

·研究简报·

聚(对乙烯基苯酚)的合成及其与重氮树脂的氢键自组装研究*

曹廷炳 杨朝辉 陈金玉 曹维孝**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 聚(对乙烯基苯酚), 重氮树脂, 氢键, 自组装

带相反电荷的聚电解质, 交替沉积在基片, 形成超薄有序膜, 通常称为静电自组装. 自1991年由 Decher^[1]首次阐明以来, 静电自组装技术引起了广泛重视^[2~5]. 利用氢键相互作用的氢键自组装1997年才有报道. 沈家骢、张希等从聚丙烯酸和聚乙烯基吡啶通过氢键组装了有序超薄膜^[6]. Rubner等从聚苯胺与聚乙二醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇实现了氢键自组装超薄膜的制备^[7]. 由于静电力和氢键均很弱, 此类膜对极性溶剂不稳定, 如在DMF中会离解而遭破坏. 我们曾报道重氮树脂(DR)与酚醛树脂间通过氢键的自组装^[8], 本文报道聚(对乙烯基苯酚)(PVPh)的制备及其与重氮树脂(DR)间的氢键相互作用, 并结合光照, 制备了对极性溶剂稳定的超薄膜.

由于酚羟基的阻聚, 对乙烯基苯酚(VPh)直接聚合只能得到低分子量聚合物. 分子量较高的PVPh通常在聚合前将酚羟基保护起来, 聚合后再脱保护基的方法来制备的. 已有文献报道的保护基有: 乙酰基^[9]、叔丁氧羰基^[10]、三甲基硅基^[11]和甲基^[12]等. 本文参照文献[13, 14]并做了一些改变, 从对茴香醛出发, 经过Perkin反应和脱羧, 制备了对甲氧基苯乙烯. 经自由基聚合得到聚(对甲氧基苯乙烯), 再用三甲基碘硅烷脱去甲基得到PVPh.

1 聚(对乙烯基苯酚)的制备

1.1 对甲氧基肉桂酸 在250mL三口烧瓶中加入40.8g(0.3mol)对茴香醛, 60g(0.58mol)丙二酸, 120mL吡啶和3mL哌啶, 电磁搅拌, 100℃下反应2h, 然后升温至120℃反应15min. 将反应物倒入装有175mL浓盐酸和300g碎冰的烧杯中, 玻璃棒搅拌, 过滤. 滤出物用100mL 25%稀盐酸洗

涤, 水洗3至5次, 减压干燥后得淡黄色固体52g, 产率97.4%, 熔点183~185℃.

1.2 对甲氧基苯乙烯 在装有磁力搅拌的200mL三口烧瓶中加入35.6g(0.2mol)对甲氧基肉桂酸, 3.6g无水硫酸铜, 2g对苯二酚和140g经处理的无水喹啉. 200℃下反应30min, 蒸馏收集190~210℃的馏分. 用150mL 10%稀硫酸洗涤, 并用无水硫酸镁干燥. 在1m长的色谱柱中, 填充200目硅胶, 以二氯甲烷为洗脱剂, 对馏分进行分离, 收集前半部分的无色淋出液, 旋蒸除去二氯甲烷后得无色透明液体7.8g, 产率为29%. ¹H-NMR: 甲氧基峰(化学位移 $\delta = 3.49$)的积分值与苯环上质子峰($\delta = 6.6 \sim 7.4$)的积分值之比为3:4, 与其氢原子数相符. 元素分析(C₉H₁₀O): C 79.36% (80.59%), H 7.68% (7.46%), O 12.43% (11.94%), 括号中的数值为计算值.

1.3 聚对甲氧基苯乙烯 2g对甲氧基苯乙烯和6mg AIBN, 置于聚合管中, 通N₂ 3min, 在氮气保护下抽真空并封管, 60℃下聚合24h后, 将聚合物溶于三氯甲烷, 然后在甲醇中沉淀, 反复三次, 减压干燥, 得到聚对甲氧基苯乙烯.

1.4 聚对乙烯基苯酚(PVPh) 参照文献[14], 将对甲氧基苯乙烯溶于CHCl₃中, 然后加入1.5倍(摩尔比)的三甲基碘硅烷(合成方法参照文献[15]), 混合物在50℃下反应24h, 加入甲醇使PVPh沉淀出来. 然后溶于THF, 再用石油醚(60~90℃)沉淀, 重复3次后, 将聚合物在70℃下真空干燥12h.

2 自组装膜的制备

溶液与基片: 将PVPh溶于丙酮, 配制成0.5mg/mL溶液, 重氮树脂(DR)(二苯胺重氮盐-甲

* 2000-07-24 收稿, 2000-08-29 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29774001, 29874001); ** 通讯联系人

醛树脂,制备方法见文献[16])溶于甲醇配制成 0.2mg/mL 溶液. 用作基片的石英片(1×10×35mm)先在 30% 的 H₂O₂ 和 H₂SO₄(体积比 30:70)的混合液中加热至沸 30min,水洗,干燥后备用.

