

支化侧链偶氮聚电解质生色团 H-聚集的动力学研究^{*}

李耀邦 邓永红 童晓岚 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 利用偶氮聚电解质上的偶氮苯基团作为“探针”,研究了支化侧链偶氮聚电解质 PMAPB₆P-AA 的偶氮生色团 H-聚集动力学过程.研究发现,在不同 THF/H₂O 配比情况下,H-聚集的速率有很大差别,THF 比例越小,生色团发生 H-聚集的速率越大,即偶氮聚电解质在溶剂体系中的疏水聚集对发生 H-聚集有重要推动作用.通过测定偶氮聚电解质上的“孤立”生色团和 H-聚集体的紫外光谱最大吸收值变化,表征了 H-聚集过程的动力学,并分别用一级和二级动力学方程进行了拟合.结果表明,偶氮聚电解质的 H-聚集过程具有二级动力学过程的特点.

关键词 偶氮聚电解质,偶氮生色团,H-聚集,支化侧链,疏水作用,动力学

基于偶氮生色团的光致顺反异构化等特性,含有偶氮生色团的聚合物在光信息存储、光开关和传感器等方面展示了潜在的巨大应用前景^[1-4].在最近一二十年里,偶氮类非线性光学材料^[5]、光命令表面(Command surface)^[6]、光动力机械^[7]等等引起了人们的广泛关注.通过偶氮聚电解质的静电逐层自组装制备光响应性功能膜也是重要的研究方向之一^[8-10].由于偶氮基团的疏水性和可电离基团的亲水性,偶氮聚电解质具有明显的双亲性特点,在一定的条件下,可形成具有类似胶束结构的超分子聚集体^[11].如何控制分子间和分子内的相互作用,得到高性能的自组装光响应性材料仍是目前需要深入研究的重要课题.

具有共轭结构的生色团容易形成 H-或 J-聚集体,H-聚集体具有独特的光物理和光化学特性^[12-15].Whitten 等研究了偶氮双亲性小分子中偶氮生色团在不同介质中的 H-聚集行为和通过 H-聚集形成的有序结构,研究表明偶氮双亲性小分子中偶氮生色团的 H-聚集是形成分子聚集体的重要推动力^[16].在以往的研究中,我们研究了偶氮聚电解质中偶氮生色团的 H-聚集行为和 pH 值对偶氮生色团 H-聚集的影响,发现聚合物中的偶氮生色团的 H-聚集和小分子偶氮生色团的 H-聚集行为明显不同^[17,18].

聚合物中生色团的 H-聚集过程目前还未见详细研究的报道,H-聚集过程的动力学特征和影

响因素等尚不清楚.本文利用支化侧链的偶氮聚电解质为研究对象,研究了聚合物中偶氮生色团的 H-聚集的动力学过程和影响因素.

1 实验部分

1.1 偶氮聚电解质

偶氮聚电解质 PMAPB₆P-AA 的合成过程另有详细报道^[19],它们的结构和命名如图 1 所示.支化侧链型偶氮聚电解质 PMAPB₆P-AA 可看作丙烯酸和带支化侧链的偶氮丙烯酸酯两种结构单元的无规共聚物.聚合物合成是通过先合成具有高反应活性的聚丙烯酰氯(PAC),再与对应的含端羟基的偶氮苯衍生物(MAPB₆P)反应得到的.将带支化侧链的偶氮丙烯酸酯结构单元占结构单元总数的百分数定义为聚电解质的官能化程度(DF),DF 可通过控制聚丙烯酰氯和 MAPB₆P 的反应投料比来调节,具体数值经元素分析确定. PMAPB₆P-AA 的分子量及分子量分布由从同一批聚丙烯酰氯合成的聚丙烯酸甲酯测定计算得到,后者由该聚丙烯酰氯和无水甲醇反应而得.分子量及分子量分布采用 PL-GPC210 凝胶渗透色谱测定.本文所用的聚丙烯酰氯的 $M_n = 4498$, $M_w = 11078$,分子量分布为 2.46.所用的样品的官能化程度分别为 14.4%.

