

一种偶氮聚电解质在不同 pH 值条件下的静电逐层自组装研究*

焉学佳 邓永红 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 研究了一种光响应偶氮聚电解质(PEAPE)在不同 pH 值条件下的自组装,重点讨论了 pH 值对静电逐层自组装以及对光响应性能的影响.研究表明,在所研究的 pH 范围内,pH 值越低,越有利于生成吸光度高的自组装膜,对应的自组装膜厚度也越大.红外光谱分析表明,偶氮聚电解质在不同 pH 溶液中存在不同的电离情况.pH 值越低,用于自组装的溶液中的聚合物链上的电荷数越少,链构象越卷曲.解释了不同 pH 值条件下自组装膜吸光度和厚度差别的原因.

关键词 静电逐层自组装,偶氮聚电解质,pH 值

近些年来,光响应性偶氮聚合物研究引起了国内外的重视^[1~3].自组装是利用分子对相互作用位置及分子形状等的识别能力,实现分子水平结构控制的新技术.1992年,Decher等提出了聚电解质的静电逐层自组装技术,即利用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厚度可控的薄膜^[4].该方法具有操作简单、得到的多层膜厚度可控等优点,成为了近年来研究和应用的热点.在自组装膜中引入具有光响应性能的偶氮苯基团,是制备具有光存储、光记录等功能膜的有效途径^[5~15].近年来,我们合成了各种不同类型的偶氮聚电解质^[13,16~20].将偶氮聚电解质作为聚阴离子,制备了一系列自组装多层膜.并利用偶氮生色团的‘探针作用’对静电逐层自组装过程进行表征,研究了溶液条件对其自组装的影响.通过自组装得到的多层膜可表现出各种光响应行为.但到目前为止,偶氮聚电解质自组装膜结构控制仍然是一个尚未完全解决的问题.

影响自组装膜结构的因素很多,如聚电解质分子的构象、聚合物链的伸展程度、平均电荷密度以及吸附速度等都能对自组装膜的层厚和膜结构产生较大的影响.这些因素可以通过改变温度、基材、聚电解质的溶解性、分子链上电荷密度、溶液的浓度、pH 值、溶剂的组成等调节^[21~23].大量研究表明,在溶液浓度相当条件下,强聚电解质在溶液中的形态主要受离子强度的影响,而包括绝大多数偶氮聚电解质在内的弱聚电解质,其

在溶液中的形态主要受 pH 值,以及溶剂极性的影响,其中 pH 值的影响最为明显.通过调整溶液 pH 值可以调整弱电解质分子的电离度^[22].最近几年,pH 值对弱电解质自组装的影响已经被广泛研究.研究发现,调整聚电解质溶液的 pH 值可以显著地改变自组装膜的表面电荷强度,层间穿插程度,膜厚度等.有时甚至在差值为 0.5 的 pH 值范围内,自组装膜的厚度,表面形貌就有显著的不同.因此调整弱电解质溶液的 pH 值是微调自组装膜结构的十分有效的方法.上述因素决定了聚电解质的电离程度、电荷屏蔽程度和大分子构象.这些直接导致了自组装溶液中分子存在方式的不同.

本文研究了 pH 值对偶氮聚电解质静电逐层自组装及自组装膜光响应性能的影响,探索了控制偶氮聚电解质自组装膜结构的条件.同时,通过对静电逐层自组装膜进行红外光谱分析,证明偶氮聚电解质在不同 pH 溶液中存在不同的电离情况.pH 值越低,用于自组装的溶液中的聚合物链上的电荷数越少,链构象越卷曲.上述研究结果可以解释不同 pH 值条件下得到自组装膜吸光度的差别,并可应用于该类自组装膜的结构和光响应性控制.

