

新型侧链偶氮聚电解质的合成及性能研究*

成 昊 庾新林 高巍伟 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 通过自由基聚合合成了一种侧链型偶氮聚电解质,聚丙烯酸-2-[4-(4'-羧基苯基偶氮)苯基]乙酯(PCAPEA).详细研究了 PCAPEA 水溶液的 pH 值对其紫外-可见光谱和光响应性的影响.研究发现,PCAPEA 水溶液的紫外吸收光谱对 pH 值具有高度敏感性,并且在不同 pH 值条件下其光响应性有很大差别.这种差别反映了 PCAPEA 分子中的偶氮苯基团在水溶液中聚集状态的变化.本论文还研究了 PCAPEA 与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)在不同溶剂中的静电逐层自组装.研究发现,PCAPEA 的水和有机溶剂的混合溶液也可用来进行自组装,这一新方法可用于水溶性差的聚电解质的自组装.

关键词 偶氮聚电解质, 光响应, pH 值敏感性, 自组装膜

偶氮聚合物具有独特的性能,是具有广泛用途的先进功能材料^[1,2],如液晶聚合物^[3]、非线性光学材料^[4]、全息光存储材料^[5]、和表面起伏光栅材料^[6]等等.偶氮生色团最重要的性能之一是在光照下的可逆顺反异构,这一性能可用于光存储,制备各种传感器和光开关等.带有可电离基团的小分子偶氮化合物在水溶液中存在电离平衡、亲水疏水平衡,展现出不同于普通偶氮化合物的聚集特性及光学性能^[7].偶氮聚电解质由于其光响应性、水溶性和类似带有可电离基团的小分子偶氮化合物的聚集特性,将成为一类新颖的功能材料.

自 1991 年 Decher 发现静电逐层自组装技术以来^[8],该方法便以其独特的魅力成为研究的热点.通过深入研究,对自组装膜的结构、分子间结合力等问题已有了较深的认识^[9].目前,将功能性高分子引入自组装膜,实现膜的功能化已成为了自组装研究的重点.通过引入光响应性高分子,使自组装膜具有光响应性是有关研究的重要组成部分^[10].但到目前为止,由于水溶性的偶氮聚电解质的种类极为有限,限制了偶氮聚电解质静电逐层自组装的研究和应用.

本文设计并合成了一种侧链型偶氮聚合物,聚丙烯酸-2-[4-(4'-羧基苯基偶氮)苯基]乙酯(PCAPEA).该聚合物的偶氮生色团端基为具有亲水性的羧基,这就使得偶氮聚合物具有良好的水溶性并适于自组装的研究.详细研究了 PCAPEA

水溶液的 pH 值对其紫外-可见光谱和光响应性的影响.采用静电逐层吸附的方法将其与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)组装成多层膜. PCAP EA 在很宽的 pH 值范围内都具有良好的自组装性能.采用 PCAPEA 四氢呋喃/水溶液与 PDAC 水溶液一起进行了自组装,得到了均匀的自组装多层膜.这一技术使得因疏水性强而不能配制水溶液的功能高分子也可被来自组装,拓宽了自组装材料的选择和可能的应用范围.

1 实验部分

1.1 试剂

1,4-二氧六环,与氯化亚铜回流 1 h,除过氧化物,再与钠回流 12 h,除水,然后常压蒸馏,收集 101~101.5℃的馏分.石油醚,与氯化亚铜回流 1 h,除过氧化物,与钠回流 12 h,除水,然后常压蒸馏,收集 30~60℃的馏分.三乙胺,加入分子筛除水. *N,N'*-二甲基甲酰胺,500 mL *N,N'*-二甲基甲酰胺中加入 50 mL 苯,蒸馏除去苯与水形成的共沸物(80℃以下的馏分),反复 6 次.减压蒸馏,收集 58~59℃/4.0 kPa 的馏分.丙烯酰氯,参照文献[11],在本实验室合成,并经光谱分析确认.聚二烯丙基二甲基氯化铵,20%水溶液, $M_n = 20,000 \sim 35,000$, Aldrich 化学品公司.其余试剂均为购买的分析纯试剂,未加进一步处理.

