

· 研究论文 ·

基于主/侧链结构设计的偶氮苯聚醚制备及其 光致变色性能研究

黄宇¹ 胥娥¹ 熊璐璐¹ 况涵钊¹ 郑海¹ 崔旭东^{2*} 王锋^{1*} 黄炎昊^{1*} 夏小超³

(1. 重庆交通大学材料科学与工程学院, 重庆 400074; 2. 中国工程物理研究院 化学材料研究所, 绵阳 621900;

3. Division of Plastic and Reconstructive Surgery, Department of Surgery, Washington University
School of Medicine, St. Louis, Mo 63110, USA)

摘要: 偶氮苯结构的有序化引入可赋予聚合物快速可逆光响应行为, 但要进一步提高偶氮苯类光致变色聚合物材料的变色均匀程度与可控性, 还需进一步设计偶氮苯基聚合物链结构及功能结构的排列方式。本文通过烯丙基缩水甘油醚(allyl glycidyl ether, AGE)开环聚合制备具有不饱和侧基结构的聚烯丙基缩水甘油醚(poly(allyl glycidyl ether), PAGE)。利用 Thiol-ene 点击化学和酯化反应将对二羧基偶氮苯接枝到聚醚侧链上, 合成具有光敏特性的支化聚醚结构。探究点击化学反应条件对接枝率的影响, 并根据反应条件与接枝率之间的关系优化结构设计, 获得具有快速光致构象转变的偶氮苯(azobenzene, Azo)接枝聚醚(Azo-g-polyester)。具有偶氮苯侧链的PAGE材料(PAGE-OH-Azo)具有良好的光响应性。在连续紫外光和蓝光照射下, 液相PAGE-OH-Azo体系展示出快速可逆的颜色变化, 且这一过程循环稳定性较好。本工作通过设计并优化主链与侧基结构获得变色性能稳定且优异的聚醚材料, 为拓宽含偶氮苯结构的聚醚在光活性聚合物领域的应用提供了实践基础。

关键词: 开环聚合; 聚醚; 光致变色; 偶氮苯; 顺反异构

Preparation and Study on Photochromic Performance of Azobenzene Polyether Based on Backbone/Branches Chain Structure Designing

HUANG Yu¹, XU E¹, XIONG Lu-lu¹, KUANG Han-zhao¹, ZHENG Hai¹, CUI Xu-dong^{2*},
WANG Feng^{1*}, HUANG Yan-hao^{1*}, XIA Xiao-chao³

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

3. Division of Plastic and Reconstructive Surgery, Department of Surgery, Washington University
School of Medicine, St. Louis, Mo 63110, USA)

Abstract: The introduction and orderly alignment of azobenzene moieties can bring the polymer rapid and reversible photoresponsive behavior. To improve the uniformity and controllability of azophenyl photochromic polymer materials, it is necessary to further design the topological structures of the main chain and functional branches. In this work, poly(allyl glycidyl ether) (PAGE) with unsaturated side groups was prepared by ring-opening polymerization of allyl glycidyl ether (AGE). The unsaturated side structures were hydroxylated via thiol-ene click chemistry, followed by a modification of photosensitive *p*-dicarboxylic azobenzene moieties. The influence of click chemical reaction conditions on the grafting ratio was investigated, and the design and optimization of the side chain structures had been carried out

2023-11-10 收稿, 2023-12-28 录用, 2024-04-12 网络出版

基金项目: 重庆市科学技术局技术创新与应用发展专项重点项目 (项目号 cstc2021jscx-rhcxzy0003), 重庆市科学技术局自然科学基金面上项目 (基金号 cstc2021jcyj-msxmX0697) 和重庆市教育委员会青年科技项目 (项目号 KJQN20230072)

* 通信联系人: 崔旭东, E-mail: xudcui@163.com; 王锋, E-mail: wfbgc@cqjtu.edu.cn; 黄炎昊, E-mail: huangyh@cqjtu.edu.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.381

according to the relationship between the reaction conditions and grafting ratio. Ultimately, the azobenzene grafted polyether (PAGE-OH-Azo) with rapid conformational transition behavior under ultra violet had been obtained, which possesses good photo-responsiveness. Under continuous irradiation of ultraviolet and blue light, the PAGE-OH-Azo shows rapid reversible and cyclic-stable color change in liquid phase. By designing and optimizing the main chain and side group structures, polyethers with reliable and controllable color-changing properties were obtained, providing a practical basis on expanding the application of azobenzene modified polyether in the field of photoactive polymers.

Keywords: Ring-opening polymerization; Polyether; Photochromism; Azobenzene; *Cis-trans* isomerism

引用: 黄宇, 胥娥, 熊璐璐, 况涵钊, 郑海, 崔旭东, 王锋, 黄炎昊, 夏小超. 基于主/侧链结构设计的偶氮苯聚醚制备及其光致变色性能研究. 高分子通报, 2024, 37(6), 808–822

Citation: Huang, Y.; Xu, E.; Xiong, L. L.; Kuang, H. Z.; Zheng, H.; Cui, X. D.; Wang, F.; Huang, Y. H.; Xia, X. C. Preparation and study on photochromic performance of azobenzene polyether based on backbone/branched chain structure designing. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(6), 808–822

光致变色材料(photochromic materials, PCMs)是一种以光作为驱动能源的变色材料,其颜色变化具有快速、安全、高效、无限制及多样性等特点,在近几十年内受到学术界与工业界的广泛关注,并在智能光信息存储^[1,2]、防伪墨水^[3,4]、智能检测^[5,6]、分子计算机^[7,8]等领域逐渐获得应用。PCMs通常依靠其内部的光响应分子或基团的可逆构象转变,或者其分子结构的可逆化学反应以实现吸收光谱的红移或蓝移,如螺吡喃(spiropyrane, SP)^[9,10]、螺噁嗪^[11]、部花青^[12]、偶氮苯(azobenzene, Azo)^[13,14]等。其中,偶氮苯分子在紫外光照射下由反式异构体(*trans*)变为顺式异构体(*cis*),在可见光照射或热作用下又可快速实现其逆过程,因此成为光致变色材料最常用的光敏性结构之一。将偶氮苯基团引入到聚合物的主链或侧链上^[15–17],可直接实现PCMs的制备与结构的定向调控。例如,Fan等^[18]以合成的偶氮苯聚合物(AB)和聚偏氟乙烯(poly(vinylidene fluoride), PVDF)为原料,采用湿法纺丝工艺成功制备了具有光致变色性能的智能纤维。光致变色PVDF纤维表现出稳定的光致变色响应、光可逆异构化和良好的光致变色动力学行为。Li等^[19]直接将SP光致变色基团掺入聚氨酯水凝胶中,SP提供的可逆C_{spiro}-O键的异构化反应使水凝胶表现出明显的可逆颜色变化,通过调控SP含量,还可进一步对水凝胶的光致变色性能和力学性能进行特异化调节。

除直接引入Azo等变色基团以外,进一步使Azo等变色基团在基质材料中(如聚合物分子链上)进行定向堆砌、组合、排列,可实现材料颜色的区域化精确调控^[20,21]。因此,在现有

常用变色结构的基础上,提升变色基团在转变过程中的结构稳定性,并进一步调控变色基团在材料基质中的堆砌排列方式,从而开发出光热稳定且能实现颜色灵活定向转变的材料,是目前变色材料开发研究的重点。Du等^[22]设计了一种具有良好分子柔韧性和亲水性的双链偶氮苯表面活性剂(AZO)。在结构上,偶氮氧化合物含有一条嵌入偶氮苯基团的脂肪链和一条聚乙二醇(poly(ethylene glycol), PEG)链。这两条线性链可以增加分子柔韧度,通过降低分子堆积密度,促进固态偶氮的反顺异构化。同时,PEG链还赋予偶氮良好的亲水性,促进了所设计材料的湿度响应。通过将AZO与含有线性脂肪链的表面活性剂混合,所得到的复合材料在光或湿度的触发下获得了晶体到各向同性的液相变化能力,这要归功于AZO分子形成了足够的自由体积。但Azo等光敏性结构通常具有较大体积,因此,Azo在聚合物分子链上的位置、聚合物分子链自身的柔顺性以及分子链交联密度等对偶氮苯类PCMs的光响应速度和效率都有较大影响^[23,24]。例如,Azo结构位于聚合物主链时,其异构化会受到主链柔顺性的影响^[25];Azo结构位于聚合物侧链时,苯环的 π - π 堆积、长链烷基的结晶和链缠结会降低异构化速率,但侧链的存在导致的自由体积增加可以提高光响应效率^[26]。对于交联聚合物网络,Azo异构化产生的应力会扩展到整个网络中,限制聚合物分子链运动,从而影响光异构化速率^[27]。近年来,越来越多的研究工作集中在探索新型含偶氮苯聚合物(聚合物染料)上,其中偶氮苯化合物通过化学键结合到聚合物中,以提供优异的活性、稳定

的响应性能和抗疲劳性能^[28]。因此,想要继续提高偶氮苯类聚合物的光响应能力,还需对其分子拓扑结构进行进一步设计。

基于以上问题,学者们聚焦于分子主链及侧基结构调控,开发出多种含Azo结构的嵌段共聚型的光致变色聚合物材料,以期消除分子链对Azo构象转变的影响。Lv等^[29]通过异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)与对二氨基偶氮苯(*p*-diaminoazobenzene, DAAB)、1,6-己二胺(1,6-hexamethylene diamine, HAD)和端氨基聚丙二醇(D200)反应,制备了主链上含偶氮苯单元的线性聚脲(PUAB)。通过改变DAAB含量或软/硬段比例来研究氢键含量与强度的变化,发现有序氢键对聚脲的最大峰强度影响较大,但对聚脲的光响应效率没有直接影响,这是由于主链结构上偶氮苯的有序性增加,使得每个偶氮苯基团所占有的空间更小,偶氮苯基团光致异构化更为困难。Alauddin等^[30]报道了一种具有新的光响应侧链结构的三元共聚物,采用自由基共聚法制备了(4-甲氧基偶氮苯-4-氧基)甲基丙烯酸酯(MeOAzB)-2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸(AMPS)-甲基丙烯酸甲酯(MMA)的嵌段共聚物(P(MeOAzB-*b*-AMPS-*b*-MMA))。该共聚物以偶氮苯为显色组分,磺酸基为极性组分,甲基丙烯酸酯为成膜组分,由于甲氧基偶氮苯的存在,该结构处在玻璃相时表现出良好的光响应行为。上述工作虽然都系统研究了偶氮苯单元对共聚物结构及性能的影响,但嵌段共聚物的主链结构规整性(如嵌段数和嵌段长度等)往往难以精确控制,同时偶氮苯作为重复单元上的光敏结构,受材料整体分子运动限制较大,极大制约了材料后期变色效率及力学性能等方面的调控。