1 实验部分

1.1 材料

偶氮聚电解质 PEAPE 为本实验室合成,PEAPE 可看作丙烯酸和丙烯酸偶氮苯酯的无规

* 2006-04-10 收稿,2006-05-31 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: wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

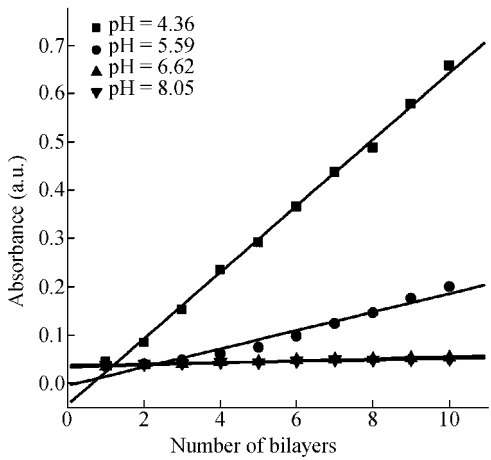


Fig. 3 Relationship of the maximum absorbance and number of bilayer, obtained from layer-by-layer self-assembly of PEAPE/PDAC with different pH values

随层数的增加明显变快. 分析其原因,是因为当 pH 值较低时,羧基的电离程度较低,这时由于分子带电荷较少,分子的斥力就比较小,在同一层中吸附在膜上的分子的构象比较卷曲,导致 pH 较低条件下自组装过程中每一个双层的层厚增加. 当 pH 值较高时,聚电解质的电离比较完全,聚合物分子链上的电荷密度很大,由于电荷排斥力的作用使得分子链伸展,由于分子间排斥力的作用,在同一层中完全吸附在膜上的分子也比较少,使静电逐层自组装得到的膜的吸光度增长随着 pH 值的增加而减慢. 我们将在以下部分,利用红外光谱对此进行进一步研究.

从最大吸收峰的位置来看,不同 pH 值的自组装膜最大吸收峰位置都在 348 nm 左右,并且在自组装过程中峰的位置也基本没有变化. 水溶性偶氮聚电解质 PEAPE 的侧链偶氮生色团是强疏水基团,水对其的排斥作用使 PEAPE 分子自卷和聚集,彼此接近的偶氮生色团由于 π -电子离域作用的驱动,可形成 H-聚集体. 在 pH = 8.05 时,水溶液的最大吸收峰在 348 nm 左右;而 pH = 4.36 时,水溶液的最大吸收峰则在 343 nm 左右. 从水溶液中, pH 值较低时,偶氮生色团间 H-聚集的程度强于 pH 值较高时的情况. 而在自组装膜中,不同 pH 值溶液得到的自组装膜几乎都没有 H-聚集. 这说明在低 pH 值的情况下,从水溶液中自组装到基材上时,偶氮生色团的 H-聚集能发生解聚.

2.2 不同 pH 值条件下自组装膜的光响应性能

通过将自组装膜在紫外灯(365 nm)下光照,定

时测量其紫外-可见吸收光谱,来研究自组装膜的光响应性. 图 4 为 pH = 4.36 的溶液得到的自组装膜吸光度变化的曲线. 图中 345 nm 对应的吸收峰为偶氮生色团的 π - π^* 电子跃迁对应的吸收峰, 410 nm 附近的吸收峰为偶氮生色团的 n - π^* 电子跃迁对应的吸收峰. 在紫外光的照射下,345 nm 吸收峰强度不断下降,410 nm 吸收峰强度逐步增加. 此光谱变化对应了偶氮苯型生色团从反式到顺式的异构化过程. 最大吸收随时间的变化关系,可用来表征光致顺反异构反应的动力学过程. 将不同 pH 值条件下得到自组装膜(层数)的紫外可见光谱最大吸收对光照时间作图,得到如图 5 所示结果. 图中的曲线为利用一次指数函数拟合的结果. 从图可以看出, pH 值较小条件下(如 pH = 4.36)得到的自组装膜的光响应速度明显较快.

