

·研究简报·

一种含有偶氮磺酸基与吡啶基的高分子氢键 自组装及自组装超薄膜*

杨朝晖 曹维孝**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 聚(4-偶氮磺酸基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶), 氢键自组装, 超薄膜

静电自组装是指将带相反电荷的聚电解质, 于水溶液中交替沉积在片基上, 制备多层超薄膜的技术^[1]. 由于它在水溶液进行, 技术简单, 无需专用设备, 再加上静电力比范德华力强, 因此静电自组装膜比传统的 LB(Langmuir-Blodgett)膜稳定, 在近年来得到很大发展^[2]. 现在自组装成膜驱动力已从最初的静电力扩展到氢键、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^[3-11]. 利用层层自组装技术, 在胶体颗粒的外面组装各种功能性材料, 还可以得到具有核壳结构以及空心结构的纳米或微米级新型材料^[12].

聚丙烯酸与聚乙烯基吡啶, 聚苯胺与聚乙二醇, 以及聚乙烯基吡咯烷酮与聚乙烯醇是最早通过氢键形成有序超薄膜的例子^[9,10]. 氢键广泛存在于自然界, 在生命科学领域起着至关重要的作用; 氢键组装可在有机溶剂中进行, 大大扩展了聚电解质仅在水溶液组装的限制, 因此前景十分广阔. 氢键自组装膜的主要缺陷是组装膜在强极性溶剂中会发生氢键解离, 所以如何提高氢键自组装膜的稳定性, 已成为该技术能否得到实际应用的关键. 在我们以前的工作中, 报道了重氮树脂(DR)或者重氮基苯乙烯(PDS)为感光组分的氢键自组装, 在受热(或光照)后得到稳定的组装膜^[13-15]. 但是 DR 和 PDS 等重氮盐类高分子存在结构单一, 在碱性环境非常不稳定的缺点, 因此在应用中受到了不少限制.

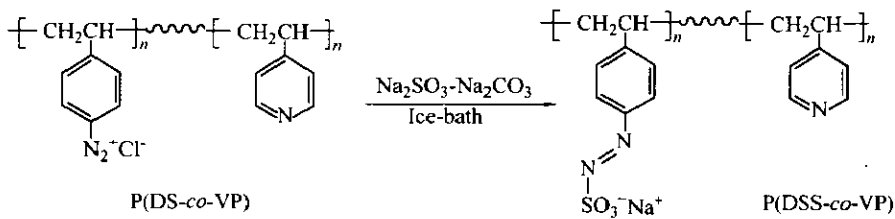
本文报道一种新的组装组分, 聚(4-偶氮磺酸基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)(P(DSS-co-VP))的制

备和自组装, 以及其自组装膜的性质. P(DSS-co-VP)含有感光性的偶氮磺酸基团以及氢键受体吡啶基团, 能够通过氢键(也可通过静电力, 但本文中未涉及)进行自组装, 随后光解偶氮磺酸基, 使膜交联而稳定化. 这一体系的组装, 在中性、碱性环境下均能进行, 因此是重氮盐类高分子自组装非常好的补充.

1 聚(4-偶氮磺酸基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)(P(DSS-co-VP))的制备

聚(苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)(P(St-co-VP))由自由基聚合制备, AIBN 引发, 冰醋酸为溶剂, 70℃反应 4 h, St:VP = 1:1(投料摩尔比), GPC 表征 $M_n = 7.3 \times 10^4$ g/mol, $d = 2.08$, 元素分析表明共聚物中 St:VP = 1.1:1.0(mol). 参照文献[16a~c], 将 P(St-co-VP)共聚物进行硝化、还原和重氮化, 得到聚(4-重氮基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)(P(DS-co-VP)). 其中硝化反应在冰浴下用混酸(浓硝酸/浓硫酸, V/V = 4:1), 在间硝基甲苯中进行, 产率 90%. 聚(4-硝基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)的还原是在浓盐酸/Sn 体系进行, 70℃反应 12 h, 产率 90%. 从聚(4-氨基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)制备聚(4-重氮基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)是在 NaNO₂ 的盐酸水溶液中进行(0~5℃), 产率 95%. 聚(4-重氮基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)与 Na₂SO₃/Na₂CO₃(1:1, mol)溶液在冰浴下反应, 得到最终产物聚(4-偶氮磺酸基苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)(P(DSS-co-VP)), 其反应见示意式 1.