开环聚合接枝是通过一种或多种带功能结构的环状单体进行开环聚合(或共聚),并对功能结构进行修饰的合成制备策略^[31]。通过选择不同环张力或功能基团的单体,可对最终聚合物主链和侧基进行调控。相比于常规嵌段共聚,开环聚合具有合成效率高、获得的主链柔顺性较好且次级结构便于灵活调控等特点^[32]。Zhang等^[33]首先合成具有不同偶氮基团和低聚乙二醇(oligoethylene glycol, OEG)基团的*N*-取代-*N*-羧基氢化物(*N*-substituted-*N*-carboxyanhydride, NNCA)单体,然后进行单次开环聚合,合成的聚合物表

现出对光和温度的双重响应行为。曾兵华等^[34]首先通过氨基聚乙二醇单甲醚进行 α -氨基酸-*N*-羧基内酸酐(NCA)开环聚合,合成了聚乙二醇单甲醚-*b*-聚(氯乙基谷氨酸酯)(MPGE-*b*-PCELG)。又将叠氮基团引入聚脲侧链中,以叠氮基作为反应活性点,利用点击反应,使具有端炔基的偶氮苯单体((MOAPB₆)_nP-Propargyl, *n*=1,2,3)反应,得到聚脲侧链含有不同偶氮苯基团数目的两亲性嵌段接枝共聚物:聚乙二醇单甲醚-*b*-聚(乙基谷氨酸酯-*g*-*n*臂偶氮苯基团)(MPGE-*b*-PCELG-*g*-(MOAPB₆)_nP, *n*=1,2,3)。通过改变化合物中偶氮苯基团数目,从而控制其空间位阻对分子结构产生的影响,进而调控偶氮苯基团的光致异构化速率。除此之外,还有不少学者采用具有不同功能结构的单体进行开环聚合,并通过偶氮苯修饰获得了多种响应快、性能稳定的偶氮苯基PCMs。但不同开环聚合体系中,分子量分布、接枝侧基密度对于PCMs性能的影响规律较为复杂,导致分子拓扑结构与光响应速度之间的关系不一而足,使得基于开环聚合修饰改性制备的聚合物难以满足PCMs材料对变色均匀性及可控性的需求。因此,仍需要对开环聚合及侧基修饰结构进行进一步精确调控,以增加分子整体拓扑结构规整程度,提升最终PCMs的光响应可控性。

基于此,本工作采用开环共聚制备具有不饱和侧基结构的聚烯丙基缩水甘油醚(poly(allyl glycidyl ether), PAGE),通过调控制备工艺以及单体浓度([M])/引发剂浓度([I])的比例([M]/[I]),获得了不同链长度及分子量分布的聚醚主链。通过Thiol-ene点击化学和酯化两步反应将对二羧基偶氮苯接枝到聚醚侧链上,合成具有光敏特性的聚醚。探究点击化学反应条件对接枝比例的影响,制备出具有适应于光致构象快速转变的偶氮苯接枝聚醚结构(Azo-*g*-polyester),所得聚醚对365和450 nm波长光照具有良好的光响应特性,显示出快速的颜色转化特征,并进一步探讨了接枝密度与光响应速率之间的关系。本工作通过有效设计调控聚醚主链与侧基结构,为拓宽聚醚在光活性聚合物领域的应用提供了充分的实践基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

烯丙基缩水甘油醚(AGE; >99.0%)、新戊酸钡

(*t*-BuCO₂Cs, 98%) 购自 Sigma-Aldrich; 1,4- 苯二甲醇(1,4-benzenedimethanol, BDM, 99%)、2,2- 二甲氧基-2- 苯乙酮(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, DMPA, 99%)、3- 巯基-1- 丙醇(>97%)、4- 二甲氨基吡啶(4-dimethylaminopyridine, DMAP, 99%)、1- 乙基-(3- 二甲基氨基丙基) 碳酰二亚胺(1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC, 98%) 由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供; *N,N*- 二甲基甲酰胺(*N,N*-dimethylformamide, DMF, AR)、四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF, AR) 采购自成都科隆化学品有限公司, 4,4- 二羧基偶氮苯((*E*)-4,4'-(diazene-1,2-diyl)dibenzoic acid, Azo-DA, 98%) 购自 Sigma-Aldrich。烯丙基缩水甘油醚(AGE) 用氢化钙(CaH₂) 干燥, 经 120 °C 真空蒸馏得到无水纯化 AGE, 并密封保存。新戊酸酐和 1,4- 苯二甲醇(BDM) 在 100 °C 下真空干燥 24 h。其余药品未做任何处理。

1.2 样品制备

1.2.1 聚烯丙基缩水甘油醚(PAGE) 预聚物的制备

在真空环境下, 将充分干燥处理后的 AGE (0.1 mol, 11.415 g), *t*-BuCO₂Cs (0.5 mmol, 0.115 g), BDM (1 mmol, 0.138 g) 加入高压反应瓶中。体

系在 100 °C 氮气氛围下反应 24 h。反应结束后冷却至室温使反应终止, 采用冰甲醇对反应产物提纯 2~3 次。纯化后的 PAGE 在 50 °C 真空环境下干燥 12 h。通过设定 AGE 和 BDM 的摩尔比分别为 100、200、300, 由此将所得到的不同分子量的 PAGE 预聚物分别命名为 PAGE-100、PAGE-200、PAGE-300。反应流程如图 1(a) 所示。

1.2.2 羟基改性 PAGE (PAGE-OH) 预聚物的制备

将 PAGE (3 g) 溶解于 30 mL 的 THF 并加入到三颈烧瓶中, 加入一定量的 3- 巯基-1 丙醇, 随后加入 0.225 g DMPA。在氮气氛围以及 365 nm 紫外光照射条件下进行 Thiol-ene 点击化学反应。用减压蒸馏的方法浓缩产物并采用乙醚提纯。将提纯后的产物在 30 °C 下真空干燥 12 h。根据 PAGE 与 3- 巯基-1- 丙醇的摩尔比分别为 0.25、0.5 和 0.75, 将预聚物命名为 PAGE-OH-0.25、PAGE-OH-0.5, PAGE-OH-0.75。反应流程如图 1(b) 所示。

1.2.3 偶氮苯接枝的 PAGE (PAGE-OH-Azo) 聚合物的制备

将对应含量的 4,4- 二羧基偶氮苯(*n*(-COOH): *n*(-OH)=1:1) 充分溶解在 50 mL 干燥 DMF 中, 并与 DMAP, EDC 一起加入反应容器, 在氮气环境下

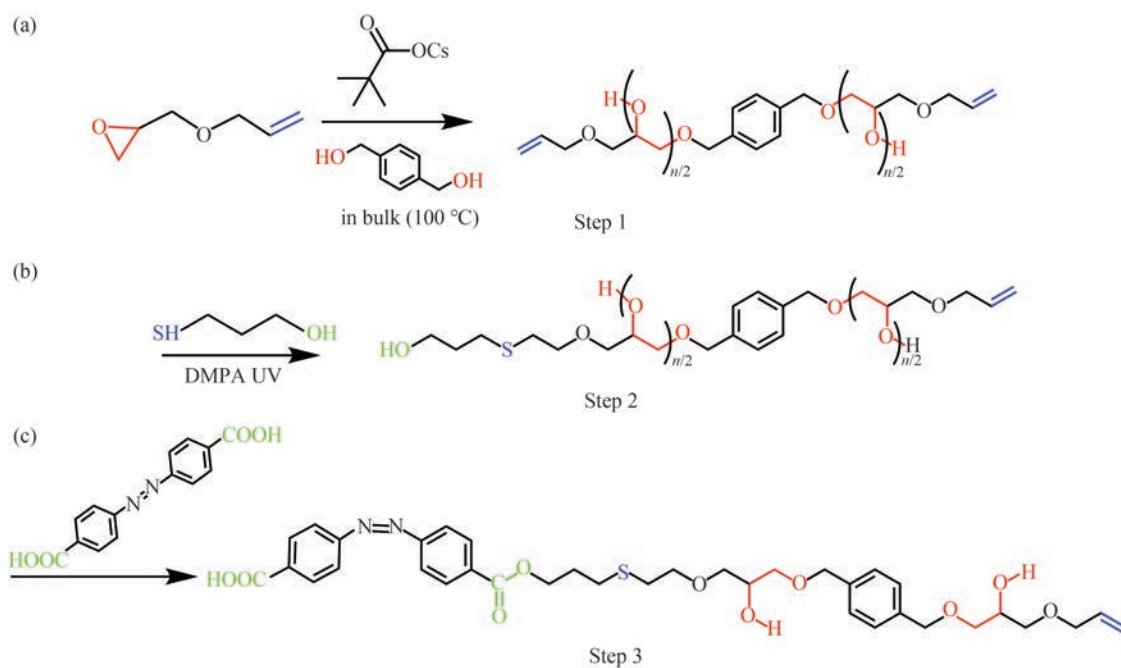


图 1 (a) PAGE 预聚物合成步骤和分子结构示意图; (b) PAGE-OH 预聚物合成步骤和分子结构示意图; (c) PAGE-OH-Azo 预聚物合成步骤和分子结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of the synthesis steps and molecular structure of (a) PAGE prepolymer, (b) PAGE-OH prepolymer, and (c) PAGE-OH-Azo prepolymer

室温搅拌 2 h 使体系混合均匀, 最后加入 DMF 溶解后的 PAGE-OH 预聚物(净含量 1 g)并混合均匀。在 30 °C 氮气环境下使体系继续反应 24 h, 反应结束后采用去离子水洗涤产物 2~3 次, 并在 60 °C 真空环境下干燥 12 h, 获得最终接枝改性的聚醚产物。该过程反应流程如图 1(c) 所示。

