

综 述

含偶氮苯光学活性侧基聚合物研究进展

傅正生^{*}, 王长青, 薛华丽, 刘茂栋
(西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要:综述了含偶氮苯光学活性侧基聚合物近年来的发展概况,介绍了多种聚合体系的类型。由于偶氮苯光于活性侧基的存在,使得这些聚合物具有光致变色性、非线性光学活性、光学各向异性等光学性能,在光信息存储材料、非线性光学材料、液晶材料、光电子器件、生物分子活性光调控、纳米技术等诸多领域都有广泛的应用。

关键词:偶氮苯; 聚合物; 光致变色; 光存储材料

前言

偶氮苯基团是一种具有光学活性的官能团,它可以在光和热的作用下进行 trans-cis 和 cis-trans 异构化转变^[1]。如图 1 所示:

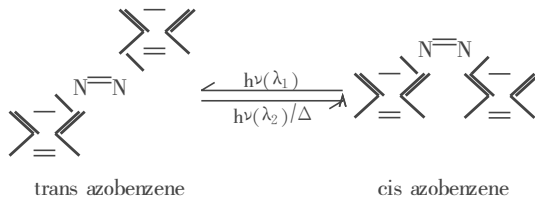


图 1 偶氮苯基团光异构化过程示意图

Figure 1 Schematic illustration of photoisomerization of azobenzene.

通过采用不同波长的光束 λ_1 (360nm) 和 λ_2 (470nm) 对偶氮苯基团进行照射,即可使其可逆地在 cis 和 trans 两种异构体之间进行转变,产生光致变色现象,可应用于光信息存储等领域^[2~4]。

具有实际应用前景的光存储材料应具备以下条件^[5]: (1) 良好的抗疲劳性能; (2) 热稳定性能好; (3) 灵敏度高, 响应速度快; (4) 允许非(低)破坏性读出。因此,小分子偶氮染料在实际应用中受到很大限制。而高分子材料具有优异的光学透明性、热稳定性、成膜特性和力学性能,是一种理想的基质材料。因此,近年来将偶氮苯基团引入高分子体系,研制新型偶氮聚合物成为科研工作者们关注的热点^[6~9]。

目前已报道的偶氮聚合物体系主要包括: (1) 主-客体掺杂型体系^[10~13], 例如甲基橙掺杂聚甲基丙烯酸酯(MO/PMMA); (2) 含偶氮苯光学活性侧基的接枝共聚型体系; (3) 含偶氮基团的小分子

基金项目:甘肃省教育厅自然科学基金(项目号:011-01);西北师范大学 A 级重点学科基金;甘肃省高分子材料重点实验室基金;

作者简介:傅正生(1948-)男,河南卫辉市人,教授,主要研究方向为有机分析、光致变色材料。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

单体通过缩聚、加聚等反应生成聚合物的化学键合型聚合体系。由于主-客体掺杂体系是采用超声波振荡等物理共混的方法使偶氮染料分散于高分子薄膜中,因此生色团含量低且易于相分离。在高温下,偶氮生色团容易分解和升华,使其在实际应用中受到很多限制^[14]。而带有偶氮苯光学活性侧基的聚合物由于其在分子水平上是均相体系,因此具有较高的热稳定性和力学性能,而且还可以根据实际应用要求,通过改变偶氮基团的类型和用量,得到具有不同生色团类型和含量的功能性材料。由偶氮单体聚合而成的功能高分子,偶氮基团含量高,且在高分子链上分布均匀。但偶氮单体的合成较为困难且合成步骤较多。而接枝共聚体系与其相比,可以利用现有的高分子骨架直接聚合得到偶氮聚合物。因此,近年来发展很快。

含偶氮苯光学活性侧基的聚合物既具有偶氮基团的光学活性,又具有高分子材料优异的力学性能和加工性能。因此在光信息存储材料、非线性光学材料、液晶材料、生物分子活性光调控、纳米材料等领域都有重要的应用价值。含偶氮苯光学活性侧基聚合物已经成为功能高分子研究的一个前沿领域,展现出广阔的发展前景。

本文将就含偶氮苯光学活性侧基聚合物的发展现状及其应用前景作一综述。

1 聚合体系类型

1.1 含偶氮苯光学活性侧基的聚氨酯

热塑性聚氨酯弹性体是一类嵌段共聚物。通常由二异氰酸酯和羟基封端的聚醚或聚酯进行反应生成氨基甲酸酯键 —NHCOO— 。再经含羟基(如二醇)的多官能团化合物扩链,得到由软硬段交替组成的多相聚合物。软段提供材料的弹性,硬段和氢键充当物理交联点提供材料的强度。聚氨酯这种特殊的分子形态和微相结构决定了这类材料具有高弹性、耐磨性、耐低温性、耐撕裂性,兼有橡胶和塑料的优点,具有十分突出的力学性能^[15]。

易文辉等^[16]采用接枝共聚的方法合成了酸性橙-2(Acid orange 2)接枝的聚氨酯(AO2/PU)(见图2)

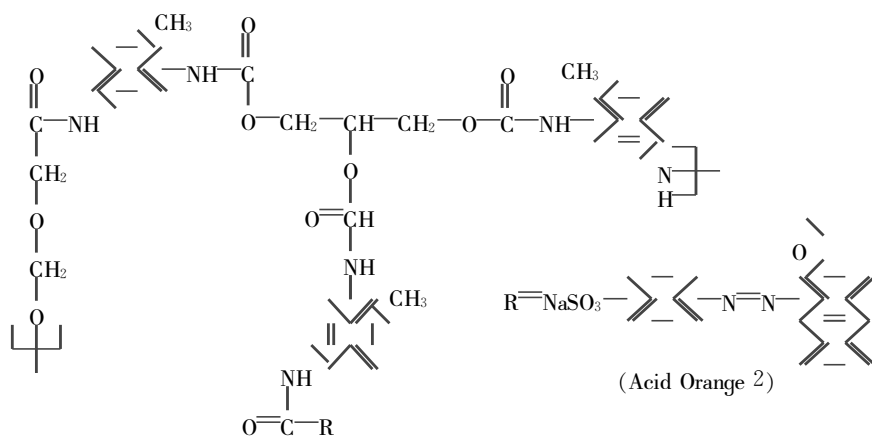


图2 AO2/PU 的结构式

Figure 2 Molecular structure of AO2/PU

UV-Vis 吸收光谱表明^[17],该聚合物在 400~550nm 范围内有较强的吸收。在 532nm YAG 激光照射下,产生光致变色现象。随着照射时间的延长和激光功率的增强,变化趋势更加明显。TGA 曲线表明共聚物的分解温度比纯染料提高了 60℃。这说明偶氮接枝共聚物能显著提高偶氮染料的

