

侧基含偶氮基的硅氧烷梳状聚合物的光致变色性

张静智* 张其震

(山东大学化学系 济南 250100)

摘要 本文研究了对十一烯酰胺基偶氮苯及其硅氧烷均聚、共聚的梳状聚合物在溶液或薄膜状态下的光致变色性和热回复性. 它们的反、顺异构体组分比随光照时间趋於某稳定值, 该稳定的组分比与照射光波长有关. 光异构反应是可逆的. 比较了异构反应速率和异构转换率, 以聚硅氧烷共聚物 PSiH_3A [侧基比 (M_1/M_2) = 1/9, M_1 是对十一烯酰胺基偶氮苯, M_2 是对十一烯酰氧对甲氧基苯酯] 为最佳. 升高温度能增进热回复异构.

关键词 聚硅氧烷, 梳状聚合物, 光致变色, 光异构

将光致变色性与液晶性结合可得到新的多功能高分子材料^[1]. 这类多功能高分子可用于光电子器件、记录存贮介质和全息照像等领域^[2]. 聚(甲基)丙烯酸酰胺基偶氮苯和聚(甲基)酰氧基偶氮苯的光致变色行为已有报道^[3,4], 但以硅氧烷为主链其侧基含酰胺基偶氮苯的聚合物的光致变色性尚未见报道. 我们合成的对十一烯酰胺基偶氮苯作为侧基之一与聚硅氧烷键合形成的高分子共聚物具有液晶性^[5,6]. 本文报道对十一烯酰胺基偶氮苯及其作为侧基的聚硅氧烷均聚物、侧基含胆甾介晶基元或含苯甲酸 4-甲氧基苯酯介晶基元的共聚硅氧烷的光致变色行为. 并讨论了温度对热回复性的影响.

1 实验

1.1 材料

十一烯酸, 化学纯; 对胺基偶氮苯, 化学纯; 聚(甲基、氢硅氧烷), 瑞士 Fluka, $n = 35$; 二氯亚砷, 试剂三级, 简单蒸馏后用; 其它试剂均为分析纯或化学纯.

1.2 仪器

美国惠普公司 HP8451A 型二极管阵列分光光度计; 美国 Oriel Hg-Xe 弧灯, 功率为 200 W; 瑞士 HEUER 计秒表, 1/10 秒; Nicolet FT-IR 5 DX 红外光谱仪; Perkin Elmer 240C 型自动元素分析仪, 测 C, H, N 含量; 501 型超级恒温槽.

1.3 光反应

1.3.1 光源 功率为 200 W 的 Hg-Xe 灯的白光经滤光片或溶液滤光器以取得窄带光. 溶液滤光器是由一组内盛溶液的 0.5cm 石英比色皿组成. 如: 352 ($\pm < 12$) nm 滤光液由钴玻璃, 50% CoCl_2 水溶液和混合液 (2.30g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 13.5g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50mL 水) 组成. 436 ($\pm < 20$) nm 滤光液由 7.88g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50mL 水, 75g NaNO_2 溶于 100mL 水和

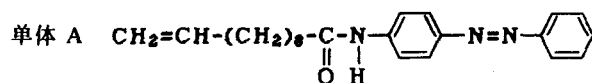
5gCuSO₄·5H₂O 溶于 60mL 浓氨水后用水稀至 100mL 组成. 414nm 金属膜干涉滤光片(上海); 360nm 和 470nm 滤光片(是 930 型荧光光度计附件, 上海第三分析仪器厂).

1.3.2 光强测定 用三草酸铁钾或雷氏盐作光量计^[7]在光反应前后各进行一次测定, 取其平均值.

1.3.3 光反应 按文献[7]在 1cm² 的带磨口塞石英杯中进行. 记下光照时间, 摇匀后立即测定溶液的 UV/Vis 光谱. 如光照时间较长, 需间隔一定时间摇晃石英杯. 记录不同光照时间下溶液的吸收光谱. 将溶液均匀涂在石英片上晾干即成固体膜. 可直接用光照射膜, 记录固体膜的吸收光谱.

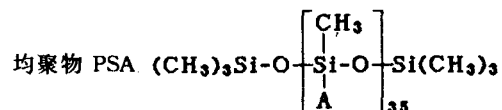
1.4 对十一烯酰胺基偶氮苯(单体 A)的合成

见文献[5,6]. 产物经元素分析, 红外光谱和核磁共振谱测定, 证实结构如所预期.



