

4-[4-(丙烯酰氧基)苯基偶氮]苯磺酸光异构化反应及光聚合水凝胶制备

刘建伟² 林琳¹ 聂俊^{1,2} 何勇^{1,2}

¹ (教育部碳纤维和功能性聚合物重点实验室 材料科学与工程学院 北京化工大学 北京 100029)

² (北京化工大学常州先进材料研究院 常州 213164)

摘要 研究了水溶性偶氮苯单体 4-[4-(丙烯酰氧基)苯基偶氮]苯磺酸 (APABS) 的光物理性质。考察了溶剂对其光异构化反应的影响, 并将 APABS 和丙烯酸羟乙酯 (HEA) 组成共聚体系, 在交联剂 N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA) 的存在下, 通过光聚合方法制备水凝胶。利用扫描电子显微镜考察了聚合温度对水凝胶内部结构影响。

关键词 偶氮染料, 光致异构, 光聚合, 水凝胶

中图分类号 O644.14, O625.65, TQ316.31

偶氮苯是一种经典的光响应基团, 由于其特有的光致异构性能被广泛应用于电子产品、光开关、生物控释材料^[1,2]、防伪材料、护肤材料等^[3]。水凝胶是由亲水性高分子通过物理、化学作用构成的三维网状结构, 这种结构不溶于水但却可以被大量的水溶胀。目前研究的热点主要在于智能响应型的水凝胶材料, 比如对于光、热、电、pH 等因素的响应体系^[4-12]。其中光响应体系因其响应快速, 定域控释并且对生物活性材料影响较小等特点成为了研究的重点。光聚合技术是利用光能作为反应动力, 引发聚合反应, 最终将单体转化为线性或三维网状的高分子。这种方法具有节省能量, 操作条件温和, 速度快的优势。如果能够把光聚合技术与光响应效应结合起来, 就会实现制造一种成型条件温和、形状可控、响应速度快的新型水凝胶材料的目标。

本工作报道了一种具有光聚合活性的偶氮类单体的光化学性质, 研究了不同溶剂对其光异构化反应速率的影响, 并将其和丙烯酸羟乙酯 (HEA)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA) 组成光聚合体系, 通过光聚合方法制备得到水凝胶, 利用扫描电子显微镜考察了聚合温度对水凝胶内部结构的影响。

1 实验材料和方法

1.1 主要原料

对氨基苯磺酸 (AR): 北化恒业精细化学品有

限公司; 苯酚 (AR), 亚硝酸钠 (AR), 丙烯酸羟乙酯 (HEA): 北京化工厂; 聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA): 美国沙多玛公司; N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA): 天津市福辰化学试剂厂; CQ (樟脑醌), 4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸乙酯 (EDMAB): Aldrich 公司。

1.2 主要设备

光源为 320—500 nm EXFO Lite 点光源, 光纤直径为 5 mm (EXFO, 加拿大), 配有 320—390 nm 和 400—500 nm 的滤光片来分别提供紫外光和可见光; U-3010 UV-Vis 分光光度计 (Hitachi, 日本); EYELA-PSL1800 型低温恒温槽 (东京理化器械株式会社, 日本), UV-A 光强计 (北京师范大学光电仪器厂, 北京); Bruker AV600 型超导核磁共振仪, 用四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 以氘代二甲基亚砷 (d_6 -DMSO) 为溶剂溶解样品; Hitachi S-4700 扫描电镜 (SEM, 日本日立)。

1.3 实验方法

1.3.1 偶氮苯单体的合成 4-[4-羟基苯基偶氮]苯磺酸 (PABS) 参考文献[1] 的方法合成, 并将其与丙烯酰氯反应, 即可以得到 4-[4-(丙烯酰氧基)苯基偶氮]苯磺酸。其反应方程式如图 1 所示。在冰浴温度下, 5.56 g 对羟基苯磺酸溶于 140 mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 加入到 500 mL 三口烧瓶中, 然后加

国家自然科学基金 (50703003)、长江学者高校创新研究团队 (50473024) 计划、产学研前瞻性联合研究项目-液晶(TFT-LCD)彩色滤光片(CF)关键材料开发及高纯化处理集成技术研究 (BY2009121) 资助

第一作者: 刘建伟, 男, 1984 年 9 月出生, 2010 年毕业于北京化工大学, 材料科学与工程专业, 研究方向: 光固化材料, 助理工程师

通讯作者: 何勇, Email: heyong@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 初稿 2010-11-16, 修回 2010-12-15

