

浸泡法和旋涂法对偶氮聚电解质静电吸附 自组装膜结构及性能的影响*

李昕阳 和亚宁 王艳伟 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)

摘 要 利用浸泡和旋涂静电吸附自组装技术制备了含有偶氮生色团的聚电解质薄膜,比较了两种方法在自组装膜生长机理、膜结构以及膜光学性能方面的差异.利用紫外光谱和椭圆仪检测自组装膜的生长情况,利用原子力显微镜对膜表面结构进行了表征,并用偏振激光在膜表面进行了写光栅实验.结果表明,采用浸泡法和旋涂法都可以制备出表面光滑均匀的含偶氮生色团的聚电解质自组装膜.但是浸泡法自组装膜的生长速度要比旋涂法快.在自组装膜厚度较小的情况下,旋涂法得到的自组装膜可以写出明显的光栅而浸泡法不可以.随着自组装膜厚度的增加,两种方法得到的自组装膜都可以写出明显的光栅.这些结果说明浸泡法自组装膜内部聚电解质分子的层间穿插比较严重,而旋涂法自组装膜内分子穿插要弱得多.

关键词 浸泡法,旋涂法,偶氮聚电解质,表面起伏光栅

自 1992 年 Decher 等发明静电逐层吸附自组装技术以来^[1,2],逐层自组装技术就被广泛的用来制备各种聚电解质功能薄膜材料.一般地,两种带相反电荷的聚合物可以通过静电吸附作用相互吸引而被固定在某一平面上.将基材在这两种带相反电荷的聚合物溶液中交替浸泡,就可以得到逐层生长的自组装多层膜.这种基于静电吸附的制备薄膜的方法操作简单,成膜效率高,膜内部结构具有一定的规整性,厚度可控并可在各种柔性表面组装,而且可以引入功能性基团,所以是一种高效低成本的技术平台^[3-8].传统的浸泡法静电吸附自组装过程中是一个聚电解质的饱和吸附过程,需要比较长的时间,Char 等利用旋涂法来制备自组装多层膜,即通过交替旋涂带相反电荷的聚电解质溶液进行逐层吸附制备多层膜^[9,10].与交替浸泡法相比,旋涂法更为快捷简便,且能够得到层状结构的薄膜^[11].

带有光敏性偶氮生色团的纳微米薄膜在光学如非线性光学、光存储等领域具有很好的潜在应用价值.这均源于偶氮生色团在光的照射下能够发生顺反异构这一性质^[12].而偶氮生色团发生顺反异构的效率与薄膜结构密切相关,因为偶氮生色团的顺反异构是一个构型转变过程,需要较大

的自由空间^[13].利用静电吸附自组装技术制备含偶氮生色团的薄膜已经得到国内外广泛研究^[14-21],但是浸泡法和旋涂法制备得到的含偶氮生色团薄膜的结构差异,以及这种结构差异对其光学性能的影响还少有研究.因此,本文分别利用浸泡法和旋涂法来制备偶氮聚电解质薄膜,研究两种方法在偶氮聚电解质组装机理,薄膜结构以及光学性能方面的差异.

1 实验部分

本文所用偶氮聚合物(PNACN)为阴离子型电解质,化学结构式如图 1 所示,其合成过程与文献^[19]类似,先用自由基聚合制备聚丙烯酰氯(PAC),然后 PAC 与 *N*-乙基, *N*-羟乙基苯胺反应制备先驱聚合物聚[2-(*N*-乙基苯胺基)乙基]丙烯酸酯-共-丙烯酸(PNA),最后利用聚合物的后重氮偶合反应制备偶氮聚合物 PNACN(偶氮生色团官能化度约为 20%).PNACN 溶于无水 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中配成 0.25 mg/mL 的溶液.聚阳离子为 20 wt% 的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)水溶液,购自 Aldrich 公司,在使用前用超纯水稀释至 1 mg/mL.配置溶液和淋洗用电阻率大于 18 MΩ·cm 的超纯水.