1.3 凝胶渗透色谱(GPC)表征

样品的分子量及分散指数(polymer dispersity index, PDI)使用配备检测器为 PL-IR 的安捷伦 GPC50 进行分析。设备配置三根色谱柱串联(Agilent PLgel 5 μ m Mixed-c; 10 μ m Mixed-b, 300 mm $\times$ 7.5 mm; PLgel 5 μ m Guard 50 mm $\times$ 7.5 mm)。在 35 °C 下, 流动相 THF 以 1 mL/min 的流速对样品进行洗脱, 以聚苯乙烯(polystyrene, PS)作为标定物。

1.4 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

中间产物及最终聚合物的分子结构使用配有钻石内部反射元件的傅里叶红外光谱仪(PerkinElmer, Spectrum Two)进行表征, 采用衰减全反射(ATR)模式表征样品在 4000~500 cm^{-1} 光谱范围内的吸收光谱, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 4 次。

1.5 ^1H 核磁共振波谱(^1H -NMR)分析

在室温下使用 Bruker AV-400 光谱仪(AV-400, Nicolet6700, Germany)记录样品的质子核磁共振(^1H -NMR)光谱。试剂为氘代氯仿溶液, 扫描次数为 64 次。

用核磁共振峰积分法计算硫醇取代双键的取代度(DS), 取代度的计算公式如下所示:

$$\text{DS} = \frac{I_t - I_d}{I_t} \times 100\% \quad (1)$$

其中 I_t 表示 PAGE 中的双键($\text{CH}_2 = \text{CH}-$)在 $\delta=5.81\sim 5.98$ 的共振信号的积分面积, I_d 表示 PAGE-OH 中的双键($\text{CH}_2 = \text{CH}-$)在 $\delta=5.81\sim 5.98$ 的共振信号的积分面积。

用核磁共振峰积分法计算偶氮苯取代度(DS), 取代度的计算公式如下所示:

$$\text{DS}_{\text{COOH}} = \frac{I_m/3}{I_t - I_d} \times 100\% \quad (2)$$

其中 I_m 表示 PAGE-OH-Azo 中的苯基在 $\delta=7.95\sim 8.17$ 的共振信号的积分面积。

1.6 紫外可见(UV-Vis)吸收光谱测试

采用紫外可见分光光度计(A360, 翱艺上海有限公司)对样品的光敏性进行分析。以 DMF 为

溶剂, 取适量聚合物加入到石英比色皿中, 经过空白对比, 测试样品在 200~700 nm 波长范围的吸光度。

1.7 热失重分析(TGA)

采用热重分析仪(TGA2, Mettler Toledo, Switzerland)研究聚合物的热稳定性。样品在氮气气氛中从环境温度以 10 °C/min 速率被加热到 800 °C。以失重曲线中重量损失 5% 的温度作为试样的起始分解温度(T_d)。

1.8 差示扫描量热分析(DSC)

采用差示扫描量热仪(TA-Q200)对样品的玻璃化转变温度(T_g)进行测量。测试过程在氮气氛围下进行, 并以标准钢校准。测试程序为从室温以 10 °C/min 速率将样品降温至 -100 °C, 然后以 10 °C/min 速率将样品升温至 250 °C。

2 结果与讨论

2.1 聚烯丙基缩水甘油醚(PAGE)的结构分析

图 2 和表 1 分别给出了 PAGE 预聚物分子量及分子量分布等各项参数, 通过图 2 的 GPC 曲线可以证明, 通过 AGE 单体开环聚合得到的 PAGE-100、PAGE-200、PAGE-300 预聚物具有相近的分子量。随着单体/引发剂浓度比例($[\text{M}]/[\text{I}]$)的增加, PAGE 预聚物数均分子量(M_n)和高分子量($M_w \geq 10^4$ g/mol)部分先增大后减小。其中, PAGE-200 具有最高的数均分子量($M_n=8200$ g/mol)和最高的高分子量含量(50.4%, 如表 1 所示), 说明 PAGE 预聚物的链增长不仅与 $[\text{M}]/[\text{I}]$ 有关, 还与引发剂的活性有关^[35]。此外, 催化剂的性质会影响共聚的行为,

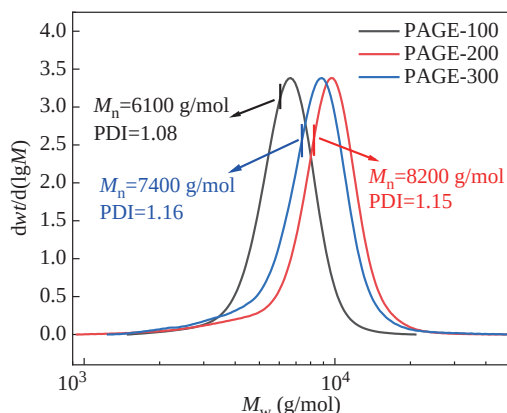


图 2 不同单体/引发剂比例下合成的 PAGE 的分子量分布曲线图

Figure 2 Molecular weight distribution curves of synthesized PAGE under different monomer/initiator ratios

表1 PAGE 预聚物的分子量特征参数

Table 1 Molecular weight characteristic parameters of PAGE prepolymers

Sample	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI	HMW tail content (%, $M_w \geq 10^4$ g/mol)
PAGE-100	6700	6100	1.08	6.5
PAGE-200	9500	8200	1.15	50.4
PAGE-300	8600	7400	1.16	35.2

影响反应的速度和共聚单体的链增长驱动力。有研究表明^[36], 在一定的聚合条件下, 伯羟基和仲羟基可以使PAGE链均匀增长, 本工作中BDM羟基具有引发AGE单体聚合的能力, 可得到具有与重复单元数相同侧基数的预聚物结构。从图2中可以看出, 所得不同分子量的PAGE的多分散指数(PDI)都较低, 其中PAGE-100的PDI最低, 为1.08, PAGE-300的PDI为1.16。以上结果说明, 由于引发剂类型与催化剂活性等因素, [M]/[I]为200时PAGE预聚物具有最高分子量及相对较窄的分子量分布, 因此后续研究将PAGE-200作为进一步

修饰改性的预聚物前驱体。

采用FTIR与¹H-NMR对所得PAGE预聚物分子结构进行进一步表征, 结果如图3所示。如图3(a)所示的单体与不同分子量PAGE预聚物的红外吸收图谱中, 所有PAGE样品在3480 cm⁻¹处出现的吸收峰属于AGE开环聚合后形成的端羟基(—OH)的伸缩振动峰, 同时在2915和2865 cm⁻¹处可观测到亚甲基(—CH₂—)的伸缩振动峰, 对应三组样品中PAGE碳链的形成。1083 cm⁻¹处的特征峰分别对应AGE单体的环氧结构以及PAGE链上的醚结构(—C—O—C—), 而仅有AGE单体在844 cm⁻¹处出现了环氧结构的吸收峰, 证明PAGE预聚物成功合成^[37]。如图3(b)所示, 开环聚合后PAGE红外吸收谱在1643 cm⁻¹位置上仍出现与单体AGE相同的吸收峰, 表明PAGE预聚物分子结构中保留了碳碳双键结构^[38]。如图3(c)所示, 除了 δ =7.2~7.35处出现BDM链上芳环质子(—C₆H₅—)的特征共振信号外, 在 δ =4.5处出现的亚甲基共振信号表明BDM的存在。 δ =3.44~3.64

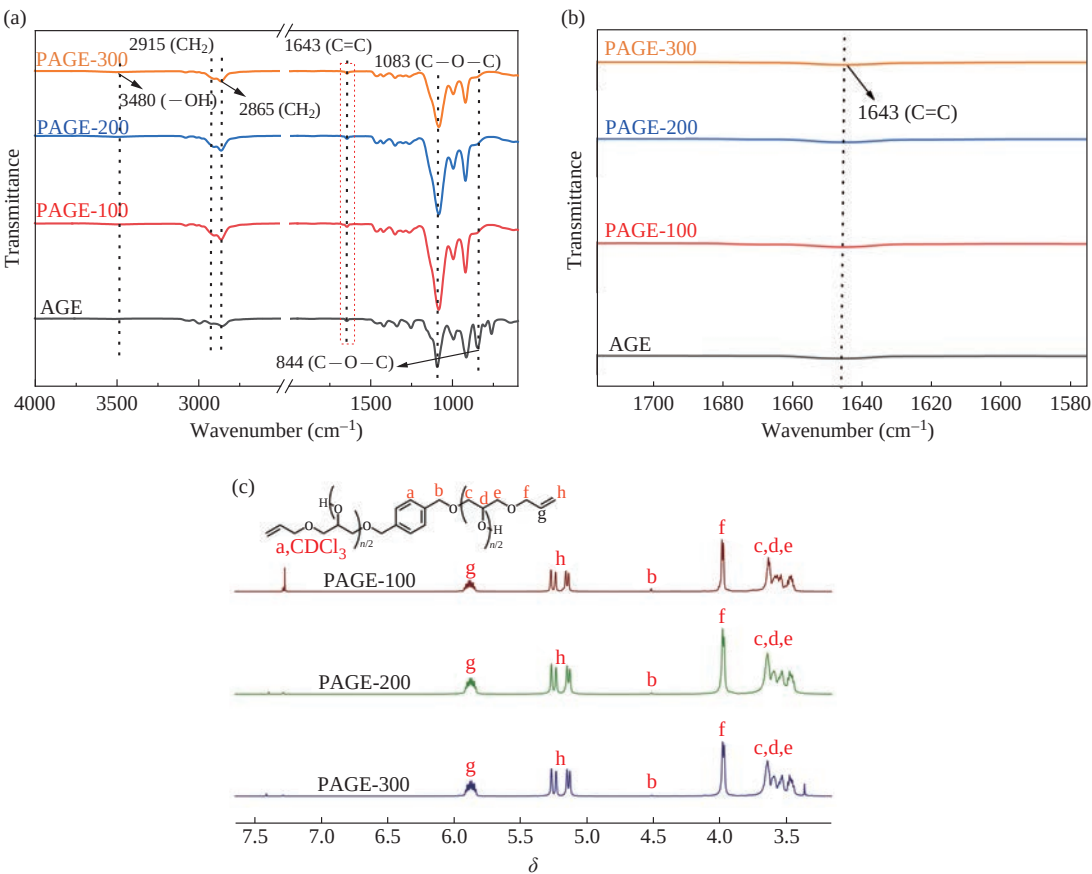


图3 不同单体/引发剂浓度比例下合成的PAGE的(a,b)红外光谱图和(c) ¹H-NMR谱
Figure 3 (a,b) FTIR and (c) ¹H-NMR spectra of synthesized PAGE under different monomer/initiator ratios

