

·研究简报·

在非水介质中制备聚电解质静电吸附自组装膜*

虞新林** 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)

关键词 非水介质, 自组装膜, 静电吸附

静电吸附自组装是近年来得到广泛研究和应用的一种制备超薄膜的方法,具有操作简单,膜厚可控等很多优点,已经被广泛应用于制备各种功能薄膜材料^[1-4].通常情况下,聚电解质的静电吸附自组装都是在水中进行的.一方面,聚电解质在水中可以很容易的实现电离;另一方面,以水做介质可以避免有机溶剂的污染,尤其对模仿各种生物环境非常有利.所以自1991年 Decher 首先报道该方法以来,绝大多数的聚电解质静电吸附自组装是以水为介质.但是,以水做介质也常常会遇到一些困难,尤其对于疏水性(包括非水溶性)聚电解质来说.在当前研究的许多热点领域中如导电、发光材料,碳纳米管等,其功能基团都是疏水性的,所以不可能利用水做介质用静电吸附自组装的方法将这些材料组装到薄膜中.其次,疏水性基团在水中容易发生聚集,导致聚电解质分子在组装进入多层膜中时不是以单分子形式,而是以聚集体形式存在^[5,6].这不仅增加了自组装膜结构的复杂性,而且对于膜中分子构型的控制与调节也是不利的.

因此,本文尝试利用非水介质作为聚电解质自组装介质制备聚电解质自组装膜.一方面探索取代水进行聚电解质静电吸附自组装的可行性,另一方面也研究非水介质对于聚电解质自组装膜生长及结构的影响.

1 实验

本文的研究对象是一种在侧链上带有偶氮基团的丙烯酸共聚物,分子化学结构和简称如图1所示^[5].随着偶氮含量的升高,PEAPH在水中的溶解性逐渐变差,直至不溶.本文选择3种不同偶氮含量(37%, 15%, 4%, 摩尔含量,下同)的PEAPH,并分别简记为PEAPH-37, PEAPH-15和PEAPH-4. PEAPH-37由于偶氮生色团含量较高,所以在水中的溶解性很差,基本不溶;PEAPH-15在水中可以溶解,但不能自发进行,必须在碱性(pH > 9)水溶液中才能溶解;PEAPH-4偶氮含量较低,可以在水中自发溶解.3种PEAPH均可以在极性有机溶剂如N,N-二甲基甲酰胺(DMF),四氢呋喃(THF)中溶解.

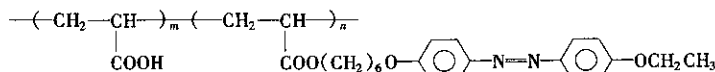


Fig. 1 Chemical structure and abbreviation of the polyelectrolyte (PEAPH)

本文选择DMF为PEAPH的溶剂和自组装介质.实验中为了使3种不同偶氮含量的PEAPH羧酸基团含量相同,分别称取10 mg, 4.65 mg, 2.5 mg的PEAPH-37, PEAPH-15, PEAPH-4溶于20 mL无水DMF中,静置12 h待用.同时为了比较偶氮聚电解质在DMF和在水中组装的差异,选择将PEAPH-37分散在水中进行组装以进行比较.称取

10 mg的PEAPH-37溶解于1 mL的THF中,在搅拌情况下逐滴加入到20 mL水中,静置24 h待用.实验所用正离子为聚(二烯丙基二甲基)氯化铵(PDAC, M_w 20000 ~ 35000, 20% solution, Aldrich),用超纯水(Milli-Q water 电阻率 > 18 MΩ·cm)将其稀释为结构单元浓度为0.1 mmol/L的稀溶液.

