

文章编号: 0258-7025(2007)04-0525-05

# 含偶氮苯侧链型聚酰亚胺的合成及 光致变色性能

邱凤仙<sup>1</sup>, 徐红良<sup>1</sup>, 杨冬亚<sup>1</sup>, 胡凡明<sup>1</sup>, 周钰明<sup>2</sup>, 刘举正<sup>2</sup>, 张旭苹<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013  
(<sup>2</sup> 东南大学化学化工学院, 江苏 南京 210096; <sup>3</sup> 南京大学光通信工程研究中心, 江苏 南京 210093)

**摘要** 用 5,5'-(六氟异丙基)-二-(2-氨基苯酚)(6FHP)、均苯四甲酸酐(PMDA)及分散红 1(DR1)合成了具有光致变色性能的含偶氮苯侧链型聚酰亚胺。利用红外(IR)、紫外-可见(UV-Vis)、示差扫描量热(DSC)和热失重分析(TGA)等手段对该光致变色聚合物材料进行了结构和热性能表征。示差扫描量热分析测得其玻璃化转变温度为 298 °C,热重分析测得其热分解温度为 365 °C,表明具有非常好的热稳定性。研究了该材料的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液和聚合物薄膜在紫外光诱导下的光异构化及热回复异构化行为。结果表明,在一定波长(365 nm)紫外光诱导下均能发生光致变色现象,对于实现偶氮材料的永久光致双折射和永久光存储具有一定意义。

**关键词** 材料;光致变色;光异构化;聚酰亚胺;偶氮苯

**中图分类号** O 631 **文献标识码** A

## Synthesis and Research of Photochromism Based on Side-Polyimide Containing Azobenzene Group

QIU Feng-xian<sup>1</sup>, XU Hong-liang<sup>1</sup>, YANG Dong-ya<sup>1</sup>, HU Fan-ming<sup>1</sup>,  
ZHOU Yu-ming<sup>2</sup>, LIU Ju-zheng<sup>2</sup>, ZHANG Xu-ping<sup>3</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China  
<sup>2</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China  
<sup>3</sup> Institute of Optical Communication Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

**Abstract** The side polyimide containing azobenzene group was synthesized with photochromism property from 2,2-Bis (3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (6FHP), pyromellitic dianhydride (PMDA) and dispersed red 1 (DR1). The chemical structure and thermal properties of polyimide were characterized using Fourier transform infrared (FT-IR), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, differential scanning calorimeter (DSC), and thermal gravimetric analysis (TGA). The DSC and TGA exhibited the glass transition temperature ( $T_g$ ) and the decomposition temperature ( $T_d$ ) of polymer were 298 °C and 365 °C, respectively. These results showed that the material had excellent thermal stability. The UV-induced trans/ cis photoisomerization and the thermal reflex-isomerization behavior were investigated for the polymer in solution and in film. The results indicate that the polymer solution and polymer film can undergo photochromism after a given UV wavelength (365 nm) photoinduction. This showed that the polyimide could be used to carry out perpetuity photoinduced birefringence and recording.

**Key words** materials; photochromism; photoinduced isomerization; polyimide; azobenzene

## 1 引言

有机光致变色化合物在光记录材料和光电子器

件领域有着潜在的应用,近年来越来越受到人们的重视<sup>[1~3]</sup>,对于普通的有机物因其在制造器件上的

收稿日期:2006-06-19;收到修改稿日期:2006-09-14

基金项目:江苏省高校自然科学基金(05KJB150016),江苏省博士后科研资助基金(0602037B),江苏大学高级人才基金(06JDG015)和国家自然科学基金(50377005,60277020)资助项目。

