

新型支化侧链偶氮聚电解质的合成与性能研究*

王昊鹏 和亚宁 虞新林 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 通过后重氮偶合的方法合成了一种含支化侧链偶氮苯生色团的聚电解质(PBANT-AC).用 IR、NMR、DSC、UV 和元素分析等手段对聚合物的结构和性能进行了表征.研究发现,在不同比例的水和四氢呋喃混合溶剂中 PBANT-AC 的紫外-可见光光谱有很大的差别.这种差别反映了 PBANT-AC 分子中的偶氮苯生色团的不同聚集状态.通过静电吸附逐层自组装的方法将 PBANT-AC 分子组装成多层膜.在 488 nm 的偏振 Ar⁺ 激光的照射下,聚合物薄膜中的偶氮苯生色团可发生光致取向,取向有序度约 0.05.偶氮苯生色团的顺反异构化反应使 H-聚集体在光照后发生解聚集.

关键词 偶氮聚电解质, 支化侧链, 静电吸附逐层自组装, H-聚集, 光致双折射和二向色性

含偶氮苯生色团的聚合物在光信息存储和光开关等领域具有很大的潜在应用价值^[1].偶氮聚合物在适当波长的偏振光照射下,偶氮苯生色团会发生可逆的光致顺反异构化反应.反复的顺反异构化的结果之一是使偶氮苯生色团在垂直于入射光偏振方向上取向,并产生很大的双折射效应^[2].利用此效应进行光存储研究的聚合物包括含偶氮基元的液晶高分子^[3,4]和偶氮无定形聚合物^[5,6]等.研究表明,含有强推拉电子取代基偶氮苯生色团的聚合物具有光响应迅速和光致取向可以长久保持等优点^[5,6].

目前,含偶氮苯生色团的聚合物薄膜的制备和光信息存储的研究以旋镀膜^[5,6]和 LB 膜^[7,8]为主,而采用静电吸附逐层自组装技术制备的多层膜的研究报道很少.静电吸附逐层自组装技术具有操作简单,稳定性好,可以从分子水平控制膜厚和多层膜的结构等优点^[9].本研究组合成了一系列含偶氮苯生色团的聚电解质,并系统研究了偶氮聚电解质自组装的性能^[10-13].研究表明,对于较难溶于水的聚电解质可以在有机溶剂和水的混合溶剂中与自组装膜上的聚阳离子进行静电吸附自组装^[12,13].

H-聚集是具有平面结构生色团的一个非常重要的性质.对偶氮化合物,无论是小分子还是聚合物,在水、L-B 膜等介质中都会发生 H-聚集现象.当偶氮苯生色团发生 H-聚集时,共轭结构上的 π 电子能级发生变化,导致偶氮苯生色团的紫外吸

收光谱发生明显的变化^[14].Whitten 等研究了一种支化的带有偶氮苯生色团的小分子的聚集行为后发现,这些带偶氮苯生色团的小分子可形成特殊结构的纳米聚集体^[15,16].因此,利用带支化偶氮苯生色团的偶氮聚合物的 H-聚集特性制备出具有特殊结构,可应用于光信息存储和光开关等领域的新材料.

本文设计并合成了一种新型的含支化侧链的偶氮聚电解质(PBANT-AC),表征了其结构与性能.详细研究了此聚电解质在不同比例四氢呋喃和水的混合溶剂中紫外-可见光光谱的差异.采用 PBANT-AC 四氢呋喃/水溶液与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)水溶液分别为聚阴离子和聚阳离子溶液进行自组装,得到了均匀的自组装多层膜.用 488 nm 偏振 Ar⁺ 激光照射,可使聚合物薄膜中的偶氮苯生色团发生明显的光致取向.

1 实验

1.1 试剂

1,4-二氧六环,石油醚,三乙胺和 *N,N'*-二甲基甲酰胺纯化过程参照文献[13].丙烯酰氯的合成,参照文献[17],由本实验室合成,并经光谱分析确认.聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC),20% 水溶液, $M_w = 20,000 \sim 35,000$, Aldrich 化学品公司.其余试剂均为分析纯试剂,未加进一步处理.