^{*} 2004-06-21 收稿,2004-10-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 20374033)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wxq-dee@mail. tsinghua. edu. cn

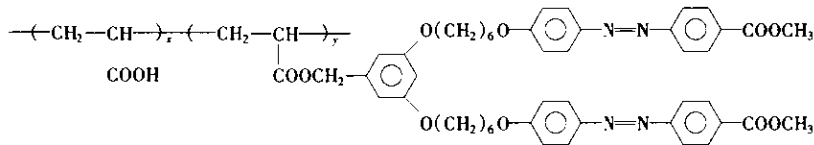


Fig. 1 The structure and abbreviation of the azo polyelectrolyte PMAPB₆P-AA

1.2 样品制备和光谱表征

首先将这两种聚电解质溶解在无水四氢呋喃(THF)中得到浓度为 1 mg/mL 的母液,然后取母液 400 μm 加到 10 mL 容量瓶中,再加入 THF 和超纯水的混合液定容. THF 和超纯水的混合比例从 0:100 到 50:50. 超纯水利用 Milli-Q 处理得到,电阻率 > 18 MΩ·cm. 溶液配好后立即用 Agilent 8453 紫外光谱仪测试溶液的紫外光谱,后定时测试溶液的光谱变化.

2 结果与讨论

2.1 聚合物中偶氮生色团 H-聚集速率的溶剂依赖性

生色团的 H-聚集是共轭基团因 π-π 相互吸引形成平行排列聚集体的过程^[12-15]. H-聚集的典型光谱特征是光谱最大吸收峰位置发生明显蓝移. 随着发生 H-聚集生色团的所占的比例不断增加,光谱上的最大吸收峰位置发生更替,从开始的

“孤立”生色团对应的最大吸收峰转变成 H-聚集体的最大吸收峰. 由于偶氮苯基团难溶于水,偶氮聚电解质具有两亲性. 它的 H-聚集速率还会因为溶剂的不同而不同,存在溶剂依赖性.

图 2 给出了 4 种不同溶剂比例下,支化侧链偶氮聚电解质 PMAPB₆P-AA 的紫外光谱随时间的变化图. 以(b)为例,随着时间的变化,偶氮聚电解质上“孤立”偶氮生色团对应的最大吸收峰(360 nm)不断减小,而 H-聚集体的最大吸收峰(320 nm)则不断增大. 上述光谱变化有明显的等吸收点. 随着时间的变化,大部分的“孤立”的偶氮生色团形成了 H-聚集体,溶液的紫外光谱基本上不再发生变化,说明“孤立”生色团形成 H-聚集体的聚集过程已经结束. 从图 2(a)到(d),不同的光谱随时间变化的关系说明了偶氮聚电解质 H-聚集速率与溶剂密切相关. 当混合溶剂中 THF 的比例较高时(图 2a),配置的初始溶液主要表现出“孤立”的偶氮生色团的光谱特征,逐步 H-聚集需要较长

