

· 专论 ·

表面印迹交替层状组装薄膜^{*}

刘志华^{1,2,3} 张希^{2**}

(¹光化学转换与功能材料重点实验室 中国科学院理化技术研究所 北京 100190)

(²有机光电子与分子工程教育部重点实验室 清华大学化学系 北京 100084)

(³中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 在简要概述非常规交替层状组装这一进展后,重点总结了如何利用非常规交替层状组装以实现表面印迹膜的制备.模板分子与聚电解质在溶液中组装形成超分子复合物,然后以此超分子复合物为构筑基元,与感光性高分子,如重氮树脂,通过常规交替层状组装形成聚合物多层膜.利用聚合物多层膜之间的光化学反应形成稳定的多层膜,然后去除模板分子得到分子印迹交替组装薄膜.该研究表明不同的分子间相互作用均可用于分子印迹交替组装薄膜的制备,并且通过引入多点相互作用可以提高其选择性.以此为基础,交替层状组装分子印迹薄膜分别与微接触印刷和膜分离技术相结合,制备了具有正电荷选择性的印章材料和电荷选择性的膜分离材料,从而提供一种新的制备表面分子印迹材料的方法.

关键词 非常规交替层状组装, 分子印迹

交替层状组装 (layer-by-layer assembly) 技术的首次报道是在 1966 年,当时 Iler 等发现了将表面带有电荷的固体基片在带相反电荷的胶体微粒溶液中交替沉积可以获得胶体微粒超薄膜^[1],但是当时没有引起人们的重视.直到 1991 年 Decher 等重新提出静电交替沉积这一技术^[2],并将其应用于聚电解质多层膜制备中,由此带动了此领域快速地发展^[3~6].交替层状组装技术的长足发展得益于其与生俱来的许多优点:组装方法简单,成膜物质丰富,基底适应性宽,将不同的功能性构筑基元按照一定顺序进行组装,可实现具有特定结构与功能薄膜^[7].目前,人们已经发展了基于静电、氢键、 π - π 相互作用、疏水作用,层间化学反应等不同推动力的组装方法,许多构筑基元基于这类常规的交替沉积组装技术即可实现多层薄膜的制备.尽管如此,还有许多构筑基元,如单电荷小分子、疏水分子、非极性分子等材料无法通过常规交替层状组装技术构建薄膜体系.为了解决这一问题,我们发展了一系列非常规交替层状组装方法^[8,9].所谓非常规交替层状组装,就是首先利用溶液中的超分子自组装对目标物质进行修饰,形成超分子复合物,然后将超分子复合物作为构筑

基元用于交替沉积,从而实现目标物质的交替层状组装.非常规交替层状组装方法成功地将液/固界面交替沉积与溶液中的超分子组装结合在一起,给多层膜带来新的结构和功能的同时,也架起了交替层状组装与其它技术结合的桥梁.

分子印迹技术^[10,11]是指以某一特定的目标分子为模板,制备对该分子具有特异选择性识别的聚合物的过程^[12].传统的分子印迹技术通过将模板分子、功能单体、交联剂混合在一起,聚合后再除去模板分子,得到分子印迹聚合物.虽然分子印迹聚合物有选择性高、制备相对简单和稳定性好等特点,但它也有局限性,如体相聚合物在粉碎时会造成印迹空腔的大量损坏,高度交联的聚合物刚性网络能够阻碍模板分子的洗脱,以及内部印迹位点并不能有效地识别模板分子等.为了突破这些局限,人们开始研究将印迹位点制备在材料近表面的表面印迹材料.以本研究组最近的工作为例,本文将介绍几种表面分子印迹交替层状组装 (SMILbL) 薄膜的构建方法,以及将 SMILbL 薄膜与其它技术相结合实现新型的分子识别表面和界面材料的制备.

