

doi: 10.3788/gzxb20134202.0191

# 一种超支化偶氮聚氨酯的合成及其光致变色性能

冯宗财<sup>1,2</sup>, 宋秀美<sup>1</sup>, 江淑仪<sup>1</sup>, 黄冠雄<sup>1</sup>

(1 湛江师范学院 化学科学与技术学院; 广东高校新材料工程技术开发中心, 广东 湛江 524048)

(2 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 成都 610065)

**摘 要:**以偶氮间苯二酚磺酸和 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯为原料,利用偶氮间苯二酚磺酸的羟基、磺酸基与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯分子中的异氰酸酯基,通过 A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub> 方法缩聚合成超支化偶氮聚氨酯,利用合成聚合物分子外围的羟基与丁二酸酐/偏苯三酸酐反应,改善超支化偶氮聚氨酯的溶解性.并通过 IR、TG 等对目标聚合物进行表征.采用 UV-Vis 光谱研究了合成偶氮聚合物的光致变色特性.结果表明:目标偶氮聚氨酯  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁最大吸收峰为 425 nm,偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯与超支化偶氮聚氨酯  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁最大吸收峰基本一致,丁二酸酐改性超支化偶氮聚氨酯偶氮基团  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁最大吸收峰由 425 nm 红移至 501 nm.

**关键词:**超支化;偶氮聚氨酯;合成;光致变色

中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)02-0191-5

## Synthesis and Photochromic Performance of a Hyperbranched Azo Polyurethane

FENG Zong-cai<sup>1,2</sup>, SONG Xiu-mei<sup>1</sup>, JIANG Shu-yi<sup>1</sup>, HUANG Xiang-lan<sup>1</sup>

(1 Chemistry Science and Technology School, Zhanjiang Normal College; Development Center for New Materials Engineering & Technology in Universities of Guangdong, Zhanjiang, Guangdong 524048, China)

(2 State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Using 4-((3,4-dihydroxyphenyl) diazenyl) benzenesulfonic acid and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) as raw materials, the hyperbranched azo polyurethane was synthesized by A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub> polycondensation, with the reactions between phenolic hydroxy or sulfo group and isocyanate group. Then the peripheral hydroxyls of synthetic hyperbranched azo polyurethane reacted with succinic anhydride or trimellitic anhydride to improve the polymer solubility. The target hyperbranched azo polyurethanes were characterized by IR, TG and UV-Vis spectrum. The UV-Vis spectra showed that both of the maximum absorption peaks of  $\pi \rightarrow \pi^*$  in the unmodified hyperbranched azo polyurethane and the hyperbranched azo polyurethane modified by trimellitic anhydride were the same, at 425 nm, while the maximum absorption peak of  $\pi \rightarrow \pi^*$  in hyperbranched azo polyurethane modified by succinic anhydride was red shifted to 501 nm.

**Key words:** Hyperbranched; Azo polyurethane; Synthesis; Photochromism

## 0 引言

偶氮基团的光致反-顺异构效应是偶氮聚合物最重要功能之一,在可逆的光化学反应过程中,除分子的构型转变引起颜色变化外,还伴随着吸收光谱、折射率、偶极距、介电常量等物理化学性质的变化,

利用这些性质的变化,这类物质可用于可逆光数据存储、光全息记录、光开关、光波导和光刻衍射光栅等方面的材料<sup>[1-7]</sup>.

在诸多影响偶氮聚合物光致反-顺异构效应的因素中,偶氮苯基团偶极间的静电相互作用是主要因素之一. Frechet 研究证明高度支化分子由于其支

基金项目:广东省自然科学基金(No. S2011010001544)和高分子材料工程国家重点实验室开放课题基金(No. KF201208)资助

第一作者:冯宗财(1963-),男,博士,教授,主要研究方向为功能高分子的合成及应用. Email: fengzongcai921@163.com

收稿日期:2012-07-16;修回日期:2012-08-20

化结构,可以在分子内部为偶氮苯基团提供一个自由体积,阻碍偶氮苯基团的聚集,从而使各个偶氮苯基团有效地分离,这就可以避免偶氮苯基团相互之间发生静电作用而使得有效偶氮苯基团浓度降低,从而避免了非线性强度的下降<sup>[8]</sup>. Ding L 等以 AB<sub>2</sub> 型单体的非环状二烯的交换聚合合成了超支化偶氮聚合物,该聚合物具有良好的光致异构化性质<sup>[9]</sup>. Li Z 等合成了具有良好非线性光学性质的含有偶氮生色团的新型超支化聚合物<sup>[10]</sup>.

