

·研究简报·

超支化偶氮大分子重氮盐静电层-层 自组装膜的制备及光响应性研究*

张昊宇 和亚宁** 李煜□ 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 利用超支化偶氮大分子重氮盐作为聚阳离子,与聚阴离子 PSSA 进行静电层-层自组装,通过紫外光谱、椭偏仪和原子力显微镜等对体系自组装过程及自组装膜的表面形貌进行了表征.在线偏振 488 nm Ar^+ 激光的作用下,自组装多层膜可产生明显的光致二向色性,其取向有序度约为 0.02.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结构.

关键词 静电层-层自组装,超支化,光响应,偶氮聚合物

1991 年 Decher 等提出了利用带相反电荷的聚电解质通过静电相互作用来制备多层薄膜的方法^[1~3].具体是将基片(如石英、玻璃等)在带相反电荷的两种或多种聚电解质溶液中交替浸渍,在基片上逐层生长得到聚合物多层膜.由于该方法简单易行,可以很好地控制膜厚和层内结构,是在分子水平上控制和制备高分子膜的最佳手段之一.

利用静电层-层自组装技术,将含有偶氮苯基团的聚电解质引入到复合薄膜材料中,是实现偶氮聚合物功能化的一种重要手段^[4~10].偶氮聚合物材料中的偶氮基团,在光的作用下可以发生可逆的顺反异构,可用于光存储、光开关等^[11~13].最近,一种用带有重氮基团($-\text{N}_2^+$)的线形大分子的自组装受到了很大关注,这种重氮基团与负离子形成的离子键在紫外光照下能转化为共价键,将不稳定的静电作用转化为稳定的化学键,因而改善了聚合物自组装膜的性能,扩大了其应用范围^[14~19].

超支化聚合物是近些年来发展起来的一种具有高度支化结构的大分子^[20~24].由于其分子的高度支化结构,大分子链不容易缠结.与线形聚合物相比,超支化聚合物具有更好的溶解性,更小的熔体和溶液粘度等.而将偶氮生色团引入超支化聚合物则给聚合物材料带来了许多新的光电响应性能^[25~27].

目前,有关超支化聚合物用于静电层-层自组装中已有很多相关报道^[28~31],但含重氮盐基团的超支化偶氮聚合物的静电层-层自组装尚未受到广泛关注.本文中,利用 A_2 与 B_3 单体间的重氮偶合反应合成了超支化偶氮大分子重氮盐,与聚阴离子聚苯乙烯磺酸钠(PSSA)通过静电层-层自组装技术制备了多层自组装薄膜,并研究了其光响应性能.

1 超支化偶氮大分子重氮盐的制备

超支化偶氮大分子重氮盐的结构如图 1 所示.合成方法参见文献[27],将二氨基二苯砷(0.248 g, 1 mmol)溶解于热的冰醋酸(7.5 mL)和浓硫酸(1 mL)的混合溶液中,然后放入冰水浴中滴加亚硝酸钠的水溶液(0.166 g, 2.4 mmol 溶于 0.5 mL 去离子水中),得到透明的重氮盐溶液.在冰水浴的条件下,将重氮盐溶液缓慢滴加到 1,3,5-三苯甲酸-三[2-(*N*-乙基-*N*-苯基氨基)乙基]酯(0.326 g, 0.5 mmol)的 50 mL DMF 溶液中.在冰水浴下搅拌反应 8 h 后,放入冰箱保存待用.

2 超支化偶氮大分子重氮盐的静电层-层自组装

溶液的配制和组装过程均使用超纯水(电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).自组装所用石英片和硅片均用热的 Piranha 洗液浸泡 2 h,然后用氨水/双氧水(体积比 3:1)的混合溶液浸泡 3 h,最后用超纯水充分清洗备用.聚(二烯丙基二甲基)氯化铵(PDAC, $M_w 2 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$, 20 wt% in water,

* 2007-09-18 收稿,2007-10-28 修稿 国家自然科学基金(基金号 20504017)资助项目;** 通讯联系人,

E-mail: zheyanying@mail.tsinghua.edu.cn

Aldrich), 用 0.1 mol/L NaCl 水溶液稀释至 1 wt%. 聚苯乙烯磺酸钠 (PSSA, M_w 1×10^5 , Acros) 用 0.1 mol/L NaCl 水溶液配成浓度为 1 mg/mL 的溶液. 为了得到质量好的自组装膜, 可以先对基材进行预处理. 将石英片或者硅片浸渍在 PDAC 溶液中 10 min, 然后用超纯水充分清洗 3~4 次, 再用冷风吹干, 再放入到 PSSA 溶液中浸渍 10 min, 再清洗, 吹干. 预处理完后, 采用类似的组装过程, 依次用聚阳离子超支化大分子重氮盐溶液和聚阴离子