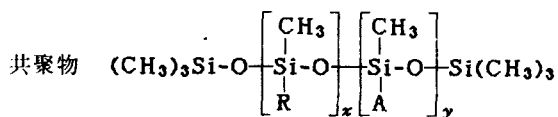
1.5 聚(甲基、十一碳酰胺基偶氮苯硅氧烷)的合成

单体 A 与聚(甲基、氢硅氧烷)的甲苯溶液, 在铂催化剂作用下经硅氢加成反应得到粉状产物. 经红外光谱和核磁共振谱测定, 证实结构如所预期.



1.6 共聚物的合成

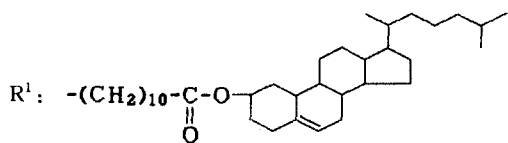
按均聚物 PSA 的合成路线将单体 A 及介晶基 R 以适当比例投料, 得到产物即为共聚物. 经红外光谱和核磁共振谱测定, 证实结构如所预期. x, y 代表介晶基 R 与单体 A 的投料摩尔百分比. A 和 PSA 无液晶性. 两类共聚物 PS I A 和 PS II A 在 $y/x < 2/3$ 时具有液晶性^[5,6].



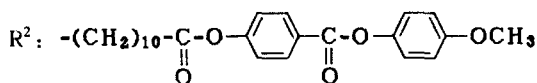
2 结果和讨论

2.1 UV/Vis 光谱

用波长为 352nm 光照射单体 A, PSA, PS I A 和 PS II A 的溶液和固体膜. 记录各自的吸收光谱. 图 1 表示单体苯溶液的吸收光谱随光照时间的变化. 光照前, 曲线 1 的最大吸收波长 354nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) 和肩峰波长



PS I A



PS II A

440nm ($n \rightarrow \pi^*$). 随光照时间的延长, 354nm 处的吸光值迅速减少至近于零, 最大吸收峰位紫移. 440nm 处的吸光值稍有增加. 曲线 2 为经长时间光照 ($t = \infty$) 后的吸收曲线. 显示了在光的作用下偶氮基元由反式转为顺式. 两个等吸收点分别在 308 和 408nm 处. 图中除了峰位移动外没有新增的吸收峰, 表明光照条件下仅发生偶氮基的反 \rightarrow 顺光异构作用, 没有其它副反应.

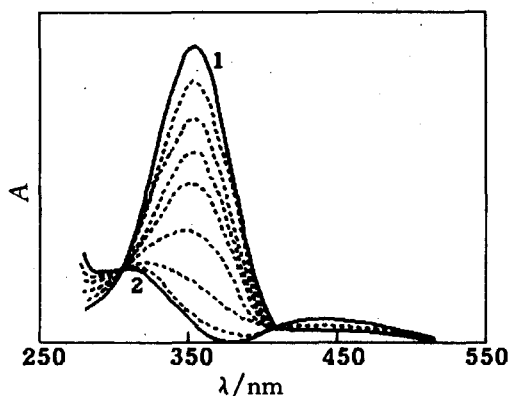


图 1 对-十一烯酰胺基偶氮苯的吸收光谱(苯溶液)随光照时间 t 的变化
 $\lambda_{\text{irr}} = 352\text{nm}$, 曲线 1 至 2 对应的光照时间分别为 $t = 0, 8, 18, 28, 40, 60, 90, 180, 3600\text{s}$

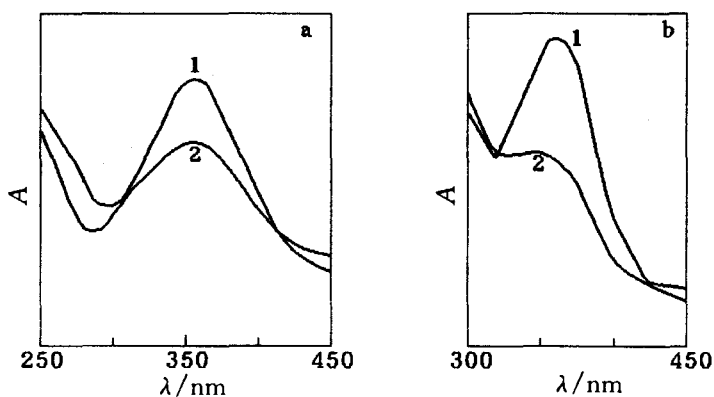


图 2 聚合物膜的 UV/Vis 光谱
 $\lambda_{\text{irr}} = 360\text{nm}$, (a)PSA, (b)PSII3A, 1— $t = 0$, 2— $t = \infty$