重氮基苯乙烯的—N₂⁺的最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 277$ nm, 偶氮磺酸基苯乙烯的—N=N—SO₃⁻最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 305$ nm, 所以重氮基转变为偶氮



Scheme 1 Schematic representation of the synthesis of P(DSS-co-VP)

磺酸基,用 UV-Vis 光谱很容易检测.图 1 为 P(DS-co-VP),以及其与 Na₂SO₃ 作用下的产物 P(DSS-co-VP)的 UV-vis 光谱.从图中可以清晰看到—N₂⁺基(277 nm,—N₂⁺ π - π* 跃迁)和 —N=N—SO₃⁻基(305 nm,—N=N—SO₃⁻ π - π* 跃迁)的特征吸收峰^[15a].

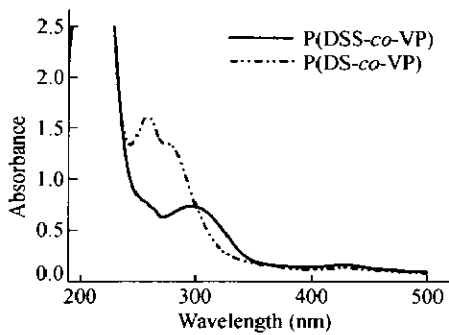


Fig. 1 UV-Vis spectra of P(DS-co-VP) (dot line) and P(DSS-co-VP) (solid line) in water
Concentration (mol/L): [P(DS-co-VP)] = 1 × 10⁻³;
[P(DSS-co-VP)] = 2 × 10⁻⁴

2 P(DSS-co-VP)与间甲酚醛树脂(MPR)的氢键自组装

石英片(1 mm × 10 mm × 35 mm)在浓 H₂SO₄/30% H₂O₂ (体积比为 7 : 3)的混合液中煮沸 30 min,用去离子水洗净,烘干后作为基片.将基片先在P(DSS-co-VP)的水溶液(2 mg/mL)浸 5 min,取出后用水洗净,晾干后再浸入间甲酚醛树脂(MPR, M_n ~ 2 × 10³ g/mol,北京化工厂的乙醇溶液(2 mg/

mL)5 min,用乙醇洗净,晾干.重复以上操作,得到 P(DSS-co-VP)/MPR 多层膜,以上组装在避光下进行.

组装过程可用 UV-Vis 光谱跟踪.图 2 表示组装膜的吸光度随层数的变化.从插图可见,代表间甲酚醛树脂中酚羟基的 283 nm 和代表偶氮磺酸基的 305 nm 的吸光度随组装层数呈线性增加,表明组装规则进行.

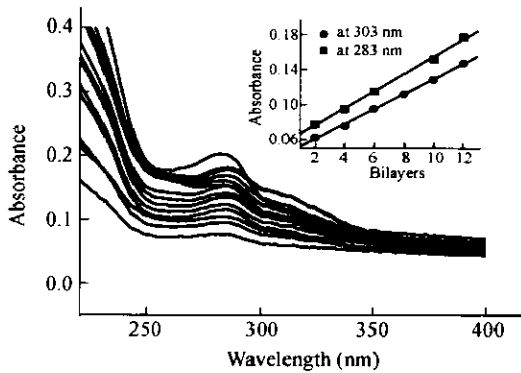
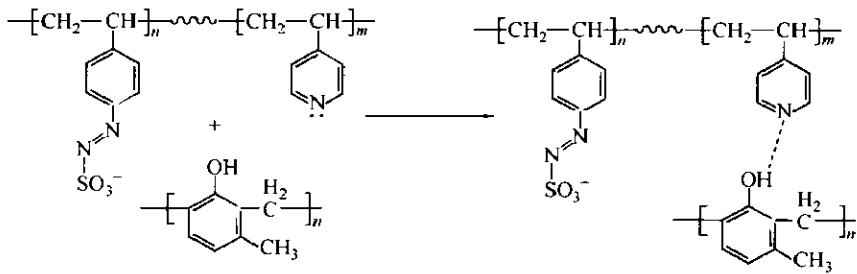


