http://pmse.scu.edu.cn

光致相变型偶氮苯基共聚物的制备及在可逆胶黏剂领域的应用

陈隆旋[1]，公丕文[1]，穆家慧[1]，赵瑞阳[1]，白佳玉[2]
（1. 青岛科技大学 化工学院，山东 青岛 266000；2. 沈阳医学院，辽宁 沈阳 110034）

摘要：光致可逆胶黏剂的设计和开发，在一定程度上解决了传统胶黏剂在分离、回收和修复粘接表面等方面存在的问题。文中设计并合成了一种具有光致相态转换性能的偶氮苯基共聚物（PNY-Azo），其反式构象（固态）和顺式构象（液态）在黏附强度上表现出较大差异，实现了对黏附基材的光控黏附和剥离，可应用于制备光致可逆胶黏剂。通过在共聚物侧链上增加氧原子数量，以此增强了共聚物分子链间的超分子作用（氢键作用）以及共聚物的链间缠结性能，从而有效地提高了PNY-Azo的黏结强度，其反式构象状态下黏结强度最高可达4.59 MPa。

关键词：光响应材料；偶氮苯基共聚物；固-液转换；可逆胶黏剂；黏结强度
中图分类号：TQ433 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）09-0144-06

在现代工业中，传统的商业化胶黏剂被广泛应用于建筑建造、高精尖电子电器以及生物医疗等领域[1, 2]。但是传统胶黏剂很难脱附或者回收利用，造成了较大的资源问题和环境问题，也有悖于我国“碳达峰、碳中和”的长远规划。目前，应用于某些电子设备中的定位胶的脱附，是通过长时间高温蒸煮或者使用强酸、强碱浸泡等方式使黏结剂与黏附基材表面分离，脱附过程时间长、能耗高、成本高。因此，设计和开发具有可循环使用的智能可逆胶黏剂是目前黏合领域亟待解决的一个难题[3]。可逆胶黏剂是一类新型的智能胶黏剂，具有较好的循环使用性能、可控的黏附强度，从而实现按需黏附、脱黏和再黏附的行为[4]。通常，材料在固态下的黏结性能较强、液态下的黏结性能较弱，所以在室温具有较佳固/液转换性能的材料被认为是一类比较理想的可逆胶黏剂[5]，如超分子聚合物可逆胶黏剂[6]、光化学键可逆胶黏剂[7]和光致异构化可逆胶黏剂[8]。

光致异构化可逆胶黏剂是指光响应型材料能够在不同波长的光照射下实现固-液两相态之间的相态转换，进而实现对基材的黏附和脱附过程。偶氮苯作为最具发展前景的光响应材料之一，因其本身优异的光致顺反异构化特性而被广泛应用于分子驱动器[9]、光信息存储[10]、太阳热能燃料等领域[11]。研究发现，不同构象的偶氮苯及其衍生物的熔点（T_m）或玻璃态转变温度（T_g）具有较大差异，通常为顺式构象的T_m或T_g较低，反式构象的T_m或T_g较高，而当顺式构象的T_m/T_g低于室温、反式构象T_m/T_g高于室温时，偶氮苯类材料在室温下可具有光致固-液转换的能力[12]，这为其应用于光致可逆胶黏剂提供了理论依据[13]。

本文以偶氮苯基丙烯酸酯单体为光响应基团，以含有氧原子的丙烯酸乙氧基乙氧基乙基酯为柔性组分，通过自由基聚合反应合成了一种具有光致固-液相态转换性能的偶氮苯基共聚物（PNY-Azo）。其可以在不同波长的光诱导下快速实现固-液相态转换，改变其黏附强度大小，从而实现对基材的黏附和脱附。由于在聚合体系中引入了多个氧原子的长烷基链丙烯酸酯，增加了其聚合物柔韧