^{*} 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿; 2011-04-27 收稿, 2011-05-17 修稿; 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 项目号 2007CB808000) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: Xi@mail. tsinghua. edu. cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11137

1 基于静电相互作用的单电荷分子非常规交替层状组装

静电交替层状组装时,溶液中的聚电解质在吸附到基底表面时,会将原先吸附在基底表面的抗衡离子释放到溶液中,从而增加了整个体系的熵值,这是一个自发的过程.带有大量电荷的聚电解质吸附在表面后,能够实现表面电荷的反转,为下一层组装带有相反电荷的聚电解质创造了条件.构筑基元带有的电荷越多,吸附过程中熵增也越大,组装也越容易进行.基于以上原理,带有大量电荷的聚电解质,和带有多个电荷的小分子都能直接用于交替层状组装.但是对于带有单个电荷的小分子,通过静电作用吸附到表面不会导致熵值的增加,不能自发地进行,最终导致单电荷的小分子无法用于交替层状组装.

为了解决以上问题,我们提出了将溶液中的静电复合与界面交替沉积相结合的非常规交替层状组装方法,实现了单电荷小分子的层状组装^[13].如图 1 所示,以蒽丙酸钠作为待组装的单电荷分子,先在水溶液中将其与聚阳离子进行预组装以形成基于静电作用的超分子复合物,再以此超分子复合物为构筑基元与聚阴离子交替组装.组装的过程中,蒽丙酸钠就在聚阳离子的包覆下形成了复合物多层膜.此聚电解质多层膜中的蒽丙酸钠小分子,可以通过浸泡于盐溶液中的方法从多层膜中释放出来,且释放的速率取决于溶液中的离子强度(图 1(b)).同时,我们还发现,蒽丙酸钠分子从膜中释放后,多层膜具有选择性地吸附带负电荷分子而排斥带正电荷分子的性质.此外,研究还表明包覆于聚电解质多层膜中的蒽丙酸在紫外光辐照下能发生环加成反应,其反应效率是在相应溶液中的 4 倍(图 1(c)),这说明聚电解质多层膜体系有可能作为一类新型的超分子薄膜反应器.类似地,选用带正电荷的小分子与聚阴离子形成超分子复合物,再与聚阳离子进行非常规交替层状组装,就将带正电的单电荷分子包覆于多层膜中.所获得的多层膜释放正电荷小分子后,具有了选择性地吸附带正电荷分子而排斥带负电荷分子的性质^[14].

除静电相互作用,我们还发展了用氢键作为分子间相互作用力的非常规交替层状组装方法^[15].如,将一个两头连接三聚氰胺基团的偶氮苯衍生物(DTA)和聚丙烯酸(PAA)在甲醇中复

合,形成基于多重氢键超分子复合物.该复合物能够与重氮树脂交替组装,形成包覆 DTA 小分子的交替组装多层膜.释放膜中的小分子以后,该多层膜可以选择性地再吸附 DTA 小分子.以上研究表明,非常规交替层状组装方法不仅能实现原本无法组装的小分子层状组装,而且可以赋予得到的多层膜一定的选择性吸附能力.

2 基于静电作用的交替层状组装表面印迹多层膜

带有多个电荷的有机分子可以作为交替层状组装的构筑基元来构筑多层膜.但是通过这种传统交替组装方法得到的多层膜有一个缺陷,如果把其中的有机小分子洗脱之后,就会直接导致整个多层膜体系的崩塌,无法得到具有分子印迹功能的多层膜.结合通过非常规交替层状组装将单电荷小分子组装进入多层膜的工作基础,我们提出了 SMILbL 的概念.以带有多个正电荷的卟啉分子(Por)为模板分子为例(图 2),首先将其与聚阴离子 PAA 通过静电作用,制备了超分子复合物(PAA-Por);以此复合物为构筑基元,与具有光反应性的聚阳离子——重氮树脂(DAR)^[16]交替层状组装,制备聚合物多层膜;通过紫外光辐照的方法,重氮树脂中重氮基团与聚丙烯酸中羧基之间发生原位光化学反应,将膜中的相互作用由静电力转化为共价键,从而极大地提高了多层膜的稳定性;将上述制备的印迹薄膜在 H_2O -DMF- $ZnCl_2$ (3:5:2, W/W/W)三元溶液中洗脱 20 min,使多层膜中的卟啉分子脱出,就可在多层膜内形成空腔,从而得到 SMILbL 膜.研究表明,SMILbL 膜对带有正电荷的卟啉分子既有良好的选择性吸附能力,又有很快的响应速度^[17].进一步通过石英晶体微天平原位监测该 SMILbL 膜对模板分子的吸附过程,实验结果表明洗脱模板分子后的多层膜在溶液中再吸附模板分子时会发生溶胀,从而有效地提高了对模板分子的吸附量^[18].类似的方案也可适用于组装和释放带有多个负电荷的卟啉分子^[19].

