

偶氮苯聚合物膜的光学性能和应用研究^{*}

闫福丰 闫立军 王要丽 张治红

(河南省表界面重点实验室, 郑州轻工业学院材料与化工学院, 郑州 450002)

摘要 利用旋转涂膜技术在单晶硅表面制备了偶氮苯聚合物膜, 用傅立叶变换红外光谱、紫外-可见吸收光谱及水接触角等测试手段对其结构和性能进行了表征。结果表明, 该聚合物膜具有良好的光学响应性能, 且顺反异构变化过程符合动力学一级反应。在紫外光照射前后, 牛血清白蛋白在该聚合物薄膜上呈现可逆吸附现象, 可将其用作蛋白质芯片的敏感膜。

关键词 偶氮苯 光学异构 表面浸润性

偶氮苯聚合物现阶段已成为各国重点研究的一种新型功能材料。通常情况下偶氮苯分子属于棒状的反式构型, 相对稳定, 但经 300 ~ 400 nm 的紫外光照射后, 偶氮苯及其衍生物会发生明显的光学异构现象, 从棒状的反式构型转变成弯折的顺式构型。若用 400 nm 以上的可见光照射或加热, 偶氮苯分子又会从顺式构型转变回反式构型^[1-4], 所以偶氮苯分子的顺反异构是可逆现象, 它随着外界光波长的改变而发生构型的可逆改变^[5-7]。这种独特的光敏感性使其在光信息存储、智能高分子、可控药物释放、可控分子自组装及非线性光学材料等方面均具有广阔的应用前景^[8-10]。

笔者采用旋转涂膜技术在单晶硅表面制备光学活性偶氮苯聚合物薄膜, 并利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见吸收光谱及水接触角等测试手段对其进行了性能表征。同时采用表面等离子谐振仪(SPR)对牛血清白蛋白(BSA)的在位吸附进行了详细考察, 论证了其应用于蛋白质芯片敏感膜的可能性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对氯苯胺: 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司;

对氯偶氮苯酚: 成都科龙化学试剂厂;

尿素、亚硝酸钠、碳酸氢钠: 天津市凯通化学试剂有限公司;

四氢呋(THF)、偶氮二异丁腈(AIBN)、三氯甲烷: 天津市科密欧化学试剂公司;

甲苯、三乙胺: 天津市凯通化学试剂有限公司;

甲基丙烯酰氯: 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司;

单晶硅片: 中国科学院微电子所;

BSA: 上海伯奥生物科技有限公司。

1.2 主要设备、仪器

FTIR 仪: TENSOR 27 型, 德国 Bruker 公司;

紫外-可见分光光度计: UV-1800 型, 上海美谱达仪器有限公司;

接触角测量仪: SL200B 型, 上海梭伦信息科技有限公司;

手提式紫外分析仪: ZF5 型, 上海嘉定康华仪器制造厂;

SPR: SPR-2006 型, 中国科学院电子所。

1.3 试样制备

(1) 偶氮苯聚合物的合成

4-氯-4'-羟基偶氮苯的合成: 在冰水浴条件下, 将 1.275 g 对氯偶氮苯酚、3.0 mL 浓盐酸(36%)及 30 mL 超纯水混合加入烧瓶中, 缓慢滴加 20 mL 溶有 0.759 g 亚硝酸钠的水溶液, 反应 30 min 后用尿素处理过剩的亚硝酸钠至淀粉 KI 试纸不变色, 继续反应 2 h。将制得的重氮盐溶液加入到溶有 0.94 g 苯酚的弱碱性溶液中, 用 NaHCO₃ 调节 pH 到 5 ~ 7, 反应 2 h, 过滤烘干, 用乙醇重结晶。

4-氯-4'-偶氮苯甲基丙烯酸酯(MAAzo)的合成: 于冰水浴条件下, 向三口瓶中加入 1.16 g 4-氯-4'-羟基偶氮苯、30 mL THF, 并将 1 mL 三乙胺、1 mL 甲基丙烯酰氯及 8 mL THF 混合溶液逐滴加入到三口瓶中, 反应 1 h, 然后在室温下反应 8 h。将反应液倒入 20 mL 氯仿中, 混合物用 50 mL 盐酸(3%)、50 mL NaOH(3%) 冲洗, 蒸馏有机层得到粗产物, 用氯仿重结晶。

