

在 N,N -二甲基甲酰胺/水混合溶剂中 制备偶氮聚电解质自组装膜*

虞新林 陈 迪 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 利用静电吸附逐层自组装方法在有机溶剂 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和 H_2O 的混合介质中制备非水溶性偶氮聚电解质自组装多层膜.研究了 DMF 和 H_2O 的对比对自组装膜生长、结构与表面形态的影响.结果表明,DMF/ H_2O 的混合溶剂是非水溶性偶氮聚电解质自组装的理想介质,二者之间的对比对自组装膜的生长速度,膜的结构以及表面形态均有显著影响.随着混合溶液中 DMF 含量的升高,自组装膜的生长速度逐渐下降但线形生长关系越来越好,所得自组装膜中偶氮生色团的 H-聚集程度逐渐下降,而且自组装膜的表面越来越平整.

关键词 偶氮聚电解质, 自组装膜, 混合溶剂

芳香族偶氮化合物在光学领域具有巨大的潜在应用前景并长期受到人们的关注和研究^[1~4].近年来,利用静电吸附自组装将偶氮聚电解质制备成纳米薄膜已经成为一个实现偶氮化合物光学性能的重要手段^[5,6].按照经典的静电吸附自组装方法^[7,8],偶氮聚电解质与另一种带相反电荷的聚电解质被分别溶解在水溶液中,通过在某种平面上交替沉积得到自组装多层膜.在自组装膜生长过程中,通过调节溶液的 pH,离子强度等来控制自组装膜的生长速度以及膜的结构^[9~11].

但是,利用水做介质制备偶氮聚电解质自组装膜常常会遇到一些困难.其中,偶氮聚电解质水溶性差是其中最主要的问题之一^[12,13].由于偶氮生色团是疏水性基团,偶氮生色团含量较高的聚电解质常常水溶性较差,有时甚至不溶,所以不能利用水做介质进行自组装.其次,疏水性偶氮生色团在水性介质中容易发生 H-聚集^[14~17].而 H-聚集会降低偶氮生色团光致顺反异构化效率,这对于偶氮化合物的许多光学性能是不利的.

因此,选择合适的自组装介质是实现非水溶性偶氮聚电解质自组装的关键.本文尝试利用有机溶剂 DMF/ H_2O 的混合溶液作介质将非水溶性阴离子型偶氮聚电解质与聚(二烯丙基二甲基)氯化铵(PDAC)组装到多层膜中.选择 DMF/ H_2O 混

合溶液主要有两方面原因,一是 DMF 是大多数偶氮聚合物的良溶剂,可以很容易的解决偶氮聚电解质的溶解性问题.同时羧酸基团在 DMF 中有一定的电离度;二是有可能通过改变 DMF 和水的配比来调控偶氮聚电解质/PDAC 自组装膜的结构与性能.基于以上认识,本文研究了在不同 DMF/ H_2O 配比溶液中偶氮聚电解质自组装膜的生长规律,自组装膜内偶氮生色团的存在状态以及自组装膜表面形态的变化.研究表明,DMF/ H_2O 混合溶剂是制备非水溶性偶氮聚电解质自组装膜的理想介质,通过改变 DMF/ H_2O 的配比可以有效的避免偶氮生色团的 H-聚集.这种方法对于疏水性聚电解质的静电吸附自组装具有普遍的参考价值.

1 实验部分

实验所用偶氮聚电解质的分子结构及简称如图 1 所示.具体的合成过程与表征可参考文献[18].这种聚电解质可看作是丙烯酸与带有偶氮生色团的丙烯酸酯的无规共聚物.本实验所用 PEAPH 侧链偶氮生色团的官能化程度为 37%.由于偶氮生色团含量较高,所以 PEAPH 在水中的溶解性很差,但在极性有机溶剂如 DMF,四氢呋喃等中有很好的溶解性.