本文以偶氮间苯二酚磺酸和 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(Diphenyl Methane 4,4'-diisocyanate, MDI)为原料,通过 A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub> 方法缩聚合成超支化偶氮聚氨酯,并利用丁二酸酐/偏苯三酸酐酐基团与合成聚合物分子外围的羧基反应,改善超支化偶氮聚氨酯的溶解性,采用 UV-Vis 光谱研究了合成偶氮聚合物的光致变色特性.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

偶氮间苯二酚磺酸(本实验室合成);4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),工业级;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,用前经分子筛干燥;偏苯三酸酐,分析纯;丁二酸酐,分析纯;甲醇,分析纯.

### 1.2 合成

#### 1.2.1 超支化偶氮聚氨酯的合成

将偶氮间苯二酚磺酸、DMF 加入到四口瓶中,加热搅拌至溶解,升温至(80±5)℃,在氮气保护下,加入 MDI,恒温反应.反应开始时取样测 430 nm 处吸光度,每隔一段时间取样测吸光度,至吸光度恒定.降温至<50℃待用.

表 1 是按反应物偶氮间苯二酚磺酸中的反应官能团与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯中的异氰酸酯基摩尔比确定的合成聚合物反应物料配比及合成超支化偶氮聚氨酯编号.

表 1 反应物反应官能团摩尔比及合成聚合物编号

Table 1 Mol ratio of reaction functional group and polymer No of hyperbranched azo polyurethane

Polymer No.	1	2	3	4	5	6	7
-OH+-SO <sub>3</sub> H/-	1:1	1:1.2	1:1.5	1:1.8	1:2.1	1:2.5	1:2.8
NCO mol ratio	1:1	1:1.2	1:1.5	1:1.8	1:2.1	1:2.5	1:2.8

#### 1.2.2 超支化偶氮聚氨酯的改性

利用合成聚合物 No. 6 进行改性,将合成的超支化偶氮聚氨酯 No. 6、偏苯三酸酐(或丁二酸酐)、DMF 加入到四口瓶中,氮气保护下,搅拌、升温至 70~80℃使反应物溶解,升温至 100~110℃反应.反应开始,取样测酸值,至酸值恒定.降温至<50℃出料,用于结构表征的样品按如下方法提纯:将聚合

物溶液在搅拌下滴加到甲醇/水溶液中(甲醇/水 = 1:4)沉淀,分离后的聚合物用丙酮溶解,同样的方法沉淀、分离纯化 3 至 5 次后,在减压烘箱中(压力 0.08 kPa,40℃)干燥 64 h.

### 1.3 测量及表征

#### 1.3.1 分光光度法测定聚氨酯中微量异氰酸酯基

##### 1.3.1.1 工作曲线的绘制

在一系列 10 mL 容量瓶中,依次加入不同量 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯形成 NCO 基团浓度不同的溶液(NCO 基团浓度≤20 μg/10 mL),加入显色液 3.0 mL,冰醋酸 5 mL,用 DMF 稀释至刻度,摇匀,静置 20 min 后,以试剂空白为参比,用 1 cm 比色皿于 430 nm 处测定吸光度,根据实验数据绘制工作曲线.

$$A=0.2661C+1.8588 \quad (1)$$

式中:A 为标准样品测定的吸光值;C 是标准样品中 NCO 的百分含量,单位:%.

##### 1.3.1.2 样品的测定

准确称取 0.1~0.3 g 样品于 10 mL 容量瓶中,依次加入显色液 3.0 mL,冰醋酸 5.0 mL,用 DMF 稀释至刻度,静置 20 min 后,以试剂空白为参比,用 1 cm 比色皿于 430 nm 处测定其吸光度值,根据工作曲线计算出样品中的 NCO 基团含量<sup>[11]</sup>.

##### 1.3.2 酸值测定

准确称取 0.1~0.5 g 样品溶解在约 20 mL 的丙酮中,以酚酞为指示剂,用 0.1 mol/L 氢氧化钾溶液,滴定至浅红色出现为终点.同时做一空白对比试验.酸值计算公式为

$$A=(V \times C_v \times 56.1)/m$$

式中:A 为滴定 1 g 试样所需的氢氧化钾毫克数(mg/g);V 是样品消耗的氢氧化钾水溶液的体积(mL);56.1 是氢氧化钾的摩尔质量(g/mol);m 是样品的质量(g);C<sub>v</sub> 是氢氧化钾的体积浓度(mol/L).