位置处的多重信号峰对应PAGE碳主链与支链结构^[39]($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$, 图中c, d, e位置)。另外, 在 $\delta=5.8\sim 6.0$ 和 $5.1\sim 5.3$ 处可清晰观察到双键($-\text{C}=\text{C}-$)的特征峰^[40], 并且特征峰强度随着PAGE分子量的增加而明显增加, 说明随着重复单元数量的增加, 侧基双键数量也对应增加。除此之外, NMR谱图中未观察到其他烯丙基异构化信号, 这表明PAGE成功合成且其侧基双键可进一步用于修饰改性。

2.2 羟基化聚醚(PAGE-OH)的分子结构及其调控

图4(a)为固定反应时间15 min, 不同硫醇反应浓度比下PAGE-OH预聚物的红外吸收图谱, 相比于PAGE-200, 经点击化学羟基化修饰的PAGE(PAGE-OH), 随着反应浓度的增加, 其红外吸收谱在 3436 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 吸收峰强度明显增加, 同时 1643 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰强度有所减弱,

表明3-巯基-1-丙醇成功与双键反应, 使羟基被引入到PAGE体系中。图4(b)为固定硫醇反应浓度比为0.5时, 不同反应时间下PAGE-OH的红外吸收图谱, 随着反应时间的增加, 羟基吸收峰强度微弱增强, 说明反应浓度对于侧基接枝密度的影响较反应时间更大。对反应浓度摩尔比及反应时间对PAGE-OH羟基修饰接枝率的影响进行进一步验证, 如图4(c)所示, $\delta=5.23$ 和 5.88 处双键($\text{CH}_2=\text{CH}-$)的共振信号同步减弱, 说明PAGE预聚物的不饱和侧基参与了点击化学反应。此外, 与硫原子连接的亚甲基质子($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, 图中g, k位置)在 $\delta=2.58$ 和 2.62 处的化学位移信号可进一步证实3-巯基-1-丙醇结构被成功引入到侧链上^[41]。如表2所示, 当固定反应时间15 min时, 随着PAGE-OH与3-巯基-1-丙醇摩尔比增加, PAGE-OH的接枝率快速增加, 其中PAGE-OH-0.75的接枝率即可达到61.28%。另外,

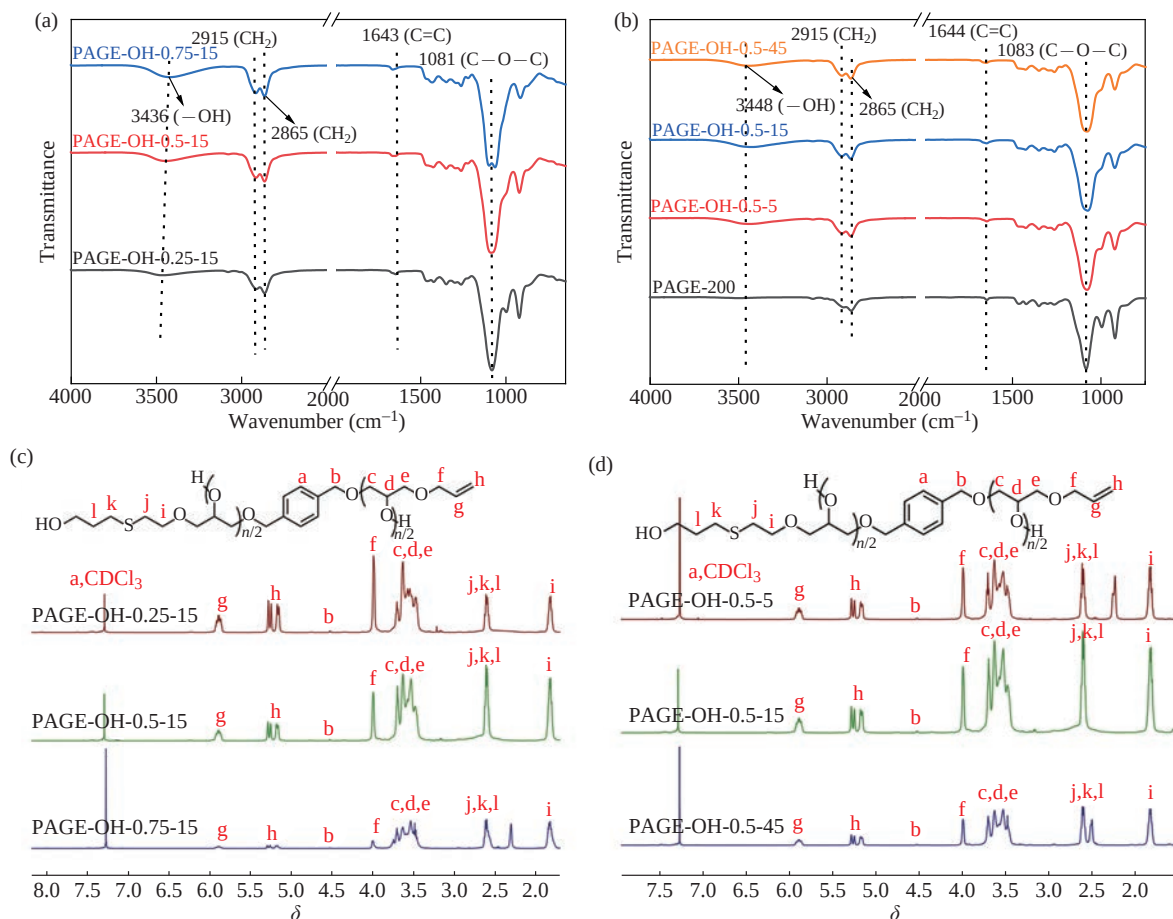


图4 不同摩尔比的PAGE-OH反应15 min的(a)红外光谱图和(c) ¹H-NMR谱; PAGE-OH在 $[\text{M}]/[\text{I}]=0.5$ 下反应不同时间的(b)红外光谱图和(d) ¹H-NMR谱

Figure 4 (a) FTIR and (c) ¹H-NMR spectra of PAGE-OH reaction with different molar ratios for 15 min; (b) FTIR and (d) ¹H-NMR spectra of PAGE OH under different reaction time at $[\text{M}]/[\text{I}]=0.5$

表2 不同单体/引发剂摩尔比的PAGE-OH预聚物的接枝率

Table 2 Grafting ratios of PAGE-OH prepolymers with different monomer/initiator molar ratios

Sample	<i>n</i> (3-Mercapto-1-propanol) (mmol)	<i>n</i> (DMPA) (mmol)	<i>t</i> (min)	Grafting ratio (%)
PAGE-OH-0.25	6.5325	0.871	15	18.14
			5	33.98
PAGE-OH-0.5	13.065	0.871	15	42.14
			45	43.80
PAGE-OH-0.75	19.5975	0.871	15	61.28

从图4(d)固定硫醇浓度比为0.5的样品核磁图谱可以看出, 随反应时间增加, 双键的化学位移峰

强度减弱的同时羟基化学位移峰强度增强, 接枝率增加。根据表2可知, 当固定硫醇反应摩尔比为0.5时, PAGE-OH-0.5的接枝率在15 min时达到了42.14%, 但在45 min时接枝率仅增加1.66%。根据反应摩尔比及反应时间与接枝率之间的定量关系, 同时考虑到后期较高偶氮苯修饰率的空间位阻影响, 优选反应时间15 min的样品(PAGE-OH-0.5-15)作为进一步改性预聚物前驱体。