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0182
收稿日期：2022-11-02
基金项目：辽宁省博士科研启动基金计划项目（2019-BS-234）；吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室开放课题（sklssm2022035）；宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题（2021-k60）
通讯联系人：白佳玉，主要从事药物合成和医学检验方面研究，E-mail: 544244891@qq.com；
赵瑞阳，主要从事功能化光响应材料研究，E-mail: zhaoruiyang1985@163.com

性和分子链间超分子（氢键）作用，进而促使反式固态PNY-Azo具有较强的黏附强度，为制备具有高黏附强度的偶氮苯基光控可逆胶黏剂提供了新的设计思路。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

对甲基苯胺（99%）、丙烯酰氯（96%）、三乙胺（97%）、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯（96%）：由阿拉丁试剂上海有限公司提供；苯酚（99%）、偶氮二异丁腈（98%）、盐酸（37%）、亚硝酸钠（分析纯）、氢氧化钠（分析纯）、碳酸钠（分析纯）：由国药集团化学试剂有限公司提供；二氯甲烷、石油醚、苯甲醚：分析纯，由天津富宇精细化工有限公司提供。

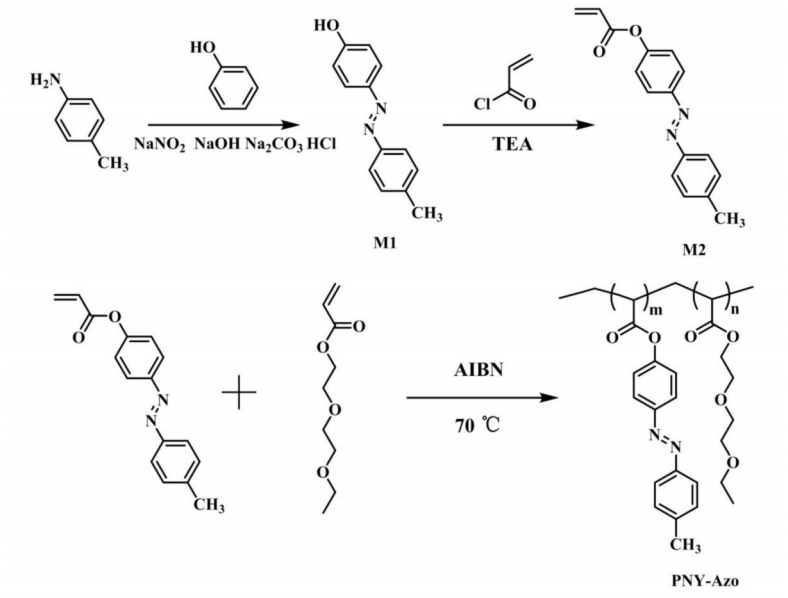
紫外-可见分光光度计（UV-Vis）：TU-1810型，北京普析通用仪器有限责任公司；万能拉伸试验机：郑州科泰实验设备有限公司；355 nm紫外灯：5 mW/cm^2，中山市紫姑电器厂；LED灯：0.2 mW/cm^2，无任何滤光片。

1.2　合成过程

1.2.1　4-羟基-4’-甲基偶氮苯（M1）的合成：将对甲苯胺（1.07 g，10.0 mmol）和盐酸（37%，2.5 mL）溶解在去离子水（10 mL）中作为溶液A。亚硝酸钠（0.69 g，10.0 mmol）溶解在去离子水（1.5 mL）中，作为溶液B。然后将溶液B缓慢加入溶液A中，在0 ℃搅拌反应4 h。将苯酚（0.94 g, 10.0 mmol）、碳酸钠（1.09 g, 10.3 mmol）和氢氧化钠（0.40 g, 10.0 mmol）溶解在去离子水（10 mL）中并滴加到上述混合溶液中，室温搅拌4 h。停止反应，用盐酸调节溶液pH值至7。粗产品用硅胶柱层析纯化，以二氯甲烷和石油醚（CH_2Cl_2∶PE=1∶1）为洗脱液，得到淡黄色粉末（M1），最终产率为75%。^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.78~7.89(d, 2H), 7.73~7.78(d, 2H), 7.10~7.34(d, 2H), 6.84~6.97(d, 2H), 5.50(s, 1H), 2.42(s, 3H)。