聚 4-氯-4'-偶氮苯甲基丙烯酸酯(PMAAzo)的

^{*} 国家自然科学基金项目(20704039)、河南省高校科技创新人才支持计划项目(2010HASTIT023)、河南省国际科技合作计划项目(094300510078)

合成: 将 1 g MAZO, 0.0056 g AIBN 和 50 mL 甲苯加入三口瓶中, 混合均匀后通入 N_2 约 20 min, 然后在 60℃ 下反应 48 h, 最后倒入 15 mL THF 中终止反应, 并反复用甲醇清洗得到聚合物。

(2) PMAZO 薄膜的制备

将 PMAZO 溶于 THF 配成 20 mg/mL 溶液, 然后将溶液滴加到预处理过的硅片表面, 用旋转涂膜的方法(转速为 3000 r/min)制得均匀的 PMAZO 薄膜试样。

1.4 性能测试

利用 FTIR 对 PMAZO 薄膜进行表征, KBr 压片法制样;

利用紫外-可见分光光度计对 PMAZO 薄膜构型转变进行测试, 测量范围为 200 ~ 600 nm, 测量带宽为 2 nm;

利用水接触角对 PMAZO 薄膜表面浸润性进行测试;

采用 SPR 在位考察 BSA 在 PMAZO 薄膜表面上的吸附行为, 角度扫描范围 70° ~ 40°, 折射率测量范围 1.04 ~ 1.47, 关于 SPR 的工作原理见于文献 [11]。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 分别是单体 MAZO 和 PMAZO 的 FTIR 谱图。

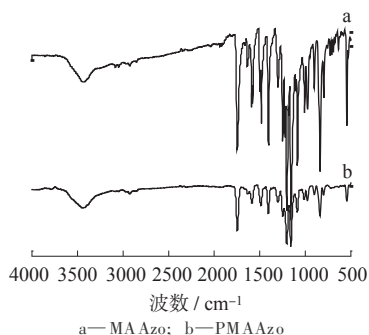


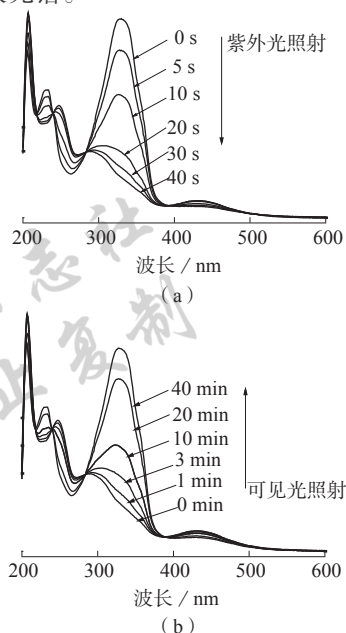
图 1 偶氮苯单体 MAZO 和 PMAZO 的 FTIR 谱图

由图 1 可知, 二者的特征吸收峰基本一致, 3400 cm^{-1} 处较宽的吸收峰属于 $-OH$ 的伸缩振动峰, 3067 cm^{-1} 处的吸收峰属于苯环上氢的吸收振动峰, 2941、2859 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $-CH_2-$ 的伸缩振动峰, 1712 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $-C=O-$ 的伸缩振动峰, 1503、1453 cm^{-1} 处的吸收峰属于苯环骨架的伸缩振动峰。聚合前后光谱曲线最大的不同是聚合前单体中含有一 $C=C$ —, 而聚合后双

键消失。由图 1 还可以看到, 聚合前单体在 1640 cm^{-1} 处的吸收峰强度很大, 而聚合后此处吸收峰基本消失。这初步说明笔者将单体 MAZO 成功合成了 PMAZO。

2.2 PMAZO 的光学顺反异构

偶氮 ($-N=N-$) 及苯环的共轭体系在紫外吸收光谱上存在明显的强吸收峰, 且构型的改变会引起紫外吸收强度的变化。图 2 为 PMAZO 的紫外-可见吸收光谱。



a—紫外光照射; b—可见光照射

图 2 PMAZO 的紫外-可见吸收光谱图

由图 2a 可以看出, 在 PMAZO 的紫外吸收光谱上有两个较强的吸收峰, 位于 355 nm 和 445 nm 处, 分别属于聚合物中偶氮苯的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁。在经过 365 nm 的紫外光照射不同时间后, 紫外吸收光谱逐渐发生变化, $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收强度逐渐减弱, 而 $n-\pi^*$ 跃迁的吸收强度有所增强。吸收强度的改变表明 PMAZO 中的一 $N=N$ — 发生了由反式结构到顺式结构的变化。由图 2b 可以看出, 用可见光照射时, PMAZO 侧链上的偶氮苯分子又逐渐由顺式构型返回到反式构型, 光谱曲线也逐渐返回到紫外光照射前的位置。反复进行此操作, 紫外吸收光谱曲线也同样发生循环变化。