热稳定性。

Buruiana 等^[18]以聚丁二醇、4,4'-二苯基二异氰酸酯和 *N,N*-2(β-羟乙基)哌嗪反应,经季铵化后得到阳离子聚合物,再与 3-(对-羟基偶氮苯基)丙烷磺酸钠发生离子交换反应,得到一系列偶氮聚氨酯(PUC),通过 UV-Vis 光谱对其在溶液和薄膜中的光致变色行为作了深入研究(见图 3、4)。结果表明,聚合物在薄膜中的 λ_{max} 与在溶液中相比发生蓝移,cis-trans 热回复过程较慢。这说明在聚合物载体中,偶氮生色团处于被束缚状态,与较早的文献报道一致。Buruiana 等认为,偶氮基团在聚合物中位于刚性硬段部分,这是影响其光致变色性能的决定性因素。

Park 等^[19]合成了 2-(4-硝基苯)-6-(*N,N'*-2 羟乙基氨基)苯并噻唑——一种新的带有苯并噻唑 π 电子共轭体系的二醇,并将其与不同的芳香族二异氰酸酯发生加聚反应,得到一系列含偶氮光学活性侧基聚氨酯。通过热重量分析法检验了这些聚合物的热稳定性(见表 1),并在波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光照射下,测定了聚合物的电光系数(*r*³³)。结果表明,该聚合物的热稳定性较好具有 NLO(non-linear optical 非线性光学)效应。

表 1 聚氨酯的热稳定性和非线性光学性能
Table 1 The thermal and nonlinear optical properties of polyurethanes

聚合物	<i>T</i> _g /°C	<i>T</i> ₁₀ /°C	<i>T</i> ₂₀ /°C	λ _{max} /nm	λ _{cutoff} /nm	<i>r</i> ³³ /(pm·V ⁻¹)
10a	156	295	305	438	606	8.4
10b	145	290	300	440	606	46.6
10c	—	315	325	—	—	—
11b	142	290	300	—	—	—

注:10a,10b,10c 和 11b 的结构式见图 5

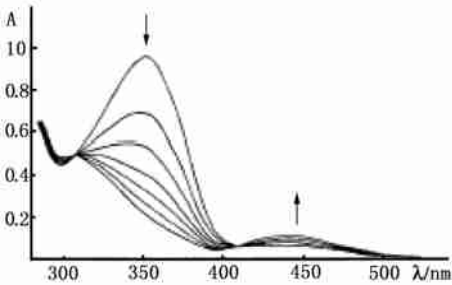


图 3 紫外光照射下,PUC-2 偶氮聚合物溶液的紫外-可见光谱变化过程
照射时间:0—4、6、20 s

Figure 3 Changes in UV-Vis absorption spectra of PUC-2 azo cationomer in solution upon UV light exposure, irradiation times: 0—4, 6, 20 s.

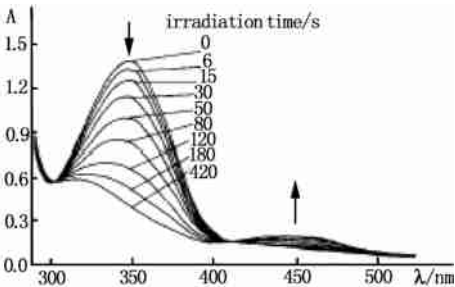


图 4 紫外光照射下,PUC-3 偶氮聚合物溶液的紫外-可见光谱变化过程
照射时间:0, 6, 15, 30, 50, 80, 120, 180, 420 s

Figure 4 Changes in UV-Vis absorption spectra of PUC-3 azo cationomer in polymer film upon UV light exposure

谌东中等^[20]合成了将介晶基团和 NLO 基团同时引入侧基的交替型聚氨酯,该聚合物表现出典型的向列型液晶特征。接着,又将刚性介晶基团引入高分子主链以提高 *T*_g 值,同时创造各向异性介质环境以改善 NLO 基团的取向稳定性^[21]。紫外光谱数据表明,该聚合物具有偶氮苯基团的特征吸收峰,DSC 曲线表明,其热分解温度在 250℃左右。WAXD(广角 X 射线衍射)图显示有明显的结晶峰,谌东中等认为将偶氮苯刚性侧基引入带有刚性介晶基团的聚合物主链,从而导致了结晶度的

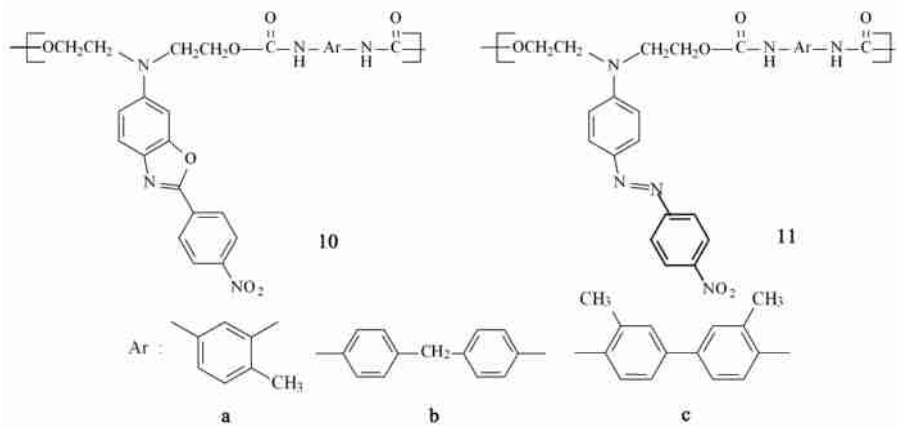


图 5 聚氨酯的结构式
Figure 5 Molecular structure of polyurethanes

增大。
贾叙东等^[15]以两步法合成了一系列含偶氮光学活性侧基的聚氨酯(脲)并通过 DSC 和 UV-Vis 光谱测定了聚合物的热稳定性和三阶非线性光学系数。

1.2 含偶氮苯光学活性基团的聚酰亚胺

近年来,含偶氮苯光学活性基团的非线性光学(NLO)材料引起了研究者的极大兴趣^[22,23]。然而 NLO 材料的极化取向生色团在提高温度时容易发生松弛,即高温取向稳定性不好,导致 NLO 性质衰减。为了提高取向稳定性,往往采用提高体系的玻璃化转变温度(T_g)来保持 NLO 性质稳定。因此,以高 T_g 值的聚酰亚胺为主链的 NLO 聚合物最近几年发展很快。

