

·研究简报·

乳胶颗粒与硝基重氮树脂的自组装*

陈金玉 丛海林 曹维孝**

(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 乳胶颗粒, 硝基重氮树脂, 自组装, 三明治结构

高分子通过静电、氢键、电荷转移等的自组装,尤其是静电自组装已有大量报道^[1].带重氮基($-N_2^+$)高分子(重氮树脂, DR)自组装的特点是形成组装膜的弱键,光照下能转变为共价键,不稳定的膜变成稳定的膜^[2].乳胶颗粒的组装,因胶体晶体、光子晶体的进展,越来越受关注^[3],国内也有一些评述文章^[4,5].就胶体晶体而言,用它作模板,几乎能制备包括无机、有机、金属、陶瓷的各种多孔材料.自然界的蛋白石(Opals)是 SiO_2 颗粒有序沉积物中,渗入水溶性硅酸盐,再在其中固化形成的.按照自然形成蛋白石的模式,从胶体晶体复制,制成相当于晶体颗粒大小、耐久的孔径结构或相应的多孔材料是近年材料科学的一项挑战.本文制备了表面带有羧基的乳胶颗粒,测定了它们的粒径和分布,并与带硝基取代的重氮树脂^[6](硝基重氮树脂, NDR)进行自组装,结合光照,得到稳定的三明治结构(Sandwich structure)的自组装膜.

1 硝基重氮树脂制备

按文献[5]方法,在装有机械搅拌的250 mL三口瓶(冰水浴中),加入22 mL浓硫酸,分批加入24.7 g(0.06 mol) *N*-甲基-2-硝基二苯胺-4-重氮盐($ZnCl_2$ 复盐)(NDR),产生的HCl气体由水泵抽走.待重氮盐溶解后,分批加入磨碎的多聚甲醛1.8 g(0.06 mol 甲醛).维持反应温度0~5℃,2 h后,将反应物倾入100 mL冰水中,过滤.向滤液加33 g $ZnCl_2$ (50 mL水中),滤出生成的浅黄色沉淀,用饱和 $ZnCl_2$ 水溶液洗3次,避光下晾干,产率78%, M_n 约等于2500 g/mol.

2 乳胶颗粒制备

乳液聚合参照文献[6]进行,简要描述如下:

过硫酸钾0.37 g,碳酸钠0.3 g,十二烷基硫酸钠/OP-10(6:1)混合物1.36 g,水80 mL组成A液.苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸,按70:15:15(重量)组成B液.将A、B液按7:3(重量)比,加到两个滴液漏斗中,搅拌下,于78℃(水浴)同时滴加(A液滴加稍快)到三口瓶中,3 h滴完后继续反应1.5 h,得乳液I.改变B液单体比为90:5:5,其它条件不变,得乳液II.由于丙烯酸的存在,乳胶粒I、II的表面都带有一COOH.

3 乳胶颗粒的粒径与分布

用蒸馏水将乳液稀释至1000倍,滴到新剥离的云母片上,在干净环境下让水分自然挥发.开始时,乳液中粒子接近于平均分布,随着水分的挥发,粒子与粒子之间的缝隙成为毛细现象的条件.使两侧粒子产生向内拉的作用力(见示意式1),从而使粒子间的缝隙进一步缩小直至形成紧密排列.在原子力显微镜(Digital Instruments, Inc. Nanoscopy III A)上进行观察,测出乳胶颗粒的直径和分布.

4 硝基重氮树脂与乳胶颗粒自组装

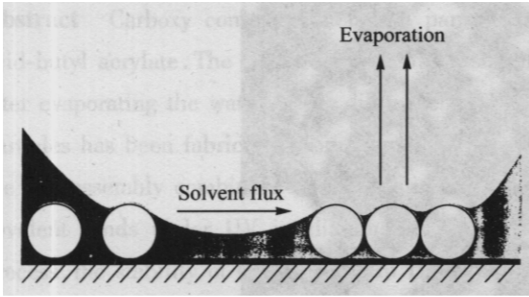
硝基重氮树脂(NDR)的水溶液(浓度为2 mg/mL)为A液,蒸馏水稀释100倍的乳液I(或乳液II)为B液.将新剥离的云母片或经硫酸/30%双氧水($V/V=3:7$, 80℃/10 min)处理过的石英片为基片,先将基片在A液浸5 min,水漂洗3次后用凉风吹干,再B液浸5 min,在高压汞灯(80 W, 照距10 cm)下正反两面各光照1 min,使乳胶颗粒共价结合到重氮树脂的层上,再水漂洗3次后用凉风吹干,完成一个组装循环.每一组装循环,在云母片或石英片的正反两个面上各组装上一个重氮树脂/乳胶颗粒的层.得到的组装膜具有共价连结

* 2002-03-15 收稿, 2002-04-17 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50173002 和 20274002)资助课题; ** 通讯联系人

