

·研究简报·

旋涂-逐层自组装制备光响应性聚丙烯酸酯类 偶氮聚电解质多层膜

和亚宁 李昕阳 范鹏伟 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)

关键词 旋涂, 自组装, 偶氮聚电解质, 表面起伏光栅

偶氮聚电解质的静电逐层自组装是实现偶氮聚合物功能性的重要手段,是制备诸如光存储材料、光开关材料和非线性光学材料等的新途径.因此,光响应性偶氮聚电解质的静电逐层自组装已引起了人们的广泛关注.静电逐层自组装通常在水溶液中进行,即通过基材在水溶液中的交替浸渍和逐层吸附得到自组装多层膜^[1,2].而偶氮聚合物中偶氮生色团的疏水作用使得聚合物很难溶于水,最近我们报道了偶氮聚电解质在有机溶剂如 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)等或者上述有机溶剂与水的混合溶剂中的静电吸附自组装^[3,4].然而这种在溶液中的交替静电逐层自组装制备多层膜的方法需要花费的时间较长.最近 Char 等报道了利用旋涂法制备多层自组装膜的新方法,即通过交替旋涂聚阴、阳离子溶液进行逐层吸附制备多层膜^[5].旋涂法逐层自组装与溶液中的静电逐层自组装相比,更加方便快捷,同时自组装膜可具有更好的规整性^[5].

偶氮聚合物膜表现出的光响应性行为包括光致二向色性和表面起伏光栅等.光致二向色性源于偶氮生色团在光的照射下发生的空间取向.光致表面起伏光栅现象是 Natansohn 等和 Tripathy 等分别同时报道的偶氮聚合物的一种新颖的光学效应^[6,7].在干涉的偏振激光照射下,偶氮聚合物在膜表面能形成可擦式微结构.这一发现在拓展偶

氮聚合物的光电信息功能和制备新型光学器件等方面的意义是十分明显的,如可用于全息光存储、透视光栅、共振耦合器和非线性光学波导等等.偶氮聚合物膜的制备一般采用旋涂或 LB 膜法等^[8-14].最近,我们报道了利用偶氮聚电解质与聚阳离子通过溶液中静电逐层自组装的方法制备偶氮聚电解质多层膜,此方法具有结构和层厚可控等优点,在光作用下可实现纳米自组装膜的表面加工^[3,4].

目前,关于偶氮聚电解质利用旋涂法进行逐层吸附自组装,以及得到的自组装膜的光响应性的报道还非常少.本文利用旋涂逐层自组装的方法,制备了聚丙烯酸酯类偶氮聚电解质的多层自组装膜.在此基础上研究了自组装膜的光致二向色性及表面起伏光栅性能.

1 聚合物的合成

实验所用的丙烯酸酯类偶氮聚电解质分子结构如图 1 所示.聚丙烯酸[2-(*N*-乙基-4-(4'-羧基苯基偶氮)苯胺基)乙基]酯(PA-AZ-CA)采用先驱聚合物的后重氮偶合反应制备,具体的制备过程与表征见文献[3].由聚合物的结构可以看到偶氮生色团含量非常高,所以 PA-AZ-CA 在水中的溶解性较差,但在极性有机溶剂如 DMF 或 DMF 与水混合溶剂中有较好的溶解性.

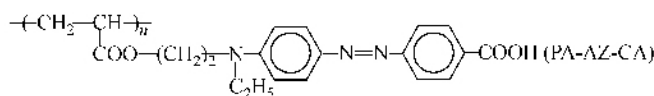


Fig. 1 Chemical structure of the azo polyelectrolyte

* 2006-04-10 收稿, 2006-06-21 修稿 国家自然科学基金(基金号 20504017)和清华大学基础研究基金(基金号 JCqn2005032)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: wxg-dce@mails.tsinghua.edu.cn

