

聚电解质 PSS/PDDA 分子沉积膜表面性能研究*

高 芒 来 陈 刚 张 华

(北京石油大学化工学院 北京 102249)

摘 要 PSS/PDDA MD 膜紫外-可见吸光度与层数呈线性关系,其延长线基本为零证实了是一单分子层层状沉积过程;利用接触角测量仪跟踪 MD 膜沉积过程,其结果表明,层数较少时 PSS/PDDA MD 膜表面润湿性呈“奇-偶”性规律变化,层数较多时规律性不明显,这说明聚电解质 MD 膜结构缺陷随着层数的增加有增大趋势;通过对原子力显微镜(AFM)测定结果的分析,进一步证实了多层 PSS/PDDA MD 膜存在结构缺陷.

关键词 聚苯乙烯磺酸钠(PSS), 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA), 分子沉积(MD)膜, 表面性质

分子沉积(MD)膜是以阴阳离子间的静电相互作用为成膜驱动力,通过相反离子体系的单分子层交替沉积制备的层状有序超薄膜^[1-3].随着自组装技术的发展,基底表面高分子 MD 膜的研究逐渐成为热点,可以广泛应用在纳米颗粒组装,生物大分子和功能高分子组装等领域^[4-8].由于聚电解质阴阳离子在溶液中的构像比较复杂,在聚阴/阳离子多层膜体系中,两种聚电解质界面呈现互相穿插的结构^[9],所以聚电解质 MD 膜往往表现出与小分子 MD 膜不同的表面性质.目前,人们只是从成膜机理和影响成膜因素等方面对自组装膜缺陷进行了较多的研究^[10-12],而对 MD 膜结构缺陷及表面润湿性的研究报道较少,本文利用接触角测量仪和 AFM,通过分析 MD 膜表面形貌以及层间界面性质,对成膜后聚电解质(PSS/PDDA) MD 膜表面润湿性及结构缺陷进行了探讨.

1 实验部分

1.1 样品及试剂

聚苯乙烯磺酸钠 [Poly (sodium 4-styrene-sulfonate)] (M_w 为 70000 g/mol), 聚二烯丙基二甲基氯化铵 [Poly (dimethyldiallyl ammonium chloride)] (M_w 为 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ g/mol), 3-氨丙基-三乙氧基硅烷 (KH-550) 均为 Aldrich 公司的产品;二甲苯、甲苯、丙酮、氯仿、无水乙醇、浓硫酸和双氧水为分析纯;石英基片由中国科学院半导体研究所光电中心提供;实验用水为去离子水(电阻率大于

10 $M\Omega \cdot cm$).

1.2 石英基片处理及 MD 膜的制备

先用甲苯、丙酮、氯仿和无水乙醇依次超声清洗,然后用去离子水冲洗;再将石英基片放入 $H_2O_2:H_2SO_4 = 30:70$ (V:V) 的溶液中,煮沸至无气泡冒出,取出以大量水冲洗,110℃干燥备用;将表面羟基化的石英基片与 KH-550 的二甲苯溶液蒸汽反应,便得到氨丙基硅烷(APS)化基片,将其浸入 0.1 mol/L HCl 溶液中彻底质子化;将表面 APS 化石英基片浸入到 2×10^{-2} monomol/L 的 PSS 和浓度为 0.5 mol/L $MnCl_2$ 的混合溶液中^[13], 30 min 后取出,去离子水冲洗,吹干;将表面带有负电荷的石英基片浸入到浓度为 2 mg/mL 的 PDDA 溶液中, 70 min 后取出,去离子水冲洗,吹干;依次交替沉积,即可制得多层 PSS/PDDA MD 膜的石英表面.

1.3 仪器及测试方法

紫外吸收光谱采用岛津 UV-260 紫外可见光谱仪,在 1 nm 的狭缝宽度下测量沉积每层 MD 膜后的吸光度,检测 PSS/PDDA MD 膜沉积情况;利用 JC2000A 型平面接触角测量仪测量水在每层 MD 膜表面的接触角,由于液滴在固体表面的接触角数值与液滴体积和环境温度有关,为了研究接触角在每层 MD 膜表面的变化情况,室温(20℃)下,每次的液滴量控制在 2 μL ,取同一石英基片表面至少 5 次测得的平均值,研究接触角的变化情况;原子力显微镜采用 Pico Scan AFM,在扫描速度 4.3 line/s,扫描范围 2500 nm 的条件下观

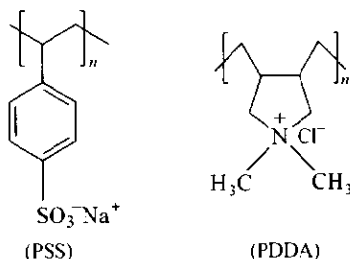
* 2002-12-09 收稿, 2003-03-07 修稿;重质油加工国家重点实验室开放课题(2002-05)

