

·研究简报·

一种新型偶氮聚电解质的光致取向行为研究*

邓永红 和亚宁 焉学佳 漆海波 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)

关键词 偶氮聚电解质, 自组装, H-聚集, 光致取向

1992年 Decher 等报道了聚电解质的静电逐层自组装技术,即将带有相反电荷的两种聚电解质通过交替沉积的方式,在固体介质表面上形成均匀的厚度可控的多层膜^[1,2].利用此方法可方便地对膜结构进行设计和调控,从原理上讲,可制备任意成分多层复合的新材料.该技术以其操作简便,结构可控等特点已成为近10年功能高分子纳米薄膜领域的研究热点.

芳香族偶氮化合物在光信息存储和光开关等方面具有重要的潜在应用价值^[3-5].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.光致顺反异构反应可使偶氮苯生色团在垂直于入射光偏振方向上取向,使材料产生稳定的光学双折射和二向色性,从而达到信息存储的目的^[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研究以旋涂膜^[7,8]和LB膜^[9,10]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.为了得到具有信息存储能力的自组装超薄膜,需对含有强推拉电子取代基偶氮生色团的聚电解质的自组装和光响应性行为进行深入研究.

通常含有生色团的分子在合适的条件下会形成H-或J-聚集体,表现出独特的光学和物理性能,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^[11-13].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.H-聚集对偶氮化合物的光致顺反异构有明显的影 响,但对聚合物薄膜的光致取向性的影响尚鲜见有文献报道.

本文通过聚合物后重氮偶合的方法合成了一种新型偶氮聚电解质 PNANT.分别采用旋涂法和

静电吸附逐层自组装的方法将 PNANT 分子制成薄膜.利用 488 nm 的偏振 Ar⁺ 激光对偶氮苯生色团的光致取向行为进行了研究,比较 PNANT 在两种薄膜中的光致取向度,并讨论偶氮生色团的 H-聚集行为对其光致取向性能的影响.

1 试剂

所用的 1,4-二氧六环、四氢呋喃、石油醚、N,N'-二甲基甲酰胺等均由商业渠道购买,在使用前经过严格除水处理.其余原料直接由商业渠道购买,未做进一步处理.

2 仪器

¹H 核磁共振采用 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.光栅表征采用 Digital Instruments Nanoscope IIIa 原子力显微镜.

3 聚合物的合成

偶氮型聚电解质 PNANT 可看作丙烯酸和丙烯酸偶氮酯的无规共聚物.采用聚合物后重氮偶合的方法,即先通过合成具有高反应活性的聚丙烯酰氯(PAC),与 N-乙基-N-羟乙基-苯胺反应制备了含取代苯胺的先驱聚合物 PNA,最后通过后重氮偶合引入偶氮生色团,具体反应路线见图 1.

3.1 聚丙烯酰氯(PAC) 合成方法参照文献[14].聚丙烯酰氯的分子量由相应的聚丙烯酸甲酯来估算.后者由该聚丙烯酰氯和无水甲醇反应而得,用 GPC 测定其分子量及分子量分布.

* 2003-07-28 收稿,2003-11-04 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59925309);** 通讯联系人

$M_n = 21620$, $M_w = 33110$, $Pd: 1.53$.