制备自组装膜所用基底为石英片和 CaF_2 片. 其中石英片在自组装前要进行预处理^[6,7], 而 CaF_2 片在使用前只需用丙酮清洗干净, 吹干即可. 组装过程是将处理并清洗干净的石英片或 CaF_2 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/DMF 或 PEAPH/ H_2O 溶液中, 10 min 后取出用 DMF 或水清洗, 吹干. 当需要对自组装膜进行检测时, 则在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 DX-FTIR 傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet 公司生产) 检测自组装中羧基电离情况. 用椭偏仪 (SE400, Sentech Instruments) 检测自组装膜的厚度. 椭偏仪的光源为 He-Ne 激光 (632.8 nm), 入射角为 70° . 用原子力显微镜 (AFM, Nanoscope III a, Digital Instruments Corp. Tapping 方式) 检测自组装膜的表面形貌.

2 自组装膜的生长

图 2 分别给出了 3 种 PEAPH/PDAC 自组装膜生长过程中紫外吸收的变化情况. 在紫外吸收光谱中, 350 nm 左右的吸收峰是 PEAPH 分子中偶氮生色团上的共轭 π 电子跃迁引起的. 从图中可以清楚地看出, 无论偶氮含量高低, PEAPH/PDAC 均可以逐层生长. 图 3 给出了 3 种 PEAPH/PDAC 自组装膜生长过程中的最大紫外吸收与膜层数的关系. 可以看出, 除了起始阶段非线性外, 自组装膜的最大紫外吸收随膜层数成线性生长关系. 这充分说明 PEAPH 可以在 DMF 中与 PDAC 实现吸附生长.

仔细分析图 2 和图 3 的数据还可以看出, 在 DMF 中, PEAPH/PDAC 的生长速度要比将 PEAPH-37 分散于水中与 PDAC 组装的生长速度慢很多^[7], 或者说每层沉积的 PEAPH 的量要少很多. 同时利用 AFM 检测自组装膜表面 (图 4), 可以发现在水中组装得到的膜表面基本上完全由球形的起伏结构覆盖, 这种结构是由于 PEAPH 在水中发生分子疏水聚集而形成的^[8,9], 而在 DMF 中组装得到的膜表面非常平整, 没有出现这种结构. 这部分说明 PEAPH 在 DMF 中是以分子水平进行组装的, 而非聚集体形式. 对于偶氮类聚合物尤其是侧链型两性偶氮聚合物来说, 聚合物分子的聚集常常是由偶氮生色团的 H-聚集引起的, 或者说聚合物分子的聚集常常会导致生色团的 H-聚

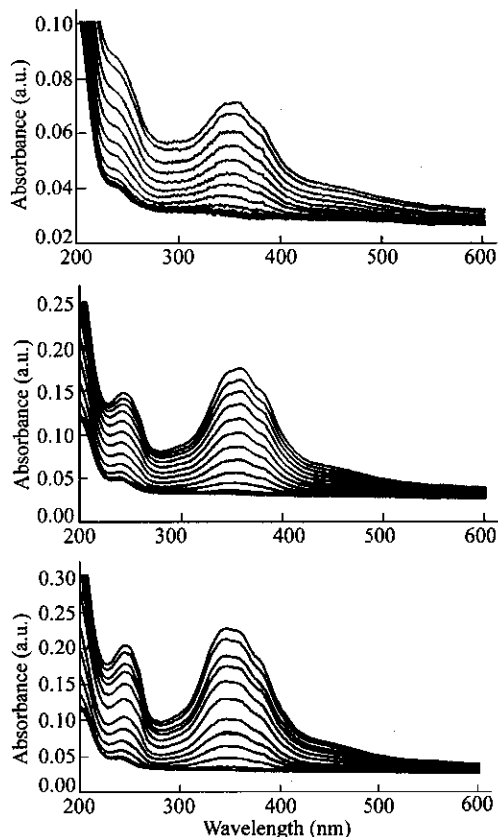


Fig. 2 The UV-Vis absorption spectra of PEAPH/PDAC multilayers versus the number of bilayers

The three graphs from bottom to top show the PEAPH-37/PDAC, PEAPH-15/PDAC and PEAPH-4/PDAC multilayer growth, respectively, and in each graph the number of bilayers is from 1 to 12.