##### 1.3.3 转化率

1)用反应过程中体系异氰酸酯基浓度的变化来表征转化率,并按式(1)和式(2)计算转化率.

$$C=\left(1-\frac{B}{A}\right) \times 100\% \quad (2)$$

A:初始反应物中异氰酸酯基(-NCO)在反应体系中的质量百分含量;B:反应时间为 t 时,通过测定反应体系在 430 nm 波长下的吸光度值,并依据异氰酸酯基吸光度值工作曲线,得到的反应体系中-NCO 的质量百分含量;C:转化率.

2)用反应过程中体系酸值的变化来表征转化率,计算公式为

$$C=\left(1-\frac{A_t-B}{A_0-B}\right) \times 100\%$$

$A_t$ : 测定酸值;  $A_0$ : 反应单体酸值;  $B$ : 理论残余酸值;  $C$ : 转化率.

### 1.3.4 红外光谱

用 Nicolet 6700 红外光谱仪分析, KBr 混合压片制样. 样品为固态纯样品.

### 1.3.5 TG 分析

采用 STA6000 型热分析仪, 在 20 mL/min 氮气条件下, 以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升温至 700 °C.

### 1.3.6 紫外-可见光吸收光谱

分别配制目标偶氮聚氨酯  $\sim 10^{-5}$  g/mL DMF 溶液, 将试样置于距 365 nm 高压汞灯 10 cm 处照射不同时间, 采用 UV-2550 型紫外可见分光光度计测紫外-可见吸收光谱至光稳态.

## 2 结果与讨论

### 2.1 超支化偶氮聚氨酯的合成

本工作设计了以偶氮间苯二酚磺酸、MDI 为原料, 通过偶氮间苯二酚磺酸中的羟基、磺酸基与 MDI 的异氰酸酯基逐步缩聚合成含有偶氮基团的超支化偶氮聚氨酯. 图 1 为合成超支化偶氮聚氨酯的反应过程.

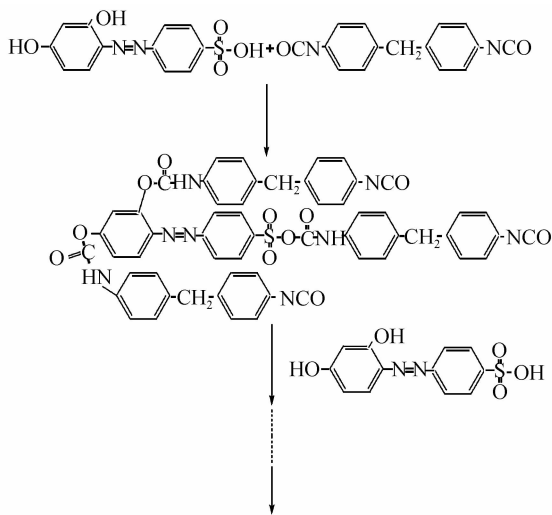


图 1 超支化偶氮聚氨酯的合成

Fig. 1 Reaction of hyperbranched azo polyurethane

反应过程中, 通过体系在 430 nm 波长下吸光度的变化跟踪合成超支化偶氮聚氨酯的反应进程, 通过测定不同反应时间, 反应体系在 430 nm 波长下的吸光度, 并依据工作曲线, 得到反应体系中-NCO 的质量百分含量, 依据式(2)计算出反应转化率. 图 2 为偶氮间苯二酚磺酸与 MDI 反应合成超支化偶氮聚氨酯及超支化偶氮聚氨酯改性过程中反应转化率随时间的变化情况. 反应过程中, 通过-NCO 与-OH、-SO<sub>3</sub> 的缩聚反应使超支化聚合物的分子量

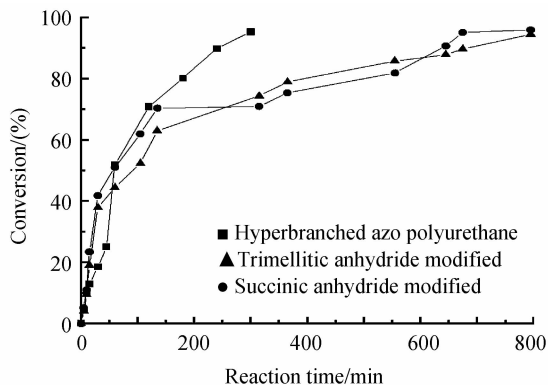


图 2 转化率随时间的变化

Fig. 2 Conversion vs reaction time

增大. 从图 2 可知: 随着反应的进行, 反应转化率不断增大, 当反应进行到 300 min 时转化率已达到 95%.

