

溶液 pH 值对光响应性偶氮聚电解质 H-聚集的影响*

邓永红 王晓工**

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 研究了溶液 pH 值变化对水溶性侧链偶氮聚电解质的生色团 H-聚集行为的影响规律. 研究发现, 偶氮聚电解质溶液中生色团的存在状态与聚合物链上羧基的电离度有着密切的关系. 调节溶液 pH 值可使生色团发生聚集和解聚集的转变, 从而导致对应的紫外吸收光谱发生明显变化. 在羧酸的部分电离区内, 侧链偶氮苯 H-聚集体随 pH 升高而部份解聚, 导致特征吸收峰红移, 其相应的光响应速率加快和光致反-顺异构效率提高.

关键词 偶氮聚电解质, H-聚集, 光响应, pH

芳香族偶氮化合物由于光致顺反异构特性, 在光信息存储和光开关等方面具有很大的潜在应用价值^[1,2]. 大量研究表明, 含有共轭结构的分子容易形成 H-或 J-聚集体, 表现出独特的光学和物理性能. 各种染料聚集体在非线性光学材料、感光材料和试剂控释等领域有潜在的应用前景^[3-5]. 由于偶氮苯共轭结构的电子离域能力, 使得生色团有形成稳定聚集体的趋势. Whitten 等研究了偶氮小分子的 H-聚集行为, 发现偶氮生色团通过 H-聚集可以形成叶轮形的有序结构^[5]. 近年来, 偶氮聚电解质已被报道用来制备单层厚度在纳米尺度的自组装多层膜, 在加强偶氮聚合物材料功能性方面具有很大的潜力^[6-9]. 对于弱聚电解质而言, 调节 pH 值是控制自组装膜厚度和内部结构的重要手段^[10]. 因此, 研究偶氮聚电解质在不同 pH 值

的溶液中的状态, 对制备结构可控的自组装膜具有重要的意义. 对含偶氮生色团的弱聚电解质而言, 溶液 pH 值除了影响聚合物分子链的构象外, 还对偶氮生色团的聚集状态产生明显的影响.

在另文中, 我们已报道了水溶性偶氮聚电解质在水中的 H-聚集及其对光响应行为的影响^[11]. 本文报道 pH 值变化对这类偶氮苯聚电解质水溶液的 H-聚集程度的影响. 在羧酸的部分电离区内, 偶氮苯 H-聚集体随 pH 升高而部份解聚, 导致特征吸收峰红移, 其相应的光响应速率加快和光致反-顺异构效率提高.

1 实验部分

本文用到的两种偶氮聚电解质的合成过程另有详细报道^[8], 它们的结构和命名如图 1 所示.

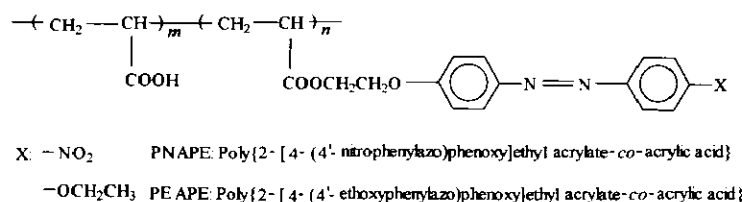


Fig. 1 structures and abbreviations of the two types of azo polyelectrolytes

偶氮聚电解质 PNAPe 和 PEAPE 均可看作丙烯酸和丙烯酸偶氮酯的无规共聚物. 它们是通过先合成具有高反应活性的聚丙烯酰氯, 再与对应的含端羟基的偶氮苯衍生物反应得到的. 使用的

聚丙烯酰氯的聚合度为 325, 多分散系数为 1.9. 将聚合物中含偶氮生色团的结构单元占总结构单元的百分率定义为官能度. 采用控制投料比的方法控制偶氮官能度, 本实验中聚合物 PNAPe 和

PEAPE 的官能度分别为 16.8% 和 18.1%.