1.2 仪器

采用 Nicolet 560-IR 光谱仪(KBr 压片);Bruker

* 2001-04-27 收稿,2001-05-26 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59925309);** 通讯联系人

AM-500 核磁共振仪; Perkin Elmer Lambda Bio-40 紫外可见光谱仪; PL-GPC210 凝胶渗透色谱仪(淋洗剂为四氢呋喃, 标样为聚苯乙烯); TA DSC 2910; Heratus CHN-Rapid 元素分析仪。

1.3 偶氮聚电解质的合成

1.3.1 4-(4'-羧基苯基偶氮)苯酚(CAP) 对氨基苯甲酸(13.7 g, 0.1 mol)与浓 HCl(36%, 30 mL)和去离子水(60 mL)混合, 调成糊状. 用冰水浴冷却至低于 0~5℃, 滴加 NaNO₂ 的冷水溶液(10.35 g, 0.15 mol, 52 mL H₂O), 搅拌反应至溶液使淀粉 KI 变蓝, 时间约 30 min, 得淡黄色透明液体. 过滤产物, 滤纸上的少量针状结晶用去离子水淋洗至消失, 取滤液冷却备用. 苯酚(8.5 g, 0.09 mol)溶于 NaOH(10 g, 0.25 mol)水溶液 120 mL 中并冷却. 将前述重氮盐溶液滴加入苯酚溶液中, 冰水浴冷却并搅拌反应约 30 min. 得到亮黄色的沉淀, 调 pH 值为 2~3, 抽滤产物, 水洗至滤液呈中性, 干燥. 以环己烷-乙酸乙酯(3:1)为溶剂并补加少量乙醇溶解产物, 沸腾至得到透明溶液(若产物不溶再补加少量乙醇), 过滤. 滤液与 NaOH 水溶液混合静置, 碱水相呈深红色, 油相呈淡黄色, 分出水相调 pH 值为 2~3, 得黄色沉淀, 抽滤, 干燥. 得产品 20.0 g (产率为 91.8%). IR(KBr)(cm⁻¹): 3120 (O—H), 1590, 1500 1470 (aromatic ν_{O-H}), 1680 (C=O), 1286, 1245 (C—O). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8.12 (d, 2H, Ar—H, o-to —COOH), 7.90 (t, 4H, Ar—H, o-to —N=N—), 6.98 (d, 2H, Ar—H, o-to —O—).

1.3.2 2-[4-(4'-羧基苯基偶氮)苯基]乙醇(CAPE) 2-氯乙醇(15 mL, 0.22 mol), CAP(13.8 g, 0.057 mol), 无水 K₂CO₃ (25 g, 0.181 mol), KI (0.5 g), DMSO (250 mL) 混合置于干燥烧瓶中, 110℃油浴搅拌反应 7 h. 将反应液倾入 1000 mL 冷水中, 产生橙黄色沉淀, 调 pH 值为 2~3, 抽滤, 水洗至滤液为中性, 干燥. 用甲苯重结晶 2 次以提纯. 产品置于 200 mL 10% 的 NaOH 溶液中, 加入 5 mL 乙醇加热回流 4 h, 再加入 100 mL 去离子水继续回流 4 h. 反应完毕后过滤, 产物加入稀盐酸(200 mL 0.1 mol/L)中酸化, 过滤, 将产物水洗至中性, 干燥. 产量 8.5 g (产率: 52.1%). 元素分析实测值(理论值)(%): C 62.94(62.93), H 4.91(4.93), N 9.88(9.79). IR(KBr)(cm⁻¹): 3280 (O—H), 1600, 1581, 1500 (aromatic ν_{C-C}), 1683 (C=O), 1250, 1296

(C—O). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 8.12 (d, 2H, Ar—H, o-to —COOH), 7.93 (t, 4H, Ar—H, o-to —N=N—), 7.17 (d, 2H, Ar—H, o-to —O—), 4.12 (t, 2H, Ar—O—CH₂—C—), 3.75 (t, 2H, Ar—O—C—CH₂—O—). UV-Vis (water): λ_{max} = 350 nm. mp 255℃.