### 2.2 超支化偶氮聚氨酯的改性

利用超支化偶氮聚氨酯上的羟基与丁二酸酐/偏苯三酸酐的酸酐基团反应, 在聚合物分子外围引入较多的-COOH, 改善偶氮聚氨酯的溶解性, 提高聚合物的成膜性. 在改性超支化偶氮聚氨酯的反应过程中, 通过体系的酸值变化跟踪反应进程, 并计算反应的转化率. 从图 2 可知, 随着反应的进行, 羟基与酸酐的反应转化率不断增大, 当反应达到 800 min 时转化率可达到 95%. 图 3 是超支化偶氮聚氨酯、偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯、丁二酸酐改性超支化偶氮聚氨酯的红外光谱图. 在 2 275 ~ 2 250  $\text{cm}^{-1}$  处不存在 MDI 中-NCO 的伸缩振动吸收峰, 说明偶氮间苯二酚磺酸与 MDI 已经充分反应; 在 1 865  $\text{cm}^{-1}$ 、1 785  $\text{cm}^{-1}$  处不存在酸酐五元环伸缩振动吸收峰, 1 709.17  $\text{cm}^{-1}$ 、1 727.41  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰分别为丁二酸酐改性超支化偶氮聚氨酯和偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯外围酯基的 C=O 伸缩振动特征峰, 说明改性反应中酸酐已经与羟基充分反应生成了酯.

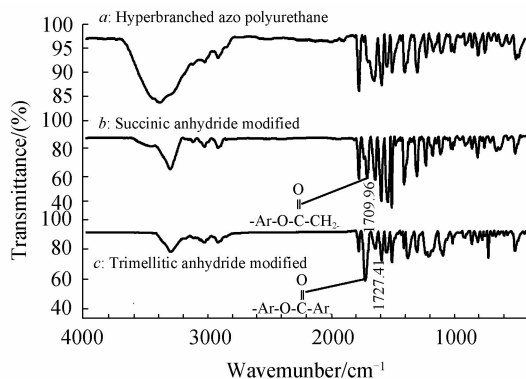


图 3 合成聚合物的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectroscopy of synthesized polyester

## 2.3 性质

### 2.3.1 TG 分析

图4是超支化偶氮聚氨酯、偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯、丁二酸酐改性超支化偶氮聚氨酯的TG分析结果. TG分析结果表明:改性后的超支

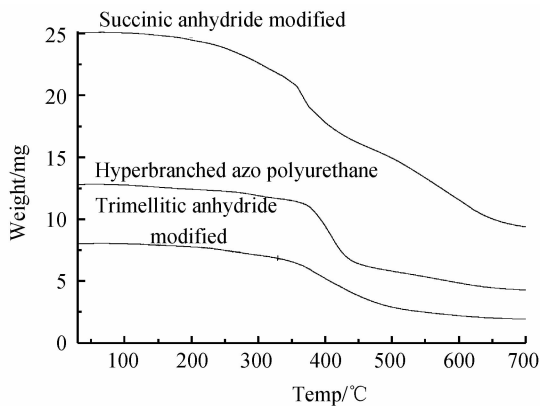
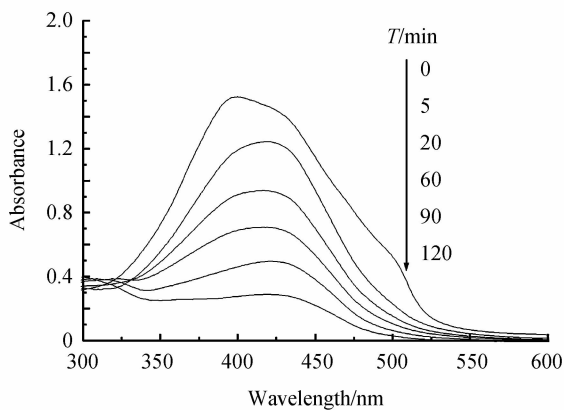