* 2007-10-16 收稿,2007-11-22 修稿.国家自然科学基金(基金号 50303008,20504017)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: xuoxl@mails.tsinghua.edu.cn

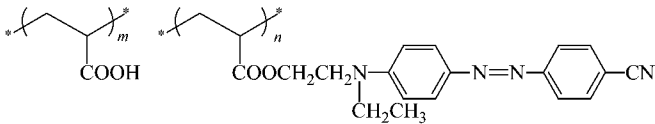


Fig. 1 Chemical structure of PNACN

制备自组装膜所用基底为石英片,使用前如文献[15]所述进行表面处理.静电逐层自组装过程是将处理并清洗干净的石英片在 PDAC 溶液中浸泡 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 PNACN 的 DMF 溶液中,浸泡 10 min,取出浸入无水 DMF 中 2 min,然后用 DMF 清洗吹干,重复多次可得到多层膜.旋涂自组装过程是将处理好的石英片用聚阳离子 PDAC 的水溶液旋涂(1000 r/min),然后用超纯水冲洗吹干,再用 PNACN 的 DMF 溶液旋涂(1000 r/min),反复用 DMF 溶液冲洗吹干,重复多次可得到多层膜.用紫外-可见光谱仪(Perkin-Elmer Lambda Bio-40)检测 PDAC/PNACN 自组装膜的生长过程.将自组装膜在硅片表面组装,用椭偏仪(SE400, Sentech Instruments, He-Ne 激光,波长 632.8 nm,入射角 70°)来检测自组装膜厚度的增长.光栅加工方法是用两束波长为 488 nm,能量密度为 100 mW/cm² 的相干 P 偏振激光照射聚合物膜的表面可得到表面起伏光栅.自组装膜与表面起伏光栅的表面形貌用原子力显微镜(AFM, Nanoscope III a, Digital Instruments Corp. Tapping 方式)检测.

2 结果和讨论

2.1 自组装膜的生长

图 2 分别给出了用浸泡法和旋涂法组装的 PDAC/PNACN 薄膜在生长过程中紫外吸收的变化情况.在紫外吸收光谱中,442 nm 左右的吸收峰是 PNACN 分子中偶氮生色团上的共轭 π 电子跃迁引起的.从图中可看出,采用两种方法得到的 PDAC/PNACN 自组装膜都可以均匀的逐层生长,自组装膜的最大紫外吸收与膜层数呈线性关系.在自组装过程中所采用的 PNACN 溶液中的 DMF 对自组装膜没有明显影响.与浸泡法相比,采用相同浓度溶液的旋涂法在组装过程中膜生长速度较慢,这可能是因为浸泡法得到的每一层自组装膜都是饱和吸附的结果,而在旋涂过程中,聚电解质在旋转剪切并被快速干燥的条件下难以达到饱和

吸附.因为在本研究中,旋涂法可以在短短数秒内将聚电解质溶液去除,而大量研究表明,聚电解质在水溶液中的饱和吸附至少需要数分钟^[22].

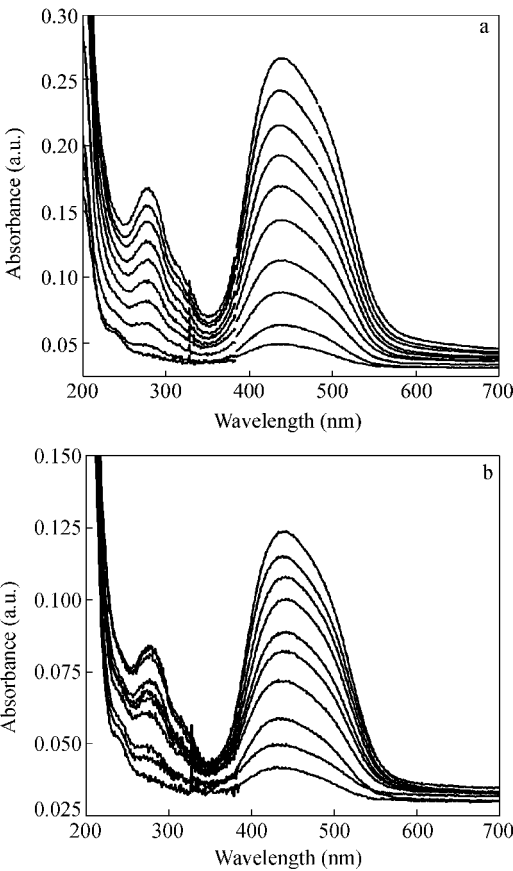


Fig. 2 Variation of the UV-Vis spectra of PDAC/PNACN multilayers with the increasing numbers of multilayers fabricated with (a) dipping and (b) spin-coating