入 6 mL 三乙胺, 待温度维持在 0—5℃, 用平衡漏斗缓慢滴加装有 4 mL 丙烯酰氯和 40 mL DMF 的混合溶液, 通过调节滴加的速度控制三口烧瓶中的温度, 保证里面反应温度低于 5℃。反应 4 h 后, 得到

桔黄色浑浊液, 过滤沉淀, 用蒸馏水和乙醇 (4:1) 的混合液重结晶得到 2.78 g 纯净 4-[4-(丙烯酰氧基)苯基偶氮]苯磺酸, 产率为 42.1%。

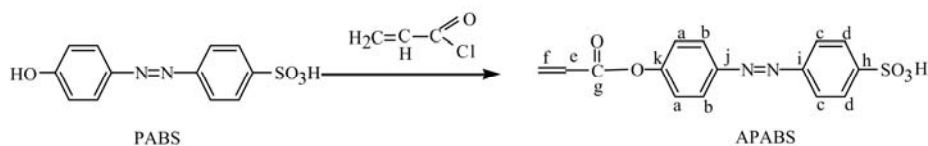


Fig.1 Synthesis of APABS

^1H NMR (600 MHz, d_6 -DMSO): a (7.44, 2H), b (7.86, 2H), c (7.86, 2H), d (7.98, 2H), e (6.45, H), f (6.57, H), g (6.20, H)

^{13}C NMR (600 MHz, d_6 -DMSO): a (122.658, 2C), b (123.322, 2C), c (124.380, 2C), d (127.290, 2C), e (127.877, C), f (134.541, C), g (150.116, C), h (151.027, C), i (152.132, C), j (153.041, C), k (164.324, C)

1.3.2 光异构化速率测定 取计算量的偶氮染料至棕色容量瓶, 分别加入不同溶剂, 使其充分溶解后, 避光室温静置 24 h, 得到预定浓度的溶液。取出 3 mL 染料溶液, 加入 1 cm 光程的石英池, 用胶盖密封并通氮 40 min 后, 以溶剂为参比测定紫外吸收光谱, 然后使用波长为 320—390 nm 紫外光对其进行照射, 并每隔相应的时间间隔测定紫外吸收光谱, 根据其紫外吸收值随照射时间 (t) 延长的变化, 按照下式可以计算出光异构化速率 k :

$$\ln \frac{(A_0 - A_\infty)}{(A_t - A_\infty)} = kt \quad (1)$$

1.3.3 光响应水凝胶的制备 合成步骤参考文献[2]。将 HEA: PEGDA: MBAA 按质量比 100:10:10 混合均匀, 不加或加入 1% 的 APABS, 3% 的引发剂 CQ 和 1% 的助引发剂 EDMAB 后, 溶解完全后将混合物注入到模具中, 并将表面进行包封, 然后在不同温度下, 上下表面共照射 5 min, 所用光强为

1205 mW/cm²。将制备出的水凝胶用水浸泡以除去未反应的成分, 然后用液氮冻住定型, 放入冻干干燥箱在 -50℃ 真空环境下放置 24 h, 除去水分。

1.3.4 SEM 测试 将干燥的样品快速用液氮冷冻后小心掰开, 在新的断面喷上一层金, 然后将其放入 SEM 中, 调节电压为 10 kV 进行测试。

2 结果和讨论

2.1 溶剂对光异构化速率的影响

首先研究了所合成的 APABS 在水和 DMSO 溶液中的光异构化反应。从图 2 中可以看出, 当使用相同的光强对不同的溶液进行照射时, 其光异构反应的速率是不同的, 在 DMSO 中的反应速率明显要大于在水中的反应速率, 并且在 DMSO 溶液中, 其最终转化率也要大于水溶液体系的。所计算得到的反应速率为 $k(\text{DMSO})=0.58 \text{ s}^{-1}$, $k(\text{Water})=0.29 \text{ s}^{-1}$ 。