图4 合成聚合物的TG图  
Fig. 4 TG curve of synthesized polyester

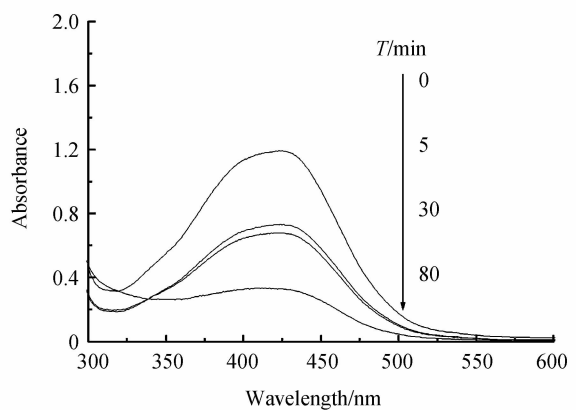
化偶氮聚氨酯的热稳定性比改性前的超支化偶氮聚氨酯差;温度 $<200^{\circ}\text{C}$ ,超支化偶氮聚氨酯改性前后的热稳定性是一样的,均稳定; $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 改性后的超支化偶氮聚氨酯有轻微的失重, $350\sim 370^{\circ}\text{C}$ ,改性超支化偶氮聚氨酯失重较大,但丁二酸酐改性超支化偶氮聚氨酯比偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯失重大,这是因为经偏苯三酸酐改性后,端基含有大量体积较大的刚性苯环结构,分子链段之间的运动困难,也不易分解,失重较小.

### 2.3.2 紫外-可见吸收光谱分析

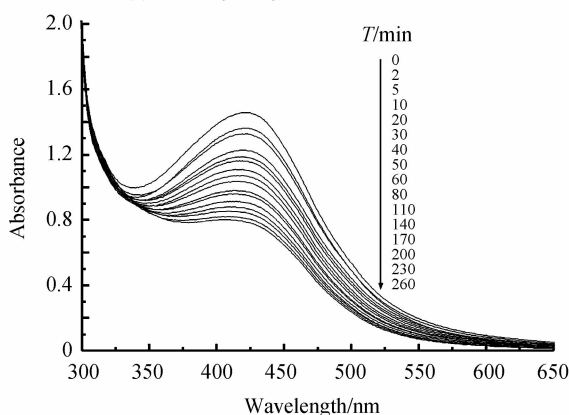
单体偶氮间苯二酚磺酸和超支化偶氮聚氨酯在DMF溶液中的紫外-可见吸收光谱如图5(a)和(b)所示.图中吸收峰均为偶氮反式构型的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所致.在DMF溶液中,偶氮单体(图5(a))与偶氮聚氨酯(图5(b))的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁最大吸收峰分别为410 nm和425 nm,聚合物 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁出现红移.经365 nm高压汞灯照射,偶氮间苯二酚磺酸和超支化



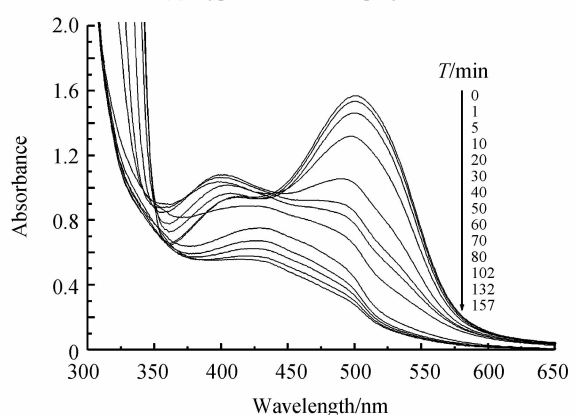
(a) 2,4-Dihydroxy-azobene-4'-sulfonic acid



(b) Hyperbranched azo polyurethane



(c) Trimellitic anhydride modified polyester



(d) Succinic anhydride modified polyester

图5 偶氮间苯二酚磺酸、合成聚合物UV-Vis光谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of 2,4-Dihydroxy-azobene-4'-sulfonic acid and synthesized polyester in DMF

偶氮聚氨酯的偶氮基元均可实现由反式构型转变为顺式构型.由于光致异构造成平面共轭构型和对称禁阻破坏,随光照时间的延长, $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收峰迅速减小至达到光稳态.图5(c)和(d)是偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯和丁二酸酐改性超支化偶氮

