

(占结构单元的摩尔分数)分别为 PNAPE 10.34% 和 21.09%, PEAPE 15.36% 和 24.19%, PPAPE 11.48% 和 17.46%, PCAPE 11.99% 和 23.8%。进行静电逐层自组装研究时,用超纯水(电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)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 20% (质量分数)的 PDAC [聚二烯丙基二甲基氯化铵, Poly(diallyldimethyl ammonium chloride)] 水溶液,购自 Aldrich 公司,试验中用超纯水稀释至 0.1 mmol/L , 所得溶液 pH 值为 5.54。自组装的试验方法参见文献[10]。

1.3 偶氮生色团取向的检测方法

实验中用 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。自组装膜生长 8 层后,检测偏振光以与膜表面成 45° 角的状态入射,用紫外光谱分别测定其水平和垂直方向的吸收光谱^[11,12]。根据自组装膜在这两个方向的最大吸光度差异,计算出偶氮生色团在垂直自组装膜表面方向上的分量与平行于组装膜表面方向的分量的比值 r 。我们用 r 来判定偶氮基团取向性,当

$r = 1$ 时,表明自组装膜内偶氮生色团为无规排列,不存在取向;当 $r < 1$ 时,表明偶氮生色团倾向于在与自组装膜表面平行的方向上取向(沿面取向);当 $r > 1$ 时,表明偶氮生色团倾向于沿自组装膜表面的法线方向取向(垂面取向)。

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,选择了不同条件进行组装。通过测试各条件下自组装膜的取向程度,了解偶氮生色团所带端基对其取向的影响作用。试验中所选择的控制条件包括 pH 值和偶氮聚电解质的官能度等。

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,通过逐层测定紫外-可见吸收光谱的方法,确定自组装膜的组装效果。实验结果表明,采用上述侧链偶氮聚电解质为聚阴离子时,所有样品在不同条件下制备的自组装膜都有很好的逐层组装效果(见图 1)。除 PNAPE 外,其它 3 种偶氮聚电解质在各种条件下制备的自组装膜都具有良好的光响应特性。这与以前的研究结果是一致的^[10,13,14]。

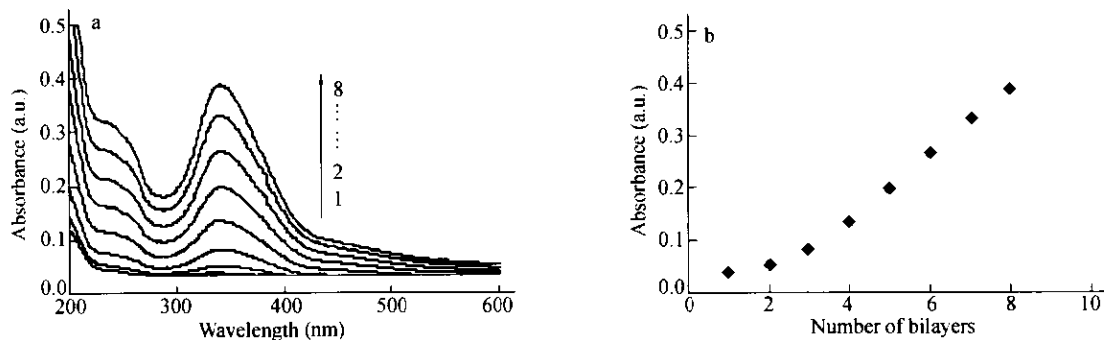


Fig. 1 The UV-Vis absorption spectra (a) and the absorbances at $\lambda_{\max}$ (b) of PNAPE (11.99%)/PDAC multilayers measured after each dipping in pH = 4 solution

2.2 不同 pH 值下自组装膜的取向

实验中所用的偶氮聚电解质分子链带有羧基,溶液 pH 值的变化会造成羧基电离程度和分子链上电荷的静电排斥作用的不同,这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的影响,从而对偶氮生色团在自组装膜中的取向产生较大影响。实验结果表明,所用的侧链型偶氮聚电解质在较高 pH 值下制备的自组装膜中偶氮生色团都存在明显的取向;在较低 pH 值下,

由于偶氮生色团发生 H-聚集,以及偶氮聚电解质分子链发生蜷曲,偶氮生色团在自组装膜中倾向于无规排列,当 pH 小于 5 时,由于分子链卷曲成团,并且 H-聚集变得非常强烈,偶氮生色团在溶液中形成强烈的 H-聚集体,极大地降低了偶氮生色团在静电吸附过程中的空间调整能力,因此偶氮生色团在自组装膜中的取向性几乎完全丧失。pH 值对 PPAPE、PCAPE 和 PNAPE 自组装膜中偶氮生色团取向的影响结果与已报道的对 PEAPE

的影响结果相一致^[8],在此不再详细叙述.在本文的研究中,只讨论偶氮生色团在自组装膜中存在明显取向的 pH 范围的实验结果.