为了更充分地理解 PMAZO 的光致异构速率, 笔者将无紫外光照射即光照时间 $t=0$ 时的紫外光吸光度设为 A_0 , 照射 t 时间后的吸光度设为 A_t , 达到平衡时的吸光度设为 A_* , 将不同光照时间的吸光度代入式 (1), 并作 $\ln[(A_* - A_t)/(A_* - A_0)]$ 与 t 的

关系曲线, 斜率即为光致异构反应的动力学常数 k 。

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = -kt \tag{1}$$

紫外光和可见光照射下不同光照时间的吸光度如表 1 和表 2 所示。

表 1 紫外光照射下不同光照时间的吸光度

t/s	0	5	10	20	30	40
吸光度	0.854	0.722	0.533	0.296	0.231	0.209

表 2 可见光照射下不同光照时间的吸光度

t/min	0	1	3	10	20	40
吸光度	0.190	0.229	0.249	0.395	0.640	0.736

结合式 (1) 和表 1、表 2, 经过计算可知 PMAAzo 在紫外光照射下的异构过程, 其反应动力学过程为一阶线性关系, 异构化速率基本保持不变。其反 - 顺异构速率常数 k_{i-} 及顺 - 反异构常数 k_{e-} 分别为 6.1206 min^{-1} 和 0.22546 min^{-1} 。这说明在外部光场的作用下, PMAAzo 具有快响应、慢恢复的特性。

2.3 表面浸润性研究

图 3 为 PMAAzo 单层膜表面紫外光照射前后的接触角变化图。从图 3 可以看出, 紫外光照射前, PMAAzo 膜表面的接触角是 49° , 经 365 nm 紫外光照射 30 min 后, 接触角变为 53° , 说明膜上的偶氮苯分子从表面能较低、偶极矩较小的反式结构翻转为表面能较高、偶极矩较大的顺式结构。利用可见光照射 30 min 后又回复到 49.5° , 紫外及可见光照射前后 PMAAzo 膜表面的接触角变化最大约为 8° 。而经过紫外 - 可见光的循环照射后 PMAAzo 膜的接触角又基本回复到最初的状态。多次利用紫外 - 可见光循环照射可以发现 PMAAzo 表面的接触角发生着反复的可逆变化。

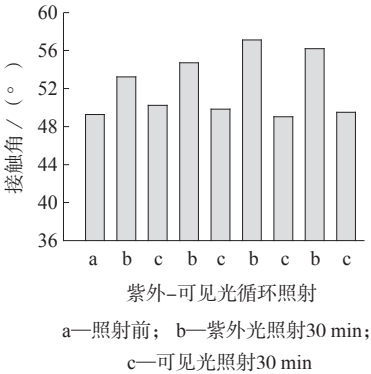


图 3 紫外 - 可见光循环照射后接触角的变化

2.4 BSA 在 PMAAzo 表面的可逆吸附及其应用

图 4 为在紫外 - 可见光照射下 PMAAzo 膜的可逆 BSA 吸附曲线。在位检测过程中, 首先通入 pH

$= 7.4$ 的磷酸盐缓冲液, 待吸附曲线稳定后继续通入 1% 的 BSA 溶液, BSA 分子逐渐吸附到 PMAAzo 膜表面, 吸附曲线上直至达到平衡, 最后通入磷酸盐缓冲液洗脱。由图 4 可见, 经紫外光照射后, BSA 在 PMAAzo 膜表面的吸附量明显减少。而经可见光照射后, 吸附量显著增加, 但低于紫外光照射前的状态。这种蛋白质可逆吸附现象正是由于 PMAAzo 膜中偶氮苯分子的光致异构特性造成的, 这种特性可使其应用于蛋白质芯片的敏感膜。一般的蛋白质芯片再生使用时, 需使用强酸强碱性溶剂促使蛋白质解吸附, 而强酸强碱性溶剂对敏感膜具有一定的破坏作用。但如果将 PMAAzo 膜用作蛋白质芯片的敏感膜, 采用紫外光外场控制蛋白质的吸附和解吸附过程, 则会非常方便且安全地促使蛋白质芯片再生, 延长蛋白质芯片的使用寿命。

