

·研究简报·

羧基负离子型聚电解质与重氮树脂的自组装 及自组装膜的光和热反应*

罗 嵘 陈金玉 罗国斌 陈燕宁 曹维孝**

(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 重氮树脂, 负离子聚电解质, 自组装膜, 光热反应

带相反电荷的聚电解质的自组装, 由于方法简单, 对环境无污染, 近年来备受重视^[1~8]。以重氮树脂为聚正离子的聚电解质复合物, 由于光照时重氮基分解, 致使复合物的离子键转为共价键, 溶解性发生重大改变, 从而以重氮树脂为聚正离子的聚电解质复合物是一种新的光成像体系^[9,10]。张希等用重氮树脂与聚苯乙烯磺酸钠成功地制备了对极性溶剂稳定的自组装超薄膜^[11]。本文用羧基负离子聚电解质与重氮树脂进行自组装, 并研究该自组装膜的光、热反应。羧基负离子聚电解质与重氮树脂的自组装超薄膜, 文献上报道较少。

1 聚丙烯酸钠(PANa)制备

以过硫酸铵为引发剂, 异丙醇为链转移剂, 在水相中进行自由基聚合(氮气氛, 70℃反应 7h)得聚丙烯酸钠溶液。加氢氧化钠至溶液碱性并回流 2h, 再在乙醇中沉出, 干后得白色聚丙烯酸钠粉末。

2 聚苯乙烯-马来酸酐碱性水解物(PSMNa)制备

马来酸酐-苯乙烯交替共聚物在 NaOH 水溶液中加热至完全溶解, 再回流 2h, 乙醇中沉出, 过滤, 干燥, 得 PSMNa。

3 自组装膜制备

根据 Decher 等^[12~14]的实验方法, 我们以重氮树脂(DR)^[9]为聚正离子, 以 PANa 和 PSMNa 为聚负离子进行自组装。将云母片(其表面带负电荷)在浓度为 1.5mg/mL 的重氮树脂水溶液中浸 5min, 取出用蒸馏水清洗后凉干, 再在 1.5mg/mL 的 PSMNa 水溶液中浸 5min, 取出后清洗, 凉干, 完成一个自组装循环并测定组装膜的吸光度。

4 自组装膜的光、热反应

将组装了十二层 DR/PSMNa 双层的云母片在高压汞灯(40W, 照距~10cm, 光强为 230μW/cm²)下每照 1min(或 70℃加热 1天)测一次紫外吸收光谱, 跟踪其膜上的光、热反应。

按同样方法在 CaF₂ 片组装四十层 DR/PSMNa 双层。将此 CaF₂ 片在紫外灯下充分光照(或 70℃下充分加热)使 DR 完全分解。比较光、热分解前后的红外光谱。

5 自组装膜的耐溶剂性

将充分光照(或加热)和未光照(或未加热)的组装膜(四层 DR/PSMNa), 在 DMF, 室温下浸 30min, 并通过原子力显微镜观测经 DMF 刻蚀后的两种膜的表面形貌。

* 1999-04-30 收稿, 1999-06-05 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59633110, 29874001), ** 通讯联系人

6 自组装膜的紫外跟踪及其光、热反应

随云母片上自组装的双层数增加,其在 380nm(DR 的 $-N_2^+$ 的特征吸收波长)的吸光度均匀增加(图 1)。

由图 1 可知,每增加两个双层,吸光度增加约 0.033,从而可以认为 DR 和 PSMNa 均匀地自组装在云母片上。每经过一个自组装循环,在云母片的两面各形成一层 DR/PSMNa 双层。

光照下,自组装膜的吸光度下降。组装了十二层 DR/PSMNa 双层的云母片的吸光度随光照时间变化如图 2 所示。

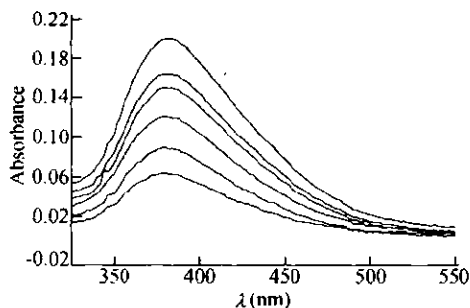


Fig. 1 The absorbance of the film increases with the increase of the bilayer number (from bottom to top) 2, 4, 6, 8, 10, 12