PSSA 溶液进行组装. 组装过程均在冰水浴中进行, 并且组装了超支化重氮盐后, 先用 DMF 浸泡 1~2 min, 再用 DMF 清洗数遍后吹干. 重复以上过程, 便可以得到高质量的自组装多层膜. 用紫外可见光谱仪 (Perkin Elmer Lambda 35) 检测超支化偶氮大分子重氮盐和 PSSA 的自组装过程. 用椭圆偏振仪 (SE400, Sentech Instruments) 检测自组装膜的厚度. 用原子力显微镜 (SPM-9500J3, Shimadzu) 来检测自组装膜的表面形貌.

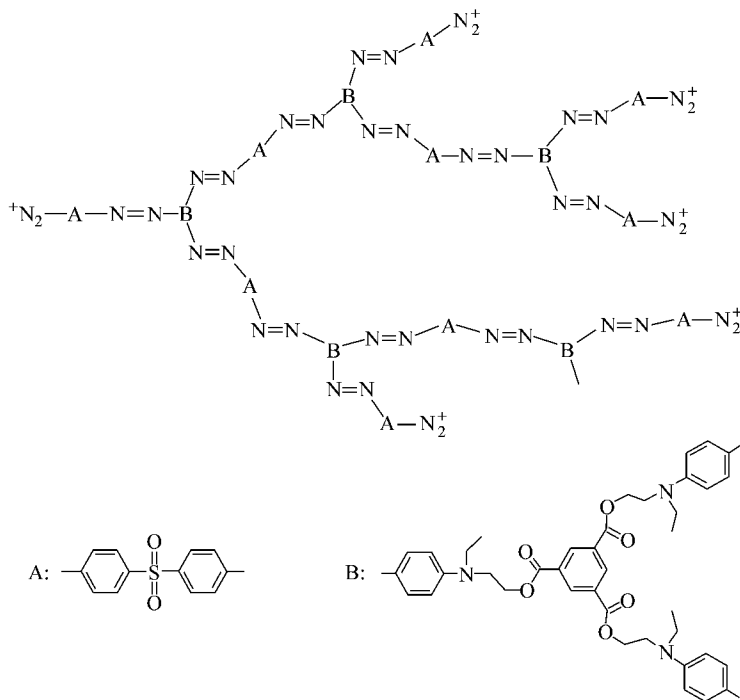


Fig. 1 Chemical structure of the diazonium-hyperbranched azo polymer

3 自组装膜的制备

图 2 给出了超支化偶氮大分子重氮盐和 PSSA 的自组装膜制备过程中紫外-可见光吸收随着层数的变化情况. 461 nm 处的吸收峰对应的是超支化大分子重氮盐中主链结构中的偶氮生色团的 $\pi-\pi^*$ 所对应的电子跃迁. 从图上可以看到, 超支化大分子重氮盐和聚阴离子 PSSA 具有良好的层-层组装性能.

图 3 给出了自组装膜最大吸收波长处的吸收值随自组装周期的变化图. 在这个图上清楚的表明, 自组装过程初始阶段受基材的影响增长相对缓慢, 但很快就趋于稳定, 并且吸光度和组装层数具有较好的线性关系. 同时我们利用椭圆偏振仪检测自组装过程中薄膜厚度增长 (图 4). 可以看出, 膜厚和自组装层数也基本满足线性增长关系. 这也

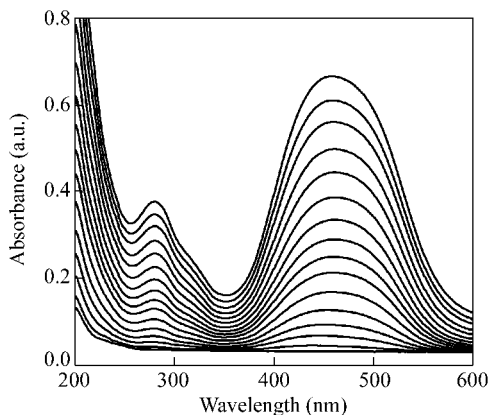


Fig. 2 The UV-Vis spectra of the hyperbranched azo polycation/PSSA film versus the number of bilayers

进一步证实了超支偶氮化大分子重氮盐和 PSSA 是均匀逐层增长.