作者简介:邱凤仙(1965—),女,江苏丹阳人,副教授,博士,主要从事光学材料的研究。E-mail:fxqiuchem@163.com

不便,使得光致变色高聚物得到了更广泛的应用<sup>[4,5]</sup>。例如光致变色高聚物在与激光相关的技术方面有重要作用,偶氮苯衍生物(ABD)具有相当好的光学记忆和光电功能<sup>[6,7]</sup>,用它构造的朗缪尔-布罗基特(Langmuir-Blodgett)膜已证实有热释电和压电效应。这些都是由于分子组装的方式不同而引起其各种物理性质的差异<sup>[8,9]</sup>。

偶氮苯体系的光致色变特性是由于含有一N=N键,形成顺-反异构(trans-cis)化引起的,顺-反异构体有不同的吸收峰。一般的偶氮化合物顺-反异构化速率较慢,但具有推-拉型(push-pull)取代结构的偶氮苯热异构化成反式的速率相对较快。因此设法引入带有推-拉电子基团的偶氮苯光学活性侧基,使得 $\pi$ 电子共轭体系增大而改变其性能。本实验用5,5'-(六氟异丙基)-二-(2-氨基苯酚)(6FHP)、均苯四甲酸酐(PMDA)和分散红1(DR1)合成了含推-拉电子基团的偶氮苯生色团为侧链的聚酰亚胺。采用傅里叶变换红外(FT-IR)、示差扫描量热(DSC)和热失重分析(TGA)等手段对聚合物进行了结构和热性能表征,并研究了聚合物的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液和聚合物薄膜在紫外光诱导下的光异构化及热回复异构化行为。

## 2 实 验

### 2.1 试剂

5,5'-(六氟异丙基)-二-(2-氨基苯酚)(6FHP),日本TCI公司;分散红1(DR1),美国Aldrich公司;均苯四甲酸酐(PMDA),中国医药集团(上海)化学试剂公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),上海化学试剂采购站经销;三苯基膦(PPh<sub>3</sub>),中国上海试剂一厂;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),国药集团化学试剂有限公司。

### 2.2 性能测试

红外光谱测量采用美国Nicolet公司的ATAVAR360型傅里叶变换红外(FT-IR)分析测试仪(KBr压片法);聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 和热稳定性采用德国NETZSCH STA449C型在N<sub>2</sub>保护下进行测试,升温速度为10 °C/min;旋转涂膜仪采用中国科学院微电子研究所KW-4A型台式匀胶机;紫外分光光度计采用Shimadzu UV-240型紫外可见分光光度计;超声波振荡仪采用昆山市超声仪器有限公司KQ2200DB型超声波清洗器。

### 2.3 聚合物的制备

将PMDA(1.0906 g)溶解于32 mL的DMF溶液中,完全溶解后加至等摩尔的6FHP(1.8313 g)的32 mL的DMF溶液中,于室温下在N<sub>2</sub>环境中电磁搅拌1 h,生成聚酰亚胺酸(PAA)溶液,向烧杯中加入2.2 mL甲苯溶液。然后将此聚酰亚胺酸溶液在160 °C左右热环化3 h,同时环化产生的水被甲苯共沸带出。将溶于37 mL DMF的DR1(1.2575 g)和三苯基膦(1.3115 g)加到上述带有活性羟基的聚酰亚胺中,搅拌48 h,通过米松尼克(Mitsunobu)反应将活性生色分子DR1共价链接到聚酰亚胺侧链的骨架上。将得到物滴加至10 mL甲醇/H<sub>2</sub>O(1:1)及2 N HCl(8 mL)的混合溶液中,析出沉淀,过滤,提纯。产品真空干燥48 h,得深红色侧链型聚酰亚胺(PI)<sup>[10]</sup>。其合成路线见图1。

