

偶氮聚合物三角状聚集体的制备及光致形变行为研究^{*}

刘俊鹏 和亚宁 王晓工^{**}

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 利用滴加沉淀剂法,通过偶氮聚合物 BP-AZ-2CA 在 DMF-H₂O 体系中自组装得到了碗状的聚集体. 利用透射电镜等对聚集体的组装过程及最终形貌等进行了表征. 研究表明,通过调节初始聚合物浓度以及制备过程中的滴加水速率,可得到不同尺寸的碗状聚集体. 将碗状聚集体置于单束偏振 Ar⁺ 激光(488 nm, 110 mW/cm²)照射下,所有的碗状聚集体都发生了沿着激光偏振方向的拉伸. 碗状聚集体在激光拉伸后仍然维持中空的结构.

关键词 碗状聚集体, 偶氮聚合物, 光致形变, 自组装

由于偶氮聚合物具有独特的光响应性,近年来有关研究引起了广泛关注^[1~11]. 在特定波长的光的照射下,偶氮生色团可以发生顺反异构,导致偶氮聚合物表现出光响应性,如光致黏度改变、光致溶解性改变以及光致表面能改变等^[1,2]. 自偶氮聚合物膜在干涉激光照射下可形成表面起伏光栅(SRG)的现象被发现以来,光诱导分子迁移引起了科学界的广泛关注^[10,11]. 这是一类新的光物理现象,在表面结构制备和光存储等方面有潜在的应用价值. 通过加沉淀剂法,可以制备双亲性偶氮聚合物自组装胶体球. 这种胶体球在单束或两束干涉偏振 Ar⁺ 激光照射下可以沿着激光偏振方向拉伸^[12,13]. 已报道的研究工作考察了一些对胶体球形变有明显影响的因素,包括生色团含量^[14]、链结构^[15]、胶体球组分^[16]以及胶体球尺寸^[17]等.

利用自组装制备特殊形状胶体颗粒是近年来

研究的热点. Eisenberg 等报道了利用无规聚合物制备碗状聚集体^[18]. 利用偶氮聚合物在溶剂体系中的自组装可得到具有光响应性的特殊形状胶体颗粒. 目前,尚鲜见有关研究的报道. 本文利用一种羧基含量较高的偶氮聚合物 BP-AZ-2CA 制备了具有光响应性的碗状形貌的聚集体,研究了聚集体形成的临界水含量,利用透射电镜(TEM)表征了聚集体形貌,并对其光致形变行为进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

所用聚合物 BP-AZ-2CA 的结构式如图 1 所示. 该聚合物采用前体聚合物的重氮偶合方法合成^[19]. 前体聚合物的合成及表征方法已在前文中报道^[19]. 前体聚合物的数均分子量为 35000,分子量分布为 2.2. BP-AZ-2CA 合成采用的重氮盐制

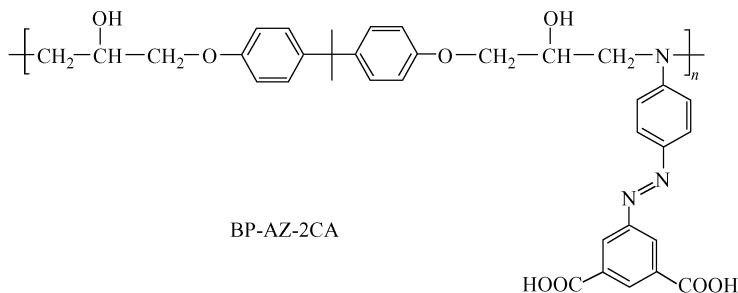


Fig. 1 Chemical structure and abbreviation of BP-AZ-2CA

^{*} 2009-11-27 收稿, 2009-12-11 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50533040)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail:

wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09425

备方法和反应条件见文献[20]. 最终产物的 BP-AZ-2CA 的核磁为 8.52 (1H, s), 8.45 (2H, d), 7.77 (2H, d), 7.08 (4H, d), 6.91 (2H, d), 6.84 (4H, d), 4.12 (2H, m), 3.70 ~ 4.00 (6H, br), 3.40 ~ 3.70 (2H, m), 1.55 (6H, s). 所用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为除水的分析纯 DMF, 所用的水为超纯水(Milli-Q water, 电阻率 > 18 M Ω ·cm).