图 3 为分别采用浸泡和旋涂方法得到的自组装薄膜最大吸收波长处的吸收值以及厚度随着层数增长的比较,可以看到随着层数的增长,两者的最大紫外吸收以及膜厚都呈线性增长,而且用浸泡法得到的自组装膜的增长速度要大于旋涂法.如果将自组装膜的最大紫外吸收增长速率与膜厚增长速率的比值作为密度指标,经过计算可以发现,浸泡法和旋涂法得到的自组装膜密度没有明显差异.用原子力显微镜(AFM)对两种方法所得到的 40 层 PNACN/PDAC 自组装膜的表面结构进行研究(如图 4).可以看出用两种方法得到的自

组装膜的表面都比较均匀,没有明显的起伏结构,相比较而言,由旋涂法得到的自组装膜表面均匀性好于浸泡法.从图 4 还可以看出,两种方法得到的自组装膜表面都呈现出数纳米到数十纳米的微球状结构,这是因为疏水性偶氮生色团聚集所致^[23].

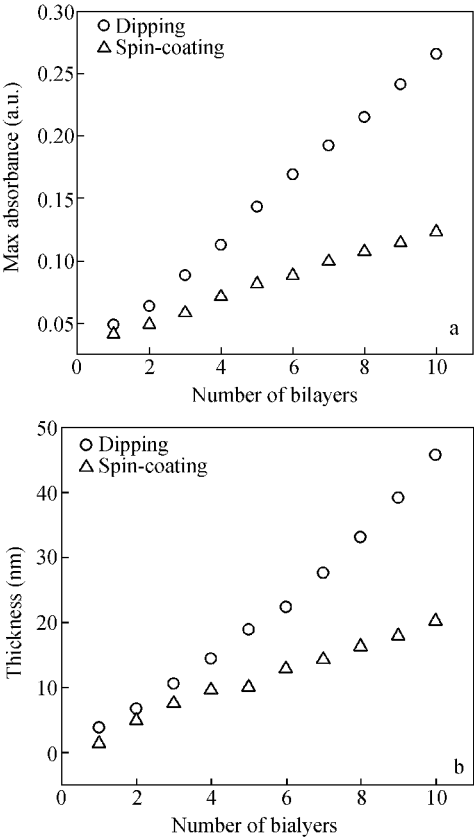


图 3 (a) Maximum absorbance and (b) thickness of the two different multilayers versus the number of bilayers

2.2 自组装膜表面起伏光栅的差异

为了研究浸泡法和旋涂法对于偶氮自组装膜光学性能的影响,首先初步研究了两种自组装膜在写光栅性能上的差异.图 5(a)和(b)是分别用浸泡法和旋涂法制备的 20 层自组装膜经干涉的激光照射后形成的表面起伏光栅的 AFM 图.在制备光栅的过程中所有条件相同.可以看出,旋涂法得到的自组装膜表面被写出了明显的光栅条纹,而在浸泡法自组装膜表面几乎没有光栅的痕迹.这种差异明显源于两种自组装膜结构的差异.因为光栅的形成从原理上来说是偶氮生色团在偏振光照射情况下发生快速的顺反异构转变,并带动连接的其他基团和分子链发生运动.大量研究表明,用浸泡法得到的自组装膜中带相反电荷的聚电解质的互穿比较严重^[24],也就是说,浸泡法得

到的膜中 PDAC 与 PNACN 层与层之间互相贯穿,而且在静电力的作用下整个膜形成了一种交联网络结构,因此偶氮生色团的运动受到限制,或者偶氮生色团带动整个聚电解质分子发生迁移的难度加大,而且由于 20 层膜厚度较小(只有 90 nm 左右),分子迁移受基板的束缚较大,最终导致浸泡法制备的自组装膜难以被写上光栅.而用旋涂法得到的自组装膜由于组装时间短,带相反电荷分子进行层间穿插比较困难,因此层与层之间界限比较明显^[9],这直接导致旋涂法自组装膜中偶氮生色团在写光栅过程中受到限制小,从而光栅比较明显.