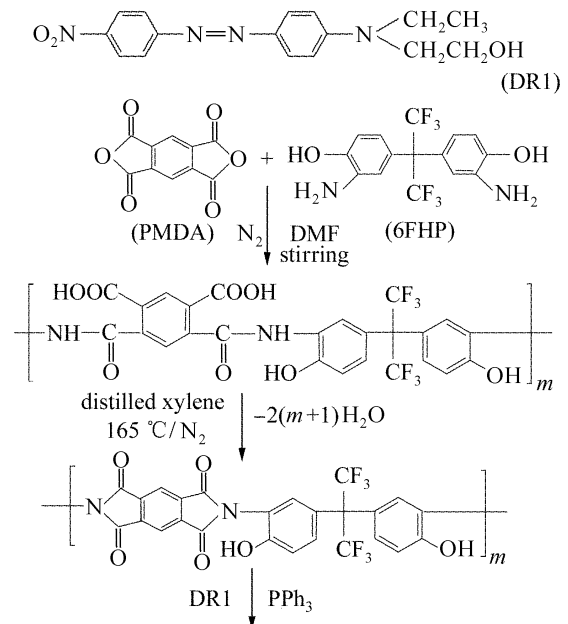


图1 含偶氮苯的侧链型聚酰亚胺(PI)的合成

Fig. 1 Synthesis of side-polyimide containing azobenzene group

### 2.4 样品的制备

溶液样品是将PI配成质量分数0.5%的NMP溶液。薄膜样品是将PI的NMP溶液和聚醚(起成膜介质,不影响其光学性能)混合,用磁力搅拌器搅拌10 min后,在超声波振荡仪振荡0.5 h,用旋转涂膜仪旋涂到玻璃基片上,在恒温烘箱中干燥1 h,即制得PI薄膜。

## 3 结果与讨论

### 3.1 聚合物的合成线路设计和傅里叶变换红外谱

将生色分子通过共价链接到聚合物侧链上,可

以实现高浓度基团梯度,而不发生生色分子等的结晶、相分离等。在合成高聚合物中,将生色分子键接到高聚合物骨架上一般有两种方法,其一是通过米松尼克反应将生色分子引入二胺单体中,然后再和等摩尔量的二酐缩聚生成聚酰亚胺;其二是先合成含羟基聚酰亚胺,再通过米松尼克反应将生色分子引入。实验采用后者的合成方法,因为前者合成路线在逐步反应中生成的含生色分子二胺与二酐缩聚反应时,其苛刻的反应条件会破坏生色分子在二胺上的稳定性,从而影响预计产品的物理和光学性质。而对于含羟基的聚酰亚胺骨架上的酚羟基可以很容易通过米松尼克反应与生色分子上的醇羟基进行反应,使基团键接到聚酰亚胺骨架上。

以 KBr 压片法进行红外分析,从谱图(图 2)可看出,1248  $\text{cm}^{-1}$  出现了 C-N 伸缩振动的特征谱带,证明结构中存在 -CON-, 表征大分子中的亚胺结构最典型的 1772  $\text{cm}^{-1}$  特征峰对应于酰亚胺环的羰基对称耦合振动,1719  $\text{cm}^{-1}$  对应于酰亚胺环的羰基反对称耦合振动,1372  $\text{cm}^{-1}$  对应于 C-N 基团的伸缩振动,720  $\text{cm}^{-1}$  对应于亚胺环振动吸收;在 1513  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 -N=N- 键的不对称伸缩振动

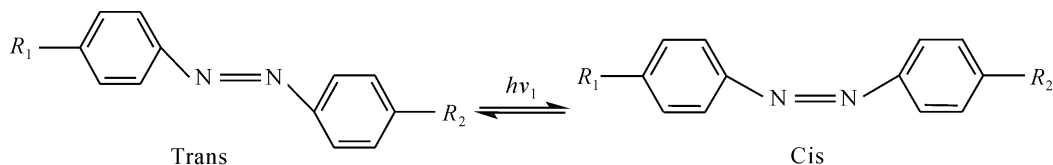


图 3 偶氮苯光致异构机制

Fig. 3 Mechanics of azobenzene photochromism

由图 1 合成的聚酰亚胺结构可知,得到的是一种推拉式偶氮化合物。由于推拉型偶氮化合物是一类在偶氮分子两端同时有推电子和拉电子取代基的偶氮苯分子,其典型结构为 D- $\pi$ -A (D 为电子给体, A 为电子受体,  $\pi$  为共轭体系)。与其他类型的偶氮苯分子体系比较,这是一类在电场作用下容易发生分子内的电荷转移、有较低( $\pi$ - $\pi^*$ )电子激发能量的体系。