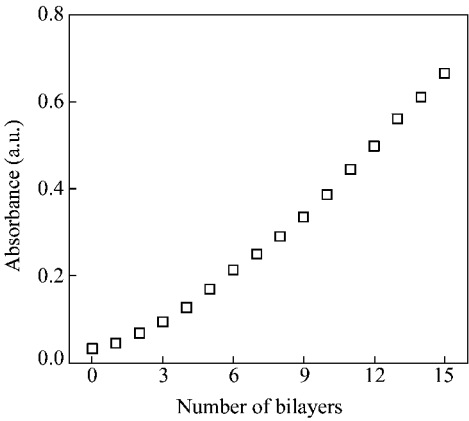


图 3 多层膜的吸光度与层数的关系

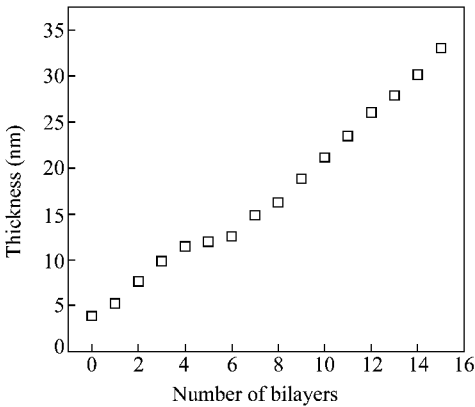


图 4 多层膜的厚度与层数的关系

图 5 为制备的自组装膜用紫外光照射 (365 nm, 10 mW/cm²) 照射 5 min 后的 UV-Vis 曲线. 重氮盐在紫外光照射下会发生分解交联反应, 从而形成化学键^[16]. 这里得到的自组装多层膜经紫外光照射后, 可以看到紫外吸收光谱只有微弱的变化, 这可能的原因是自组装膜中含大量的偶氮生色团其较强的吸收峰将重氮盐的吸收峰掩盖所致.

4 自组装膜的二向色性

光源采用 488 nm 的线偏振 Ar⁺ 激光(激光强度为 80 mW/cm²)对自组装膜进行照射, 光照时间为 15 min. 图 6 所示为光照前后自组装膜的偏振紫外可见光光谱. 光照后自组装膜中由于偶氮生色团的取向从而产生了二向色性, 垂直于激光偏振面方向的吸收高于平行方向的吸收. 利用取向有序度 (orientation order parameter, *S*) 表征偶氮生色团光致取向的程度:

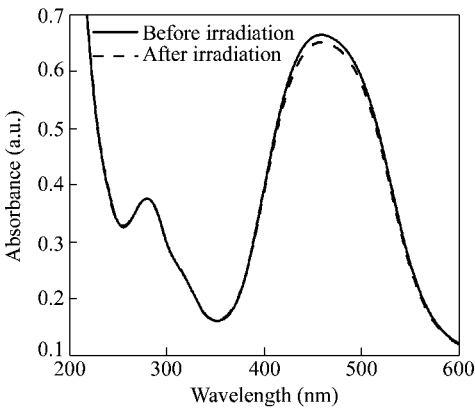


图 5 自组装膜经 UV 照射后的 UV-Vis 光谱

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

其中, $A_{//}$ 表示用于检测的偏振光和偶氮生色团取向平行时的吸光度 (偶氮生色团的取向与激光偏振方向垂直), $A_{\perp}$ 表示垂直时的吸光度. 利用上述公式计算, 自组装膜的取向有序度约为 $S = 0.02$. 由于这种超支化的聚合物偶氮生色团两端固定于分子的主链结构中, 用光取向时基团顺反异构和迁移相对困难, 所以测得的取向有序度相对其他一些偶氮自组装膜偏小^[10]. 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.