光照前后均聚物和共聚物的吸收光谱变化示于图 2. 其中图 2(a)与图 1 的峰形相似, 峰位偏移, 表明聚硅氧烷为主链的大分子结构对侧链末端偶氮基元的吸收光谱没有明显的影响. 这一性质使高聚物具有类似小分子化合物的光色性. 光照前 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的最大吸收峰位列于表 1. 由表 1 数据可见聚合物中引入第二组分 R, 使 λ_{max} 随 R 基组分含量的增多向长波方向移动, 最大移动 10 nm.

表 1 聚合物的最大吸收峰峰位

聚合物		PS I _n A						PS II _n A						PSA
<i>n</i>		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
<i>y/x</i>		0/100	4/96	10/90	20/80	40/60	50/50	0/100	5/95	10/90	20/80	40/60	50/50	100/0
λ_{max} (nm)	氯仿	—	358	356	354	352	350	—	358	356				348
	苯	—		358				—	360	358	356	354	354	350

光照下各聚合物溶液或膜的吸收光谱变化与单体类似,如图 2(b), λ_{\max} 处的吸光值随光照时间的延长逐渐减小, λ_{\max} 的峰位紫移,肩峰处的吸光值稍有增加,出现两个等吸点,但没有新增的吸收峰,表明聚合物在光照射下仅发生光异构反应,没有其它副反应。

设 A_0 为光照前的吸光值,则相对吸收差 $\Delta A_{\text{rel}} = (A_0 - A)/A_0$ 。由不同光照时间的一系列吸收曲线上两个波长处对应的 ΔA_{rel} 作图^[3],见图 3,线性关系进一步显示膜状态下聚合物只发生反—顺光异构反应,无其它光化学反应。

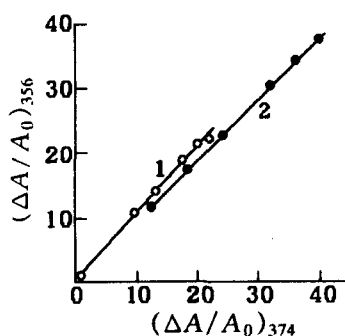


图 3 360nm 光照下聚合物膜在 356 及 374nm 处各自的相对吸收差(以 % 计)
1—PSA; 2—PSII₃A

2.2 反、顺偶氮基元组分比

光稳定态时反、顺偶氮基元组分比与照射光波长有关,以 λ_{\max} 处的吸光值跟踪反、顺偶氮基元异构组分比。在不同波长光照射下,以 A/A_0 对光照时间 t 作图。 A/A_0 表示反式偶氮基元在原组分中的相对百分含量。 A/A_0 值越小,即异构转化率越大。图 4 中的单

体苯溶液,当照射光波长 λ_{irr} 为 352nm 时, A/A_0 趋近于 0.02,表示原组分中 98% 偶氮基元由反式异构变为顺式; λ_{irr} 为 365nm 时, A/A_0 趋近于 0.24,偶氮基元组分以顺式为多,约占原组分 76%, λ_{irr} 为 414nm 时, A/A_0 趋近于 0.46,可认为 414nm 接近等吸收点,反、顺偶氮基元组分近于各半。 λ_{irr} 为 436nm 时, A/A_0 趋近于 0.73,偶氮基元组分以反式为多。图 4 中无论从反式或者顺式开始,在某固定波长光照下其 A/A_0 趋向某一定值即光稳定态。改变溶液浓度,其光稳定态的 A/A_0 值无明显变化。

