, the optical recording remained unchanged, showing a permanent recording effect.

Key words azobenzene, side chain polymer, light response, surface relief grating

偶氮苯顺-反异构所引起的吸光度、偶极矩、折射率及分子空间改变等诸多性质变化,为我们在光、电和存储等方面的产品优化提供了更多更好的选择。同时由于该物质的变化是基于分子内结构的改变,其精确调控可以达到几个微米。因此,它不仅可用于宏观材料制作与应用;同时也可以摆脱电源、发动机等附加设备的安装,使器件更加轻便和小型化^[1-5]。所以,制备和研究新型偶氮苯化合物,对于新材料开发和产品应用都具有重要理论和实际意义。本研究通过分子设计及合成,制备一种聚合度高、热稳定性好的侧链偶氮苯聚合物。通过紫外-可见光的照射产生顺反异构看出该聚合物光响应变化迅速,结构变化现象明显。同时通过干涉激光可制备用于信息存储的光栅材料^[6-9],检测结果表明其结

构规整,记录稳定性能好。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

4,4'-二氨基偶氮苯(98%), Acros Organics 公司; 4,4'-二氨基二苯醚(98%), 上海国药集团; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 分析纯), 天津化学试剂厂; 3,3',4,4'-联苯二酸酐(s-BPDA, 98%), 广东 Triway 公司; 四氢呋喃(分析纯), 天津天泰化工厂; 甲氧红(分析纯), TCI 公司; 氨水(分析纯), 北京北化精细化学品有限责任公司。

激光设备(Nd:YAG Lasers 型, 波长为 355nm), 德国 Alphalas 公司; 红外光谱仪(FT-IR, BRUKER VECTOR 22 型)、核磁(¹H-NMR,

基金项目:沈阳医学院科研课题(20152038)

作者简介:张超慧(1980-),男,博士,讲师,主要研究领域为材料研究和创客研究。

BRUKER-500 型),德国 Bruker 公司;紫外-可见光谱仪(UV-Vis,Uv-2501 型),日本岛津公司;原子力显微镜(AFM,NX20 型),韩国帕克公司;高效液相色谱(GPC,LC-8A MANUAL ISOCRATIC SYSTEM 型),日本 SHIMADZU 公司;万能测试机(AG-I 型),岛津公司;热失重分析(TG,Pyris 1TGA 型),美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 单体的处理

将甲氧红单体放入浓氨水与水质量比为 1:5 的烧杯当中,搅拌 24h 除去甲氧红当中的盐酸分子。反应完全后用大量蒸馏水多次冲洗至中性,抽滤干燥后颜色由灰黑色变为棕红色。

1.2.2 侧链偶氮苯聚合物的合成

将 1.9030g 4,4'-二氨基二苯醚放入到 150mL 三颈瓶中,加入 20mL DMAc 溶液。 N_2 环境下用搅拌桨搅拌,待 4,4'-二氨基二苯醚充分溶解后,放入 0.12112g 4'-甲氧基-2,4-二氨基偶氮苯,继续搅拌 5min 令其充分溶解。之后将 2.9422g s-BPDA 单体分批加入三颈瓶中,待加入的 s-BPDA 单体溶解并开始反应后,继续添加 27.7mL DMAc 溶剂,开始计时,继续反应 5h。之后,将得到的溶液直接倒入含有四氢呋喃溶液的烧杯中,经搅拌桨充分搅拌后使聚合物完全析出。经烘箱加热干燥,得到红色固体目标产物。将该聚合物再溶于 48mL DMAc 溶液中,最后得到偶氮苯聚酰胺酸溶液,即侧链偶氮苯聚合物-5。

以相同的合成过程,通过调节 4,4'-二氨基偶氮苯加入量,合成出不同含量的偶氮苯(10%,20%)聚合物,即侧链偶氮苯聚合物-10 和侧链偶氮苯聚合物-20。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

侧链偶氮苯聚合物-5 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,1600、1500 和 1445 cm^{-1} 处为苯环骨架的典

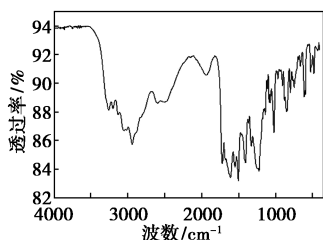


图 1 侧链偶氮苯聚合物-5 的 FT-IR 谱图

型特征吸收峰,2850 和 1460 cm^{-1} 处为甲氧基 C—H 键的典型特征吸收峰,1648 cm^{-1} 处为酰胺基中 C=O 的典型特征吸收峰,3440 cm^{-1} 处为酰胺基 N—H 键的典型特征吸收峰。