在实验中,分别将两种聚电解质配制成水溶液,选用的溶剂水为超纯水(Milli-Q water, 电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). 由于偶氮聚电解质不能直接溶入水中,先用碳酸钠将溶液调成碱性以帮助其溶解,然后用 0.01 mmol/L 稀盐酸调整 pH 到实验所要求的值. 本实验中生色团的吸收强度和位移的变化用紫外光谱仪 Perkin Elmer Lambda Bio-40 表征.

2 结果和讨论

2.1 H-聚集体的 pH 效应

水溶性侧链偶氮聚电解质在水中有明显的 H-聚集行为. 图 2 是 PNAPE 和 PEAPE 在 DMF 和不同 pH 值的水溶液中的紫外-可见吸收光谱. 与各自聚合物在纯 DMF 中的最大吸收峰相比, PNAPE 和 PEAPE 在各种 pH 值的水中都有不同程度的最大吸收峰位置蓝移和最大吸收强度下降. 最大吸收峰位置蓝移和最大吸收强度下降是偶氮生色团发生 H-聚集的典型光谱特征,表明偶氮生色团在不同 pH 值的水溶液中都有不同程度的 H-聚集行为. PNAPE 和 PEAPE 因偶氮苯端基结构不同,形成偶氮生色团的 H-聚集体时,其 λ_{max} 的蓝移程度不同. PNAPE 在 DMF 中的 λ_{max} 为 373 nm ,而在水溶液中 ($\text{pH} = 3.5$) 的 λ_{max} 为 345 nm ,形成生色团 H-聚集体时,光谱蓝移了 28 nm . PEAPE 在 DMF 中的 λ_{max} 为 360.5 nm ,而在水溶液中 ($\text{pH} = 3.5$) 的 λ_{max} 为 340.5 nm ,形成生色团 H-聚集体时,光谱蓝移了 20 nm . PNAPE 和 PEAPE 形成生色团 H-聚集体时,不同的 λ_{max} 迁移程度可根据 Kasha 的双激子模型理论来解释,激子分裂能 $\Delta\epsilon$ 与生色团迁移矩的平方成正比,与生色团中心距的立方成反比^[12].

$$\Delta\epsilon \propto \frac{M^2}{\gamma^3} \quad (1)$$

PNAPE 的偶氮苯两端含 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{O}-$ 基团,具有推拉电子结构. 而 PEAPE 的偶氮苯两端是都含 $-\text{O}-$ 基团的对称结构,其跃迁偶极矩比 PNAPE 要小.

pH 值对 PNAPE 和 PEAPE 水溶液的 H-聚集程度影响很大. 如图 2(a) 所示, PNAPE 水溶液的 λ_{max} 随 pH 值的升高而红移,最大吸收强度增强. 当 pH 值为 3.5 时, PNAPE 的 λ_{max} 为 345 nm ,随着溶液 pH 值升高到 11 时, PNAPE 的 λ_{max} 为 361 nm ,光谱红移了 16 nm . 图 2(b) 表明偶氮聚电解质

PEAPE 的紫外光谱随溶液的 pH 值变化也具有类似的变化规律. 当 pH 值为 3.5 时, PEAPE 的 λ_{max} 为 340.5 nm ,随着溶液 pH 值升高到 11 时, PEAPE 的 λ_{max} 为 344.7 nm ,光谱红移了 4.2 nm .

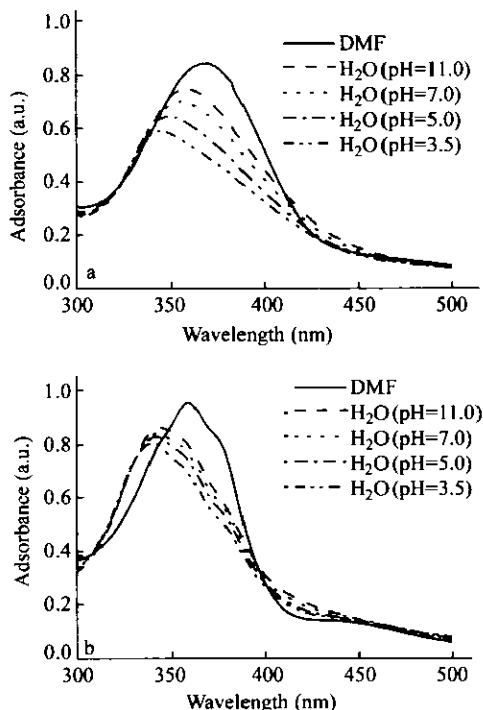


Fig. 2 UV-Vis spectra of two azo polyelectrolytes in DMF and H_2O with different pHs

