

偶氮聚电解质的 H-聚集和光响应行为*

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 用偶氮聚电解质上的偶氮苯基团作为“探针”,研究了侧链偶氮聚电解质聚{丙烯酸 2-[4-(4'-乙氧基苯基偶氮)苯氧基]乙酯-co-丙烯酸}(PEAPE)在水中的 H-聚集及其对光响应性的影响.研究发现,与在 DMF 溶液的紫外吸收光谱相比,偶氮聚电解质在水中的紫外吸收 $\lambda_{\max}$ 发生明显蓝移,表明在水溶液中偶氮生色团形成了 H-聚集体.溶解在 DMF/H₂O 混合溶剂中的上述偶氮聚电解质也存在部分 H-聚集,H-聚集程度与水和 DMF 的比例有关.H-聚集体的形成使光异构化速率明显减慢,异构化效率显著降低.同时,其光异构化动力学不符合一级指数衰减规律,说明该过程同时包含‘孤立的’偶氮生色团的光异构化反应和 H-聚集体的光致解聚集.

关键词 偶氮聚电解质, H-聚集, 光响应, 顺反异构

芳香族偶氮化合物由于顺反异构化特征,在光信息存储和光开关等方面具有很大的潜在应用价值^[1-4].静电逐层自组装是利用聚阴离子和聚阳离子的静电相互作用制备内部结构可调多层膜的新方法,在近年来得到广泛研究^[5,6].将偶氮生色团引入到聚电解质分子链中,利用静电逐层自组装技术可制备具有光响应性的功能高分子薄膜^[7-10].具有共轭结构的染料分子容易形成 H-或 J-聚集体,大量文献报道了其独特的光物理和光化学行为^[11-16].Whitten 等研究了几种偶氮双亲小分子在不同介质中的 H-聚集行为和通过 H-聚集形成的有序结构^[17].

对利用水溶液的偶氮聚电解质静电逐层自组装来说,偶氮生色团在溶液中的存在状态,即偶氮

苯单元是以 H-聚集体还是以‘孤立的’生色团存在,将直接影响了偶氮生色团在自组装膜中的存在状态和形成自组装膜的内部结构.水溶性侧链偶氮聚电解质在水中的 H-聚集现象常常被人忽略.本文则对水溶性的侧链偶氮聚电解质在水中的 H-聚集和光响应行为作了系统研究,并比较了聚合物中生色团含量对 H-聚集和光响应行为的影响,实验结果说明上述水溶性侧链偶氮聚电解质在水中存在不同程度的生色团 H-聚集,这种 H-聚集对光响应性等有明显的影晌.

1 实验部分

偶氮聚电解质 PEAPE 的合成过程另有详细报道^[7],它的结构和命名如图 1 所示.

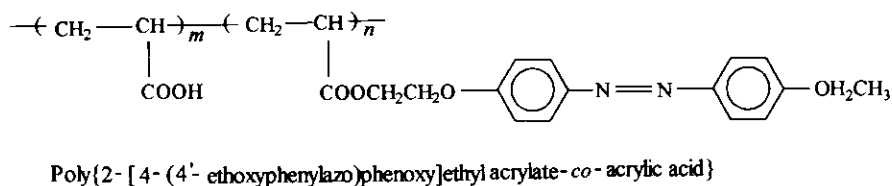


Fig. 1 The structure of the azo polyelectrolyte poly{2-[4-(4'-ethoxyphenylazo)-phenoxy]ethyl acrylate-co-acrylic acid} (PEAPE)

在实验中,分别将 PEAPE 配制成三种溶液.一种是 N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液,由于 PEAPE 在 DMF 中具有较好的溶解性,可直接溶解

配制溶液.所用的 DMF 经过除水处理.第二种是水和 DMF 的混合溶液,即先将 PEAPE 溶 DMF 于中,然后与一定配比的超纯水 (Milli-Q water, 电阻

率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 混合均匀. 第三种是水溶液, 由于上述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使其溶解, 然后用 0.01 mmol/L 稀盐酸将 pH 调整到 6. 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 偶氮聚电解质的 H-聚集

