

两种侧链偶氮聚电解质自组装膜中生色团取向研究*

董 学 白 鹤 庾新林 王晓工**

(清华大学材料研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 用偏振紫外光谱研究了两种侧链偶氮聚电解质静电逐层自组装膜中偶氮生色团的初始取向. 讨论了不同的组装条件对自组装膜中偶氮生色团取向的影响. 进一步探讨了偶氮聚电解质自组装膜的结构特点. 研究表明, 侧链偶氮聚电解质自组装膜中的偶氮生色团存在一定程度的面内取向, 自组装的各种影响条件和聚合物结构等(pH值、侧链柔性间隔基团长度、以及偶氮生色团官能度等)与自组装膜中偶氮生色团的取向程度存在一定的相关性. 通过研究偶氮生色团的取向和影响因素, 可以深入认识侧链偶氮聚电解质的自组装行为.

关键词 侧链偶氮聚电解质, 静电逐层自组装, 取向, H-聚集

静电逐层自组装技术是一种在 90 年代迅速发展起来的超薄膜制造技术^[1,2]. 该技术可以实现分子水平的结构控制, 能够制备结构规整的超薄膜和多层膜. 其他优点包括操作简单、应用范围广、可以在各种各样的基材上组装等^[3-6]. 偶氮聚合物由于其光响应性等特性和潜在的广阔应用前景, 已经受到越来越多的关注. 采用自组装技术制备含有偶氮生色团的多层膜具有很好的结构可控性. 目前为止, 已在该领域做了一些研究工作^[7-13]. 但是, 由于自组装过程非常复杂, 自组装膜的单层厚度很小且层间存在不同程度的穿插, 对自组装膜内部结构的深入认识仍有待于进一步研究.

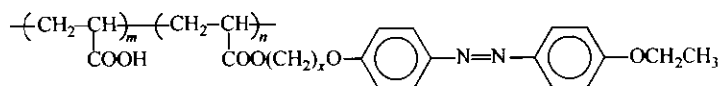
由于偶氮生色团的非对称结构, 自组装膜中

偶氮生色团的取向是一个重要的结构因素.^[14] 但到目前为止, 对自组装膜内所存在的初始取向行为还缺乏系统的研究. 在本论文中, 我们利用偶氮生色团对偏振光的选择性吸收, 对两种侧链偶氮聚电解质自组装膜中偶氮生色团的取向进行了研究. 研究发现, 通过选择不同的自组装条件, 得到了一系列取向程度不同的自组装膜. 不同的聚合物结构对自组装膜中偶氮生色团的取向也有一定的影响.

1 实验部分

1.1 材料

实验中, 制备自组装膜所用的聚阴离子电解质的分子结构、命名及简称如下所示:



$x=2$ 聚[丙烯酸 2-[4-(4'-乙氧基苯基偶氮)苯氧基]乙酯-共-丙烯酸](PEAPE)

$x=6$ 聚[丙烯酸 6-[4-(4'-乙氧基苯基偶氮)苯氧基]己酯-共-丙烯酸](PEAPH)

以上侧链型偶氮聚电介质的合成和表征方法, PEAPE 的表征数据等参见文献[15]. PEAPH 的分析结果如下. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 7.80 ~ 7.83(2H, C₆H₄), 7.05 ~ 7.10(2H, C₆H₄), 4.14 ~ 4.04(3H, —OCH₂), 2.22(重叠, CH), 1.75 ~ 1.44(重叠, CH₂), 1.38 ~ 1.35 (1.5H, CH₃); FTIR (Polymer films, cm⁻¹): 3446 (—OH, str.), 1733

(C=O, str.), 1600, 1580, 1500 (Benzene ring), 1250 (C—O, str.).