1.2.2　4-羟基-4’-丙烯酸酯基偶氮苯（M2）的合成：将M1固体粉末充分的溶解在无水二氯甲烷（5 mL）中；然后将三乙胺（1.20 g, 12.2 mmol）加入到上述溶液中，并在搅拌状态下加入丙烯酰氯（0.41 g, 4.5 mmol）；将混合溶液在室温搅拌10 h。反应结束后，粗产物用硅层析胶柱纯化，以二氯甲烷和石油醚（CH_2Cl_2∶PE=1∶2）为洗脱液，用无水乙醇重结晶得到橙黄色晶体（M2），最终产率为53%。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.69~7.99(d, 2H), 7.76~7.83(d, 2H), 7.26~7.56(m, 4H), 6.61~6.67(d, 2H), 6.34~6.38(m, 1H), 6.05~6.08(d, 2H), 2.44(s, 3H)。

1.2.3　二元偶氮苯基共聚物（PNY-Azo）的合成：将丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯（0.38 g, 2.0 mmol）、M2（0.26 g, 1.0 mmol）和偶氮二异丁腈（0.02 g, 0.1 mmol）溶于苯甲醚（3 mL）中。抽冻3个循环后，将溶液升温至50 ℃，在N_2氛围下反应2 h，然后升温至70 ℃继续反应24 h。反应结束冷却至室温后，将混合物滴入冰甲醇中，得到粗产品。随后，用水和



Scheme 1 Synthesis route of PNY-Azos

甲醇交替洗涤3次，60 ℃干燥12 h，得到淡黄色凝胶PNY-Azo。聚合条件不变，调节M2组分含量，合成系列不同M2质量分数的PNY-Azos共聚物，并命名为PNY-Azo-7（偶氮苯含量7%）、PNY-Azo-13（偶氮苯含量13%）、PNY-Azo-21（偶氮苯含量21%）和PNY-Azo-29（偶氮苯含量29%）。

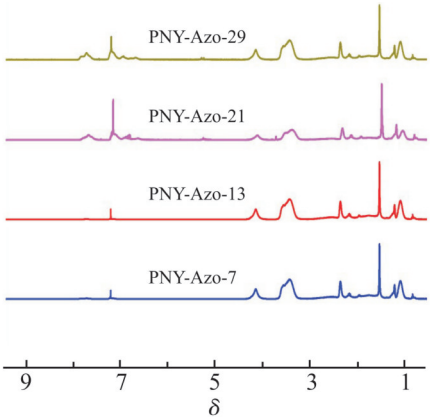


Fig. 1 ^{1}H-NMR spectra of PNY-Azo

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振分析：采用BRUKER AVANCE 500 MHz型核磁共振波谱仪（NMR，德国-瑞士布鲁克光谱仪器公司），溶剂均使用氘代氯仿。

1.3.2 分子量及其分布测定：采用Agilent HPLC型凝胶渗透色谱（GPC），使用聚苯乙烯为标样，无水THF作为流动相，流速为1.0 mL/min，用于GPC分析的样品浓度为5~10 mg/mL。

1.3.3 热性能分析：采用Netzsch 204 F1型差示扫描量热分析仪（DSC，德国耐驰热有限公司），测试温度范围为－50~200 ℃，升温速率5 ℃/min，氮气流速为50 mL/min。

1.3.4 **PNY-Azo**的黏附性能测试：将15 mg固体PNY-Azo经过光致液化涂附于基板（75 mm×25 mm）的一端，然后将另一块基板放置在液化的PNY-Azo上，在2块基板之间形成黏附尺寸为15 mm×25 mm、黏附厚度为0.1 mm的黏附区域，液化的PNY-Azo在可见光照射下恢复为固态，从而将2块基板黏附在一起。通过单搭剪切实验将样品以0.2 mm/min的拉伸速度拉伸至失效[14]，重复5次，取平均值作为PNY-Azos的黏结强度。