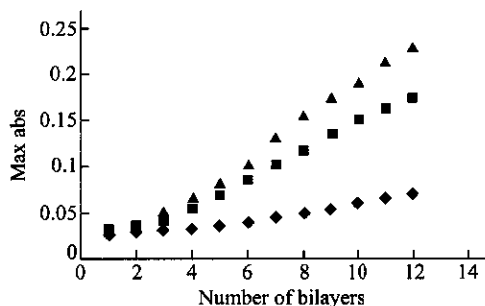


Fig. 3 The maximum absorption of PEAPH-37/PDAC ($\blacktriangle$), PEAPH-15/PDAC ($\blacksquare$) and PEAPH-4/PDAC ($\blacklozenge$) multilayer versus the bilayer number

集. 而生色团的 H-聚集对生色团的顺反异构效率有很大的影响, 并最终影响到偶氮聚合物材料的光学性质^[10,11]. 因此将偶氮生色团以分离而非聚集体的形式引入到自组装膜中, 这对于偶氮聚电解质自组装膜的光学应用是有利的^[12,13]. 此外, 尽管 3 种 PEAPH 在 DMF 中羧酸基团浓度相同, 但是三者的生长速度有明显差异, 这说明在组装过

程中, PEAPH 的分子结构等其它因素对自组装膜的生长也具有一定影响.

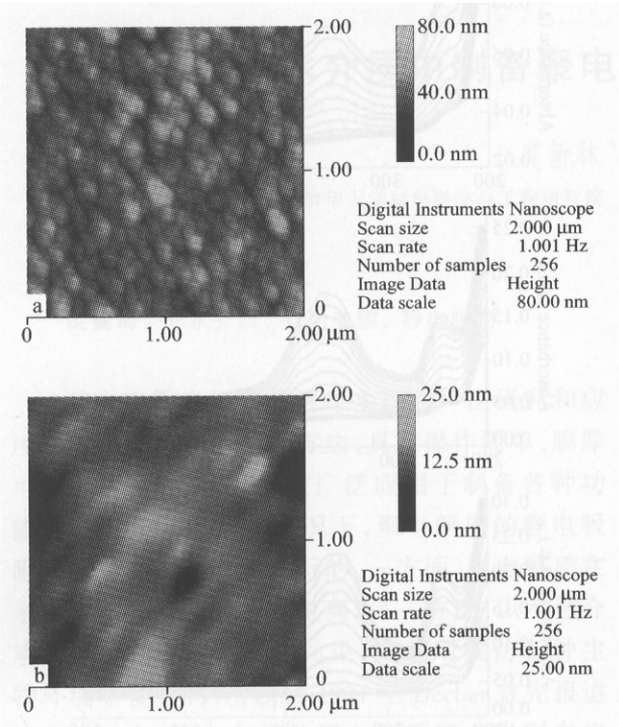


Fig. 4 The surface morphology of PEAPH-37/PDAC multilayers fabricated in water (a) and DMF (b)

图 5 给出了 PEAPH/PDAC 膜生长过程中膜厚度随层数变化的关系. 同样地, 除最初几层外, 自组装膜的厚度与层数成线性关系. 这也有力地证明 PEAPH/PDAC 是均匀逐层生长的.

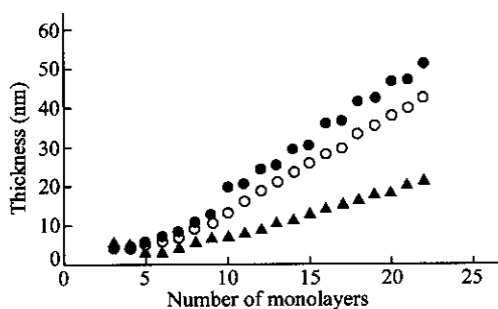


Fig. 5 The multilayer thickness of PEAPH-37/PDAC(●), PEAPH-15/PDAC(○) and PEAPH-4/PDAC(▲) multilayer versus the PEAPH and PDAC monolayer number

