

一种卤键高分子多层膜的层层组装及其稳定性的提高*

刘慧慧 陈秋霞 赵 赓 王力彦**

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130012)

摘 要 设计合成了聚甲基丙烯酸 2-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)乙酯(PIPEMA)和聚甲基丙烯酸 3-(3-吡啶基)丙酯(PPyPMA),经过层层组装和随后的紫外可见光谱的检验,发现可以在丙酮和丁酮中组装 PIPEMA/PPyPMA 卤键多层膜,但是当以四氢呋喃(THF)或氯仿为组装溶剂时未能获得多层膜.另外,在丁酮中组装的卤键多层膜在 pH 3 ~ 13 的水溶液中稳定存在,然而在 THF、氯仿和吡啶中的脱附率大于 97%.为了提高多层膜在有机溶剂中的稳定性我们采取了两条途径:(1)以 1,3-二溴丙烷为交联剂的多层膜的交联使其在 THF 中的脱附率小于 6%;(2)采用同时具有氢键给体和卤键给体的共聚物代替 PIPEMA 进行组装使多层膜在 THF 中的脱附率降低至 46%.

关键词 卤键,层层组装,有机溶剂,脱附,交联,稳定性

层层组装(layer-by-layer assembly)是一种制备多层膜的简单有效的方法^[1~3].除了静电力,其它相互作用也被用来组装多层膜,例如氢键^[4~6]、配位键和主客体相互作用.在方向性和强度方面,卤键表现出和氢键相似的性质^[7],2007 年我们设计合成了聚丙烯酸 4-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)丁酯(PIPBA),首次以卤键为驱动力实现了高分子的层层组装^[8].

高分子多层膜容易受到环境的影响,如溶剂的种类、酸度和离子强度.为了提高多层膜的稳定性,人们主要通过使多层膜交联^[9~12]和利用几种分子间力共同组装^[13,14].例如,张希等制备了静电力的高分子多层膜,利用重氮基团和磺酸基团的光化学反应,在紫外光照后获得了交联的多层膜^[9].Bruening 等将聚烯丙基氯化铵和聚丙烯酸多层膜经过热处理制得共价键连(酰胺键)的稳定薄膜^[12].Caruso 等采用 4 种高分子按照设定的次序组装了氢键和静电力共同驱动的多层膜,提高了多层膜在弱碱性水中的稳定性^[13].

在本文中,我们设计合成了聚甲基丙烯酸 2-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)乙酯(PIPEMA)和聚甲基丙烯酸 3-(3-吡啶基)丙酯(PPyPMA)(图 1),把 PIPEMA 和 PPyPMA 分别作为卤键给体和受体,在丁酮(MEK)中组装了卤键多层膜.然后研究了在丁酮中组装的多层膜在水中和在有机溶

剂中的脱附情况,为了提高多层膜在有机溶剂中的稳定性我们采取了两条途径:(1)用化学反应使高分子交联;(2)采用同时具有氢键给体和卤键给体的共聚物组装多层膜.

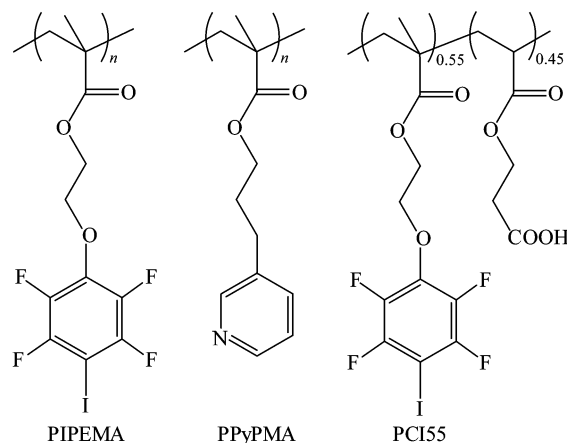


Fig. 1 Structures of PIPEMA, PPyPMA and PCI55

1 实验部分

1.1 原料

碘五氟苯、3-(3-吡啶基)丙醇和丙烯酸 2-羧基乙酯购于 Aldrich;2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)为北京化学试剂公司产品,用甲醇重结晶提纯;乙二醇、无水硫酸镁、甲醇、二氯甲烷、氯仿和环己烷购于北京化学试剂公司;丁酮、四氢呋喃、乙酸乙

* 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿;2011-04-20 收稿,2011-06-01 修稿;国家自然科学基金(基金号 20674028)和新世纪优秀人才支持计划资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wangliyan@vip.sina.com

酯和石油醚购于天津天泰试剂公司.