以此为基础,我们还将 SMILbL 薄膜与微接触印刷技术相结合,制备了对墨水分子具有选择性的印章^[20].如图 3 所示,首先在印章表面构筑 SMILbL 薄膜,然后将此印章吸附墨水分子并在金基底上进行微接触印刷,如果带有正电荷的酞菁衍生物作为墨水分子就可以吸附到印章的表面,

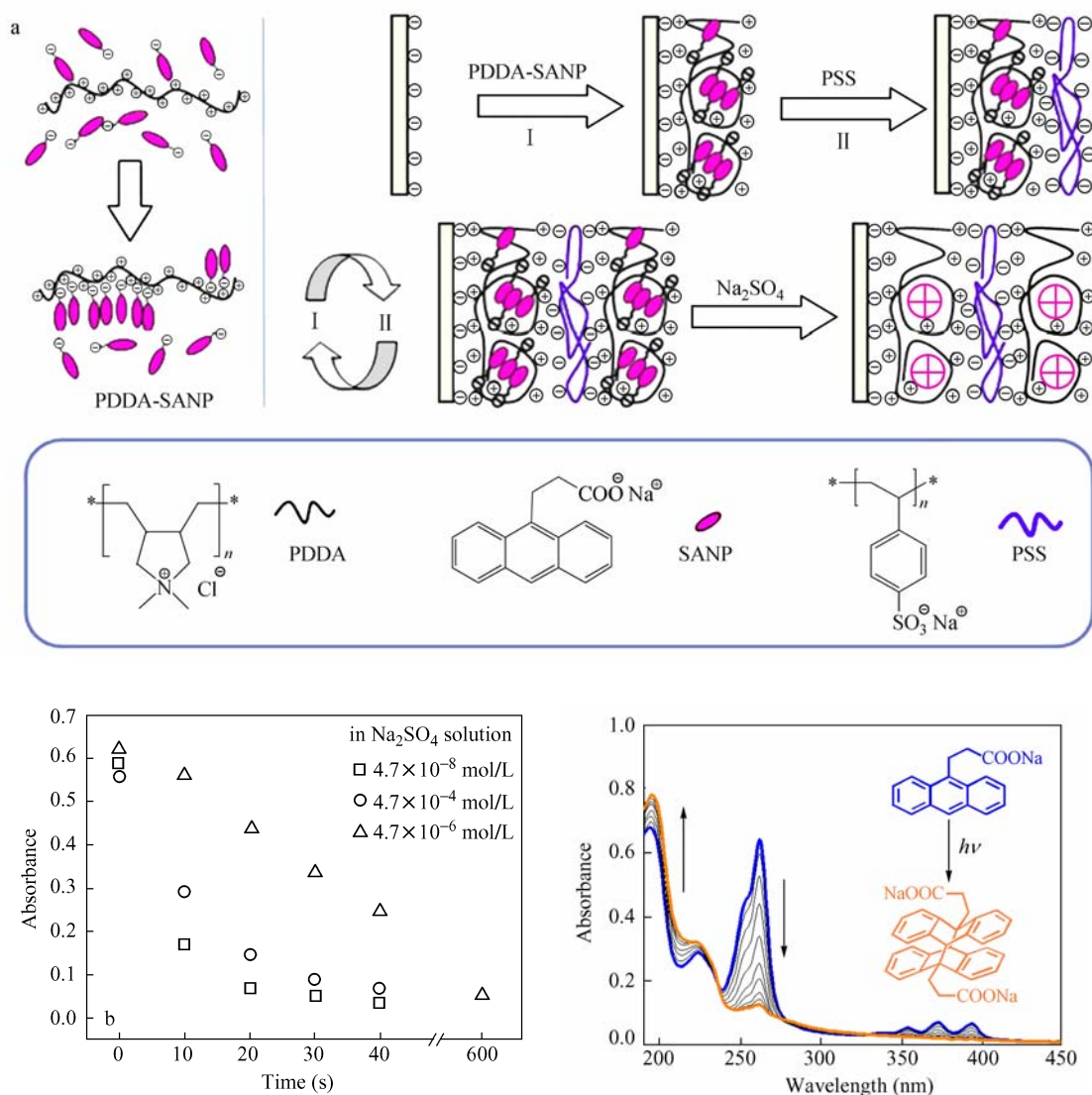


Fig. 1 (a) Schematic representation of the unconventional layer-by-layer deposition by PSS/PDDA-SANP; (b) Washing of SANP in multilayer film in Na_2SO_4 aqueous solution of varying concentration; (c) Photocycloaddition of SANP in multilayer film under UV irradiation (Adapted with permission from Chemistry of Materials; Copyright 2005 American Chemical Society)