Tab. 1 Detailed data of PNY-Azos with different AZ contents

Entry	Adhesives	AZ content/%	M_n×10^{-3}	PDI
1	PNY-Azo-7	7	41.2	2.68
2	PNY-Azo-13	13	40.0	2.14
3	PNY-Azo-21	21	43.2	2.75
4	PNY-Azo-29	29	42.4	3.17

2 结果与讨论

2.1 PNY-Azos的结构表征

系列偶氮苯基团含量不同的共聚物PNY-Azos合成路线如Scheme 1所示，其^{1}H-NMR图谱及GPC详细参数如Fig.1和Tab.1所示。

2.2 PNY-Azos的光响应性质

合成的系列PNY-Azo具有较佳的光致异构化性能，以PNY-Azo-21为例，利用UV-Vis光谱研究了其光致可逆异构化过程，见Fig.2。Fig.2(a)是PNY-Azo-21的二氯甲烷溶液（浓度为1×10^{-5} mol/L）在紫外光诱导下的吸收光谱，其中，345 nm出现的强吸收峰归属于反式PNY-Azo-21的π-π*跃迁特征吸收峰，450 nm处的弱吸收峰归属为顺式PNY-Azo-21的n-π*跃迁特征吸收峰[14]。在紫外光的辐照下，345 nm处的吸收峰强度逐渐减弱，450 nm处的吸收峰强度逐渐增强，这是由于PNY-Azo-21在紫外光的诱导下

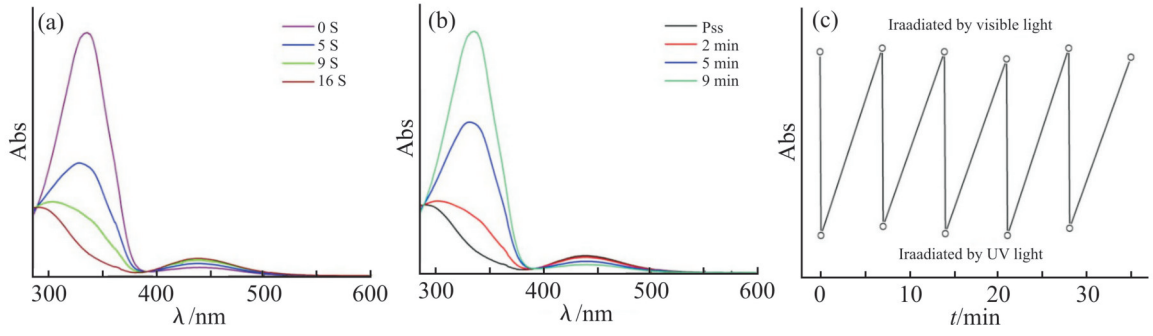


Fig. 2 Time-resolution UV-vis spectra of PNY-Azo-5 irrational by (a)355 nm light and (b)visible light; (c)reversibility of photoisomerization of PNY-Azos

Tab. 2 Detailed data of copolymer photoisomerization

Entry	Adhesives	Abs of 350 nm before UV	Isomerization time/s	Isomerization efficiency/%	Abs of 350 nm after 5 cycles
1	PNY-Azo-7	1.21	14	69	1.20
2	PNY-Azo-13	1.22	16	73	1.22
3	PNY-Azo-21	1.22	16	79	1.21
4	PNY-Azo-29	1.21	15	78	1.21

逐渐由反式构象异构化为顺式构象。当紫外光辐照16 s后,吸收光谱不再发生变化,这表明PNY-Azo-21溶液达到了光稳态(PSS),其光致异构化效率为79%。然后在可见光辐照下,PNY-Azo-21的吸收光谱发生了与Fig.2(a)相反的变化,如Fig.2(b)所示,这是由于PNY-Azo-21在可见光的诱导下由顺式构型异构化为反式构型。PNY-Azo-21二氯甲烷溶液在360 nm处的吸收经紫外光和可见光交替辐照至少5个循环无明显下降,如Fig.2(c)所示,这表明PNY-Azo-21的光致异构化具有良好的可逆性。其它3种PNY-Azos共聚物的光致异构化过程与PNY-Azo-21类似,详细数据见Tab.2。