### 3.3 聚合物的热稳定性分析

聚酰亚胺材料采用德国的 NETZSCH STA 449C 型 TGA-DSC 联用热分析仪,在  $\text{N}_2$  保护下,升温速度为 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  (见图 4),测得聚合物玻璃化转变温度  $T_g$  为 298  $^\circ\text{C}$ 。由样品的热失重(TG)图看出,在低于 350  $^\circ\text{C}$  之内发生失重,一方面可能是由于残余的有机溶剂造成;另一方面,从 DSC 分析来看,在该温度范围内样品发生热酰亚胺化,低分子量的聚

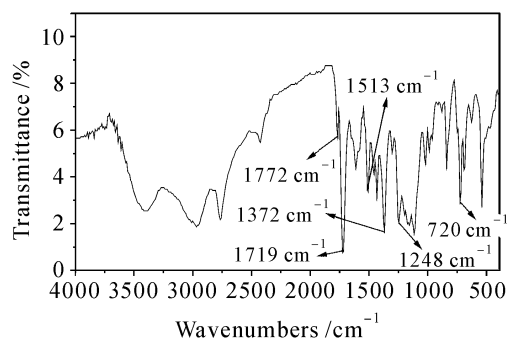


图 2 材料 PI 的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectrum of polyimide

峰;在 1598  $\text{cm}^{-1}$  出现苯环骨架振动峰,1295  $\text{cm}^{-1}$  为 Ar- $\text{NO}_2$  特征吸收峰。

### 3.2 偶氮官能团的光致异构机制

偶氮发色团 -N=N- 存在的形式有反式结构(trans)和顺式结构(cis)两种。通常条件下,偶氮分子主要处于稳定的反式态,但在共振光作用下,反式态的偶氮分子吸收一个光子后可以变为顺式态,而顺式态分子不稳定,可以通过热弛豫或光照射由顺式态变为反式态<sup>[11]</sup>,其机制如图 3 所示。

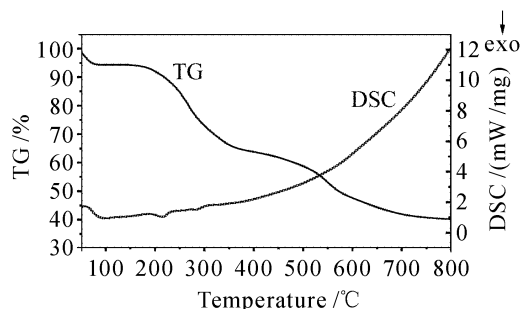


图 4 聚合物的热分析图

Fig. 4 DSC-TGA curves of polyimide

酰亚胺开始降解,随着分子量的提高,聚酰亚胺进一步脱水,生成聚酰亚胺。因此从图中可以看到,在该温度范围内的失重率较高。在 350~650  $^\circ\text{C}$  之间失重台阶是由于热分解所致,得其开始热分解温度  $T_d$  为 365  $^\circ\text{C}$ ,温度为 800  $^\circ\text{C}$  时,剩余质量约 40.14%,表明所得材料具有较高的热稳定性。