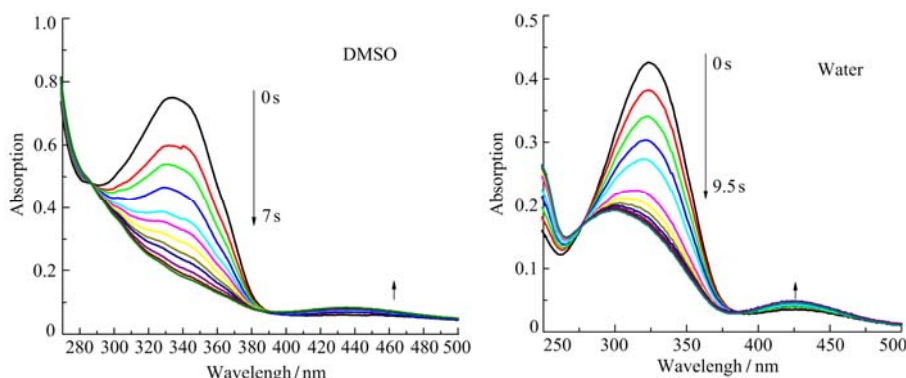


Fig.2 Photo-isomerization of APABS in DMSO and water
[APABS]= 1.042×10^{-5} mol/L, [I]=30 mW/cm²

为了探究产生这种现象的原因, 又对中间产物 PABS 在 DMSO 和水溶液中的光异构化反应进行了研究, 所得到的结果如图 3 所示, 可以看出, 对于

PABS, 其异构化速率也是类似的, 在 DMSO 中的反应速率要大于在水中的反应速率, $k(\text{DMSO})=2.43 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, $k(\text{Water})=1.33 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

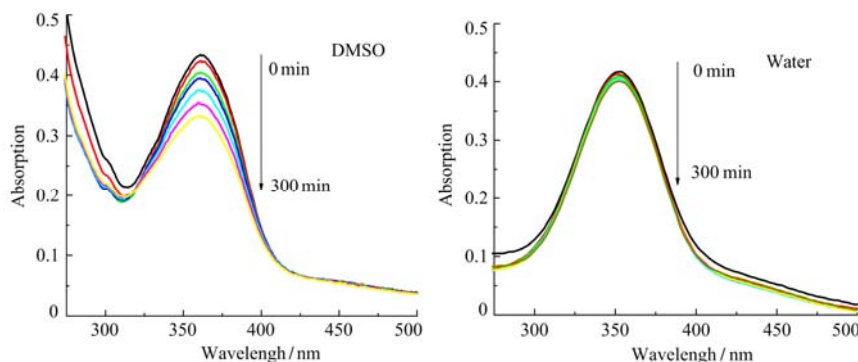


Fig.3 Photo-isomerization of PABS in DMSO and water
[PABS]= 1.042×10^{-5} mol/L, [I]= 30 mW/cm^2

我们认为,这两种偶氮染料的光化学性质之所以受到溶剂的影响,应该归因于两个方面,第一个是溶剂的极性,因为在光致异构化反应会导致分子偶极矩的变化,因此环境的极性一定会对这个过程的动力学性质产生影响;第二是染料与溶剂形成氢键的能力,因为这两种染料分子结构中带有羟基或磺酸基基团,可能会与溶剂产生氢键作用,这也会

对异构化过程产生影响。

为了进一步研究其原因,本文准备了一系列不同溶解度参数的溶剂,来观察 PABS 在其中的光异构化反应性质,其中混合溶剂体积比例为 1:1。表 1 列出了这些溶剂或溶剂组合的极性参数 δ_p 和氢键参数 δ_h , 以及由其共同作用形成的完全溶解参数 δ_a ($\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}$) 的大小^[13]。

Table 1 The δ_p , δ_h and δ_a of different kinds of solvents

Solvent	δ_p / Polar	δ_h / Hydrogen	δ_a / Dissolved parameters
Toluene	1.4	2.0	2.4
Dichloromethane	6.4	6.1	8.8
Ethyl acetate	5.3	9.2	10.6
DMSO	16.4	10.2	19.3
Ethanol	8.8	19.5	21.4
Water	31.3	34.2	46.4

从图 4 中可以看出, PABS 的光致异构速率与极性常数 δ_p 和氢键常数 δ_h 都不是完全相关的,而是和完全溶解参数 δ_a 的大小基本对应的,这与我们的预测是一致的。在完全溶解参数大的溶剂,由于极性和氢键的双重作用,使光异构化速度变得很慢,在完全溶解参数小的溶剂里, PABS 有较快的异构化速度。

从 PABS 的结果看,可以类比 APABS 的规律, APABS 比 PABS 要相对简单一些,因为其结构上没有羟基,其氢键作用要小得多,所以基本上只受溶剂的极性影响,极性大则反应速率小。

另外也可以看出, APABS 和 PABS 的光异构速率有巨大的区别。在同样光强的紫外灯照射下, PABS 在 300 min 内完成了由反式→顺式的转换,且程度较小,而 APABS 仅仅用了 20 s 就完成了由这一转换,且达到了光稳定态的转化。两者的光化学