偶氮聚电解质 PEAPE 可看作丙烯酸和丙烯酸偶氮苯酯的无规共聚物, 是通过先合成具有高反应活性的聚丙烯酰氯, 再与 4-(2-羟基乙氧基)-4'-(乙氧基)偶氮苯反应得到的. 所用的聚丙烯酰氯为本实验室合成的产品, 聚合物的聚合度为 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. 在聚丙烯酰氯和 4-(2-羟基乙氧基)-4'-(乙氧基)偶氮苯的反应中, 通过控制投料比的方法控制官能度, 本文选用了 6 种不同官能度的 PEAPE, 其官能度分别为 4.9%、7.9%、12.3%、15.36%、18.1%、24.19%.

图 2 是 PEAPE ($DF = 18.1\%$) 在 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)、混合溶剂 ($\text{DMF}/\text{H}_2\text{O} = 8:1$) 和水中的紫外吸收光谱, 其中 $340 \sim 380 \text{ nm}$ 的吸收峰对应于偶氮生色团上电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁. PEAPE 在三种溶剂中最大吸收峰位置各不相同. 在 DMF 溶液中, 因溶解性好, 偶氮生色团以‘孤立的’状态存在, 最大吸收峰 (λ_{max}) 为 360 nm . 在 $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O} (8:1)$ 混合溶剂中, 其 λ_{max} 发生明显蓝移, 从 360 nm 移至 352 nm , 而且吸收强度下降. 这种最大吸收峰位置的蓝移和吸收强度下降是偶氮生色团形成 H-聚集体的典型光谱特征. 在纯水溶液中, PEAPE 的 λ_{max} 进一步蓝移到 343 nm , 吸收强度进一步下降. 很明显, 随着体系中水含量的增加, PEAPE 在溶液中逐步形成了 H-聚集体. 而且由于水的促聚集作用, 偶氮生色团在水溶液中的 H-聚集程度最高, 表现在其最大吸收峰位置蓝移更多, 摩尔消光系数更小.

不同官能度的 PEAPE 在水中的 λ_{max} 迁移程度也不同. 图 3 是各种官能度的 PEAPE 在水中的吸收光谱. 随官能度增加, λ_{max} 蓝移程度越大. 官能度为 4.9%、7.9%、12.3%、15.36%、18.1% 和 24.19% 的 PEAPE 在水中的 λ_{max} 蓝移程度分别为

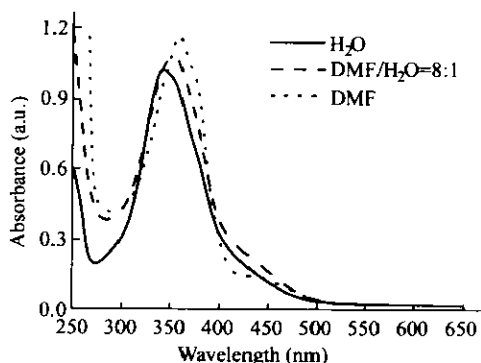


Fig. 2 UV-Vis spectra of PEAPE (0.4 mmol/L , $DF = 18.1\%$) in solutions of different solvents

3、9、13、15、17 和 20 nm . 这种现象可以这样理解, 生色团离域电子的色散力是 H-聚集形成的主要推动力^[10], 而疏水作用和聚合物链上偶氮生色团的密度在 H-聚集的形成中也扮演了重要的角色. 对于 PEAPE 而言, 由于偶氮生色团的疏水作用, 偶氮官能度较大的 PEAPE 聚合物在水中受到的疏水作用较大, 促使偶氮生色团聚集. 同时, 由于偶氮生色团与聚合物链相连, 官能度大的 PEAPE 分子内局部的偶氮生色团含量较高, 形成 H-聚集体的机会明显增加. 上述原因造成官能度较大的 PEAPE 聚合物的 H-聚集的程度增加, 因而最大吸收的蓝移增加.