1.3.3 丙烯酸 2-[4-(4'-羧基苯基偶氮)苯基]乙酯(CAPEA) CAPE(5.0 g)溶于四氢呋喃(75 mL)和三乙胺(15 mL)的混合溶剂中. 向此溶液中缓慢滴加丙烯酰氯(30 mL)和四氢呋喃(50 mL)的混合液, 滴加过程中冰水浴冷却, 体系温度控制在 5℃以下. 滴加完毕后室温反应 24 h. 倒入水中沉淀、过滤、干燥. 产品溶于 *N,N'*-二甲基甲酰胺(30 mL)中, 加入 NaHCO₃ 的饱和溶液, 调节体系的 pH 值为 7.5. 室温反应 8 h. 倒入稀盐酸(40 mL 0.1 mol/L)中沉淀, 过滤, 水洗至滤液呈中性, 干燥. 得产品 5.84 g (产率: 98.3%). 元素分析实测值(理论值)(%): C 63.42(63.53), H 4.69(4.74), N 8.29(8.23). IR(KBr)(cm⁻¹): 3400 (O—H), 1790 (CH₂=CH), 1600, 1581, 1500 (aromatic ν_{C-C}), 1730 (C=O酯), 1680 (C=O羧基), ¹H-NMR(DMSO-*d*₆): δ = 8.13 (d, 2H, Ar—H, o-to —COOH), 7.93 (t, 4H, Ar—H, o-to —N=N—), 7.20 (d, 2H, Ar—H, o-to —O—), 6.37 5.98 (d, 2H, CH₂=C—COO), 6.24 (m, 1H, —C=CH—COO), 4.50 (t, 2H, Ar—O—C—CH₂—O—), 4.38 (t, 2H, Ar—O—CH₂—C—).

1.3.4 聚丙烯酸 2-[4-(4'-羧基苯基偶氮)苯基]乙酯(PCAPEA) CAPEA(4.0 g)溶于 *N,N'*-二甲基甲酰胺(30 mL)中, 加入单体质量 9% 的 AIBN 作为引发剂. N₂ 保护下 60℃聚合 100 h. 倒入稀盐酸(40 mL 0.1 mol/L)中沉淀, 过滤、干燥. 以四氢呋喃/石油醚溶解沉淀 4 次, 进行提纯. 分子量为 M_n = 3435, M_w = 4044, MWD = 1.177. IR(KBr)(cm⁻¹): 3400 (O—H), 1730, 1700 (C=O), 1600, 1580, 1500 (aromatic ν_{C-C}), 1250 (C—O, str). ¹H-NMR(DMSO-*d*₆): δ = 13.08 (1H, —COOH), 8.04 (2H, Ar—H, o-to —COOH), 7.75 (4H, Ar—H, o-to —N=N—), 7.01 (2H, Ar—H, o-to —O—), 4.31 (4H, —O—CH₂—CH₂—O—), 1.82, 1.65, 1.20 (3H, —C—CH₂—CH(COO)—C—).

1.4 自组装膜的制备

自组装所用的聚阳离子溶液是聚二烯丙基二

甲基氯化铵 [Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC)] 水溶液. 聚阴离子溶液有两种. 一是 PCAPEA 水溶液. 配制过程如下: 将 PCAPEA 倒入适量水中, 加入少量 NaHCO_3 助溶. 待 PCAPEA 全部溶解后用水稀释至规定浓度. 溶液的 pH 值用 HCl 和 NaOH 调整. 二是 PCAPEA 的水与四氢呋喃的混合溶液. 配制过程如下: 将 PCAPEA 溶于适量四氢呋喃中, 然后在搅拌情况下用水稀释至规定浓度 (四氢呋喃与水的体积比为 1:20). 在本实验中聚阴阳离子溶液浓度均为 0.1 mmol/L (重复单元浓度). 配溶液和淋洗用水为电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯净水. 98% 的浓硫酸、30% 的 H_2O_2 、氨水、石英玻璃片均采用市购产品.