Fig. 2 UV-Vis spectra of P(DSS-co-VP)/MPR multilayer films with different bilayers
Bilayers (bottom to top): 2, 4, 6, 8, 10, 12; Inset plot: Relationship between the absorbance of P(DSS-co-VP) (305 nm) or MPR (283 nm) and bilayers

示意式 2 表示组装膜的氢键形成示意图. P(DSS-co-VP)中吡啶基作为氢受体,MPR 中酚羟基作为氢给体,二者通过氢键相互作用进行层层自组装.关于氢键的证据将在后面红外光谱部分



Scheme 2 Schematic representation of the formation of multilayer film from P(DSS-co-VP) and MPR via H-bonding interaction

叙述. 由于氢键是弱键, 膜的抗溶剂性不好, 如自组装膜在极性溶剂 DMF 中很快被刻蚀掉. 14 层 P(DSS-*co*-PVP)/MPR 的膜, 室温 ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) 下在 DMF 中浸 20 min, 组装膜在 283 nm 的吸光度下降约 80%, 说明膜遭到严重破坏. 但如果经过 UV 光照 (高压汞灯 $60\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$) 10 min, 组装膜的抗溶剂性大大提高, 在 DMF 中浸泡 48 h, 膜的 UV 吸光度几乎不变 (光谱图略).

3 自组装膜的光反应

图 3 为 14 个双层的 P(DSS-*co*-VP)/MPR 膜在不同 UV 光照时的紫外光谱图. 随着光照进行, 305 nm 偶氮基的吸收峰不断下降至最终消失, 而 283 nm 酚羟基的吸收开始时下降一些 (由于偶氮基团在该处也有部分吸收), 但最终保持稳定. 光解后组装膜在 DMF 中浸泡 24 h, UV 光谱几乎没有变化 (图谱略), 即光照之后组装膜不再被 DMF 洗脱. 偶氮磺酸基 ($-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3^-$) 是一个光敏性基团, 在 UV 光照下发生分解, 产生正离子或自由基中间体, 进而引起组装膜层-层间的交联. 偶氮磺酸基的光解机理请参阅我们以前的文章^[17b], 在此不再赘述. 正是由于偶氮磺酸基高分子的光解及其随后的反应, 最终导致组装膜层层之间发生

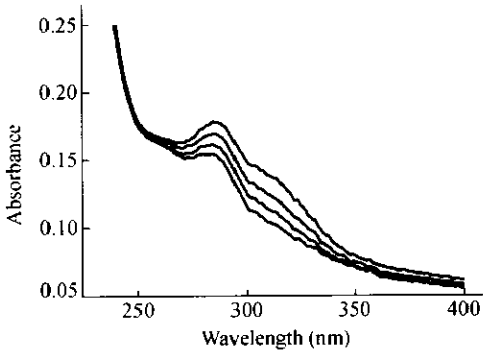


Fig. 3 UV-Vis spectra of P(DSS-*co*-VP)/MPR multilayer film (14 bilayers) under different UV irradiation time
Irradiation time (min, top to bottom): 0, 0.5, 1.0, 5.0, high pressure mercuric lamp, $60\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$, irradiation distance: 30 cm

交联, 使得膜的抗极性溶剂的能力大幅度提高. 由于其光解反应产生的中间体和发生的副反应比较复杂, 光解产物难于定量化分析, 加之组装膜特别薄 (每层厚度仅 1~2 nm), 膜在光反应中发生哪些具体反应, 还没有很好的方法加以检测.

4 组装膜氢键表征

组装膜层层间形成氢键, 红外光谱中吡啶环的吸收波数将变大^[3,18], 因此可以通过红外光谱检测是否有氢键形成. 图 4 为基片 (CaF_2) 上组装 40 个 P(DSS-*co*-VP)/MPR 双层膜的 FTIR 光谱图 (在 Bruker Vector 22-FTIR 红外光谱仪上摄制). 从图可见, 组装膜 (线 A) 相对于 P(DSS-*co*-VP) 样品 (KBr 压片, 线 B) 的 $1597\ \text{cm}^{-1}$ 吡啶环的伸缩振动吸收, 移至 $1611\ \text{cm}^{-1}$. 这是由于吡啶环与 $-\text{OH}$ 形成氢键所致^[3,18]. 由于组装膜非常薄 (通常单层厚度约为 1~2 nm 左右), 因此相比于粉末样品而言, 其 IR 吸收要弱很多.

