

偶氮聚电解质的聚集和纳米聚集体*

庾新林 王晓工** 刘德山

(清华大学材料科学与工程研究所 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 研究了两种具有不同化学结构的阴离子型偶氮聚电解质在四氢呋喃/水混合溶剂中的聚集行为. 利用紫外-可见光谱和透射电镜等研究了偶氮聚电解质的聚集过程以及相应聚集体的形貌以及介质 pH 对聚集的影响. 结果表明, 在四氢呋喃/水混合溶剂中, 随着水含量的增加, 偶氮生色团逐渐聚集, 其紫外光谱上最大吸收峰位置逐渐蓝移, 而强度逐渐下降. 在较高浓度条件下, 形成的聚集体可以用透射电镜直接观察到, 呈现直径为 80 nm 左右的球形超分子结构. 与相应的偶氮两亲性小分子相比, 这两种偶氮聚电解质形成的聚集体具有更高的稳定性. 由于羧酸基团和偶氮生色团相互连接的方式不同, 溶液 pH 对这两种聚集体具有完全相反的影响. 偶氮生色团的聚集会严重影响偶氮生色团反式至顺式的异构化效率.

关键词 偶氮聚电解质, 聚集, 纳米聚集体

偶氮聚合物是一类新颖的功能材料, 在光电信息等领域有着巨大的潜在应用^[1,2]. 其最重要特性之一是光致顺反异构反应. 伴随偶氮生色团的顺反异构, 偶氮聚合物的分子结构以及许多物理化学性能都会发生明显的变化. 这一特殊的功能性是偶氮聚合物在光信息存储、光开关、“命令表面”等方面应用的基础.

偶氮聚电解质是具有聚电解质性能的偶氮聚合物, 具有静电逐层吸附自组装制备超薄膜方面的独特优势^[3,4]. 将偶氮聚电解质和另一种带相反电荷的聚电解质交替吸附在某种介质表面, 可以得到厚度为纳米级内部结构比较规整的薄膜材料^[5]. 通过改变偶氮聚电解质溶液的条件, 如溶液 pH 值和盐浓度等, 可以调控所得自组装膜的结构和厚度. 偶氮聚电解质自组装膜的结构与其在溶液中的构型或聚集态有密切的关系^[4]. 所以, 研究偶氮聚电解质在水溶液中的性质具有重要的意义.

与普通聚电解质不同, 偶氮聚电解质的水溶液除了具有光响应性和聚电解质的特性外, 还可能存在独特的 H 聚集形态. Whitten 等人研究了几种偶氮双亲小分子在不同介质(纯水, 水/有机溶剂混合介质以及固态膜)中的聚集行为^[6], 发现偶氮生色团在水性介质中会平行排列, 形成二聚体, 三聚体或四聚体. 反映在光谱上则表现为对应于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的最大吸收位置明显蓝移. 其他研究

人员的研究也得到了类似的结果^[7]. 偶氮生色团是一个较大的疏水性基团, 而羧基具有很好的水溶性. 因此将羧基和偶氮生色团通过化学键连接在同一高分子上, 利用分子内的亲水-疏水平衡可以得到具有各种独特结构的聚集形态.

本文利用紫外可见光谱, 研究了两种具有不同结构的偶氮聚电解质 PCAPE 和 PPAPE(它们的结构见图 1)在水/四氢呋喃混合溶剂中的聚集行为以及聚集体的稳定性. 利用透射电镜对形成的聚集体进行了直接观察并研究了介质 pH 对聚集体的影响. 结果表明, 这两种聚电解质虽然分子结构不同, 但都可以发生聚集. 在较高浓度条件下, PCAPE 和 PPAPE 会形成平均直径在 80 nm 左右的球形超分子结构. 在碱性条件下, PPAPE 的聚集体会更加稳定, 结构更加规整. 而对 PCAPE, 碱性条件只会破坏聚集体的稳定.

1 实验部分

采用的两种偶氮聚电解质的化学结构和名称如图 1 所示. PPAPE 中生色团和羧酸基团数目之比可由反应过程控制, 本研究采用生色团功能化程度为 49.9% 的 PPAPE. PCAPE 和 PPAPE 的具体合成过程已在另文报道^[8,9]. 其中 PCAPE 和 PPAPE 的重均分子量分别为 4044 和 34000.