2 静电逐层自组装膜的制备

自组装膜的制备过程如下,将 0.037 g PA-AZ-CA 溶于 10 mL DMF 中,然后在超声振荡下,将 PA-AZ-CA 的 DMF 溶液滴入到 10 mL 水中,得到偶氮聚电解质混合溶剂的溶液.聚阳离子为聚(二烯丙基二甲基)氯化铵(PDAC)水溶液(M_w 为 $2 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$, 20% solution, Aldrich),稀释到 0.1 wt%. 溶液和淋洗用水均为超纯水(电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega$). 石英玻璃片为自组装的基材. 将超纯水洗净后的石英玻璃片用 98% 的浓硫酸和 30% 的双氧水按体积比 7:3 的比例配成的溶液浸泡 1 h, 然后用超纯水反复冲洗. 接着再将玻璃片用超纯水/双氧水/浓氨水(体积比 5:4:1)的溶液浸泡 1 h. 最后取出用超纯水洗净,吹干. 将经过上述处理后的石英片首先用聚阳离子(PDAC)的水溶液旋涂(1000 r/min), 然后用超纯水冲洗吹干,再用偶氮聚电解质(聚阴离子)的溶液旋涂(1000 r/min), 反复用 DMF/ $\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (体积比)混合溶剂冲洗吹干. 反复进行上述过程即可得到多层自组装膜. 在每组装双层后,用紫外-可见光谱仪测定自组装膜的紫外吸收谱图,实时监测自组装膜的增长情况.

如图 2 所示,用 PA-AZ-CA 的 DMF/ $\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 的溶液和 PDAC 聚阳离子溶液交替旋涂时,自组装膜的紫外吸收随层数线性增长. 可以看到 PA-AZ-CA 具有很好的逐层自组装性能. 图 3 为自组装膜最大吸收波长处的吸收值随旋涂周期的变化图,可以很清楚的看到自组装膜的厚度随旋涂循环次数的增加而线性增长. 旋涂-逐层自组装不同于普通的聚合物旋涂成膜,在每次旋涂聚电解质溶液后,所得到的自组装膜均不再溶于 DMF 溶液. 如果没有阴阳离子之间的静电吸附,聚合物本

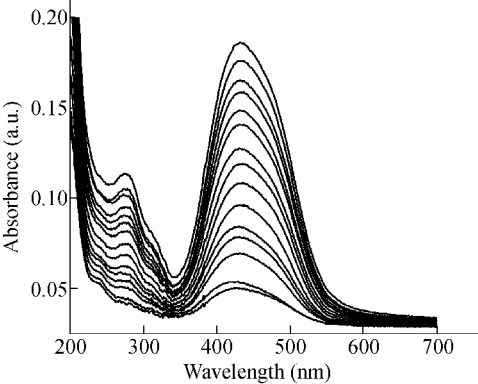


Fig. 2 UV-Vis spectra of PDAC/PA-AZ-CA multilayer films with increasing number of layer-pairs

体膜很容易被 DMF 等有机溶剂所溶解. 此溶解性实验表明,各层聚合物间通过静电相互作用形成了自组装多层膜. 图 4 给出了自组装膜表面形貌的原子力显微镜图,可以看到膜表面有很多的微球结构. 这是因为 PA-AZ-CA 在 DMF/ $\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 的溶液中,偶氮基团的疏水作用使得分子链收缩或聚集,通过旋涂-静电吸附将此结构转移到膜表面.

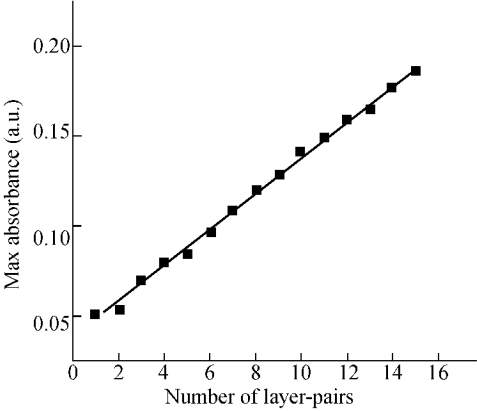


Fig. 3 The relationship between the maximum absorbance of PDAC/PA-AZ-CA multilayer films and the number of layer-pairs