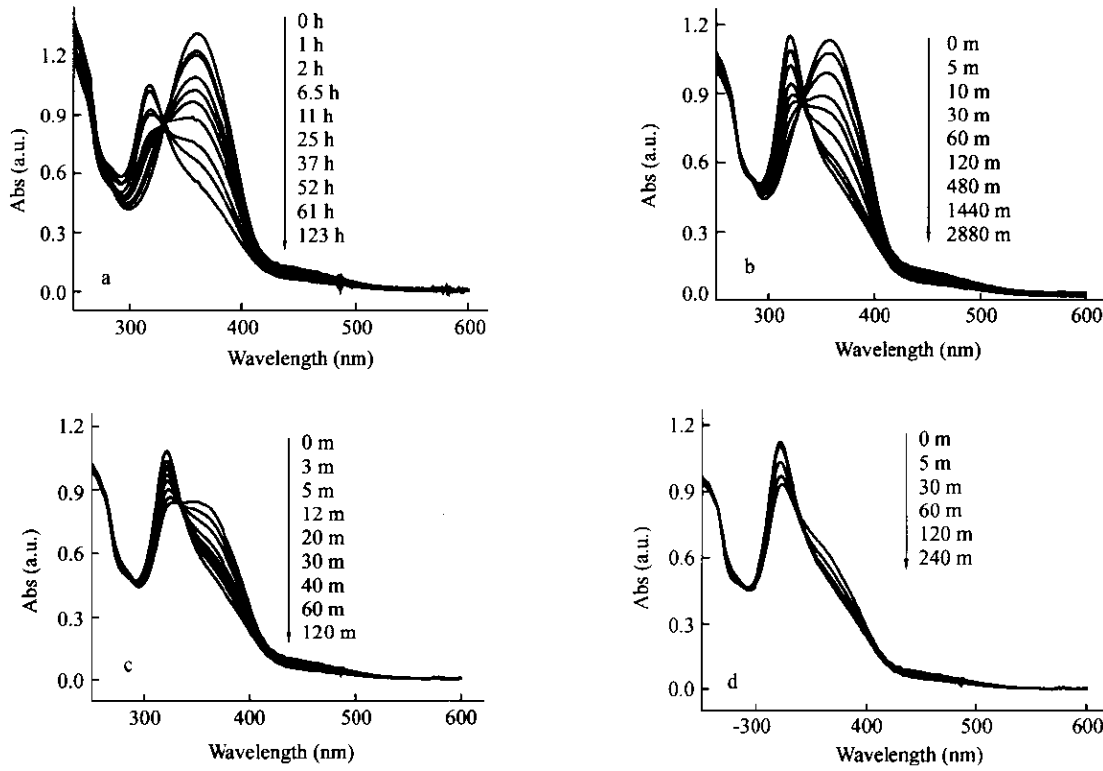


Fig. 2 UV-Vis spectra of PM6APBP-AA changing with time in solutions of different THF to H₂O ratios
a) $V_{\text{THF}}/V_{\text{water}} = 25:75$; b) $V_{\text{THF}}/V_{\text{water}} = 20:80$; c) $V_{\text{THF}}/V_{\text{water}} = 15:85$; d) $V_{\text{THF}}/V_{\text{water}} = 10:90$

时间,可以观察到明显的孤立分子最大吸收峰向 H-聚集体最大吸收峰的转变.而当 THF 在混合溶剂中的比例较低时(图 2d),H-聚集速度很快,在溶液配置过程中已基本完成.随后,H-聚集体对应的吸收峰仍逐步有少量增大,“孤立”生色团对应的吸收峰则相应减小.当 THF 的比例从 25% 下降到 10% 时,H-聚集从溶液配置到最后平衡的时间也从 120 h 左右下降到 4 h 左右.当 THF 比例介于上述两者之间时,H-聚集速率也随之在上述两种情况之间变化(图 2b,c).而当 THF 比例很高时候(例如 > 40% 后),在实验的时间范围内(> 240 h),从光谱分析基本观察不到 H-聚集体的形成.

H-聚集过程是一个生色团相互靠近,而后发生 π - π 相互吸引导致聚集的过程.上述 H-聚集的速率随 THF/ H_2O 比例变化而变化的过程,与溶剂比例变化导致的偶氮聚电解质和混合溶剂的疏水相互作用的强弱有关.当 THF 比例很高时,偶氮聚电解质与混合溶剂的疏水相互作用较弱,疏水基团聚集起来形成最小疏水面积的驱动力较小,聚合物链完全伸展,偶氮生色团靠近的几率很小,因此很难发生 H-聚集.宏观上从光谱变化表现出的 H-聚集需要很长的时间.当 THF 比例降低,水含量增大,偶氮聚电解质与混合溶剂的疏水相互作用增强,疏水基团聚集起来形成最小疏水面积的驱动力增大,聚合物链发生分子内蜷曲和分子间聚集,由于偶氮苯生色团疏水性很强,疏水的偶氮苯侧链靠近的几率大大增强.因此,H-聚集速率增加,且随着水含量的不断增大,这种速率增加越大.上述实验说明,偶氮聚电解质在溶剂体系中的疏水聚集对发生 H-聚集有重要推动作用.