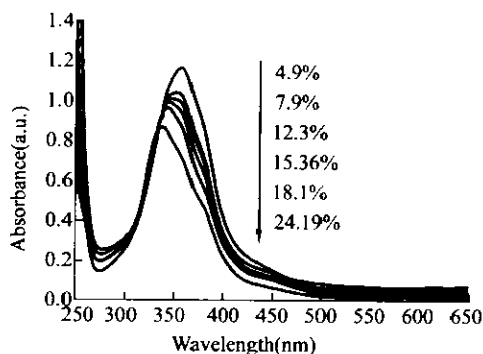


Fig. 3 UV-Vis spectra of 0.4 mmol/L PEAPE aqueous solution with different degrees of functionalization

2.2 H-聚集光响应

图 4 为 PEAPE 在纯 DMF 溶剂中的光致反-顺异构和顺-反回复对应的紫外可见光谱图. 图 5 是用最大吸收峰强度表示的光致反-顺异构和回复的动力学曲线. PEAPE 在 DMF 溶剂中的光响应曲线是‘孤立的’偶氮生色团光致反-顺异构对应的特征曲线. 360 nm 的吸收峰为该条件下反式偶氮生色团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰, 以 λ_{max} 处吸收强度对幅照

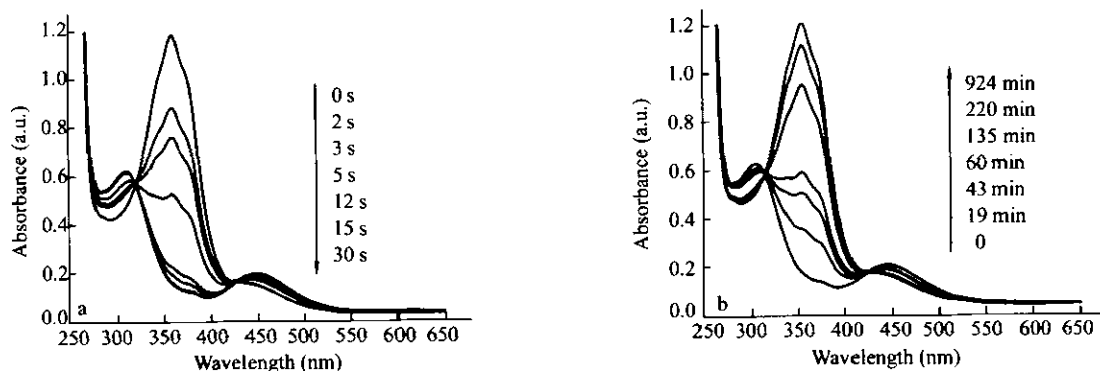


Fig. 4 Alteration of the UV-Vis absorbance spectra of PEAPE(0.4 mmol/L, $DF = 18.1\%$) in DMF

a) Induced by UV light irradiation; b) Relaxed in the dark

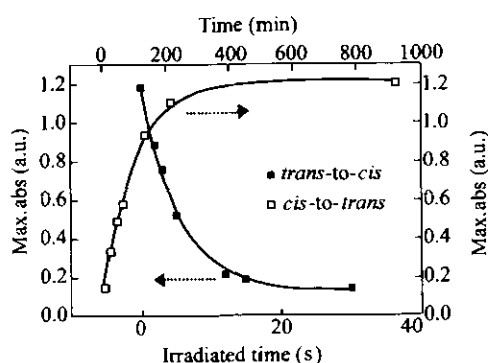


Fig. 5 *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* isomerization kinetics for PEAPE (0.4 mmol/L, $DF = 18.1\%$) in DMF

The solid lines show the fitted curves.

时间作图,结果可以用一级指数衰减函数(1)拟合.拟合得到的衰减时间 T_1 为 5 s.置样品于暗处,PEAPE 的偶氮生色团慢慢回复到反式构型,光致反-顺异构和顺-反回复对应的紫外可见光谱图变化互相对应.以 $\lambda_{\max}$ 处吸收强度对回复时间作图,结果可以用一级指数松弛函数(2)拟合.拟

合得到的回复松弛时间 T 为 105 min.