1.2 仪器

¹H-NMR 采用 Varian Inova 500NB 型核磁共振

仪;紫外-可见光吸收光谱测定采用 Perkin Elmer Lambda Bio 40 紫外-可见光光谱仪;红外光谱分析采用 Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪;热分析采用 Thermal Solutions DSC 2910 型示差扫描量热仪;元素分析在 Heratus CHN Rapid 元素分析仪上进行.分子量测定采用 Viscotek TDA 302 凝胶渗透色谱仪,四氢呋喃为淋洗剂.

1.3 支化分子和聚合物的合成

1.3.1 *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺 将 5 g (0.030 mol) *N*-乙基-*N*-羟乙基苯胺溶于无水 THF 中,在室温和较强搅拌的条件下,向其中滴加 POCl₃ 的 THF 溶液 (POCl₃ 2 mL, 0.021 mol; 无水 THF 10 mL).滴加完毕后,继续搅拌反应 4 h. 结束反应,减压除去 THF.将除去 THF 的粘稠溶液用水稀释,加 NaOH 水溶液调节至 pH > 9,此时体系呈白色乳浊液.向体系中加入 CH₂Cl₂,强烈搅拌后静置分层.取有机相,减压除去溶剂 CH₂Cl₂ 后,提高真空度,收集 102 ~ 104 °C/399 Pa 的馏分.产品为无色澄清液体. IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 2970 (C—H), 1600, 1500 (Benz Ring), 720 (C—Cl); ¹H-NMR (CDCl₃), δ : 1.16 (t, 3H, —CH₃), 3.40 (m, 2H, —C H₂ CH₃), 3.60 (s, 4H, —NCH₂ CH₂ Cl), 6.68 (m, 3H, Ar-H, ortho and para to N), 7.22 (t, 2H, Ar-H, meso to N).

1.3.2 3,5-二[2-(*N*-乙基苯胺基)乙氧基]苯甲醇 (BABA) 将 4.041 g (0.022 mol) *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺和 1.401 g (0.01 mol) 3,5-二羟基苯甲醇溶于 30 mL DMSO 中,加入 10 g K₂CO₃ 和 0.5 g KI.在搅拌和 N₂ 气保护下,110 °C 反应 48 h.反应结束时将反应液倒入 400 mL 水中,并向水中加入 100 mL CH₂Cl₂,搅拌后静置分液,取有机层减压浓缩.将浓缩后的溶液滴入大量的石油醚中沉淀.60 °C 真空干燥所得沉淀,得到褐色固体. IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3400 (O—H), 1600, 1500 (Benz Ring); ¹H-NMR (CDCl₃), δ : 1.16 (t, 6H, —CH₃), 3.42 (m, 4H, —CH₂ CH₃), 3.70 (t, 4H, —OCH₂ C H₂ N—), 4.00 (t, 4H, —OCH₂ CH₂ N—), 4.58 (s, 2H, HO—CH₂—), 6.34 (s, 1H, Ar-H, para to —CH₂OH), 6.48 (s, 2H, Ar-H, ortho to —CH₂OH), 6.68 (m, 6H, Ar-H, ortho and para to N), 7.22 (t, 4H, Ar-H, meso to N).

1.3.3 聚[3,5-二[2-(*N*-乙基苯胺基)乙氧基]苯甲醇丙烯酸酯-共-丙烯酸] (PBA-AC) 合成聚丙

烯酰氯及测试其分子量的方法参照文献[10].采用自由基聚合的方法制备聚丙烯酰氯,用 1,4-二氧六环为溶剂,AIBN 为引发剂.产物用石油醚沉淀.合成聚丙烯酰氯的数均聚合度为 588,多分散性系数为 1.3.将 0.3 g 聚丙烯酰氯,0.56 mL (0.0040 mol) 三乙胺和一定量的 BABA 溶于 40 mL 无水 DMF 中 (BABA 投料量由所需产物偶氮官能化度来确定).70 °C 氮气保护,电磁搅拌下反应 12 h.然后向反应体系中加入少量水,继续反应 10 min.在 300 mL pH 值为 3.5 ~ 4.0 的水中沉淀,得到粗产物.过滤,将滤饼用水洗涤至滤液呈中性.干燥后用 CH₂Cl₂ 进行液-固萃取,萃取后的固体产物在 70 °C 下真空干燥 24 h. IR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 1700 ~ 1750 (board, C=O), 1600, 1500 (Benz Ring); ¹H-NMR (DMSO-*d*₆), δ : 1.04, 1.20 ~ 2.40, 3.62, 4.01, 4.90, 6.30, 6.47, 6.70, 7.14; *T*_g = 112 °C.