2.2 聚合物中偶氮生色团 H-聚集的动力学过程

前节讨论表明,虽然在不同的溶剂条件下聚合物中偶氮生色团的 H-聚集速度有所不同,但其

光谱的变化规律基本相同,这说明其生色团的聚集过程是大致相同的.为了进一步研究聚合物中偶氮苯生色团的聚集过程,我们利用紫外光谱吸收值的变化进行了动力学过程的研究.在紫外光谱中,根据比尔-朗伯定律,在低浓度下,偶氮聚电解质溶液的紫外光谱的最大吸收值与偶氮聚电解质的浓度成正比.在我们的体系中,由于从聚集开始到聚集结束,紫外光谱的吸收值都来源于“孤立”偶氮生色团和生色团的聚集体的双重贡献,因此,以下先从总体出发讨论光谱的变化,然后用分峰方法讨论两者之间的变化.

图 3 给出了在两种不同溶剂比例下,PMAPB₆P-AA 紫外光谱最大吸收值随时间的变化关系.360 nm 为偶氮聚电解质中“孤立”偶氮生色团的最大吸收位置,320 nm 为偶氮聚电解质中生色团 H-聚集体最大吸收位置.从图 3(a)可以看到,由于 THF 含量较高,偶氮聚电解质与混合溶剂的疏水相互作用较弱,H-聚集较慢.随着 H-聚集程度的不断增大,360 nm 的吸收逐渐下降,慢慢达到平衡值,而 320 nm 的吸收则相应的不断增大.这表明“孤立”偶氮生色团的浓度不断减小,而偶氮生色团的浓度不断增大.从图 3(b)可以看出,由于 THF 含量的减少,疏水相互作用增强,且 H-聚集的开始阶段的迅速进行,“孤立”偶氮生色团对应的最大吸收值减少到最小值的时间大大缩短.从图 3 中同时发现,虽然聚集的速度不同,但不同溶剂比例条件下,360 nm 吸收和 320 nm 的吸收都有达到平衡的趋势,这说明当聚集发生足够长时间后,虽然体系中还存在着没有发生聚集的“孤立”偶氮生色团,但同时生色团 H-聚集体也会发生解聚集.在“孤立”偶氮生色团和生色团的 H-聚集体的浓度达到某定值时,聚集和解聚集达到了平衡.

