

双组分偶氮聚合物胶体球制备及其光致形变行为研究*

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 研究了2种环氧树脂类含4-氨基-4'-硝基偶氮苯和4-氨基-4'-羧基偶氮苯生色团聚合物(BP-AZ-NT、BP-AZ-CA)双组分胶体球的制备和光致形变行为. 通过在上述聚合物的四氢呋喃溶液中逐步加水诱导自组装的方法,得到了BP-AZ-CA/BP-AZ-NT双组分胶体球. 在上述两种聚合物自组装形成胶体球过程中,较为疏水的BP-AZ-NT分子先发生聚集,而较亲水的BP-AZ-CA则在形成的胶体颗粒表面发生进一步聚集. 在胶体球形成过程中,体系的临界水含量(CWC)主要由BP-AZ-NT发生聚集时的水含量决定,双组分胶体球的外层则含较多的BP-AZ-CA分子. 比较单组分胶体球与双组分胶体球在线偏振Ar⁺激光(488 nm, 100 mW/cm²)照射下的形变行为,进一步证实了通过上述方法可以制备BP-AZ-CA和BP-AZ-NT双组份的胶体球;胶体球形变时的初始拉伸速率由胶体球的外层聚合物分子的性质所决定.

关键词 偶氮聚合物, 双组分胶体球, 自组装, 光致形变

近年来,偶氮聚合物的光响应性研究引起了广泛关注^[1~11]. 偶氮聚合物的光响应性可以表现为光诱导相转变^[1]、光致取向^[2]、光响应纤维^[3]、光致薄膜收缩弯曲^[7~9]以及表面起伏光栅的形成^[10,11]等. 表面起伏光栅(SRG)形成通常是指在偏振光场诱导下分子发生迁移,在聚合物表面形成规则的表面起伏结构^[12]. 这种表面起伏光栅具有可擦和重复刻写特性. 进一步研究表明,除表面起伏光栅外,光诱导分子迁移还可使偶氮聚合物胶体球发生沿偏振光方向的拉伸形变^[13]. 可制备具有光致形变性能胶体球的偶氮聚合物,其薄膜往往也可以用来刻写表面起伏光栅. 因此,研究胶体球在光照下的拉伸行为,不仅有助于理解胶体球光致形变的机理,同时对于认识表面起伏光栅的形成机理也有一定的帮助. 在以往的研究中,已考察了包括生色团含量^[14]、链结构^[15]、胶体球组分^[16]以及胶体球尺寸^[17]等因素对胶体球形变的影响.

在以往的研究中,制备胶体球时所采用聚合物采用单一组分^[14,15,17],或者是两种性质差异较大的组分^[16]. 目前,尚鲜见利用两种可制备光致形变性能胶体球的聚合物原位自组装形成双组分胶体球的报道. 本文选取两种分子结构相似,但亲水性和光致形变性能有一定差异的两种偶氮聚合物BP-AZ-CA以及BP-AZ-NT. 研究了两种聚合物自组装形成胶体球过程中的临界水含量,并且

通过透射电镜(TEM)表征了双组分胶体球光照前后的形貌,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-CA和BP-AZ-NT的结构式如图1所示. 该聚合物的合成及表征方法已在前文中报道^[18]. 这两种聚合物都是通过先制备前聚体,然后通过后重氮偶合方法引入不同的偶氮生色团. 其中前聚体为同一批样品,具有完全相同的性质. 前聚体的数均分子量均为35000,分子量分布为2.2. 所用四氢呋喃(THF)为除过水的分析纯THF,所用的水为超纯水(Milli-Q water,电阻率>18 MΩ·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-CA及BP-AZ-NT分别溶解在THF中,浓度分别为0.5 mg/mL和0.2 mg/mL,并将两种溶液以溶质质量比1:1混合,配制浓度为0.2 mg/mL的双组分聚合物溶液. 在制备聚合物胶体球前,将3种溶液放置72 h以上,以保证充分溶解. 取1 mL上述聚合物溶液于称量瓶中,在用78-1型磁力搅拌器搅拌溶液的同时,利用注射泵作为进液系统,缓慢滴加定量(1 mL)的水. 在此过程进行完毕之后,加入大量的水(最终的总体积为10 mL)冻结形成的