### 3.4 聚合物的光致变色性能

#### 3.4.1 聚酰亚胺的 NMP 溶液的光致异构和热回复异构化

PI 的 NMP 溶液样品的紫外-可见吸收光谱如图 5(a) 的 0 s 曲线所示,可以看出溶液在 350~400 nm 之间有 1 个吸收峰。因为偶氮分子在室温下大都以稳定的反式态存在,所以该峰对应的是反式态 PI 分子的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收峰。选用中心波长为 365 nm 的紫外光激发可以和 PI 分子的  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收相匹配,激发 PI 分子产生反式 $\rightarrow$ 顺式的变化。从图 5 可以看出,随着紫外光照射时间(激发时间)的延长,PI 分子反式态的吸收(375 nm)逐渐减弱,而 502 nm 附近的吸收峰(属于顺式偶氮)逐渐增强,且变化趋势愈来愈小,最后几乎不再变化。说明在紫外光照射下体系发生了反 $\rightarrow$ 顺异构化反应,而且随着照射时间的增长,顺式偶氮含量增加。同时偶氮由顺式向反式的热回复异构化速率亦加快,最后逐渐达到了顺反异构体间的平衡(光稳态),5 min 后的吸收强度变化不明显,说明 PI 分子在该条件下最多需要 5 min 就完全转变为顺式态,有较强的光致变色行为。在一定的照射时间内,体系在 330 nm, 460 nm 处观察到 2 个等吸光点,图中除了峰位移动外没有新增的吸收峰,表明体系经紫外光照射时仅发生了偶氮基的反 $\rightarrow$ 顺异构体间的转化,而无其他副反应发生<sup>[12]</sup>。

停止紫外光激发后,在室温黑暗中吸收强度变

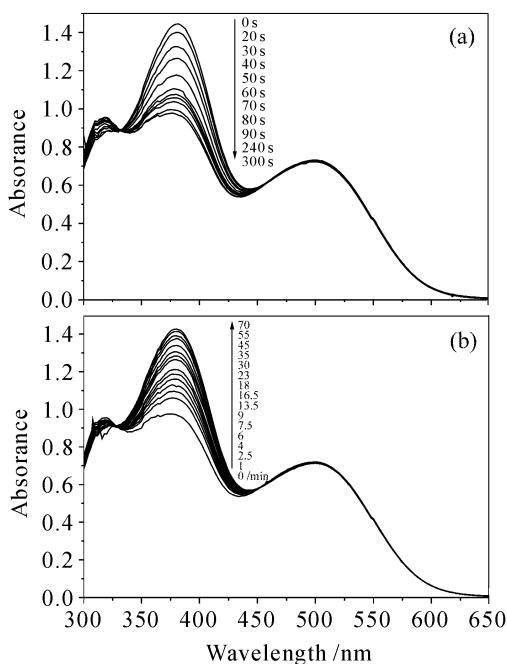


图 5 PI 的 NMP 溶液的光致异构和热回复异构化  
Fig. 5 Photoinduced isomerization and thermal reflex-isomerization of the polyimide solution

化与热弛豫时间的关系见图 5(b)。可以看出,随着热弛豫时间的延长,PI 分子的顺式态吸收逐渐减弱而反式态吸收迅速增强;同时,溶液的颜色逐渐加深又变回红色。说明 PI 分子的顺式态很不稳定,在室温下就可以通过热弛豫(自身热运动)返回到反式态。55 min 后探测光通过样品的光谱已经和参考光谱(曲线(a)中的 0 s)一致,表明已经彻底恢复。

#### 3.4.2 聚酰亚胺薄膜的光致异构和热回复异构化

聚酰亚胺薄膜在 365 nm 紫外光激发下吸收强度变化与激发时间的关系如图 6(a) 所示。可以看出,随着光激发时间的延长,反式态的吸收也逐渐减弱,存在同样规律,但分子结构变化的情况较 PI 的 NMP 溶液要复杂得多。这是因为在溶液中,PI 的自由体积相对较大,当反式态的 PI 分子吸收激光光子后偶氮双键中的 1 个键可以绕另 1 个键自由旋转,变化为顺式态。而在聚酰亚胺薄膜中,高分子基质的自由体积相对要小得多,高分子链的相互牵制作用、相互扭曲较强,甚至发生相互嵌入,这些精细结构的变化导致它的紫外-可见的谱图上有一些锯齿形。显然,这种聚酰亚胺薄膜也具有较好的光致变色行为,对材料的器件化应用打下了很好的理论基础。