在实验中, PCAPE 和 PPAPE 分别配制成两种溶液. 一种是四氢呋喃(THF)溶液, 由于二者在

* 2001-08-22 收稿, 2001-09-08 修稿; 国家自然科学基金杰出青年基金资助项目(基金号 9925309); ** 通讯联系人

强的相互作用,形成平行排列的聚集体.在 THF/水混合溶液中,随着水含量的变化,PCAPE 的紫外吸收光谱如图 3 所示.随着水含量的增加,PCAPE 的最大吸收峰强度逐渐下降.而在含水量达到 75% 左右时会发生突变,最大吸收峰强度剧烈下降,而且峰位置明显蓝移.这些现象和 PPAPE 是一致的.这表明 PCAPE 内的偶氮生色团也具有很强的缔合能力.对比 PPAPE 和 PCAPE 的缔合行为,可以看出无论偶氮聚电解质中亲水性的羧酸基团和疏水性的偶氮生色团之间的相互位置关系如何,偶氮生色团都能够发生聚集.这一现象与相应的偶氮两亲小分子是不同的.一般来说,在水性介质中,两亲小分子要形成比较规整的聚集体,在亲水和疏水基团之间必须以较长的柔性链相连接^[7].我们的实验也表明,在相同条件下,不带有柔性链的小分子 APE 的缔合能力比聚合物要差很多.这说明,聚电解质结构有利于聚集体的形成.从分子结构来看,上述偶氮聚电解质可以看作是大量的偶氮两亲小分子通过分子链连接被限制在较小的空间范围.这样,偶氮基团间的聚集的几率就大大增加,并同时有利于聚集体的稳定存在.

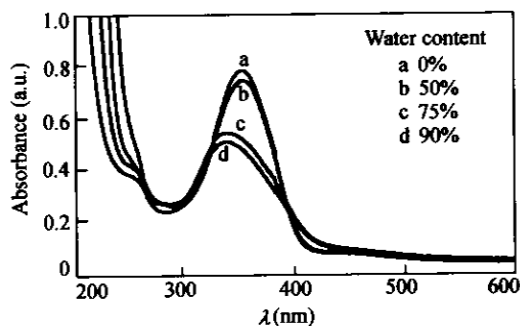


Fig. 3 Spectrum alteration of PCAPE in the THF/water mixture with the change of water content (vol %)

图 4 给出了 PCAPE 在 1:9 的 THF/水混合溶液中发生反式至顺式的光谱变化情况.和 PCAPE 在 THF 溶液中的光响应(图 2)相比,混合溶液中的 PCAPE 不仅光响应速率下降,即达到顺反平衡所需时间大大延长(由在 THF 中的 60 s 延长至混合溶液中的 150 s 以上),而且反式转化为顺式的比率大大下降.从图 4 可以看出,在混合溶液中,达到顺反平衡后的 PCAPE 的反式构型对应的紫外吸收依然很强,而在 THF 中,达到顺反平衡后的反式吸收峰几乎完全消失.这表明,偶氮生色团的缔合严重减弱了其发生反式至顺式异构的能

力.这种变化可以从偶氮生色团缔合后的结构得到解释.由于偶氮生色团缔合后彼此之间靠得很近,所以在受到紫外光照时,由反式至顺式异构的位阻效应大大增加,因此使其光响应性下降.

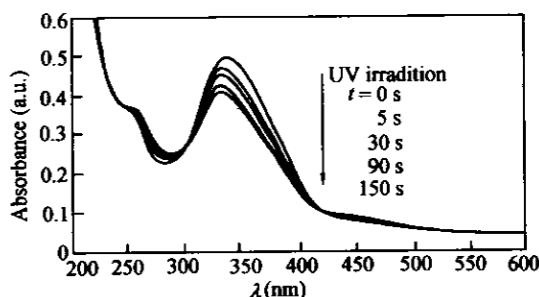


Fig. 4 Trans to cis isomerization of PCAPE in the 1:9 mixture of THF/water. The values noted in the figure are the irradiation times of UV light

进一步聚集的偶氮聚电解质纳米聚集体还可以通过透射电镜(TEM)直接观察到,在低浓度情况下偶氮聚电解质形成的聚集体很小.而增加电解质浓度,这些小的聚集体会进一步聚集形成可以用透射电镜观察的超分子结构. Whitten 等利用 Cry-TEM 直接观察了几种偶氮两亲小分子在水性介质中的球形聚集结构.由于偶氮两亲小分子形成的聚集体不够稳定,因此必须在冰冻的情况下才能观察到.