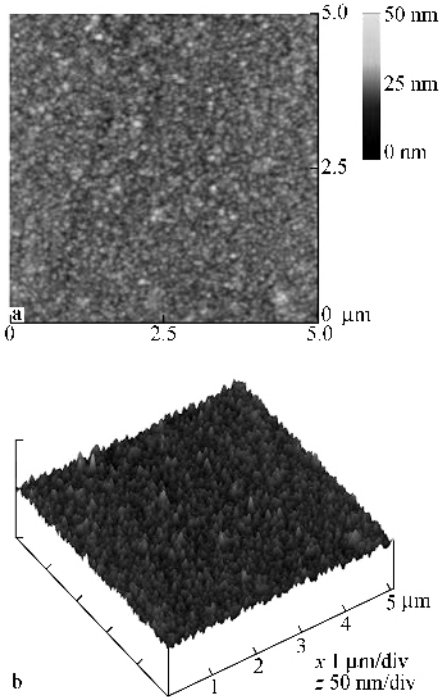


Fig. 4 The AFM images of the PDAC/PA-AZ-CA multilayers a) 2-D view ; b) 3-D view

3 自组装膜的光致二向色性

采用 488 nm 的线偏振 Ar^+ 激光对自组装膜进行照射,激光光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. 光照时间为

15 min. 图 5 所示为光致取向前后自组装膜在平行和垂直于激光偏振方向的紫外-可见光光谱. 光照前自组装膜在两个方向的吸收没有差别(简化起见,图中只给出光照前的一条曲线),光照后膜中产生了二向色性,垂直于激光偏振面方向的吸收高于平行方向的吸收. 这证明相当数量的偶氮生色团沿垂直于激光偏振面的方向发生了取向. 由紫外-可见光谱图可以计算得到此自组装薄膜的取向度大约为 0.06. 实验证明膜中的偶氮生色团的取向在室温下可以保存很长时间也不发生变化.

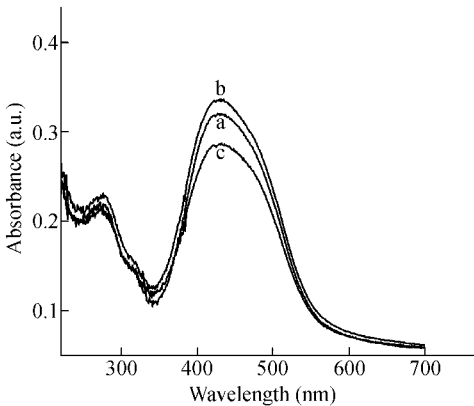


Fig. 5 UV-Vis spectra of a spin self-assembly multilayers (30 layer-pairs)
a) Before irradiation; b) After irradiation, perpendicular to the polarization direction of laser beam; c) After irradiation, parallel to the polarization direction of laser beam

4 自组装膜的光致表面起伏光栅

有关表面起伏光栅制备所用的光路图见文献[11]. 光源采用 488 nm 的 Ar^+ 激光,两束干涉的偏振激光后从一定角度照射到聚合物膜表面,在薄膜表面进行干涉叠加. 图 6 是旋涂自组装多层膜经干涉的激光照射后形成的表面起伏光栅的原子力显微镜图. 图中的光栅是在 100 mW/cm^2 的光强下经过近 2000 s 照射后形成的,光栅周期约为 910 nm,起伏深度约为 15 nm. 可以看到聚合物已经发生了明显的质量迁移,但形成的表面起

伏光栅与以前的报道的旋涂膜相比,规整度要差一些. 因自组装多层膜之间有很强的静电相互作用,分子间的作用力比较大,大分子链在进行质量迁移时受到的阻力就大,因此形成的表面起伏光栅无论从形状规整性还是起伏深度上都不及旋涂膜. 但旋涂自组装技术可以通过控制各种条件达到控制膜的厚度以及膜的结构等,从而在光作用下实现纳米自组装膜的表面加工.