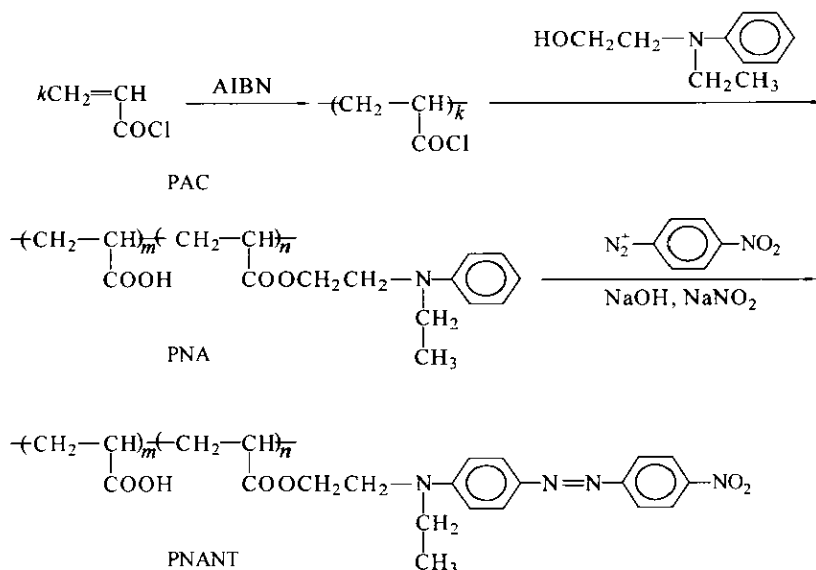


Fig. 1 Synthetic route for the side-chain azo polyelectrolyte PNANT

3.2 先驱聚合物聚[2-(N-乙基苯胺基)乙基]丙烯酸酯-共-丙烯酸](PNA) 将聚丙烯酰氯 (0.3 g, 0.0033 mol), 三乙胺 (0.56 mL, 0.0040 mol) 和一定量的 N-乙基-N-羟乙基苯胺溶于 40 mL 无水 DMF 中, 其中 N-乙基-N-羟乙基苯胺的投料量由所需产物的偶氮官能化度来确定. 60℃ N_2 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, 使未反应的酰氯基团水解. 然后, 在 300 mL pH 值为 3.5 ~ 4.0 的水中沉淀, 过滤和干燥, 得到粗产品. 粗产品用四氢呋喃溶解, 过滤, 向滤液中缓慢滴加石油醚, 沉淀出产物. 产物再用少量四氢呋喃溶解, 缓慢滴入到 5 倍四氢呋喃用量的石油醚中, 收集沉淀产物, 真空干燥 24 h 得成品 PNA. ^1H -NMR (DMSO- d_6 , δ), 7.17, 6.67, 4.1, 3.2 ~ 3.5, 1.3 ~ 2.5, 1.06; IR (KBr, cm^{-1}), 3500 ~ 2500 (broad O—H), 1730 (C=O, s), 1600 1500 (Benz. ring, s), 1160 (C—O, s); EA, C (61.176%), H (6.323%), N (2.745%); $T_g = 116^\circ C$.

3.3 聚[2-(N-乙基-4-(4'-硝基苯基偶氮)苯胺基)乙基]丙烯酸酯-共-丙烯酸](PNANT) 将一定量的 PNA 溶于 25 mL DMF, 置于 0℃ 冰水浴中. 将 $NaNO_2$ (0.06 g, 0.866 mmol) 溶于 1 mL 水中, 冷却至 0 ~ 5℃. PNA 的用量根据所需样品的偶氮官能度确定. PNA 的苯胺基团的摩尔量与重氮盐的量相同. 同时将 1 mL 冰乙酸和 0.12 mL 浓硫酸依次加入到对硝基苯胺 (0.100 g, 0.722 mmol) 中并

加热使之溶解, 溶液呈黄色. 向冷却后的对硝基苯胺溶液中滴加 $NaNO_2$ 溶液, 保持 0℃, 进行重氮化反应, 得到淡黄色澄清的对硝基苯胺重氮盐溶液. 将重氮盐溶液逐滴加入上述 PNA 的 DMF 溶液中, 保持 0℃, 搅拌反应 10 h. 将反应液倾倒入 500 mL 水中, 得到暗红色粗产品. 过滤, 将滤饼烘干. 用 10 mL THF 溶解, 200 mL 石油醚 (60 ~ 90℃) 沉淀, 过滤, 滤饼 70℃ 真空干燥 24 h 得产品. ^1H -NMR (DMSO- d_6 , δ), 12.4, 8.3, 7.8, 6.8, 4.2, 3.2 ~ 3.8, 1.4 ~ 2.4, 1.1; IR (KBr, cm^{-1}), 3500 ~ 2500 (broad O—H), 1734 (C=O, s), 1600 1517 (Benz. ring, s), 1253 (C—O, s).; EA, C (57.4150%), H (5.695%), N (11.045%); $T_g = 119^\circ C$; Uv-vis (DMF), $\lambda_{max} = 489$ nm.

4 薄膜的制备与光加工

4.1 自组装膜制备 所用的聚阳离子溶液是聚二烯丙基二甲基氯化铵 [Poly (diallyldimethylammoniumchloride)] (PDAC 购自 Aldrich 公司) 水溶液, 重均分子量为 200,000 ~ 350,000, 溶液的重复单元浓度为 0.1 mmol/L. 聚阴离子溶液是 0.4 mmol/L PNANT 的无水 DMF 溶液. 在自组装前对石英片进行处理, 使其具有很好的亲水性^[14]. 将处理并清洗干净的石英片放入 PDAC 溶液中浸 10 min, 然后取出认真清洗; 接着再浸入偶氮聚阴离子溶液中 10 min, 取出洗净并吹干. 反复进行上述过程得到 20 层自组装膜, 用于光致取向研究.