* 2009-12-07 收稿,2009-12-23 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

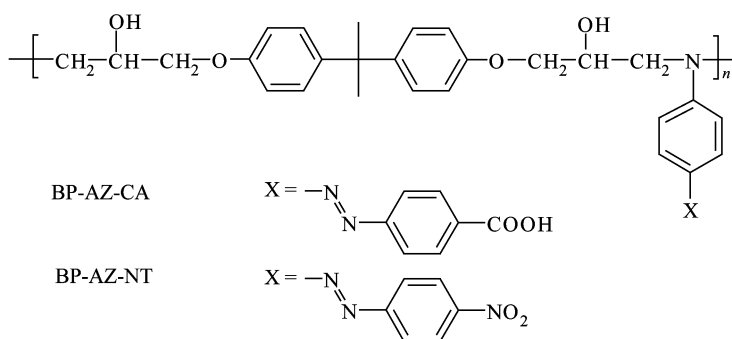


Fig. 1 Chemical structure of BP-AZ-CA and BP-AZ-NT

聚集体结构. 胶体球制备过程中, 通过测量光散射强度跟踪聚集体的形成过程. 将制备的胶体球悬浮液用水透析 72 h 以移除体系中残留的有机溶剂. 此过程中, 使用截留分子量为 3000 的透析膜, 将透析样品 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.

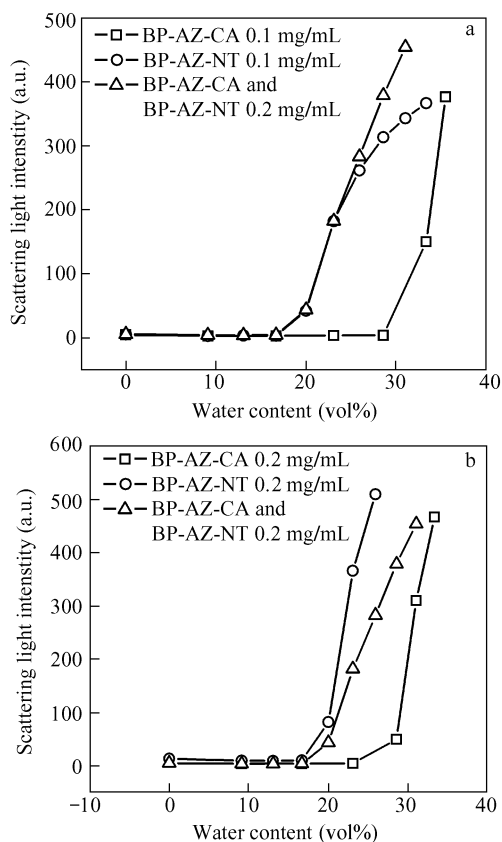
电镜分析和光辐照用聚合物胶体球样品制备和实验方法如下, 将胶体球在水中分散的悬浮液滴到透射电镜分析用铜网(碳支持膜覆盖)上, 待液滴干燥后, 再经过真空烘箱干燥 24 h. 透射电镜观察采用 JEOL-JEM-1200EX 电子显微镜, 加速电压为 120 kV. 光辐照采用准直和滤光后的线偏振 Ar^+ 激光(488 nm), 光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 垂直照射样品.