1.2 聚集体的制备及表征

聚集体制备方法为“加沉淀剂法”, 即先将 BP-AZ-2CA 溶解在 DMF 中, 浓度为 0.2 mg/mL, 放置 72 h 以上. 取 1 mL 溶液于称量瓶中, 并用 78-1 型磁力搅拌器搅拌溶液, 利用注射泵作为进液系统, 一定的速率(0.5 μ L/s ~ 15 μ L/s)向溶液中滴加 2 mL 水, 当此过程进行完毕之后, 加大量的水(最终的总体积为 10 mL). 聚集体制备过程中通过测量散射光强度检测聚集体的组装过程. 用截留分子量为 3000 的透析膜, 将得到的悬浮液对水透析 72 h 以移除体系中残留的有机溶剂. 透析样品 2 mL 于 1000 mL 的烧杯中, 电磁搅拌, 透析 24 h 后换水后继续透析 48 h.

光致形变研究用样品采用干燥后的聚合物聚集体. 将制得的聚集体分散液滴到普通的铜网(一般为碳支持膜)上, 待液滴干燥后, 再经过真空烘箱干燥 24 h. 利用 488 nm 的 Ar⁺ 激光照射确定时间后, 进行透射电镜观察.

2 结果与讨论

2.1 聚集体的组装

碗状聚集体制备采用在聚合物 DMF 溶液中逐步增加水含量的方法. 通过检测聚集体形成过程中的散射光强变化, 可以得到体系的临界水含量(CWC). BP-AZ-2CA 体系的散射光强与体系中水含量的关系如图 2 所示. 可以看出在初始阶段, 随着水含量增加, 散射光强度变化很小; 当水含量增加到一定值时, 散射光强发生突变. 这个临界点表明聚合物分子开始发生聚集. 随着水含量的增加, 体系散射光强度急剧增大. 经过对突变点前后附近的点分别进行直线拟合, 两条直线的交点所对应的横坐标的值即为 CWC. 图 2 对应体系的 CWC 为 23% (体积百分比). 实验过程中, 当滴加 2 mL 水后, 体系中水含量远大于 23%, 因此可以认为此时聚集体的聚集过程已经基本完成.

通过调整滴加水速率可以控制聚集体的形貌和尺寸, 对于 BP-AZ-2CA, 实验选取了 6 个滴加水

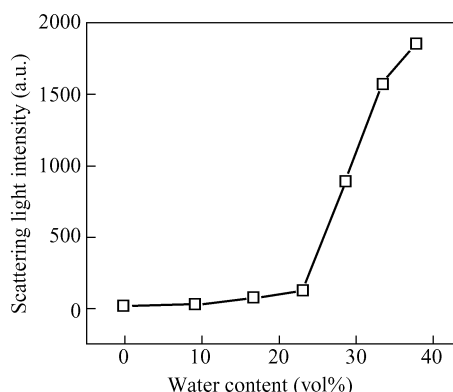


Fig. 2 Scattering light intensity as a function of the water content (vol%) in the DMF-H₂O dispersion media, the original concentration is 0.2 mg/mL.

速率, 依次为 15、10、5、2、1 和 0.5 μ L/s, 得到的聚集体形貌如图 3 所示. 从图中可以看出, 当滴加水速率较快时, 如 15 μ L/s, 得到的聚集体非常小, 并且衬度较低, 但是可以辨认出来为两种形貌, 较大的碗状聚集体以及较小的球状聚集体. 随着滴加水速率的减小, 聚集体逐渐增大, 但是仍然为两种形貌的聚集体, 并且这两种聚集体随着滴水速率的减小, 同时增大. 滴水速率减小到 10 μ L/s 时, 碗状聚集体和较小球形聚集体的形貌非常清楚, 滴水速率继续减小到 2 μ L/s 后, 继续减小滴水速率, 形貌变化不大, 聚集体的尺寸增大也不明显. 在滴水速率较大时, 胶体粒子成核和增长是一个非热力学平衡过程, 成核速率较快可能是造成粒径减小的主要原因^[14].

