

·研究简报·

聚苯乙烯重氮盐的单组分逐层自组装研究^{*}

李昕阳 王晓林 王艳梅 庑新林 王晓工^{**}

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 利用聚苯乙烯重氮盐(PS-DAS),通过单组分逐层自组装,得到了厚度可控的超薄膜.采用紫外可见光谱,椭偏仪,原子力显微镜等对自组装膜的增长和表面形貌进行了表征,并对其交联前后的性质进行了研究.结果表明,利用逐层自组装步骤可以制备膜厚均匀增长的 PS-DAS 膜.组装过程中的吹干步骤对自组装膜的增长起重要作用.在加热条件下,超薄膜可以发生交联反应,得到疏水的表面.

关键词 聚苯乙烯重氮盐,逐层自组装,表征

自1992年静电逐层吸附自组装被报道以来,该方法就被广泛地用来制备各种聚电解质复合薄膜材料^[1~8].典型的自组装膜的形成过程主要是利用聚电解质的静电相互作用力,通过两种带有相反电荷的聚电解质在溶液中的交替沉积,得到厚度可控的自组装薄膜.与其他超薄膜制备方法相比,自组装具有操作简单,结构可控的特点.利用自组装技术可以制备导电聚合物^[4,5],树枝状聚合物^[6],生物大分子^[7],以及其他功能性分子^[8]的复合自组装薄膜,实现薄膜的功能化.除了静电相互作用之外,氢键^[9],电荷转移作用^[10]等作用力也被用来制备自组装薄膜.为了实现自组装膜在传感,选择透过性膜等领域的应用,可以利用交联反应来提高自组装膜的稳定性^[11,12].

重氮盐在有机合成中有广泛的应用^[13].重氮盐的重氮偶合反应可用来制备各种偶氮染料.重氮盐在热或光的条件下能够发生分解,根据溶剂极性的不同可以分为两种分解方式,在极性溶剂中重氮盐先形成苯基正离子,然后转变为相应的酚,而在非极性溶剂中则生成自由基,再进行自由基的终止^[14].近年来,含有重氮盐基团的聚合物被用来制备交联的自组装多层膜^[15],交联的中空聚电解质微胶囊^[16]来提高材料的稳定性.曹维孝等研究了 PS-DAS 与聚阴离子的组装性质^[17].他们利用静电相互作用制备了 PS-DAS 与 PSS 的自组装多层膜,并利用加热得到了交联结构的自组装薄膜,提高了膜的稳定性.在前期研究中,我们报道了具有超支化结构的重氮盐聚合物的合成^[18].该聚合物重氮盐通过浸渍、洗涤、吹干重复

的过程,可以实现在单组分逐层自组装^[19].一般静电逐层自组装需要在两种带相反电荷聚电解质的溶液中交替浸渍.张希等报道了利用带羧基的树枝状聚合物作为单组分通过氢键作用来制备自组装薄膜^[20].然而,关于利用单一重氮盐聚合物组分通过自组装技术来制备超薄膜的研究迄今为止还很少有研究报道.对于重氮盐的这一性能是超支化重氮盐的特殊性能,还是聚合物重氮盐的普遍性质还鲜见研究报道,为此本文选用聚苯乙烯重氮盐作为研究对象,对其自组装行为进行研究.研究结果对深入了解重氮盐聚合物的自组装行为和拓展单组分自组装制备超薄膜技术有重要的促进作用.

本文利用本实验室合成的聚苯乙烯重氮盐进行自组装研究,通过紫外可见光谱,椭偏仪,以及原子力显微镜等手段对组装过程和膜表面形貌进行了表征,并研究了自组装膜的热交联性能.

1 实验

所用聚苯乙烯重氮盐(PS-DAS)的化学结构式如图1所示.由本实验室合成,具体合成过程与表征见文献[21].合成得到的重氮盐溶液浓度约为33 mg/mL,在4℃保存.配置溶液和淋洗用水采用电阻率大于18 MΩ·cm的超纯水.