2 结果与讨论

2.1 胶体球形成过程研究

聚合物在混合溶液中发生聚集的临界水含量(CWC)是表征聚合物亲疏水性和胶体球形成过程的重要指标. 通过检测聚集体形成过程中的散射光强变化, 可以测得 CWC. BP-AZ-CA、BP-AZ-NT 以及两者的混合体系的散射光强与体系中水含量的关系如图 2 所示. 图 2(a) 给出 2 种聚合物的初始浓度均为 $0.1 \text{ mg}/\text{mL}$, 混合溶液的初始浓度为 $0.2 \text{ mg}/\text{mL}$ 时, 体系光散射强度和水含量关系图. 图中可见混合溶液(其中 BP-AZ-NT 组分的浓度为 $0.1 \text{ mg}/\text{mL}$) 形成胶体球时, 光散射强度在胶体球刚形成时和 $0.1 \text{ mg}/\text{mL}$ 的 BP-AZ-NT 体系完全相同, 两条曲线几乎完全重合; 而和 $0.1 \text{ mg}/\text{mL}$ 的 BP-AZ-CA 体系差别非常明显. 但是随着水含量的增加, 混合体系的光散射强度逐渐小于 BP-AZ-NT 体系, 并且可以看出混合体系的曲线逐渐向 $0.1 \text{ mg}/\text{mL}$ 的 BP-AZ-CA 体系的曲线靠拢.

图 2(b) 给出的是 2 种聚合物混合溶液和同

Fig. 2 Scattering light intensity as a function of the water content (vol%) in the THF-H₂O dispersion media

样浓度单组分溶液制备胶体球时, 体系光散射强度与水含量的关系. 从这张图中可以看出, 混合体系的光散射强度几乎处于两者之间. 在光散射强度开始突增的水含量, 混合溶液和 $0.2 \text{ mg}/\text{mL}$ 的 BP-AZ-NT 相差很小. 如上所述, 混合溶液的 CWC 实质上就是 $0.1 \text{ mg}/\text{mL}$ 的 BP-AZ-NT 的 CWC, 由于这个浓度相对较大, 浓度对 CWC 几乎没有影响. 因此, 混合溶液的 CWC 和 $0.2 \text{ mg}/\text{mL}$ 的 BP-AZ-NT 也几乎相等. 但是混合溶液由于两部分分子并非同时开始聚集, BP-AZ-NT 分子先聚集, 然

后 BP-AZ-CA 分子后聚集,在这个过程中的每一点,混合溶液的光散射强度处于相同浓度的 2 种纯聚合物溶液体系的散射光强之间.

以上结果证明在混合胶体球形成时,较为疏水的 BP-AZ-NT 分子先从溶液中析出发生聚集;随后体系中水含量增加,聚集体逐渐增大,亲水的 BP-AZ-CA 分子开始在已形成的胶体粒子表面逐步聚集,最后完全从溶液中转移到胶体球中.

2.2 胶体球制备和表征

通过调整滴加水速率及初始母液浓度,可以制备粒径相近的双组分和单组分胶体球. 其中双

组分胶体球中 BP-AZ-CA 和 BP-AZ-NT 的质量比为 1:1. BP-AZ-CA 和 BP-AZ-NT 重复单元的摩尔质量非常接近(两者分别为 581 和 582),并且由于两者制备所用的前聚体为同一批样品,聚合度完全相同. 因此,混合溶液中两者的摩尔比也近似为 1:1. 制备时三者的母液浓度分别为 0.5、0.2 以及 0.2 mg/mL 时,得到 BP-AZ-CA、BP-AZ-NT 以及双组分胶体球的粒径分别为 270、238 以及 229 nm. 图 3~5 分别给出上述 3 种胶体球的透射电镜照片. 其中图 3(a)、图 4(a)及图 5(a)给出了 BP-AZ-CA、BP-AZ-NT 以及双组分胶体球的