2.2 碗状聚集体的光致形变

利用图 3(e) 同样条件制备的样品为研究对象, 适当干燥后利用激光分别照射不同时间, 并利用透射电镜观察聚集体形变. 所用的光源为 488 nm 单束偏振 Ar⁺ 激光, 光强为 110 mW/cm².

图 4 给出一些典型的透射电镜照片, 其中照片(a)、(b)、(c)和(d)对应的激光照射的时间分别为 5、15、30 和 45 min. 从图中可以看出, 照射 5 min 后, 碗状胶体球拉伸并不十分明显, 观测单个碗状聚集体, 如图 4(a2) 中所示, 可以发现有一定的拉伸, 但不明显. 当光照时间增加到 15 min 时, 拉伸比较明显, 图 4(b1) 中所示的碗状聚集体全都发生了沿同一方向的拉伸, 这个方向即为偏振激光的偏振方向. 图中也能观察到较小的球形粒子几乎没有变形. 这与已报道的研究结果是一致的, 即粒子尺寸较小时很难发生光致形变^[15].

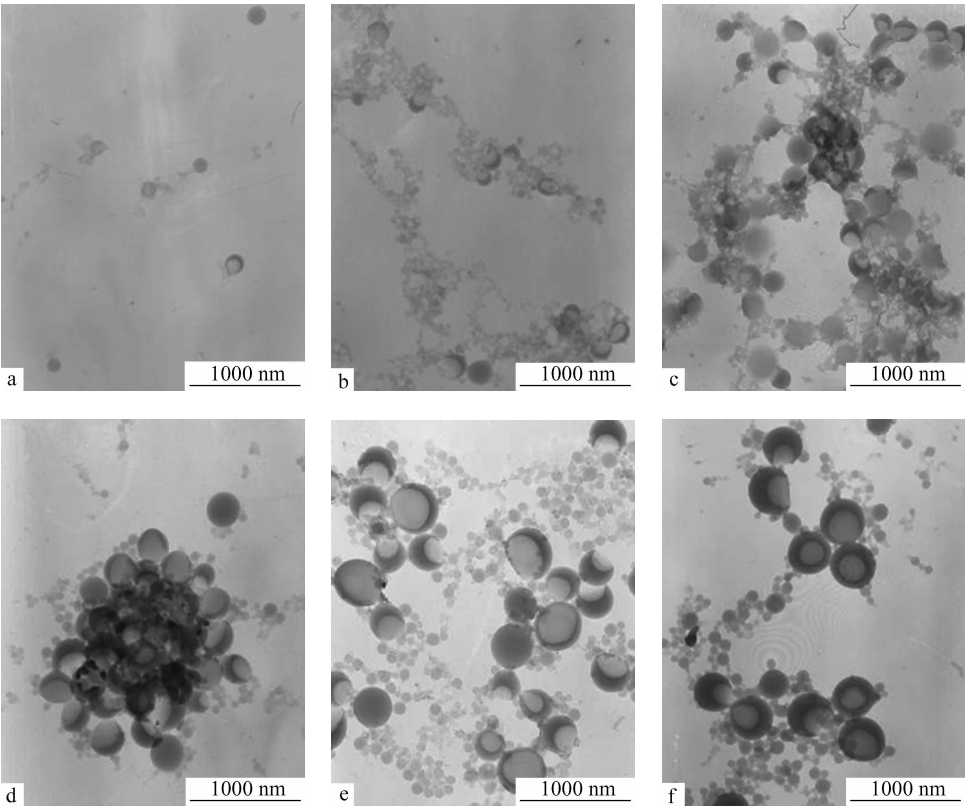


Fig. 3 Typical TEM images of the colloidal spheres composed of BP-AZ-2CA
The polymer initial concentration are 0.2 mg/mL and water-adding rate are (a) 15 $\mu\text{L/s}$, (b) 10 $\mu\text{L/s}$, (c) 5 $\mu\text{L/s}$, (d) 2 $\mu\text{L/s}$, (e) 1 $\mu\text{L/s}$ and (f) 0.5 $\mu\text{L/s}$