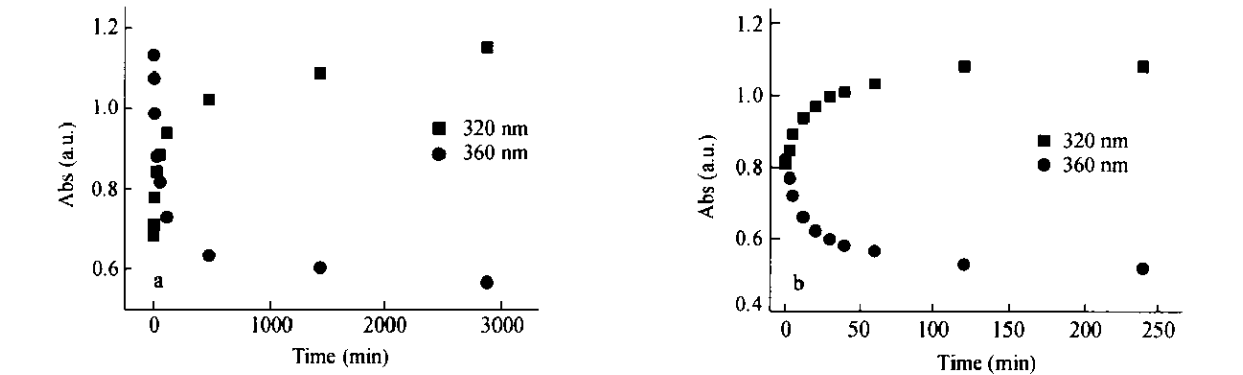


Fig. 3 The max ABS of UV-Vis spectra of the ‘isolated’ azo chromophore and the H-aggregate in the two THF- H_2O solutions with different ratios
a) $V_{THF}/V_{water} = 2.0/8.0$; b) $V_{THF}/V_{water} = 1.5/8.5$

在研究光谱变化所对应的动力学过程中,最大吸收值的比可用来表征反应的过程及反应的热力学平衡^[20].图 4 给出了图 3 中两个样品的最大吸收值的比值,从图中我们可以看到随着 H-聚集程度不断增大,H-聚集体的吸收(A_{320})与“孤立”生色团的吸收(A_{360})的比值不断增大,其增大的速度不同表明了聚集的速度的不同.当聚集过程达到一定的时间后,比值不再发生变化,说明聚集过程达到了平衡.

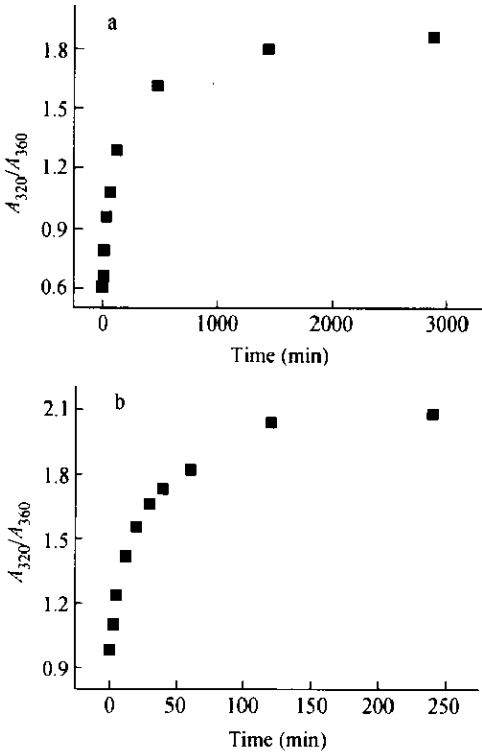


Fig. 4 The A_{320}/A_{360} ratios varying with time for two solutions with different THF/ H_2O ratios
a) $V_{THF}/V_{water} = 2.0:8.0$; b) $V_{THF}/V_{water} = 1.5:8.5$

为了得到“孤立”生色团和生色团聚集体的准确浓度,吸收值需要进行分峰计算.然后根据吸收值和浓度的关系得到浓度变化,进而进行动力学过程的拟合.偶氮聚电解质 H-聚集过程可用表达式(1)给出.其中 n 表示 H-聚集体的聚集数,即一个 H-聚集体中含有的偶氮生色团数,根据上面讨论,H-聚集最后会达到平衡,但由于处理复杂,所以我们只选取聚集开始过程的情况进行讨论.这时由于生色团聚集体浓度较低,解聚集的速度很慢,可以忽略.因此我们可以用公式(2)和(3)分别给出一级反应和二级反应的过程动力学表达式.