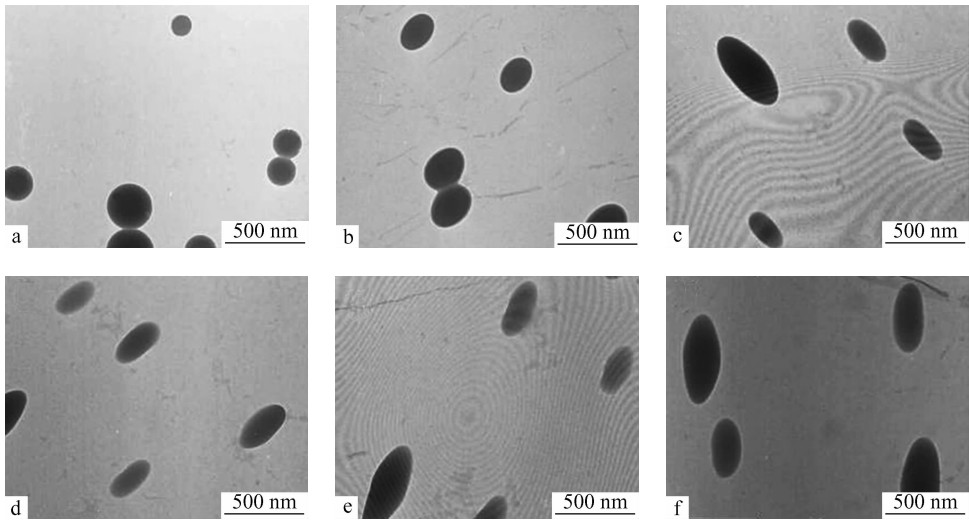


Fig. 3 Typical TEM images of the colloidal spheres composed of BP-AZ-CA
The colloids were irradiated with a linearly polarized Ar⁺ laser beam (488 nm, 100 mW/cm²) for a) 0 min; b) 5 min; c) 15 min; d) 30 min; e) 60 min; f) 80 min

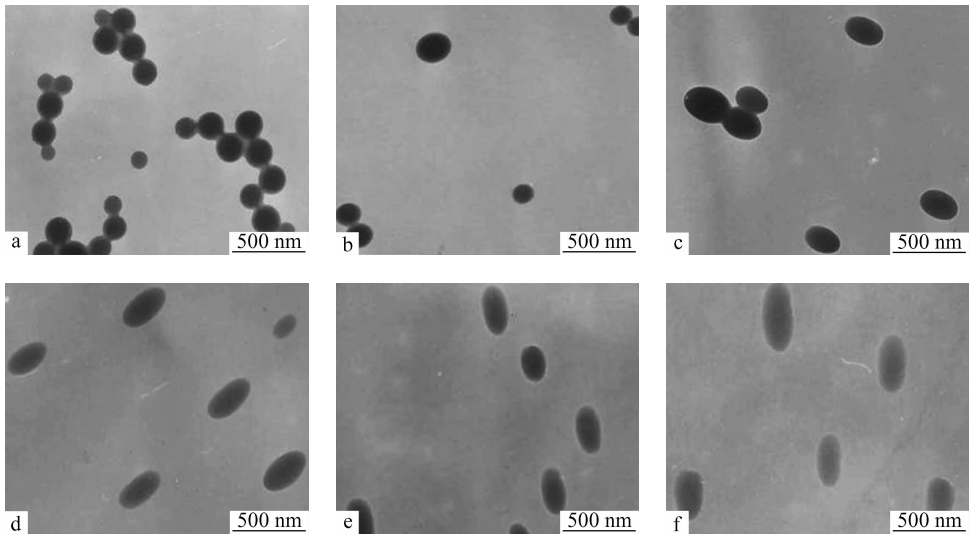


Fig. 4 Typical TEM images of the colloidal spheres composed of BP-AZ-NT
The colloids were irradiated with a linearly polarized Ar⁺ laser beam (488 nm, 100 mW/cm²) for a) 0 min; b) 5 min; c) 15 min; d) 30 min; e) 45 min; f) 80 min