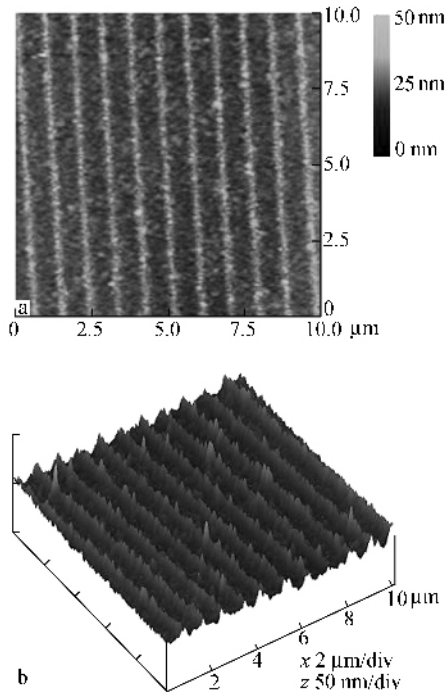


Fig. 6 Atomic force microscopy (AFM) images of the surface relief gratings formed on the PDAC/PA-AZ-CA multilayers
a) 2-D view; b) 3-D view

综上所述,采用聚丙烯酸酯类偶氮聚电解质的 $\text{DMF/H}_2\text{O}$ 溶液与 PDAC 聚阳离子溶液的旋涂逐层自组装,形成了很好的多层自组装膜. 在 488 nm Ar^+ 激光的作用下,偶氮聚电解质/PDAC 多层自组装膜可产生明显的光致二向色性,其取向有序度约为 0.06. 在干涉的 Ar^+ 激光作用下,多层膜表面可形成规则的表面起伏光栅.

REFERENCES

- 1 De cher G, Hong J D, Schmitt J. Thin Solid Films, 1992, 210-211 331 ~ 835
- 2 Ferreira M, Rubner M F. Macromolecules, 1995, 28 7107 ~ 7114
- 3 He Y N, Wang H P, Tuo X L, Deng W, Wang X G. Optical Materials, 2004, 26 39 ~ 93
- 4 Wang H P, He Y N, Tuo X L, Wang X G. Macromolecules, 2004, 37 135 ~ 146
- 5 Cho J, Char K, Hong J D, Lee K B. Advanced Materials, 2001, 13 1076 ~ 1078
- 6 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. Appl Phys Lett, 1995, 66 1166 ~ 1168

- 7 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. Appl Phys Lett, 1995, 66: 136 ~ 138
- 8 Mendonca C R, Dhanabalan A, Balogh D T, Misoguti L, Santos D S, Pereira-da-Silva M A, Giacometti J A, Zilio S C, Oliveira O N. Macromolecules, 1999, 32: 1493 ~ 1499
- 9 Blanc D, Pelissier S, Saravanamuttu K, Najafi S I, Andrews M P. Advanced Materials, 1999, 11: 1508 ~ 1511
- 10 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其库). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2002, (3): 336 ~ 340
- 11 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. Polymer, 2002, 43(26): 7325 ~ 7333
- 12 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. Synthetic metals, 2003, 132: 245 ~ 248
- 13 Che P C, He Y N, Wang X G. Macromolecules, 2005, 38: 8657 ~ 8663
- 14 He Y N, Yin J J, Che P C, Wang X G. European Polymer Journal, 2006, 42: 292 ~ 301

SPIN SELF-ASSEMBLY OF A POLYACRYLATE-BASED AZO POLYELECTROLYTE AND MULTILAYER PHOTORESPONSIVE BEHAVIOR

HE Yaning, LI Xinyang, Fan Pengwei, WANG Xiaogong

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

Abstract Multilayer films of a polyacrylate-based azo polyelectrolyte were fabricated by a spin self-assembly method. By spin-coating solutions of the azo polyelectrolyte in DMF/H₂O mixed solvent and poly-(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC) in water, high quality multilayer films were obtained. Dichroism was optically induced in the self-assembled films under the irradiation of a polarized Ar⁺ laser beam at 488 nm. The dichroism was easily detected from UV-Vis spectra and exhibited long term stability. The orientational order parameter obtained was about 0.06 for the film. With interfering illumination of Ar⁺ laser beams, significant surface relief gratings formed on the self-assembled multilayer films were observed.

Key words Spin self-assembly, Polyacrylate-based, Azo Polyelectrolyte, Surface relief gratings