并在接下来的印刷过程中转移到基底上得到图案化表面(图 3(b)). 反之,若带有负电荷的卟啉衍生物作为墨水分子就无法吸附到印章表面,因此也无法得到图案化表面(图 3(c)). 通过以上方法就可以得到能选择性的从溶液中吸取正电荷墨水分子的印章材料,实现了对正电荷墨水分子的选择性微接触印刷. 在构筑图案化表面的诸多技术中,微接触印刷技术是一种灵活有效且应用广泛的制备图案化表面的方法,其中非常重要的一方面就是研究如何对不同墨水分子进行选择性的印刷^[21]. 我们的研究提供了一种电荷选择性的直接微接触印刷方法,在对特定物质选择性分离、提取、纯化、富集以及转移方面有着潜在的应用价

值. 另外,考虑到交替组装薄膜对基底的广泛适应性,还有可能将 SMILbL 薄膜制备在聚合物滤膜材料的内部孔道中,制备具有离子选择性的复合滤膜材料.

3 基于多价相互作用的交替组装表面印迹多层膜

为进一步提高 SMILbL 薄膜的选择性,并且增进对印迹薄膜识别的机理和识别效率的理解. 我们将基于氢键的多重相互作用引入 SMILbL 薄膜中,以多重氢键为作用力来实现对具有相似结构分子的选择性吸附^[22]. 其具体实现方法如图 4 所示,选取了具有多个氢键识别位点的模板分子-

