

·研究简报·

聚 4-重氮基苯乙烯与聚苯乙烯磺酸钠的自组装*

杨朝晖 江 玮 曹维孝**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 聚-4-重氮基苯乙烯, 聚苯乙烯磺酸钠, 自组装超薄膜

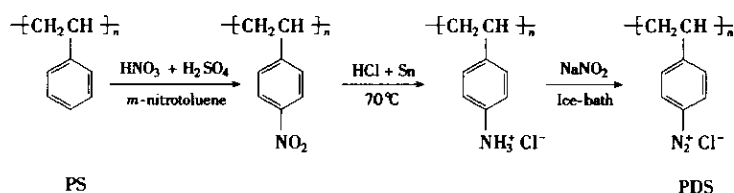
1991年 Decher 等将带相反电荷的聚电解质, 于水溶液中交替沉积在片基上, 制备了多层超薄膜^[1], 这种制膜方法现称为静电自组装. 它操作简单, 无需专用设备; 一般在水体系进行, 对环境友好; 静电力比范德华力强, 使它比 LB 膜稳定, 所以近年来有很大发展^[2]. 现在自组装成膜驱动力已从静电力扩展到氢键力、电荷转移相互作用、疏水相互作用等, 用于组装的组分也从聚电解质扩展到多官能团小分子、胶体粒子、无机纳米颗粒, DNA、蛋白质等生物大分子等^[3-11].

虽然自组装膜比 LB 膜稳定, 但它也不耐极性溶剂、电解质水溶液等侵蚀. 如何提高自组装膜的稳定性, 已成为该种制膜技术能否得到实际应用的关键. 提高自组装膜稳定性的一个方法是以重氮树脂为感光组分的自组装, 从它制备的组装膜, 受热(或光照)后膜层间形成共价交联结构, 从而变得非常稳定^[12-15].

本文用聚-4-重氮基苯乙烯(PDS)为聚正离子, 与聚苯乙烯磺酸钠(PSS)自组装, 受热(或光照)后, 重氮基分解, 膜层间的离子键转为共价键, 形成交联结构的膜, 从而抗溶剂或电解质水溶液的性质得以大大提高. PDS 比之重氮树脂, 分子量要大得多, 其自组装膜应具更高的强度, 更容易找到实际应用, 所以是很有意义的.

1 聚-4-重氮基苯乙烯(PDS)的制备

参照文献[16], 从聚苯乙烯(PS)经硝化, 还原和重氮化制备. PS 由常规本体自由基聚合制备, $M_w = 2.5 \times 10^5$, $D = 1.40$ (GPC 测); 其硝化是以浓硝酸和浓硫酸的混酸 ($V/V = 4:1$) 在间硝基甲苯中进行, 产率 90%. 4-硝基聚苯乙烯的还原是在盐酸/Sn 体系进行, 产率 90%. 从 4-氨基聚苯乙烯制备 PDS 是在 NaNO_2 盐酸水溶液中进行 ($0 \sim 5^\circ\text{C}$), 产率 95%. 从 PS 到 PDS 的反应表示如下:



PDS 易溶于水, 其 N_2^+ 易光热分解, 最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$, 为 PDS 中重氮基 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致.

2 PDS 与 PSS 的静电自组装

石英片 ($1 \times 10 \times 35 \text{ mm}$) 在浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ (体积比为 7:3) 的混合液中煮沸 30 min, 取出后用水洗净, 烘干后作为基片. 将基片先在 PDS 的水溶液 (5 mg/mL) 浸 5 min, 取出后用水洗净, 晾干后再浸入 PSS (Acros, $M_n \sim 1 \times 10^5 \text{ g/mol}$) 水溶液

(2 mg/mL) 5 min, 用水洗净, 晾干. 重复以上操作, 得到 PDS/PSS 多层膜. 以上组装在冰水浴温度, 避光下进行.

图 1 为组装过程中, 组装膜的吸光度随层数的变化. 从图可见, 每 PDS/PSS 层的吸光度大致为 0.030 (277 nm). 从插图可见, 277 nm 的吸光度随层数呈线性增加, 表明组装良好.