1.2 测试表征

核磁(NMR)谱图在 Bruker 公司 Avance 500 MHz 核磁共振仪上获得. 高分子的分子量在 Waters 410 凝胶渗透色谱仪(GPC)上测得. 紫外可见光谱在 Perkin Elmer 公司 Lambda 800 紫外-可见光谱仪上测得. 单体质谱在 Agilent 1100 型半制备型液相色谱-质谱仪上获得. 石英晶体微天平(QCM)测试在 KSV QCM-Z500 仪器上进行, 先用乙醇浸洗用于 QCM 的银电极(9 MHz), 然后将其浸入 11-巯基十一酸的乙醇溶液中 24 h 得到羧基修饰的银电极表面. X 射线光电子谱在 Thermo ESCALAB250 上获得. 原子力显微镜(AFM)图像在 Digital Instruments Dimension 3100 上采用轻敲模式获得. 薄膜厚度在 Veeco 公司的 Dektak 150 台阶仪(Surface Profiler)上测得.

1.3 高分子的合成

1.3.1 聚甲基丙烯酸 2-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)乙酯(PIPEMA)的合成

以 15.3 mmol 碳酸铯为缚酸剂, 将溶有 7.7 mmol 碘五氟苯的 10 mL 干燥 THF 慢慢滴加到溶有 76.7 mmol 乙二醇的 30 mL 干燥 THF 中, 滴加完毕后回流 24 h. 然后过滤除去无机盐, 将所得溶液旋转蒸发除去溶剂. 所得的粗产物用水和氯仿萃取, 收集氯仿层用无水硫酸镁干燥后旋转蒸发浓缩. 把粗产物以体积比为 20:1 的 CH_2Cl_2 和甲醇为展开剂柱层析分离, 得到 2-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)乙醇(油状物), 产率为 38%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ): 4.35 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.95 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$).

室温下, 将过量的新制备的甲基丙烯酰氯的 THF 溶液缓慢滴加到含有 2-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)乙醇和三乙胺的 THF 中, 然后加热回流 12 h. 过滤除去铵盐, 旋转蒸发除去溶剂, 再用水和氯仿萃取, 收集氯仿层用无水硫酸镁干燥, 旋转蒸发浓缩后以体积比为 7:1 的环己烷和乙酸乙酯为展开剂柱层析分离, 得到甲基丙烯酸 2-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)乙酯, 产率为 73%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ): 6.09 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, *trans*); 5.59 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, *cis*); 4.48 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 1.93 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$). 质谱计算值为 $m/z = 403.95$; 测量值为 $m/z = 404.9$.

将 2 mg AIBN 和 2.00 g 甲基丙烯酸 2-(4-碘-

2,3,5,6-四氟苯氧基)乙酯加入到 10 mL 干燥 THF 中, Freeze-pump-thaw 3 次除氧, 在氮气保护下加热回流反应 48 h. 然后用正己烷沉淀分离, 室温真空干燥, 得到白色粉末状 PIPEMA, 产率约为 50%, 数均分子量为 2.16×10^4 (GPC). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ): 4.41 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 4.24 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.85 ($-\text{CH}_2-$, main chain); 1.03, 0.88 ($-\text{C}(\text{CH}_3)-$, main chain).