2.2 1H -NMR 分析

侧链偶氮苯聚合物-5 的 1H -NMR 谱图见图 2,其氢化学位移归属值见表 1。由图表可知,氢化学位移与合成目标产物是完全对应的。

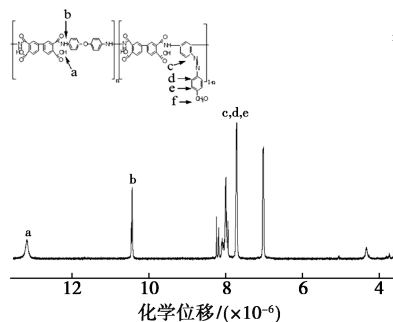


图 2 侧链偶氮苯聚合物-5 的 1H -NMR 谱图

表 1 侧链偶氮苯聚合物-5 的氢化学位移归属值

侧链偶氮苯聚合物-5 氢归属	a(s,1H)	b(s,2H)	c(s,2H)
化学位移/($\times 10^{-6}$)	13.21	10.45	8.23
侧链偶氮苯聚合物-5 氢归属	d(s,1H)	e(s,1H)	f(s,2H)
化学位移/($\times 10^{-6}$)	7.94	7.72	3.60

2.3 GPC 分析

实验测得侧链偶氮苯聚合物-5 的重均分子量 M_w 为 31684,数均分子量 M_n 为 17059,分子量分散度 PDI 为 1.857;含侧链偶氮苯聚合物-10 的 M_w 为 26681, M_n 为 13537,PDI 为 1.60;侧链偶氮苯聚合物-20 的 M_w 为 24180, M_n 为 10375,PDI 为 1.62;均没有小分子存在。

侧链偶氮苯聚合物-5 的 GPC 谱图见图 3,测试中以 DMAc 为流动相,聚苯乙烯为标样。由图可知,侧链偶氮苯聚合物-5 的聚合度较高,同时聚合物链之间的分子量也较为接近。没有单体在溶液中存在,合成较成功。

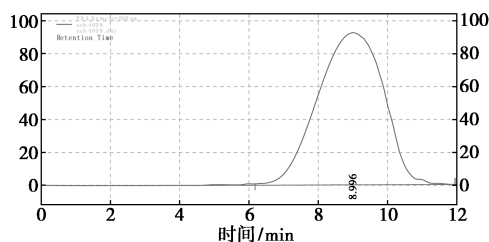


图 3 侧链偶氮苯聚合物-5 的 GPC 谱图

2.4 UV-Vis 分析

将侧链偶氮苯聚合物-5 置于测样槽中。由于在高效液相色谱检测中已经证明没有小分子的存在,而紫外吸收峰幅值变化一直以来被用来鉴别和检测偶氮苯基团的存在^[10-12]。本实验分别采用紫外光(365nm)和可见光(大于 450nm)对待测液进行照射,将光谱照射样品数据进行分析记录,结果见图 4。

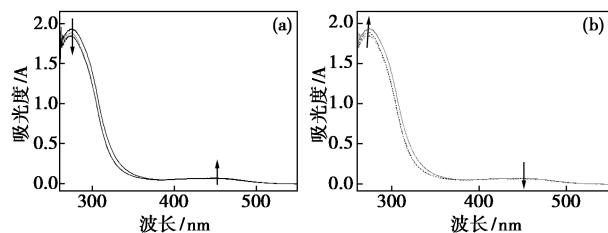


图 4 侧链偶氮苯聚合物-5 的 UV-Vis 谱图

[(a)紫外光(365nm)侧链偶氮苯聚合物-5 反式变为顺式的测试变化曲线;(b)可见光(大于 450nm)侧链偶氮苯聚合物-5 顺式变为反式的测试变化曲线]

由图 4(a)可知,260~300nm 之间对应的吸收峰为偶氮苯基团中 $\pi-\pi^*$ 的跃迁。而 400~450nm 之间的变化则对应偶氮苯基团中 $n-\pi^*$ 的跃迁。经过一段时间的紫外光照射后,280nm 处左右的峰位幅值逐渐下降,450nm 处的峰位幅值逐渐上升。因此,溶液中偶氮苯结构由反式变为顺式,且数量逐渐增多。在 70s 照射后峰值趋于平稳,表明大部分反式结构偶氮苯都变为顺式结构了。

由图 4(b)可知,经过可见光照射后,峰值曲线表现为一种“反弹”趋势;其中对应偶氮苯 $\pi-\pi^*$ 变化的 280nm 处峰位幅值逐渐上升,对应偶氮苯 $n-\pi^*$ 变化的 400nm 处峰位幅值逐渐下降。经过 9min 照射后恢复到图 4(a)中的初始峰值高度。对应的偶氮苯结构由顺式变回了反式。该类聚合物可用于光控“开关”材料,操作简便、节能环保无污染^[13-15]。