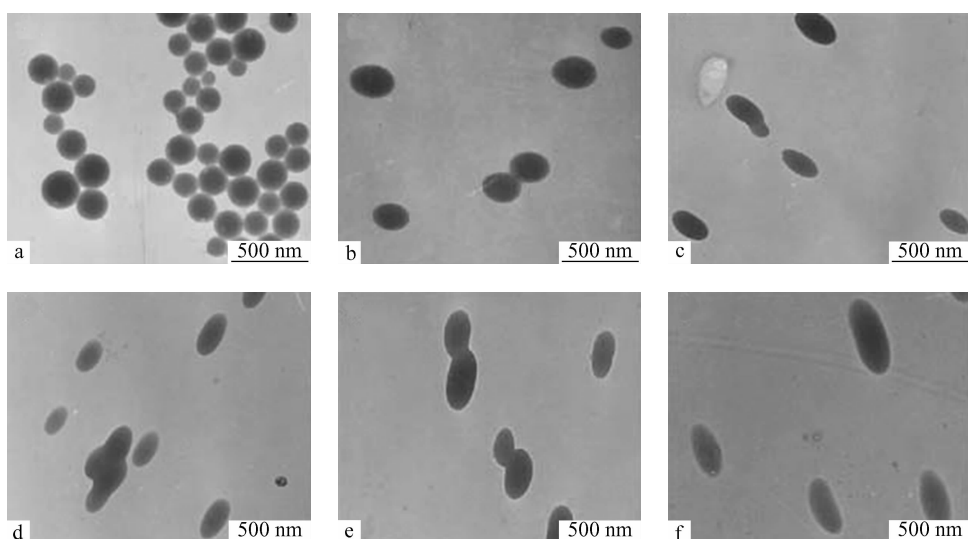


Fig. 5 Typical TEM images of the colloidal spheres composed of BP-AZ-CA and BP-AZ-NT

The colloids were irradiated with a linearly polarized Ar^+ laser beam (488 nm , $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) for a) 0 min; b) 5 min; c) 15 min; d) 30 min; e) 45 min; f) 80 min

透射电镜照片. 从图中可以看出, 在 3 种情况下, 聚合物都形成了相当均匀的胶体球, 但是胶体球的粒径存在一定的分布.

2.3 胶体球的光致形变行为

将这 3 种胶体球分散液滴加到铜网上干燥后, 利用 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的 488 nm 的单束 Ar^+ 线偏振激光照射不同时间. 透射电镜观察的结果如图 3(b~f)、图 4(b~f) 和 5(b~f) 所示, 从这些图中可以看出, 3 种胶体球在光照情况下都发生了沿激光偏振方向的形变, 尤其是 15 min 以后就可以观察到了明显的变形. 随着时间的增长, 变形越来越明显, 但是变化的速率逐步减小.

为了更好的进行比较, 选择 50 个变形的胶体球分别测定了长径比. 将平均长径比 (l/d) 对光照时间作图, 得到了图 6 的结果. 从图中可以看出, 2 种单组分胶体球的光致形变速率和饱和形变程度有明显差别. 双组分胶体球发生光致形变后的长径比与光照时间的关系曲线, 与 BP-AZ-CA 胶体球的类似关系曲线非常接近, 尤其在变形开始阶段几乎是重合的. 当光致形变接近饱和时, 双组分胶体球的长径比略小于 BP-AZ-CA 胶体球的长径比.

上述实验结果进一步证明胶体球形成是一个亲疏水性选择的逐步聚集过程. 当 2 种聚合物形成双组分胶体球时, 较为疏水的 BP-AZ-NT 分子会先发生聚集, 因此胶体球的核内 BP-AZ-NT 的含量高, 胶体球的外层 BP-AZ-CA 的含量相对高.

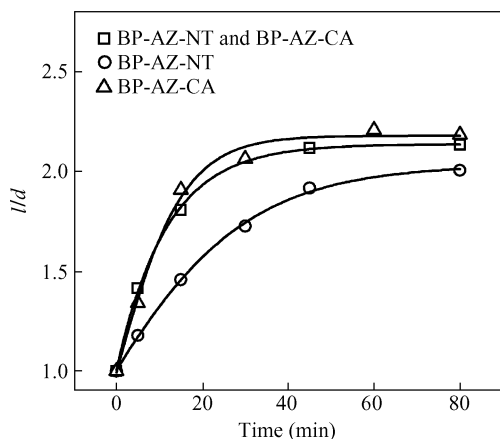


Fig. 6 The relationships between the average axial ratios (l/d) of the colloids and irradiation time period