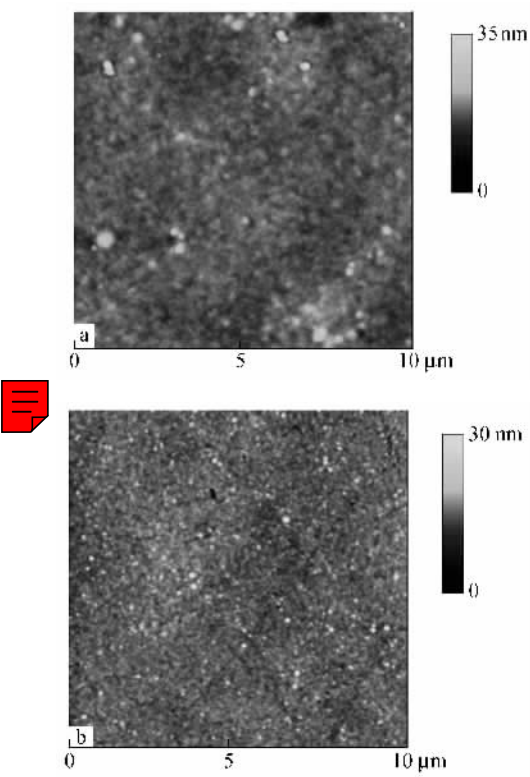


图 4 The AFM images of the PDAC/PNACN multilayers (40 bilayers) fabricated with (a) dipping and (b) spin-coating

但是,随着自组装膜层数的增加,这两种方法得到的薄膜写光栅效果的差异逐渐变小.如图 5(c)和(d)所示,旋涂法和浸泡法得到的 40 层自组装膜都可写出明显的光栅条纹.如果膜层数继续增加,浸泡法自组装膜表面可以写出更深的光栅.图 6 给出了两种方法得到的自组装膜在制成光栅后光栅起伏深度与膜层数的关系.从图中可以看到随着层数的增加两者的光栅深度都逐渐加深,用浸泡组装得到的膜光栅起伏深度要比用旋涂组装方法的大,而且随着层数的增加光栅的深度增

加明显,相比较而言用旋涂组装法得到的薄膜所写的光栅起伏深度增加比较小.这主要是因为对于浸泡法自组装膜来说,随着膜厚度的增加,层间分子穿插及基板对分子运动的束缚必然逐渐减弱直至消失.所以其表面可以逐渐被写出光栅.而且

由于浸泡法自组装膜生长比较快,相应的膜厚增加也比较快.所以当膜厚达到一定值之后,对相同层数的浸泡法和旋涂法自组装膜来说,浸泡法自组装膜必然可以写出较深的光栅,这主要是因为其较大的膜厚而已.