1.2 自组装方法

侧链偶氮聚电解质中偶氮生色团的官能度(占结构单元的摩尔分数, 表中用 DF 表示)分别是 PEAPE 为 15.36% 和 24.19%, PEAPH 为 21.48%. 试验中用超纯水(电阻率 > 18 MΩ·cm)

* 2003-01-17 收稿, 2003-04-04 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59925309); ** 通讯联系人

将其配制成 0.1 mmol/L (结构单元浓度) 的溶液。为增加其水溶性, 在溶解过程中加入少量氢氧化钠使溶液略呈碱性。在自组装时, 根据实验要求用氢氧化钠和盐酸调节溶液 pH 值。聚阳离子为购自 Aldrich 公司的聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDAC), 用超纯水 (电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 将其稀释为结构单元浓度为 0.1 mmol/L 的稀溶液, 所得溶液 pH 值为 5.54。自组装的实验方法参见文献 [16]。

1.3 偶氮生色团取向的检测方法

用 Perkin-Elmer Lambda Bio-40 紫外-可见光谱仪检测偶氮聚电解质溶液以及自组装膜随着组装层数增加吸收强度的变化, 根据吸收强度的变化来间接了解组装膜的上侧链型偶氮聚电解质的增长是否具有良好的线性关系。

研究了侧链型偶氮聚电解质自组装膜中偶氮生色团的取向的测试方法如下。自组装膜在组装八个双层后, 入射偏振光与自组装膜成 45° 角, 以 s (偏振方向与入射面垂直) 和 p (偏振方向与入射面平行) 方向偏振入射, 使用偏振紫外-可见光谱仪测定吸收光谱。根据在 s 和 p 偏振入射最大吸收度的差异, 可以计算出偶氮生色团在垂直组装膜表面的方向上的分量与平行于组装膜表面方向的分量的比值。用该比值来判定偶氮生色团取向能力的大小^[17,18]。示意图如图 1 所示, 其中 x 、 y 方向分别代表自组装膜平面内的两个相互垂直的方向, x 与入射面垂直; z 与 (x, y) 平面垂直。通过测试确定自组装膜在 xy 平面 (即基材或自组装膜表面) 内是各向同性的。因此, 可以通过简单的计算得出自组装膜在 z 方向的吸收与 x 方向的吸收度的比值 $r = N_z/N_x$ (即偶氮生色团在 z 方向和 x 方向分量的比值) 或 $r = N_z/N_y$ (即偶氮生色团在 z 方向和 y 方向分量的比值), 并用该比值代表自组装膜中偶氮生色团取向的程度, 当 $r = 1$ 时, 说明自组装膜内不存在取向, 即无规取向; 当 r 越小时, 表明自组装膜内偶氮生色团的沿平面内取向能力越强; 当 r 越大时, 表明自组装膜内偶氮生色团垂直于平面取向的程度越强。

由于侧链型偶氮聚电解质在溶液中的形态受到诸多因素的影响, 试验中, 选择了不同组装条件进行组装。通过对各条件下自组装膜的取向测试, 了解其取向变化的控制因素。试验中所选择的控制条件包括侧链柔性间隔基团长度、pH 值、官能度等。

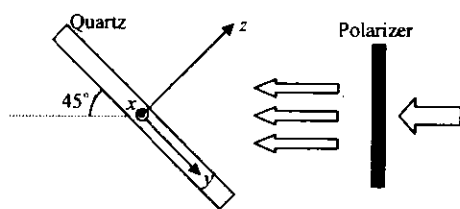


Fig. 1 Schematic illustration of measurement

1.4 光响应性的表征

将 PEAPE/PDAC 自组装膜在紫外灯 (光源为 Cole-Parmer, L-97600-05 长波紫外光源加 L-09819-23 滤光片, 在距光源 10 cm 处光强为 $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 波长为 365 nm) 下照射不同时间, 记录在不同照射时间下的自组装膜的 UV-Vis 光谱。

2 结果与讨论

2.1 侧链型偶氮聚电解质的自组装

静电逐层自组装的方法如实验部分所述。在自组装过程中, 通过紫外-可见光谱的逐层测试确定自组装膜的组装效果。试验结果表明, 不同官能度的 PEAPE 和 PEAPH 在不同的条件下都有较好的线性组装效果 (见图 2)。此外, 由于所采用的聚阴离子为侧链带有偶氮生色团的聚电解质, 试验结果表明, 在各种条件下制备的自组装膜都具有良好的光响应特性。如图 3 所示, pH = 6 条件下制备的 PEAPE (15.36%) / PDAC 自组装膜, 表现出明