2.3 偶氮苯基修饰聚醚(PAGE-OH-Azo)的分子结构分析

图5(a)为不同羟基修饰浓度下偶氮苯接枝PAGE (PAGE-OH-Azo)的红外吸收谱图。2865和2915 cm⁻¹处的吸收峰分别属于PAGE主链和侧链

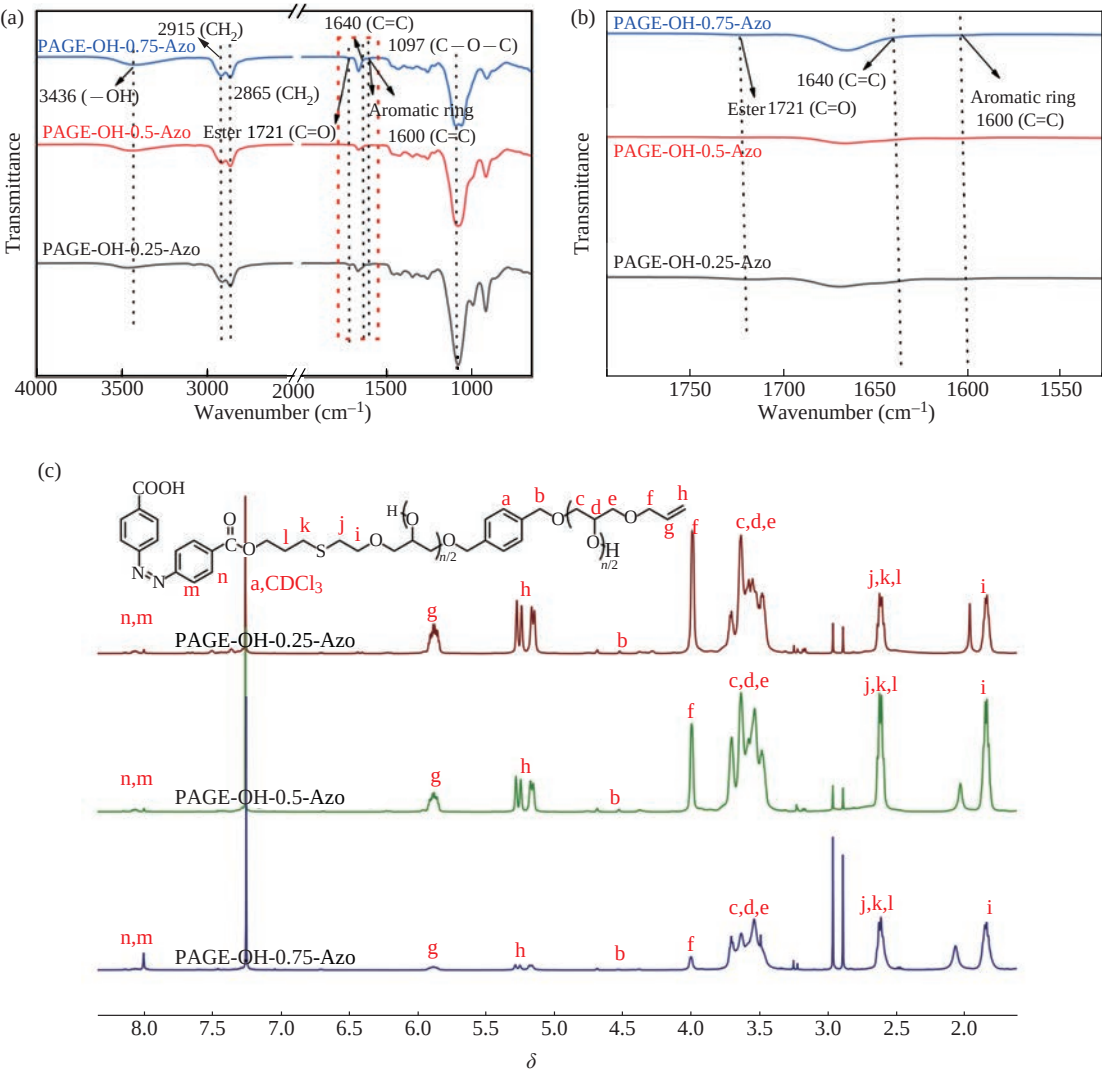


图5 (a)不同偶氮苯接枝密度的PAGE-OH-Azo的红外光谱图以及(b)虚框放大图;(c)不同偶氮苯接枝密度的PAGE-OH-Azo的¹H-NMR谱

Figure 5 (a) Infrared spectra of PAGE-OH-Azo with different grafting densities of azobenzene and (b) the enlarged view in the dotted box; (c) ¹H-NMR spectra of PAGE-OH-Azo with different grafting densities of azobenzene

亚甲基的对称和反对称伸缩振动峰。在 1600 cm^{-1} 波数处的信号是由芳香环的 C—C 伸缩振动引起的^[42]。在 1097 cm^{-1} 处的吸收峰由主链醚结构 (—C—O—C—) 的伸缩振动引起。理论上, 偶氮基团 (—N=N—) 仅在 $1000\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ 之间出现弱吸收带, 但由于该区域还有可能出现其他结构的吸收峰^[43], 因此尚无法确定是否有偶氮苯结构的存在。如图 5(b) 所示, 虽无法直接证明偶氮苯结构的存在, 但不同反应摩尔比的样品吸收图谱在 3436 cm^{-1} 处的羟基 (—OH) 吸收峰强度都有所减弱, 并且波数约为 1721 cm^{-1} 的位置还出现了属于酯基 (—C=O) 的伸缩振动峰, 表明对二羧基偶氮苯上的羧基结构已经与 PAGE-OH 侧链上的

羟基发生了酯化反应^[44]。为进一步验证偶氮苯已成功引入侧链结构, 并讨论不同羟基修饰浓度对偶氮苯接枝率的影响, 采用 $^1\text{H-NMR}$ 对 PAGE-OH-Azo 进行表征分析。如图 5(c) 所示, $\delta=7.95\sim 8.17$ 处的共振信号区域出现了新的质子信号峰, 这是偶氮基团两侧苯基环上的质子信号, 由于聚合物链的拖拽作用使共振峰变钝^[45]。并且随着预聚物 PAGE-OH 中羟基摩尔含量的增加, 偶氮苯基团的质子峰面积增大, 表明偶氮苯基已成功引入到聚合物侧链中, 且随着羟基修饰浓度的增加, 偶氮苯接枝率增加, 其中羟基接枝率为 61.28% 时 (PAGE-OH-0.75), 最终产物的偶氮苯接枝率 (相对于总侧基数量) 最高可达 27.78% (表 3)。

表 3 PAGE-OH-Azo 聚合物的接枝率

Table 3 Grafting ratios of PAGE-OH-Azo polymer

Sample	$m(\text{PAGE-OH})\text{ (g)}$	$m(\text{Azo-DA})\text{ (g)}$	$n(-\text{COOH})/n(-\text{OH})$	$m(\text{DMAP})\text{ (g)}$	$m(\text{EDC})\text{ (g)}$	Grafting ratio (%)
PAGE-OH-0.25-Azo	2	0.6582	1	0.2704	0.4656	13.35
PAGE-OH-0.5-Azo	2	1.4259	1	0.2386	1.0087	4.04
PAGE-OH-0.75-Azo	2	1.893	1	0.2193	1.3392	27.78

上述结果充分表明偶氮苯修饰侧链结构的 PAGE 已成功合成。同时可通过控制点击化学反应时间及反应摩尔比将偶氮苯接枝率调控在 4.04%~27.78% 范围内。后续性能测试将主要基于 PAGE-OH-0.75-Azo 展开。

2.4 PAGE-OH-Azo 热性能分析

如图 6(a) 所示, 不同浓度羟基修饰及偶氮苯接枝的 PAGE 的起始分解温度 (T_d) 都要低于未接枝改性的 PAGE (PAGE-200), 这表明侧链长度的增加导致侧链在高温下首先发生断裂分解。另外随着羟基浓度的增加或偶氮苯结构的引入, 样品在达到分解平衡温度时的残炭率逐渐降低, PAGE-OH-0.25、PAGE-OH-0.5 与 PAGE-OH-0.75 的残炭率分别为 11.05%、1.35% 和 3%, 说明随接枝率上升, 相同质量下侧基所占分子结构比例增加, 碳含量相应降低; 相比于 0.25 与 0.5 摩尔比对照组, 摩尔比 0.75 时的残炭率反而略有上升, 可能是接枝率增加幅度减小, 分子相对碳含量有所增加导致。另外, 从图 6(b) 可以看出, PAGE-200 的初始热分解温度为 $340\text{ }^\circ\text{C}$, 随着羟基浓度的增加, PAGE-OH-0.75 的 T_d 虽然有所降低, 但仍保持在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 (表 4), 表明较长的功能化侧链结构虽然会影响聚醚整体热稳定性, 但这种影响通常较小。

图 6(c) 所示为 PAGE-200、不同羟基接枝浓度的 PAGE-OH 和 0.75 接枝浓度下 PAGE-OH-Azo 的 DTG 曲线, 所有样品都只存在一个最大热分解速率。如图 6(d) 所示, PAGE-200 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 附近达到最快分解速率。随着羟基接枝率的增加以及偶氮苯结构的引入, 产物的最大热分解速率逐渐提升, 其中 PAGE-OH-0.75 与 PAGE-OH-Azo 分别在 381 和 $385\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最快热分解速率, 说明羟基与偶氮苯的引入将会降低聚醚的热稳定性。但相比于 PAGE-200, PAGE-OH-Azo 最快热分解速率所对应的温度 (T_{max}) 仅降低了 $15\text{ }^\circ\text{C}$, 证明功能化结构修饰对聚醚的热稳定性影响较小。

如图 7 所示, 由于聚醚主链的柔性特征, PAGE-200 拥有较低的玻璃化转变温度 ($T_g=-50.25\text{ }^\circ\text{C}$)。随着功能化羟基和偶氮苯基侧链的引入, 改性聚醚的分子量增大, 同时侧链的空间位阻进一步限制了 PAGE 主链的运动^[46], 使得材料的 T_g 从 $-50.25\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $-48.34\text{ }^\circ\text{C}$ 。同时, 随着 4,4-二羧基偶氮苯的引入, 苯环的刚性也会进一步限制主链的运动能力^[47], 这导致 PAGE-OH-Azo 的最大热分解速率温度进一步提高。

2.5 PAGE-OH-Azo 预聚物光响应行为研究

图 8(a) 显示了不同接枝密度下 PAGE-OH-Azo

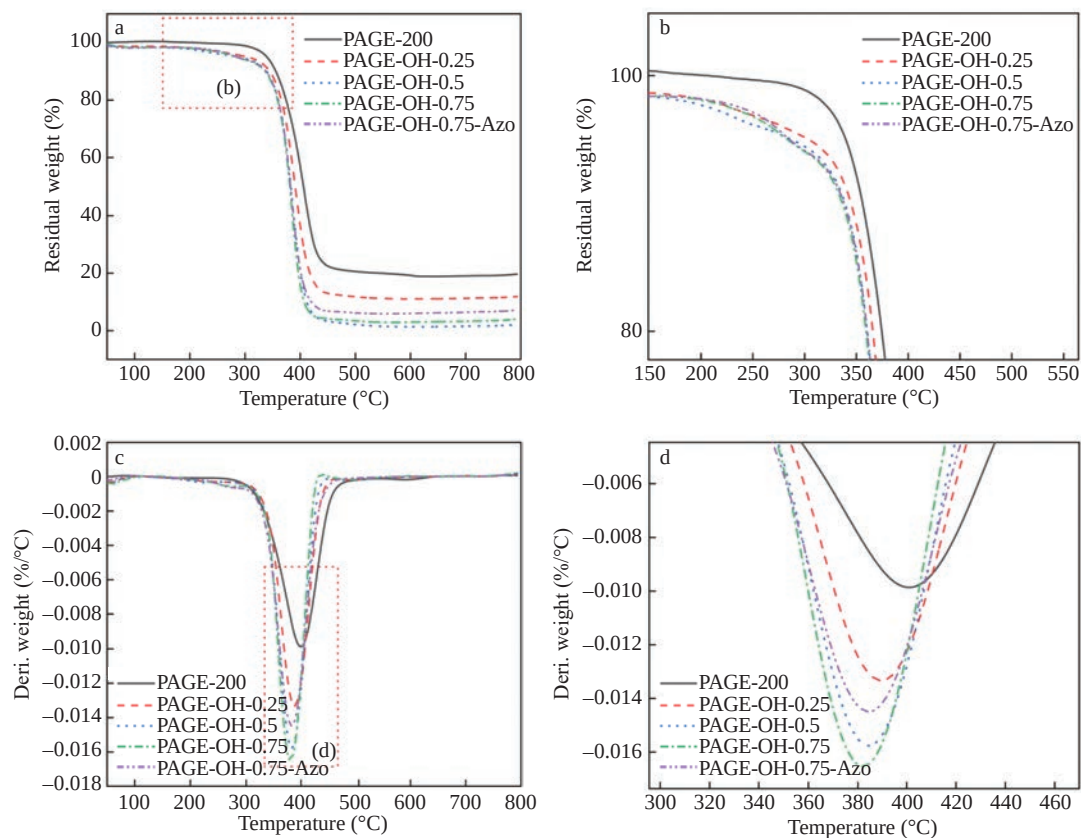


图 6 (a)光固化 PAGE、PAGE-OH 和 PAGE-OH-Azo 薄膜的热失重曲线;(b)为图 6(a) 中虚线框的放大图;(c)光固化 PAGE、PAGE-OH 和 PAGE-OH-Azo 薄膜的热失重导数曲线;(d)为图 6(c)中虚线框的放大图