自组装所用基质是石英玻璃片. 在使用前须作如下处理: 先在 98% 的浓硫酸和 30% 的 H_2O_2

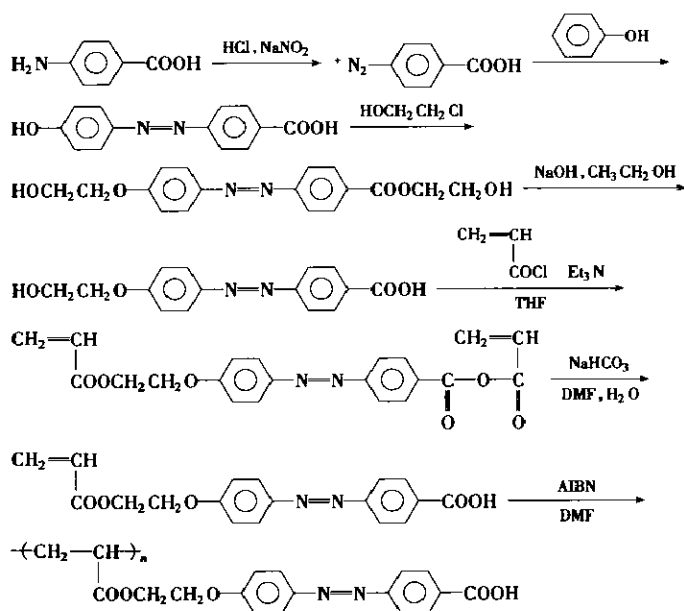
混合溶液中浸泡 (不少于 1 h), 然后用超纯净水反复清洗. 接着再将玻璃片浸入 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ /浓氨水 (5:1:1, 体积比) 的溶液中浸泡 (不少于 1 h). 最后, 取出玻璃片反复清洗, 用空气吹干.

聚电解质的自组装过程如下: 将经过上述处理后的玻璃片首先浸入聚阳离子 (PDAC) 溶液中 10 min, 然后取出认真清洗; 接着再浸入聚阴离子溶液 10 min, 取出洗净并吹干. 用紫外-可见光谱仪测定膜的紫外吸收曲线. 反复进行上述过程得到多层自组装膜.

2 结果与讨论

2.1 偶氮聚电解质的合成

本研究采取先合成偶氮单体, 再聚合的方法合成偶氮聚电解质, 合成路线如下:



Scheme 1

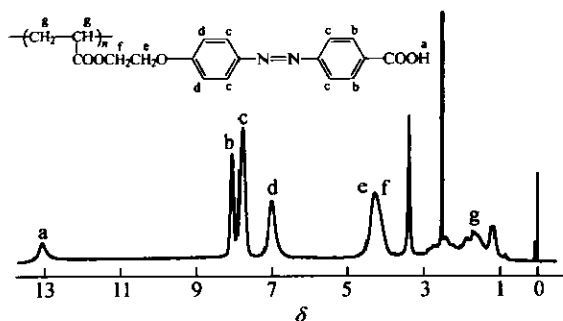


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PCAPEA in $\text{DMSO}-d_6$

CAP 与 2-氯乙醇进行亲核取代反应时, 除酚

羟基外羧基也会发生亲核反应, 生成酯. 生成的产物需在 NaOH 水溶液回流的条件下对其进行水解, 乙醇起到增强体系相溶性的作用. CAPE 与丙烯酰氯反应时, 羟基与酰氯基团反应生成酯, 同时羧基也会与酰氯基团反应生成酸酐. 为了得到最终的产物, 需采用 NaHCO_3 对酸酐键进行水解. 带有偶氮基团的单体聚合十分困难, 为引发 CAPEA 的聚合, AIBN 用量为单体质量的 9%. 得到的聚合物采用沉淀分级的方法提纯, 最终得到分子量分布窄, 有利于自组装研究的聚合物 ($M_n = 3435$, $M_w = 4044$, $\text{MWD} = 1.177$). 元素分析和波谱分析确定各中间产物和 PCAPEA 的结构和纯度. 图 1

给出了 PCAPEA 的核磁谱图.从该谱图可以看出最终产物确为 PCAPEA.