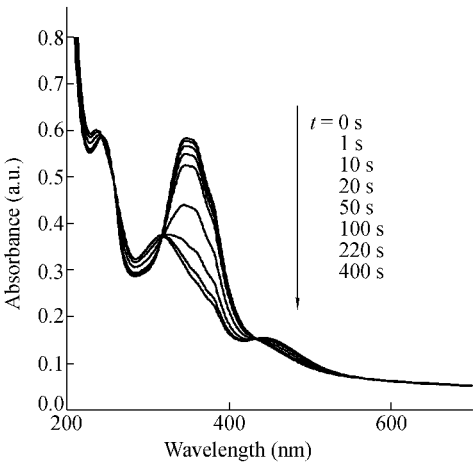


Fig. 4 UV-Vis spectra of layer-by-layer PEAPE/PDAC multilayers recorded over different UV light irradiation time intervals (pH = 4.36)

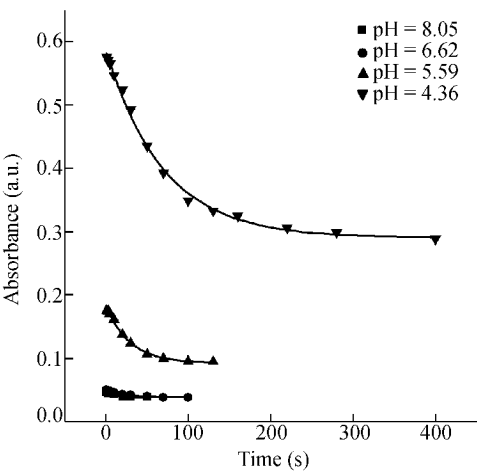


Fig. 5 Relationship of maximum absorbance (345 nm) of layer-by-layer PEAPE/PDAC multilayers and UV light irradiation time intervals for samples obtained with different pH values

2.3 pH 值对静电吸附自组装过程影响的机理研究

红外吸收光谱分析可以给出静电逐层自组装膜中 PEAPE 的羧基电离情况. 由于 CaF_2 基片在水溶液中稳定, 在红外测量范围内没有吸收峰, 因此, 本研究采用将偶氮聚电解质和 PDAC 组装在 CaF_2 基材上, 并分别测定了自组装膜以及偶氮聚电解质溶液的红外吸收光谱, 在不同 pH 下溶液中得到 PEAPE/PDAC 自组装膜的红外光谱如图 6 所示.

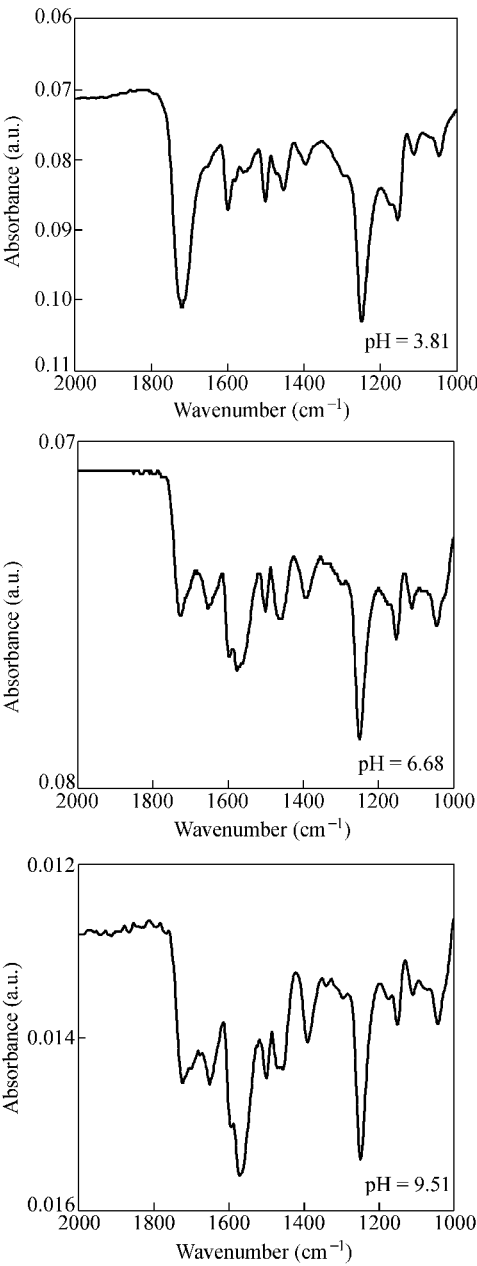


Fig. 6 FTIR spectra of layer-by-layer PEAPE/PDAC multilayers obtained from the solutions with different pH values