* 2004-04-06 收稿,2004-06-08 修稿;国家杰出青年科学基金资助项目(基金号 59925309);

** 通讯联系人, E-mail: wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

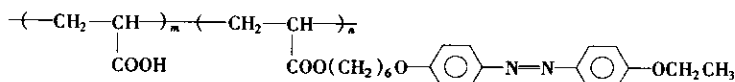


Fig. 1 Chemical structure of PEAPH

PEAPH 自组装溶液制备是将 5 mg 的 PEAPH 溶解在 2 mL 的 DMF 中,然后在超声振荡情况下将其逐滴加入到 20 mL 的 DMF/H₂O 的混合溶剂中,静置 12 h 待用。

制备自组装膜所用基底为石英片.在自组装前要进行预处理^[18].聚阳离子为购自 Aldrich 公司的聚(二烯丙基二甲基)氯化铵(PDAC),用超纯水(Milli-Q water 电阻率 > 18 MΩcm)将其稀释为结构单元浓度为 0.1 mmol/L 的稀溶液.组装过程是将处理并清洗干净的石英片浸入 PDAC 溶液中 10 min,取出浸入超纯水中 2 min 洗去表面附着液,然后清洗,吹干,再浸入到 PEAPH 溶液中.10 min 后取出清洗,吹干.当需要对自组装膜进行检测时,则在石英片洗净后将其吹干检测.重复以上过程便可得到自组装多层膜.用紫外-可见光谱仪(Perkin-Elmer Lambda Bio-40)检测 PEAPH/PDAC 自组装膜的生长过程.用原子力显微镜(AFM, Nanoscope III a, Digital Instruments Corp. Tapping mode)检测自组装膜的表面形貌。

2 结果和讨论

2.1 PEAPH/PDAC 自组装膜的生长

聚电解质自组装膜生长的关键是能否实现带相反电荷的聚电解质之间的稳定吸附.对 PEAPH/PDAC 自组装膜来说,当最外层为 PDAC 的自组装膜浸入到 PEAPH 的 DMF/H₂O 溶液中时,PEAPH 上的羧基会和 PDAC 发生静电吸附,这种作用有利于 PEAPH 在 PDAC 膜表面的固定;但同时,DMF 对 PEAPH 的溶解作用又倾向于使 PEAPH 解吸附.因此在 DMF/H₂O 中这两种同时存在但效果相反的作用使得自组装膜的生长变得比较复杂.本文选择一系列不同 DMF/H₂O 配比的混合溶剂作为 PEAPH 的自组装介质并利用紫外-可见光谱来检测 PEAPH/PDAC 自组装膜的生长情况.图 2 给出了在 DMF 含量较高(DMF/H₂O = 9/1, V/V, 下同)条件下得到的 PEAPH/PDAC 自组装膜的生长情况.从此图可以看出,在该条件下得到的自组装多层膜具有很好的线性生长关系.这说明,即使在 DMF 含量较高的混合溶剂中 PEAPH 分子也可以很好的在 PDAC 膜表面进行静电吸附组装.或者

说,即使在 DMF 含量较高的混合溶剂中 PEAPH 与 PDAC 的静电吸附作用也明显大于 DMF 对 PEAPH 的解吸附作用。

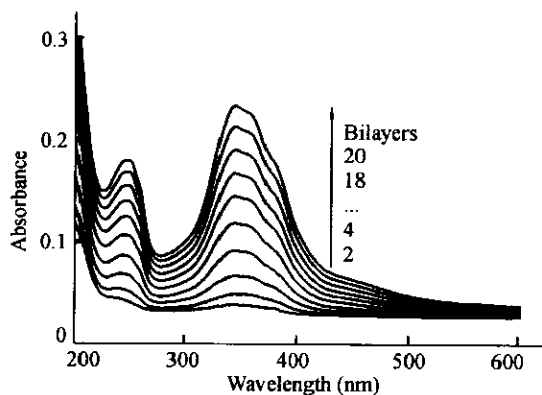


Fig. 2 UV-Vis spectra of PEAPH/PDAC multilayers varying with the number of bilayers