1.3.2 聚甲基丙烯酸 3-(3-吡啶基)丙酯(PPyPMA)的合成

室温下将新制备的甲基丙烯酰氯的 THF 溶液缓慢滴加到含有 3-(3-吡啶基)丙醇和三乙胺的 THF 中, 加热回流反应 10 h. 过滤除去铵盐, 旋转蒸发除去溶剂, 用水和氯仿萃取, 用体积比为 8:1 的环己烷和乙酸乙酯为展开剂柱层析分离, 得到甲基丙烯酸 3-(3-吡啶基)丙酯, 产率约为 65%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ): 8.41, 7.47, 7.18 (pyridyl); 6.05 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, *trans*); 5.52 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, *cis*); 4.13 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-$); 2.67 ($-\text{CH}_2-$, pyridyl); 1.96 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.90 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$).

将 13.6 mg AIBN 和 2.79 g 甲基丙烯酸 3-(3-吡啶基)丙酯溶解在 10 mL 无水 THF 中, Freeze-pump-thaw 3 次除氧, 在氮气保护下加热回流反应 36 h. 将得到的混合物用正己烷沉淀分离, 室温真空干燥得到淡黄色固体 PPyPMA, 产率约为 72%, 数均分子量约为 3.13×10^4 . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ): 8.41, 7.45, 7.16 (pyridyl); 3.96 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-$); 2.64 ($-\text{CH}_2-\text{pyridyl}$); 1.91 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.85 ($-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, main chain); 1.06, 0.90 ($-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, main chain).

1.3.3 共聚物(PCI55)的合成

在圆底烧瓶中将甲基丙烯酸 2-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)乙酯和丙烯酸 2-羧基乙酯按摩尔比 1:1 溶于无水 THF, 加入 AIBN, Freeze-pump-thaw 3 次除氧, 在氮气保护下加热回流反应 48 h. 然后用正己烷沉淀分离混合物, 室温真空干燥, 得到白色粉末状共聚物, 产率约为 54%.

我们用该共聚物和相应均聚物的核磁谱和紫外光谱推算共聚物中 2 种结构单元的含量, 得到甲基丙烯酸 2-(4-碘-2,3,5,6-四氟苯氧基)乙酯在共聚物中的含量约为 55%, 因此把共聚物记为

PCI55.

1.4 PIPEMA/PPyPMA 多层膜的组装

为了方便紫外可见光谱的检测,我们以石英片为基片进行层层组装.将羟基化的石英片浸入 3-氨基丙二甲基甲氧基硅烷的二甲苯溶液中发生表面化学反应,得到氨基修饰的表面.

多层膜的组装在丁酮或四氢呋喃中进行.对于每个多层膜的制备,用于配制高分子溶液的溶剂和浸洗溶剂相同.首先将氨基修饰的石英片浸入 PIPEMA 的溶液(0.5 g/L)中 10 min,取出后用溶剂浸洗 3 次,每次 1 min,随后在空气中晾干;再将基片浸入 PPyPMA 的溶液(0.3 g/L)中 10 min,取出后用溶剂浸洗 3 次,每次 1 min,随后在空气中晾干.重复上述两个步骤,用紫外可见光谱仪检验是否得到了层层组装多层膜 (PIPEMA/PPyPMA)_n, *n* 为多层膜的双层数.

2 结果和讨论

本文中用到的几种高分子的结构如图 1 所示,碘四氟苯基是卤键给体,吡啶基是卤键受体.经过层层组装和随后的紫外可见光谱的检验,发现可以在丙酮和丁酮中组装 PIPEMA/PPyPMA 卤键多层膜,但是当以 THF 或氯仿为组装溶剂时我们未能获得多层膜.我们用紫外可见光谱监测了多层膜在丁酮中的组装过程,图 2 是在丁酮中制备的 PIPEMA/PPyPMA 多层膜的紫外吸收光谱.在 233 nm 的吸收带是 PIPEMA 的特征吸收,在 263 nm 的吸收带是 PPyPMA 的吡啶环的吸收.从插图可以看出随着多层膜双层数的增加,在 263 nm 的吸光度值逐渐增大,表明能够在丁酮中成功地组装 PIPEMA/PPyPMA 多层膜.为了表征 2 种高分子之间的卤键,分别测量了 2 种高分子和多层膜的 X 射线光电子谱,发现多层膜的 *I*_{3d} 电子结合能下降了 0.25 eV^[8].