其中 1720 cm^{-1} 处为 $-\text{COOH}$ 的特征峰, 1580 cm^{-1} 处为 $-\text{COO}^-$ 的特征峰, 从图中可以看出, 随着 pH 值的逐渐升高, 1720 cm^{-1} 处 $-\text{COOH}$ 的特征峰强度逐渐降低, 1580 cm^{-1} 处 $-\text{COO}^-$ 的特征峰逐渐增大. 采取如下计算方法对不同 pH 值的自组装膜中偶氮聚电解质的电离情况进行分析: 先对峰的面积做如下积分计算. 对于 1720 cm^{-1} 处的吸收峰, 取基线为 $1616.1 \sim 1758.8$, 积分区间为 $1683.6 \sim 1758.8$, 对于 1580 cm^{-1} 处的吸收峰, 取基线为 $1519.7 \sim 1616.1$, 积分区间为 $1519.7 \sim 1589.1$. 计算的积分值见表 1 和表 2.

Table 1 Integral area of FTIR absorbance peak at 1720 cm^{-1} of layer-by-layer PEAPE/PDAC multilayers obtained from solutions with different pH values

pH	3.81	6.68	9.51
$A_{-\text{COOH}}$	1.2632	0.1467	0.0744

Table 2 Integral area of FTIR absorbance peak at 1580 cm^{-1} of layer-by-layer PEAPE/PDAC multilayers obtained from solutions with different pH values

pH	3.81	6.68	9.51
$A_{-\text{COO}^-}$	0.2038	0.1252	0.0690

对于不同条件下的静电逐层自组装膜中羧基的电离程度进行计算得到:

$$\text{电离程度 } \alpha_{3.81} = \frac{A_{-\text{COO}^-}}{A_{-\text{COO}^-} + A_{-\text{COOH}}} = 0.139$$

$$\text{电离程度 } \alpha_{6.68} = \frac{A_{-\text{COO}^-}}{A_{-\text{COO}^-} + A_{-\text{COOH}}} = 0.460$$

$$\text{电离程度 } \alpha_{9.51} = \frac{A_{-\text{COO}^-}}{A_{-\text{COO}^-} + A_{-\text{COOH}}} = 0.481$$

按 3 种溶液 pH 值由低到高的顺序, 其自组装膜的电离程度之比为 0.139、0.460、0.481.

从不同 pH 值红外谱图上羧基不同电离状态下特征峰吸收强度的显著差异可以看出, 随着 pH 值的升高, 1720 cm^{-1} 处对应 $-\text{COOH}$ 的峰减弱, 同时 1580 cm^{-1} 处对应 $-\text{COO}^-$ 的吸收峰增强, 表明自组装膜中羧基的电离度随着 pH 值的升高而增大. 这与 PEAPE 水溶液的电离规律一致.

红外光谱分析证明, 正是由于 PEAPE 中羧基的电离程度随 pH 值的变化才导致了 PEAPE/PDAC 自组装膜的吸光度和厚度随 pH 值的变化. 当 pH 值较低时, 羧基的电离程度较低, 这时由于分子带电荷较少, 分子的斥力就比较小, 分子的构象比较卷曲, 同时聚电解质所带电荷较少, 同样条件下吸附的聚电解质的物质的量就会比电离度较

高的情况更多,这样就使得组装的每层膜比较厚.当 pH 值较高时,聚电解质电离程度大,聚合物分子链上的电荷密度很大,由于电荷排斥力的作用使得分子链非常伸展,同时聚电解质所带电荷较多,同样条件下吸附的聚电解质的物质的量就比较少,这样得到的膜就比较薄. PEAPE 中羧酸电离后的 -COO^- 自溶液转移到自组装膜中被固定下来,所以在自组装膜的红外图谱中可以观察到羧基的电离程度随 pH 值的变化关系. 对在 pH 较

低条件下得到的自组装膜,由于电荷密度较低,分子链间的静电作用较弱,因此,光响应速度较快.

综上所述,PEAPE 在不同 pH 值溶液中的电离程度不同,使得得到的静电逐层自组装膜具有明显区别. 电离程度较低时,自组装过程中的膜厚和吸光度随双层数的增长较快,得到的自组装膜的光响应速度较快. 利用上述条件的控制,可以得到所需膜厚和光响应性的自组装膜.