Marks、Dalton 等^[24,25]首先设计合成了将偶氮苯生色团键合到聚合物主链上的聚酰亚胺材料,改善了 NLO 聚合物的稳定性。1995 年,IBM 公司的 Barland 和 Miller 等^[26]合成出了 T_g 值高达 350℃ 的聚酰亚胺 NLO 材料。

含偶氮苯光学活性侧基的聚酰亚胺通常采用先合成非线性光学生色团官能化了的二胺单体,然后再与二酐单体聚合的方法。而麻洪等^[27]采取了先合成聚酰亚胺聚合物,再通过重氮偶合反应引入偶氮苯官能团侧基的新路线。该方法易于提高官能团的含量,有利于制备成系列化合物。

在 UV-Vis 吸收光谱中,聚合物表现出对硝基偶氮苯基的典型吸收带^[27](见表 2),发生光致变色现象。聚合物薄膜的软化点均高于 250℃。

表 2 聚亚胺酸(PA)和聚酰亚胺(PI)薄膜的最大吸收波长

Table 2 The maximum absorption wavelength of poly(amic acid) (PA) and polyimide (PI) in thin solid film					
聚合物	λ_{max}		聚合物	λ_{max}	
	(PA)	(PI)		(PA)	(PI)
1	466	428	5	464	458
2	456	452	6	464	458
3	462	466	7	462	450
4	464	458	8	460	456

注:聚合物 1~8 的结构式见图 6
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

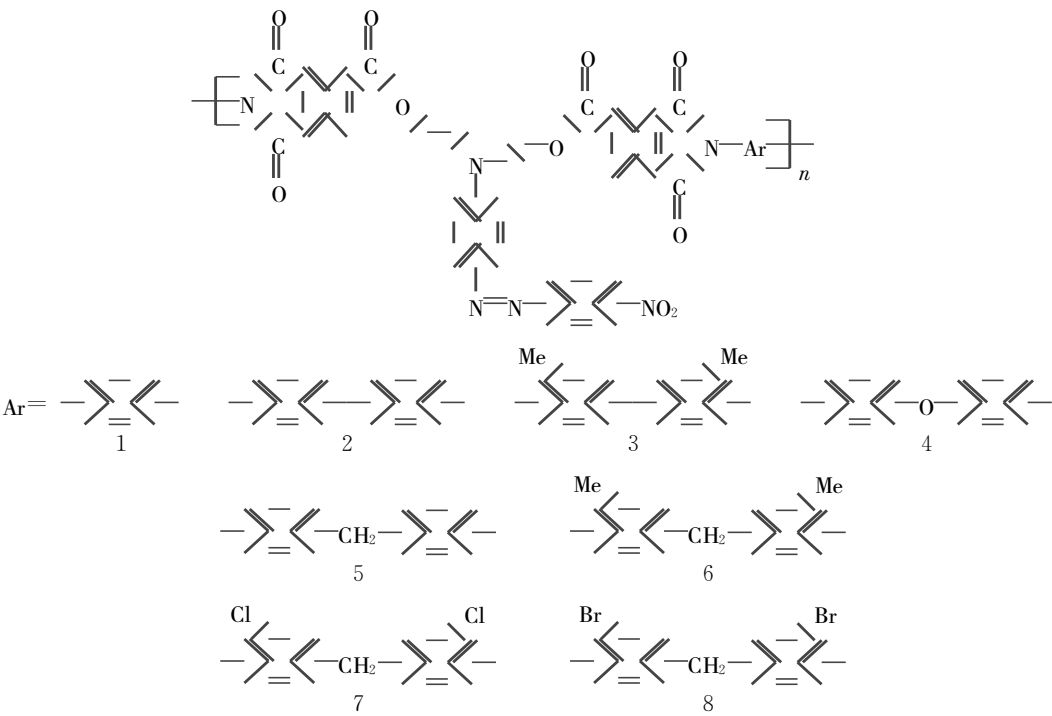


图 6 聚酰亚胺的结构式

Figure 6 Molecular structure of polyimides

白续铎等^[28]以类似方法合成了两种新的含偶氮侧基的聚酰亚胺 NLO 材料(见图 7),并由一维刚性取向气体模型估算了聚合物的二阶非线性光学系数 $x^{(2)}$ (见表 3)。

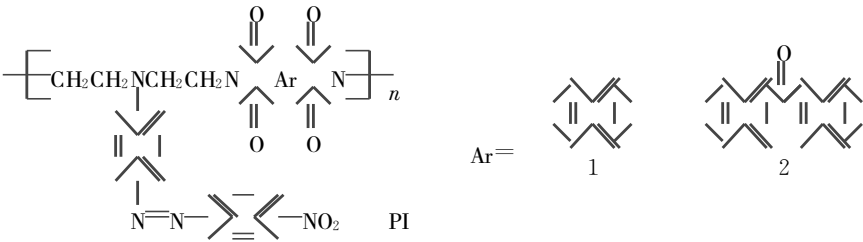


图 7 聚酰亚胺(PI)的结构式

Figure 7 Molecular structure of PI

表 3 两种聚酰亚胺极化薄膜的二阶非线性光学系数 $x^{(2)}$ 和参数

Table 3 Parameters and $x^{(2)}$ of two kinds of polarized films

极化聚酰亚胺膜	Φ	$\text{Cos}^3 \theta$	F	$x^{(2)}/(10^7 \text{ ESU})$
PI(1)	0.25	0.39	3.72	2.88
PI(2)	0.23	0.37	3.60	2.13

张民锡等^[29]通过后重氮偶合反应合成了以二胺(4-十六烷氧基-4',4''-二氨基三苯甲烷)与二酐[N,N-二(1,2-苯二酸酐-4-羧基氧乙基)苯胺]为单体的聚酰亚胺,由于分子中中长烷基侧链的存在,降低了聚合物链间作用力,增加了聚合物的溶解性,使其亚胺化后仍可溶于有机溶剂,便于制备聚