此外,由于 PEAPH 存在于 DMF/H₂O 的混合溶剂中,而 PDAC 存在于水溶液中,因此溶剂性质的差异是否会导致聚电解质解吸附发生值得关注.图 3 给出了在 PEAPH 和 PDAC 膜生长后检测的紫外吸收与膜层数的关系.从此图可以看出,当自组装膜在混合溶剂和水溶液这两个不同条件的介质中生长时几乎都没有解吸附现象发生.PDAC 在 PEAPH 表面的组装没有引起紫外吸收光谱的变化,这说明 PEAPH 在 PDAC 溶液中没有解吸附.而自组装膜的线性生长已经充分说明在 DMF/H₂O 的混合溶液中没有发生脱落,尽管 DMF 也是 PDAC 的良溶剂.可以认为,PEAPH 在 PDAC 表面的组装避免了 PDAC 分子被 DMF 溶解脱落。

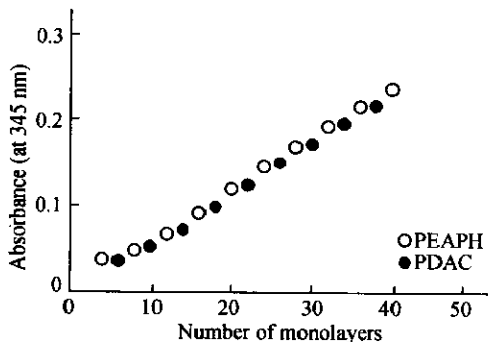


Fig. 3 The maximum absorbance of PEAPH/PDAC multilayers versus the number of monolayers

(○) Represents the maximum absorption intensity of the multilayers after dipping in PEAPH solution while (●) represents that after dipping in PDAC solution

2.2 DMF/H₂O 对比对自组装膜生长与结构的影响

为了系统了解 DMF/H₂O 对比对 PEAPH/PDAC 自组装膜生长与结构的影响,实验中分别配 DMF/H₂O = 1/20, 1/9, 1/4, 1/2, 1/1, 2/1, 4/1, 9/1 的 PEAPH 混合溶液作为自组装用阴离子溶液。

在不同 DMF/H₂O 配比溶液中自组装膜的生长情况如图 4 所示。从图 4 可以看出,在 DMF/H₂O 的混合溶液中,随着水含量的减少 PEAPH/PDAC 自组装膜生长速率逐渐下降,但是自组装膜生长的线性关系越来越好。尤其在自组装膜生长的最初几层,这种差别尤其明显。比如在 DMF/H₂O = 1/20 的条件下,自组装膜在最初几层呈现加速生长的趋势。而在 DMF/H₂O = 9/1 的条件下自组装膜的生长一直保持着线性生长关系。可以认为,这种差异是由于 PEAPH 分子在 DMF/H₂O 混合溶液中的不同存在状态引起的。在水含量较高条件下组装初始阶段的非线性生长可能是由于偶氮聚电解质形成了一些松散的缠结和环状结构造成的^[13,19]。疏水性的偶氮生色团的存在使 PEAPH 分子容易发生缠结或形成线团状结构。当这些结构在带有相反电荷的 PDAC 表面进行组装时,为了达到相对密集的堆积方式,必然有部分链段深入到前一层膜中形成穿插缠结,从而导致聚电解质吸附数量增加,吸光度上升。其次,本文研究的所有 PEAPH/PDAC 自组装膜均具有很好的自组装能力,保持线性生长的自组装膜层数可以达到数十层以上。这充分说明了 DMF/H₂O 混合溶剂是实现非水溶性 PEAPH/PDAC 自组装膜生长的理想介质。