图 6 的结果显示双组分胶体球的初始变形速率几乎与 BP-AZ-CA 胶体球的初始拉伸速率完全一样, 证明胶体球的外层几乎完全是 BP-AZ-CA. 而双组分胶体球的最终变形长径比略小于 BP-AZ-CA 胶体球的最终变形长径比, 则说明内核中 BP-AZ-NT 的含量较大. 因为, 在较大变形的情况下, 内核也会发生形变. 因 BP-AZ-NT 光致变形的能力稍弱, 光照后的饱和长径比就减小了.

3 结论

两种结构相近的偶氮聚合物可通过自组装形成双组分胶体球. 在此过程中, 疏水性较强的聚合物分子先发生聚集, 体系的 CWC 主要由较为疏水的 BP-AZ-NT 决定. 而胶体球光照后的形变行

为则进一步表明,胶体球外层主要由 BP-AZ-CA 构成,其形变速率决定了胶体球的初始变形速率.

REFERENCES

- 1 Ikeda T, Horiuchi S, Karanjit D, Kurihara S, Tazuke S. *Macromolecules*, 1990, 23:42 ~ 48
- 2 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. *Appl Opt*, 1984, 23:4309 ~ 4312
- 3 Deng W, Li M H, Wang X G, Keller P. *Liquid Crystals*, 2009, 36:1023 ~ 1029
- 4 Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira G G, Warmer M. *Phys Rev Lett*, 2001, 87:0155011 ~ 0155014
- 5 Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. *Nature*, 2003, 425:145 ~ 145
- 6 Camacho-Lopez M, Finkelmann H, Palfy-Muhoray P, Shelley M. *Nature Materials*, 2004, 3:307 ~ 310
- 7 Li M H, Keller P, Li B, Wang X G, Brunet M. *Adv Mater*, 2003, 15:569 ~ 572
- 8 Ikeda T, Mamiya J I, Yu Y L. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46:506 ~ 528
- 9 Kondo M, Miyasato R, Naka Y, Mamiya J, Kinoshita M, Yu Y L, Barrett C J, Ikeda T. *Liquid Crystals*, 2009, 36:10 ~ 11
- 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 Natansohn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102:4139 ~ 4175
- 13 Li Y B, He Y N, Tong X L, Wang X G. *J Am Chem Soc*, 2005, 127:2402 ~ 2403
- 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 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Polymer*, 2002, 43:7325 ~ 7333

COLLOIDAL SPHERES COMPOSED OF TWO AZO POLYMERS AND THEIR PHOTOINDUCED DEFORMATION BEHAVIOR

LIU Junpeng, HE Yaning, WANG Xiaogong

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

Abstract Colloidal spheres composed of two amphiphilic azo polymers were fabricated and characterized. The colloidal spheres were prepared from BP-AZ-CA and BP-AZ-NT through gradual hydrophobic aggregation in THF-H₂O solutions induced by increase in the water content. The relationship between the scattering light intensity and water content of the system was studied. The results show that during the aggregating progress, the more hydrophobic BP-AZ-NT tends to aggregate first, so the critical water content (CWC) of the system is determined by the more hydrophobic component. Because of the less hydrophobic molecules apt to aggregate later, so the outside layer of the colloidal spheres contains less hydrophobic BP-AZ-CA molecules. Upon irradiation of a linearly polarized Ar⁺ laser beam (488 nm, 100 mW/cm²), the hybrid colloidal spheres were elongated along the polarization of the laser beam. The results show that for the two-component colloidal spheres containing both BP-AZ-CA and BP-AZ-NT, the elongation rate of the colloidal spheres at first stage is similar to the colloidal spheres composed of BP-AZ-CA, but the final deformation degree is slightly smaller than that of BP-AZ-CA colloids.

Keywords Azo polymer, Two-component colloidal spheres, Self-assemble, Photoinduced deformation