

·研究简报·

## 超支化聚负离子/超支化聚正离子自组装膜的制备及反应\*

唐黎明\*\* 邱 藤 由 虎 方 宇 虞新林 刘德山

(清华大学化工系 北京 100084)

**关键词** 超支化聚合物, 自组装膜, 反应, 表面形貌

自1991年以来,静电吸附自组装已发展成为制备具有特定纳米微结构聚电介质多层超薄膜的有效技术<sup>[1~3]</sup>.近年来,由于树枝状聚合物和超支化聚合物独特的物理化学性质,文献中已将它们与线性聚电解质一起用于静电吸附自组装过程<sup>[4~8]</sup>,但完全基于超支化聚合物分子间的自组装过程还鲜见报道.超支化聚合物所具有的大量末端和内部(如叔胺基)官能团,不仅可以用于调节自组装行为及组装膜的表面形貌<sup>[8]</sup>,而且还可用于组装膜的进一步改性,为制备具有可控微结构的功能膜材料提供了新途径.本文尝试以端羧

基超支化聚酯(简称PMPP)为聚负离子、端丙烯酸酯基超支化聚(酯-胺)(简称PEAC)为聚正离子,采用静电吸附自组装技术制备了以聚正离子为最外层的自组装膜,利用超支化聚正离子所带的大量丙烯酸酯基,研究了自组装膜的化学反应.

### 1 超支化聚合物的合成

采用文献[9]方法合成PMPP.先通过三羟甲基丙烷(TMP)与2,2-二羟甲基丙酸(bis-MPA)按摩尔比1:21反应,合成初始聚合物(PMPA),进一步通过PMPA与邻苯二甲酸酐反应制备羟基部分改性的PMPP,合成反应式见图1.

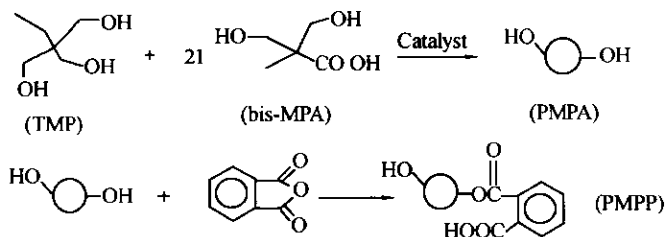


Fig. 1 Synthetic scheme of hyperbranched polymer PMPP

采用文献[10]的方法,在摩尔比1/1.2条件下,通过哌嗪和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的Michael加成反应,制备PEAC,其结构式见图2.

### 2 溶液聚集行为

将0.01 g PEAC溶于0.4 mL甲醇中,然后在超声波振荡下滴入10 mL pH=5的水中形成乳状液,将溶液滴在镀碳铜网上,静置干燥后,用H-800透射电子显微镜观察聚集体的形貌,用Zetasizer 3000HS激光粒度仪测量聚集体的粒径.

### 3 自组装膜的制备及表征

在适量NaOH存在下,将PMPP制成0.2 g/L的水溶液,再以稀盐酸将pH调至5.5作为聚负离

子.将PEAC溶解于pH=2的酸性水溶液中,然后以稀NaOH水溶液将其配制成0.2 g/L的不同pH的水溶液作为聚正离子.按照文献[7]的方法,分别用98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液和H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH(5:1:1)溶液对石英基片进行处理,清洗并凉干后备用.处理过的基片表面带有负离子,基于相反电荷之间的库仑力作用,将基片首先浸入PEAC溶液中10 min,取出用超纯净水冲洗2 min后,再将其浸入PMPP溶液中10 min,取出后用超纯净水冲洗2 min,得到第1层膜,重复上述过程,制得多层自组装膜.自组装膜的增长用UV-Vis光谱仪(Perkin Elmer, Lambda Bio 40)表征,膜

\* 2004-11-05 收稿,2005-02-28 修稿;国家自然科学基金(基金号20204005,50233030)和清华大学基础研究基金(基金号2002030)资助项目;

\*\* 通讯联系人, E-mail: tanglm@mail. tsinghua. edu. cn

表面形貌用 AFM (Tapping 方式) 检测, 膜对水滴的

接触角采用 Dataphysics OCA20 接触角测定仪测定.