2.3 端基对自组装膜中偶氮生色团取向的影响

实验中所用的 4 种侧链型偶氮聚电解质的偶氮生色团分别带有不同的端基(—H,—COOH,—OC₂H₅和—NO₂),它们对偶氮生色团的极性和 H-聚集特性有很大影响.下面对以上 4 种偶氮聚电解质在 pH = 6 条件下的自组装膜中偶氮生色团的取向进行了分析.选用此 pH 值的原因在于在该 pH 条件下,以上 4 种侧链型偶氮聚电解质自组装膜中偶氮生色团都存在明显的取向;同时,形成每层自组装膜具有适当的厚度,减少了在光谱测试方面的误差;溶液中已经初步形成偶氮生色团的 H-聚集体,并且通过改变偶氮聚电解质的官能度可以调节偶氮生色团在水溶液中的 H-聚集程度,便于分析偶氮生色团 H-聚集对偶氮生色团取向的影响.不同官能度的侧链型偶氮聚电解质在自组装膜中的取向结果如表 1 所示.此外,为了比较自组装膜中生色团的 H-聚集程度,将各自组装膜的最大吸收位置和几种聚电解质在无水四氢呋喃溶液中的最大吸收位置列在表 2 中.其中,无水四氢呋喃溶液中生色团不存在 H-聚集.

Table 1 Orientation of azobenzene with different substituents in the self-assembled multilayers(pH = 6, dipping circles = 8)

Polyanions	PPAPE		PEAPE		PCAPE		PNAPE	
DF(%)	17.46	11.48	24.19	15.36	23.8	11.99	21.09	10.34
r	0.486	0.475	0.795	0.494	0.524	0.567	0.819	0.612

Table 2 The maximum absorption wavelengths of eight azo polyelectrolytes in self-assembled films (SAF) and in anhydrous THF (concentration between 0.1 and 0.2 mmol/L)

Polyanions	PPAPE		PEAPE		PCAPE		PNAPE	
DF(%)	17.46	11.48	24.19	15.36	23.8	11.99	21.09	10.34
In SAF	342	344	341	354	332	342	356	361
In THF	345	345	357	357	357	357	371	371

由实验结果可见,在 PEAPE/PDAC 和 PNAPE/PDAC 自组装膜中,随偶氮官能度的提高,偶氮生色团在组装膜中的沿面取向程度明显降低;而在 PCAPE/PDAC 自组装膜中,官能度的提高使偶氮生色团在自组装膜中的沿面取向程度略有提高;PPAPE 自组装膜中偶氮生色团的沿面取向度随着官能度的提高基本保持不变.PPAPE 中的偶氮生色团不带有端基,因此在分析 3 种偶氮聚电解质自组装膜中偶氮生色团的取向结果时,可以将

PPAPE/PDAC 自组装膜中偶氮生色团的取向趋势作为标准,通过另外两种偶氮聚电解质自组装膜中偶氮生色团的取向结果与之对比来判断偶氮生色团所带端基对自组装膜中偶氮生色团取向的影响.在前文中已经讨论了官能度变化对 PEAPE 自组装膜中偶氮生色团取向的影响^[8].下面分别对其他 3 种偶氮聚电解质自组装膜中偶氮生色团的取向进行分析.