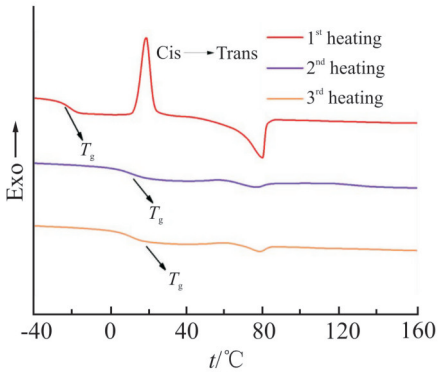


Fig. 3 DSC cuvers of PNY-Azo-21

Tab. 3 Detailed data of DSC

Entry	Adhesives	T_g of cis/℃	Isomerization temperature/℃	T_g of trans/℃
1	PNY-Azo-7	-22	20	9
2	PNY-Azo-13	-25	20	10
3	PNY-Azo-21	-25	20	12
4	PNY-Azo-29	-29	20	12

2.3 PNY-Azos的热力学性质

称取一定量反式PNY-Azo-21置于铝制坩埚中,试样经紫外灯辐照8 min后充分被光致液化,采用差示扫描量热法对其热力学性质进行研究,Fig.3为PNY-Azo-21的3次升温过程的DSC曲线图。在第1次升温过程中,−29 ℃处出现的吸热峰归属于顺式PNY-Azo-21的T_g,随后在18 ℃附近出现的放热峰归属于顺式PNY-Azo-21在热诱导下异构化为反式构象的非辐射放热过程[15]。在第2次和第3次升温过程中,12 ℃出现的吸热峰归属于反式PNY-Azo-21的T_g,18 ℃附近并没有出现和第1次升温曲线中相同的放热峰,这是由于顺式PNY-Azo-21在热诱导的作用下完全由顺式构型转变为了反式构型,此外反式PNY-Azo-21的T_g高于0 ℃,这表明反式PNY-Azo-21在室温条件下为固态。合成的系列PNY-Azos共

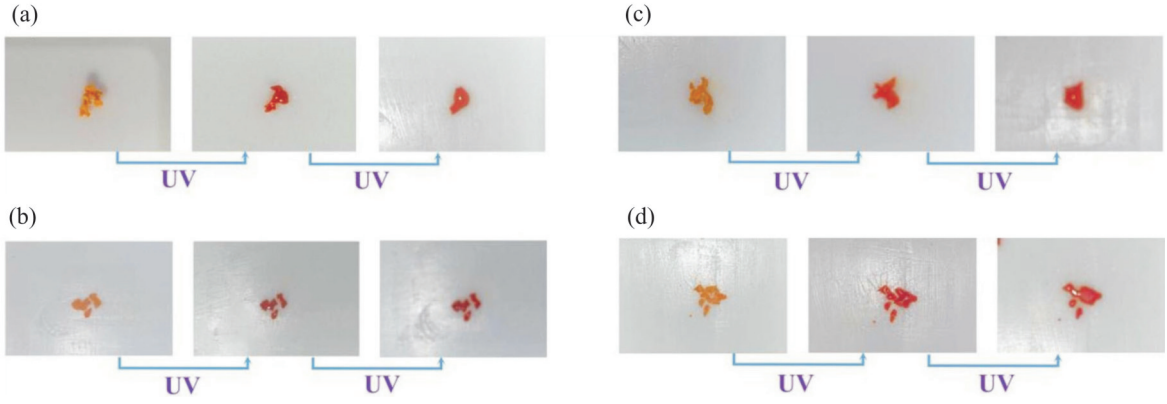


Fig. 4 Photoinduced phase transition experiment of PNY-Azo induced by 355 nm UV light
(a): PNY-Azo-7; (b): PNY-Azo-13; (c): PNY-Azo-21; (d): PNY-Azo-29