从化学结构来看,PCAPEA 具有以下特征:(1)疏水的偶氮苯生色团上带有亲水的羧酸基团;(2)偶氮苯基团通过一个较短的柔性链段和主链相连;(3)侧链上体积较大的偶氮基团容易发生相互作用.这样的分子设计使得 PCAPEA 可以用来研究自组装过程中亲水-疏水平衡的影响以及偶氮生色团的变化(如取向,自组装膜的层间穿插等).此外,还会使 PCAPEA 具有较好的光学性能的可调节性,可以通过调节一些条件(如溶液的 pH 值)来调节 PCAPEA 溶液和自组装膜的光学性能.

2.2 偶氮聚电解质光响应性能研究

图 2 给出了 PCAPEA 溶液的紫外-可见吸收光谱随 pH 值的变化.PCAPEA 水溶液有典型的偶氮苯类化合物的紫外-可见吸收光谱特征.350 nm 和 450 nm 左右的吸收分别对应于偶氮生色团的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 电子跃迁吸收带.在较高 pH 条件下,PCAPEA 的最大吸收峰为对称峰,处于较高波长位置(345 nm 左右),而在 pH 值较低条件下,PCAPEA 的吸收峰峰形不再对称而是向低波长方向偏离,且最大吸收位置蓝移至 325 nm 左右.在 pH = 7~8.5 的范围内,PCAPEA 的吸收强度和最大吸收位置都发生突变.这些变化充分表明 PCAPEA 的水溶液的光谱行为对 pH 值具有高度敏感性,主要原因是偶氮生色团端羧基的电离程度随 pH 变化所致^[12].随着 pH 值的上升,羧基会逐渐由非电离态变为电离态,而这些变化会反映在吸收光谱上.对于此现象的解释也可以从 PCAPEA 的滴定曲线得到验证(如图 3 所示).对比图 2、图 3 和图 4 可以发现 PCAPEA 的紫外吸收光谱发生突变的 pH 范围与 PCAPEA 的滴定曲线的等当点是一致的.

pH 值的变化对溶液中的聚电解质的存在状态(构象、聚集体等)有很大影响.对通常聚电解质来说,调节溶液的 pH 值将主要影响溶液中聚电解质的分子构象.而 pH 对 PCAPEA 的影响更为复杂.由于聚电解质带有疏水的偶氮苯基团,分子内的疏水-亲水平衡、氢键和带电基团间的相互作用,以及分子间的类似相互作用,使得它们在水溶液中具有更为复杂的构象或聚集体.图 5 给出了在不同 pH 值条件下,PCAPEA 水溶液在紫外光照前后的光谱变化.在紫外光照以前,绝大部分

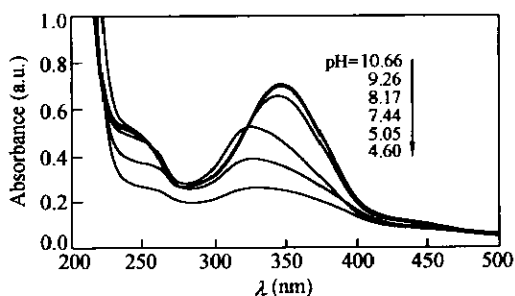


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of PCAPEA aqueous solution changing with pH