4.2 旋涂膜 将聚合物 0.01 g 溶于 1 mL DMF

中,将此溶液用 $0.2\ \mu\text{m}$ 过滤器过滤,载玻片用清水冲洗,然后用热丙酮浸泡,反复冲洗后干燥.将上述溶液在载玻片上旋涂成膜,真空 70°C 干燥 48 h,得到表面光洁的聚合物薄膜,用于光致取向研究.

4.3 光致取向 光源为线偏振的 $488\ \text{nm}$ Ar^+ 激光束,光强密度 $150\ \text{mW}/\text{cm}^2$,垂直照射样品 20 min 使之发生光致取向.用紫外-可见光光谱仪检测样品膜中的光致取向有序度.

5 侧链型偶氮聚电解质的合成

先驱聚合物和偶氮聚合物通过红外光谱、 ^1H -NMR、DSC、紫外-可见光光谱和元素分析等进行了表征,确定了结构和纯度. PNA、PNANT 的氢核磁共振谱图和对应峰的指认见图 2.

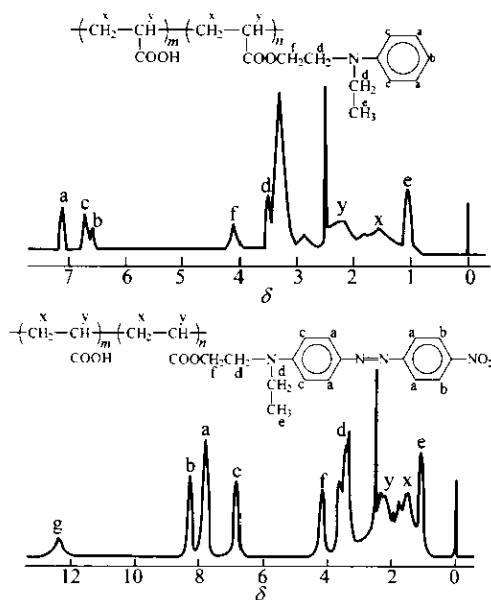


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of PNA (top) and PNANT (bottom) in $\text{DMSO}-d_6$

从图中可以发现,苯胺残基上胺基间位质子的核磁共振吸收峰(图 2a 中 $\delta = 7.17$ 处)在重氮偶合反应后移向低场(图 2b 中 $\delta = 7.8$ 附近);在图 2(b)的 $\delta = 8.3$ 出现了新的吸收峰,分别对应于苯环上硝基邻位的氢的核磁共振峰.上述核磁共振谱图表明先驱聚合物重氮偶合反应的转化率接近 100%.

偶氮聚电解质 PNANT 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估算而得.数均聚合度为 251,分散系数为 1.53.经元素分析确定,本文合成的聚合物 PNANT 的官能化程度(DF)为 20.0%.

6 静电吸附自组装

合成的聚电解质 PNANT 在无水 DMF 中有良好的溶解性.由于含有可电离的丙烯酸基团,PNANT 在无水 DMF 溶液中也能够部分电离成聚阴离子,从而可以和聚阳离子 PDAC 通过库仑相互作用组装成膜.图 3(a)是自组装过程中的 PNANT/PDAC 自组装膜的紫外吸收光谱随膜双层数的关系.这里所说的双层自组装膜是指由聚阴离子交替沉积一个循环所得到的膜.由于聚电解质侧链上带有偶氮生色团,利用紫外可见光吸光度可灵敏地检测聚合物膜的增长.从图 3(b)可以看出,紫外吸光度的增加基本上是随组装层数的增加而线性增长的,说明每层聚合物膜的厚度基本相同,PNANT 具有良好的静电吸附自组装能力.