左右。

表 4 含三嗪环偶氮生色团的光学性能
Table 4 Experimental properties of studied molecules

化合物	μ_{ga}	λ_{max}	μ_{eg}	f	$\Delta\mu_{\text{eg}}$	β_0	M_p
1	6.1	325	5.88	0.50	6.2	7.6	>300
PNA	6.0	354	5.10	0.35	6.8	8.4	150
2	6.8	378	6.60	0.54	12.8	32	>300
DR1	7.0	455	6.1	0.38	13.0	35.7	161

注:PNA:对硝基苯胺(*p*-nitro aniline);DR1:分散红 1(Disperse Red1);1 和 2 的结构式见图 8

表 5 共聚偶氮聚酰亚胺的物理性能
Table 5 Physical properties of copolyimides

聚合物	OPI(5)	OPI(10)	OPI(15)	OPI(20)	OPI(50)	PPI(5)	PPI(10)	PPI(15)	PPI(20)
T_g/K	533	540	543	544	536	572	575	574	575
T_5/K	732	719	726	726	634	716	683	680	667
$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	0.32	0.37	0.45	0.50	0.37	0.34	0.27	0.32	0.25

1.3 含偶氮苯光学活性侧基的聚甲基丙烯酸甲酯

聚甲基丙烯酸酯是一类聚酯的总称,常见的是俗称为“有机玻璃”的聚甲基丙烯酸酯甲酯。聚甲基丙烯酸酯具有良好的光学透明度,与偶氮染料相溶性好,因此,有关偶氮掺杂聚甲基丙烯酸酯的文献报道数量众多。关于偶氮掺杂体系的优缺点前文已有论述。近年来,含偶氮侧基的聚甲基丙烯酸酯发展很快,特别是将液晶基团和手性偶氮基团引入聚合物主链,能显著提高共聚物的光学性能。

张会旗等^[35]合成了含对硝基偶氮苯基团的甲基丙烯酸酯单体和含介晶基团的甲基丙烯酸酯单体及一系列两者的自由基共聚物,并对聚合物的结构和性能进行了研究。结果表明,聚合物在升温过程中均显示出向列相液晶结构,且聚合物的氯仿溶液及薄膜均能发生明显的光致变色行为。

Rachkov 等^[36]合成了一系列含对-苯偶氮基-*N*-丙烯酰苯胺基团的聚丙烯酸和甲基丙烯酸酯共聚物。紫外光谱数据表明,所有聚合物均发生明显的光致变色现象(见图 11)。进一步的动力学研究表明,聚合物的光异构化过程为准一级反应,但其速率常数远小于偶氮单体的速率常数(见表 6)

表 6 对-苯偶氮基丙烯酰苯胺及其与甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物在四氢呋喃中的光致变色性能
Table 6 Photochromic properties of *p*-phenylazoacrylanilide, its homopolymer and copolymer with MAA in THF

化合物	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	反-顺光异构化速率常数/ s^{-1}	顺-反光异构化速率常数/ s^{-1}
单体(PhaAAn)	358	0.145	0.046
均聚物	348	0.083	0.036
与甲基丙烯酸酯的共聚物	355	0.097	0.045

Rachkov 等认为,这是由于偶氮基团发生异构化反应的自由体积在交联的聚合物骨架中受到限制,从而抑制了光异构化过程。

将手性偶氮基团引入含介晶基团的聚合物主链可制得手性偶氮液晶聚合物。在线性极化光照射下,聚合物薄膜表现出非常明显的光学各向异性,因此在全息图象存储材料领域具有潜在的应用价值。Niesel 等^[37]研究了 4- ω -甲基丙烯酰氧基己氧基-4'-乙二羟基偶氮苯和(S)-4-(ω -甲基丙烯酰氧基己氧基)苯基-4-(2-甲基乙二羟基)苯甲酸酯的共聚物在中间态相中的光学各向异性。Ringsdorf 等^[38]研究了含手性偶氮基团的胆甾醇型和近晶型液晶聚合物的光学活性。王长顺等已报道了大量将含偶氮基团的聚甲基丙烯酸酯应用于全息存储材料的工作。近来,他们又合成了一种新型手性偶氮液晶聚合物 P1^[39](见图 12)。

该聚合物在玻璃态和中间态相中均表现出良好的各向异性。90%以上偶氮基团的各向异性在室温下并未出现任何衰减,可用于全息图象的长期存储。

1.4 含偶氮苯光学活性侧基的淀粉

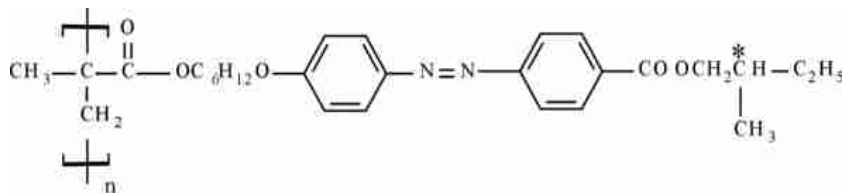


图 12 聚合物 P1 的结构式

Figure 12 Structure of the polymer P1

淀粉是一种来源广泛、价格低廉、可生物降解的天然高分子。但天然淀粉的热稳定性和机械加工性能都较差,因此近年来通过物理或化学方法对淀粉进行改性使其具有某些特殊性能从而满足各方面要求,一直是天然高分子研究的热点。

目前将偶氮基团与天然高分子接枝共聚的研究报道并不多,傅正生等在偶氮染料与淀粉接枝共聚物的合成及其光致变色性等方面作了大量工作^[40~42]。将偶氮苯衍生物与丙烯酰氯反应得到偶氮苯衍生物丙烯酸酯,再以过硫酸钾为引发剂,与淀粉接枝共聚即可得到含偶氮苯光学活性侧基的淀粉(见图 13)。反应过程中,温度、引发剂浓度以及单体的结构和极性等因素对接枝率和接枝效率均有影响^[41]。通过紫外光谱可观察到偶氮基团的 *trans*-*cis* 异构化过程,产生光致变色现象^[42](见图 14、15)。进一步的动力学研究表明光诱导异构化过程为准一级反应。偶氮单体的光异构化速率与接枝共聚物有一定差异,傅正生等认为这可能是由于乙烯基单体与淀粉接枝部位只有一个亚甲基,柔性链较短。因此受淀粉大分子结构的影响,使得侧链上的偶氮基团的 *trans*-*cis* 异构化速率较单体有所降低。