1.3.4 聚[3,5-二[2-(*N*-乙基-4-(4'-硝基苯基偶氮)苯胺基)乙氧基]苯甲醇丙烯酸酯-共-丙烯酸] (PBANT-AC) 将 0.202 g (含 0.481 mmol 苯胺残基) PBA-AC 溶于 25 mL DMF 中,置于 0 °C 冰水浴中.将 0.060 g (0.866 mmol) 的 NaNO₂ 溶于 0.18 mL 水中,冷却至 0 ~ 5 °C.同时将 0.100 g (0.722 mmol) 对硝基苯胺加热溶于 0.173 mL 冰乙酸和 1.44 mL 浓硫酸的混合酸中,得到黄色溶液.向冷却后的对硝基苯胺溶液中滴加 NaNO₂ 溶液,保持 0 °C,进行重氮化反应,得到淡黄色澄清的重氮盐溶液.将重氮盐溶液逐滴加入上述 DMF 溶液中,0 °C 下搅拌反应 10 h.将反应液倾倒入 500 mL 水中得到暗红色沉淀.过滤,滤饼烘干.用 10 mL THF 溶解,200 mL 石油醚沉淀,过滤,滤饼 70 °C 真空干燥 24 h 得产品. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆), δ : 1.08, 1.20 ~ 2.40, 4.10, 4.90, 6.30 ~ 6.47, 6.80, 7.78, 8.24; *T*_g = 139 °C.

1.4 溶液和自组装膜的制备

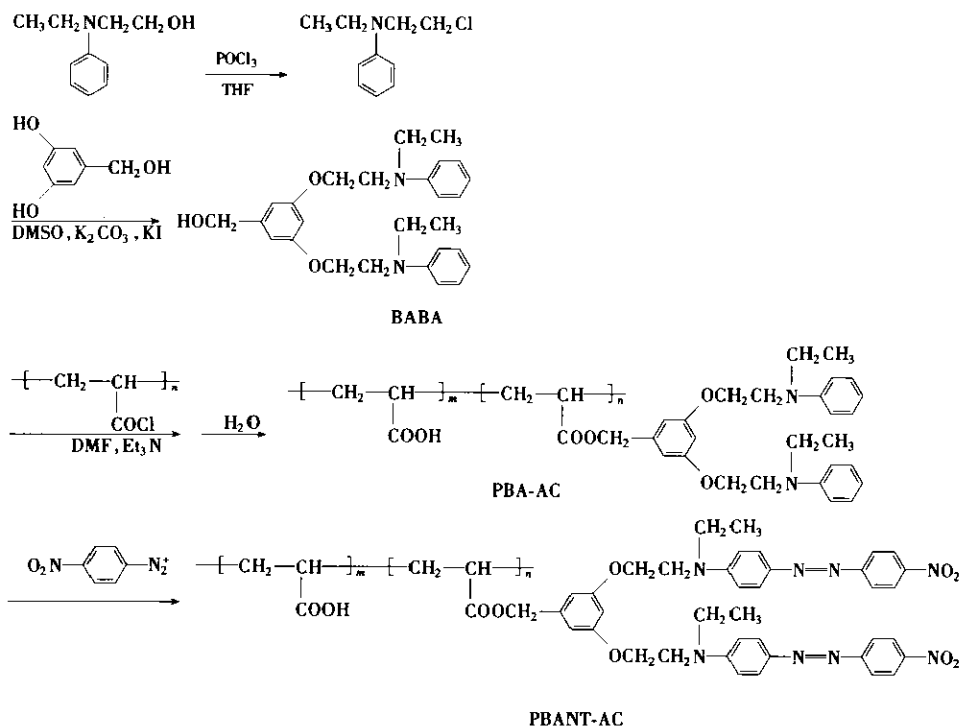
自组装所用的聚阳离子溶液是聚二烯丙基二甲基氯化铵 [Poly (diallyldimethylammoniumchloride) (PDAC)] 水溶液,浓度为 0.1 mmol/L (重复单元浓度).聚阴离子溶液是 PBANT-AC 的配制过程如下:将 10 mg PBANT-AC 溶于少量四氢呋喃中,然后在超声振荡情况下滴加到 50 mL 四氢呋喃和水的混合溶剂中.配溶液和淋洗用水为电阻率 > 18 MΩ·cm 的超纯净水.98% 的浓硫酸、30% 的 H₂O₂、