用 QCM 监测了多层膜的组装过程,应用 Sauerbrey 方程^[15, 16]计算出每双层高分子的平均沉积量为 9.64 μg/cm².利用台阶仪测得 (PIPEMA/PPyPMA)₉ 膜的平均厚度为 293 nm.图 3 是组装在硅片上的 (PIPEMA/PPyPMA)₉ 膜的 AFM 高度图,并通过软件计算得到 10 μm × 10 μm 的膜的平均表面粗糙度为 0.28 nm.

研究了 PIPEMA/PPyPMA 多层膜在几种溶剂中的脱附行为.多层膜可以在 pH = 3 ~ 13 的水溶液中稳定存在,这可能是因为这 2 种高分子在

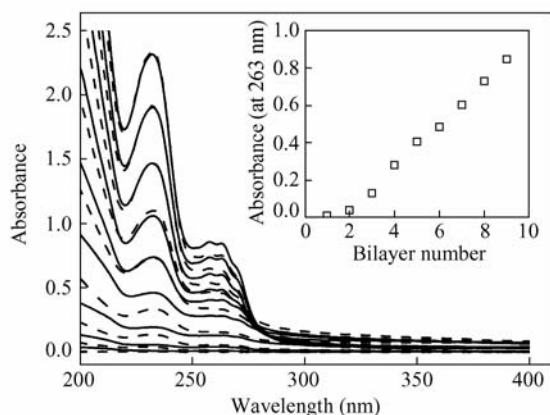


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of the (PIPEMA/PPyPMA)_n films assembled in MEK

Dashed lines are the spectra of the films with PIPEMA as the outmost layer, and solid lines, with PPyPMA as the outmost layer; Inset: growth of absorbance at 263 nm as a function of bilayer number

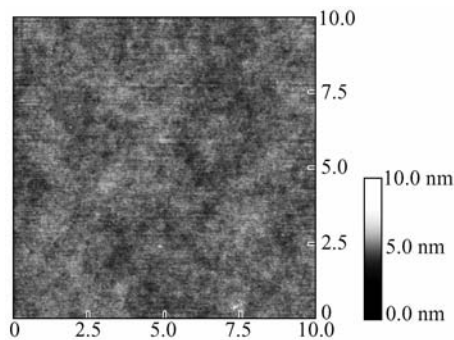


Fig. 3 AFM image (10 μm × 10 μm) of a (PIPEMA/PPyPMA)₉ film on a silicon slide

水中不溶解.我们用紫外吸收光谱监测了卤键高分子多层膜在有机溶剂中的脱附过程.在丁酮中组装了基于卤键的 (PIPEMA/PPyPMA)₁₀ 膜,测量其紫外吸收光谱,然后将此多层膜浸入到 THF 中,每隔一段时间取出测量其紫外吸收光谱,用薄膜在 263 nm 的吸光度值的变化计算薄膜的脱附百分率,脱附百分率为多层膜脱附的部分占原始多层膜的百分率.图 4 为根据 263 nm 的吸光度值的变化得到的 (PIPEMA/PPyPMA)₁₀ 膜在 THF 中的脱附动力学,多层膜的脱附速率很大,在 30 s 左右大部分多层膜脱附了,最大脱附率为 98%,在 233 nm 的吸光度值的减小与在 263 nm 的类似.高分子多层膜在氯仿和吡啶中的脱附动力学与在 THF 中的类似,在丁酮中组装的 PIPEMA/PPyPMA 多层膜在 THF、氯仿和吡啶中的最大脱附率都大于 97%.

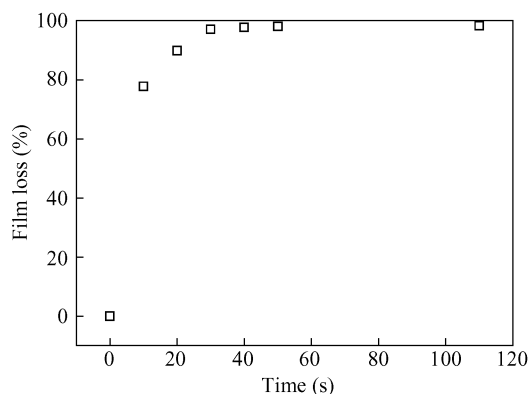


Fig. 4 Desorption kinetics of a (PIPEMA/PPyPMA)₁₀ film in THF
The calculation of film loss was based on the change in the absorbance at 263 nm.