偶氮基团接枝共聚淀粉为淀粉的开发和利用开辟了新的途径。但由于淀粉材料机械加工性能较差,难以器件化,使其应用受到很大限制。关于这方面的改进工作正在进行之中。

1.5 含偶氮苯光学活性侧基的聚噻吩

聚噻吩具有大 π 电子共轭骨架,其热稳定性和化学性质稳定性都很好。由于共轭聚噻吩具有较多的离域电子,因此光学响应速度快,已被证实是一种优良的光学材料^[43]。通过引入不同的官能团侧基可以改变其光学和电学性能。当向聚噻吩主链上引入带有推-拉电子基团的偶氮苯光学

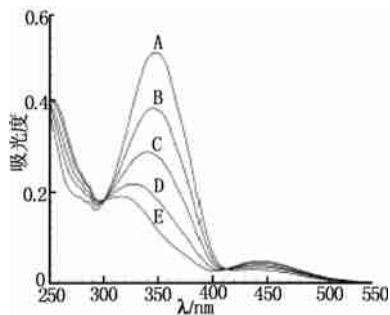


图 11 不同紫外光照射时间下,聚苯偶氮基丙烯酰苯胺在四氢呋喃中的紫外吸收光谱

Figure 11 Absorption spectra of poly-PhaAAn in THF at different times of UV irradiation

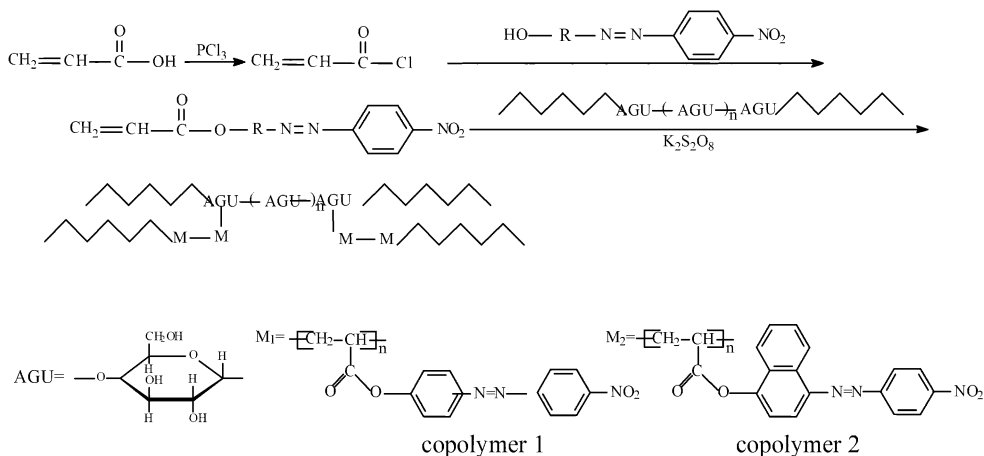


图 13 接枝共聚物(1,2)的合成步骤及其结构

Figure 13 Synthesis procedure and chemical structure of graft copolymer(1,2)

活性侧基时, π 电子共轭体系增大, NLO 效应增强。

Yue 等^[44]通过氧化聚合反应制得了 3-[4-((4-苯偶氮基)苯氧基)丁基]噻吩基乙酸酯和 3-己基噻吩的共聚物(见图 16)。

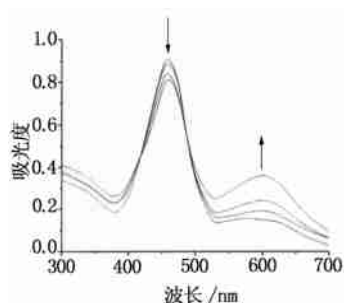


图 14 共聚物 1 在乙醇溶液中的紫外吸收光谱

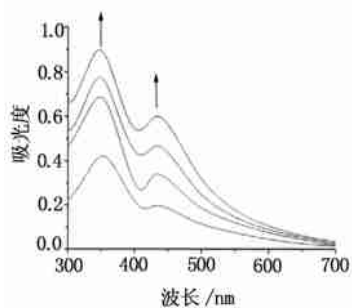
Figure 14 The UV absorption of copolymer 1
in ethanol solution

图 15 共聚物 2 在乙醇溶液中的紫外吸收光谱

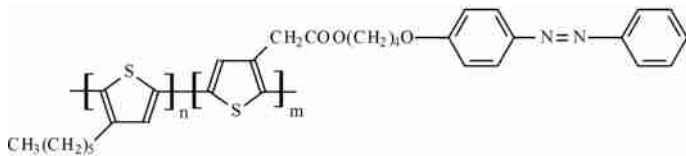
Figure 15 The UV absorption of copolymer 2
in ethanol solution

图 16 含偶氮苯官能团的聚噻吩的结构式

Figure 16 Structure of the azobenzene modified polythiophenes

由 UV-Vis 吸收光谱(见图 17)中可看出, 聚合物在 230~700nm 范围内出现 2 个吸收带, 第一个吸收带主要是由于偶氮苯 trans 构型的 $\pi-\pi^*$ 电子能级跃迁所致。第二个吸收带是由于偶氮苯 cis 构型的 $n-\pi^*$ 电子能级跃迁以及共轭的聚噻吩单元的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所引起的。该吸收带的波长范围比偶氮苯的特征吸收带更强更宽, 这显然是由于与高度共轭的聚噻吩骨架相联系的大共轭 π 电子体系已经形成。在波长为 360nm 的紫外光照射下, 该聚合物表现出明显的光致变色现象。

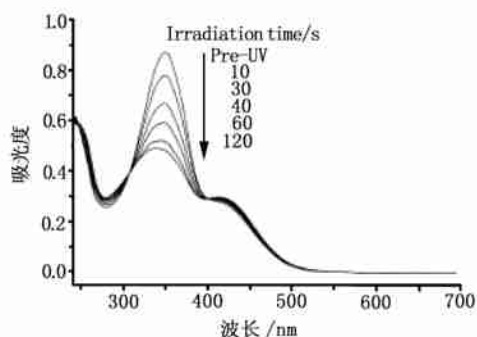


图 17 360nm(1.68mw)紫外光照射下,PATH-4 在氯仿溶液中的紫外-可见光吸收光谱
Figure 17 UV-Vis spectral changes of PATH-4 in chloroform upon irradiation at 360nm(1.68mw)