制备自组装膜所用基底为石英片,在使用前如文献[22]所述进行表面处理.静电逐层自组装过程是在冰水浴条件下,将处理并清洗干净的石英片在 PS-DAS 溶液中浸泡 10 min,取出用超纯水反复洗去表面附着液,然后冷风吹干.将此过程重复多次,制备逐层自组装薄膜.用紫外-可见光

^{*} 2009-12-18 收稿,2010-01-20 修稿;^{**} 通讯联系人,E-mail:wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

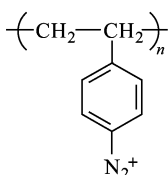


Fig. 1 Chemical structure of PS-DAS

谱仪 (Perkin-Elmer Lambda Bio-40) 检测 PS-DAS 自组装膜的生长过程. 作为对比, 在硅片表面组装 PS-DAS 膜, 用椭圆偏振仪 (SE400, Sentech Instruments, He-Ne 激光, 波长 632.8 nm, 入射角 70°) 来检测自组装膜厚度的增长. 用原子力显微镜 (Nanoscope IIIa) 表征膜的表面形貌, 用表面接触角测量仪 (OCA-20) 来表征膜的亲疏水性.

2 自组装膜制备

图 2 给出了 PS-DAS 薄膜在逐层自组装过程中, 紫外可见吸收光谱随浸渍次数的变化情况. 其中, 277 nm 左右是 PS-DAS 分子中重氮盐的吸收峰. 可以看出随着组装次数的增加, 膜的紫外可见吸收均匀增长.

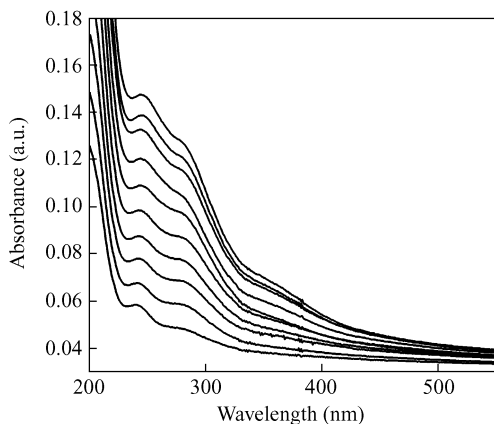


Fig. 2 UV-Vis spectra of PS-DAS ultrathin films varying with the number of the dipping cycles

图 3 给出了自组装薄膜在最大吸收 (图 3a) 以及膜厚 (图 3b) 与浸渍次数之间的关系. 可以看出随浸渍次数的增长, 自组装膜的最大吸收及膜厚随都随浸渍次数的增加而线性增长. 上述结果说明, 通过组装过程, PS-DAS 可以在基底表面均匀的逐层生长. 由此可知, 聚苯乙烯重氮盐 PS-DAS 与已报道的超支化重氮盐具有类似的组装性质, 即在没有聚阴离子的情况下, 通过在同一种溶液中反复进行浸渍—洗涤—吹干步骤可以得到均匀增长的超薄膜.