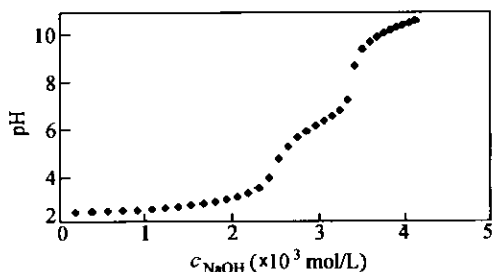


Fig. 3 Titration curve of PCAPEA

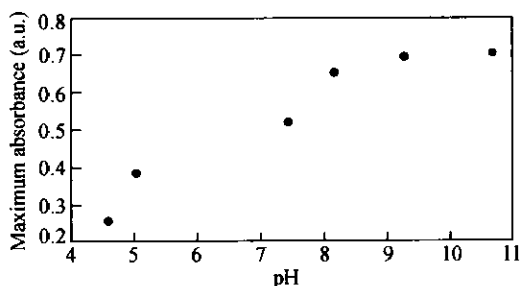


Fig. 4 Maximum absorbance of PCAPEA aqueous solution changing with pH

PCAPEA 是以较稳定的反式构型存在,而经紫外光照后则达到顺式-反式异构体的平衡态,顺式构型所占的比率可以近似的以光照前后最大吸光度的比值 $R(R = A_{\text{before}}/A_{\text{after}})$ 来表示.从图 5 可以看出,PCAPEA 在不同 pH 条件下的光响应行为有很大差异.在碱性条件下偶氮生色团在对应于其最大吸收波长的紫外光照射下,其紫外光谱上的最大吸收峰的强度显著下降, λ_{max} 发生明显蓝移(如图 5 中 pH = 9.22 的曲线),同时 $n-\pi^*$ 跃迁对应的吸收明显增加.而 PCAPEA 在酸性(如图 5 中 pH = 4.60 的曲线)或中性(图 5 中 pH = 7.39 的曲线)条件下,随着紫外光照射的进行,最大吸收峰强度下降,而 λ_{max} 发生红移,但幅度较小.典型的

偶氮化合物在紫外光照射下, $\pi-\pi^*$ 跃迁对应的吸收强度显著下降, $\lambda_{\max}$ 发生明显蓝移. 这是光致异构化导致的反式构型的偶氮生色团数目减少, 生成的顺式构型偶氮生色团的共轭长度变短所反映的光谱特征. PCAPEA 在 $\text{pH} = 9.22$ 水溶液中的光谱变化符合了这一典型的反-顺异构的光谱特征. PCAPEA 在酸性和中性的水溶液中的在紫外光照前后的光谱变化则明显与此种典型的情况不同.

从 PCAPEA 的分子结构来看, 分子内存在亲水(羧基)-疏水(主链和偶氮苯)平衡, 端羧基的解离与非解离平衡. 当羧基处于解离状态, 偶氮端基的亲水性增加, 相邻侧链因静电相互排斥而彼此分开, 偶氮苯基团彼此间的相互作用相对较小. 所以, 在碱性条件下偶氮基团发生反-顺异构化时, 表现典型偶氮生色团的光谱特征. 而当羧基处于非电离状态时, 疏水性很强的偶氮苯基团会发生聚集, 导致偶氮基团的光谱吸收峰变成非对称峰, $\lambda_{\max}$ 发生明显蓝移. 这一光谱变化与双亲性偶氮小分子在不同溶剂中表现出的光谱变化是一致的^[7]. 此时, 紫外光照射下不仅导致部分偶氮生色团发生顺反异构反应, 也使部分聚集体被迫解聚集, 图 5 的紫外可见光谱反映了这两种结构变化的综合效果, 从而表现吸收峰红移而不是蓝移.

偶氮聚电解质的最重要用途之一是制备偶氮

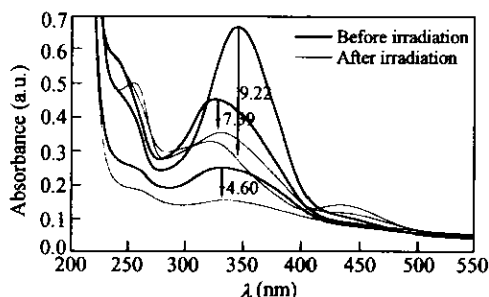


Fig. 5 Photoresponsive behavior of PCAPEA aqueous solution in different pH conditions

聚电解质自组装膜. PCAPEA 可以在很宽的 pH 值范围内与 PDAC 进行自组装, 但膜厚和膜结构随 pH 的变化而不同. 图 6 给出了 PCAPEA/PDAC 自组装膜的光谱最大吸收随层数增长的关系. 350 nm 左右的最大紫外吸收峰的线性增长表明 PCAPEA 在水溶液中具有很好的自组装性能. 此时 PCAPEA 水溶液的 pH 值为 6.0, PDAC 水溶液的 pH 值为 6.6.