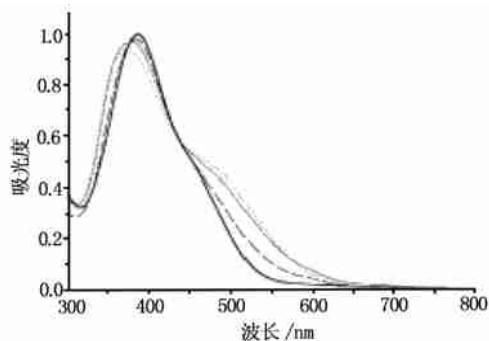


图 18 共聚物 P6 在不同比例的 CHCl₃/MeOH 溶液中的紫外-可见光吸收光谱
Figure 18 UV-Vis absorption spectra of copolymer P6 in different CHCl₃/MeOH mixture(v/v ratio)

聚噻吩的光学效应与其构象转变密切相关。聚合物由高度共轭的平面构象转变为非平面的共轭程度较小的构象,会导致其有效共轭长度的改变,进而影响其光学性能。在氯仿溶液中,偶氮苯取代基与聚噻吩链之间的空间相互作用会导致非平面构型,减小其共轭长度。因此聚合物在固态时比在氯仿溶液中表现出更强的吸收峰。

Della-Casa 等^[46]向聚噻吩骨架中引入偶氮苯 NLO 侧基,得到 3-己基噻吩和 4-羟基-4'-硝基偶氮苯的共聚物。在甲醇和氯仿的混合溶剂中,聚合物表现出明显的 NLO 效应(见图 18),但 T_g 值约为 40~50℃,Della-Casa 等认为在聚噻吩主链上引入更多的刚性基团会提高聚合物的 T_g 值。

1.6 含偶氮苯光学活性侧基的聚硅氧烷

张静智等^[46,47]报道了含偶氮苯侧基的硅氧烷梳状聚合物的光致变色性。他们将偶氮单体与聚(甲基、氢硅氧烷)经硅氢加成反应得到聚合物(见图 19)。

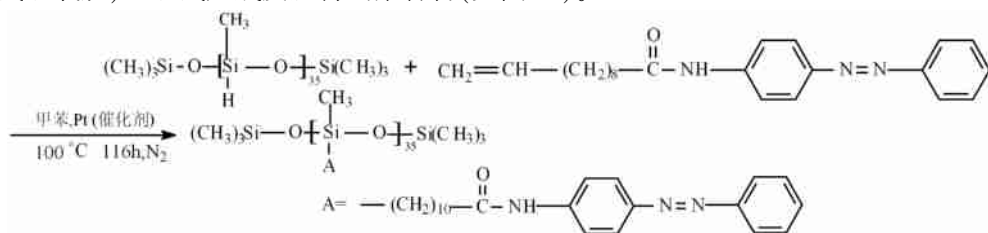


图 19 含偶氮苯侧基的硅氧烷梳状聚合物的合成步骤及其结构式

Figure 19 Synthesis procedure and chemical structure of copolysiloxane

研究结果表明大分子结构对偶氮苯基团的光异构化速率的影响不太显著,这可能是由于柔性的十亚甲基的存在所致。将聚硅氧烷作为这类梳状聚合物的主链,可使该液晶材料的使用温度下降到接近室温,且易于加工成膜。

罗朝晖等^[48]通过侧链含氰基的聚硅氧烷得到侧链含羧基的聚硅氧烷,并将羧基进行酰氯化,然后与 4'-甲基-4-羟基偶氮苯或 3-甲基-4'-甲基-4-羟基偶氮苯进行反应合成了侧链含取代偶氮苯氧羰基的聚硅氧烷。

2 应用前景

2.1 光存储材料

近 20 年来,伴随着信息产业的发展,光存储特别是光盘存储技术的发展对信息的存取速度和存储容量产生了重大影响。光盘存储技术是数字化存储和读出,能与计算机直接连接,与磁存储相比较,具有存储容量大、寿命长、不易损坏等优点。因此光存储材料的研制开发是近年来倍受关注的前沿课题之一。偶氮苯聚合物侧基上的偶氮苯基团在一定波长的紫外光照射下,可发生光诱导异构化反应,产生光致变色现象,可用于光信息存储材料。存储信息的密度与波长的平方成反比($D \propto 1/\lambda^2$)。因而使用短波长光源,可以减小记录畴的尺寸,达到提高光存储密度的目的^[49]。而偶氮苯基团的吸收波长较短,因此特别适合作为高密度光存储材料。

目前制约其实际应用的关键因素是:(1)大多数含偶氮苯光学活性侧基聚合物的吸收波长均在紫外区,难以与目前广泛使用的半导体激光光源的波长相匹配。而紫外区激光光源又价格昂贵,因此不能被广泛使用。但随着高密度光存储技术的发展,如 DVD(digital versatile disk)光盘已经成为多媒体技术的主要存储介质。最近蓝光半导体激光(InGaN)又有新的突破^[50],适用于光盘存储读写的激光器将很快能够实用化。所以偶氮聚合物在光存储材料领域仍将发挥重要作用;(2)偶氮染料的 cis 构型往往不够稳定,因此在保存时间、抗疲劳性能等方面仍难以和俘精酸酐^[51]、螺[吩啉]酮^[52]等光致变色材料相比。将偶氮苯基团引入高分子体系,提高了偶氮染料的热稳定性和机械加工性能,在一定程度上缓解了这一矛盾。随着关于含偶氮苯光学活性侧基的聚合物的研究的不断深入,这一问题将有望得到解决。

2.2 非线性光学材料

随着光信息处理、光计算机、光通讯等领域的迅速发展,人们对于新型非线性光学材料及其特性的研究逐渐深入。由于非线性光学材料中的有机和无机晶体难于加工,加之目前占主导地位的铌酸锂晶体价格昂贵,难于大规模生产。因此近 10 年来,很多研究人员将注意力集中到了易于加工的非线性光学聚合物材料上^[53~55]。