2.3.1 PPAPE 图 2 是官能度分别为 17.46% 和 11.48% 的 PPAPE 自组装膜的紫外-可见吸收光谱,两者的最大吸收位置分别为 342 nm 和 344 nm.PPAPE 在无水四氢呋喃中的紫外-可见吸收光谱的最大吸收位置是 345 nm.由此可见,在 pH = 6 条件下制备的自组装膜中,PPAPE(11.48%)/PDAC 自组装膜中偶氮生色团的 H-聚集程度是比较低的,PPAPE(17.46%)/PDAC 自组装膜中的偶氮生色团的 H-聚集程度与之相比,也只是略有增加.由表 1 可见,两者的取向程度几乎完全相同,因此官能度的提高和 H-聚集程度略有增加并不会影响 PPAPE 自组装膜中偶氮生色团的取向程度.这是因为 PPAPE 中偶氮生色团末端不带有端基(即—H),偶氮生色团在静电吸附过程中,通过端基相互作用进行空间取向调整的作用很小,因此 PPAPE 自组装膜中偶氮生色团的沿面取向程度在四种偶氮聚电解质自组装膜中是最高的.

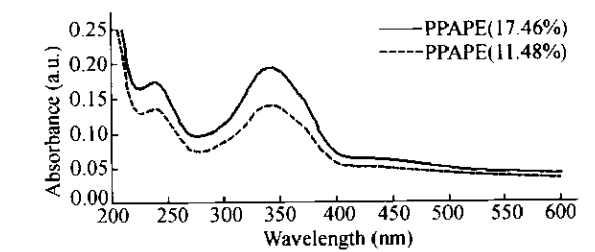


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of self-assembled films fabricated by PPAPE with two different degrees of functionalization and PDAC

2.3.2 PCAPE 图 3 是官能度分别为 23.8% 和 11.99% 的 PCAPE 自组装膜的紫外-可见吸收光谱,两者的最大吸收位置分别为 333 nm 和 342 nm.当官能度从 11.99% 变化到 23.8% 时,偶氮生色团的最大吸收发生了明显的蓝移.这表明该 pH 值条件下,随 PCAPE 官能度的增高,自组装膜中偶氮生色团 H-聚集的程度已经明显提高了.PCAPE 侧链偶氮生色团的端基为羧基,偶氮生色团末端所带的羧基在静电逐层自组装过程中起到

“组装点”的作用,即羧基通过与聚阳离子的静电吸附作用,使溶液中的 PCAPE 分子吸附到自组装膜表面.因此,PCAPE 自组装中影响偶氮生色团取向的规律更复杂.要详细讨论有关机理还需要进一步实验.

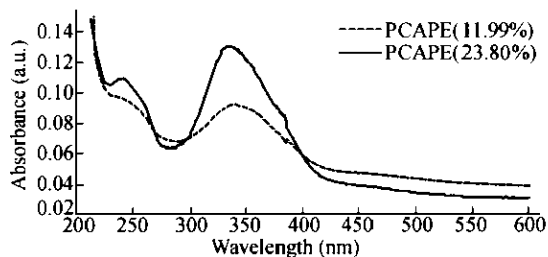


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of self-assembled films fabricated by PCAPE with different degrees of functionalization and PDAC

2.3.3 PNAPE PNAPE 中偶氮生色团所带端基为硝基.其紫外-可见光谱的最大吸收位置比其他 3 种偶氮聚电解质的最大吸收位置要红移得多,这表明硝基与偶氮苯之间通过推拉电子作用形成了带有很大极性的共轭结构.硝基是具有非常强的吸电子性的基团,因此带有很强的电负性.在自组装过程中,正是由于硝基偶氮苯基团的强极性作用,在与已组装的膜基底作用时使偶氮生色团具有一定的垂面排列倾向,因此,偶氮生色团在自装膜中的沿面取向程度比其他 3 种偶氮聚电解质的取向度要低的多.

图 4 是官能度分别为 10.34% 和 21.09% 的两种 PNAPE 自组装膜的紫外-可见吸收光谱,两者的最大吸收位置分别为 361 nm 和 356 nm,高官能度 PNAPE 自组装膜相对于低官能度 PNAPE 自组

装膜发生了一定的蓝移,表明高官能度 PNAPE 自组装膜中偶氮生色团有一定的 H-聚集.同时,由于随偶氮官能度的增加,偶氮生色团在分子链上的比例增加,使偶氮生色团通过极性在静电吸附过程中进行取向调整的几率增加,从而降低了偶氮生色团在自组装膜中的沿面取向程度.