$$A(t) = A_0 + A_1 e^{(-t/T_1)} \quad (1)$$

$$A(t) = A_0 - A_1 e^{(-t/T_2)} \quad (2)$$

图 6 为 PEAPE 在 DMF/ H_2O (8:1) 混合溶剂中形成 H-聚集体后的光致反-顺异构和顺-反回复对应的紫外可见光谱图,相应的光响应和回复动力学曲线见图 7.352 nm 的吸收峰为该条件下反式偶氮生色团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰.以 352 nm 处吸收强度对辐照时间作图(见图 7),结果不能用一级指数衰减函数(1)拟合,但可以用下面的二级指数衰减函数(3)拟合.拟合得到的衰减时间 T_1 、 T_2 分别为 8 s 和 13 s. PEAPE 在混合溶剂中光致反-顺异构和顺-反回复对应的紫外可见光谱图变化稍有差异.回复过程中反式偶氮生色团的光谱比初态稍红移.仍然以 352 nm 处吸收强度对回复时间作图,结果用一级指数松弛函数(2)拟合.拟合得到的回复松弛时间 T 为 246 min.

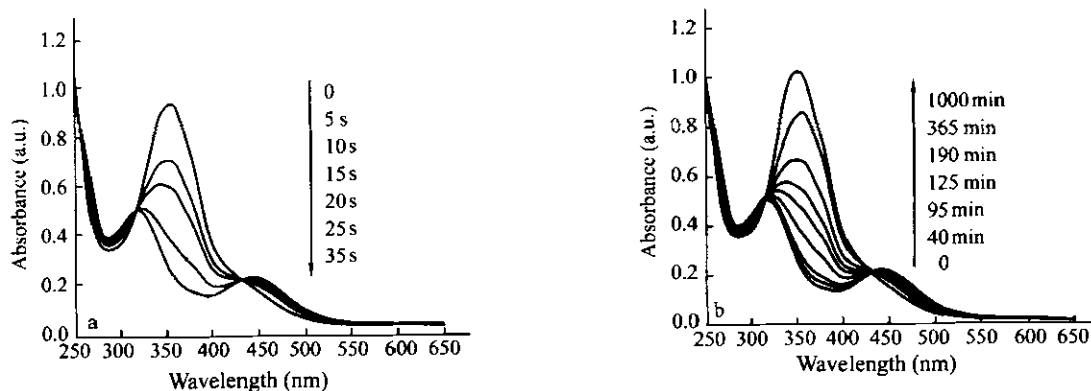


Fig. 6 Alteration of the UV-vis absorbance spectra of PEAPE(0.4 mmol/L, $DF = 18.1\%$) in 8:1 mixture of DMF/ H_2O

a) Induced by UV light irradiation; b) Relaxed in the dark

$$A(t) = A_0 + A_1 e^{(-t/T_1)} + A_2 e^{(-t/T_2)} \quad (3)$$

图 8 为 PEAPE 在 H₂O 中形成 H-聚集体后的光致反-顺异构和顺-反回复对应的紫外可见光谱图,相应的光响应和回复动力学曲线见图 9.343 nm 的吸收峰为该条件下反式偶氮生色团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰,以 343 nm 处吸收强度对辐照时间作图(见图 9),结果可以用二级指数衰减函数(3)拟合.拟合得到的衰减时间 T_1 、 T_2 分别为 10 s 和 15 s. PEAPE 在 H₂O 中的光致反-顺异构和顺-反回复对应的紫外可见光谱图变化存在明显的差异. PEAPE 的偶氮生色团的原始光谱的 $\lambda_{\max}$ 为 343 nm,而回复后光谱的 $\lambda_{\max}$ 为 352 nm,红移了 9 nm.

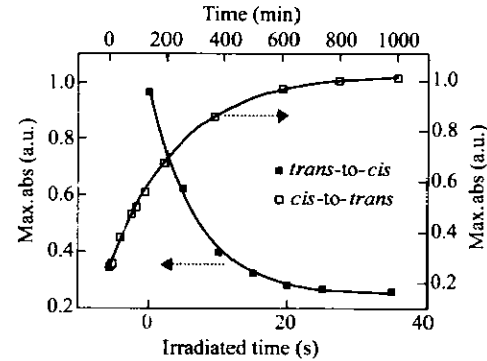
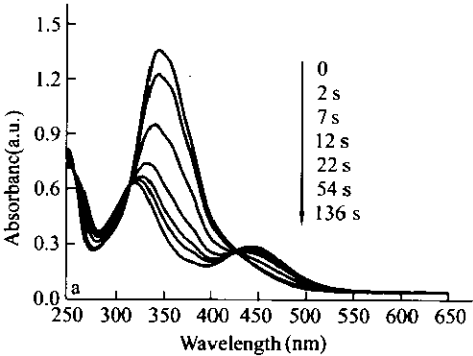