为了提高多层膜在有机溶剂中的稳定性,我们首先以 1,3-二溴丙烷为交联剂,参照文献进行多层膜的化学交联^[17]. 交联实验的过程是,常温下在圆底烧瓶中加入几滴 1,3-二溴丙烷液体并把待交联的薄膜置于其中(薄膜与液相的二溴丙烷没有接触),用真空泵抽气 10 min,开始计时. 1,3-二溴丙烷蒸气与多层膜中的吡啶基团反应一段时间后取出,将薄膜浸入 THF 中直至脱附率不再增大. 为了表征 1,3-二溴丙烷和高分子多层膜之间的化学反应,我们记录了反应前后的红外光谱,如图 5 所示,PPyPMA 涂膜在与 1,3-二溴丙烷反应后 1575 cm⁻¹吸收峰变弱,在 1633 cm⁻¹出现新的吸收峰,说明生成了 *N*-烷基吡啶基. 多层膜在 1632 cm⁻¹的吸收峰源自 PIPEMA,在与 1,3-二溴丙烷反应后 1575 cm⁻¹吸收峰变弱,1633 cm⁻¹吸收峰变强,表明高分子多层膜与二溴丙烷反应后有一些吡啶基转变为 *N*-烷基吡啶基. 图 6 是 PIPEMA/PPyPMA 多层膜在 THF 中的最大脱附率与交联时间的关系图,在交联 20 min 时薄膜在 THF 中的最大脱附率就降低至 30%,在交联 120 min 时最大脱附率降低至 6%,说明利用 1,3-二溴丙烷蒸气交联 PIPEMA/PPyPMA 多层膜有效地提高了薄膜的稳定性.

2007 年,我们用 PIPBA、聚 4-乙烯基吡啶 (PVPy) 和聚 4-乙烯基苯酚 (PVPh) 组装了 (PIPBA/PVPy/PVPh/PVPy)₅ 多层膜,即以卤键为驱动力组装一个双层,再以氢键为驱动力组装一个双层,这种“杂化”多层膜的稳定性要远高于基于卤键的 (PIPBA/PVPy)₁₀ 多层膜^[8]. 在本文

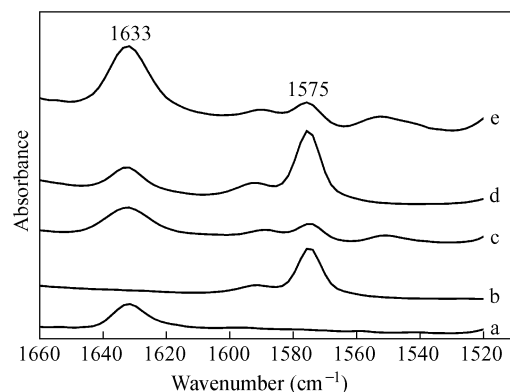


Fig. 5 FTIR spectra of PIPEMA cast film (a), PPyPMA cast film (b), PPyPMA cast film that reacted with 1,3-dibromopropane for 120 min (c), (PIPEMA/PPyPMA)₉ film (d), and (PIPEMA/PPyPMA)₉ film that reacted with 1,3-dibromopropane for 120 min (e)

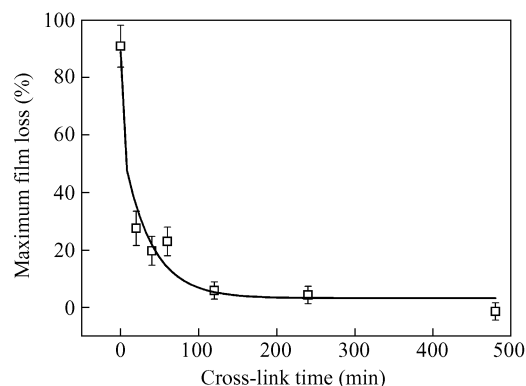


Fig. 6 Maximum film loss of (PIPEMA/PPyPMA)₉ films in THF as a function of cross-link time (cross-link reagent: 1,3-dibromopropane)
The line through the data points serves as a guide of the eye.