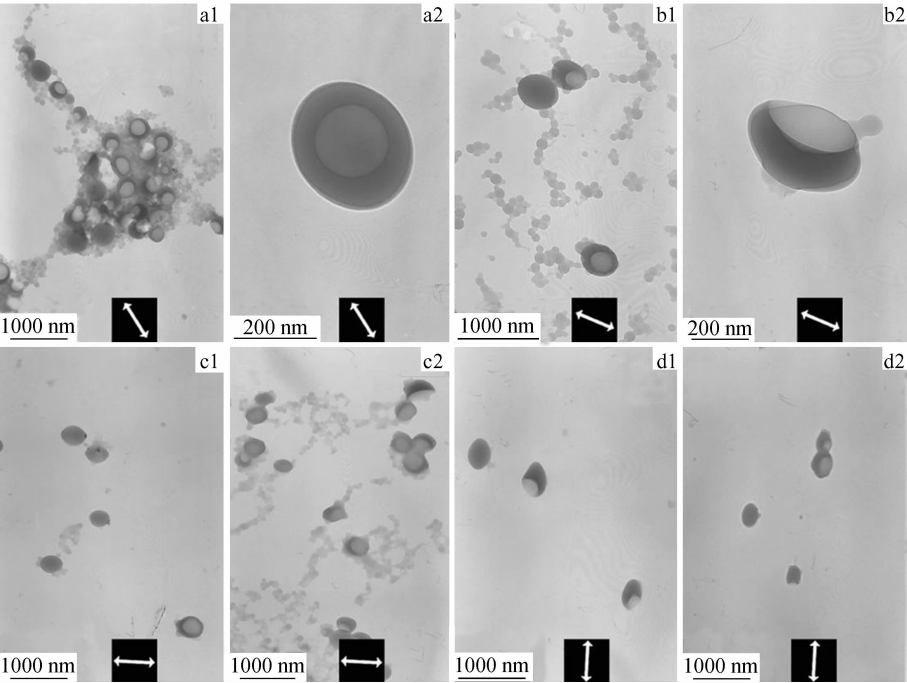


Fig. 4 Typical TEM images of the colloidal spheres composed of BP-AZ-2CA after being irradiated with a linearly polarized Ar^+ laser beam (488 nm , 110 mW/cm^2) for (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min and (d) 45 min
The arrow at the middle bottom of each image indicates the polarization direction of the laser beam

图 4(b2) 给出的是一个单独的碗状聚集体光照 15 min 后的结果,可以发现聚集体整体发生了拉伸,同时原来圆形的缺口也变成了椭圆形.随着光照时间的继续增加,聚集体沿着激光偏振方向的变形越来越明显,如图中(c)和(d)所示.

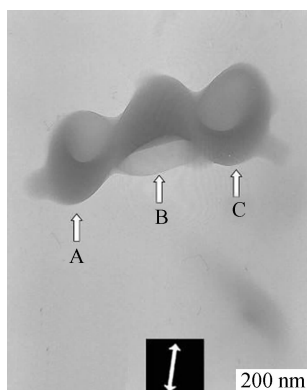


Fig. 5 Typical TEM images of the colloidal spheres composed of BP-AZ-2CA after being irradiated with a linearly polarized Ar^+ laser beam (488 nm, $110 \text{ mW}/\text{cm}^2$) for 45 min. The arrow at the middle bottom of the image indicates the polarization direction of the laser beam.

图 5 为与图 4 同一批样品中观察到的形貌.照片中,激光的偏振方向如图中白色箭头所示.选

择这张照片的原因是由于 3 个聚集体的缺口方向不同,因此和激光的偏振方向夹角不同.而这 3 个聚集体刚好在一块,可以更容易进行对比.实际上这种光照后的形貌还很多.对于 A 和 B 聚集体,其缺口面都是和激光偏振方向垂直的,但是朝向不同.当激光照射变形后,聚集体变形成了半椭圆.图 5 中 C 聚集体的位置与光的偏振方向的关系与 A 和 B 不同,缺口方向朝上并且缺口几乎只在其中的一半球体上.光照后 C 聚集体的缺口仍然是缺口.上述结果进一步说明,不管聚集体在铜网上的放置位置如何,胶体球只会沿着光的偏振方向平行的方向发生形变.