$$\ln c_A = -k_1 t + a_1 \tag{2}$$

$$1/c_A = k_2 t + a_2 \tag{3}$$

根据比尔-朗伯定律,可将(2)和(3)分别写为(4)和(5)式.其中, A_m^{360} 表示某一时刻“孤立”生色团在 360 nm 的吸收值,正比于“孤立”偶氮生色团的浓度.因此,可以根据吸收值的变化来拟合聚集过程.其具体值可由公式(6)和(7)给出.其中 A_m^{360} 和 A_{agg}^{320} 分别代表“孤立”生色团在 360 nm 处的吸收值和生色团 H-聚集体在 320 nm 处的吸收值,正比与两者的浓度, A_i^{360} 和 A_i^{320} 分别代表紫外光谱在 360 nm 和 320 nm 处的总吸收值,在上面讨论中已经得到,H 和 B 分别是吸光系数的比值,在分峰计算中引入.其中, $H = \epsilon_m^{320}/\epsilon_m^{360}$,是“孤立”生色团在 320 nm 和 360 nm 处吸光系数的比值; $B = \epsilon_{agg}^{360}/\epsilon_{agg}^{320}$,是生色团聚集体在 360 nm 和 320 nm 处吸光系数的比值.根据低浓度下不同浓度溶液的紫外光谱吸收值与浓度成线性关系,可以得到各吸光系数,从而求得我们体系 H 和 B 值分别为 0.436 和 0.545.

$$\ln A_m^{360} = -k'_1 t + a'_1 \tag{4}$$

$$1/A_m^{360} = k'_2 t + a'_2 \tag{5}$$

$$A_{agg}^{320} = (HA_i^{360} - A_i^{320})/(HB - 1) \tag{6}$$

$$A_m^{360} = (BA_i^{320} - A_i^{360})/(HB - 1) \tag{7}$$

图 5 给出了一级反应和二级反应模型的拟合结果,从图可以看出,二级反应模型具有良好的线性关系,其拟合的相关系数 > 0.99 ,而一级反应拟合的结果的线性很差.这说明偶氮聚电解质中偶氮苯生色团的 H-聚集具有动力学二级反应过程的特点;这尤其在高 THF 含量的条件下表现的更加明显,主要是由于 THF 含量高,光谱表征的 H-聚集过程过程中更完整.而在 H-聚集后期,由于聚集和解聚集同时存在,过程更复杂.这尤其在低 THF 含量时更加明显,由于 H-聚集在很短时间内就迅速进行,在光谱测试的时间范围内已经接近达到平衡.

在对于小分子磷脂偶氮生色团的聚集过程中,Whitten 等认为 H-聚集的过程为假一级反应,得到的聚集数 n 为 1.5^[16].Engberts 等也认为吸收波长在 320 ~ 350 nm 是一种弱 H-聚集,聚集数较小^[21].对上述的动力学二级反应的特征,我们可以从聚合物结构特点进行解释.从 PMAPB₆-P-AA 的结构可以看出,在同一侧基上的两个偶氮生色团距离很近,最易发生 H-聚集.本文所研究的

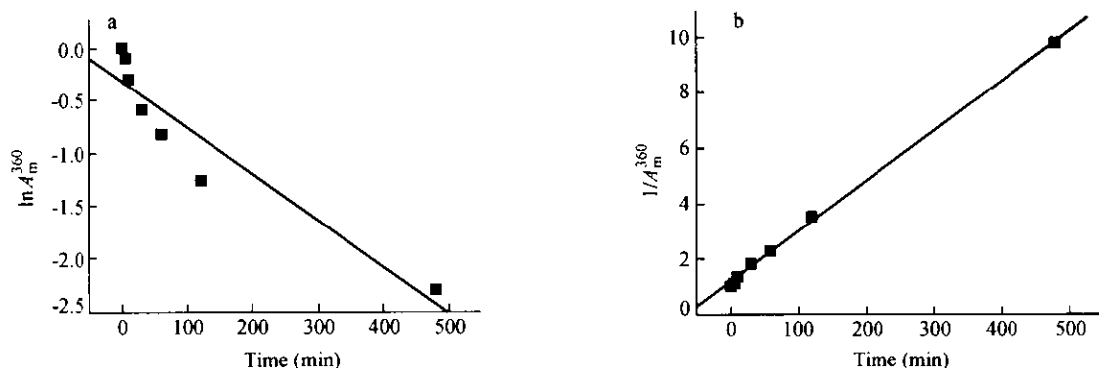


Fig. 5 The kinetic process of the H-aggregation of the azo polyelectrolytes
a) First order; b) Second-order