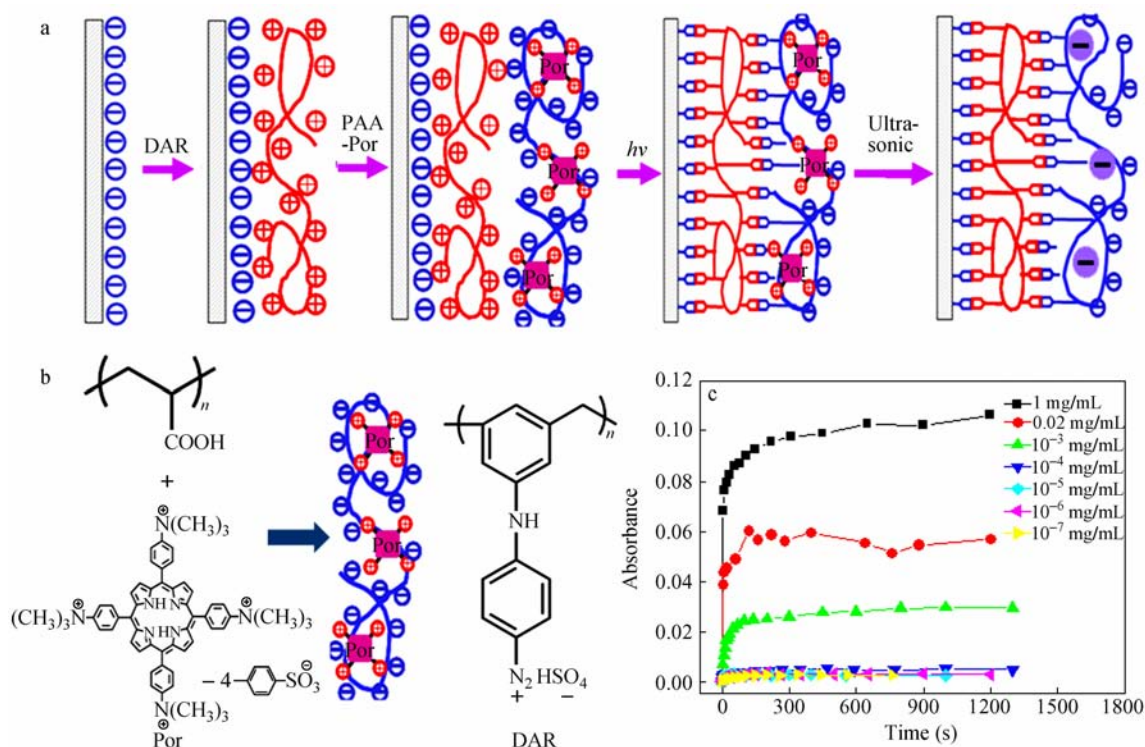


Fig. 2 (a) Schematic illustration of SMILbL film based on electrostatic interaction; (b) Chemical structure of the building block; (c) Time-dependent absorbance of the Por loaded to the imprinted film at different bulk concentration (Adapted with permission from Advanced Functional Materials; Copyright 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

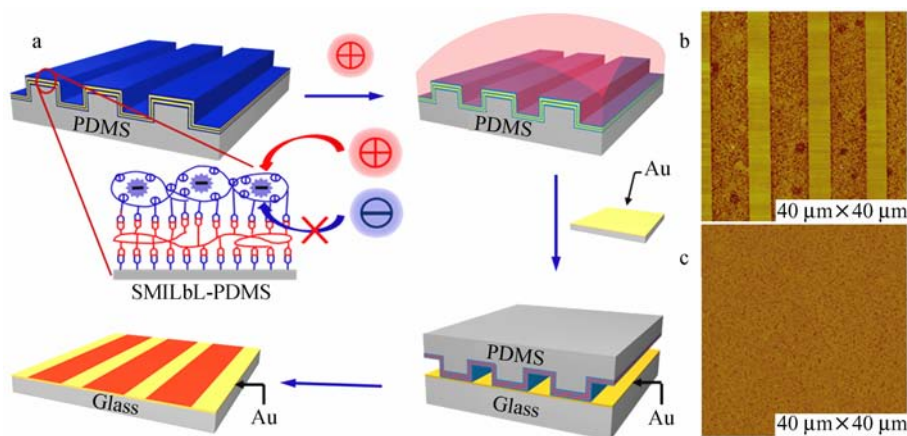


Fig. 3 (a) Schematic illustration of cation selective microcontact printing; (b) Surface pattern generated by cationic ink; (c) Surface pattern generated by anionic ink (Adapted with permission from Advanced Materials; Copyright 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

茶碱衍生物,通过可逆的二硫链接枝到 PAA 聚合物链上以形成前驱体 PAAtheo₁₅,再通过溶液中的预组装使 PAAtheo₁₅通过氢键识别形成共价键-氢键复合物.最后,将这种复合物与 DAR 进行交替沉积得到多层膜.在光交联和打断二硫键洗脱茶碱残基之后,就实现了在交替沉积薄膜中构筑稳定的具有多识别位点的结合空腔,从而可以用于

对结构相近的茶碱衍生物分子进行识别.研究表明 SMILbL 薄膜对于 7-(羟基乙基)茶碱的吸附能力比具有相似结构的咖啡因强.同时通过 Scatchard 分析,表明 SMILbL 薄膜的印迹效率可比传统印迹体系高三个数量级.而且印迹效率的提高也是特异性的,对于吸附能力最强的分子,薄膜的印迹效率也最高.