a) 0.35 mmol/L PNAPE; b) 0.35 mmol/L PEAPE

在此,假定偶氮聚合物在纯 DMF 中的 λ_{max} 是“孤立”生色团的最大吸收峰,在 $\text{pH} = 3.5$ 的 λ_{max} 是偶氮生色团 H-聚集体的最大吸收峰. 那么偶氮聚合物在各种 pH 值的水中的吸收峰是“孤立”生色团及其 H-聚集体的叠加峰. λ_{max} 的位置随“孤立”生色团与其 H-聚集体的比例变化而变化. pH 值为 3.5 时, PNAPE 和 PEAPE 的 H-聚集程度最大,随 pH 值升高,偶氮聚电解质分子在水中的溶解能力增强,部分 H-聚集体逐渐解聚为“孤立”生色团. 因此,光谱最大吸收峰逐渐红移,吸收强度增加. pH 值引起的 PNAPE 和 PEAPE 在水溶液中 λ_{max} 迁移程度不同也因偶氮苯端基结构不同造成的. PNAPE 形成偶氮生色团 H-聚集体时的 λ_{max} 蓝移程度较大,随 pH 值升高,其解聚为“孤立”生色团时红移程度必然较大. 所以 pH 值引起的 PNAPE 在水溶液中 λ_{max} 迁移程度比 PEAPE 的大.

下面就偶氮聚电解质中生色团 H-聚集体的 pH 效应进一步作定量说明.

2.2 pH 效应与电离度的关系

偶氮生色团离域电子的色散力是形成 H-聚集的主要推动力,疏水作用和聚合物链的束缚作用也是影响偶氮苯基团 H-聚集能力的重要因素.偶氮聚电解质 PNAPE 和 PEAPE 是主链含羧酸,侧链含偶氮生色团的无规共聚物.侧链偶氮苯基团是强疏水基团,水对偶氮生色团的疏水排斥作用使偶氮生色团彼此接近,由于离域电子的 $\pi-\pi^*$ 相互作用,可形成稳定的 H-聚集集体.而偶氮聚电解质主链上的羧酸基团是亲水基团,羧酸的电离程度直接影响偶氮聚电解质在溶液中的构象和疏水性.由于聚合物链的束缚作用,偶氮生色团的 H-聚集行为与偶氮聚电解质羧酸基团的电离程度有着密切的关系.

偶氮聚电解质中羧酸的电离程度随 pH 而变化.随 pH 升高,偶氮聚电解质经历电离起始区,部份电离区和电离完成区.这三个区的划分可由稀盐酸滴定偶氮聚电解质的滴定曲线来确定.偶氮聚电解质 PNAPE 的滴定曲线如图 3(a).由图可见,PNAPE 有两个突变区,分别接近聚电解质电离起始区,和电离完成区;中间部分为弱电解质溶液部分电离后形成的缓冲溶液区.我们把滴定曲线中 pH 的第一个突变区的起点到第二个突变区的终点间的区域定义为部份电离区.那么 PNAPE 的羧酸基团随 pH 升高经历电离起始区(pH 为 2~3.5)、部份电离区(pH 为 3.5~9.5)和电离完成区(pH 为 9.5~14).事实上,部份电离区包含微电离突变区(pH 为 3.5~5.5)、电离缓冲区(pH 为 5.5~6.9)和电离突变区(pH 为 6.9~9.5).

图 3(b)是 PNAPE 水溶液紫外可见吸收光谱的 $\lambda_{\max}$ 随 pH 变化的迁移趋势图.在电离完成区,PNAPE 的 $\lambda_{\max}$ 随 pH 值下降而变化很小;在部份电离区,PNAPE 的 $\lambda_{\max}$ 随 pH 值下降而逐渐蓝移.而在电离起始区,由于偶氮聚合物的溶解度下降,溶液不稳定,在此不作讨论.