Figure 6 (a) Thermal weight loss curves of photo cured PAGE, PAGE-OH, and PAGE-OH-Azo films; (b) Enlarge view of the dashed box in Fig. 6(a); (c) Derivated thermal weight loss curves of photo cured PAGE, PAGE-OH, and PAGE-OH-Azo films; (d) Enlarge view of the dashed box in Fig. 6(c)

表 4 光固化薄膜的热失重特征参数

Table 4 Characteristic TGA parameters of the UV cured films

Sample	T_d (°C)	Char yield (%)	T_{max} (°C)
PAGE-200	340	19.22	400
PAGE-OH-0.25	304	11.05	391
PAGE-OH-0.5	287	1.35	383
PAGE-OH-0.75	283	3	381
PAGE-OH-0.75-Azo	285	6.07	385

对不同光照的响应行为,样品的紫外-可见吸收光谱在 268 nm 处出现明显吸收峰,对应双键结构对特定波长光的吸收。而 333 和 450 nm 处出现的吸收峰对应偶氮基团在 365 nm 紫外和 450 nm 蓝光照下分别从反式构型(*trans*)向顺式构型(*cis*)、以及其逆过程的构象变化行为^[48],且随着偶氮苯接枝率的增加吸收峰强度明显增加。另外,如图 8(a)中插图所示,经 365、450、365 nm 光循环照射, PAGE-OH-Azo 预聚物在 333 nm 处的吸收

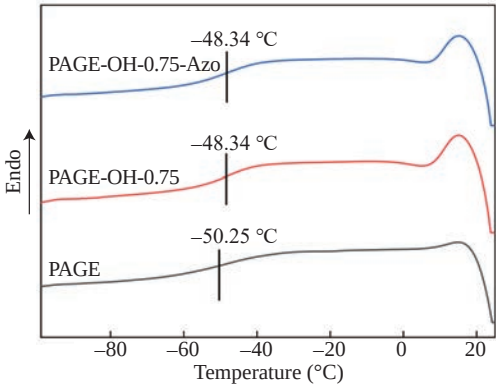


图 7 光固化 PAGE、PAGE-OH 和 PAGE-OH-Azo 薄膜的 DSC 曲线

Figure 7 DSC curves of photo cured PAGE, PAGE-OH, and PAGE-OH-Azo films

率随偶氮苯接枝率的增加而显著增加。因此以 PAGE-OH-0.75-Azo 作为最优光响应性样品,对其响应转变过程进行进一步研究。

如图 8(b)所示,经 365 nm 紫外光照射后,样

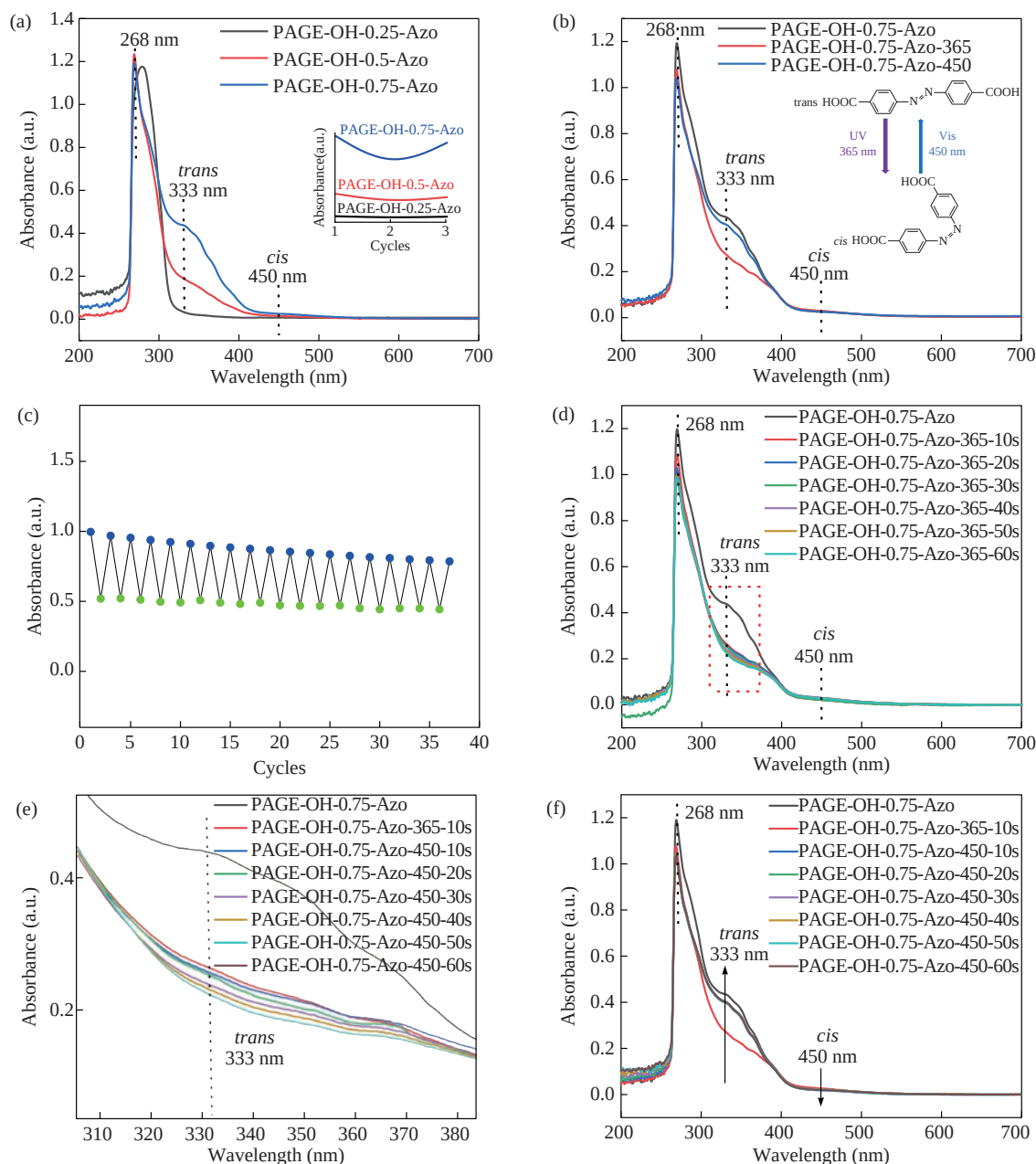


图 8 (a)不同接枝密度的 PAGE-OH-Azo 的紫外-可见吸收光谱;(b) PAGE-OH-0.75-Azo 溶液在紫外光和蓝光交替照射后的紫外-可见吸收光谱 (插图:偶氮苯基团构象转变图);(c)紫外光和蓝光交替照射下,在 333 nm 左右的可逆吸光度变化;(d) PAGE-OH-0.75-Azo 溶液在紫外光照射后的紫外-可见吸收光谱;(e)为图 (d)中的虚线框放大图;(f) PAGE-OH-0.75-Azo 溶液在蓝光照射后的紫外-可见吸收光谱

Figure 8 (a) UV-Vis absorption spectra of PAGE-OH-Azo with different grafting densities; (b) UV-Vis absorption spectra of PAGE-OH-0.75-Azo solution under ultraviolet and blue light irradiation (Illustration: conformation transformation diagram of azobenzene group); (c) Reversible absorbance change at about 333 nm under alternating ultraviolet and blue light irradiation; (d) UV-Vis absorption spectra of PAGE-OH-0.75-Azo solution after ultraviolet irradiation; (e) Enlarged view of dotted frame in Fig. 8(d); (f) UV-Vis absorption spectra of PAGE-OH-0.75-Azo solution after blue light irradiation

品在 333 nm 处所对应偶氮异构体 $-N=N-$ 结构的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收带的强度明显减小,而 450 nm 处对应 $n-\pi^*$ 跃迁的吸收带的强度则略有增大,这是由于经过 365 nm 光照射后, Azo 单元主要从 *trans*

构型变为 *cis* 构型 (图 8b 中插图)。相比之下,经过 450 nm 蓝光照射后, PAGE-OH-0.75-Azo 在 333 nm 附近的吸光度增加,在 450 nm 附近的吸光度下降, Azo 单元又从 *cis* 构型还原为 *trans* 构型。为了