2.5 TG 分析

侧链偶氮苯聚合物-5 的 TG 曲线见图 5,温度范围 40~800℃。由图可知,整个失重过程主要分为两个阶段:第一阶段加热温度在 200~350℃ 区间,此阶段失重量大约为总质量的 5%。对应该聚合物的聚酰胺酸亚胺化的过程,此时是分子内反应生成的水分子蒸发对应的质量减少。第二个阶段加热温度在 580~700℃ 之间,有个较大的失重梯度变化,该阶段损失的质量大约为总质量的 30%,这是由于温度升高,主链受热分解引起的质量损失。因此,该聚合物耐热性较好。

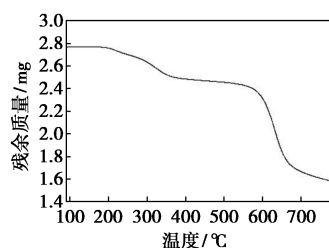


图 5 侧链偶氮苯聚合物-5 的 TG 曲线图

2.6 AFM 分析

将不同含量的侧链偶氮苯聚合物溶液在硅片上旋涂成膜,之后室温放置干燥 4h,其后放入烘箱中 100℃ 加热 2h 备用。

将 355nm 激光分为 22mW/cm² 等强度的光束,对样品进行不同时间的干涉照射,照射后样品通过 AFM 进行观察和记录。通过 AFM 图片可以看到样品表面有规则表面起伏的光栅生成。

图 6(a)为照射 30s 后侧链偶氮苯聚合物-5 的三维表面起伏光栅图,起伏周期为 2μm,其对应的二维表面起伏光栅图见图 6(b)。图 7 为照射 60s 后侧链偶氮苯聚合物-5 三/二维表面起伏光栅图。由图可知,照射 30s 后,侧链偶氮苯聚合物-5 的最高峰值为 369Å,随着照射时间的延长,偶氮苯光栅高度在增大。而且关闭激光光源后,光学记录保持不变,侧链偶氮苯聚合物-5 表现出稳定的记录效应。

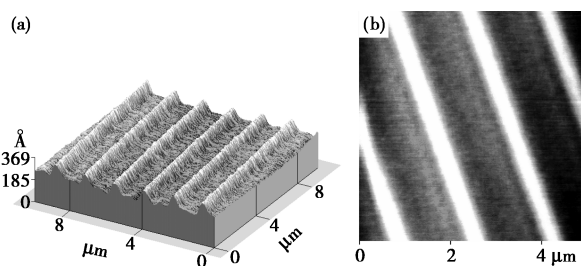


图 6 侧链偶氮苯聚合物-5 的 AFM 图

[(a)表面光栅三维图像,照射 30s;
(b)表面光栅二维图像,照射 30s]

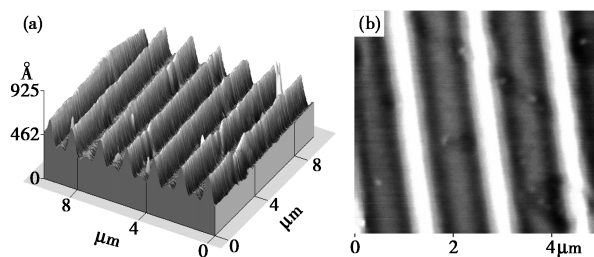


图 7 侧链偶氮苯聚合物-5 的 AFM 图

[(a)表面光栅三维图像,照射 60s;
(b)表面光栅二维图像,照射 60s]

3 结论

(1)通过分子设计及合成,制备了一种侧链含偶氮苯基团的功能高分子聚合物。该聚合物合成纯度高、热稳定性好。

(2)该聚合物可以通过 UV-Vis 的照射产生顺反异构变化,进而达到微观精准尺度调整。可用于分子马达、分子发动机等微观驱动材料领域。

(3)该材料完全通过光照调控“开关”状态,操作简便、节能环保无污染。

(4)该聚合物通过干涉激光照射后,可形成结构规整、性能稳定的光学记录光栅。

参考文献

- [1] Zhang J J, Zhang H B, Chen X B, et al. Synthesis and characterization of novel photoactive poly(arylene ether ketone) with azobenzene pendants[J]. Materials Letters, 2010, 64(3): 337-340.
- [2] Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers[J]. Chem Rev, 2002, 102(11): 4139-4176.
- [3] Li T, Guthrie J T. Colour removal from aqueous solutions of metal-complex azo dyes using bacterial cells of Shewanella strain J18 143 [J]. Bioresour Technol, 2010, 12(10): 4291-4295.
- [4] Mahkam M. Novel pH-sensitive hydrogels for colon-specific drug delivery[J]. Drug Deliv, 2010, 17(3): 158-163.
- [5] Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers[J]. Chem Rev, 2002, 102(11): 4139-4175.