Fig. 7 *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* isomerization kinetics for PEAPE (0.4 mmol/L, $DF = 18.1\%$) in 8:1 mixture of DMF/H₂O. The solid lines show the fitted curves.

Fig. 8 Alteration of the UV-Vis absorbance spectra for PEAPE (0.5 mmol/L, $DF = 18.1\%$) aqueous solution
a) Induced by UV light irradiation; b) Relaxed in the dark

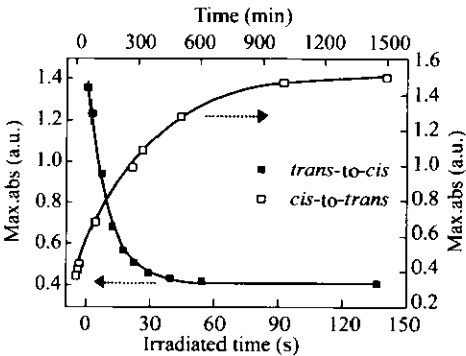
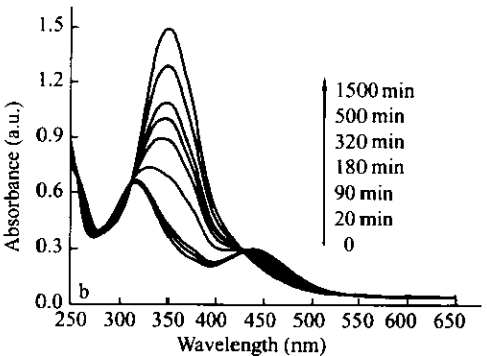


Fig. 9 *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* isomerization kinetics for PEAPE (0.5 mmol/L, $DF = 18.1\%$) aqueous solution. The solid lines show the fitted curves.

以 352 nm 处吸收强度对回复时间作图,结果用一级指数松弛函数(2)拟合.拟合得到的回复松弛时间 T 为 327 min.

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.计算所得的 PEAPE

在 DMF、DMF/H₂O 和 H₂O 中的异构化效率分别为 89%、73% 和 69%.

上述实验结果表明, H-聚集对偶氮聚电解质光响应性的影响主要表现在异构化反应速率减慢和异构化反应效率降低.偶氮苯的光异构化反应要求苯环沿 N=N 双键扭转或其中一个氮原子发生反转,无论哪种方式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“扭转”或“反转”过程的进行.偶氮生色团 H-聚集体的反-顺异构包含两个过程,一个是 H-聚集体在光照后解聚集,另一个是“孤立的”偶氮生色团在紫外辐照下由反式构型转化成顺式构型.同理,这些偶氮生色团在顺-反回复时也经历两个过程,一个是“孤立的”偶氮生色团由顺式构型回复为反式构型,另一个是“孤立的”反式偶氮生色团慢慢聚集成 H-聚集体.这样,偶氮生色团 H-聚集体的光响应衰减时间和热回复松弛时间比‘孤立的’生色团的慢得多.此外, H-聚集体中相邻偶氮生色团间距离很近且相互作用较强,导致反式偶

氮生色团不可能完全异构化为顺式构型. 所以 H 聚集使偶氮生色团的异构化效率明显降低. 其光异构化动力学不符合一级指数衰减规律, 说明该过程同时包含了‘孤立的’偶氮生色团光异构化反应和 H-聚集体的光致结构变化.

上述实验事实进一步表明, 与在 DMF 和 DMF/H₂O 的混合溶剂中的光响应及回复行为比较, PEAPE 的偶氮生色团在水溶液中光异构化和热回复速率明显减慢, 异构化效率明显降低. 说明在水中偶氮生色团的 H-聚集程度进一步增加. 与原始光谱比较, PEAPE 水溶液的顺-反回复后光谱 $\lambda_{\max}$ 红移是由于被光照破坏的偶氮生色团的 H-聚集未完全恢复造成的.