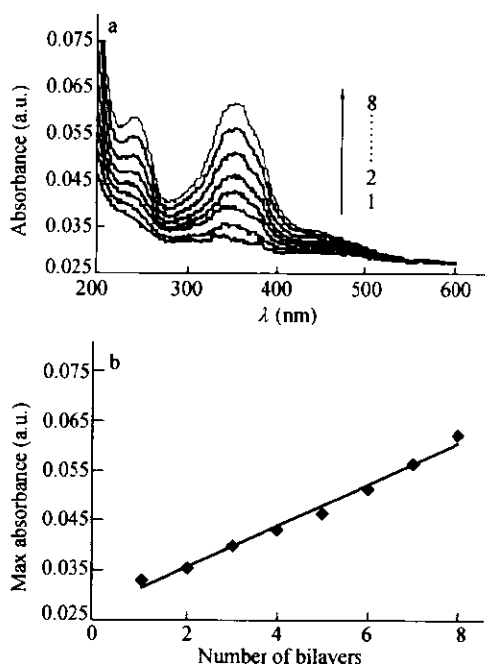


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra (a) and maximum absorption (b, 354 nm) of PEAPE (15.36%) / PDAC multilayers with the growth of the number of bilayers (from 1 to 8)

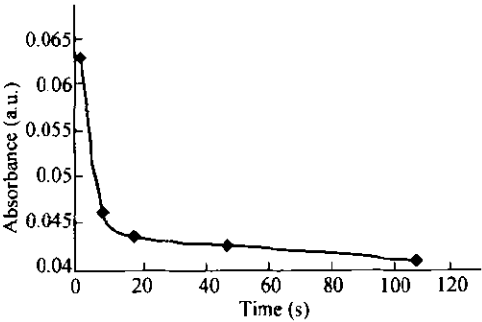


Fig. 3 Maximum absorption (354 nm) of PEAPe(15.36%)/PDAC self-assembled film changing under UV irradiation

显的光致顺反异构化效应. 这与以前类似聚合物的研究结果是一致的^[16,19,20].

2.2 不同 pH 值对偶氮生色团取向的影响

试验中所用的偶氮聚电解质带有羧基, 溶液的 pH 值变化会造成羧基电离程度和分子链上静电排斥作用的不同, 因此对聚合物在溶液中的构象和偶氮生色团的聚集行为等都有很大影响, 从而对偶氮生色团在自组装膜中的取向产生较大影响. 根据试验结果(见表 1), 可以发现, 偶氮生色团在自组装膜中的取向程度随着 pH 值的升高而增大. 当 pH 值小于 5 时, 偶氮生色团在组装到膜上时, 趋向于无规取向($r \approx 1$). 随着 pH 值降低, 羧基电离程度降低, 分子链在空间的构象趋向于卷曲. 这种聚合物链构象在组装到膜上能基本保持无规线团的构象, 从而使得偶氮生色团在 pH 值较低的情况下所制备的组装膜中趋向于无规取向. 当 pH 较大时, 由于电离的羧基间的静电相互排斥作用, 聚合物链倾向于采取伸展的构象. 当这种构象的聚合物组装到基底表面时, 偶氮生色团在一定程度上能沿平面取向.

Table 1 Orientation results of PEAPe(24.19%)/PDAC self-assembled films fabricated under different pH values

Polyanion		PEAPE (24.19%)			
pH value		4	5	6	7
<i>r</i>		≈ 1	0.867	0.795	0.516

2.3 不同柔性间隔长度对取向的影响

试验中采用了 PEAPH 和 PEAPE 两种样品, 偶氮生色团分别通过六个亚甲基和两个亚甲基与主链相连. 侧链的加长使得偶氮生色团具有更大的空间自由度, 可以更容易调整其空间的取向方向. 通过对偶氮生色团官能化程度相近的两种样品制备的自组装膜的取向研究发现(见表 2), 在