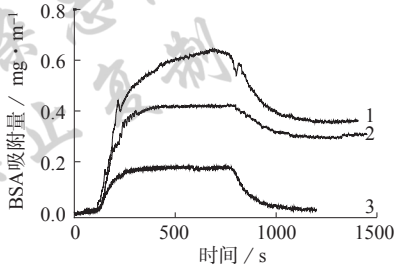


图 4 紫外 - 可见光照射下 PMAAzo 膜的可逆 BSA 吸附曲线

3 结论

- (1) 通过自由基聚合法得到 PMAAzo。紫外 - 可见吸收光谱表明, 在紫外光照射下 PMAAzo 发生可逆的顺反异构现象, 并且随着照射时间的增长, 355 nm 处的吸收峰强度逐渐减弱, 445 nm 处的吸收峰强度逐渐增强; 而经可见光照射后, 各吸收峰又逐渐发生变化直至恢复到最初状态。
- (2) PMAAzo 光致异构过程为一阶动力学反应, 异构化速率基本保持不变, 响应速度较快。光照前后其表面浸润性的改变同样说明 PMAAzo 具有良好的光学异构特性。
- (3) 由于 PMAAzo 的光学异构性, 使得在紫外光照射前后, 蛋白质在 PMAAzo 膜上呈现可逆吸附现象。因此, 根据此特性可以将 PMAAzo 膜用作蛋白质芯片的敏感膜, 采用紫外光外场控制蛋白质的吸附和解吸附过程, 可以非常方便且安全地促使蛋白质芯片再生, 延长蛋白质芯片的使用寿命。

参考文献

[1] Qi Bo, Yue Zhao. Fluorescence from an azobenzene-containing diblock copolymer micelle in solution[J]. Langmuir, 2007, 23:

- 5746–5751.
- [2] Abraham Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. Chem Rev, 1996, 96: 1533–1554.
- [3] Osvaldo N Oliveira Jr, David S dos Santos Jr, D Bora T Balogh, et al. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 116: 179–192.
- [4] Sandhya K Yesodhaa, Chennakattu K Sadashiva Pillai, Naoto Tsutsumi. Stable polymeric materials for nonlinear optics: A review based on azobenzene systems[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 45–74.
- [5] Sungho Park, et al. Self-assembly of mesoscopic metal-polymer amphiphiles[J]. Science, 2004, 303: 348–351.
- [6] Liu Dingbin, Xie Yunyan, Shao Huawu, et al. Using azobenzene-embedded self-assembled monolayers to photochemically control cell adhesion reversibly[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2009, 48 (24): 4406–4408.
- [7] 闫福丰, 赵瑞, 梁平, 等. 光学活性偶氮苯自组装膜的制备及其蛋白吸附行为[J]. 化学学报, 2009, 67(12): 1401–1405.
- [8] Akiyama H, Nobuyuki Tamaoki. Synthesis and photoinduced phase transitions of poly(*N*-isopropylacrylamide) derivative functionalized with terminal azobenzene units[J]. Macromolecules, 2007, 40: 5129–5132.
- [9] Onoue M, Han M R, Ito E, et al. Step-wise decomposition process of azobenzene self-assembled monolayers[J]. Surface Science, 2006, 600(18): 3999–4003.
- [10] 陈清元, 沈家瑞, 陈建海. 偶氮聚合物作为结肠靶向药物载体的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2001, 14: 252–256.
- [11] 张治红, 梁平, 闫福丰, 等. 聚丙烯酰吡咯作为蛋白质吸附材料的研究[J]. 化学学报, 2009, 67(17): 2019–2024.

OPTICS PROPERTIES AND APPLICATION OF AZOBENZENE POLYMER FILM

Yan Fufeng, Yan Lijun, Wang Yaoli, Zhang Zhihong

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT Azobenzene polymer film was fabricated by spin coating technology on the surface of single crystal silicon. The structure and properties of the film were characterized by FTIR, UV-vis absorption spectroscopy and contact angle tests. The results indicated that the film had excellent photochromism property and the trans-cis isomerization process was in accord with one order reaction of kinetics. Bovine serum albumin could be adsorbed on the film surface reversibly before and after UV light irradiation, so azobenzene polymer film could be used as the sensing membrane of protein chips.

KEYWORDS azobenzene, photoisomerization, surface wettability

优惠销售 2000~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 260 元/套, 单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 170 元/盘。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>