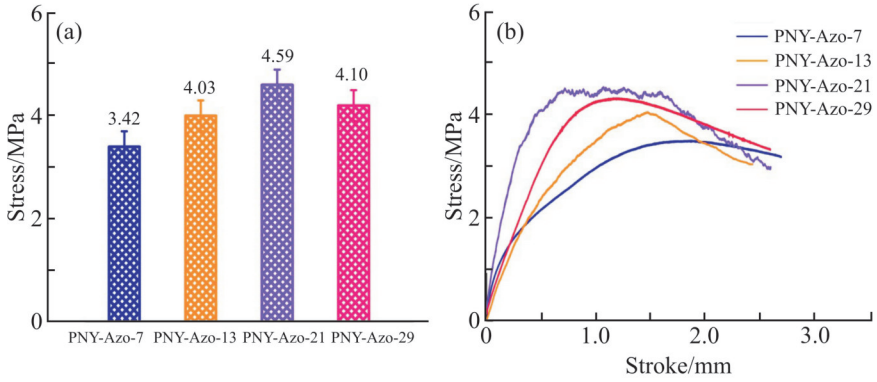


Fig. 5 (a)Adhesion strength of PNY-Azos on glass substrates; (b)single lap shear-stress curves of PNY-Azos on glass substrates

聚物的DSC详细数据见Tab.3。

2.4 PNY-Azos的光致相态转变性能

由PNY-Azo-21的DSC曲线可知，PNY-Azo-21的顺反异构体的热力学性质具有较大差异，对PNY-Azos的光致相态转变性能进行了考察。Fig.4分别为在室温条件下4种PNY-Azos在355 nm紫外光诱导下的数码照片。从图中可以看出，4种PNY-Azos在紫外光的作用下逐渐开始液化，由反式固态转变为顺式液态，并在紫外光照射8 min后完全液化，这表明所制备的系列PNY-Azos具有光致固液相态转换的性能。但由于4种PNY-Azos的偶氮基团的含量不同导致PNY-Azos光致液化能力不同，其中PNY-Azo-7由于光敏基团含量最少，导致其光致液化能力最弱。

2.5 PNY-Azos的光开关黏附性能

合成的系列PNY-Azos具有光致相态转变性能，这为光开关可逆胶黏剂提供了应用基础，对PNY-Azos的黏附性能进行了研究。Fig.5为固态反式PNY-Azos对于玻璃基板的黏附强度差异图以及对应的单搭剪切应力-位移曲线。从Fig.5(a)中可以看出，4种PNY-Azos对于玻璃板的黏附强度分别为3.42 MPa，4.03 MPa，4.59 MPa和4.10 MPa。其中，PNY-Azo-21的黏附强度最高，为4.59 MPa；而PNY-Azo-7的黏附强度最低。导致PNY-Azo-7黏附强度降低的原因是PNY-Azo-7中偶氮苯基团含量低，使其在紫外光作用下不能充分光致液化以至于其不能与黏附表面密切接触，而当偶氮苯含量进一步增加时，由于偶氮苯分子本身刚性较强，使共聚物的链间纠缠能力降低，从而导致黏结能力有所下降。

3 结论

本文利用自由基聚合反应合成了一种基于4-(对甲苯基二氮烯基)苯基丙烯酸酯单体的二元偶氮苯基共聚物PNY-Azo。通过调节聚合体系中光敏基团的含量，使合成的系列PNY-Azos在具有光致异构化性能的同时还可进行可逆的光致固-液相态转变，其可以在355 nm紫外光和可见光的诱导下进行可逆的相态转换，进而实现对于基材的可逆黏附和脱附过程。由于在聚合体系中引入了含氧原子的丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯，增加了聚合物分子间的超分子作用，从而使反式构象下的PNY-Azo黏附性能相较于之前所报道的偶氮苯基光开关可逆胶黏剂有了显著的提升。

参考文献：

[1] Kurimura H, Watanabe J, Oshima K, *et al*. Development of a next-generation temporary fixing agent for electronic materials[J]. Polymer Journal, 2016, 48: 565-570.