中,我们设计合成了同时含有卤键给体基团和氢键给体基团的共聚物 PCI55 (图 1), PCI55 和 PPyPMA 既可以形成卤键又可以形成氢键,期望利用氢键和卤键的共同作用来提高多层膜的稳定性. 我们在丁酮中组装了 PCI55/PPyPMA 多层膜,用紫外光谱监测了多层膜的生长(图 7MEK). 另外,与 PIPEMA 不同,PCI55 能够和 PPyPMA 在 THF 中组装多层膜(图 7THF),尽管高分子在 THF 中的组装量明显小于在 MEK 中的.

研究了 (PCI55/PPyPMA)₉ 膜在 THF 中的脱附动力学,如图 8 所示,PCI55/PPyPMA 多层膜的最大脱附率约为 46%. 比较图 8 和图 4,发现利用同时含有氢键给体和卤键给体的 PCI55 与 PPyPMA 进行层层组装可以得到更加稳定的薄

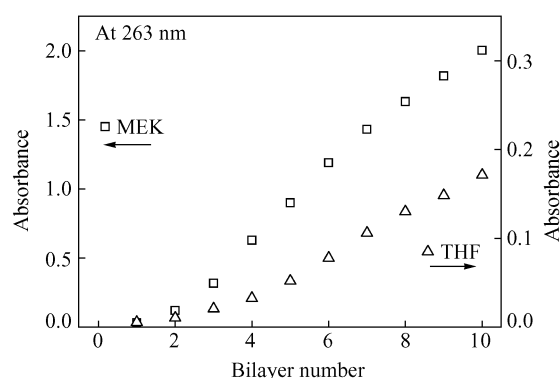


Fig. 7 Growth of absorbance of (PCI55/PPyPMA)_n films as a function of bilayer number

One film was assembled in MEK (left axis), and the other was assembled in THF (right axis).

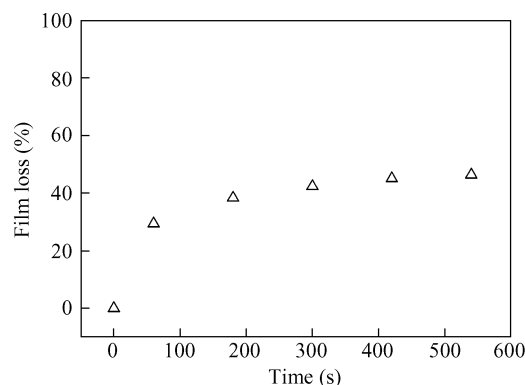


Fig. 8 Desorption kinetics of a (PCI55/PPyPMA)₉ film in THF

The calculation of film loss was based on the change in the absorbance at 263 nm.

膜,并且这种薄膜在 THF 中达到最大脱附率所需要的时间也更长.从另一个角度来看,在 PIPEMA 中引入氢键给体基团,实际上提供了一种调控多层膜溶解速率的方法.

3 结论

本文尝试利用 PIPEMA 和 PPyPMA 在有机溶剂中进行层层组装,在丁酮中进行层层组装能够

得到多层膜而在 THF 中不能.另外,发现在丁酮中组装的卤键多层膜在 pH = 3 ~ 13 的水溶液中稳定存在,然而在 THF、氯仿和吡啶中很快脱附.为了提高薄膜在有机溶剂中的稳定性,采取了两条途径:(1)使制备的多层膜化学交联;(2)采用同时具有氢键给体和卤键给体的共聚物进行组装.卤键多层膜表现出与静电力多层膜明显不同的性质,有可能产生在新领域应用的膜材料.