试验所采取的所有 pH 值条件下, 用 PEAPH 制备的自组装膜中偶氮生色团的面内取向性能都要高于 PEAPE 自组装膜. 可能的原因有两个, 一是由于所用聚合物的负电荷组装点为主链上的羧基, 偶氮生色团上并不带有电荷, 侧链的加长使得偶氮生色团更加易于在组装平面内取向. 另一个原因与上述两个聚合物中偶氮生色团的 H-聚集程度不同有关, 在 PEAPH 和 PEAPE 组装过程中, 在 pH 值为 6 时所制备的 PEAPE 与 PEAPH 组装膜对比, PEAPE 的紫外吸收光谱的最大吸收位置要蓝移 17 nm(最大吸收峰位置分别为 341 nm 和 358 nm)(见图 4). 最大吸收位置蓝移是偶氮生色团发生 H-聚集的典型光谱特征. 因此, 我们可以了解到, 相同 pH 值下 PEAPH 的组装膜中偶氮生色团的聚集程度要低于 PEAPE 组装膜中的偶氮生色团的聚集程度. 这种偶氮生色团聚集行为也可能阻碍其在组装膜中的面内取向.

Table 2 Orientation results of PEAPH(21.48%)/PDAC and PEAPE (24.19%)/PDAC self-assembled films fabricated under different pH values

PEAPH(21.48%)				PEAPE(24.19%)			
Polyanion				Polyanion			
pH value	5	6	7	pH value	5	6	7
<i>r</i>	0.817	0.569	0.351	<i>r</i>	0.867	0.795	0.516

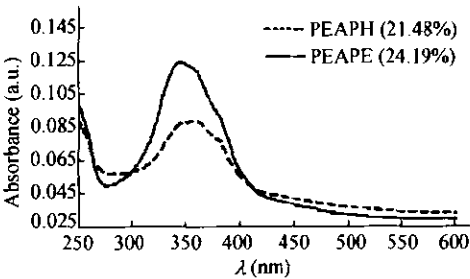


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of PEAPE (24.19%)/PDAC and PEAPH(21.48%)/PDAC self-assembled films

2.4 不同偶氮官能度对生色团取向的影响

试验中采用了两种不同偶氮官能度的样品, 偶氮生色团在自组装膜中的取向情况如表 3 所示. 根据试验结果, 可以发现, 偶氮官能度的提高使得偶氮生色团在组装膜中的面内取向程度降低. 随着偶氮官能度的增加, 一方面分子链上可电离的羧基含量降低, 聚合物链倾向于采取蜷曲构象; 另一方面, 偶氮生色团间的距离减小, 偶氮生色团的 H-聚集程度增加. 因此, 不同偶氮官能度对偶氮生色团的取向行为的贡献可归因于两个方面, 聚合物链构象变化和偶氮生色团的聚集行为.

从以上结果可以发现,官能度的提高对PEAPE的取向能力的影响很大,这是因为,官能

Table 3 Orientation results of PEAPE (24.19%)/PDAC and PEAPE (15.36%)/PDAC self-assembled films fabricated under different pH values

pH value	4		5		6	
DF(%)	24.19	15.36	24.19	15.36	24.19	15.36
r	≈ 1	≈ 1	0.867	0.681	0.795	0.494

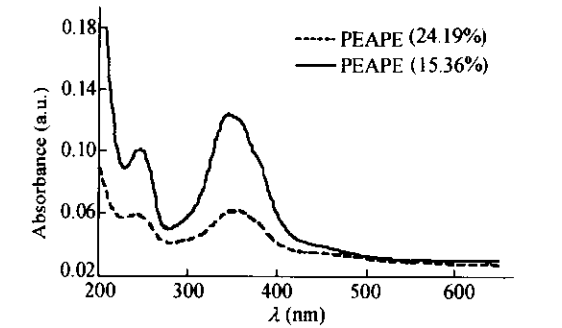


Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of PEAPE (24.19%)/PDAC and PEAPE(15.36%)/PDAC self-assembled films

度的提高对PEAPE的聚集能力影响很大.当PEAPE在官能度分别为24.19%和15.36%时,在pH=6的条件下,组装膜的紫外-可见吸收光谱的最大吸收峰位置分别为341 nm和354 nm(见图5),这表明前者比后者存在更强的H-聚集.