察石英表面 MD 膜形貌。

2 结果与讨论

2.1 PSS/PDDA MD 膜紫外-可见吸收光谱

PSS 和 PDDA 结构式如下图所示:



组装过程可用紫外-可见吸收光谱图进行监测, PSS 中的苯环在紫外线照射下可以发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 在紫外吸收谱图上所对应的吸收峰位置分别为 195 nm 和 225 nm, 因为 MD 膜比较薄, 所以苯环的 B 吸收带不明显. PDDA 分子吡咯环中 N 元素的吸收峰是由 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁引起的, 吸收峰位于 220 nm 左右, 恰好位于苯环的吸收带附近, 所以 225 nm 处吸收峰强度是苯环吸收和 PDDA 分子中吡咯环吸收强度之和。

每经过一次沉积, 在石英片的两面各形成一层 PSS 或 PDDA 层. 195 nm 处吸光度随沉积膜层数变化曲线如图 1 所示。

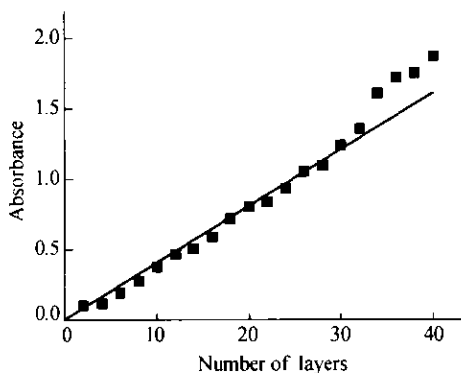


Fig. 1 Dependence of the absorbance at 195 nm on the number of PSS/PDDA MD films

225 nm 处苯环和 PDDA 中吡咯环吸光度之和随沉积膜层数变化曲线如图 2 所示。

由图 1、2 可知, 195 nm 处和 225 nm 处吸收带, 沉积 15 次之前吸光度与 PSS/PDDA MD 膜层数基本呈线性关系, 由此可知所得 MD 膜分子的膜厚度方向具有一定的纵向均匀性, 其延长线(图

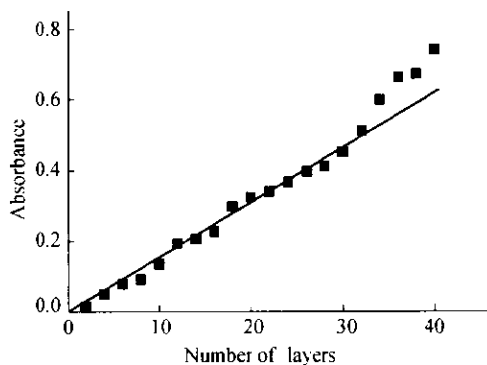


Fig. 2 Dependence of the absorbance at 225 nm on the number of PSS/PDDA MD films

中直线所示)基本为零可得沉积过程是单分子层层状沉积, 层数不同的 MD 膜最大吸收峰位置基本没有发生位移, 说明层与层分子间聚集现象不明显; 沉积 15 次之后的吸光度与 MD 膜层数关系无规律性, 且吸收峰位置有所位移, 这可能是由于所得 MD 膜层间分子互相缠结, 不具有纵向均匀性, 随着膜层数的增加, 聚电解质 MD 膜在结构上的缺陷逐渐明显。

2.2 PSS/PDDA MD 膜表面润湿性

图 3 是水在 APS 化石英表面 MD 膜接触角随膜层数(单面)的变化曲线。

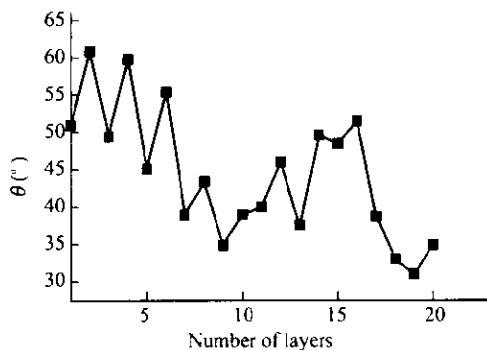


Fig. 3 Curve of the contact angle on different number of MD films supported by APS quartz

由图 3 可知, 水在 PSS/PDDA MD 膜表面接触角随膜层数的变化在 1~10 层较为规则, 符合“奇-偶”性变化规律; 且水在 PSS MD 膜表面的接触角较小, 表明 PSS 亲水性比 PDDA 亲水性强^[14]. 奇数层与偶数层 MD 膜接触角相差较大, 表明分子端基是 MD 膜表面性质的主要影响因素; 而水在 11~20 层 MD 膜上接触角的变化没有规律。