停止激发后,聚酰亚胺薄膜在 23 °C 室温下吸收强度变化与弛豫时间的关系见图 6(b)。可以看出,在聚酰亚胺薄膜中,随着弛豫时间的延长,薄膜和溶液中的 PI 分子光致异构具有相同的变化趋势。但

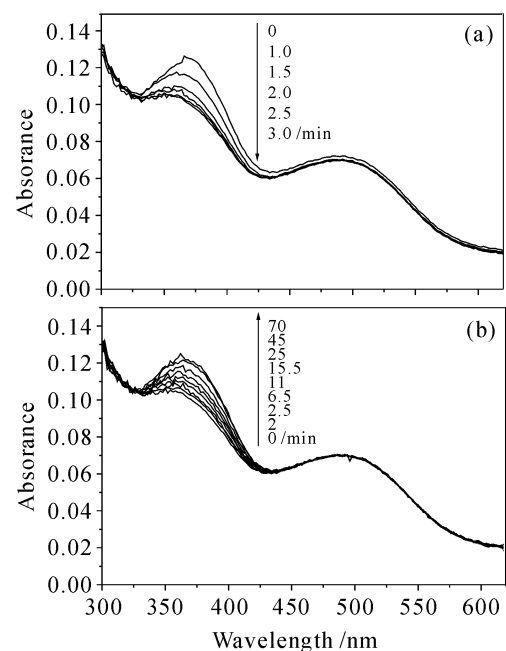


图 6 PI 聚酰亚胺薄膜的光致异构和热回复异构化  
Fig. 6 Photoinduced isomerization and thermal reflex-isomerization of the polyimide film

是薄膜的吸收变化经过70 min后探测光通过样品的光谱已经和参考光谱(图 5(a)中的0 s)不完全一致,这可能与偶氮分子在紫外光作用下发生的取向有关。

### 3.4.3 聚酰亚胺分子光致异构过程对环境的依赖性

比较 PI 分子在溶液和薄膜中光致异构的过程可以发现,偶氮分子的光致异构速率严重依赖于周围的环境。在 PI 溶液中,达到激发饱和最多需要 5 min,完全恢复需要约 55 min;但薄膜的饱和激发时间为 3 min,弛豫 70 min 后没有完全恢复。这是因为溶液中自由体积很大,PI 分子可以近似被看作是自由的,发生光致异构的空间阻力较小,室温下靠自身的热运动,PI 分子恢复到无规状态的速率很快。但在聚酰亚胺薄膜中,高分子基质的自由体积很小,使 PI 发生光致异构的空间阻力很大,取向速度慢;而且实验条件下激光功率不大,热效应不明显,温度在  $T_g$  以下,停止激光激发后高分子基质就“冻结”了 PI 分子的取向状态。所以,随着热弛豫时间的延长,聚酰亚胺薄膜的吸收强度变化没有恢复到原状态。利用偶氮分子的这一取向特性,预计可以实现偶氮材料薄膜的永久光致双折射和永久光存储<sup>[13]</sup>。

## 4 结 论

设计并合成了含偶氮苯生色团为侧链的聚酰亚胺。利用 IR, DSC-TG 等手段对聚合物进行了结构和热性能表征,该材料的玻璃化转变温度为 298 °C,开始热分解温度为 365 °C。

对聚酰亚胺溶液和薄膜进行了光致变色性能研究,发现在 365 nm 紫外光照射下,随着激发时间的延长,PI 分子反式态的吸收(375 nm)减弱,说明反式态的 PI 在 365 nm 的紫外光激发下转变为顺式态;且在 330 nm, 460 nm 处观察到 2 个等吸光点。停止激发后,PI 分子通过热弛豫返回到反式态。表明具有较好的光致变色行为。

## 参 考 文 献

- 1 Qian Ying, Lin Baoping, Sun Yueming *et al.*. The study of organic sensitive-chromic materials [J]. *Functional Material*, 2002, **33**(6):573~577  
钱 鹰,林保平,孙岳明等.有机敏感变色功能材料的研究[J].*功能材料*, 2002, **33**(6):573~577