氨水、石英玻璃片均采用市购产品。

在自组装前对石英片进行处理,使其具有很好的亲水性^[10]。然后将处理并清洗干净的石英片放入 PDAC 溶液中浸 10 min,取出后浸入超纯水中,2 min 后取出,并用超纯水洗去表面附着液,吹干,然后再浸入上述聚阴离子溶液中。如此反复即可使聚阴阳离子交替沉积在石英片表面上,从而制得自组装膜。当需要对自组装膜进行检测时,将石英片洗净后吹干检测。

1.5 自组装超薄膜的光致取向和表征

用于光致取向的光源为 488 nm Ar⁺ 激光,用 633nm 的 He-Ne 激光原位检测取向效果。实验的光路与已有报道类似^[18]。在实验结束后,用紫外-可见光光谱仪检测样品膜中的光致二向色性。



Scheme 1 Synthetic route for the branched side-chain azo polyelectrolyte

聚丙烯酰氯的合成和分子量测试的方法参照文献[10]。因为聚丙烯酰氯是活性很高的聚合物,不能直接测定分子量。我们在同一批制备的聚丙烯酰氯中取部分与大过量的甲醇反应,生成聚丙烯酸甲酯,测定了此聚合物的数均聚合度为 588,分散系数为 1.3。其余部分用于后续反应。可以认为,聚丙烯酰氯在和 BABA 反应时,聚合度基本不变。

将聚丙烯酰氯中酰氯基团发生酯化反应的分率定义为官能度(DF)。在支化分子 BABA 与聚丙

2 结果与讨论

2.1 支化侧链偶氮聚合物的合成

含支化侧链推拉电子型偶氮苯生色团的聚电解质合成路线如反应式 1 所示。首先通过亲核取代反应制备了 *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺,然后利用其与 3,5-二羟基苯甲醇的亲核取代反应^[19]得到了具有支化结构的 3,5-二[2-(*N*-乙基苯胺基)乙氧基]苯甲醇(BABA)。再利用 BABA 与聚丙烯酰氯的酯化反应,形成侧链为支化结构并且含有苯胺残基的主链先驱聚合物。最后通过后重氮偶合反应得到含推拉电子取代基的侧链偶氮聚合物。反应中间产物和聚合物用¹H-NMR、紫外-可见光光谱、红外光谱等进行了表征,确定其结构和纯度。

烯酰氯的反应中,影响官能度的因素很多^[10],如聚丙烯酰氯的活性、反应温度、酸吸收剂和投料比等等。在本研究中,采用元素分析的方法计算产物 PBA-AC 的官能度,聚合物中氮元素的百分含量和官能度的关系如下:

$$DF = \frac{72.06N}{28.01 - 416.56N} \quad (1)$$

其中 *N* 为氮元素的百分含量。本文中合成的 PBA-AC 的官能度为 17%。

在后重氮化偶合反应^[20]中,根据先驱聚合物

PBA-AC 中苯胺残基的含量计算所需重氮盐的投料量.通过 PBA-AC 和对硝基苯胺重氮盐的重氮偶合反应得到最终产物. PBA-AC 和 PBANT-AC 的氢核磁共振谱图和对应峰的指认见图 1. 图 1(a) 中 $\delta = 7.14$ 处对应的是胺基间位氢原子的核磁共振吸收峰. 经过重氮偶合反应后, 这组氢的吸收峰位置移到 $\delta = 7.78$ 附近, 而在原来的位置已经没有明显的吸收峰(图 1b). 在 $\delta = 8.24$ 处出现一个新的吸收峰, 对应于硝基邻位的氢原子的核磁共振. 从核磁共振分析上可以说明重氮偶合反应的转化率接近 100%. DSC 分析结果表明, PBA-AC 的玻璃化转变温度 T_g 为 112°C , 引入偶氮苯生色团后 T_g 升高, PBANT-AC 的 T_g 为 139°C .

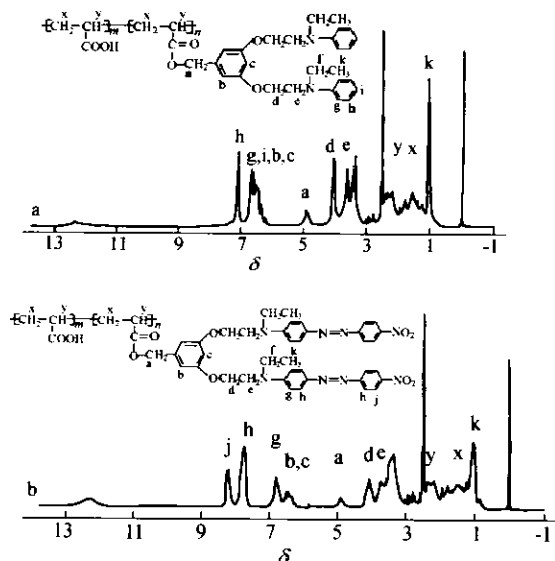


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of PBA-AC (a) and PBANT-AC (b) in d -DMSO

PBANT-AC 的主链含有亲水的羧酸基团, 在侧链带有疏水的偶氮苯生色团. 支化结构使两个偶氮苯生色团间的距离很近. 这些特点可使聚电解质 PBANT-AC 通过亲水-疏水作用自组装成胶束结构, 同时, 偶氮苯生色团易形成 H-聚集体. 在利用静电吸附逐层自组装制备多层膜时, 由于聚合物在溶液中的存在形态不同, 可形成各种类型的自组装多层膜.

2.2 支化侧链偶氮聚电解质在溶液中的性能研究

由于偶氮苯生色团是很强的疏水基团, 所合成的偶氮聚电解质 PBANT-AC 在纯水中的溶解度很小, 而在一定比例的有机溶剂和水的混合溶剂中可以比较好的溶解. 图 2 为 PBANT-AC 在不同比例的四氢呋喃和水的混合溶剂中的紫外-可见

光谱. 从图中可以看出, PBANT-AC 在纯四氢呋喃中的最大吸收峰在 475 nm , 吸收峰的形状完全对称. 这对应的是偶氮苯生色团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁吸收带, 表明此条件下偶氮苯生色团以‘分离’的状态存在于溶液中. 随着混合溶剂中水含量的不断增加, 最大吸收峰的位置先红移后蓝移. 这是溶剂极性改变和生色团 H-聚集两个因素共同作用的结果. 带有推拉电子取代基的偶氮苯分子在强极性的溶剂中吸收峰位置红移^[21], 生色团发生 H-聚集使吸收峰位置蓝移^[15, 16]. 在水含量比较高的混合溶剂中, 如图中 $V_{\text{THF}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:9$ 时, 生色团 H-聚集使吸收峰蓝移的效应超过了溶剂极性增加使吸收峰红移的效应, 所以吸收峰位置明显蓝移, 而且吸收峰变得严重不对称, 吸收强度明显下降(偶氮苯生色团浓度相同, 均为 $2.38 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$). 这种吸收峰位置蓝移和吸收强度下降是偶氮苯生色团发生 H-聚集的典型特征^[15, 16]. 这说明随着混合溶剂中的水含量的增加, 偶氮苯生色团会逐步发生 H-聚集.