3 结论

滴加沉淀剂法可使偶氮聚合物 BP-AZ-2CA 在 $\text{DMF-H}_2\text{O}$ 体系中自组装形成两种形貌的聚集体,一种为小的球形聚集体,一种为碗状的聚集体.在单束偏振 Ar^+ 激光(488 nm , $110 \text{ mW}/\text{cm}^2$)照射下,较小的球形聚集体由于粒径太小,观察不到明显拉伸形变,而碗状聚集体则可发生沿着激光偏振方向的拉伸形变,在这个形变过程中,碗状聚集体的中空结构得到了完好的保存.

REFERENCES

- 1 Delaire J A, Nakatani K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1817 ~ 1845
- 2 Natansohn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102: 4139 ~ 4175
- 3 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. *Appl Opt*, 1984, 23: 4309 ~ 4312
- 4 Ikeda T, Horiuchi S, Karanjit D, Kurihara S, Tazuke S. *Macromolecules*, 1990, 23: 36 ~ 42
- 5 Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira G G, Warmer M. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 015501
- 6 Li M H, Keller P, Li B, Wang X G, Brunet M. *Adv Mater*, 2003, 15: 569 ~ 572
- 7 Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. *Nature*, 2003, 425: 145 ~ 145
- 8 Camacho-Lopez M, Finkelmann H, Palfy-Muhoray P, Shelley M. *Nature Materials*, 2004, 3: 307 ~ 310
- 9 Ikeda T, Mamiya J I, Yu Y L. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 506 ~ 528
- 10 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 11 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 12 Li Y B, Deng Y H, Tong X L, Wang X G. *Macromolecules*, 2006, 39: 1108 ~ 1115
- 13 Li Y B, Deng Y H, He Y N, Tong X L, Wang X G. *Langmuir*, 2005, 21: 6567 ~ 6571
- 14 Liu J P, He Y N, Wang X G. *Langmuir*, 2008, 24: 678 ~ 682
- 15 Lambeth R H, Moore J S. *Macromolecules*, 2007, 40: 1838 ~ 1842
- 16 Deng Y H, Li N, He Y N, Wang X G. *Macromolecules*, 2007, 40: 6669 ~ 6678
- 17 Liu J P, He Y N, Wang X G. *Langmuir*, 2009, 25: 5974 ~ 5979
- 18 Liu X Y, Kim J S, Wu J, Eisenberg A. *Macromolecules*, 2005, 38: 6749 ~ 6751
- 19 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Polymer*, 2002, 43: 7325 ~ 7333
- 20 He Yaning(和亚宁), Li Yujing(李璟璟), Yin Jianjun(殷建军), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (2): 183 ~ 187

FABRICATION OF BOWL-SHAPED AGGREGATES OF AZO POLYMER AND THEIR PHOTOINDUCED DEFORMATOIN BEHAVIOR

LIU Junpeng, HE Yaning, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract The bowl-shaped aggregates were prepared by using an azo polymer (BP-AZ-2CA), and their photoinduced deformation behavior was studied. The bowl-shaped aggregates were prepared through gradual hydrophobic aggregation of the polymeric chains in DMF-H₂O media and characterized by using TEM. critical water content (CWC) was obtained by the light scattering measurement. The results showed that two types of aggregates formed in the system, one was small colloidal spheres and the other was bowl-shaped aggregates. The aggregates with different average diameters were obtained by adjusting the initial polymer concentration and water-adding rate in the preparation processes. The photoinduced deformation behavior was studied by irradiating the bowl-shaped aggregates in solid state with a linearly polarized Ar⁺ laser beam (488 nm, 110 mW/cm²) for different time periods. Upon the light irradiation, the bowl-shaped aggregates were elongated along the polarization direction of the laser beam especially when the irradiation time was longer than 15 min. The hollow space in the aggregates almost remained unchanged after irradiation. The morphology of the bowl-shaped aggregates after irradiation changed with the angle between the bowl-shaped aggregates and the polarization direction of the light beam.

Keywords Bowl-shaped aggregates, Azo polymer, Photoinduced deformation, Self-assembly