同样,如图 4 所示,偶氮聚合物 PEAPE 的羧酸随 pH 升高经历电离起始区(pH 为 2.1~3.5)、部份电离区(pH 为 3.5~9.8)和电离完成区(pH 为 9.8~14).PEAPE 水溶液的紫外可见吸收光谱的 $\lambda_{\max}$ 随 pH 变化也具有类似的规律.在电离完成区,PEAPE 的 $\lambda_{\max}$ 随 pH 值下降而变化很小;在部份电离区,PEAPE 的 $\lambda_{\max}$ 随 pH 值下降而逐渐蓝移.

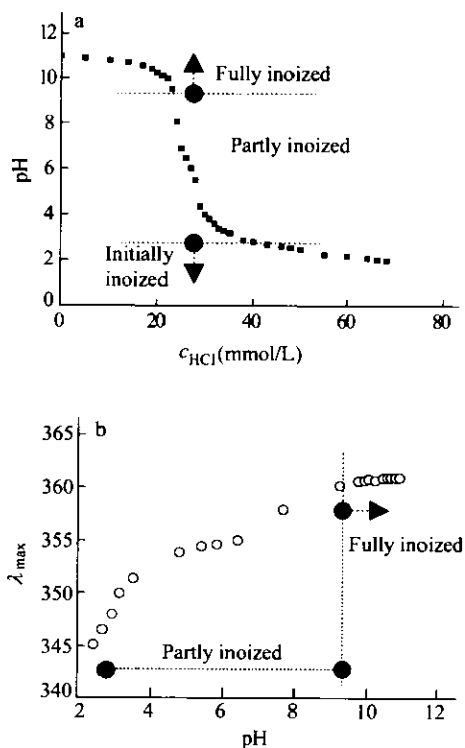


Fig. 3 The pH effect of 0.35 mmol/L PNAPE aqueous solution
(a) Titration curve; (b) $\lambda_{\max}$ shift with different pHs

上述现象可以这样来理解,偶氮聚电解质水溶液的生色团可看作是“孤立”生色团及其 H-聚集体的“混合物”.各种 pH 条件下的偶氮聚电解质中“孤立”生色团与其 H-聚集体的转化达到一定的平衡,其光谱迁移直接随“孤立”生色团及其 H-聚集体的比例变化而变化.在部份电离区,聚合物链上羧基的电离度随 pH 值升高而增大,聚合物分子在水中的溶解能力增强,导致侧链偶氮生色团间距离增大,部份 H-聚集集体逐步解聚成“孤立”生色团,偶氮聚电解质的 $\lambda_{\max}$ 随 H-聚集集体的含量减少而红移.在电离完全区,随 pH 值升高,聚合物链上羧基的电离度变化不大,偶氮聚电解质分子在水中的分散能力趋近极限,H-聚集集体很少进一步解聚,所以光谱迁移不明显.

下面重点讨论部份电离区的 pH 效应与电离度的关系.在部份电离区,偶氮聚电解质 PNAPE 和 PEAPE 水溶液的 $\lambda_{\max}$ 随 pH 升高而红移的程度并不处处均匀.很明显,在微电离突变区, $\lambda_{\max}$ 随 pH 升高而快速红移,说明偶氮聚电解质中偶氮生色团 H-聚集集体快速解聚.在电离缓冲区, $\lambda_{\max}$ 随 pH 升高而缓慢红移,揭示偶氮生色团单元中的 H-聚集集体和“孤立的”生色团达到“近平衡态”,偶