聚氨酯在DMF溶液中的紫外-可见吸收光谱,图中偏苯三酸酐改性与丁二酸酐改性的偶氮聚氨酯最大吸收峰分别是425 nm和501 nm,偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯与超支化偶氮聚氨酯最大吸收峰基本一致,分子外围连接的基团不影响偶氮基团 $\pi$

$\rightarrow\pi^*$  跃迁最大吸收峰的位置,而丁二酸酐改性超支化偶氮聚氨酯偶氮基团  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁最大吸收峰由 425 nm 红移至 501 nm. 在 365 nm 高压汞灯照射,随照射时间的延长, $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁吸收峰迅速减小至达到光稳态,实现偶氮基元由反式构型转变为顺式构型的变化.

### 3 结论

研究表明:以偶氮间苯二酚磺酸、MDI 为原料,通过  $A_2+B_3$  逐步缩合聚合方法合成超支化偶氮聚氨酯,合成聚合物  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁最大吸收峰为 425 nm,偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯与超支化偶氮聚氨酯  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁最大吸收峰基本一致,丁二酸酐改性超支化偶氮聚氨酯偶氮基团  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁最大吸收峰由 425 nm 红移至 501 nm.

#### 参考文献

- [1] CHEN X B, ZHANG Y H, LIU, B J, *et al.* Novel photoactive hyperbranched poly(aryl ether)s containing azobenzene chromophores for optical storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**(41): 5019-5026.
- [2] MU B, SHEN R P, LIU P. Photo-tunable multi-arm star azobenzene side-chain polymer with hyperbranched polyether core[J]. *Synthetic Metals*, 2008, **158**(17-18): 732-738.
- [3] CHE P C, HE Y N, WANG X G. Hyperbranched azo-polymers synthesized by azo-coupling reaction of an  $AB_2$  monomer and postpolymerization modification [ J ]. *Macromolecules*, 2005, **38**(21): 8657-8663.
- [4] YU B, JIANG X S, WANG R, *et al.* Multistimuli responsive polymer nanoparticles on the basis of the amphiphilic azobenzene-contained hyperbranched poly ( ether amine ) (hPEA-AZO) [J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(24): 10457-10465.
- [5] CHEN Li-ju, YAO Bao-li, HAN Jun-he, *et al.* Experimental measurement of fatigue resistance of a photochromic diarylethene[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(5): 1182-1186.  
陈利菊,姚保利,韩俊鹤,等.光致变色二芳基乙烯抗疲劳特性实验研究[J].光子学报,2009,**38**(5):1182-1186.
- [6] LI Yong-tao, SONG Xiao-feng, CHEN Jian-long, *et al.* Encapsulation' s thermal characteristics for organic electroluminescent device[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(11): 1630-1635.  
黎永涛,宋小锋,陈建龙,等.有机电致发光器件的封装热特性研究[J].光子学报,2011,**40**(11):1630-1635.
- [7] HAN Jing, ZHANG He-ling, ZHAO Tian-qi. Development of photonic crystals using water-resisting photopolymer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(5): 735-739.  
韩静,章鹤龄,赵天奇.非水溶性光致聚合物光子晶体的研制[J].光子学报,2011,**40**(5):735-739.
- [8] FRECHET J M J. Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture, and interfacial energy[J]. *Science*, 1994, **263**(5154): 1710-1721.
- [9] DING L, ZHANG L Y, HAN H J, *et al.* Hyperbranched azo-polymers synthesized by acyclic diene metathesis polymerization of an  $AB_2$  monomer [ J ]. *Macromolecules*, 2009, **42**(14): 5036-5042.
- [10] LI Z, YU G, HU P, *et al.* New azo-chromophore-containing hyperbranched polytriazoles derived from  $AB_2$  monomers via click chemistry under copper ( I ) catalysis [ J ]. *Macromolecules*, 2009, **42**(5): 1589-1596.
- [11] WANG Jing, GUAN Di-hau. Spectrophotometric determination of trace isocyanate-group in polyurethane[J]. *Polyurethane industry*, 2003, **18**(4): 49-51.  
王静,管荻华.分光光度法测定聚氨酯中微量异氰酸酯基[J].聚氨酯工业,2003,**18**(4):49-51.