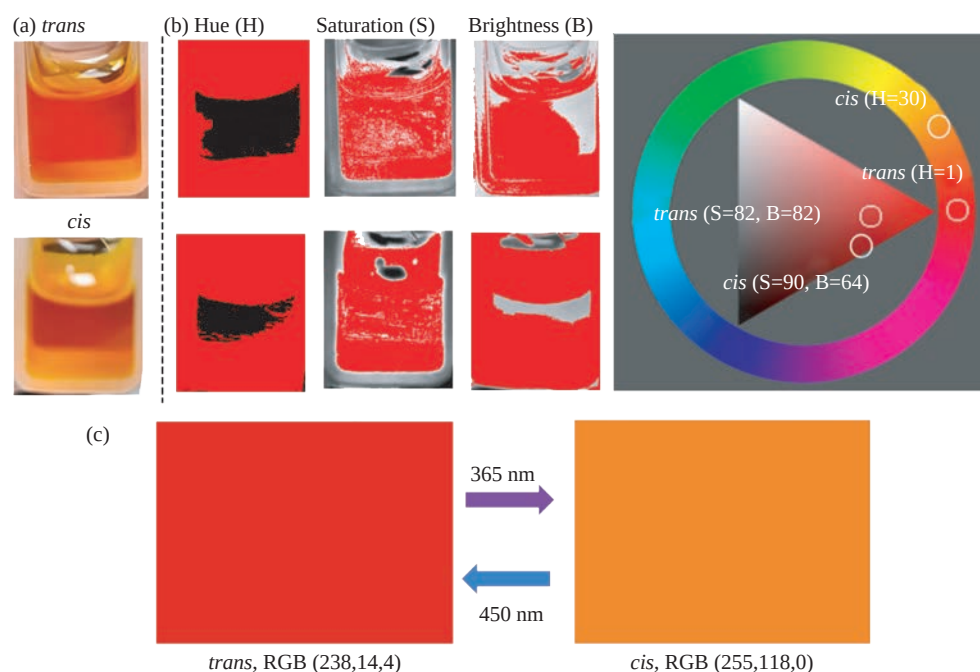


图9 (a) PAGE-OH-Azo 溶液在紫外光和蓝光照射下的颜色发生变化的数码照片;(b)色调-饱和度-亮度 (HSB) 图;(c)红绿蓝 (RGB) 图

Figure 9 (a) Digital images of color changing of PAGE-OH-Azo solution under UV and blue light irradiation; (b) Hue-Saturation-Brightness (HSB) images; (c) Red-Green-Blue (RGB) images

验证样品对光的循环响应稳定性,如图8(c)所示,通过采用 365 nm 紫外光和 450 nm 蓝光对 PAGE-OH-0.75-Azo 的周期性交替照射,上述样品的光异构化过程可以多次循环实现,最高或最低吸收强度的衰减程度不超过 3%,表明所得 PAGE-OH-Azo 具有良好的光异构化稳定性。

为了进一步探究光照时间对偶氮苯异构化的影响,如图8(d)所示,在 365 nm 紫外光持续性的照射下, PAGE-OH-Azo 的偶氮苯基在 10 s 内即由 *trans* 构型转变为 *cis* 构型,使得样品在 333 nm 处的吸收峰快速减弱,同时,顺式偶氮异构体—N=N—结构的 $n-\pi^*$ 跃迁引起 450 nm 处吸光度增加。而 268 nm 处的吸收峰减弱,可能是由于碳碳双键在光热作用下会发生降解^[49]。随着照射时间的增加(10~60 s),如图8(e)所示,样品在 333 nm 处由 *cis* 偶氮异构体的—N=N—基团 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的吸收峰缓慢减小,这是由于随着异构化进程的持续, *cis*-Azo 顺式异构体含量增多,构型转变达到饱和^[50]。如图8(f)所示,采用 365 nm 紫外光照射样品后立即使用 450 nm 蓝光照射, PAGE-OH-0.75-Azo 在 333 nm 左右的强 $\pi-\pi^*$ 吸收带迅速增加,在 450 nm 左右的弱 $n-\pi^*$ 吸收带减少。但随着 450 nm 蓝光照射时间的增加, 333 nm 处吸收带强

度保持不变,说明不稳定的偶氮苯 *trans* 构型能快速转变为 *cis* 构型,并保持稳定状态。

如图9(a)所示, PAGE-OH-Azo 溶液在紫外光和蓝光照射下会出现快速可逆的颜色转变,当采用 365 nm 紫外光照射溶液时,溶液颜色由红色变为橙黄色,用 450 nm 蓝光照射溶液时,溶液颜色由橙黄色变为红色,如图9(b)所示, *trans* 构型转变为 *cis* 构型时,其色度(H)从 1 变为 30,具有明显的颜色变化,图9(c)为 PAGE-OH-Azo 的红绿蓝(RGB)图,在 365 nm 紫外光照射下, RGB 值从 *trans* 构型的 (238,14,4) 转变为 *cis* 构型的 (255,118,0),呈现出红色到橙黄色的颜色变化,表明通过对偶氮苯接枝率的调控制备出最佳接枝含量的 PAGE-OH-Azo,可以实现聚醚溶液颜色的快速可逆转变,并有望使其应用在可编码变色墨水等领域。

3 结论

本工作采用开环共聚制备具有不饱和侧基结构的聚烯丙基缩水甘油醚(PAGE),通过调控单体/引发剂比例获得了不同链长度及分子量分布的聚醚主链。通过 Thiol-ene 点击化学和酯化两步反应合成了一种具有偶氮苯侧链的聚烯丙基缩水

甘油醚衍生物(PAGE-OH-Azo)。随着单体/引发剂浓度比例([M]/[I])的增加, PAGE预聚物数均分子量(M_n)和高分子量含量同时增加。但受引发剂和催化剂的活性影响, 当[M]/[I]=200时, PAGE的 M_n 最高可达到8240 g/mol, 多分散系数(DPI)保持在1.15。同时, 通过控制点击化学反应摩尔比及反应时间精确调控了PAGE侧基羟基的接枝率, 最终可将PAGE-OH-Azo的偶氮苯接枝率控制在4.04%~27.78%范围内, 其中PAGE-OH-0.75-Azo接枝率为最佳接枝率, 可使PAGE-OH-Azo变色性能相对最佳。通过研究发现, 所得偶氮苯改性的PAGE具有较好的热稳定性, 且在365 nm紫外光和450 nm蓝光照射下产生快速可逆的光响应行为, 呈现出快速的颜色变化特征。该工作通过对聚醚分子拓扑结构进行合理精确调控, 制备了光响应性能优异、热稳定较好的聚醚材料, 为利用结构设计提升聚醚类光致变色材料的变色性能及拓宽其应用空间提供有力依据。

参考文献

- Cui, B. B.; Guo, C. P.; Zhang, Z. H.; Fu, G. D. Construction of a novel self-bleaching photochromic hydrogel embraced within the Zn-MOF@WO₃ junction for assembling UV-irradiated smart rewritable device. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 455, 140822.
- Fan, J.; Bao, B. W.; Wang, Z. H.; Li, H. Q.; Wang, Y.; Chen, Y. X.; Wang, W.; Yu, D. Flexible, switchable and wearable image storage device based on light responsive textiles. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 404, 126488.
- Bai, X.; Cun, Y. K.; Xu, Z.; Zi, Y. Z.; Ali Haider, A.; Ullah, A.; Khan, I.; Qiu, J. B.; Song, Z. G.; Yang, Z. W. Multiple anti-counterfeiting and optical storage of reversible dual-mode luminescence modification in photochromic CaWO₄: Yb³⁺, Er³⁺, Bi³⁺ phosphor. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 429, 132333.
- Jin, K. F.; Ji, X.; Yang, T. T.; Zhang, J. M.; Tian, W. G.; Yu, J.; Zhang, X.; Chen, Z. Y.; Zhang, J. Facile access to photo-switchable, dynamic-optical, multi-colored and solid-state materials from carbon dots and cellulose for photo-rewritable paper and advanced anti-counterfeiting. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 406, 126794.
- Vuori, S.; Colinet, P.; Norrbo, I.; Steininger, R.; Saarinen, T.; Palonen, H.; Paturi, P.; Rodrigues, L. C. V.; Göttlicher, J.; Le Bahers, T.; Lastusaari, M. Detection of X-ray doses with color-changing hackmanites: mechanism and application. *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, 9(20), 2100762.
- Shen, X. Y.; Akbarzadeh, A.; Hu, Q.; Shi, C.; Jin, Y.; Ge, M. Q. Novel photo-responsive composite fibers fabricated by facile wet-spinning process for UV detection and high-level encryption. *J. Lumin.*, **2022**, 251, 119179.
- Bar, N.; Chowdhury, P.; Roy, D.; Adhikari, S.; Mondal, S.; Das, G. K.; Chandra, S. K. Photochromism of dye containing Schiff base-metal complex: a revisit through spectro-kinetic, thermodynamic and theoretical analyses for the design of a molecular logic gate. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2021**, 420, 113505.
- Hu, J. X.; Li, Q.; Zhu, H. L.; Gao, Z. N.; Zhang, Q.; Liu, T.; Wang, G. M. Achieving large thermal hysteresis in an anthracene-based manganese (II) complex via photo-induced electron transfer. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 2646.
- Liu, Y. W.; Yao, S. M.; Sun, C. Synthesis and application of spiropyran-based photochromic dyes for wool. *Fibres. Polym.*, **2023**, 24(2), 641–652.
- Song, J. J.; Duan, W.; Chen, Y.; Liu, X. Y. Versatile inorganic oligomer-based photochromic spiropyran gels. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2022**, 41(5), 2205037–2205047.
- Morsümbül, S.; Emriye Perrin, A. K.; Çay, A. Photochromic microcapsules for textile materials by spray drying—Part 1: production and characterization of photochromic microcapsules. *AATCC J. Res.*, **2021**, 8(6), 31–40.
- Mandal, M.; Banik, D.; Karak, A.; Manna, S. K.; Mahapatra, A. K. Spiropyran-merocyanine based photochromic fluorescent probes: design, synthesis, and applications. *ACS Omega*, **2022**, 7(42), 36988–37007.
- Simpang, A. I.; Ghifari, A.; Han, S. Y.; Hayati, D.; Long, D. X.; Jang, Y. H.; Hong, J. Metal-free organic dyes featuring an azobenzene bridge for photochromic dye-sensitized solar cells. *ChemistrySelect*, **2023**, 8(20), e202204571.
- Liu, J.; Han, Z.; Wu, P.; Shang, Y.; Chen, J.; Jia, P. Photochromic azobenzene inverse opal film toward dynamic anti-fake pattern. *Molecules*, **2023**, 28(15), 5881.
- Huang, S.; Shen, Y. K.; Bisoyi, H. K.; Tao, Y.; Liu, Z. C.; Wang, M.; Yang, H.; Li, Q. Covalent adaptable liquid crystal networks enabled by reversible ring-opening cascades of cyclic disulfides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(32), 12543–12551.
- Núñez, D. G.; Fasce, D.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A. Photo-induced changes in azobenzene-containing soft materials. *Opt. Mater.*, **2021**, 115, 111032.
- Rodriguez, F.; Jelken, J.; Delpouve, N.; Laurent, A.; Garnier, B.; Duvail, J. L.; Lagugné-Labarthet, F.; Ishow, E. Exploiting light interferences to generate micrometer-high superstructures from monomeric azo materials with