的三明治结构(一层重氮树脂高分子,一层乳胶颗粒交替的结构,或称 Sandwich 结构)。

5 乳胶颗粒的毛细管力聚集

蒸馏水稀释的乳液,在水分自然挥发过程中,因毛细现象而使两侧粒子间产生向内拉的作用力,从而使粒子间缝隙进一步缩小直至形成紧密排列^[8],示意式 1 如下:



Scheme 1 Aggregation of colloidal particles by capillary force^[8]

因为是从稀溶液挥发水分形成乳胶颗粒的紧密排列,从而会在基片上留下大的空隙,有乳胶颗粒紧密排列的区域是很少的。

6 乳胶颗粒的粒径

比较两个单体组成即苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸体积比为 70:15:15(A 配方)和 90:5:5(B 配方),在同样的乳液聚合条件,前者得到的乳胶粒的平均粒径约 50 nm,后者约 150 nm,表明丙烯酸组分低,苯乙烯组分高时,粒径大.原因是连接有一-COOH 的共聚体具有一定乳化作用.A 配方形成的共聚体带有比 B 配方更多的 -COOH,乳化作用强,使得形成的乳胶颗粒的粒径比较小。

从原子力显微镜对两种粒子进行观察(观察面积 2 μm × 2 μm),能观测聚集后乳胶颗粒的形貌(图 1 和图 2).任意量出 100 个粒子的直径,得到大致的粒径分布统计(图 3).文中列出了 A、B 配

方形成的粒子的大小与形貌,只列出了 B 配方粒径分布,其平均粒径约 150 nm.A 配方的粒径分布与 B 配方基本上是一样的,只是粒径较小,平均约 50 nm。

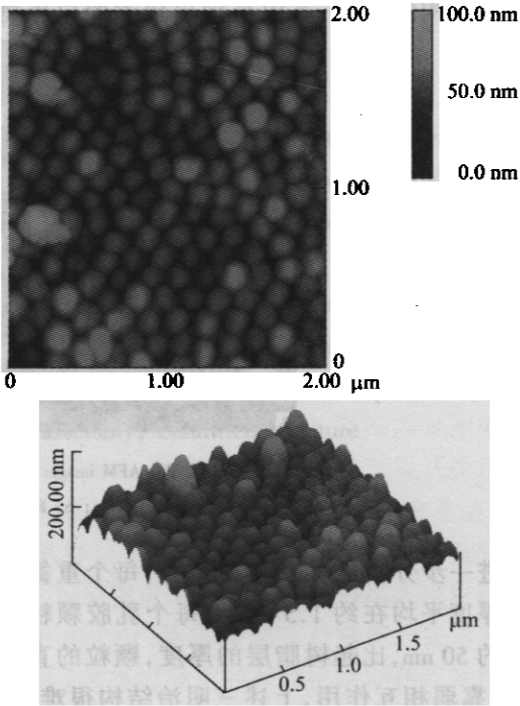


Fig. 2 The AFM image of particle II, top: 2D image; bottom: 3D image

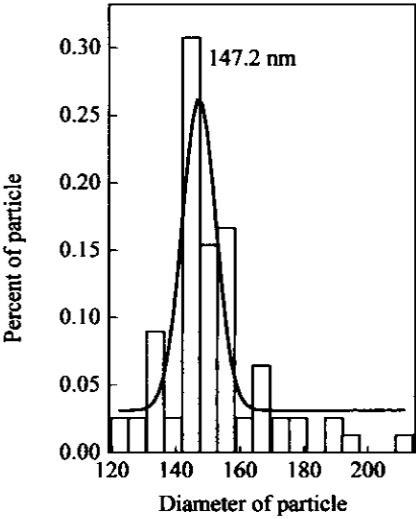


Fig. 3 The size distribution of particle II

7 乳胶颗粒与重氮树脂自组装膜

乳胶颗粒与重氮树脂得到的自组装膜具有三明治结构.用原子力显微镜检测,可大致了解组装层中的乳胶颗粒的数量和分布.图 4 为乳液 I 的乳胶粒参与的组装层的原子力显微镜图(原图为

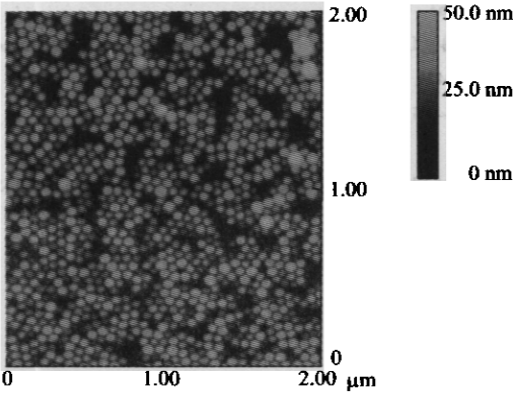


Fig. 1 The AFM image of particle I

彩色,经黑白处理后清晰度降低).从图 4a(单层)可见,乳胶颗粒被组装到 NDR 层上.从图 4b(双层)可见,其中一些颗粒(比较白的圆圈),处在三明治结构的上层,另一些颗粒(浅灰色圆圈),处在三明治结构的下层.其中个别比较大的白色斑点

估计是尘埃颗粒.从颗粒的形状看,虽处在干燥的膜中,乳胶颗粒的形状基本上仍保持.这种如图 4b 所示的三明治结构,因为有共价键连接,非常稳定,在极性溶剂中是不会被破坏的.