3 自组装膜结构的表征

为了证明 PEAPH/PDAC 的生长是基于静电吸附而非其它作用力, 我们用 FTIR 检测了 PEAPH-4/PDAC 自组装膜的红外吸收. 从 PEAPH 分子结构看, 其侧链上除了羧酸基团外, 就是偶氮生色团通过酯键与主链相连. 为了减少酯键的干扰, 所以

选择 PEAPH-4/PDAC 自组装膜作为检测对象. 我们研究了 PEAPH-4 本体以及分别以 PEAPH 和 PDAC 为最外层的自组装膜的 FTIR 光谱. 1700 cm^{-1} 处的吸收是典型的羧酸基团的吸收, 1400 和 1570 cm^{-1} 处的吸收则分别对应于酯键的对称和非对称振动吸收^[13,14]. PEAPH-4 本体由于酯键含量低, 所以在红外谱图上几乎看不到酯键的吸收峰, 而 1700 cm^{-1} 的羧酸吸收则非常明显. 在 PEAPH-4/PDAC 自组装膜中, 当自组装膜以 PEAPH 为最外层时, 谱图上出现明显的酯键吸收峰, 但羧酸吸收峰也明显存在, 二者吸收强度相当; 当以 PDAC 为最外层时, 谱图上的酯键吸收峰则明显强于羧酸吸收峰. 从上述结果可以看出, PEAPH/PDAC 的生长确实由静电吸附作为驱动力, 而不是基于其它作用力. 这一结果也说明, PEAPH 中的羧基与 PDAC 胺基之间的静电吸附作用与 DMF 对 PEAPH 分子的解吸附作用要大得多, 所以在 DMF 中可以实现 PEAPH/PDAC 的逐层均匀生长.

此外, 从理论分析上分析来说, 一般情况下, 酸在碱性介质中更容易电离. 和水相比, DMF 的碱性 pK_a 为 0.01 , 而水的碱性 pK_a 为 6.66 . 也就是说 DMF 比水更偏碱性. 照此推理, 带羧酸基团的 PEAPH 在 DMF 中是可以部分电离的. 同时, 其它一些实验也可以证明 PEAPH 在 DMF 中和 PDAC 的组装是基于静电吸附而非其它作用力. 比如说 PEAPH 在 THF 中也可以很好的溶解但是不能在 THF 中实现 PEAPH/PDAC 的组装.

与经典的聚电解质的静电吸附自组装相比, 本文组装所用的介质是两种不同的介质, 所以自组装膜在不同介质中的变化情况, 或者说不同介质对自组装膜的影响值得研究. 本文利用紫外光谱检测在 PEAPH/DMF 和 PDAC/ H_2O 中组装后自组装膜的光谱变化情况 (如图 6 所示). 图中 3 条虚线分别是组装 10 层, 11 层, 11 层后以 3 种 PEAPH 为最外层的自组装膜的紫外吸收, 而 3 条实线则是在上述自组装膜上又组装了一层 PDAC 后的紫外吸收谱. 3 组吸收谱从上到下则分别对应于 PEAPH-37/PDAC, PEAPH-15/PDAC, PEAPH-4/PDAC 自组装膜. 由于 PDAC 在 350 nm 左右没有明显的吸收, 所以以偶氮生色团为“探针”, 通过检测自组装膜紫外吸收的变化可以部分反映出自组装膜结构的变化^[15]. 从图中可以看出, 三组对应的紫外吸收光谱没有发生明显的变化, 无论峰形