自组装:将石英片先在 PVPh 丙酮溶液中浸泡 5min,后在纯丙酮中漂洗 3min,空气中晾干后在 DR 的甲醇溶液中浸泡 5min,在甲醇中漂洗 3min 后空气中晾干,即为一组组装循环. 每一组组装循环在石英片两面各组装上一个 PVPh/DR 双层.

聚对甲氧基苯乙烯分子量(GPC 测定)为: $M_n = 77,000$, $M_w = 108,000$ g/mol,分子量分布为 1.39. ¹H-NMR 和元素分析表明,脱甲基产物中基本不含甲氧基,生成的聚对乙烯基苯酚的聚合度和分子量分布与聚对甲氧基苯乙烯基本对应.

采用紫外分光光度计(Schmadzu-2100)监测自组装膜的组装过程,图 1 为 PVPh 与重氮树脂(DR)的交替组装的 UV-Vis 图. 图 1 中 380nm 的吸收隶属于重氮基与二苯胺共轭的 $\pi-\pi$ 吸收,250nm 的峰为苯环的吸收,其吸光度均匀上升表明 PVPh/DR 交替组装顺利进行.

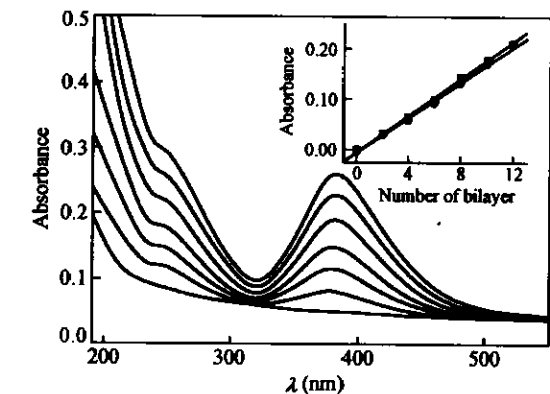


Fig. 1 The UV-vis spectra of PVPh/DR multilayer films with different bilayer Bilayer number(bottom to top):0,2,4,6,8,10, 12

The inset indicates the linear relation of absorbance and bilayer numbers. (—■— at 240 nm; —●— at 380 nm)

在此体系中,交替组装驱动力不是离子键的吸引,因为丙酮中的 PVPh 和甲醇中的 DR 均处于未离解状态. 组装的顺利进行应该是重氮基与酚羟基形成氢键的结果. 重氮基虽带正电荷,但它两个 N 原子是不一样的,与苯环相连接的 N 原子带正电荷,但其正电荷由抗衡离子(HSO₄⁻)平衡,另一个 N 原子则带有未成键电子对,处于富电状

态,容易接受 H,所以是氢受体;酚羟基是强的氢给体,它们之间是可以形成氢键的^[8]. 为验证氢键的存在,50 个 PVPh/DR 双层组装到 CaF₂ 片上,并将此膜直接用于红外检测,结果是组装膜中重氮基的伸缩振动在 2157cm⁻¹,而重氮树脂本身重氮基的伸缩振动在 2166cm⁻¹^[5a],由于重氮树脂与酚羟基形成了氢键,导致了重氮基上的电子云密度降低,使其红外吸收移向低波数,结果是膜中重氮基的伸缩振动比重氮树脂本身重氮基的伸缩振动减少了 9 个波数. 此外出现 1369cm⁻¹的吸收峰,它是处于缔合态羟基的振动吸收. 重氮树脂是一类光敏性聚合物,在紫外光照下很快分解. 图 2 是组装了 12 个 PVPh/DR 双层膜在不同光射时间 UV-Vis 图. 从中可以看出,重氮基分解异常迅速,在实验所用的条件(80W 高压汞灯,照距 10cm),光照 5min 即分解完全. 右上角的插图显示此光分解符合一级反应动力学.

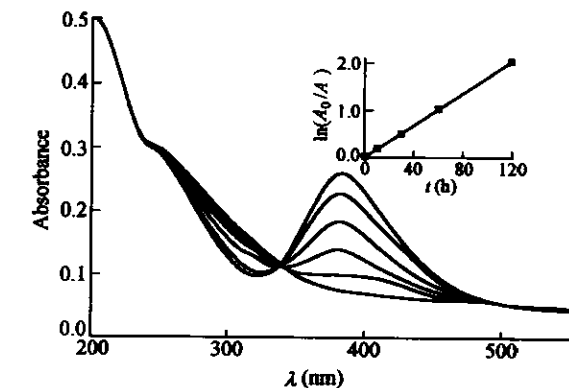


Fig. 2 The UV-vis spectra of PVPh/DR multilayer (12 bilayers) film at different irradiation time
Irradiation time(s) (from top to bottom):0, 10, 30, 60, 120, 300; Irradiation intensity(at 360 nm):230μW/cm²