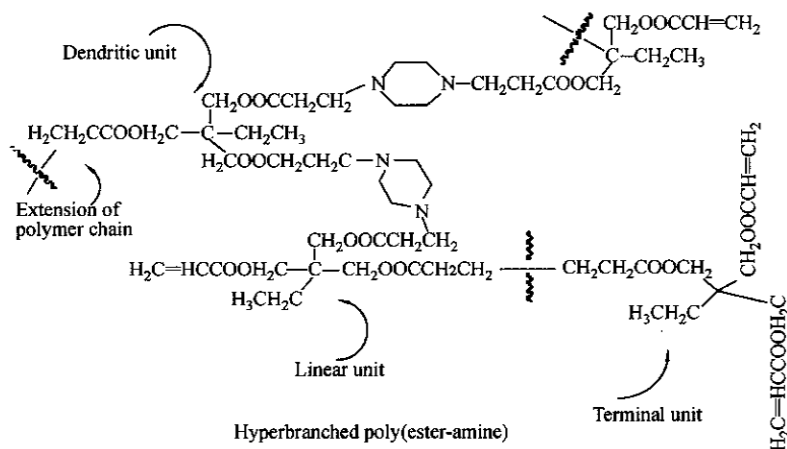


Fig. 2 Structural formula of hyperbranched poly(ester-amine) (PEAC)

#### 4 讨论

采用 DSC 测得 PMPP 的  $T_g$  为  $54.8^\circ\text{C}$ , 经氢核磁分析表明, 每个 PMPP 分子表面带有 9 个羟基和 15 个羧基<sup>[9]</sup>. 由于 PMPP 是由疏水性内核和大量末端羧基组成, 可将其视为一种两性聚负离子, 它在 DMF 和水 (体积比 1:100) 的混合溶剂中形成球形聚集体<sup>[9]</sup> 并可作为聚负离子与线型聚正离子进行静电吸附自组装<sup>[8]</sup>.

经氢核磁分析表明 PEAC 分子中线性单元、支化单元和末端单元的含量分别为 53.3%、24.7% 和 22.0%, 采用 Fréchet 方法求得支化度为 46.7%<sup>[10]</sup>. 采用 GPC 测得其数均分子量为 2546, 分散性指数为 1.842, 采用 DSC 测得其  $T_g$  为  $-11.4^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>. 在室温下, PEAC 为粘稠状液体, 溶于乙醇、丙酮和氯仿, 不溶于纯水, 但可溶解在酸性水溶液中, 并在适当的选择性溶剂中表现出聚集行为. 图 3 为 PEAC 在甲醇和水 (体积比为 1:100) 的酸性混合溶剂中的透射电镜照片, 可见, PEAC 分子在该混合溶剂中以 200 nm 左右的球形聚集体存在, 由于溶胀作用, 这种聚集体边缘呈松散的花边状. 经动态光散射仪分析表明, 当溶液 pH 分别为 2.8、3.6、5.0 和 6.5 时, 聚集体的体均粒径分别为 205.2、338.0、392.0 和 405.3 nm, Z 均粒径分别为 235.4、255.2、281.4 和 324.7 nm, 表明随着叔胺电离程度降低, 分子间的疏水聚集作用增强. 由于 PEAC 分子内部为可电离的叔胺基, 表面为疏水性丙烯酸酯基, 可将 PEAC 视为一种两性分子, 在叔胺电离的情况下, 柔性的 PEAC 分子发生构象调整, 将亲水的内核翻转至分子外围, 同时疏水端基相互聚集在一起, 形成类似“蝌蚪”

状结构, 多个 PEAC 分子间基于疏水聚集作用相互结合成外部亲水内部疏水的球状聚集体, 该聚集体通过电荷作用得以稳定分散于水中.

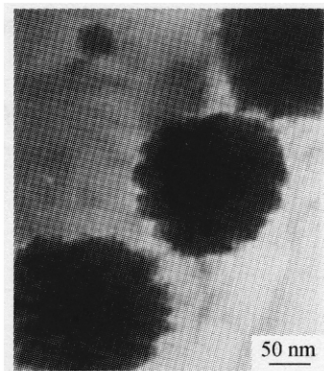


Fig. 3 Morphology of PEAC aggregates in methanol-water mixed solution at pH = 5.0 and methanol/water volume ratio of 1:100

由于 PEAC 的稀溶液 (0.2 g/L) 在强酸至弱碱范围内均具有表观上的稳定性, 在较宽的 pH 范围内, PEAC 均可作为聚正离子与聚负离子 PMPP 进行静电吸附自组装. 由于 PMPP 在紫外光区出现吸收峰, PMPP 与 PEAC 间的自组装膜的增长可以用紫外光谱逐层检测, 其最大吸收峰的增长对应膜厚的增长. 图 4 为 PEAC 在 pH = 5.5 条件下与 PMPP 的自组装行为, 随着自组装过程的进行, 组装膜的紫外光谱最大吸收不断增长, 说明组装膜的厚度在不断增加. 205 nm 处的紫外光谱最大吸收与自组装膜层数的线性关系 (图 4 插图) 说明每层膜的厚度较为一致; 同时, 随着膜厚度的增加, 无色石英基片逐渐变为微白色, 表明 PMPP/PEAC 间具有良好的自组装性能.