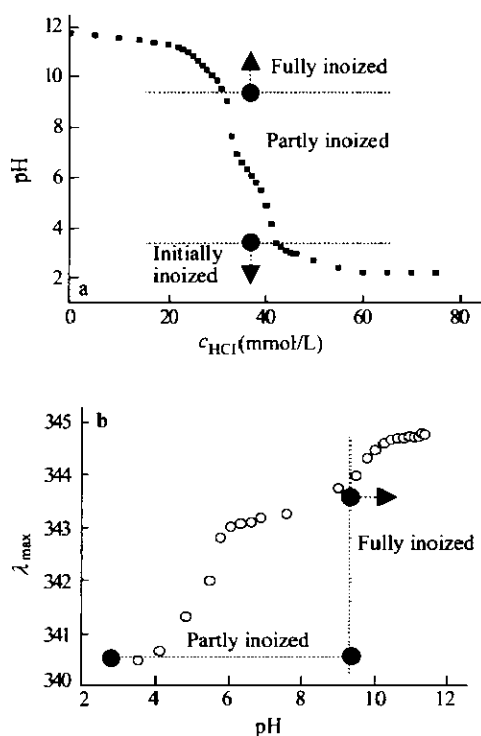


Fig. 4 The pH effect of 0.35 mmol/L PEAPe. aqueous solution
(a) Titration curve; (b) $\lambda_{\max}$ shift with pH with different pHs

氮生色团的 H-聚集体解聚缓慢. 在电离突变区, $\lambda_{\max}$ 随 pH 升高又快速红移, 显示偶氮生色团的 H-聚集体又快速解聚. 这一规律与一般弱电解质溶液中质子的浓度随 pH 变化的趋势是相同的.

2.3 pH 值对光响应的影响

H-聚集对偶氮聚电解质的光响应行为的影响表现为光响应速率减慢和反-顺异构化效率降低. 因为偶氮苯光致反-顺异构过程中要求氮-氮双键旋转或碳-氮单键反转, 无论哪种异构化机理都需要一定的自由体积, H-聚集体中相邻偶氮生色团间的紧密排列, 阻挠这种“旋转”或“反转”过程的进行. 偶氮聚电解质的偶氮生色团在水溶液中的 H-聚集行为使之光响应速率减慢和顺反异构效率降低^[11]. 而溶液 pH 值变化又直接影响偶氮聚电解质中的偶氮生色团的 H-聚集程度. 所以溶液 pH 值变化对偶氮聚电解质的光响应行为产生重要的影响. 下面重点讨论部份电离区内 pH 值对偶氮聚电解质 PEAPe 光响应的影响. 而 PNAPE 是快响应分子, 在紫外光谱上观察不到明显的光致反-顺异构反应^[8], 在此不作讨论.

在 365 nm 的紫外光照射下, PEAPe 的反式异构体逐步转化成顺式异构体. PEAPe 的偶氮生色

团在水溶液中形成 H-聚集时的光致反-顺异构光谱已在另文报道^[11]. 以各种 pH 条件下反式偶氮生色团的 $\lambda_{\max}$ 处吸收强度对辐照时间作图, 得到图 5 所示的 PEAPe 光异构化动力学曲线. 用二级衰减指数函数(2)拟合实验曲线, 得到 PEAPe 光异构反应动力学曲线的衰减时间, 见表 1. 显然, PEAPe 表观光异构化速率随着溶液 pH 的升高而加快.

$$A(t) = A_0 + A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)} \quad (2)$$

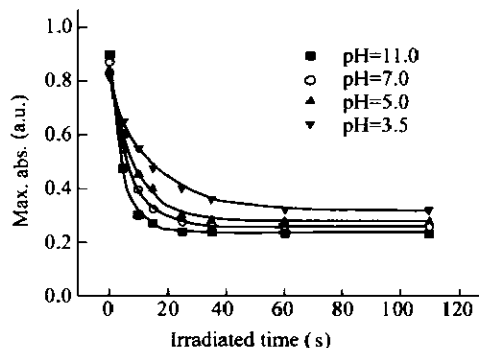


Fig. 5 Alteration of the UV-Vis absorbance intensity of PEAPe at $\lambda_{\max}$ with different irradiation time

The curves from top to bottom represent the photoresponsive behavior with different pHs.

Table 1 Alteration of *trans-cis* decay times and isomerization efficiency of PEAPe in solutions with different pHs

PEAPE	<i>trans-to-cis</i>		
	T_1	T_2	$R(\%)$
pH = 3.5	10	29	62.41
pH = 5.0	6	19	66.85
pH = 7.0	5	13	69.76
pH = 11	5	10	72.70

偶氮生色团的异构转化效率可以用 $R = (1 - A_{\infty}/A_0) \times 100\%$ 来表示. A_0 代表紫外光照射前 $\lambda_{\max}$ 处的峰吸收强度; A_{∞} 代表紫外光照射至顺反平衡后 $\lambda_{\max}$ 处的峰吸收强度. 如表 1 所示, 计算所得的 PEAPe 溶液光致反-顺异构效率随 pH 升高而提高.