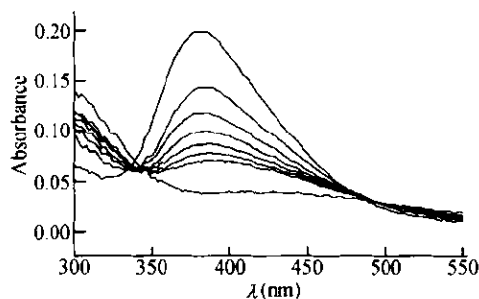


Fig. 2 The absorbance of the self-assembly film (12 DR/PSMNa bilayers) decreases with irradiation time (irradiation condition: $230 \mu\text{w}/\text{cm}^2$) irradiation time (min. from top to bottom) 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 30

图 2 结果表明,膜中 DR 的光解仍比较快,实验条件下(光照很弱),30min 时,光解差不多完全。70℃ 加热分解情况大致是:第一天较快,约达 50%,之后较慢,8 天时约达 85%。

7 光照、加热前后的红外光谱

在 CaF_2 片上自装了 40 个双层(20 个循环)的膜,光照前后的红外光谱如下图 3 所示。

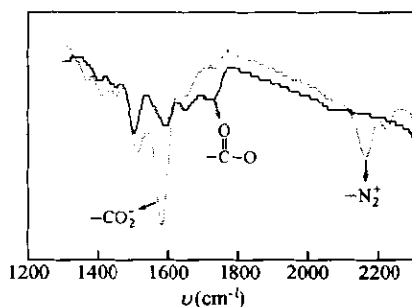
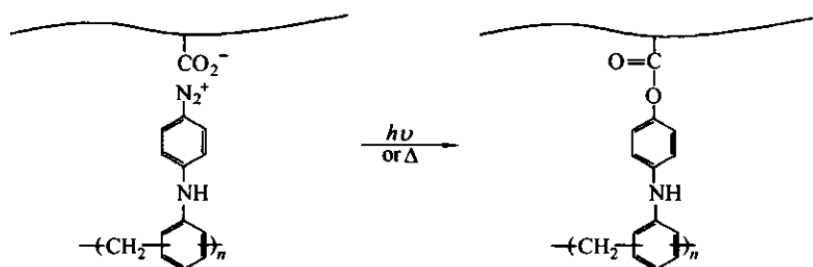


Fig. 3 The IR spectra of the self-assembly film (40 DR/PSMNa bilayers on CaF_2) before and after irradiation (irradiation condition: $230 \mu\text{w}/\text{cm}^2$, irradiation time: 1h)
 before irradiation; — after irradiation

由以上红外谱图可知,光照后, $-N_2^+$ 的特征峰($\sim 2160\text{cm}^{-1}$)消失,说明光照后 $-N_2^+$ 分解。羧酸根的特征峰($\sim 1590\text{cm}^{-1}$)减弱,说明羧酸根减少,而羧酸脂的特征峰($\sim 1780\text{cm}^{-1}$)出现,说明有羧酸脂生成。可见,在 DR/PSMNa 自组装膜光解过程中,发生了离子键($-N_2^+ \text{CO}_2^-$)向共价键($-\text{CO}_2-$)的

转化. DR/PSMNa 的热分解和 DR/PANa 的光, 热分解的红外谱图类似(图略)。

DR/PANa, DR/PSMNa 光照或加热时, 离子键转化为共价键的反应示于式 1, 膜的结构变化示于图 4。



Scheme 1 The conversion of ionic bond ($-N_2^+ CO_2^-$) to covalent bond ($-CO_2-$) under irradiation or heating

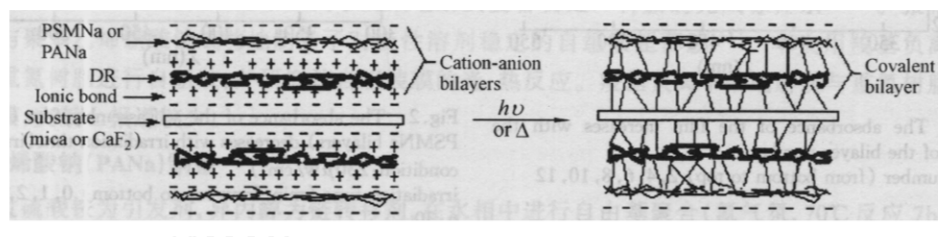


Fig. 4 The schematic diagram of the structural change of the self-assembly film under irradiation or heating