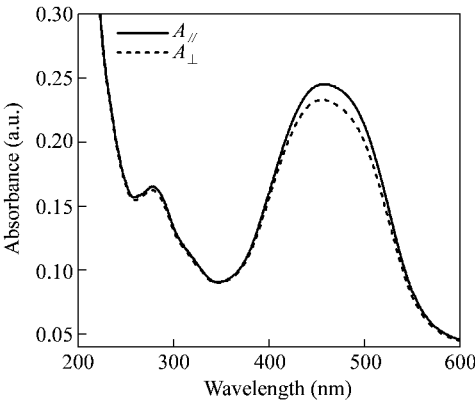


图 6 超支化偶氮大分子重氮盐/PSSA 自组装膜经激光照射后的 UV-Vis 光谱

5 自组装膜的形貌和光栅

在石英片上自组装超支化偶氮大分子重氮盐/PSSA 的薄膜 40 层, 经紫外光照射 5 min, 然后在 50℃ 下干燥 24 h. 图 7 (a) 为用 AFM 观察的自组装膜的表面形貌. 可以看出, 自组装膜表面相对较为平整. 将此自组装膜在 80 mW/cm² 的光强下, 用两束干涉 P 偏振的 488 nm Ar⁺ 激光照射 30 min 制备表面起伏光栅. 图 7 (b) 为用 AFM 检测到的自

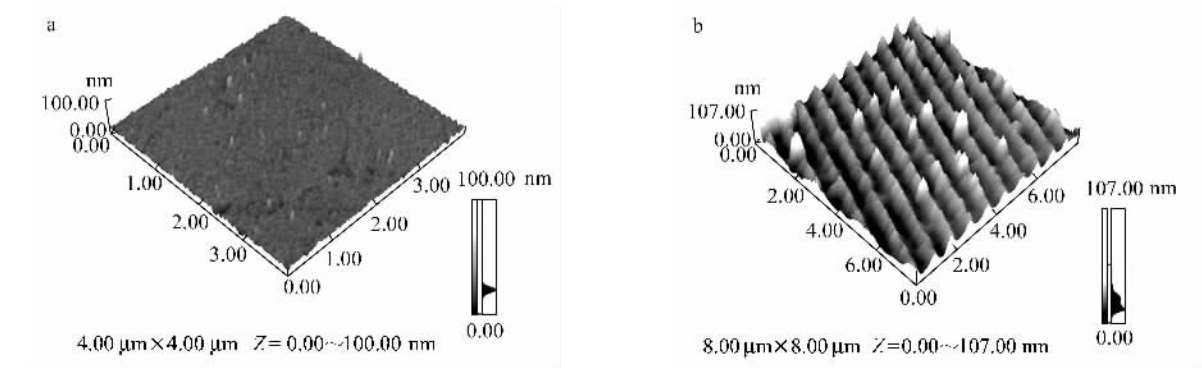


Fig. 7 AFM images of 3-D views of (a) the multilayers surface and (b) the surface relief gratings

组装膜表面起伏光栅的三维立体图. 所写的表面起伏光栅其起伏深度约为 20 nm, 周期约为 744 nm. 综上所述, 这种利用简单的重氮偶合法所合成的超支化偶氮大分子重氮盐, 与聚阴离子 PSSA

通过静电层-层自组装, 制备了含光响应性偶氮基团的自组装膜. 所得到的多层自组装膜, 具有光致二向色性及光致表面起伏光栅性能.

REFERENCES

1 Decher G, Hong J D. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 46 321 ~ 327

2 Decher G, Hong J D. Ber Bunsenges Phys Chem, 1991, 95 1430 ~ 1434

3 Decher G. Scinece, 1997, 277 1232 ~ 1237

4 Lvov Y, Yamada S, Kunitake T. Thin Solid Films, 1997, 300 107 ~ 112

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

6 Balasubramanian S, Wang X G, Wang H C, Wang H C, Yang K, Kumar J, Tripathy S K, Li L. Chem Mater, 1998, 10 1554 ~ 1560

7 Toutianoush A, Tieke B. Macromol Rapid Comm, 1998, 19 591 ~ 595

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

9 He Y N, Wang H P, Tuo X L, Deng W, Wang X G. Opt Mater, 2004, 26 89 ~ 93

10 Wang H P, He Y N, Tuo X L, Wang X G. Macromolecules, 2004, 37 135 ~ 146

11 Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268 1873 ~ 1875

12 Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. Science, 2000, 288 1624 ~ 1626