聚合物溶液或膜类似单体溶液,光稳定态时偶氮基元异构体组分比与照射光波长有关。表 2 列出 360 或 470nm 光照射下光稳定态的 A/A_0 。

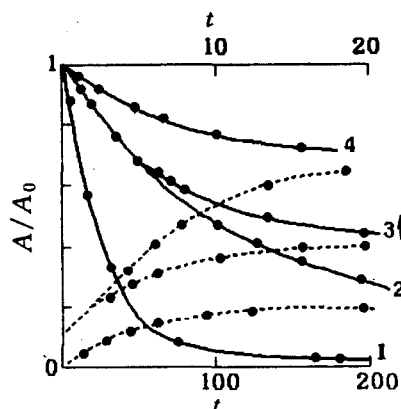


图 4 单体(苯)在不同 λ_{irr} 光照下 A/A_0 随时间变化
(---)表示先用 352nm 光照,偶氮基转为顺式后再用某 λ_{irr} 照射。
 λ_{irr} : 1—352nm ($t = 200\text{s}$, $I_{350} = I_a$);
2—365nm ($t = 200\text{min}$, $I_{365} = 0.021 I_a$);
3—414nm ($t = 20\text{min}$, $I_{414} = 0.17 I_a$);
4—436nm ($t = 200\text{s}$, $I_{436} = 0.46 I_a$)

表 2 光稳定态时溶液或膜的 A/A_0

		状态	A/A_0			
			单体	PSA	PS I ₄ A	PS II ₃ A
λ	360	溶液	0.22	0.59	0.42	0.27
		膜		0.75	0.68	0.38
	470	溶液	0.77	0.85	0.95	0.80
		膜		0.90	0.99	0.94
$\Delta(A/A_0)$		溶液	0.55	0.26	0.53	0.53
		膜		0.15	0.31	0.56

注: 苯溶液浓度为 0.0106g/25mL, $\Delta(A/A_0) = (A/A_0)_{470} - (A/A_0)_{360}$.

由表 2 可见: (1) PSA 的 A/A_0 比单体的 A/A_0 值大很多, 而 PS II₃A 的 A/A_0 值又与单体的相近. 表示聚硅氧烷大分子的相邻侧基间可能因空间位阻影响了偶氮苯基元的异构转换. (2) 溶液状态的 $\Delta(A/A_0)$ 大于膜状态的 $\Delta(A/A_0)$. $\Delta(A/A_0)$ 值大即偶氮基元异构转换率大. 可认为由于柔性的十亚甲基的存在, 侧基在溶液态时能自由取向, 容易发生异构转换. 而膜的有序排列不利于偶氮基元取向, 异构转换率小. (3) 有趣的是 PS II₃A 膜的 $\Delta(A/A_0)$ 值与单体溶液态相当, 故可认为 PS II₃A 膜的光色性相对地优于 PSA 膜、PS I₄A 膜.

2.3 异构反应的动力学性质

用 360 nm 或 470 nm 光照射溶液或膜, 由吸收曲线上 λ_{\max} 处读数作 $A/A_0 - t$ 图. 360 nm

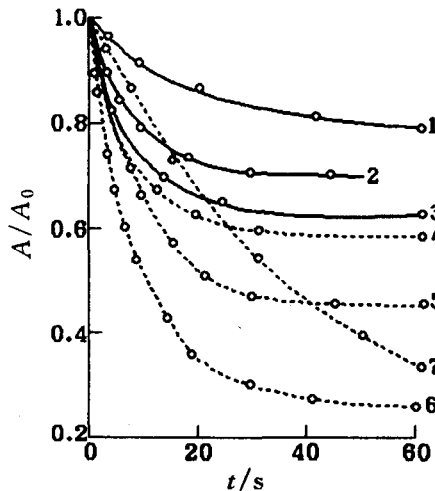


图 5 单体及聚合物的 A/A_0 随光照时间的变化

$\lambda_{\text{irr}} = 360 \text{ nm}$; 1, 4—PSA; 2, 5—PS I₄A; 3, 6—PS II₃A;
7—单体 A; (—) 为固体膜; (---) 为苯溶液

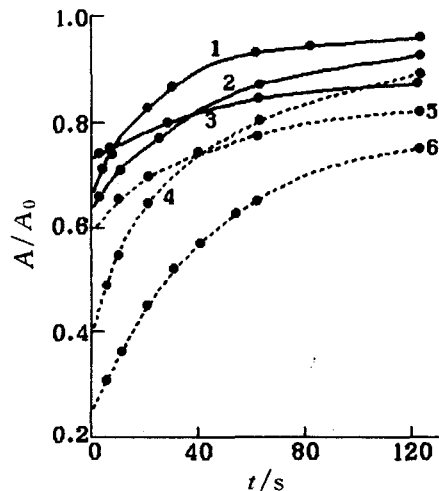


图 6 聚合物 A/A_0 随光照时间的变化

$\lambda_{\text{irr}} = 470 \text{ nm}$; 1, 4—PSA; 2, 5—PS I₄A;
3, 6—PS II₃A; (—) 为固体膜; (---) 为苯溶液