综上所述,使用侧链型偶氮聚电解质制备的自组装膜中的偶氮生色团存在一定的取向.通过对偶氮生色团在自组装膜中的取向研究表明,自组装溶液的pH、柔性间隔基团的长度、偶氮官能度等对取向都有明显影响.通过对试验结果的分析,可以看出自组装溶液的pH值对生色团在自组装膜中的取向影响最大.对本文研究的弱电解质来说,自组装溶液的pH值变化对聚电解质的电离度和分子链在溶液中的构象产生显著影响.因此,自组装溶液的pH值是首要的控制因素,通过调节pH值,可以制备取向程度不同的自组装膜.与pH值变化相比,柔性间隔基团长度和偶氮官能度对偶氮生色团取向的影响较小.

REFERENCES

1 Decher G, Hong J D. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 46: 321 ~ 327
2 Decher G, Hong J D. Ber Bunsen-Ges, 1991, 95: 1430 ~ 1434
3 Decher G. Science, 1997, 277: 1232 ~ 1237
4 Decher G, Eckle M, Schmitt J, Struth B. Current Opin Colloid & Interface Sci, 1998, 3: 32 ~ 39
5 Knoll W. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1996, 1: 137 ~ 143
6 Arys X, Jonas A M, Laschewsky A, Legras R. Supramolecular Polymers. New York: Marcel Dekker, 2000
7 Hammond P T. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2000, 4: 430 ~ 442
8 Lenahan K M, Wang Y X, Liu Y J, Claus R O, Heflin J R, Marciu D, Figura C. Adv Mater, 1998, 10: 853 ~ 853
9 Heflin J R, Figura C, Marciu D, Liu Y, Claus R O. Appl Phys Lett, 1999, 74: 495 ~ 497
10 Wang X G, Balasubramanian S, Li L, Jiang X L, Sandman D J, Rubner M F, Kumar J, Tripathy S K. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 451 ~ 459
11 Lvov Y, Yamada S, Kunitake T. Thin Solid Films, 1997, 300: 107 ~ 112
12 Delcorte A, Bertrand P, Wischerhoff E, Laschewsky A. Langmuir, 1997, 13: 5125 ~ 5136
13 Glinel K, Laschewsky A, Jonas A M. Macromolecules, 2001, 34: 5267 ~ 5274
14 Ziegler A, Stumpe J, Toutianoush A, Tiede B. Colloids and Surf A, 2002, 198: 777 ~ 784
15 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. Macromolecules, 2001, 34: 8005 ~ 8013
16 Tuo Xinlin(庾新林), Cheng Hao(成昊), Chen Zheng(陈峥), Wang Xiaogong(王晓工). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2001, 22(9): 1581 ~ 1586
17 Mina H, Shin'ya M, Kunihiro I. Macromolecules, 2000, 33: 6360 ~ 6371
18 Rikukawa M, Wang Y D, Rubner M F. Thin Solid Films, 1994, 239(1): 144 ~ 149
19 Tuo Xinlin(庾新林), Chen Zheng(陈峥), Wu Lifeng(吴立锋), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2001, 22(2): 329 ~ 333
20 Cheng Hao(成昊), Tuo Xinlin(庾新林), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (1): 96 ~ 101

ORIENTATION OF AZOBENZENES IN AZO POLYELECTROLYTE SELF-ASSEMBLED MULTILAYERS

DONG Xue, BAI He, TUO Xinlin, WANG Xiaogong

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

Abstract Orientation of azobenzene units in self-assembled multilayer films of two side-chain azo polyelectrolytes was investigated by using polarized UV-Vis absorption spectroscopy. Several factors, such as the pH value of dipping solution, the length of flexible spacers and the functional degree of azo chromophores, on the orientation of chromophores in films were investigated. The results showed that the azo chromophores are prior to an in-plane orientation. The factors influencing polyelectrolyte conformation in the self-assembly solutions have significant influences on the orientation degree of azobenzene groups. Increasing the pH value or the length of flexible spacers and decreasing the degree of functionalization can cause an increase of the orientation degree of azobenzene chromophores in the multilayers. Among the three factors, the results showed that the pH value of dipping solution has the most important influence on the orientation of azo chromophores in self-assembled films because it can directly affect the constellation of azo polyelectrolytes in solution. By adjusting the pH value, the orientation degree of azo chromophores in self-assembled films can be controlled in a large scale range.

Key words Azo polyelectrolyte, Self-assembly, Chromophore orientation, H-Aggregation