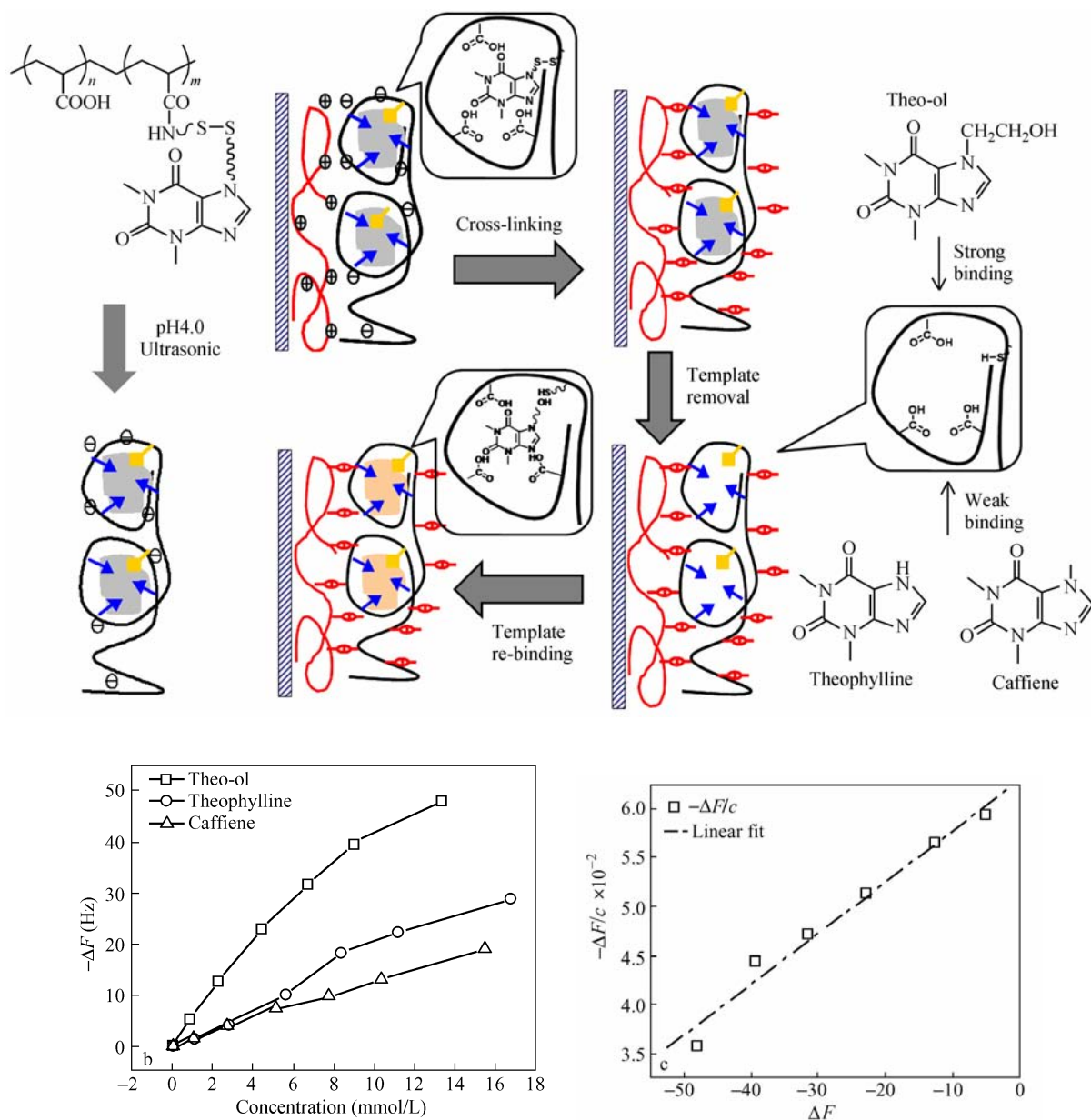


Fig. 4 (a) Schematic illustration of the SMILbL film based on multivalent interaction; (b) Loading amount detected by quartz crystal microbalance; (c) Scatchard analysis of SMILbL film to Theo-ol (Adapted with permission from Langmuir; Copyright 2008 American Chemical Society)

4 结语与展望

在非常规交替层状组装的基础上,发展了表面印迹交替层状组装薄膜的制备方法,其具有如下优点:(1)交替层状组装构筑单元选择性范围较宽,(2)交替层状组薄膜易于调控,可通过简单增加沉积层数的方法达到对印迹位点数量和深度

分布的控制,(3)高分子可通过各种方式与模板分子结合得到复合构筑单元,新多点相互作用的引进可能提高选择性,(4)交替层状组装薄膜具有优良的基底适应性,从平面到球状以致多孔物质都可以作为基底,可以大大地提高印迹材料的比表面积.由此预见此方法可以拓展至不同的体系,构建具有不同识别能力的表面印迹膜材料.