综上所述, 偶氮聚电解质链上的偶氮生色团

在不同的溶剂中存在不同程度的 H-聚集, 导致同一种偶氮生色团可具有不同的光谱特征和光响应性. 利用这一特性, 可以利用改变溶剂体系来制备具有不同结构和光响应性的自组装膜. 通常, 对于强聚电解质的自组装, 主要通过调节溶液的离子强度来控制聚电解质分子链构象, 从而控制自组装膜的厚度和膜内部结构. 对于弱聚电解质而言, 调节 pH 值是改变聚合物在溶液中的构象, 并进一步控制自组装膜厚度和内部结构的重要手段. 本实验中发现偶氮聚电解质 PEAPE 在不同的溶剂中存在不同程度的 H-聚集, 同时表现出不同的光谱特征和光响应性, 因此, 选择不同的溶剂条件可用来得到具有不同结构和光响应性的自组装膜.

REFERENCES

- 1 Ikeda T, Tsutsumi O. *Science*, 1995, 268: 1873 ~ 1875
- 2 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25: 2268 ~ 2273
- 3 Natansohn A, Xie S, Rochon P. *Macromolecules*, 1992, 25: 5531 ~ 5532
- 4 Rochon P, Bissonnette D, Natansohn A, Xie S. *Appl Opt*, 1993, 32: 7277 ~ 7280
- 5 Decher G, Hong J D, Schmitt J. *Thin Solid Films*, 1992, 210 ~ 211: 831 ~ 835
- 6 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 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 Dante S, Advincula R, Frank C W, Stroeve P. *Langmuir*, 1999, 15: 193 ~ 201
- 9 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 10 Cheng H, Tuo X L, Wang G J, Wang X G. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 3530 ~ 3535
- 11 Jelley E E. *Nature*, 1936, 138: 1009 ~ 1010
- 12 James T H. *The theory of the Photographic Process*. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1977. 194 ~ 234
- 13 Kunisawa T, Sato T, Yonezawa Y, Popova G V. *Thin Solid Films*, 1997, 311: 267 ~ 271
- 14 Spano F C, Mukamel S. *J Chem Phys*, 1989, 91: 683 ~ 700
- 15 Spooner S P, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 1240 ~ 1248
- 16 Chen H J, Farahat M S, Law K Y, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 2584 ~ 2594
- 17 Song X S, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9144 ~ 9159

H-AGGREGATION AND PHOTO-RESPONSIVE BEHAVIOR OF AN AZO POLYELECTROLYTE

DENG Yonghong, WANG Xiaogong

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

Abstract By using spectroscopic characteristics of azo chromophores in different states as a ‘probe’, H-aggregation of the azo chromospheres of a polyelectrolyte poly {2-[4-(4'-ethoxyphenylazo) phenoxy] ethyl acrylate-co-acrylic acid} (PEAPE) aqueous solutions and its effect on photo-responsive behavior were studied. Compared with the azo polyelectrolytes in DMF, PEAPE in H₂O showed an obvious blue-shift of the maximum absorbance due to H-aggregation of the azo chromophores formed in the solution. There also exists H-aggregation of the azo chromospheres in PEAPE solution in DMF/H₂O, and the degree of H-aggregation depends on the ratio of DMF and H₂O. The UV-Vis spectra of PEAPE aqueous solution change with different degrees of functionalization of the azo chromophores. With the degree of functionalization increase, the $\lambda_{\max}$ of PEAPE gradually blue shifts, which suggests the degree of H-aggregation increase. H-Aggregation of the azo chromospheres results in a slower photo-isomerization rate and lower photo-isomerization efficiency of the azo polyelectrolyte PEAPE. The photo-isomerization kinetics of the PEAPE aqueous solution doesn't obey the first order exponential decay function, which also indicates that the coexistence of H-aggregates and “isolated” azo chromospheres in the system.

Key words Azo polyelectrolyte, H-Aggregation, Photo-responsive, Isomerization