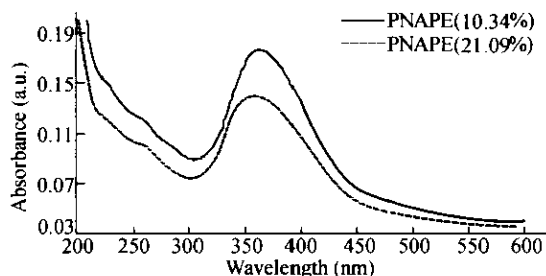


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of self-assembled films fabricated by PNAPE with different degrees of functionalization and PDAC

总而言之,带有不同端基的偶氮生色团在侧链偶氮聚电解质自组装膜中的取向度存在较大的差异,可以归结为(1)“组装点”位置的影响,PCAPE 的偶氮生色团上直接带有羧基,它在自组装过程中直接参与静电吸附,从而对偶氮生色团的取向性产生直接的影响;(2)极性的影响,带有强吸电子性基团的 PNAPE 中偶氮生色团有很强的极性,从而在自组装过程中,通过层间穿插和相应的诱导取向,也会影响偶氮生色团的沿面取向程度;(3)H-聚集的影响,H-聚集使偶氮生色团产生平行排列,将同时影响偶氮生色团在静电逐层吸附的取向调节能力和偶氮聚电解质的分子构象,因此,对偶氮生色团在自组装膜中的取向会产生更加复杂的影响.

REFERENCES

- 1 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Applied Physics Letters*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 2 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Applied Physics Letters*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- 3 Knobloch H, Orendi H, Stiller B, Buchel M, Knoll W, Seki T, Ito S, Brehmer L. *Synthetic Metals*, 1996, 81: 297 ~ 300
- 4 Knobloch H, Orendi H, Buchel M, Seki T, Ito S, Knoll W. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77: 481 ~ 487
- 5 Ikeda T, Horiuchi S, Karanjit D B, Kurihara S, Tazuke S. *Macromolecules*, 1990, 23: 36 ~ 42
- 6 Sasaki T, Ikeda T, Ichimura K. *Macromolecules*, 1992, 25: 3807 ~ 3811
- 7 Hammond P T. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, 4: 430 ~ 442
- 8 Dong Xue(董学), Bai He(白鹤), Tuo Xinlin(庾新林), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (1): 54 ~ 58
- 9 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 10 Tuo Xinlin(庾新林), Cheng Hao(成昊), Chen Zheng(陈峥), Wang Xiaogong(王晓工). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(9): 1581 ~ 1586
- 11 Mina H, Shin'ya M, Kunihiro I. *Macromolecules*, 2000, 33: 6360 ~ 6371
- 12 Rikukawa M, Wang Y D, Rubner M F. *Thin Solid Films*, 1994, 239(1): 144 ~ 149

- 13 Tuo Xinlin(庾新林), Chen Zheng(陈峥), Wu Lifeng(吴立锋), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(2): 329 ~ 333
- 14 Cheng Hao(成昊), Tuo Xinlin(庾新林), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2002, (1): 96 ~ 101

SUBSTITUENT EFFECT ON ORIENTATION OF CHROMOPHORES IN SELF-ASSEMBLED MULTILAYERS OF SIDE-CHAIN AZO POLYELECTROLYTES

DONG Xue, BAI He, WANG Xiaogong

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

Abstract Orientation of azo chromophores in electrostatic self-assembled multilayer films of four side-chain azo polyelectrolytes that contain azobenzene derivatives with different *p*-substituents was investigated by using polarized UV-Vis absorption spectroscopy. Influences of substituents on the orientation of the azo chromophores were discussed in detail. The structural characteristics of these self-assembled films were further investigated. It was found that the homogeneous orientation tendency of azobenzene was a common phenomenon in the self-assembled films fabricated by electrostatic layer-by-layer dipping process of the side-chain azo polyelectrolytes and poly(diallyldimethyl ammonium chloride); substituents that link to azobenzene have influences on the orientation of azobenzene in self-assembled films, which could be attributed to charge interaction and dipolar interaction between the chromophores and the polycation substrates. For those self-assembled multilayers with H-aggregation, the effect of substituents on the orientation of azobenzene was also influenced by the H-aggregation. The results indicate that the orientation of azobenzene in self-assembled films can be effectively adjusted by selecting polyelectrolytes containing azobenzenes with different *p*-substituents.

Key words Azo polyelectrolyte, Self-assembly, Chromophore orientation, Substituents