此组装膜, 由于层层间是离子键, 膜的抗溶剂

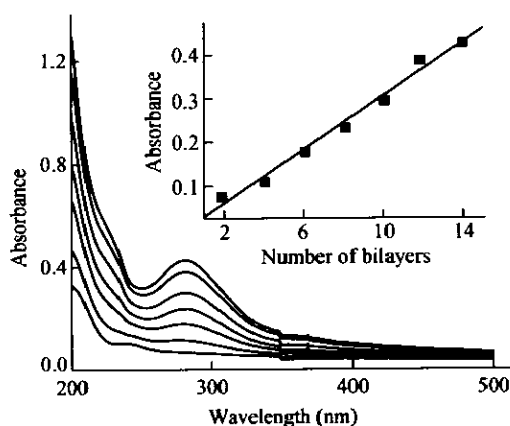


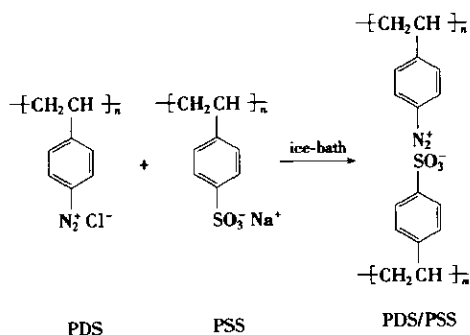
Fig. 1 UV-Vis spectra of PDS/PSS multilayer films with different layers

Layers (bottom to top): 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14

Inset plot: the relation between absorbance 277 nm and bilayers

性不好,如在极性溶剂 DMF 中很快被刻蚀.14 层 PDS/PSS 的膜,室温 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 下在 DMF 中浸 20 min,组装膜在 277 nm 的吸光度下降约 50%,说明膜被严重破坏.但如果经 70°C 加热 10 min,在 DMF 中浸 48 h,膜的吸光度几乎不变(光谱图略),说明膜的抗溶剂性能得到了大大提高.

关于重氮树脂的静电自组装已有很多报道^[12,13].本文中的 PDS 与重氮树脂类似,组装膜中的一 N_2^+ ,也很容易和聚负离子相互作用,以 PDS 和 PSS 为例,示意如下:

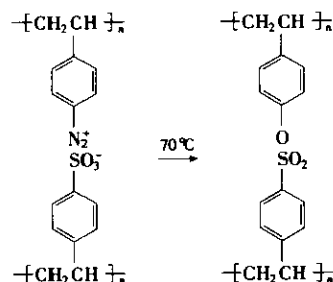


因为每个 PDS 分子有多个重氮基,每个 PSS 分子有多个磺酸基,从而可实现层-层自组装.

3 组装膜的光、热反应

光照或受热后,组装膜不再被 DMF 刻蚀,这是因为重氮基分解,离子键转变为共价键的缘故^[17].由于 PDS 中 —N_2^+ 的最大吸收波长在 277 nm 左右,没有与之匹配的光源,实验数据不易定量化,所以本研究中,膜的共价交联在 70°C 进行.带有重氮基的高分子自组装膜其光热反应的

结果是原有的离子键转化为共价键,本文中是生成磺酸酯键.由于组装膜单层的厚度仅约 1~2 nm,因此尚无有效的方法测量出究竟有多少离子键转化为共价键,从而也难以定量比较光热反应在程度上的差别.参照重氮树脂的光、热反应^[17],PDS 的热反应可表示如下:



4 组装膜的红外光谱表征

组装膜红外光谱的测定采用的基片是 CaF_2 ,在基片上制备 40 个双层的 PDS/PSS 的膜,使用 Bruker Vector 22-FTIR 红外光谱仪直接测量样品膜的红外光谱.如图 2 所示,组装后的膜能够清晰的看到位于 2275 cm^{-1} 的重氮基的吸收.随着加热 (70°C) 过程进行, 2275 cm^{-1} 的重氮基吸收逐渐变小,最终消失.同时红外谱上 1346 cm^{-1} 的吸收逐渐增强,此处为磺酸酯键 $\text{R—SO}_2\text{—O—R'}$ 的特征吸收^[18],说明原来的磺酸根已经转化为磺酸酯,离子键已经转化为共价键.