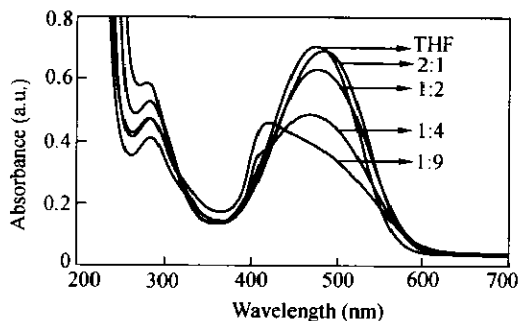


Fig. 2 UV-Vis spectra of PBANT-AC in THF/ H_2O mixed solvents changing with the ratio of $V_{\text{THF}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$

图 3 给出了 PBANT-AC 在四氢呋喃和水(1:9, V/V)混合溶剂中与 PDAC($\text{pH} = 6.6$ 的水溶液)进行自组装得到的自组装膜的紫外-可见光谱最大吸收强度随层数(双层)的变化关系. 如图所示, 自组装膜的紫外-可见光谱最大吸收强度随层数(双层)的增加而线性增长, 表明 PBANT-AC 可以与自组装膜上的聚阳离子进行静电吸附自组装. 如图 4 所示, 自组装膜的紫外-可见光谱与 PBANT-AC 在相应比例的混合溶剂(1:9, V/V)中的光谱一致, 说明偶氮苯生色团的 H-聚集体也被转移到自组装膜中.

2.3 自组装膜中偶氮苯生色团的光致取向

采用 488 nm 线偏振的 Ar^+ 激光束对上述自

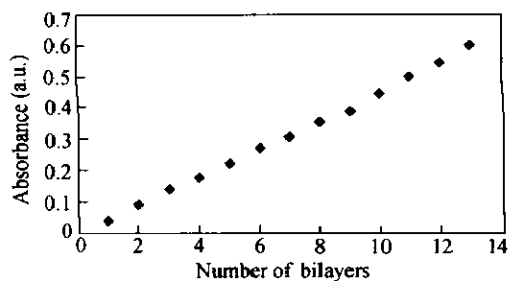


Fig. 3 Linear increasing of the maximum absorbance of PBANT-AC/PDAC multilayers with the number of bilayers

组装膜(13个双层)进行照射.激光光强为 150 mW/cm^2 , 为 p 偏振入射.照射时间 10 min.图 4 所示为光致取向前后自组装膜在平行和垂直于激光偏振方向的紫外-可见光光谱.光照前自组装膜在两个方向的吸收没有差别(简化起见,图中只给出光照前的一条曲线),光照后膜中产生了二向色性,垂直于激光偏振面方向的吸收高于平行方向的吸收.这证明相当数量的偶氮苯生色团沿垂直于激光偏振面的方向发生了取向.根据文献[22]定义的取向有序度的计算方法,此薄膜的取向有序度大约为 0.05.实验证明膜中的偶氮苯生色团的取向在室温下可以保存数月不变.

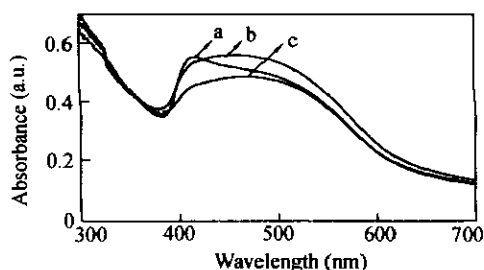


Fig. 4 UV-Vis spectra of a self-assembled multiplayer (13 bilayers)

a) Before irradiation; b) After irradiation, perpendicular to the polarization direction of laser beam; (c) After irradiation, parallel to the polarization direction of laser beam.

对比自组装膜在激光照射前后的紫外-可见光光谱吸收曲线(图 4),可以发现光照后吸收曲线发生如下变化:最大吸收峰位置发生明显红移;吸收峰的形状趋于对称.这种光谱特征对应的是偶氮苯生色团从 H-聚集体转变为‘分离’状态.实验说明,激光照射导致偶氮苯生色团快速顺反异构化,迫使部分偶氮苯生色团的 H-聚集体发生解聚集.