为了验证 PS-DAS 单一组分膜的增长并不是

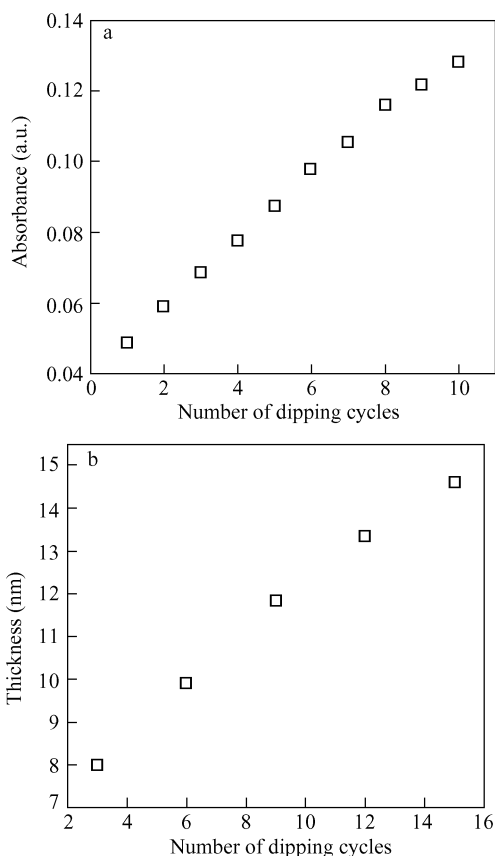


Fig. 3 Max absorbance (a) and thickness (b) of PS-DAS ultrathin films varying with the dipping cycles

吸附未饱和所引起的, 将基片浸渍在 PS-DAS 溶液不同时间, 并研究其增长速率. 图 4 给出了每次在溶液中浸渍时间分别为 10 min 以及 20 min 的自组装膜的最大紫外吸收随层数的变化. 由图可以看出浸渍 10 min 所得到的自组装曲线与浸渍 20 min 所得到的自组装曲线斜率几乎相同. 说明基材在溶液中浸渍 10 min 后吸附已达到饱和, 延长浸渍时间并不能增大 PS-DAS 的吸附量, 这与已报道的结果是一致的^[19]. 对自组装过程中的操作步骤进一步研究表明, 浸渍后的洗涤步骤对膜增长基本没有影响, 而吹干步骤对自组装膜的增长起着决定性作用. 只有在用冷风吹干条件下, 自组装膜才能实现均匀增长.

上述研究证明, 线形重氮盐聚合物同样可以通过浸渍—洗涤—吹干步骤得到单组分自组装超薄膜. 目前, 有关此独特现象的机理尚鲜见明确结论. 结合以前对超支化重氮盐自组装行为的研究^[19], 我们认为重氮盐基团在此过程中起到了十分重要的作用. 自组装过程可以这样解释, 在吹干过程中, 少量的重氮盐基团分解, 形成反应性自由

基;当自组装基材再浸入到溶液中时,反应性基团与溶液中的 PS-DAS 反应,从而实现了 PS-DAS 在膜表面的吸附增长.

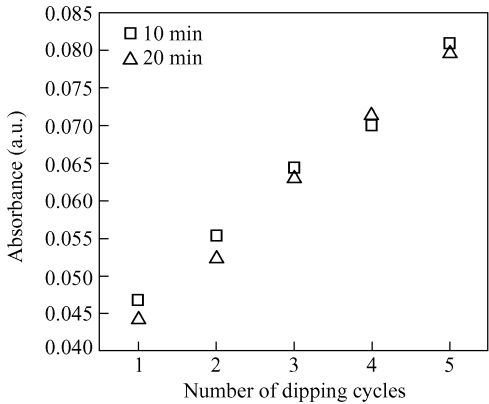


Fig. 4 Max absorbance of PS-DAS ultrathin films as a function of the dipping cycles with different dipping times

3 组装膜的交联反应

重氮盐自组装薄膜在加热条件下能够发生交联反应,同时释放出氮气,聚合物之间能形成共价键,从而提高膜的稳定性. 图 5 给出了将 PS-DAS 的自组装薄膜(通过 13 次浸渍—洗涤—吹干循环得到)在 60℃ 下加热不同时间,最大吸收随时间的变化关系. 由图可以看出随着加热时间的增长,PS-DAS 薄膜的最大吸收逐渐降低,当加热 110 min 之后基本达到平衡,即重氮盐基团基本反应完全. 在没有加热交联的条件下,将组装好的 PS-DAS 薄膜在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中浸泡 30 min 后,277 nm 处的吸收基本消失,说明膜发生了溶解和解吸附. 与此对比,将自组装膜在 60℃ 加热 2 h 后,此薄膜再在 DMF 中浸泡 21 h,紫外可见吸收没有明显变化. 说明经过交联之后自组装膜的稳定性得到了极大的提高.