REFERENCES

- Decher G, Hong J D, Schmitt J. *Thin Solid Films*, 1992, 210/211: 831 ~ 835
- Zhang X, Shen J. *Adv Mater*, 1999, 11: 1139 ~ 1143
- Shen Jiacong (沈家骢). *Supramolecular Layered Structures — Assembly and Functionalization* (超分子层状结构——组装与功能). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2003
- Wang L, Wang Z, Zhang X, Shen J, Chi L, Fuchs H. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 509 ~ 514
- Stockton W B, Rubner M F. *Macromolecules*, 1997, 30: 2717 ~ 2725
- Cao Tingbing (曹廷炳), Yang Zhaohui (杨朝辉), Chen Jinyu (陈金玉), Cao Weixiao (曹维孝). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2001, (2): 274 ~ 276
- Corradi E, Meille S V, Messina M T, Metrangolo P, Resnati G. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1782 ~ 1786
- Wang F, Ma N, Chen Q, Wang W, Wang L. *Langmuir*, 2007, 23: 9540 ~ 9542
- Sun J, Wu T, Sun Y, Wang Z, Zhang X, Shen J, Cao W. *Chem Commun*, 1998, 1853 ~ 1854
- Cao T, Wei L, Yang S, Zhang M, Huang C, Cao W. *Langmuir*, 2002, 18: 750 ~ 753
- Shi F, Dong B, Qiu D, Sun J, Wu T, Zhang X. *Adv Mater*, 2002, 14: 805 ~ 809
- Harris J J, Derosé P M, Bruening M L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 1978 ~ 1979
- Cho J, Caruso F. *Macromolecules*, 2003, 36: 2845 ~ 2851
- Kharlampieva E, Sukhishvili S A. *Macromolecules*, 2003, 36: 9950 ~ 9956
- Wang Q, Zhong L, Sun J, Shen J. *Chem Mater*, 2005, 17: 3563 ~ 3569
- Yu A, Liang Z, Caruso F. *Chem Mater*, 2005, 17: 171 ~ 175
- Xu H, Gomez-Casado A, Liu Z, Reinhoudt D N, Lammertink R G H, Huskens J. *Langmuir*, 2009, 25: 13972 ~ 13977

LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF A HALOGEN-BONDED POLYMER MULTILAYER FILM AND IMPROVEMENT OF ITS STABILITY

LIU Huihui, CHEN Qiuxia, ZHAO Zan, WANG Liyan

(*State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012*)

Abstract Poly (2-(4-iodo-2,3,5,6-tetrafluorophenoxy) ethyl methacrylate) (PIPEMA) and poly (3-(3-pyridyl) propyl methacrylate) (PPyPMA) were designed and synthesized with iodotetrafluorophenoxy group as halogen-bonding donor and pyridyl group as halogen-bonding acceptor. After layer-by-layer assembly and verification with UV-Vis absorption spectroscopy, a halogen-bonded PIPEMA/PPyPMA multilayer film was successfully assembled in acetone and methyl ethyl ketone (MEK), while PIPEMA and PPyPMA were not assembled into a multilayer film in tetrahydrofuran (THF) or chloroform. The PIPEMA/PPyPMA multilayer film was further characterized with quartz crystal microbalance, atomic force microscope and surface profiler. The PIPEMA/PPyPMA multilayer film assembled in MEK is stable in water with pH values between 3 and 13 because the two polymers can not be dissolved in water. In contrast, the polymer film was desorbed in THF, chloroform and pyridine with maximum film loss greater than 97%. In order to improve the stability of a multilayer film in organic solvents, two approaches were applied. (1) A PIPEMA/PPyPMA multilayer film was cross-linked with 1,3-dibromopropane. As for the cross-linked film, the maximum film loss in THF is less than 6%. (2) A copolymer bearing both hydrogen-bonding donor and halogen-bonding donor was designed and synthesized. As for a multilayer film of the copolymer and PPyPMA, the film loss in THF decreased to 46%.

Keywords Halogen-bonding, Layer-by-layer assembly, Organic solvents, Desorption, Cross-link, Stability