- [6] 杜倩,牛永生,邱明艳,等.偶氮苯功能化聚合物的研究进展[J].化学工程师,2015(11):45-47.
- [7] 李相晔,王宛洛,徐首红,等.光敏感两亲聚合物的光异构化行为及其在可控释放中的应用[J].功能高分子学报,2015,28(4):337-345.
- [8] Berg R H, Hvilsted S, Ramanujam P S. Peptide oligomers for holographic data storage[J]. Nature, 1996, 383(6600): 505-508.
- [9] Che P C, He Y N, Wang X G. Hyperbranched azo-polymers synthesized by azo-coupling reaction of an AB₂ monomer and postpolymerization modification[J]. Macromolecules, 2005, 38(21): 8657-8663.
- [10] 魏振耀,邓永红,于海峰,等.木质素接枝偶氮苯液晶聚合物的合成与表征及光响应性能研究[J].高分子学报,2016(6): 742-749.
- [11] 张超慧,赵晓刚,刘艳梅,等.非液晶偶氮苯聚酰胺酸的合成与光响应[J].高等化学学报,2010,31(3):432-434.
- [12] 尤艳姣,熊传溪,王钧.主链型偶氮苯改性聚芳酰胺的合成及表征[J].化工新型材料,2007,35(7):33-34.
- [13] Zhang C H, Zhao X G, Chao D M, et al. Rapid bending of a nonliquid crystal azobenzene polymer film and characteristics of surface relief grating[J]. J Appl Polymer Sci, 2009, 113(2): 1330-1334.
- [14] Di A, Odena C V, Ruisanchez M, et al. Determining the adulteration of spices with Sudan I - II - III - IV dyes by UV-visible spectroscopy and multivariate classification techniques[J]. Talanta, 2009, 79(3): 887-892.
- [15] 张清忠,张俊美,刘玉萍,等.基于分子间侧向氢键作用的电光材料制备及性能[J].高等化学学报,2015,36(10):2053-2060.

收稿日期:2017-5-31

(上接第 145 页)

现象会直接影响原材料粉煤灰参与到新一轮的聚合反应中。且随着硅铝比的增加,材料的胶凝情况变差,这也解释了抗压强度差异的原因。

(3)3 种材料中,G1 的无定型物质反应程度最高。经对 3 种材料 XRD 图谱的分析发现,随着硅铝比的增加,材料内无定型物质的反应程度降低。

参考文献

- [1] Davidovits J. Early high-strength mineral polymer: US, 4509985[P].1985-04-09.
- [2] 吴小媛,张杨,袁鹏,等.地质聚合物的研究进展与应用[J].硅酸盐通报,2016,35(12):4032-4037.
- [3] 孙道胜,王爱国,胡普华.地质聚合物的研究与应用发展前景[J].材料导报,2009,23(4):61-65.
- [4] 袁鸿昌,江尧忠.地聚合物材料的发展及其在我国的应用前景[J].硅酸盐通报,1998(2):46-50.
- [5] 吴波,房帅,冯玮.采用地聚物粘贴碳纤维布加固混凝土梁试验研究[J].建筑工程学报,2012,33(1):111-118.

- [6] 宁松瑞,韩霖昌,张扬,等.粉煤灰在土地整治工程中的研究及应用现状[J].环境工程,2016(S1):1025-1028.
- [7] 孟宪娟,韩敏芳,贾屹海,等.粉煤灰基地质聚合物材料性能研究[J].新型建筑材料,2011,37(12):67-70.
- [8] He Jian, Zhang Jianhong, Yu Yuzhen, et al. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: a comparative study[J]. Construction and Building Materials, 2012, 30(5): 80-91.
- [9] Fletcher R A, MacKenzie K J D, Nicholson C L, et al. The composition range of aluminosilicate geopolymers[J]. European Ceram Soc, 2005, 25(9): 1471-1477.
- [10] 张书政,龚克成.地聚合物[J].材料科学与工程学报,2003,21(3):430-436.
- [11] Kong D L K, Sanjayan J G, Crensil K S. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperature[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(12): 1583-1589.
- [12] 陈瑜,韩汤益,邓怡帆.粉煤灰基地质聚合物若干关键问题研究综述[J].硅酸盐通报,2015,34(7):1864-1870.

收稿日期:2017-05-19

修稿日期:2017-07-31