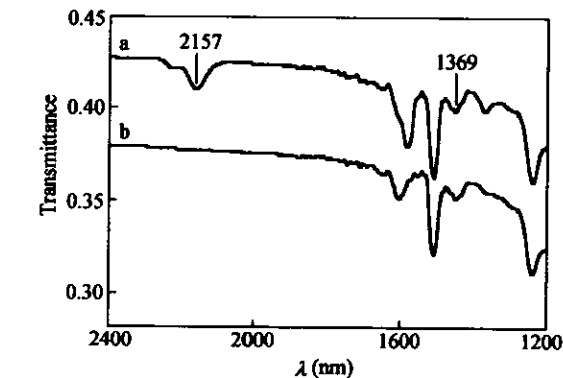


Fig. 3 The IR spectra of PVPh/DR multilayer film (50 bilayer on CaF₂) before (a) and after (b) UV irradiation
Irradiation condition:230μW (at 360nm) for 10min

光照使重氮树脂的重氮基分解,随之氢键解体.重氮基分解产生二苯胺正离子或二苯胺自由基,它们与邻近的基团发生反应,使膜内部键型发生转变,即氢键转变为共价键.光照后与光照前相比,在红外光谱上(图3), 2157cm^{-1} 和 1369cm^{-1} 的峰消失,说明氢键已破坏.重氮基分解和氢键解体导致膜内部发生交联.这种交联大大提高了膜的抗溶剂的性能.光照后的膜在极性溶剂 DMF

中浸泡 12h,观察不到膜被溶解的情况,而未光照后的膜在 DMF 中浸泡 20min 则完全被溶解.从浸泡前后膜的 UV-vis 光谱(图略)的变化同样能证明这一点.光照膜的吸光度不随浸泡时间改变,而未光照的膜则迅速下降.由此可见交联反应比较完全,结果是 PVPh 和 DR 间的氢键组装膜在光照后形成了对溶剂稳定的以共价键结合的膜.

REFERENCES

- 1 Decher D, Hong J D. *Ber Busenges Phys Chem*, 1991, 95: 1430~1434
- 2 Bertrand P, Jonas A, Laschewsky A, Legras R. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 319~348
- 3 Geoffery A. *Ozin Chem Commun*, 2000: 419~432
- 4 Liu Pingui(刘平桂), Gong Kecheng(龚克成). *Polymer Commun(高分子通报)*, 1999, (4): 83~87
- 5 a) Sun J Q, Wu T, Sun Y P, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. *Chem Commun*, 1998, 1853~1854; b) Chen J Y, Huang L, Ying L M, Luo G B, Zhao X S, Cao W X. *Langmuir*, 1999, 15: 7208~7212; c) Sun J Q, Wang Z Q, Sun Y P, Zhang X, Shen J C. *Chem Commun*, 1999: 693~694; d) Sun J Q, Wu T, Liu F, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Langmuir*, 2000, 16: 4820~4624
- 6 Wang L Y, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 509~514
- 7 Stockton W B, Rubner M F. *Macromolecules*, 1997, 30: 2717~2725
- 8 Chen J Y, Cao W X. *Chem Commun*, 1999: 1711~1712
- 9 Chen C T, Morawetz H. *Macromolecules*, 1989, 22: 159~167; Zhu K J, Chen S F, Ho T, Pearce E M, Kwei T K. *Macromolecules*, 1990, 23: 150~154
- 10 Meftahi M V, Frechet J M. *J Polymer*, 1989, 29: 477~482
- 11 Xu Y, Painter P C, Coleman M M. *Polymer*, 1993, 34: 3010~3018; Hirao A, Kitamur K, Takenaka K, Nakahama S. *Macromolecules*, 1993, 26: 4995~5003; Hirao A, Kitamur K, Takenaka K, Nakahama S. *Macromol Chem*, 1985, 186: 1157~1166
- 12 Clas S D, Eisenberg A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1986, 24: 2743~2747; Arshady R. *Angew Makromol Chem*, 1982, 106: 191~194
- 13 Max Sulzbacher. *J Appl Chem*, 1951: 95~97
- 14 Xiang M L, Jiang M. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16: 477~481
- 15 Jung M E, Lyster M A. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 968~969
- 16 Luo H, Yang B X, Yang L, Cao W X. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 291~294

SYNTHESIS OF POLY(4-VINYL PHENOL) AND ITS SELF-ASSEMBLY WITH DIAZORESIN VIA H-BOND

CAO Tingbin, YANG Zhaozhui, CHEN Jinyu, CAO Weixiao

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

Abstract Poly(4-vinyl phenol) (PVPh) was synthesized from anisaldehyde via Perkin-Doebner and decarboxyl reactions to form 4-methoxy styrene. It was then polymerized by free-radical polymerization following dealkylation to form PVPh. A kind of stable multilayer ultra-thin film was successfully fabricated via self-assembly technique from PVPh and diazo resin (DR) followed by UV irradiation. The driving force of self-assembly was confirmed to be the hydrogen bonding attraction from diazonium group ($-\text{N}_2^+$) of DR and phenolic hydroxy group ($-\text{Ph}-\text{OH}$) of PVPh. The film becomes very stable towards polar solvents after UV irradiation and it is believed that the H-bonds between the layers of the film converts to covalent bonds following the decomposition of $-\text{N}_2^+$ groups when the multilayer film underwent UV irradiation.

Key words Poly(4-vinyl phenol), Diazo resin, H-bond, Self-assembly