13 Natansohn A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102 4139 ~ 4175

14 Cao W X, Yang L, Luo H. J Appl Polym Sci, 1998, 70, 1817 ~ 1821

15 Pastoriza-Santos I, Scholer B, Caruso F. Adv Funct Mater, 2001, 11 122 ~ 128

16 Sun J Q, Wu T, Sun Y P, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. Chem Commun, 1998, 17 1853 ~ 1854

17 Cao T B, Wei L H, Yang S M, Zhang M F, Huang C H, Cao W X. Langmuir, 2002, 18, 750 ~ 753

18 Shi F, Dong B, Qiu D L, Sun J Q, Wu T, Zhang X. Adv Mater, 2002, 14 805 ~ 809

19 Kang E H, Liu X K, Sun J Q, Shen J C. Langmuir, 2006, 22 7894 ~ 7901

20 Wei H Y, Lu Y, Shi W F, Yuan H Y, Chen Y L. J Appl Polym Sci, 2001, 80 51 ~ 57

21 Gao C, Yan D. Progress in Polymer Science, 2004, 29 183 ~ 275

22 Tang Liming(唐黎明), You Hu(由虎), Qi Dongchao(齐东超). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (1) 189 ~ 192

23 Peng H, Dong H C, Dong Y P, Jia D M, Tang B Z. Chinese J Polym Sci, 2004, 6 501 ~ 503

24 Zhang J G, Wang H Q, Li X Y. Chinese J Polym Sci, 2006, 4 413 ~ 419

25 Che P C, He Y N, Zhang Y, Wang X G. Chem Lett, 2004, 33 22 ~ 23

26 Che P C, He Y N, Wang X G. Macromolecules, 2005, 38 8657 ~ 8663

27 He Yaning(和亚宁), Li Yujing(李煜晶), Yin Jianjun(殷建军), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (2) 183 ~ 187

28 Qiu Teng(邱滕), Tang Liming(唐黎明), Tuo Xinlin(庾新林), You Hu(由虎), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25 971 ~ 974

29 Qiu T, Tang L M, Tuo X L, Zhang X L, Liu D S. Polymer Bulletin 2001, 47 337 ~ 342

30 Kong H, Luo P, Gao C, Yan D. Polymer, 2005, 46 2472 ~ 2485

31 Taranekar P,Qiao Q,Jiang H,Ghiviriga I,Schanze K S,Reynolds J R. J Am Chem Soc,2007,129 8958 ~ 8959

FABRICATION OF PHOTORESPONSIVE ELECTROSTATIC MULTILAYERS
CONTAINING DIAZONIUM-HYPERBRANCHED AZO POLYMER

ZHANG Haoyu, HE Yaning, LI Yujing, WANG Xiaogong

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

Abstract A novel hyperbranched azo polymer with terminal diazonium groups was synthesized by step-growth polymerization of 4,4'-diamino diphenyl sulphone 's diazonium salts (A₂) and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid tri-2-(N-ethylanilino)ethyl ester (B₃) through azo-coupling reaction. 4,4'-diamino diphenyl sulphone (0.248 g, 1 mmol) was dissolved in a hot homogeneous mixture of glacial acetic acid (7.5 mL) and sulfuric acid (1 mL). Aqueous solution of sodium nitrite (0.166 g, 2.4 mmol) in 0.5 mL water was added dropwise into the solution at 0℃ and kept at this temperature for 5 min. The diazonium salt solution of 4,4'-diamino diphenyl sulphone was then added dropwise into the solution of benzene-1,3,5-tricarboxylic acid tri-2-(N-ethylanilino)ethyl ester (0.326 g, 0.5 mmol) in 50 mL DMF at 0℃. After the reaction was carried out at 0℃ for 8 h, the solution containing the diazonium-hyperbranched azo polymer was directly used as the polycation solution. The purchased sodium polystyrene sulfonate (PSSA) was used as polyanion. Then the multilayer films were prepared by an electrostatic layer-by-layer deposition method. The self-assembly processes and morphologies of surfaces were characterized by UV-Vis spectra, ellipsometer and AFM. A linear increase of absorbance and thickness was observed as the number of the bilayers increased. Dichroism was optically induced in the self-assembly film under the irradiation of a polarized Ar⁺ laser beam at 488 nm. After 15 min irradiation of the laser beam at an intensity of 80 mW/cm², the orientation order parameter of the multilayer film obtained was about 0.02. With interfering illumination of Ar⁺ laser beams for 30 min, significant surface relief gratings formed on the self-assembly multilayer film were observed. The spatial period and height of the obtained SRGs were about 744 nm and 20 nm, respectively.

Keywords Electrostatic self-assembly, Hyperbranched, Photoresponsive, Azo polymer