图 6 给出了自组装膜(通过 15 次浸渍—洗涤—吹干循环得到)在加热交联后的原子力显微镜图. 由图可见,PS-DAS 薄膜表面比较均匀. 因膜厚度较小,组装 15 层之后还能看见石英片上的划痕,这与用椭圆偏仪测得的厚度结果是吻合的.

图 7 给出了在石英片上组装的 PS-DAS 薄膜(通过 15 次浸渍—洗涤—吹干循环得到)在交联反应前后的表面接触角. 在发生交联反应前,由于重氮盐基团的存在,膜表面比较亲水性,测得接触角为 77°;在加热之后,PS-DAS 分子中的重氮盐基团分解,所得到的交联结构是比较疏水的,所以得到的膜表面的接触角为 90.7°.

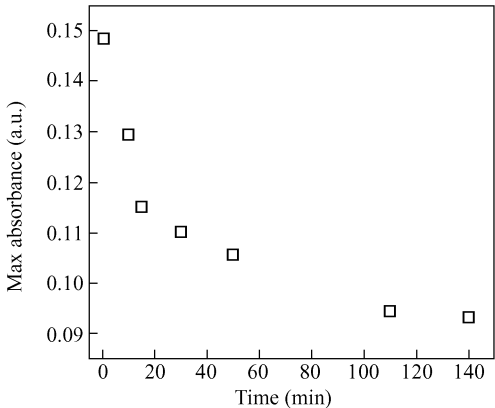


Fig. 5 Max absorbance of PS-DAS ultrathin films (13 dipping cycles) varying with heating time (60℃)

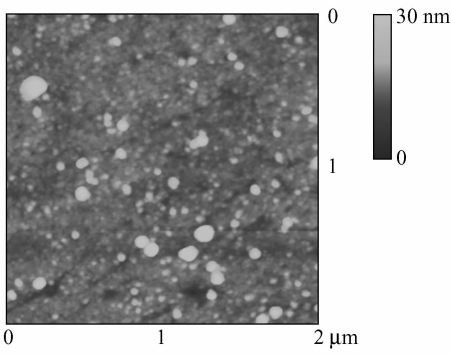


Fig. 6 The AFM images of PS-DAS ultrathin films (15 dipping cycles) after crosslinking

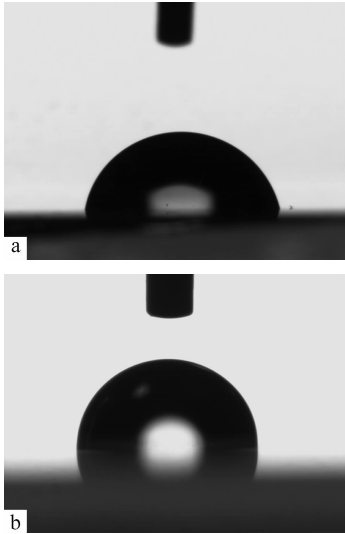


Fig. 7 Water contact angle of PS-DAS ultrathin films (10 dipping cycles) before (a) and after (b) crosslinking

4 结论

利用聚苯乙烯重氮盐(PS-DAS),通过逐层自组装方法制备了厚度可控的 PS-DAS 单组分超薄

膜. 紫外可见光谱及椭偏仪表征了均说明自组装薄膜随组装次数线性增长, PS-DAS 薄膜表面均匀. 在加热条件下, PS-DAS 自组装膜可以发生热交联反

应, 耐溶剂性大大提高, 并且表面接触角变大. 上述研究说明聚合物重氮盐具有可通过单组分逐层吸附的方法得到厚度可控的自组装膜.