偶氮聚电解质 PEAPe 的表观光异构化速率和异构转化效率随着 pH 变化而变化的事实进一步说明了溶液 pH 值对偶氮生色团 H-聚集程度的影响很大. 偶氮聚电解质在水中的光异构化过程是“孤立”生色团及其 H-聚集体的叠加效果. 其表观光异构化速率和异构转化效率直接随孤立生色团及其 H-聚集体的比例变化而变化. 在部份电离区, 随着溶液 pH 的升高, 偶氮聚电解质的部份 H-

聚集体逐步解聚成“孤立”生色团,生色团的 H-聚集程度降低.所以偶氮聚电解质的表观光异构化速率加快和异构转化效率提高.

综上所述,偶氮聚电解质水溶液具有生色团 H-聚集行为,溶液 pH 值对偶氮生色团的 H-聚集程度产生重要的影响.在羧酸的部分电离区内,偶氮苯 H-聚集体随 pH 升高而部份解聚,导致特征

吸收峰红移,其相应的光响应速率加快和光致反-顺异构效率提高.这一规律的发现,不但帮助我们正确认识含偶氮生色团的弱聚电解质的自组装膜结构,而且可以有效地利用 pH 值的变化来调节偶氮聚电解质自组装膜的生色团 H-聚集程度,从而得到各种具有不同光响应性的自组装膜.

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 ~ 401
- 3 Sturmer D M, Heseltine D W. In: James T H Ed. *The Theory of the Photographic Process*. 4th Ed. New York: Macmillan, 1977. 194 ~ 234
- 4 Spano F C, Mukamel S. *J Chem Phys*, 1989, 91: 683 ~ 700
- 5 Song X, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9144 ~ 9159
- 6 Dante S, Advincula R, Frank C W, Stroeve P. *Langmuir*, 1999, 15: 193 ~ 201
- 7 Wang X G, Balasubramanian S, Li L, Jiang X L, Sandman D J, Rubner M F, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecular Rapid Communications*, 1997, 18: 451 ~ 459
- 8 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 9 Cheng H, Tuo X L, Wang G J, Wang X G. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 3530 ~ 3535
- 10 Shiratori S, Rubner M F. *Macromolecules*, 2000, 33: 4213 ~ 4219
- 11 Deng Y H, Wang X G. *Acta Polymerica Sinica*, 2003, (5):
- 12 Kasha M, Rawls H R, El-Bayoumi. *Molecular spectroscopy. Proc VIII European Congr Molec Spectroscopy*. London: Butterworths, 1965. 371 ~ 392

pH EFFECTS ON H-AGGREGATION OF PHOTO-RESPONSIVE AZO POLYELECTROLYTES

DENG Yonghong, WANG Xiaogong

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

Abstract The pH effect on H-aggregation of two azo polyelectrolytes PNAPE and PEAPE was studied by using UV-Vis spectroscopy. Experimental results showed that the existing states and UV-Vis spectroscopic character were closely related with the ionization degree of the carboxylic groups of the two polymers. The pH range of the azo polyelectrolyte solutions can be divided into three parts. In the pH area where the carboxylic groups initially ionized, the solution was unstable and not discussed here; in the pH area where the carboxylic groups fully ionized, the $\lambda_{\max}$ had little change with pH decrease; in the pH area where the carboxylic groups partly ionized, the $\lambda_{\max}$ showed an obvious red-shift with pH increase because of deaggregation of the H-aggregates of the azo chromospheres of the azo polyelectrolytes. The deaggregation of H-aggregates of azo chromospheres had significant influence on their photo-responsive behavior, which was characterized by increasing both the *trans*-to-*cis* isomerization rate and isomerization efficiency with pH increase.

Key words Azo polyelectrolyte H-Aggregation photo-responsive pH