[2] Lu Y C, Broughton J, Winfield P. A review of innovations in disbonding techniques for repair and recycling of automotive vehicles[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 50: 119-127.

[3] Pang C H, Kwak M K, Lee C S, *et al*. Nano meets beetles from wing to tiptoe: versatile tools for smart and reversible adhesions [J]. Nano Today, 2012, 7: 496-513.

[4] Akiyama H, Fukata T, Yamashita A, *et al*. Reworkable adhesives composed of photoresponsive azobenzene polymer for glass substrates[J]. The Journal of Adhesion, 2017, 93: 823-830.

[5] Akiyama H, Kanazawa S, Yoshida M, *et al*. Photochemical liquid-solid transitions in multi-dye compounds[J]. Molecular Crystals

and Liquid Crystals, 2014, 604: 64-70.

[6] Heinzmann C, Weder C, de Espinosa L M. Supramolecular polymer adhesives: advanced materials inspired by nature[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45: 342-358.

[7] Michal B T, Jaye C A, Spencer E J, *et al*. Inherently photohealable and thermal shape- memory polydisulfide networks[J]. ACS Macro Letters, 2013, 2: 694-699.

[8] Zhang P, Cai F, Wang W Z, *et al*. Light- switchable adhesion of azobenzene- containing siloxane based tough adhes[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 2325-2329.

[9] Lu X, Guo S, Tong X, *et al*. Tunable photocontrolled motions using stored strain energy in malleable azobenzene liquid crystalline polymer actuators[J]. Tetrahedron Letters, 1979, 20: 4569-4572.

[10] El- Mahdy A F, Lin F W, Su W H, *et al*. Photoresponsive azobenzene materials based on pyridine- functionalized benzoxazines as surface relief gratings[J]. Chemical journal of Chinese Universities, 2019, 40: 358-365.

[11] Kucharski T J, Tian Y, Akbulatov S, *et al*. Chemical solutions for the closed-cycle storage of solar energy[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31:2008496.

[12] Liu Z X, Feng, Y, Yan Z C. Multistimuli responsive dendritic organogels based on azobenzene- containing poly(aryl ether) dendron[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24: 3751-3757.

[13] Xu W C, Sun S, Wu S. Photoinduced reversible solid- to- liquid transitions using photoswitchable materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 9712-9740.

[14] Zhao R Y, Han J S, Huang M, *et al*. Photoresponsive conjugated microporous polymer films fabricated by electrochemical deposition for controlled release[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38: 1700274.

[15] Lee T H, Han G Y, Yi M B, *et al*. Rapid photoresponsive switchable pressure- sensitive adhesive containing azobenzene for the mini- light emitting diode transfer process[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 43364-43373.

Preparation of Photoconvertible Phase Change Azo-Phenyl Copolymers and Application in the Field of Reversible Adhesives

Longxuan Chen[1], Piwen Gong[1], Jiahui Mu[1], Ruiyang Zhao[1], Jiayu Bai[2]

(*1. Department of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, China; 2. Shenyang Medical College, Shenyang 110034, China*)

ABSTRACT: The design and synthesis of photo- induced reversible adhesives are considered to be the solution to the problems of traditional adhesives in separating, recycling and repairing. An azophenyl copolymer (PNY-Azo) with photo-induced phase change property was designed and synthesized. The PNY-Azo performs great adhesion strength difference between *trans* conformation (solid state) and *cis* conformation (liquid state), which is suitable for photo- induced reversible adhesives application due to the reversible photo-induced bonding/debonding process between two substrates. By increasing the number of oxygen atom on the side chains of the copolymer, the supramolecular interaction (H bond) between the copolymer molecular chains and entanglement of copolymer chains is improved, which can enhance the adhesion strength (up to 4.59 MPa) of *trans* conformation PNY-Azo effectively.

Keywords: photo- responsive materials; azophenyl polymers; solid- liquid conversion; reversible adhesive; adhesion strength