上述现象与 MD 膜中沉积分子的结构有关, 聚电解质的结构极为复杂, 相近两层聚电解质分

子链段相互“穿插”,带有正负电荷的聚电解质在交替沉积的过程中发生缠结,前一层聚电解质分子会对外层 MD 膜表面性质有所影响,因此 MD 膜表面性质取决于最外层和前几层 MD 膜聚电解质分子的理化性质.聚电解质分子 MD 膜表面性质往往并不反映分子的内部结构,膜在干燥后,聚电解质的分子链和端基紧密的覆盖在膜的表面,加之“穿插”效应共同导致水在 MD 膜表面接触角的不规则变化^[15].随着 MD 膜层数增加,“穿插”效应的累积使 MD 膜在组装至一定层数后会出现缺陷并逐渐失去自组装特性^[16],所以在 11~20 层 PSS/PDDA MD 膜上接触角变化异常,不符合“奇-偶”性规律.

2.3 石英表面 PSS-PDDA MD 膜表面形貌

石英表面第 20 层 PSS-PDDA MD 膜表面形貌如图 4 所示.

图 5 和图 6 是 PSS-PDDA MD 膜表面 AFM 截面分析图和摩擦力图.

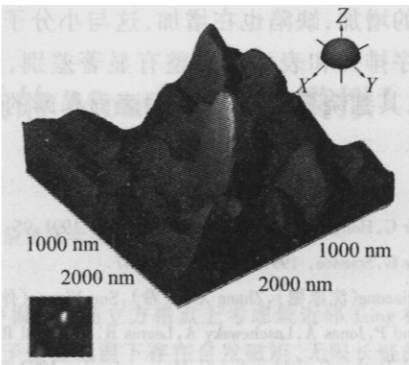


Fig. 4 AFM image of the 20th PSS-PDDA MD film on the APS modified quartz substrate

由图 4、5 可知,横坐标为 500 nm/div,表面起伏有 1.5 nm 左右,表明聚电解质 PSS-PDDA 膜表面起伏较大,有明显的颗粒状突起;由图 6 可知,第 20 层 PSS-PDDA 膜表面摩擦力大小不均,表明表面性质不均匀.这是因为高分子长链的缠绕特性,在组装的过程中不可避免地产生堆砌缺陷,随