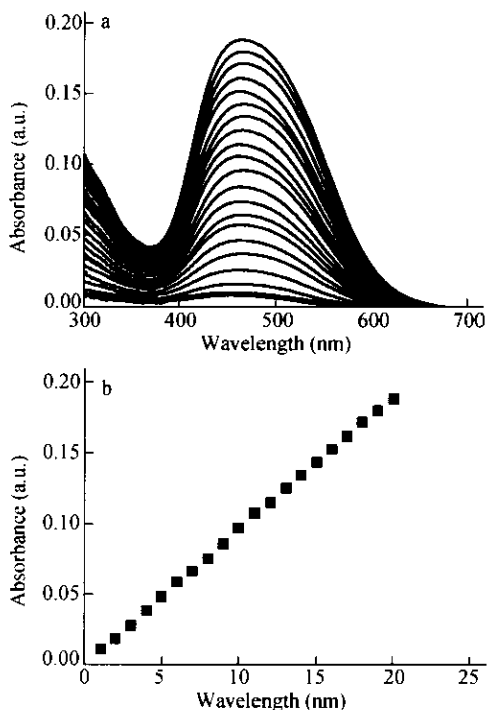


Fig. 3 (a) UV-vis spectra of PNANT/PDAC multilayers changing with the number of layer-pairs; (b) the maximum absorbance of the multilayers as a function of the number of layer-pairs

7 聚合物薄膜的光致取向

PNANT 的 DMF 溶液、旋涂膜和自组装膜的紫外吸收光谱如图 4 所示. PNANT 在 DMF 溶液中的最大吸收波长为 $489\ \text{nm}$,在旋涂膜中的最大吸收波长为 $475\ \text{nm}$,在自组装膜的最大吸收波长为 $467\ \text{nm}$.上述位置处均对应的是偶氮苯生色团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁吸收峰.偶氮聚合物在旋涂膜中的

吸收峰位置与在溶液中的情况比较发生了明显蓝移,说明偶氮苯生色团在膜中部分发生了 H-聚集^[13,15].偶氮聚合物在自组装膜中的吸收峰位置与在旋涂膜中的情况比较又有进一步蓝移,说明偶氮苯生色团在自组装膜中的 H-聚集程度进一步增大.

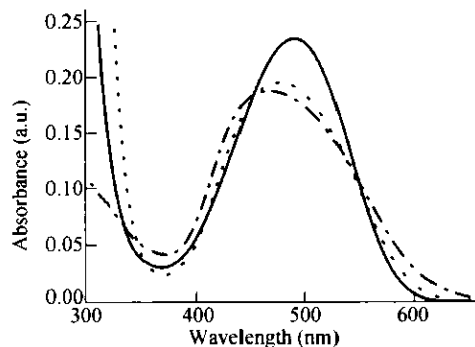


Fig. 4 UV-Vis spectra of PNANT in DMF solution (solid line), the spin-coated film (dot line) and the PNANT/PDAC self-assembled film (dash dot line)

图 5 所示为光致取向后旋涂膜和自组装膜在平行和垂直于激光偏振方向的紫外-可见光谱.从图中可以看出,垂直于激光偏振面方向的吸收明显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.在光致取向作用中,对于生色团在平面内的取向可以利用取向有序度 (Orientation order parameter: S) 进行表征^[16]:

$$S = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (1)$$

其中, $A_{\parallel}$, $A_{\perp}$ 分别代表用于检测的偏振光电矢量方向分别和偶氮苯生色团取向方向平行和垂直 (偶氮苯生色团取向方向与激光偏振方向垂直).根据此取向有序度的计算方法, PNANT 自组装膜的取向有序度为 0.07, PNANT 旋涂膜的取向有序度为 0.15.值得指出的是,这两种膜中的偶氮苯生色团的取向在室温下放置两个月后,重新测定取向有序度,其值基本不变.

与旋涂膜的光致取向度相比,聚合物自组装

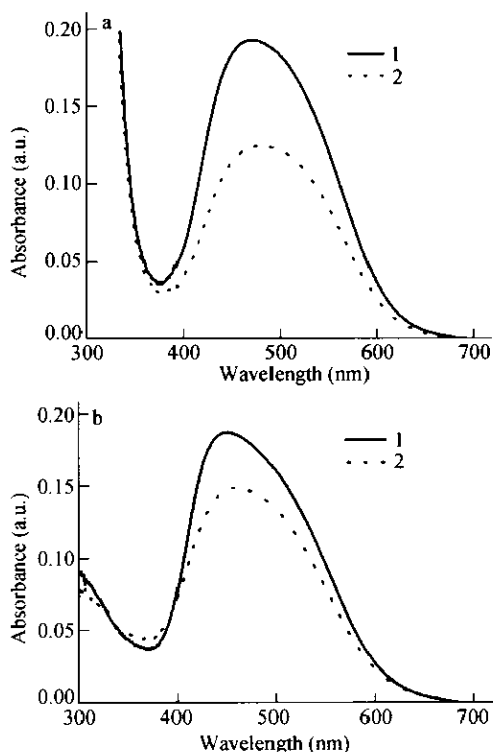


Fig. 5 UV-Vis spectra of (a) the PNANT spin-coated film and (b) PNANT/PDAC multilayers after irradiation