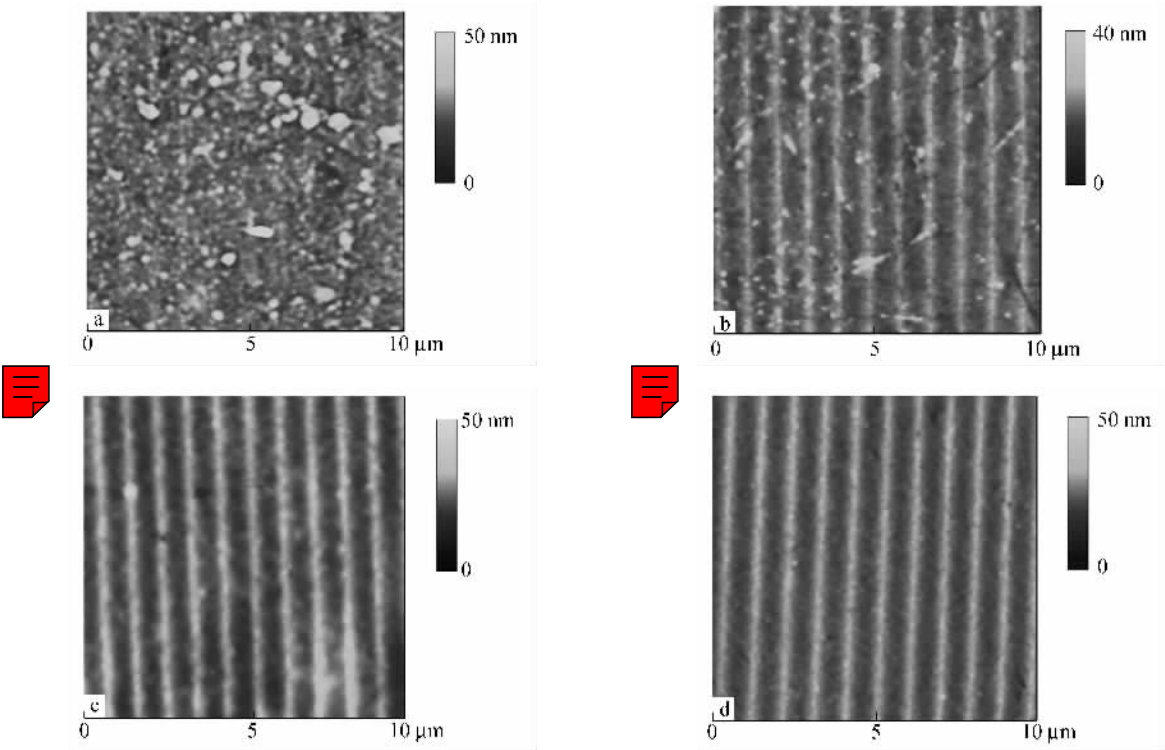


Fig. 5 The AFM images of the surface relief gratings written on the PDAC/PNACN multilayers
a) Dipping,20 bilayers ;b) Spin-coating,20 bilayers ;c) Dipping,40 bilayers ;d) Spin-coating,40 bilayers

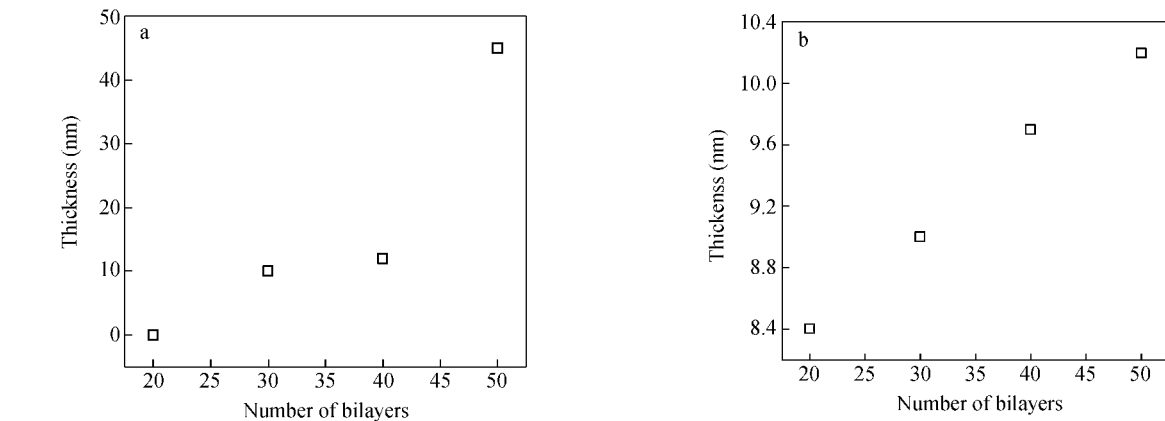


Fig. 6 Thickness of the surface relief gratings formed on the PDAC/PNACN multilayers with increasing number of layers using different methods
a) Dipping ;b) Spin-coating

综上所述,采用浸泡法和旋涂法都可以制备出表面光滑均匀的 PDAC/ PNACN 自组装膜.但是浸泡法自组装膜的生长速度要比旋涂法快.在自组装膜厚度较小的情况下,旋涂法得到的自组

装膜可以写出明显的光栅而浸泡法不可以.随着自组装膜厚度的增加,两种方法得到的自组装膜都可以写出明显的光栅,而且由于相同层数下浸泡法自组装膜厚度较大,所以其表面起伏光栅较旋

涂法自组装膜表面起伏光栅要深.