- extensive orientational mobility. *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, 9(19), 2100525.
- 18 Fan, S. J.; Lam, Y.; Yang, J.; Bian, X. Y.; Xin, J. H. Development of photochromic poly(azobenzene)/PVDF fibers by wet spinning for intelligent textile engineering. *Surf. Interfaces*, **2022**, 34, 102383.
- 19 Li, G. Y.; Pan, Z. C.; Jia, Z. Y.; Wang, J.; Wang, J. L.; Zhang, N.; Pan, M. W.; Yuan, J. F. An effective approach for fabricating high-strength polyurethane hydrogels with reversible photochromic performance as a photoswitch. *New J. Chem.*, **2021**, 45(14), 6386–6396.
- 20 Perrier, A.; Maurel, F.; Jacquemin, D. Single molecule multiphotochromism with diarylethenes. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45(8), 1173–1182.
- 21 Zhang, Y.; Raymo, F. M. Photoactivatable fluorophores for single-molecule localization microscopy of live cells. *Methods Appl. Fluoresc.*, **2020**, 8(3), 032002.
- 22 Du, Q. Y.; Zhao, J.; Jiang, L. J.; Liu, Y.; Zhang, X.; Zhou, X.; Wu, Z. T.; Zhang, L.; Luo, X. L. Molecular design on dual stimuli-responsive azobenzene-containing ionic complexes toward self-healing materials under photoirradiation or humid condition at room temperature. *Appl. Mater. Today*, **2023**, 35, 101945.
- 23 Weis, P.; Hess, A.; Kircher, G.; Huang, S.; Auernhammer, G. K.; Koynov, K.; Butt, H. J.; Wu, S. Effects of spacers on photoinduced reversible solid-to-liquid transitions of azobenzene-containing polymers. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25(46), 10946–10953.
- 24 Xu, J.; Niu, B.; Guo, S.; Zhao, X.; Li, X.; Peng, J.; Deng, W.; Wu, S.; Liu, Y. Influence of chromophoric electron-donating groups on photoinduced solid-to-liquid transitions of azopolymers. *Polymers*, **2020**, 12(4), E901.
- 25 Shen, D. F.; Yao, Y.; Zhuang, Q. X.; Lin, S. L. Mainchain alternating azopolymers with fast photo-induced reversible transition behavior. *Macromolecules*, **2021**, 54(21), 10040–10048.
- 26 Shang, C.; Xiong, Z. Q.; Liu, S. J.; Yu, W. Molecular dynamics of azobenzene polymer with photoreversible glass transition. *Macromolecules*, **2022**, 55(9), 3711–3722.
- 27 Chen, Y.; Liu, Q.; Theato, P.; Wei, J.; Yu, Y. L. A convenient route to prepare reactive azobenzene-containing liquid crystal polymers and photodeformable fibers. *Adv. Intell. Syst.*, **2021**, 3(10), 2000254.
- 28 Mao, H. Y.; Lin, L.; Ma, Z. P.; Wang, C. X. Dual-responsive cellulose fabric based on reversible acidichromic and photoisomeric polymeric dye containing pendant azobenzene. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2018**, 266, 195–203.
- 29 Lv, X. H.; Yan, H. Y.; Wang, Z. B.; Dong, J. R.; Liu, C.; Zhou, Y.; Chen, H. X. Effects of hydrogen bonding on photo-responsive behavior of healable azobenzene-containing polyurea elastomers. *Opt. Mater.*, **2023**, 139, 113755.
- 30 Alauddin, S. M.; Aripin, N. F. K.; Velayutham, T. S.; Chaganava, I.; Martinez-Felipe, A. The role of conductivity and molecular mobility on the photoanisotropic response of a new azo-polymer containing sulfonic groups. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2020**, 389, 112268.
- 31 Zhao, P.; Deng, M.; Yang, Y.; Zhang, J.; Zhang, Y. Synthesis and self-assembly of thermoresponsive biohybrid graft copolymers based on a combination of passerini multicomponent reaction and molecular recognition. *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(21), e2100424.
- 32 Ksendzov, E. A.; Nikishau, P. A.; Zurina, I. M.; Presniakova, V. S.; Timashev, P.; Rochev, Y. A.; Kotova, S.; Kostjuk, S. V. Graft copolymers of *N*-isopropylacrylamide with poly(D,L-lactide) or poly(ϵ -caprolactone) macromonomers: a promising class of thermoresponsive polymers with a tunable LCST. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(2), 1344–1357.
- 33 Zhang, Y. X.; Huang, J.; Zhang, J.; Ren, N.; Tong, G. S.; Zhu, X. Y. Dual photo/thermo-responsive polypeptoids. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(1), 24–31.
- 34 曾兵华. 含侧链偶氮苯基团两亲性聚肽嵌段接枝共聚物的合成、表征及性能研究. 上海: 华东师范大学, **2014**.
- 35 Grobelny, Z.; Golba, S.; Jurek-Suliga, J. Characterization of new polyether-diols with different molar masses and modality prepared by ring opening polymerization of oxiranes initiated with anhydrous potassium hydroxide. *J. Polym. Res.*, **2019**, 26(3), 75.
- 36 Shang, X. H.; Fan, X. S.; Yang, S. H.; Xie, Z. Z.; Guo, Y. M.; Hu, Z. G. Synthesis, characterization and self-assembly behavior of zwitterionic amphiphilic triblock copolymers bearing pendant amino acid residues. *RSC Adv.*, **2015**, 5(116), 96181–96188.
- 37 Wang, S.; Liu, W. Q.; Shi, H. Y.; Zhang, F. Y.; Liu, C. H.; Liang, L. Y.; Pi, K. An amino-terminated polyether-grafted graphene oxide for mechanical and thermal properties reinforcement of waterborne epoxy composites. *J. Macromol. Sci. Part A*, **2021**, 58(7), 448–460.
- 38 Naserifar, S.; Kuijpers, P. F.; Wojno, S.; Kádár, R.; Bernin, D.; Hasani, M. *In situ* monitoring of cellulose etherification in solution: probing the impact of solvent composition on the synthesis of 3-allyloxy-2-hydroxypropyl-cellulose in aqueous hydroxide systems.

- Polym. Chem.*, **2022**, 13(28), 4111–4123.
- 39 Gao, T. L.; Xia, X. C.; Tajima, K.; Yamamoto, T.; Isono, T.; Satoh, T. Polyether/polythioether synthesis via ring-opening polymerization of epoxides and episulfides catalyzed by alkali metal carboxylates. *Macromolecules*, **2022**, 55(21), 9373–9383.
- 40 Zhou, Y. M.; Ming, S. J.; Tang, L. Y.; Qu, J. Q. Synthesis of UV-curable polyesters with lateral double bonds by ring-opening polymerization and their properties. *J. Coat. Technol. Res.*, **2021**, 18(6), 1591–1601.
- 41 Qian, Y. C.; Huang, X. J.; Xu, Z. K. Synthesis of polyphosphazene derivatives via thiol-ene click reactions in an aqueous medium. *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, 216(6), 671–677.
- 42 Tain, Y. L.; Jheng, L. C.; Chang, S. K. C.; Chen, Y. W.; Huang, L. T.; Liao, J. X.; Hou, C. Y. Synthesis and characterization of novel resveratrol butyrate esters that have the ability to prevent fat accumulation in a liver cell culture model. *Molecules*, **2020**, 25(18), 4199.
- 43 Chen, M. Y.; Wang, X.; Yang, F. L.; Zhang, J.; Sun, J. Z. Azobenzene functionalized poly(diphenylacetylene): polymer synthesis and tunable fluorescent emission. *J. Polym. Sci.*, **2023**, 61(8), 659–670.
- 44 Xu, T. T.; Guo, S. F.; Li, M. M.; Zhang, Z.; Pang, B. B.; Hu, Y. M. Multiphotoinduced bending of azobenzene-modified graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composite films for smart devices. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2021**, 4(10), 10209–10217.
- 45 Racles, C.; Ursu, C.; Dascalu, M.; Asandulesa, M.; Tiron, V.; Bele, A.; Tugui, C.; Teodoroff-Onesim, S. Multi-stimuli responsive free-standing films of DR1-grafted silicones. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 401, 126087.
- 46 Zhao, M.; Zhou, H. J.; Chen, L.; Hao, L.; Chen, H. Y.; Zhou, X. H. Carboxymethyl chitosan grafted trisiloxane surfactant nanoparticles with pH sensitivity for sustained release of pesticide. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 243, 116433.
- 47 Jing, X. K.; Wang, X. S.; Guo, D. M.; Zhang, Y.; Zhai, F. Y.; Wang, X. L.; Chen, L.; Wang, Y. Z. The high-temperature self-crosslinking contribution of azobenzene groups to the flame retardance and anti-dripping of copolyesters. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(32), 9264–9272.
- 48 Liubimtsev, N.; Zagradka-Paromova, Z.; Appelhans, D.; Gaitzsch, J.; Voit, B. Photoresponsive double cross-linked supramolecular hydrogels based on A-cyclodextrin/azobenzene host-guest complex. *Macromol. Chem. Phys.*, **2023**, 224(3), 2200372.
- 49 Fang, W.; Feng, Y.; Gao, J.; Wang, H.; Ge, J.; Yang, Q.; Feng, W. Visible light-driven alkyne-grafted ethylene-bridged azobenzene chromophores for photothermal utilization. *Molecules*, **2022**, 27(10), 3296.
- 50 Vulcano, R.; Pengo, P.; Velari, S.; Wouters, J.; De Vita, A.; Tecilla, P.; Bonifazi, D. Toward fractioning of isomers through binding-induced acceleration of azobenzene switching. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(50), 18271–18280.