REFERENCES

1 Xie S,Natansohn A,Rochon P. Chem Mater,1993,5 403 ~ 411

2 He Yaning(和亚宁),Wang Xiaogong(王晓工),Zhou Qixiang(周其库). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(2) 91 ~ 95

3 Deng Yonghong(邓永红),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(5) 96 ~ 100

4 Decher G,Hong J D,Schmitt J. Thin Solid Films,1992,83 210 ~ 211

5 Tuo Xinlin(庹新林),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(1) 156 ~ 159

6 Wang X G,Balasubramanian S,Li L,Jiang X,Sandman D J,Rubner M F,Kumar J,Tripathy S K. Macromol Rapid Commun,1997,18 451 ~ 459

7 Laschewsky A,Wischerhoff E,Kauranen M,Persoons A. Macromolecules,1997,30 8304 ~ 8309

8 Saremi F,Tieke B. Advanced Materials,1998,10 388 ~ 391

9 Hong J D,Park E S,Park A L. Langmuir,1999,15 6515 ~ 6521

10 Hong J D,Jung B D,Kim C H,Kim K. Macromolecules,2000,33 7905 ~ 7911

11 Toutianoush A,Tieke B. Macromol Rapid Commun,1998,19 591 ~ 595

12 Dante S,Advincula R,Frank C W,Stroeve P. Langmuir,1999,15 193 ~ 201

13 Wu L F,Tuo X. L,Cheng H,Chen Z,Wang X G. Macromolecules,2001,34 8005 ~ 8013

14 He J,Bian S,Li L,Kumar J,Tripathy S K,Samuelsn L A. Appl Phys Lett B,2000,76 3233 ~ 3235

15 Lee S H,Balasubramanian S,Kim D Y,Viswanathan N K,Bian S,Kumar J,Tripathy S K. Macromolecules,2000,33 6534 ~ 6540

16 Cheng Hao(成昊),Tuo Xinlin(庹新林),Gao Weiwei(高巍伟),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(1) 96 ~ 101

17 Wang X G,Li L,Chen J,Marturunkakul S,Kumar J,Tripathy S K. Chem Mater,1997,9 45 ~ 50

18 Wang X G,Li L,Chen J,Marturunkakul S,Kumar J,Tripathy S K. Macromolecules,1998,31 4126 ~ 4134

19 Wang Haopeng(王昊鹏),He Yaning(和亚宁),Tuo Xinlin(庹新林),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(5) 620 ~ 625

20 Deng Yonghong(邓永红),He Yaning(和亚宁),Nian Xuejia(焉学佳),Qi Haibo(漆海波),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(2) 299 ~ 303

21 Deng Yonghong(邓永红),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(5) 709 ~ 713

22 Ferreira M,Rubner M R. Macromolecules,1995,28 7107 ~ 7114

23 Fou A C,Onisuka O,Ferreira M,Rubner M F,Hsieh B R. J Appl Phys,1996,79 7501 ~ 7509

pH EFFECT ON ELECTROSTATIC LAYER-BY-LAYER
SELF-ASSEMBLY OF A SIDE-CHAIN AZO POLYELECTROLYTE

YAN Xuejia, DENG Yonghong, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The effect of pH value on the electrostatic layer-by-layer selfassembly and the photoresponsive behavior of on azo polyelectrolyte Poly 2-[4-(4'-ethoxyphenylazo) phenoxy] ethyl acrylate-co-acrylic acid} (PEAPE). Results show that in the studied pH value range,the lower the pH value,the higher is the UV-Vis absorbance and larger is the thickness of the multilayer films. FTIR studies indicate that the azo polyelectrolyte exhibits a different ionization degree in the solutions with different pH values. The higher absorbance and larger thickness of the layer-by-layer films can be attributed to the low ionization degree and the shrinkage conformation of PEAPE in solutions with the low pH value. FTIR analysis also confirms that the driving force for layer-by-layer self-assembly of PEAPE and poly(diallyldimethyl ammoniumchloride) is the electrostatic interaction.

Key words Layer-by-layer self-assembly, Azo polyelectrolyte, pH value