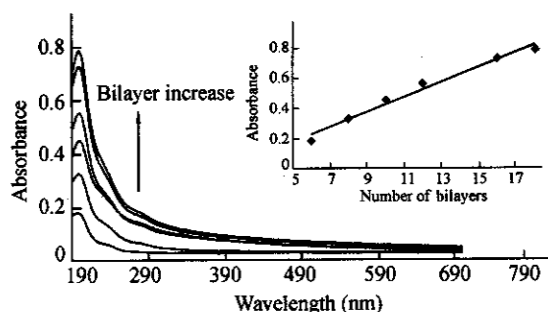


Fig. 4 UV-vis spectra of PMPP/PEAC with various numbers of bilayers and the relationship between the maximal absorbance and the number of bilayers

PEAC 在不同 pH 值水溶液中与 PMPP 分别组装成 8 层膜,其紫外最大吸收与 PEAC 溶液 pH 值的关系见图 5.可见膜的紫外最大吸收在弱酸至弱碱性范围内都有明显的增长,并在  $\text{pH} = 6 \sim 7$  之间出现最大值,表明在该 pH 值下得到的膜最厚.随着 pH 由 3.5 增加到 6.5, PEAC 分子的疏水性逐渐增强,并能以较大聚集体形式沉积在膜表面,随着膜表面 PEAC 分子数目的增多,也促进了 PMPP 分子的吸附,表现在紫外最大吸收的增加.

但进一步提高溶液 pH,由于 PEAC 电离程度进一步降低,静电吸附作用减弱,反而不利于自组装的进行.

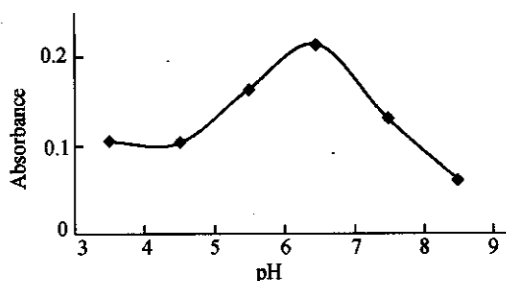


Fig. 5 The relationship between the maximal absorbance in UV-vis spectra and the pH value in different PEAC solution

在 8 层自组装膜表面再组装上 PEAC,得到以其为最外层的自组装膜,以 AFM 检测其表面形貌见图 6(a),由于 PEAC 为柔性分子,它在膜表面表现出较好的铺展和覆盖性能,组装膜表面相当平整,且原基材表面的起伏也几乎完全消失.由于 PEAC 分子表面具有大量活性双键,以其为最外层的自组装膜可进行进一步的反应.

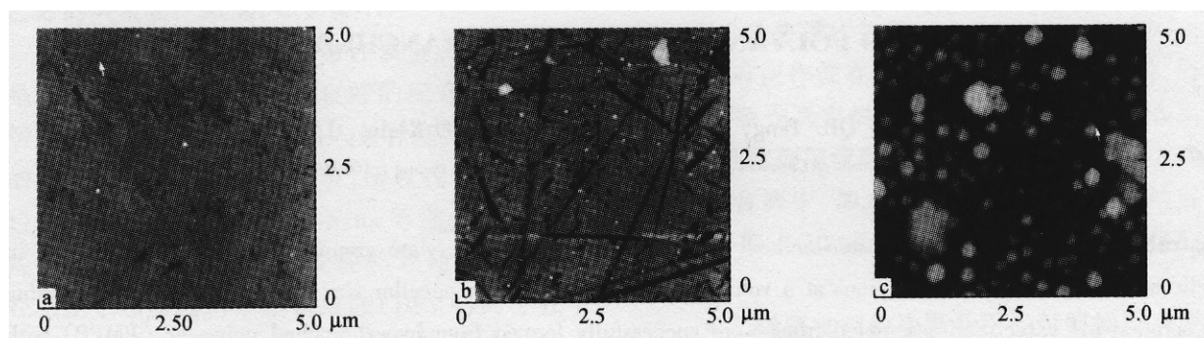


Fig. 6 The surface morphology of the self-assembled films with PEAC as the outlayer

a) Initial surface; b) The surface after the film was irradiated by UV light; c) The surface after the film was immersed in p-phenylenediamine aqueous solution

首先,将该组装膜浸入 10 wt% 的紫外光引发剂二苯甲酮的乙醇溶液中 3 min,然后以 1 kW 紫外灯照射 5 min 后,分别以乙醇和水对表面进行清洗,吹干后,得到光固化组装膜.以 AFM 考察光照前后组装膜的表面形貌表明经二苯甲酮溶液浸泡后的薄膜表面形貌与浸泡前没有区别.经光照及清洗后,薄膜的表面形貌见图 6(b),可见原基材表面的缺陷几乎完全呈现出来.经测定表明,在二苯甲酮溶液中浸泡前后组装膜的紫外最大吸收强度分别为 0.584 和 0.614 a.u.,经光照后组装膜的紫外最大吸收强度降为 0.488 a.u.,说明薄膜部分从基材表面脱落,而且这种脱落与固化反应

有关.由于 PEAC 分子具有高度支化结构及大量末端丙烯酸酯基,在光照过程中,随着丙烯酸酯基的聚合,分子间形成密集的网状结构,这种变化会造成固化材料脆性增加及附着力降低<sup>[11]</sup>,这样在清洗过程中组装膜极易从基材表面脱落.通过调节 PEAC 的支化度及端基反应程度,有望获得稳定的光固化膜.