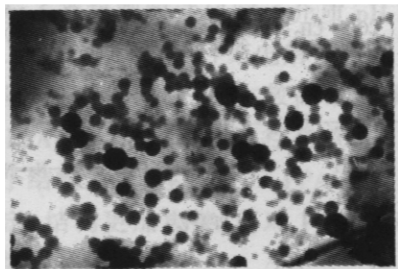


Fig. 5 TEM image of PPAPE aggregates in the THF/water mixture

图 5 给出了浓度为 0.4 mmol/L 的 PPAPE 在 THF/水混合溶液 ($V_{\text{THF}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:20$) 中的聚集体的形貌.可以看出,在此条件下的 PPAPE 聚集成球形结构,圆球直径在 80 nm 左右.在将这些聚集体捞出,干燥的过程中,这些聚集体没有被破坏,依然保持较好的圆球形结构.这也说明了 PPAPE 聚集体比偶氮两亲小分子聚集体具有高得多的稳定性.PCAPE 也具有类似的稳定性.

本研究发现 PPAPE 和 PCAPE 聚集体都可以通过静电逐层吸附的方法制备多层膜,因此可以认为聚集体具有类似胶束的疏水内核和亲水表

层.但是,这种结构和胶束相比,缺陷较多.这主要是由于在羧基和偶氮生色团之间没有较长的柔性链连接所致.这一点可以通过实验证明.将 PPAPE 的 THF/水 ($V_{\text{THF}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:20$) 混合溶液的 pH 调至碱性,可以发现其最大紫外吸收峰会进一步蓝移(如图 6 所示).这表明在中性溶液中,偶氮生色团之间并没有完全发生 H 聚集.其中最可能的原因是部分聚合物链夹杂在偶氮生色团之间,阻碍了它们的聚集.将溶液调至碱性,使羧基发生电离,增加了其亲水性,使带羧基的聚合物链段通过链段运动迁移到聚集体的表面.因此,导致偶氮生色团的聚集进一步完善.

与碱性条件更有利于 PPAPE 中偶氮生色团的聚集相反,而对 PCAPE 来说,碱性条件反而破坏了 PCAPE 的聚集.由于羧酸基团直接和偶氮生色团相连,当羧酸电离时电荷排斥作用会迫使羧酸基团相互远离,同时由于亲水性的增加,因此

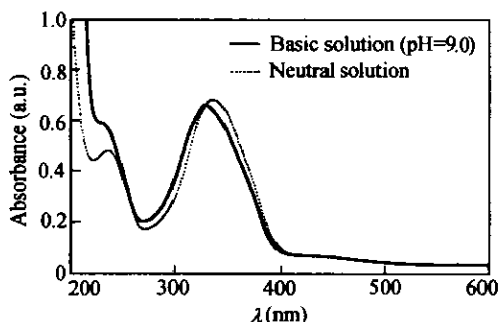


Fig. 6 Absorption spectra of PPAPE in the neutral and basic solutions of THF/water at the volume ratio of 1:20

导致聚集体被破坏.上述研究表明,分子结构对偶氮聚电解质聚集体的结构和性能有明显的影响.通过设计各种不同的链结构,可以得到有光响应性,并具有不同环境稳定性的纳米聚集体.这可能在药物缓释方面是十分有益的.

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 Laschewsky A, Wischerhoff E. *Macromolecules*, 1997, 30: 8304 ~ 8309
- 4 Hammond P T. *Current Opinion in Colloid Inter Sci*, 2000, (4): 430 ~ 442
- 5 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 6 Song X, Perlstein J, Whitten D. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 12481 ~ 12491
- 7 Mao G, Tsao Y, Tirrell M, Davis H T. *Langmuir*, 1993, 9: 3461 ~ 3467
- 8 Wu Lifeng, Tuo Xinlin, Cheng Hao, Chen Zheng, Wang Xiaogong. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 9 Cheng Hao(成昊), Tuo Xinlin(庾新林), Gao Weiwei(高巍巍), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 96

AGGREGATION AND MICELLE-LIKE NANO-STRUCTURE OF TWO AZO POLYELECTROLYTES

TUO Xinlin, WANG Xiaogong, LIU Deshan

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

Abstract Aggregation behaviors of two anionic azo polyelectrolytes with different chemical structures were studied in the tetrahydrofuran(THF)/water mixture. The aggregating process was traced by UV-Vis absorption spectroscopy and the aggregates formed were imaged with transmission electron microscopy (TEM). The pH effect on the aggregation was also investigated. With the increasing of water content in THF/water mixture, the azo chromophores in the polyelectrolytes aggregate gradually, which results in an obvious blue-shift of the absorption maximum and a decrease of absorption intensity in the UV-Vis spectra. In the solutions with high concentration of azo polyelectrolytes, the aggregates were visualized with TEM to be nano particles with average diameter of about 80 nm. Results shows that the aggregates are much more stable than the related aggregates formed from small azo functionalized amphiphile. In addition, due to the difference in the architecture style of azo chromophores and carboxyl groups, pH of the medium has an opposite effect on the PCAPE and PPAPE aggregates.

Key words Azo polyelectrolytes, Aggregation, Nano-structure