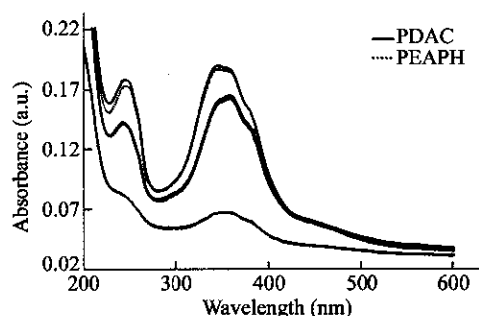


Fig. 6 The UV-Vis spectra of PEAPH-37/PDAC, PEAPH-15/PDAC and PEAPH-4/PDAC multilayers with PDAC and PEAPH as the outmost layer

还是吸收强度均没有大的改变.这说明 PEAPH/PDAC自组装膜已经通过静电相互作用形成了牢

固的交联网络结构,分子构型已经被固定,在外界溶剂作用下已经不能发生明显的结构重排现象. PEAPH/PDAC 自组装膜的牢固还被其它实验证明:将组装好的自组装膜无论是浸泡在 DMF 中还是水中,在短时间内(2 h 内)其紫外吸收光谱几乎没有变化,即使长时间浸泡,其解吸附过程也非常缓慢.

综上所述,无论是水溶性还是非水溶性的 PEAPH 均可以在 DMF 实现与 PDAC 的自组装生长形成多层膜. PEAPH/PDAC 之间通过静电相互作用吸附在一起,而且 PEAPH 是以分子水平而非聚集体形式生长.

REFERENCES

- 1 Decher G, Hong J D, Schmitt J. *Thin Solid Films*, 1992, 210 ~ 211: 831 ~ 835
- 2 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 3 Zhang X, Shen J C. *Adv Mater*, 1999, 11: 1139 ~ 1143
- 4 Cao T B, Wei L H, Yang S M, Zhang M F, Huang C H, Cao W X. *Langmuir*, 2002, 18: 750 ~ 753
- 5 Dong Xue(董学), Bai He(白鹤), Tuo Xinlin(庾新林), Wang Xiaogong(王晓工), *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2004, (1): 54 ~ 58
- 6 Wu L F, Tuo X L, Cheng H, Chen Z, Wang X G. *Macromolecules*, 2001, 34: 8005 ~ 8013
- 7 Tuo Xinlin(庾新林), Chen Di(陈迪), Wang Xiaogong(王晓工), *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2005, 4: 555 ~ 559
- 8 Tuo X L, Chen D, Cheng H, Wang X G. *Polym Bull*, 2005, 54: 427 ~ 433
- 9 Cheng H, Tuo X L, Wang G J, Wang X G. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 3530 ~ 3535
- 10 Tuo Xinlin(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
- 11 Tuo Xinlin(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
- 12 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
- 13 Ariga K, Lvov Y, Kunitake T. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 2224 ~ 2231
- 14 Harris J J, DeRose P M, Bruening M L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 1978 ~ 1979
- 15 Kato N, Schuetz P, Fery A, Caruso F. *Macromolecules*, 2002, 35: 9780 ~ 9787

CONSTRUCTION OF POLYELECTROLYTE SELF-ASSEMBLED MULTILAYERS IN NONAQUEOUS MEDIA

TUO Xinlin, WANG Xiaogong

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

Abstract Crylic acid and azobenzene containing acrylate copolymers PEAPH were fabricated into multilayers with their counterpart polyelectrolyte poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC) in *N, N'*-dimethylformamide (DMF) using the layer-by-layer electrostatic adsorption technique. The self-assembly of water soluble and insoluble PEAPH in DMF was studied and compared. FTIR was used to detect the ionization of carboxyl acid of PEAPH during the assembling processes. All results show that both the water-soluble and water-insoluble PEAPH can be deposited with PDAC based on the electrostatic attraction instead of other interactions. In assembling processes PEAPH molecules are deposited in molecular level instead of molecular aggregation and form a cross-linking multilayer structure. Assembling media of DMF and water do not have obvious influence on the multilayer structure.

Key words Nonaqueous media, Self-assembled multilayers, Electrostatic attraction