差异很大,而造成这种原因的仅仅是将 PABS 中的羟基反应掉,接上极性相对较弱的丙烯酸酯基团。我们认为可能与分子轨道排布,氢键作用,电子转移能力和跃迁能量等几个方面共同作用的结果。

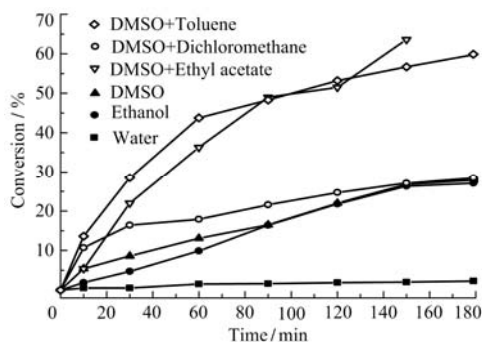


Fig.4 Isomerization rate of PABS in different solvents

[PABS]= 1.042×10^{-5} mol/L, [I]= 30 mW/cm^2

2.2 不同温度下制备含水溶性偶氮苯水凝胶

进一步将 APABS 和 HEA、MBAA 组成光聚合体系, 其中 HEA 是一种常用的用来制备水凝胶的水溶性丙烯酸酯单体, 它也可以增强偶氮染料 APABS 在水中的溶解性能, 而 MBAA 一种水溶性的交联剂。所使用的光引发剂 CQ 和助引发剂 EDMAB 是一种公认具有生物安全性的可见光引发体系, 它在可见光固化齿科修补材料中已经得到了广泛的应用。

之所以选用可见光聚合体系而不是常用的紫外光聚合体系, 是因为偶氮染料在紫外光区有较大的吸收, 并且吸光后会发​​生光异构化反应, 所以如果用紫外光聚合反应, 那么得到了就是有较大顺式异构体分布的体系, 而如果用可见光光聚合反应, 所得到的就是具有绝大部分是反式异构体分布的体系。很明显, 后者在后续的光响应水凝胶的性质调制方面会有更大的调节余地^[2]。

在可见光的照射下, 含有 1%APABS 的体系, 在室温下经过 5 min 可以制备得到性状良好的水凝胶产物。进而分别在温度为 -40°C 、 0°C 、 20°C 、 40°C 下, 也通过可见光照射制备得到了水凝胶, 并且用扫描电子显微镜观察了得到的水凝胶内部结构。从图 5 中可以看出, 水凝胶制备温度也是影响水凝胶内部结构的一个主要因素。随着温度的依次增大, 水凝胶内部孔洞尺寸也随之增大。但是从图 6 中可以看出, 如果不添加偶氮染料, 则水凝胶内部不会产生空洞, 这说明了孔洞的形成和偶氮染料的存在有着直接的联系。我们认为偶氮染料结构具有较强的疏水性, 而偶氮苯结构含量较大的共聚物微区也是具有一定的疏水性, 由其所产生的疏水作用导致了孔洞的形成, 而随着温度增高, 其顺反异构活性也就变大, 因此所占有的自由空间增大, 疏水性增强, 所产生的疏水区间变大, 从而就导致了孔洞的增大。