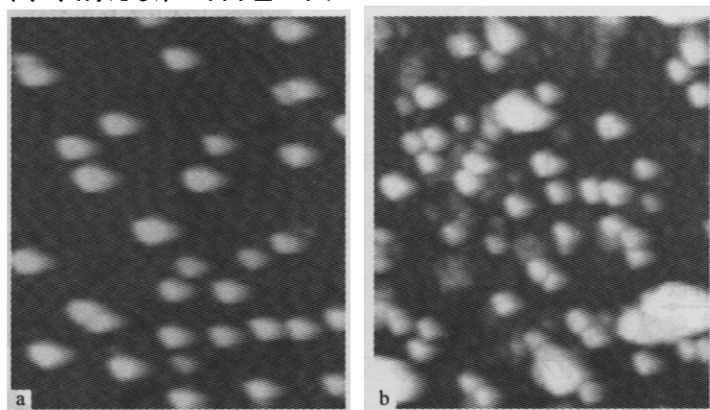


Fig. 4 The AFM images of the films from first and second fabrication cycle
a) From first cycle; b) From second cycle

进一步分析这种三明治结构,每个重氮树脂层的厚度平均在约 $1.5 \text{ nm}^{[9]}$,每个乳胶颗粒的直径在约 50 nm ,比起树脂层的厚度,颗粒的直径过大,依靠弱相互作用,上述三明治结构很难形成,即使形成了也不稳定.事实上,上述组装过程中,如果不进行光照,在重氮树脂的层上很难组装乳胶颗粒.为进一步说明这问题,我们从自由基聚合制备了聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA, $M_n >$

10^4 g/mol),用它作为聚正离子与带 $-\text{COOH}$ 的乳胶颗粒(乳液 I 和 II)组装,基本上无乳胶颗粒组装到膜上(原子力显微镜图略).原因主要是比起层的厚度,粒子太大,粒子与层的相互作用点相对较少,因此附着力比较微弱,当用水漂洗时,粒子发生脱落.由此可见,使离子键转化为共价键的光反应是保证这一类型组装成功的关键.

REFERENCES

- Bertrand P, Jonas A, Laschewsky A, Legras R. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 319 ~ 348; Liu Pinggui(刘平桂), Gong Kecheng(龚克成). *Chemistry of Hong Kong(香港化学)*, 1999, (1): 93 ~ 98
- Sun J Q, Wu T, Sun Y P, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. *Chem Commun*, 1998, 1853 ~ 1854; Cao Weixiao(曹维孝). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2002, (1): 1 ~ 5; Cao Tingting(曹廷婷), Yang Zhaohui(杨朝晖), Chen Jinyu(陈金玉), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (2): 274 ~ 276
- Velev O D, Lenhoff A M. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, (5): 56 ~ 63
- Hao Lingyun(郝凌云), Zhou Yong(周勇), Jiang Wanquan(江万权), Zhu Yurui(朱玉瑞), Li fanqing(李凡庆), Hu Yuan(胡源), Chen Zuyao(陈祖耀). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等化学学报)*, 2001, 22: 1945 ~ 1947
- Zhao Hui(赵辉), Zhang Qijin(张其锦). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2001, (5): 60 ~ 65
- Wang R X, Chen J Y, Cao W X. *J Appl Polymer Sci*, 1999, 74: 189 ~ 193
- Liu Zhengping(刘正平), Liu Fengqi(刘凤歧), Tang Xinyi(汤心颐). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等化学学报)*, 1993, 14: 1456 ~ 1459
- North J, Neyendorff H, King D, Levy J D. *Blood Cells*, 1992, 18: 129 ~ 190
- Chen J Y, Huang L, Luo G B, Ying L M, Zhao X S, Cao W X. *Langmuir*, 1999, 15: 7508 ~ 7512

SELF-ASSEMBLY OF COLLOID PARTICLES WITH NITRO-SUBSTITUTED DIAZORESIN

CHEN Jinyu, CONG Hailin, CAO Weixiao

(*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Carboxy containing colloidal particles were prepared from emulsion copolymerization of styrene-acrylic acid-butyl acrylate. The particle size and the size distribution were determined on mica by atomic force microscopy after evaporating the water of the diluted emulsion. A sandwich structure covalently attached between the layers and particles has been fabricated from nitro-substituted diazo-resin (NDR) and carboxy containing colloidal particles by the self-assembly combining UV irradiation technique. The ionic bonds between the layers and particles convert to covalent bonds under UV irradiation and the stable sandwich structure was achieved successfully. The assembly process, the stability of the film toward DMF etching and the morphology of the films were also reported.

Key words Colloidal particle, Nitro-substituted diazo-resin, Self-assembly, Sandwich structure