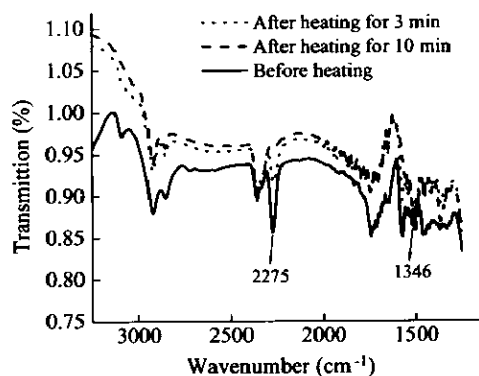


Fig. 2 IR spectra of PDS/PSS films (40 bilayers) before solidline and after heating (70°C) for 3 min (dotline) and 10 min (doshline)

IR 图谱上 2350 cm^{-1} 为 CO_2 的吸收,有时大,有时小,是不规则的;而热解后 1500 cm^{-1} 吸收峰增强,可归于热反应后与饱和基团相连的苯环的吸收 (1500 cm^{-1}) 增加.此外热处理过的膜不再被 DMF 刻蚀,也说明热处理的膜确实形成了共价交联结构.

REFERENCES

- 1 Decher D, Hong J D. *Ber Busenges Phys Chem*, 1991, 95: 1430 ~ 1434
- 2 Betrand P T, Jonas A, Laschewsky A, Legras R. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 319 ~ 348
- 3 Wang J Y, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 509 ~ 514
- 4 Stockton W B, Rubner M F. *Macromolecules*, 1997, 30: 2117 ~ 2125
- 5 Lee H, Keplet L, Mallouk T. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 618 ~ 625
- 6 Shimazaki Y, Mitsuishi M, Yamamoto H. *Langmuir*, 1997, 13: 1358 ~ 1387
- 7 Ariga K, Lvov Y, Kunitake T. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 2224 ~ 2231
- 8 Cooper T M, Campbell A L, Crane R L. *Langmuir*, 1995, 11: 2713 ~ 2718
- 9 Kleiufeld E R, Ferguson G S. *Science*, 1994, 265: 370 ~ 378
- 10 Lvov Y, Ariga K, Kunitake T, Ichinose I. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6117 ~ 6123
- 11 Decher G, Lvov Y. *Biosensor Bioelectron*, 1994, 9: 6775 ~ 6784
- 12 Sun J, Wu Z, Sun Y, Wang Z, Zhang X, Shen J, Cao W. *Chem Commun*, 1998, 1853 ~ 1854
- 13 Chen J Y, Huang L, Li Y M, Cao W X. *Langmuir*, 1999, 15: 7208 ~ 7212
- 14 Luo H, Yang B X, Yang L, Cao W X. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 291 ~ 294
- 15 Luo Hao(罗肇), Chen Jinyu(陈金玉), Luo Guobin(罗国斌), Chen Yanning(陈燕宁), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymer Sinica(高分子学报)*, 1999, (6): 770 ~ 773
- 16 Zhang Jing(张晶), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (2): 180 ~ 185
- 17 Cao W X, Ye S J, Cao S G, Zhao C. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 983 ~ 987
- 18 Zhao Yaoxing(赵瑶兴), Sun Xiangyun(孙祥云). *Analysis of the Spectra and Identification of the Organic-Compounds Structure(光谱解析与有机结构鉴定)*. Press University of Science and Technology of China(中国科学技术大学出版社), 1992. 446 ~ 447

SELF-ASSEMBLY OF POLY(4-DIAZONIUM STYRENE) AND POLY(SODIUMSULFONATE STYRENE)

YANG Zhaohui, JIANG Wei, CAO Weixiao

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

Abstract The self-assembly between poly(4-diazonium styrene) (PDS) and poly(sodiumsulfonate styrene) (PSS) was investigated. The multilayer ultra thin films were fabricated layer-by-layer successfully from PDS and PSS. After heating for 10 min at 70 °C the multilayer film became very stable towards polar solvents. No considerable changes were observed for the heated film soaked in DMF (20 °C) for 48 h, while the unheated film almost destroyed at same condition. The dramatic improvement in stability of the film towards polar solvents should be attributed to the conversion of bonds between the layers of the film from ionic bond to covalent bond under heating.

Key words Poly(4-diazonium styrene), Poly(sodiumsulfonate styrene), Self assembly films