在室温及  $\text{N}_2$  保护条件下,将同样的自组装膜浸入对苯二胺的水溶液中 72 h,取出经水充分清洗并吹干,得到淡紫色膜.另外,处理前后薄膜表面的接触角分别为  $72.7^\circ$  和  $90.0^\circ$ ,即处理后膜的疏水性增加.以 AFM 考察处理膜的表面形貌,结

果见图 6(c), 可见膜表面均匀分布着 200 nm 左右的规则球体, 个别较大的堆积物应为清洗不彻底所致. 上述结果充分说明对苯二胺已结合到薄膜表面.

由于对苯二胺分子难以与聚阳离子 HPEA 以静电吸附方式结合, 对苯二胺的引入可归因于所

带氨基与 HPEA 中丙烯酸酯基进行迈克尔加成反应所致, 由于对苯二胺分子的结合, 大量苯环间较强的超分子作用<sup>[12]</sup>使得多个分子相互结合成球状聚集体. 这种聚集体的形成过程及它们对组装膜表面性能的影响还在进一步研究中.

## REFERENCES

- 1 Decher G, Hong J D. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 1991, 95: 1430 ~ 1434
- 2 Hammond P T. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, 4: 430 ~ 442
- 3 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 4 Khopade A J, Caruso F. *Langmuir*, 2002, 18: 7669 ~ 7676
- 5 Casson J L, Wang H L, Roberts J B, Parikh A N, Robinson J M, Johal M S. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 1697 ~ 1702
- 6 Zhai J, Li Y S, He Q G, Jiang L, Bai F L. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 4094 ~ 4098
- 7 Qiu T, Tang L M, Tuo X L, Zhang X L, Liu D S. *Polymer Bulletin*, 2001, 47: 337 ~ 342
- 8 Qiu Teng(邱藤), Tang Liming(唐黎明), Tuo Xinlin(庹新林), You Hu(由虎), Wang Xiaogong(王晓工), Liu D S(刘德山), *Chem J Chin Univ (高等学校化学学报)*, 2004, 25: 971 ~ 974
- 9 Qiu T, Tang L M, Fu Z W, Liu D S. *Polym for Adv Technol*, 2004, 15: 65 ~ 69
- 10 Tang Liming(唐黎明), Fang Yu(方宇), You Hu(由虎), Yu Xiang(余翔). *Acata Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, (2): 301 ~ 304
- 11 Tang Liming(唐黎明), Fang Yu(方宇), Yan Liang(燕良), Fu Zhiwei(付志伟). *Chem Res Chin Univ(高等学校化学研究)*, 2004, 20: 248 ~ 252
- 12 Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. *Chem Rev*, 2001, 101: 4071 ~ 4097

## FORMATION AND REACTION OF SELF-ASSEMBLED FILMS BASED ON HYPERBRANCHED POLYANION AND HYPERBRANCHED POLYCATION

TANG Liming, QIU Teng, YOU Hu, FANG Yu, TUO Xinlin, LIU Deshan

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** Hyperbranched poly(ester-amine) (PEAC) with terminal acrylate groups aggregated into micelles in acidic methanol-water mixed solutions at a volume ratio 1:100, and the micellar size became large with increasing the solution pH value. Self-assembled films were successfully formed from hyperbranched polyester (PMPP) with terminal aromatic carboxylic acid groups and PEAC by layer-by-layer dipping and the process was affected by the pH value of PEAC solutions. With PEAC as the outlayer, further reaction of the self-assembled film based on acrylate groups was investigated. The film was irradiated by UV light and washed by ionizing water. The cured film fell off the substrate seriously due to the highly branched architecture of PEAC and the polymerization of acrylate groups. In addition, the self-assembled film was immersed in aqueous *p*-phenylenediamine solution for 72 h. Regular spherical particles in diameter of 200 nm were observed on the film surface, which was due to the strong arene-arene interaction of benzene rings introduced into the film surface through Michael addition between acrylate groups and amino groups in *p*-phenylenediamine.

**Key words** Hyperbranched polyester, Self-assembled film, Reaction, Surface morphology