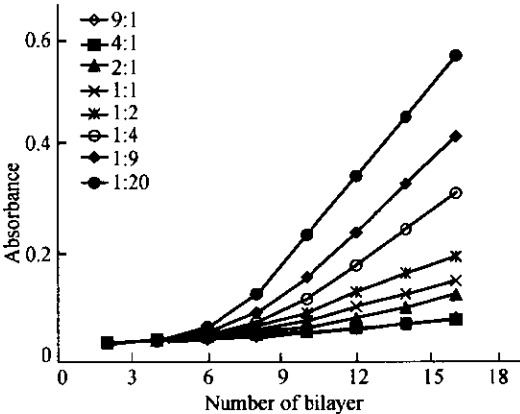


Fig. 4 The absorption intensity of multilayers versus the bilayer number

由于偶氮生色团的存在状态对于其光响应性有很大影响,因此本文对自组装膜中偶氮生色团的存在状态加以研究。图 5 给出了从不同配比的 DMF/H₂O 混合溶液得到的 PEAPH/PDAC 自组装膜的紫外吸收光谱。350 nm 左右的吸收带对应于偶氮生色团共轭电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,450 nm 左右的吸收带则对应于电子的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。从图上可以明显看出,不同 DMF/H₂O 配比中得到的自组装膜的偶氮生色团的最大紫外吸收位置(λ_{max})是不同的。从 DMF/H₂O = 1/9 中得到的自组装膜的 λ_{max} 位于 335 nm,而从 DMF/H₂O = 9/1 中得到的自组装膜的 λ_{max} 位于 355 nm。二者相差 20 nm。吸收位置的蓝移是偶氮生色团发生 H-聚集的典型特征。因此从 DMF/H₂O = 1/9 中得到的自组装膜中的偶氮生色团有很大一部分是以 H-聚集体形式存在的,而 DMF/H₂O = 9/1 中得到的自组装膜中的偶氮生色团则可以认为很少发生聚集。这种差异说明偶氮聚电解质的形态在被吸附到 PDAC 表面时已经被固定住了。随后的清洗与吹干过程对于偶氮聚电解质的存在状态没有明显的影响。这一结果也说明偶氮聚电解质存在的介质对于自组装膜的结构具有非常大的影响。或者说,通过调整溶液性质可以有效的调控所得自组装膜的结构。

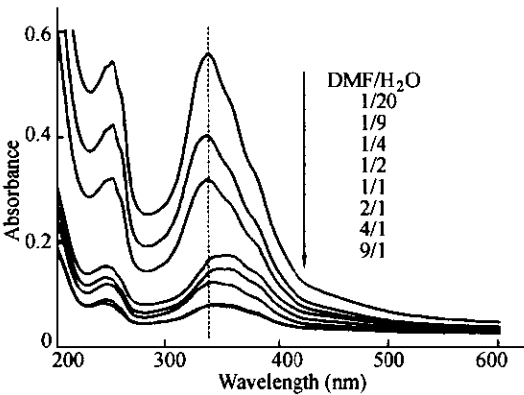


Fig. 5 The UV-Vis absorption spectra of PEAPH/PDAC multilayers fabricated from the PEAPH solutions with different DMF/H₂O ratios (all with 16 bilayers)

此外,不同配比的 DMF/H₂O 混合溶剂中得到的自组装膜表面形貌也有很大差异(如图 6 所示)。从图 6 可以明显看出,从 DMF 含量高的混合溶液中得到的自组装膜的表面明显比 DMF 含量低的混合溶液中得到的自组装膜的表面平整,粗糙度显著降低。此外,后者表面呈现紧密排列的球形突起,而前者表面则看不到这种结构。很显然,

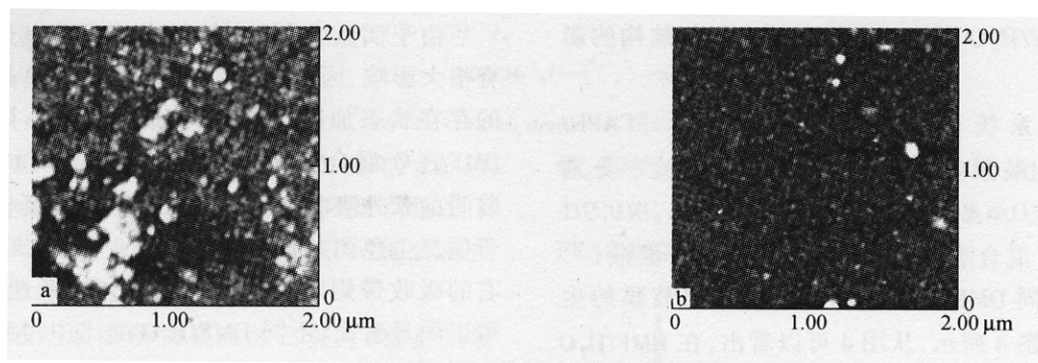


Fig. 6 The AFM surface morphologies of the multilayers fabricated from different solutions

a) $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O} = 1/9$; b) $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O} = 9/1$ (both multilayers with 16 bilayers and PEAPH as the outmost layer)