- 2 Lev M. Blinov, Mikhail V. Kozlovsky, Gabriella Cipparrone. Photochromism and holographic grating recording on a chiral side-chain liquid crystalline copolymer containing azobenzene chromophores [J]. *Chemical Physics*, 1999, **245**(1-3):473~485
- 3 Yang Wuli, Hu Jianhua, Hu Shoukuan. Photochromism polymer system [J]. *Polymer Bulletin*, 1998, (4):65~72  
杨武利,胡建华,府寿宽.光致变色高分子体系[J].*高分子通报*, 1998, (4):65~72
- 4 Chu Heng, Li Chunqing, Chen Xuhuang *et al.*. Photochromic compounds and its application [J]. *Journal of Hubei Polytechnic University*, 1999, **14**(3):88~94  
褚 衡,李纯清,陈绪煌等.光致变色化合物及其应用[J].*湖北工学院学报*, 1999, **14**(3):88~94
- 5 A. Stracke, J. H. Wendorff, J. Mahler *et al.*. Dielectric and photoorientation studies in semicrystalline melamine monomers and amorphous melamine networks containing azobenzene chromophores [J]. *Macromolecules*, 2000, **33**(7):2605~2609
- 6 Soren Hvilsted, Fulvio Andruzzi, Christian Kulinna *et al.*. Novel side-chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage [J]. *Macromolecules*, 1995, **28**(7):2172~2183
- 7 X. Meng, A. Natansohu, P. Rochon. Azo polymers for reversible optical storage; 13. Photoorientation of rigid side groups containing two azo bonds [J]. *Polymer*, 1997, **38**(11):2677~2682
- 8 Chen Xiao, Xue Qingbin, Yang Kongzhang *et al.*. Monolayers and Langmuir-Blodgett films of liquid crystalline polymers [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, **58**(7):731~736  
陈 晓,薛庆斌,杨孔章等.液晶聚合物的单层与 Langmuir-Blodgett 膜[J].*化学学报*, 2000, **58**(7):731~736
- 9 Xu Xia, Liu Cuihong, Xu Shihua *et al.*. Study on the photoinduced-color changing about novel azobenzocrown ether derivatives 16ABC-OH and 16ABC-NH<sub>2</sub> in water solution and Langmuir-Blodgett film [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, **20**(3):415~417  
徐 霞,刘萃红,许世华等.新型偶氮苯并冠醚衍生物在溶液和 LB 膜中的光致变色研究[J].*光谱学与光谱分析*, 2000, **20**(3):415~417
- 10 Qiu Fengxian, Zhou Yuming, Liu Juzheng *et al.*. Thermal-optical properties based on the fluorine-containing polyimide [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(2):233~237  
邱凤仙,周钰明,刘举正等.含氟聚酰亚胺的热光性能[J].*中国激光*, 2006, **33**(2):233~237
- 11 Lu Zifeng, Zhang Yanjie, Wu Zhifa *et al.*. Studies on photochromism and holographic recording of chiral azobenzene derivative [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(2):265~268  
陆子凤,张彦杰,吴志发等.手性偶氮苯衍生物的光致变色和全息存储特性研究[J].*中国激光*, 2005, **32**(2):265~268
- 12 Zhang Jingzhi, Zhang Qizhen. Photochromism of comb-like polysiloxane polymers containing azobenzene side groups [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, **58**(7):731~736  
张静智,张其震.侧基含偶氮基的硅氧烷梳状聚合物的光致变色性[J].*化学学报*, 2000, **58**(7):731~736
- 13 Wang Yingli, Yao Baoli, Zheng Yuan *et al.*. Study of holographic image storage in rewritable photochromic fulgide material [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4):457~460  
王英利,姚保利,郑 媛等.光致变色俘精酸酐用于可擦写全息图像存储的研究[J].*中国激光*, 2004, **31**(4):457~460