REFERENCES

- 1 Decher G. Science, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 2 Zhao W, Tong B, Pan Y X, Shen J B, Zhi J G, Shi J B, Dong Y P. Langmuir, 2009, 25: 11796 ~ 11801
- 3 Lin W H, Sun W L, Yang J, Sun Q H, Shen Z Q. J Phys Chem C, 2009, 113: 16884 ~ 16895
- 4 Tang Q W, Wu J H, Sun X M, Li Q H, Lin J M. J Colloid Interface Sci, 2009, 337: 155 ~ 161
- 5 Ferreira M, Rubner M F. Macromolecules, 1995, 28: 7107 ~ 7114
- 6 Balogh L P, Redmond S M, Balogh P, Tang H, Martin D C, Rand S C. Macromol Biosci, 2007, 7: 1032 ~ 1046
- 7 Lu M, Lee D J, Xue W, Cui T H. Sensor Actuat A-Phys, 2009, 150: 280 ~ 285
- 8 Lvov Y, Yamada S, Kunitake T. Thin Solid Films, 1997, 300: 107 ~ 112
- 9 Wang L, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Chi L F, Fuchs H. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 509 ~ 514
- 10 Shimazaki Y, Mitsuishi M, Ito S, Yamamoto M. Langmuir, 1997, 13: 1385 ~ 1387
- 11 Sun J Q, Wu T, Sun Y P, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. Chem Commun, 1998, 1853 ~ 1854
- 12 Chen J, Luo G, Cao W X. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 311 ~ 314
- 13 Zollinger H. Diazo Chemistry. Weinheim: Verlag Chemie Publication, 1994
- 14 Nuyken O, Scherer C, Baidl A, Brenner A R, Dahn U, Gartner R, Kaiser-Rohrich S, Kollefrath R, Matusche P, Voit B. Prog Polym Sci, 1997, 22: 93 ~ 183
- 15 Kang E H, Liu X K, Sun J Q, Shen J C. Langmuir, 2006, 22: 7894 ~ 7901
- 16 Zhu H G, McShane M J. Langmuir, 2005, 21: 424 ~ 430
- 17 Yang Chaohui(杨朝晖), Jiang Wei(江玮), Cao Weixiao(曹维孝). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3): 442 ~ 444
- 18 Che P C, He Y N, Wang X G. Chem Lett, 2004, 33: 22 ~ 23
- 19 Li X Y, Fan P W, Tuo X L, He Y N, Wang X G. Thin Solid Films, 2009, 517: 2055 ~ 2062
- 20 Huo F W, Xu H P, Zhang L, Fu Y, Wang Z Q, Zhang X. Chem Commun, 2003, 874 ~ 875
- 21 Zhang Jing(张晶), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (2): 180 ~ 185
- 22 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. Macromolecules, 2001, 34: 8005 ~ 8013

ULTRATHIN FILMS PREPARED FROM A POLYSTYRENE-BASED POLYMERIC DIAZONIUM SALT VIA LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY

LI Xinyang, WANG Xiaolin, WANG Yanmei, TUO Xinlin, WANG Xiaogong

(Institute of Polymer Research, Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A polystyrene-based polymeric diazonium salt (PS-DAS) was used to demonstrate that its ultrathin films could be prepared through a sequential growth manner. The films were prepared by dipping the substrates in the PS-DAS solution, washing with deionized water, and drying repeatedly. The growing process of ultrathin films was monitored by UV-Vis spectroscopy and ellipsometry. The surface morphology and wettability of the films were characterized by AFM and water contact angle measurements. Results showed that PS-DAS could form thin films through uniformly layer-by-layered growth manner by a repeated dipping-coating-drying process. The UV-Vis and ellipsometry results showed that the amount of PS-DAS adsorbed in each dipping cycle was almost the same. In the dipping-washing-drying cycles, the drying step after each deposition was critical for growth of the PS-DAS ultrathin film. After heating treatment, cross-linking occurred in the thin films. The water contact angle changed from 77° to 90.7° after heating, which indicated the decomposition of the diazonium functional groups. The solvent resistance of the PS-DAS ultrathin films was also greatly enhanced by cross-linking. The observations are helpful for understanding the unique self-assembling properties of polymeric diazonium salt which could be used to prepare ultrathin films.

Keywords Polystyrene-based polymeric diazonium salt, Layer-by-layer self-assembly, Characterization