在自组装过程中, DMF 是本组装体系的良溶剂, H_2O 是不良溶剂, 所以在 H_2O 的比率大时, 偶氮聚电解质分子链要发生卷曲, 同时偶氮生色团会发生 H-聚集, 从而引起 $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O} = 1/9$ 时自组装

膜表面粗糙度增加. 这种表面形貌的差异再次说明了调整 $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ 的配比是控制 PEAPH/PDAC 自组装膜结构的有效手段.

REFERENCES

- Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268: 1873 ~ 1875
- Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. Macromolecules, 1992, 25: 2268 ~ 2273
- Natansohn A, Xie S, Rochon P. Macromolecules, 1992, 25: 5531 ~ 5532
- Rochon P, Bissonnette D, Natansohn A, Xie S. Appl Opt, 1993, 32: 7277 ~ 7280
- Wang X G, Balasubramanian S, Li L, Jiang X L, Sandman D J, Rubner M F, Kumar J, Tripathy S K. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 451 ~ 459
- Ariga K, Lvov Y, Kunitake T. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2224 ~ 2231
- Decher G, Hong J D, Schmitt J. Thin Solid Films, 1992, 210/211: 831 ~ 835
- Decher G. Science, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- Cheung J H, Fou A F, Rubner M F. Thin Solid Films, 1994, 244: 985 ~ 989
- Fou A C, Onitsuka O, Ferreira M, Rubner M F. J Appl Phys, 1996, 79: 7501 ~ 7509
- Ferreira M, Rubner M F. Macromolecules, 1995, 28: 7107 ~ 7114
- Tuo Xinling(庾新林), Chen Zheng(陈峥), Wu Lifeng(吴立峰), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2001, 22: 329 ~ 333
- Tuo Xinling(庾新林), Cheng Hao(成昊), Chen Zheng(陈峥), Wang Xiaogong(王晓工). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2001, 22: 1581 ~ 1586
- Cheng H, Tuo X L, Wang G J, Wang X G. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 3530 ~ 3535
- Tuo Xinling(庾新林), Wang Xiaogong(王晓工), Liu Deshan(刘德山). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (4): 462 ~ 466
- Cheng Hao(成昊), Tuo Xingling(庾新林), Gao Weiwei(高巍巍), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (1): 96 ~ 101
- Tuo Xinling(庾新林), Wu Lifeng(吴立峰), Wang Xiaogong(王晓工). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2002, 23: 1805 ~ 1808
- Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. Macromolecules, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- Laschewsky A, Wischerhoff E, Kauranen M, Persoons A. Macromolecules, 1997, 30: 8304 ~ 8309

BUILDING-UP OF AZO POLYELECTROLYTE SELF-ASSEMBLED MULTILAYERS IN *N,N*-DIMETHYL FORMAMIDE/H₂O MIXTURES

TUO Xinlin, CHEN Di, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Building up the azo polyelectrolyte(PEAPH)/PDAC self-assembled multilayers was explored in *N,N*-dimethyl formamide(DMF)/H₂O mixtures using the layer-by-layer electrostatic adsorption technique. The focus of studies was concentrated on the effect of the ratios of DMF to water in the mixtures on the growth, structure and surface morphology of the PEAPH/PDAC multilayers. Results show that DMF/H₂O mixtures are ideal media for PEAPH/PDAC multilayer growth. The ratio of DMF to water in the mixture has significant influence on the multilayer structure and surface morphology. With the increase of DMF content the multilayer thickness has better linear growth relationship with multilayer number and the multilayer surface becomes smoother. As well, less azo chromophores exist in the H-aggregate style for multilayers fabricated from the DMF/H₂O mixture with more DMF content. These studies demonstrate that it is an effective method to control the multilayer construction by adjusting the medium properties and this method is useful for multilayer fabrication of water insoluble polyelectrolytes.

Key words Azo polyelectrolyte, Self-assembled multilayers, DMF/H₂O mixtures