Curve 1: perpendicular to the polarization direction of laser beam; Curve 2: parallel to the polarization direction of laser beam

膜的取向有序度明显降低.这两种可能的原因,一种可能是自组装过程中带相反电荷离子间的强相互作用造成的,另一种可能是自组装膜中偶氮生色团的 H-聚集程度较大导致光致顺反异构效率降低造成的^[15].对于偶氮生色团的 H-聚集对其光致取向度的影响正在进一步研究,将在另文报道.尽管,与 PNANT 旋涂膜相比,相应聚合物自组装膜的光致取向度明显降低;但由于能方便地对膜结构进行设计和调控,这种具有明显光致取向性能的多层膜仍将是一类很有吸引力的新材料.通过改变静电逐层自组装的条件,对其光响应行为进行调控是今后需要研究的重点.

REFERENCES

- 1 Decher G, Hong J D, Schmitt J. *Thin Solid Films*, 1992, 210-211: 831 ~ 835
- 2 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 3 Ikeda T, Tsutsumi O. *Science*, 1995, 268: 1873 ~ 1875
- 4 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25: 2268 ~ 2273
- 5 Natansohn A, Xie S, Rochon P. *Macromolecules*, 1992, 25: 5531 ~ 5532
- 6 Rochon P, Gosselin J, Natansohn A, Xie S. *Appl Phys Lett*, 1992, 60: 4 ~ 5

- 7 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25: 2268 ~ 2273
- 8 Natansohn A, Xie S, Rochon P. *Macromolecules*, 1992, 25: 5531 ~ 5532
- 9 Xie S, Natansohn A, Rochon P. *Chem Mater*, 1993, 5: 403 ~ 411
- 10 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. *Appl Opt*, 1984, 23: 4309 ~ 4312
- 11 Sturmer D M, Heseltine D W. Sensitizing and desensitizing dyes. In: James T H, eds. *The Theory of the Photographic Process*, 4th edn. New York: Macmillan, 1977. 194 ~ 234
- 12 Spano F C, Mukamel S J. *Chem Phys*, 1989, 91: 683 ~ 700
- 13 Song X, Perlstein J, Whitten D G. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9144 ~ 9159
- 14 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 15 Deng Y H (邓永红), Wang X G (王晓工). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (5): 704 ~ 708
- 16 Andele K, Birenheide R, Eich M, Wendorff J H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1989, 10: 477 ~ 483

LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY AND PHOTO-INDUCED DICHROISM OF A NOVEL SIDE-CHAIN AZO POLYELECTROLYTE

DENG Yonghong, He Yaning, Yan Xuejia, Qi Haibo, WANG Xiaogong

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

Abstract A novel polyelectrolyte PNANT functionalized with electron donor-acceptor type azobenzene chromophores has been synthesized through post-polymerization azo coupling reaction and characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR and UV-Vis spectroscopy. The degree of functionalization (DF) of PNANT was 20% measured by elemental analysis. The degree of polymerization and its distribution were determined by GPC to be $X_n = 251$ with a polydispersion index 1.53. A glass transition temperature of 119°C was observed from DSC thermogram. H-aggregation of azo chromophores of PNANT in spin-coated film and self-assembled film were detected from UV-Vis spectra, and the degree of H-aggregation of PNANT in the self-assembled film was found to be higher than that in the spin-coated film. Dichroism was optically induced in the spin-coated film and self-assembled film upon the irradiation of a polarized Ar^+ laser beam at 488 nm. The orientational order parameter obtained was 0.15 for spin-coated film and 0.07 for the self-assembled film. The resulting dichroism detected by UV-Vis spectra exhibited long-term stability.

Key words Azo polyelectrolyte, Self-assembled multilayers, H-aggregation, Dichroism