偶氮类化合物是一类含有共轭 π 电子体系的物质,具有非线性光学效应。当连接有给电子和吸电子取代基时,电子移动更为有利,非线性光学效应更为明显。偶氮苯聚合物二阶非线性光学(NLO)材料具有 NLO 效应强、响应速度快、激光损伤阈值高、介电常数低和易于形成薄膜等特点。因此在光折变、光通讯材料等方面有广阔的应用前景。近年来科研工作者们采用以聚酰亚胺、聚氨酯等耐高温聚合物为骨架,引入高分解温度的生色团并不断改进成膜、极化技术,已先后研制出一大批满足材料和器件加工温度要求的耐高温极化聚合物。其取向稳定性也得到了大幅度改善, T_g 值已达到 350℃。

目前制约其实际应用的主要因素有:(1)极化聚合物膜的电光系数还不够高。由于高 β 值生色团都是强偶极分子,它们之间的静电斥力抑制了分子的取向,特别是当通过增加生色团含量来提高极化聚合物膜的电光系数时,生色团的分子间距缩小,这种斥力所造成的取向度的降低就变得更为严重^[56],结果是极化聚合物膜的有效电光系数将比由一维刚性取向气体模型所预测的数百 pm/V 小得多。因此必须在生色团分子的设计上另辟蹊径;(2)光传播损耗过大。这主要是由于生色团的引入会在聚合物薄膜中形成许多不均匀的微畴结构,导致光传播损耗的剧增^[57]。但这一问题的解决涉及许多方面,材料本身和器件设计,加工以及互连技术的发展都会对它产生巨大影响。

2.3 液晶材料

近年来,同时具有小分子液晶性能与高分子材料性能的侧链液晶高分子由于其优异的综合性能及其在光学和光电学领域潜在的巨大应用前景而成为人们研究的热点^[58,59]。将偶氮聚合物的光致变色性与液晶性结合可得到新的多功能高分子材料,这类多功能高分子可用于光电子器件、光记录存储介质和全息照相等领域。而且它具有存储信息所需光能低,所存信息可反复擦除,存储时间长,分辨率高等优点。

尽管偶氮液晶聚合物是一种很有前途的光开关和光信息存储材料,但是制约其实际应用的的关键因素是,它的光致取向速度还不能满足需要。因此目前还只能用在对光反应速度要求比较低的场合,如液晶显示。许多研究表明,通过控制偶氮聚合物各层次的结构,如一次化学结构和高次凝集态结构等,可以有效地提高光致构象转变效率^[60]。随着研究工作的进一步深入,特别是对聚合物结构与光致取向的关系的逐渐了解,偶氮液晶聚合物有望在光致取向速率方面取得长足进展。

2.4 其它领域

近年来芳香族偶氮聚合物在药物缓释方面的应用引起人们的极大兴趣^[61,62]。在聚氨酯主链上引入偶氮基团可合成得到生物相容性能优越的生物医用材料并作为结肠靶向高分子药物载体^[63]。在生物分子活性光调控方面,偶氮苯的 *trans-cis* 异构化反应已经应用于自组装圆筒型肽系统 (self-organized cylindrical peptide systems) 中光切换氢键 (photoswitchable hydrogen-bonding) 的形成^[64] 以及 DNA 双螺旋结构的形成和解离的光调节^[65]。

偶氮基团的几何构型在光诱导异构化过程中会发生可逆的转变。这一变化过程会引起聚合物主链的卷曲和伸展。当连接偶氮基团和聚合物主链的连接分子为刚性基团时会产生显著的光机械效应。在运用纳米技术制造分子马达方面具有潜在的应用价值^[66]。Holland 等已经证实,偶氮基团两种构型的稳定性可以满足光机械循环的要求^[67]。接着,该小组又以含偶氮光学活性侧基的聚肽为研究对象,通过特制的实验装置,精确测定了在光激发过程中聚合物链长度的变化和运动过程,并认为该过程的能量转换效率与偶氮基团的光致取向性等因素有关^[68]。尽管设计合成分子机械装置的研究目前刚刚开始,但偶氮聚合物在这一领域具有广阔的发展前景。

3 结束语

尽管将偶氮苯光学活性基团引入高分子体系,可以显著提高偶氮苯基团的热稳定性和力学性能,但由于受到聚合物大分子结构的影响,偶氮高分子体系中偶氮苯基团的光异构化速率通常小于偶氮单体。近来,傅正生等研究发现,偶氮基团发生光异构化反应所需的自由体积在交联的聚合物骨架中往往受到限制,从而也抑制了光异构化过程的进行。因此,如何克服偶氮聚合物的光响应速率慢以及疲劳效应增强等缺点,仍是亟待解决的问题。

参考文献:

- [1] Kumar G, Neckers D. et al. Chem Rev, 1989, 89, 1915~1937
- [2] Durr H, Bouas H. Photochromism: Molecules and systems, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [3] Heller H G. Chemistry and Industry, 1978, 18, 193~205.
- [4] Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. Nature, 1990, 347, 6294~6306.
- [5] Holtslag A. H. M., Mccord E. F., Buning G. H. W., Jpn J Appl Phys, 1992, 31(2B), 484~493.