REFERENCES

- Xie S, Natansohn A, Rochon P. *Chem Mater*, 1993, 5: 403 ~ 411
- Todorov T, Nikolova L, Tomova N. *Appl Opt*, 1984, 23: 4309 ~ 4312
- Eich M, Wendroff J H, Beck B, Ringsdorf H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, 8: 59 ~ 63
- Eich M, Wendroff J H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, 8: 467 ~ 471
- Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25: 2268 ~ 2273
- Natansohn A, Xie S, Rochon P. *Macromolecules*, 1992, 25: 5531 ~ 5532
- Mendonca C R, Dhanabalan A, Balogh D T, Misoguti L, dos Santos Jr D S, Pereira-da-Silva M A, Giacometti J A, Zilio S C, Oliverira Jr O N. *Macromolecules*, 1999, 32: 1493 ~ 1499
- Mendonca C R, Dhanabalan A, Balogh D T, Misoguti L, dos Santos Jr D S, Pereira-da-Silva M A, Giacometti J A, Zilio S C, Oliverira Jr O N. *Macromolecules*, 1999, 32: 1493 ~ 1499
- Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- Tuo X L(庾新林), Chen Z(陈峥), Wu L F(吴立峰), Wang X G(王晓工), Liu D S(刘德山). *Chemical Journal of Chinese University*(高等学校化学学报), 2001, 22: 329 ~ 333
- Cheng H(成昊), Tuo X L(庾新林), Gao W W(高巍伟), Wang X G(王晓工). *Acta Polymeric Sinica*(高分子学报), 2002, (1): 96 ~ 101
- Cheng H, Tuo X, Wang G, Wang X. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(18): 3530 ~ 3535
- Norland K, Ames A, Taylor T. *Photogr Sci Eng*, 1970, 14: 295 ~ 307
- Song X D, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7816 ~ 7817
- Song X D, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9144 ~ 9159
- 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
- Delaire J A, Nakatani K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1817 ~ 1845
- Hawker C J, Frechet J M J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 7638 ~ 7647

- 20 Wang X, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 1997, 30: 219 ~ 225
- 21 Rau H. *Photochemistry and Photophysics*. Vol 2. Boca Raton: CRC Press, 1990. 119 ~ 123
- 22 Andele K, Birenheide R, Eich M, Wendorff J H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1989, 10: 477 ~ 483

SYNTHESIS, LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY AND OPTICALLY INDUCED BIREFRINGENCE OF A NOVEL BRANCHED SIDE-CHAIN AZO POLYELECTROLYTE

WANG Haopeng, He Yaning, TUO Xinlin, WANG Xiaogong

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

Abstract A novel polyelectrolyte (PBANT-AC) functionalized with branched electron donating-accepting azobenzene chromophores has been synthesized through post-polymerization azo coupling reaction and characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR and UV-Vis spectrometry. The degree of functionalization (DF) of PBANT-AC was 17% measured by elemental analysis. The degree of polymerization and its distribution were determined by GPC to be $X_n = 588$ with a polydispersion index 1.3. A glass transition temperature of 139°C was observed from DSC thermogram. H-Aggregation of azo chromophores of PBANT-AC in $\text{H}_2\text{O-THF}$ mixed solvent was detected from UV-Vis spectra and controlled by the ratio of $V_{\text{THF}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$. The H-aggregates in water-tetrahydrofuran mixture were successfully fabricated into self-assembled multilayers with poly (diallyldimethylammonium chloride) by an electrostatic layer-by-layer process. Birefringence and dichroism were optically induced in the self-assembled films under the irradiation of a polarized Ar^+ laser beam at 488 nm. The resulting dichroism was easily detected from UV-Vis spectra and exhibited long-term stability. The orientational order parameter obtained was 0.05 for the film. Upon irradiation, the H-aggregates of azo chromophores were changed to 'isolated' form after the *cis-trans* isomerization.

Key words Azo polyelectrolyte, Branched side-chain, Self-assembled multilayers, H-Aggregation, Birefringence and dichroism