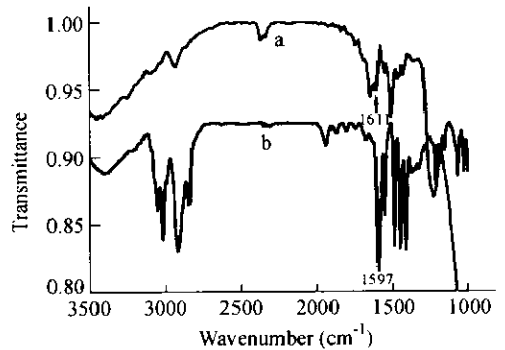


Fig. 4 IR Spectra of P(DSS-*co*-VP)/MPR multilayer film (40 bilayers) (line a) and P(DSS-*co*-VP) (line b, KBr pellet)

综上所述, 本文报道一种新的共聚物组装组分, 聚(4-偶氮磺酸基苯乙烯-*co*-4-乙烯基吡啶)的制备和自组装, 以及其自组装膜的性质. 它具有感光性的偶氮磺酸基以及氢键受体吡啶基, 能够通过氢键 (或者静电力) 进行自组装, 随后光解偶氮磺酸基, 使膜交联而稳定化.

REFERENCES

- 1 Decher D, Hong J D. Ber Busenges Phys Chem, 1991, 95: 1430~1434
- 2 Bertrand 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: 2117~2725
- 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: 1385~1387

- 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 Kleinfeld 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 Caruso F. *Chem Eur J*, 2000, 6: 413 ~ 419
- 13 Sun J, Wu Z, Sun Y, Wang Z Q, Zhan X, Shen J C, Cao W X. *Chem Commun*, 1998, 1853 ~ 1854
- 14 a) Chen J Y, Huang L, Li Y M, Cao W X. *Langmuir*, 1999, 15: 7208 ~ 7212; b) Luo H, Yang B X, Yang L, Cao W X. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 291 ~ 294; c) Luo Hao (罗 噪), Chen Jinyu (陈金玉), Luo Guobin (罗国斌), Chen Yanning (陈燕宁), Cao Weixiao (曹维孝). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, (6): 770 ~ 773
- 15 a) Yang Z H, Cao W X. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 241 ~ 246; b) Yang Zhaohui (杨朝晖), Jiang Wei (江伟), Cao Weixiao (曹维孝). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2003, (3): 442 ~ 444
- 16 a) Zhang Jing (张晶), Wang Xiaogong (王晓工). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2002, (2): 180 ~ 185; b) Bachman G B, Hellman H, Robinson K R, Finnolt R W, Kahler E J, Heisey L V. *J Org Chem*, 1947, 12: 108 ~ 109; c) Nuyken O, Voit B. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 2337 ~ 2341
- 17 a) Patai S. *The Chemistry of Diazonium and Diazo Group*. New York: John Wiley & Sons, 1978. 351; b) Luo Hao (罗 噪), Cao Weixiao (曹维孝). *Photographic Science and Photochemistry* (感光科学与光化学), 2003, 21: 30 ~ 38
- 18 Fu Y, Bai S L, Cui S X, Qiu D L, Wang Z Q, Zhang X. *Macromolecules*, 2002, 35: 9451 ~ 9458

SELF-ASSEMBLY OF POLY(4-DIAZOSULFONATE STYRENE-*co*-4-VINYLPYRIDINE) VIA H-BONDING INTERACTION

YANG Zhaohui, CAO Weixiao

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

Abstract Poly(4-diazosulfonate styrene-*co*-4-vinylpyridine) (P(DSS-*co*-VP)), containing both H-acceptor moieties of pyridine and photosensitive diazosulfonate groups, was synthesized and has been used for self-assembly as a new component. The layer-by-layer deposition between P(DSS-*co*-VP) and *m*-methyl phenol formaldehyde resin (MPR) on a substrate via H-bonding interaction was investigated. After UV irradiation the stability of the multiplayer ultra thin film toward polar solvents is improved dramatically. The improvement of the solvent stability of the film should be attributed to the bond conversion between the layers of the film from H-bond to covalent bond under UV irradiation.

Key words Poly(4-diazosulfonate styrene-*co*-4-vinylpyridine), Self-assembly, H-bonding interaction