- [6] Heller H G, Elliot C C, Koh K, A¹-Shihry et al. *Spec Publ-R Soc Chem*, 1993, 125~156.
- [7] Ho M, Natansohn A, Rochon P. *Macromolecules*, 1995, 28, 6124~6131.
- [8] Meng X, Natansohn A, Rochon P. *J Polym Sci*, 1996, 24, 1461~1467.
- [9] Blinov L M, Kozlovsky M V, Cipparrone G. *Chem Phys*, 1999, 245, 473~481.
- [10] Andruzzi L, Altomare A, Ciardelli F, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 448~459.
- [11] Meerholz K, Volodin B L, Sandalphon, et al. *Nature*, 1994, 371, 497~511.
- [12] Egami C, Suzuki Y, Sugihara O, et al. *Appl Phys*, 1997, 64(B), 471~478.
- [13] Bao X X, Zheng S X, Li S J, et al. *Chinese J Lasers*, 1998, 25, A(10), 914~918.
- [14] Deng X F, Lu Z F, et al. *Acta Photonica sinica*, 2002, 31(12), 1501~1504.
- [15] 贾叙东, 余学海. *功能高分子学报*, 1998, 11(4), 461~466.
- [16] 易文辉, 曹猛, 封伟, 等. *西安交通大学学报*, 2002, 36(10), 1024~1027.
- [17] 易文辉, 曹猛, 封伟, 等. *发光学报*, 2002, 23(2), 179~182.
- [18] Baruiana T, Buruiana E C, Airinei A, et al. *Eur Polym J*, 2001, 37, 343~348.
- [19] Park K H, Jahng W S, et al. *React Polym*, 1996, 30, 375~383.
- [20] Chen D Z, Wu L F, Chen Q M, et al. *Polym Bull*, 1997, 39, 157~163.
- [21] 谌东中, 吴立芬, 陈庆民, 余学海. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(3), 41~44.
- [22] Marder S, Perry J. *Science*, 1994, 263, 1706~1707.
- [23] Meng X, Natansohn A, Rochon P. *Polymer*, 1997, 38, 2677~2689.
- [24] Lin J T, Hubbard M A, Marks T J, et al. *Chem Matter*, 1992, 4, 1148~1149.
- [25] Dalton L R, Wu B, Jen AK-Y, et al. *Polym Prepr*, 1994, 35, 128~129.
- [26] Verbiest T, Burland D M, Miller R D, et al. *Science*, 1995, 268, 1604~1606.
- [27] 麻洪, 段晓芳, 陈萍, 等. *高分子学报*, 1997, 68, 652~657.
- [28] 白续铎, 张志谦, 封继康, 等. *分子科学学报*, 2000, 16(2), 140~145.
- [29] 张民锡, 和亚宁, 于海峰, 王晓工. *高分子学报*, 2003, (4) 544~548.
- [30] Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25, 2268~2273.
- [31] Haitjema H H, Von Morgen G L, Tan Y Y, Challa G. *Macromolecules*, 1994, 27, 6201~6206.
- [32] Kowakzyk T, Kosc T, Singer K, et al. *J Appl Phys*, 1995, 78, 5876~5883.
- [33] Sui Y, Liu Y, Yin J, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37, 4330~4336.
- [34] 隋郁, 郭晓霞, 印杰, 等. *高等学校化学学报*, 2000, 21(12), 1940~1947.
- [35] 张会旗, 李晨曦, 黄文强, 等. *高分子学报*, 1998, 2, 184~190.
- [36] Rachkov A, Minoura N, Shimizu T. *Optical Materials*, 2002, 21, 307~314.
- [37] Niesel F T, Rubner J, Springer T. *Makromol Chem Phys*, 1995, 196, 4103~4112.
- [38] Ringsdorf H, Urban C, Knoll W, et al. *Makromol Chem*, 1992, 193, 1235~1241.
- [39] Tian Y Q, Xie J L, Wang C S, et al. *Polymer*, 1999, 40, 3835~3841.
- [40] 梁卫东, 杨爱梅, 傅正生, 等. *甘肃农业大学学报*, 2001, 36(1), 38~43.
- [41] Fu Z S, Liang W D, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85, 896~899.
- [42] Fu Z S, Xue H L, Wang C Q, et al. *J Macro Sci, Part A* (no published).
- [43] Zhao X Y, Hu X, He Y K, Chen H Y. *Polym Eng Sci*, 2000, 40, 2551~2564.
- [44] Zhao X Y, Hu X, Yue C Y, et al. *Thin Solid Film*, 2002, 417, 95~100.
- [45] Della-Casa C, Fraleoni A, et al. *Synthetic Metals*, 2001, 124, 467~470.
- [46] 张静智, 张其震. *化学学报*, 1997, 55, 930~936.
- [47] 张静智, 张其霞, 王艳, 等. *高分子学报*, 1996, (1), 121~129.
- [48] 罗朝晖, 卓仁禧, 张先亮, 等. *高等学校化学学报*, 1993, 14(7), 1028~1032.
- [49] 王光斌, 侯立松, 于福熹. *中国激光 A*, 2000, 27(3), 264~268.
- [50] 樊美公, 等. *光化学基本原理与光子学材料科学*, 科学出版社, 2001.
- [51] Whittall J, et al. *Applied photochromic polymer system*, (Mcardke C B ed.), New York, 1991, 80.

- [52] Heller H G, Elliot C C, Koh K, et al. *Spec Publ R Soc Chem*, 1993, 125~156.
- [53] Bohne C, Fan M G, Li Z J, et al. *J Photochem Photobio A: Chem*, 1992, 66~79.
- [54] Service R F. *Science*, 1995, 267, 1918~1921.
- [55] Nemoto N, Miyata F, Noagase Y, Abe J. *Macromolecules*, 1996, 29, 2365~2371.
- [56] Dalton L R, Harper A W, Ghson R, et al. *Chem Mater*, 1995, 7, 1060~1075.
- [57] Harper A W, Sun S, Dalton L R, et al. *J Opt Soc Am B*, 1998, 15, 329~334.
- [58] 叶成, 朱培旺, 王鹏. *高分子通报*, 2000, 3, 43~45.
- [59] Stumpe J, Muller L, Kreysig D. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1991, 12, 81~84.
- [60] Iketa T, Tsutsumi O. *Science*, 1995, 268, 1873~1875.
- [61] Hvilsted S, Andruzzi F, Kulinna C, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 2172~2183.
- [62] 刘杰, 张其锦. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(2), 15~20.
- [63] Ven den Mooter G, Maris B, Samyn C, et al. *J Pharma Sci*, 1997, 6(12), 1321~1327.
- [64] Andrianov K A, Payne L G. *Adv Drug Delivery Reviews*, 1998, 34, 155~170.
- [65] Yamaola T, Makita Y, Sasatani H, et al. *J Centr Rel*, 2000, 66, 187~197.
- [66] Vollmer M S, Clark T D, Steinem C, Ghadiri M R. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38, 1598~1612.
- [67] Vale R O, Milligan R A. *Science*, 2000, 288, 88~95.
- [68] Hugel T, Holland N B, Cattani A, et al. *Science*, 2002, 296, 1103~1106.
- [69] Holland N B, Hugel T, Neuert G, et al. *Macromolecules*, 2003, 36, 2015~2023.

Progress of Polymer Containing Azobenzene Side Chain with Optical Activity

FU Zheng-sheng^{*}, WANG Chang-ting, XUE Hua-li, LIU Mao-dong
(*Department of chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

Abstract: Recent progress in synthesis and photochromism of polymer containing azobenzene side chain was reviewed in this paper. Several types of polymer system were introduced. Investigations of photochromism, nonlinear optical properties and optical anisotropic are associated with probable applications for optical data storage, nonlinear optical materials, liquid crystal polymer, photoelectric devices, photoregulation of bioactivity of biomolecule and nanometer technology.

Key words: Azobenzene; Polymer; Photochromism; Optical data storage materials