8 光照前后自组装膜抗溶剂刻蚀能力的比较

离子键转为共价键之后, 膜的抗溶剂刻蚀能力明显增加。图 5 为 AFM 表征的光照前后经 DMF 侵蚀的自组装膜的表面形貌。

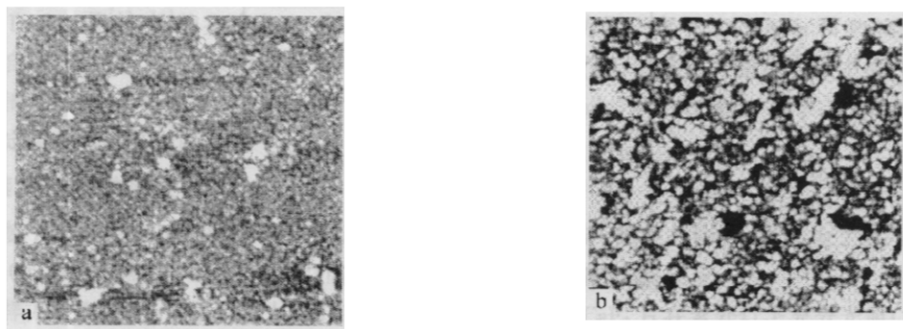


Fig. 5 The morphology of the films (4 DR/PSMNa bilayers) after etching by DMF

a) irradiated film; b) unirradiated film

irradiation condition: $230 \mu w/cm^2$, 30min; etching condition: $\sim 20^\circ C/30min$

光照后膜(加热膜类似)的侵蚀程度明显比未光照的膜要小, 表明离子键转共价键后膜的抗有机溶剂刻蚀能力增加。

REFERENCES

- 1 Ma o G, Tsao Y, Tirrell M, Davis H T, Hessel V, Ringsdorf H. *Langmuir*, 1995, 11:942~952
- 2 Lvov Y, Ariga K, Kunitake T. *Chem Lett*, 1994, 2323~2326
- 3 Kakkar A K, Yitzchaik S, Roscoe S B, Kubota F, Allan D S, Marks T J, Lin W, Wong G K. *Langmuir*, 1993, 9:388~390
- 4 Watanabe S, Regen S L. *J Am Chem Soc*, 1994, 116:8855~8856
- 5 Tsukruk V V, Bliznyuk V N, Rinderspacher F. *Polym Prepr*, 1996, 37(2):571~572
- 6 Tsukruk V V, Rinderspacher F, Bliznyuk V N. *Langmuir*, 1997, 13:2171~2176
- 7 Cooper T M, Campbell A L, Crane R L. *Langmuir*, 1995, 11:2713~2718
- 8 Fendler J H, Meldrum F C. *Adv Mater*, 1995, 7:607~632
- 9 Cao W, Ye S, Cao S, Zhao C. *Makromol Rapid Commun*, 1997, 18:983~987
- 10 Cao W, Yang L, Luo H. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70:1817~1821
- 11 Sun J, Wu T, Sun Y, Wang Z, Zhang X, Shen J, Cao W. *Chem Commun*, 1998, 1853~1854
- 12 Decher G, Hong J D. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1991, 46:321~327
- 13 Decher G, Hong J D. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*, 1991, 95:1430~1434
- 14 Decher G, Schmidt J. *Prog Colloid Polym Sci*, 1992, 89:160~164

THE SELF-ASSEMBLY FILMS FROM DIAZORESIN AND CARBOXY-CONTAINING POLYELECTROLYTES AND THEIR PHOTO- AND THERMAL REACTIONS

LUO Hao, CHEN Jinyu, LUO Guobin, CHEN Yanning, CAO Weixiao

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

Abstract The multilayer films from diazo resin (DR) and poly(sodium acrylate, PANa) or alkali hydrolytic maleic anhydride/styrene copolymer (PMSNa) were fabricated on mica. During the fabrication process the absorbance increases about 0.033 for every fabrication cycle, indicating that the thickness of the film increases regularly. Under irradiation of UV light or heating, following the $-N_2^+$ decomposition, the ionic bond of the film converts to covalent bond. The morphologies of the film after DMF etching for the different films (irradiated or unirradiated etc) were observed by Atomic Force Microscopy (AFM) and the result shows that the ability of the film against etching from polar solvent increases obviously. The conversion of bond nature from ionic to covalent was verified preliminarily by FTIR spectral analysis.

Key words Diazoresin, Anionic polyelectrolytes, Self-assembly films, Photochemical and thermal reaction