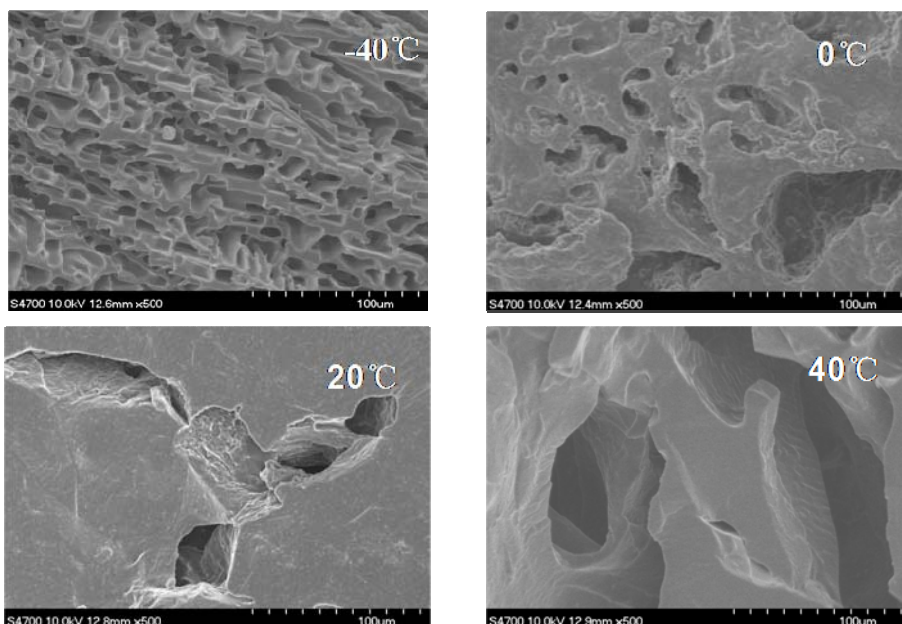


Fig.5 Inner morphous of hydrogels prepared at different temperatures
[APABS]=1%wt, [I]=1205 mW/cm²

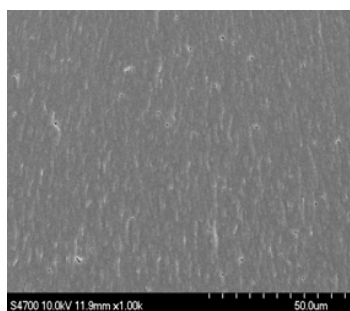


Fig.6 Inner morphous of hydrogels without APABS
[I]=1205 mW/cm², T=20°C

3 结论

所制备的水溶性偶氮苯有很好的光异构化反应能力, 且溶剂对光异构化反应速率有较大影响, 完全溶解参数大的溶剂, 由于极性和氢键的双重作用, 使光异构化速度变慢。成功地应用光聚合方法制备了含有偶氮基团的水凝胶材料, 并且证实升高温度会使得水凝胶材料的内部形态有较大的改变, 且其内部孔洞结构与偶氮染料的存在相关。

参考文献

- 1 Gong C, Wong K L, Lam M H W. *Chem Mater*, 2008, **20**(4): 1353-1358
- 2 LIU Jianwei, NIE Jun, ZHAO Yufei, *et al.* *J Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 2010, **211**(1): 20-25
- 3 刘晓华, 王晓工, 刘德山. *清华大学学报(自然科学版)*, 2002, **42**(5): 622-624
LIU Xiaohua, WANG Xiaogong, LIU Deshan. *J Tsinghua Univ. (Sci & Tech)*, 2002, **42**(5): 622-624
- 4 HAN Jing, WANG Keming, YANG Dongzhi, *et al.* *Int J Biol Macromol*, 2009, **44**(3): 229-235
- 5 Christova D, Velichkova R, Loos W, *et al.* *Polymer*, 2003, **44**(8): 2255-2261
- 6 David G, Simionescu B C, Albertsson A C. *Biomacromolecules*, 2008, **9**(6): 1678-1683
- 7 Jao W C, Chen H C, Lin C H, *et al.* *Polym Adv Technol*, 2009, **20**(8): 680-688
- 8 ZHOU Yingshan, YANG Dongzhi, MA Guiping. *Polym Adv Technol*, 2008, **19**(8): 1133-1141
- 9 Kozlovskaya V, Kharlampieva E, Chang S, *et al.* *Chem Mater*, 2009, **21**(10): 2158-2167
- 10 Lee S M, Chen H, Dettmer C M, *et al.* *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(49): 15096-15097
- 11 Sumaru K, Ohi K, Takagi T, *et al.* *Langmuir*, 2006, **22**(9): 4353-4356
- 12 Tomatsu I, Hashidzume A, Harada A. *Macromolecules*, 2005, **38**(12): 5223-5227
- 13 Gharagheizi F, Sattari M, Angaji M T. *Polymer Bulletin*, 2006, **57**(3): 377-384

Photo-isomerization of 4-[4-(acryloyl)phenylazo]benzene sulfonic acid and hydrogel prepared with photo-polymerization

LIU Jianwei² LIN Lin¹ NIE Jun^{1,2} HE Yong^{1,2}

¹(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

²(Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT The photo-physical properties of the water-soluble substituted azobenzene monomer, 4-[4-(acryloyl)phenylazo]benzene sulfonic acid (APABS), have been studied, and the effects of the solvent on its photo-isomerization performance were investigated. With N, N'-methylenebis acrylamide (MBAA) as cross-linking agents, the copolymer hydrogels of APABS and HEA were prepared through photo-polymerization method. The effects of the polymerization temperature on the interior morphology of hydrogels have been examined by scanning electron microscopy (SEM).

KEYWORDS Azo dye, Photo-isomerization, Photo-polymerization, Hydrogels

CLC O644.14, O625.65, TQ316.31