REFERENCES

1 Decher G,Hong J D,Schmitt J. Thin Solid Films,1992,210-211 331 ~ 835

2 Decher G. Science,1997,277 1232 ~ 1237

3 Zhang X,Shen J C. Adv Mater,1999,11 1139 ~ 1143

4 Zhang Y J,Yang S G,Guan Y,Cao W X,Xu J. Macromolecules,2003,36 4238 ~ 4240

5 Ma N,Wang Y P,Wang Z Q,Zhang X. Langmuir,2006,22 3906 ~ 3909

6 Wang J F,Jia X R,Zhong H,Luo Y F,Zhao X S,Cao W X,Li M Q. Chem Mater,2002,14 2584 ~ 2858

7 Lee J H,Rhee S W,Jung D Y. J Am Chem Soc,2007,129 3522 ~ 3523

8 Tang T,Qu J,Mullen K,Webber S E. Langmuir,2006,22 26 ~ 28

9 Cho J,Char K,Hong J D,Lee K B. Adv Mater,2001,13 1076 ~ 1078

10 An M S,Hong J D. Thin Solid Films,2006,1-2 74 ~ 77

11 Chiarelli P A,Johal M S,Holmes D J,Casson J L,Robinson J M,Wang H L. Langmuir,2002,18 168 ~ 173

12 Natansohn A,Rochon P. Chem Rev,2002,102 4139 ~ 4175

13 Kumar G S,Nechers D C. Chem Rev,1989,89 1915 ~ 1925

14 Dong Xue(董学),Bai He(白鹤),Tuo Xinlin(扈新林),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(1) 54 ~ 58

15 Wu L F,Tuo X L,Cheng H,Chen Z,Wang X G. Macromolecules,2001,34 8005 ~ 8013

16 Tuo Xinlin(扈新林),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(1) 156 ~ 159

17 Tuo X L,Chen D,Cheng H,Wang X G. Polym Bull,2005,54 427 ~ 433

18 He Yaning(和亚宁),Li Xinyang(李昕阳),Fan Pengwei(范鹏伟),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(3) : 289 ~ 292

19 Deng Yonghong(邓永红),He Yaning(和亚宁),Yan Xuejia(焉学佳),Qi Haibo(漆海波),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(2) 299 ~ 303

20 Gao J,He Y N,Liu F,Zhang X,Wang Z Q,Wang X G. Chem Mater,2007,19 3877 ~ 3881

21 Gao J,He Y N,Xu H P,Song B,Zhang X,Wang Z Q,Wang X G. Chem Mater,2007,19 14 ~ 17

22 Decher G,Eckle M,Schmitt J,Struth B. Curr Opin Colloid Interface Sci,1998,3 32 ~ 39

23 Tuo Xinlin(扈新林),Chen Di(陈迪),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(4) 555 ~ 559

24 Shiratori S S,Rubner M F. Macromolecules,2000,33 4213 ~ 4219

CONSTRUCTION OF AZO POLYELECTROLYTE SELF-ASSEMBLED
MULTILAYERS BY DIPPING AND SPIN-COATING

LI Xinyang, HE Yaning, WANG Yanwei, TUO Xinlin, WANG Xiaogong

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

Abstract A series of different methods have been used to fabricate the polyelectrolyte multilayer films through the layer-by-layered adsorption self-assembly method based on electrostatic attraction. In this presentation the multilayer building-up methods through dipping and spin-coating were used to study the influence of the multilayer building-up methods on the multilayers' structure and properties. Experimentally, azobenzene-containing polyelectrolyte PNACN was fabricated into multilayers with counterpart polyelectrolyte PDAC using the layer-by-layer technique based on dipping and spin-coating, respectively. The differences in growth mechanism, structure and photo-sensitive properties of the multilayers fabricated with the two different methods were studied using UV-Vis, ellipsometer and AFM for characterization. Experimental results show that both of the dipping and spin-coating methods could fabricate uniformly layer-by-layered growth multilayer films while the multilayers fabricated by dipping grew faster than those fabricated by spin-coating. Both of the multilayers have relatively smooth surfaces with some spherical structure on them, which is believed to be due to the aggregation of hydrophobic azobenzene chromophores. Interestingly, these two kinds of multilayers have obviously different and complicated responses to the photo irradiation. Under irradiation with interference polarized laser beams, the multilayers by spin-coating could be written with surface relief gratings (SRGs) while not for those by dipping in case that both of the multilayers were less than 100 nm thick approximately. When the multilayers became thicker (for example more than 200 nm) both of the multilayers could be written with obvious SRGs, and the SRGs on the dipping multilayer surface were deeper for its thicker total multilayers. The difference of the multilayers in optical properties is believed to have close relationship with their difference in multilayer structures. Generally, the polymer chains in the multilayers fabricated through dipping are strongly interpenetrated among the ambient layers so that the combination of the interpenetration and electrostatic attraction between the opposite charged polyelectrolytes leads to a crosslinkage-like multilayer structure. On the other hand, the interpenetration of the polymer chains in the multilayers fabricated through spin-coating are much weak for the short time fabrication cycles, and consequently the polymer chains in the multilayers fabricated through spin-coating are more free and mobile. As a result, when the multilayer is relatively thin (less than about 100 nm) the SRGs structure can be formed on the spin-coating multilayer surface, but not on the dipping multilayer surface.

Key words Dipping, Spin-coating, Azo-containing polyelectrolyte, Surface relief gratings