光照射时由图 5 可见: (1) 光照 40s, 聚合物无论是溶液或膜状态其 A/A_0 均已近不变, 体系近光稳定态, 而单体溶液距光稳定态甚远. 表明了聚硅氧烷大分子结构能较快地由反式到达光稳定状态. (2) 聚合物在溶液态与膜态, 其到达光稳定态所需的时间差别不大, 表明异构转换速率与溶液浓度无明显关系. 若先用 360 nm 光照, 偶氮基元转换为顺式后再用 470 nm 光照, 使偶

氮基元发生顺 \rightarrow 反异构. 由图 6 可见: (1) 到达光稳定态时间 $t_{470} > t_{360}$. 因照射光强 $I_{470} > I_{360}$, 显然光异构速率 $k_{反-顺} > k_{顺-反}$. (2) 共聚物膜的顺式偶氮基元在 470 nm 光照下 90% 以上异构为反式. 若将固体膜分别用 360, 470 nm 光轮流反复照射, 吸收曲线变化呈现良好的可逆性, 进一步证明聚硅氧烷大分子聚合物只发生光异构反应, 无其它光反应.

2.4 热回复异构

经光照后的溶液或膜放置暗处能明显地观察到热回复现象. 部分数据列表 3. 很明显, 22℃ 时热回复速率远低于用 470nm 光照射时相应的顺 \rightarrow 反光异构速率. 升温 43℃, 热回复速率迅速地加快. PS II₃A 膜尤比其他聚合物膜热回复快, 显示了 PS II₃A 膜的光敏性. 从而为开发兼有小分子特性的聚硅氧烷多功能高分子材料展示了应用前景.

表 3 聚合物顺 \rightarrow 反热异构

22℃	PSA	膜	$t(h)$	0	11.5	21.5	24.8	35.3
			A/A_0	0.73	0.77	0.78	0.78	0.80
		溶液	$t(h)$	0	10	21	40	96
			A/A_0	0.41	0.55	0.64	0.68	0.84
	PS II ₃ A	膜	$t(h)$	0	1.5	3.5	7.5	24.5
			A/A_0	0.62	0.72	0.80	0.85	0.92
		溶液	$t(h)$	0	3.5	6	7.5	22
			A/A_0	0.30	0.37	0.43	0.44	0.58
	PS I ₄ A	膜	$t(h)$	0	1	2	12.5	15.8
			A/A_0	0.62	0.65	0.67	0.74	0.83
43℃	PSA	膜	$t(min)$	0	20	40	61	80
			A/A_0	0.81	0.84	0.86	0.88	0.89
	PS II ₃ A	膜	A/A_0	0.63	0.77	0.83	0.88	0.90

参考文献

- 1 I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, *155*, 221.
- 2 G. Kaemp, *Polym. J.*, **1987**, *19*, 257.
- 3 M. Niemann, H. Ritter, *Macromol. Chem.*, **1993**, *194*, 1169.
- 4 I. Stumpe, L. Muller, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, *12*, 81.
- 5 张其震, 王 艳, 候建安, 徐 懋, 高等学校化学学报, **1994**, *15*, 1240.
- 6 张其震, 王 艳, 高等学校化学学报, **1994**, *15*, 1563.
- 7 陈 忠, 张静智, 丁世良, 沈晋明, 科学通报, **1988**, *33*, 37.

Photochromism of Comb - Like Polysiloxane Polymers Containing Azobenzene Side Groups

ZHANG Jing - Zhi* ZHANG Qi - Zhen

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract This paper describes the photochromism and thermal back - isomerization of 4 - undecylen - [10] - amidoazobenzene and its homo - and copolysiloxanes in solution and solid film. The composition ratio of *cis*/*tran* isomers tends to be constant in with irradiation time. The photostationary state composition is only related to irradiation wave length. The photoisomerization reaction is reversible. The copolysiloxane PS II₃A [the ratio of fed monomers (M_1/M_2) = 1/9, M_1 is 4 - undecylen - [10] - amidoazobenzene, M_2 is methyl 4 - undecylenoylbenzoate] is the best in regard to photoisomerization reaction rate and photoisomerization conversion percentage. The thermal back - isomerization can be enhanced when temperature is elevated.