偶氮聚电解质的功能化度较小(14.4%),由于聚合物链的束缚,同一聚合物链上不同侧基上的偶氮生色团间较难发生 H-聚集.且由于溶液浓度很低,聚合物链间距离很大,不同聚合物链上的偶氮生色团也很难发生 H-聚集.尤其在 H-聚集开始阶

段,H-聚集应主要为同一侧基上成对偶氮生色团之间的聚集.因此,H-聚集表现出表观的动力学二级反应的特点.这和小分子生色团的聚集过程有明显的区别.

REFERENCES

- 1 Kumar G S, Neckers D C. *Chem Rev*, 1989, 89: 1915 ~ 1925
- 2 Rochon P, Bissonnette D, Natansohn A, Xie S. *Appl Optics*, 1993, 32: 7277 ~ 7280
- 3 Delaire J A, Nakatani K. *Chem Rev*, 2000, 100: 1817 ~ 1845
- 4 Natansohn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102: 4139 ~ 4175
- 5 Wang X, Yang K, Kumar J, Tripathy S K, Chittablu K G, Li L, Lindsay G. *Macromolecules*, 1998, 31: 4126 ~ 4134
- 6 Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. *Science*, 2000, 288: 1624 ~ 1626
- 7 Ikeda T, Tsutsumi O. *Science*, 1995, 268: 1873 ~ 1875
- 8 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
- 9 Dante S, Advincula R, Frank C W, Stroeve P. *Langmuir*, 1999, 15: 193 ~ 201
- 10 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 11 Cheng H, Tuo X L, Wang G J, Wang X G. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 3530 ~ 3535
- 12 Jelley E E. *Nature*, 1936, 138: 1009 ~ 1010
- 13 Oishi Y, Takashima Y, Suehiro K, Kajiyama T. *Langmuir*, 1997, 13: 2527 ~ 2532
- 14 Spooner S P, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 1240 ~ 1248
- 15 Chen H J, Farahat M S, Law K Y, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 2584 ~ 2594
- 16 Song X S, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9144 ~ 9159
- 17 Deng Yonghong(邓永红), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 704 ~ 708
- 18 Deng Yonghong(邓永红), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 709 ~ 713
- 19 Deng Yonghong(邓永红), Tuo Xinlin(庾新林), Cheng Hao(成昊), Wang Xiaogong(王晓工). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 2003, 24: 1320 ~ 1324
- 20 Geetha B, Mandal A B, Ramasami T. *Macromolecules*, 1993, 26: 4083 ~ 4088
- 21 Kupier J M, Engberts J B F N. *Langmuir*, 2004, 20: 1152 ~ 1160

CHROMOPHORE H-AGGREGATION KINETICS OF A BRANCHED SIDE-CHAIN AZO POLYELECTROLYTE

LI Yaobang, DENG Yonghong, TONG Xiaolan, WANG Xiaogong

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

Abstract By using spectroscopic variation of azo chromophores in different states as a 'probe', chromophore H-aggregation kinetics of a branched side-chain azo polyelectrolyte PMAPB₆P-AA in THF/H₂O solutions was studied. The THF/H₂O ratio showed a significant effect on the H-aggregation rate. The H-aggregation rate increased as the H₂O content increased. It indicates that the hydrophobic effect is an important driven force in the process of H-aggregation. The kinetic process of the H-aggregation was characterized by the change of the UV-Vis absorption ratios of the 'isolated' azo chromophores and H-aggregates. Two kinds of kinetic equations were used to fit the H-aggregation process. The process can be well fitted by the second-order kinetic equation.

Key words Azo polyelectrolyte, Azo chromophore, H-aggregation, Branched side-chain, Hydrophobic effect, Kinetic