REFERENCES

- 1 Iler R K. J. Colloid Interf Sci, 1966, 21: 569 ~ 594
- 2 Decher G, Hong J. Macromol Chem Macromol Symp, 1991, 46: 321 ~ 327
- 3 Decher G. Science, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 4 Zhang X, Gao M L, Kong X X, Sun Y P, Shen J C. Chem Commun, 1994, 1055 ~ 1056
- 5 Schmitt J, Decher G, Dressick W J, Brandow S L, Geer R E, Shashidhar R, Calvert J M. Adv Mater, 1997, 9: 61 ~ 65
- 6 Wang Z S, Sasaki T, Muramatsu M, Ebina Y, Tanaka T, Wang L Z. Chem Mater, 2003, 15: 807 ~ 812
- 7 Zhang Xi(张希). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (10): 905 ~ 912
- 8 Zhang X, Chen H, Zhang H Y. Chem Commun, 2007, 1395 ~ 1405
- 9 Liu X K, Zhou L, Geng W, Sun J Q. Langmuir, 2008, 24: 12986 ~ 12989
- 10 Mosbach K, Vlatakis G, Andersson L L, Muller R. Nature, 1993, 361: 645 ~ 647
- 11 Whitecombe M J, Rodriguez M E, Villar P, Vulfson E N. J Am Chem Soc, 1995, 117: 7105 ~ 7111
- 12 Tan Tianwei(谭天伟). Molecular Imprinting Technique and Application(分子印迹技术及应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2010. 1 ~ 12
- 13 Chen H, Zeng G H, Wang Z Q, Zhang X, Peng M L, Wu L Z, Tung C H. Chem Mater, 2005, 17: 6679 ~ 6685
- 14 Chen H, Zeng G H, Wang Z Q, Zhang X. Macromolecules, 2007, 40: 653 ~ 660
- 15 Zeng G H, Gao J, Chen S L, Chen H, Wang Z Q, Zhang X. Langmuir, 2007, 23: 11631 ~ 11636
- 16 Cao T B, Chen J Y, Yang C H, Cao W X. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 181 ~ 184
- 17 Shi F, Liu Z, Wu G L, Zhang M, Chen H, Wang Z Q, Zhang X. Adv Funct Mater, 2007, 17: 1821 ~ 1827
- 18 Gauczinski J, Liu Z, Zhang X, Schönhoff M. Langmuir, 2010, 26: 10122 ~ 10128
- 19 Niu J, Shi F, Liu Z, Wang Z Q, Zhang X. Langmuir, 2007, 23: 6377 ~ 6384
- 20 Liu Z H, Yi Y, Xu H P, Zhang X, Ngo T H, Smet M. Adv Mater, 2010, 22: 2689 ~ 2693
- 21 Xu H P, Huskens J. Chem Eur J, 2010, 16: 2342 ~ 2348
- 22 Niu J, Liu Z H, Fu L, Shi F, Ma H W, Ozaki Y, Zhang X. Langmuir, 2008, 24: 11988 ~ 11994

SURFACE MOLECULAR IMPRINTED LAYER-BY-LAYER FILM

LIU Zhihua^{1,2,3}, ZHANG Xi²

(¹ Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² Key Lab of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(³ Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract This feature article is to summarize the methods of preparing surface molecular imprinted films utilizing unconventional layer-by-layer (LbL) assembly. Template molecules first preassembled with polyelectrolyte in solution to form supramolecular complex. Thus preassembled complex was used sequentially as a building block to construct LbL thin film with other photoreactive building block such as diazo resin at solid/liquid interface. Through photo cross-linking in between layers of the multilayer film following with template washing, the surface molecular imprinted LbL (SMILbL) film was generated. Diversified interactions have been introduced to fabricate the SMILbL film, and the selectivity of the SMILbL film could be effectively enhanced by the introduction of multivalent interaction. For practical application purposes, cation selective stamps and charge selective membranes have been demonstrated by combination of SMILbL film with corresponding microcontact printing and membrane separation technique, providing a new avenue for surface molecular imprinted materials.

Keywords Unconventional layer-by-layer assembly, Molecular imprinting