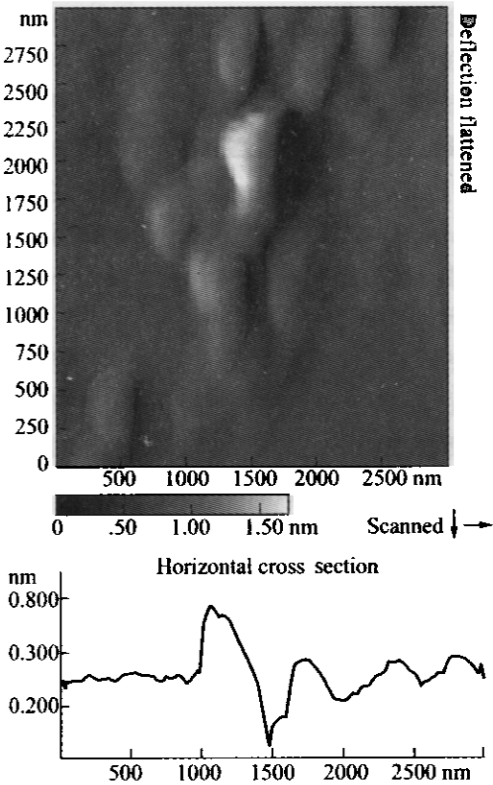


Fig. 5 AFM section analysis image of the 20th PSS-PDDA MD film

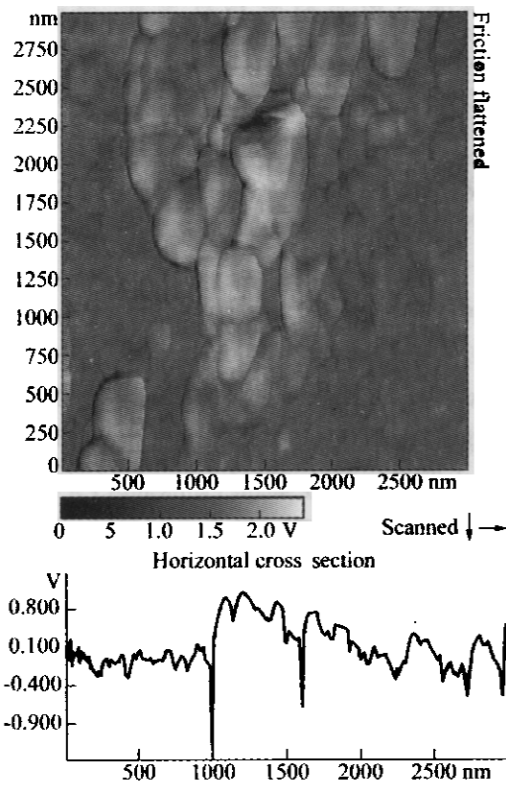


Fig. 6 AFM frictional force analysis image of the 20th PSS-PDDA MD film

着层数的增加,缺陷也在增加,这与小分子 MD 膜的较有序排列和表面较平整有显著差别,且分子链越长,其缠绕程度越大,在层表面暴露的负离子

数目就会减少,造成层间的缺陷就越多^[17]。图 4、5 和 6 进一步说明了 PSS-PDDA 膜表面性质不均匀。

REFERENCES

- 1 Decher G, Hong J D. *Ber Busenges Phys Chem*, 1991, 95: 1430 ~ 1434
- 2 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 3 Shen Jiacong(沈家骢), Zhang Xi(张希), Sun Yipeng(孙轶鹏). *Progress in Natural Science(自然科学进展)*, 1997, 7(1): 1 ~ 6
- 4 Bertrand P, Jonas A, Laschewsky A, Legras R. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 319 ~ 348
- 5 Lvov Y, Decher G, Sukhorukov G. *Macromolecules*, 1993, 26: 5396 ~ 5399
- 6 Kleinfeld E R, Ferguson G S. *Science*, 1994, 265: 370 ~ 373
- 7 Schmitt J, Grunewald T, Kjaer K, Pershan P, Decher G, Losche M. *Macromolecules*, 1993, 26: 7058 ~ 7063
- 8 Luo Hao(罗喈), Chen Jinyu(陈金玉), Luo Guobin(罗国斌), Chen Yanning(陈燕宁), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (6): 770 ~ 772
- 9 Li Qi(李琪), Chen Jinyu(陈金玉), Li Zichen(李子臣), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (1): 134 ~ 136
- 10 Finklea H O, Avery S, Lyvich M. *Langmuir*, 1987, 3: 409 ~ 413
- 11 Lvov Y, Decher G, Mohwald H. *Langmuir*, 1993, 9: 481 ~ 486
- 12 Chidsey C E D. *Science*, 1991, 251: 919 ~ 922
- 13 Decher G, Lvov Y, Schmitt J. *Thin Solid Films*, 1994, 244: 772 ~ 777
- 14 Chen Jinyu, Luo Guobin, Cao Weixiao. *Journal of Colloid and Interface*, 2001, 238: 62 ~ 69
- 15 Lvov Y, Decher G, Mohwald H. *Langmuir*, 1993, 9: 481 ~ 486
- 16 Tuo Xinlin(扈新林), Chen Zheng(陈峥), Wu Lifeng(吴立峰), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). *Chem J Chin Uni(高等学校化学学报)*, 2001, 2(22): 320 ~ 333
- 17 Huang Lan(黄兰), Gu Qianyi(顾倩颐), He Yuankang(何元康), Luo Guobin(罗国宾), Zhao Xinsheng(赵新生), Cao Weixiao(曹维孝). *Chem J Chin Uni(高等学校化学学报)*, 2002, 23(6): 1193 ~ 1197

STUDY ON THE SURFACE PROPERTIES OF MOLECULAR DEPOSITION (MD) FILMS CONSTRUCTED BY POLYELECTROLYTES (PSS/PDDA) ON QUARTZ SUBSTRATES

GAO Manglai, CHEN Gang, ZHANG Hua

(Faculty of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract The linear relationship between UV-absorbance of poly(styrene sulfonate)(PSS) / poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDDA) and the number of MD films confirms that PSS / PDDA monolayers are alternately deposited. The contact angle of water on polyelectrolyte MD films indicates that the surface wettability varies with the number of deposited layers exhibiting a regular odd-even effect, when the number is low. This regularity becomes not obvious when more layers are deposited. This phenomenon shows that the structural defect of polyelectrolyte MD films aggravates with the increment of the number of layers. Through analyzing Atomic Force Microscopy (AFM) images of PSS/PDDA MD films, granular protrusion of about 1.5 nm height can be detected. It indicates that the surface of MD films is rough. This means that molecules of adjoining layers can penetrate into each other and form unclear interface. The results of AFM further verify the uneven surface properties and structural defect of the 20th layer of a PSS/PDDA MD film.

Key words Poly (styrene sulfonate) (PSS), Poly (diallyldimethylammonium-chloride) (PDDA), Molecular deposition(MD) film, Surface properties