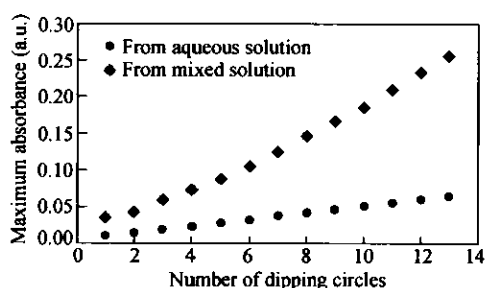


Fig. 6 Linear increasing of the absorption intensities at $\lambda_{\max}$ of PCAPEA/PDAC multilayers with the number of dipping circles

正如我们在前面提到的, 尽管高密度的羧基使得 PCAPEA 在碱性或中性条件下可以有较好的水溶性, 偶氮苯基团强烈的疏水作用还是使得偶氮聚电解质的水溶性变差. 因此, 我们还研究了 PCAPEA 与水和四氢呋喃混合溶液的自组装行为. 图 6 还给出了 PCAPEA 在四氢呋喃与水 (1:20, V/V) 混合溶液中与 PDAC ($\text{pH} = 6.6$ 的水溶液) 进行自组装得到的自组装膜的紫外光谱最大吸收随层数的变化关系. 可以看出, 紫外光谱最大吸收随层数增加而线性增长, 说明 PCAPEA 在四氢呋喃与水的混合溶液也可以与自组装膜上的聚阳离子进行静电吸附自组装. 这一新方法可用于那些较难溶于水的聚电解质的自组装, 为其它功能材料在自组装领域的应用提供了可能. 从图 6 还可看出, 在混合溶剂 (四氢呋喃与水体积比 1:20) 中自组装所得到的膜的增长比水溶液快. 关于增长速度的差别以及从不同溶液体系中生成的多层膜的结构特征等, 正在进一步研究之中.

REFERENCES

- 1 Kumar G S, Neckers D C. *Chem Rev*, 1989, 89: 1915 ~ 1925
- 2 Xie S, Natansohn A, Rochon P. *Chem Mater*, 1993, 5: 403 ~ 411
- 3 Zhang H C (张海潮), He W D (何卫东), Pan C Y (潘才元). *Acta Polymeric Sinica* (高分子学报), 1999, (1): 100 ~ 105
- 4 Burland D M, Miller R D, Walsh C A. *Chem Rev*, 1994, 94(1): 31 ~ 75
- 5 Chen J P, Labarthe F L, Natansohn A, Rochon P. *Macromolecules*, 1999, 32(25): 8572 ~ 8579

- 6 Kim D Y, Li L, Kumar J, Tripathy S K. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 7 Song X, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9144 ~ 9159
- 8 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 9 Hammond P T. *Curr Opin Coll Interface Sci*, 2000, 4: 430 ~ 442
- 10 Wang X G, Balasubramanian S, Kumar J, Tripathy S K. *Chem Mater*, 1998, 10(6): 1546 ~ 1553
- 11 Zhang S G(章思规). *Fine Organic Chemicals Technical Manual(精细有机化学品技术手册)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1991. 57
- 12 Hall R A, Hara M, Knoll W. *Langmuir*, 1996, 12(10): 2551 ~ 2555

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A NOVEL SIDE-CHAIN AZO POLYELECTROLYTE

CHENG Hao, TUO Xinlin, GAO Weiwei, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, Institute of Polymer Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A side-chain azo polyelectrolyte, poly(2-[4-(4'-carboxyphenylazo)phenoxy]ethyl acrylate) (PCAPEA) was synthesized through free radical polymerization. Influences of solution pH values on the UV-Vis absorption spectra and photo-responsive behaviors of PCAPEA in aqueous solution were studied. The results showed that the UV-Vis absorption spectra of PCAPEA in aqueous solutions change with the solution pH value, and its photo-responsive behaviors also significantly depend on the solution pH value. This observation indicated that ionization degree changing with pH variation controls the existing conformation or aggregation of PCAPEA in the solution. PCAPEA not only in aqueous solution but also in water-tetrahydrofuran mixture was successfully fabricated into self-assembled multilayers with poly(diallyldimethylammonium chloride) by an electrostatic layer-by-layer process. This new self-assembly technology supplied a feasible way for the electrostatic self-assembly of the polyelectrolytes with poor aqueous solubility.

Key words Azo polyelectrolyte, Photo-responsive behavior, pH Sensitivity, Self-assembled multilayers