

“浮萍”与“倒浮萍”聚合物超薄膜结构与功能组装*

张 希 沈家骥

(吉林大学超分子结构与谱学开放实验室 长春 130023)

摘 要 总结了本实验室近年来在“浮萍”与“倒浮萍”聚合物超薄膜方面的研究工作,探讨了从分子构筑到功能组装的途径.

关键词 有序分子膜, 自组织, 两亲性聚合物

某些聚合物于气/液、液/固界面上可借助外力或自发地组织成结构有序、纳米尺度的聚合物超薄膜,如两亲性聚合物于气/液界面上靠施加表面压力诱导组织形成聚合物单分子膜,并转移成聚合物多层 Langmuir-Blodgett(LB)膜^[1];带有疏基的聚合物分子于液/固界面上通过化学吸附形成聚合物自组装膜^[2];聚电解质分子于液/固界面上靠静电作用形成分子沉积膜等^[3]. 聚合物超薄膜与有机小分子薄膜相比,具有较高的抗损伤阈值,优良的机械性能和热稳定性;同时由于聚合链可界定某些分子间相互作用,于聚合物中形成特殊超分子结构,即依赖组装可产生特殊的集合性质或称超分子性质. 聚合物超薄膜所具有的特殊纳米结构及表面、界面性质,一方面,可用于材料表面的改性,提高结构材料的综合性能;另一方面,聚合物超薄膜可形成新的传感、存贮、显示等智能材料,用于制备超薄膜器件,在微电子学及分子电子学等领域起到重要作用.

我们实验室设计、合成了系列新型的两亲性聚合物,这类聚合物是由亲水的微凝胶核及接枝的疏水长链或疏水的微凝胶核和亲水的接枝长链组成,利用这类两亲性聚合物发展了一类新型的两亲性聚合物超薄膜,即“浮萍”和“倒浮萍”聚合物超薄膜. 所谓的“浮萍”膜是指两亲性聚合物于气/液界面上疏水的微凝胶核浮在水面上,亲水的接枝长链伸入水中;而“倒浮萍”膜则相反,是指两亲性聚合物于气/液界面上亲水的微凝胶核伸入水中,疏水的接枝长链浮在水面上. 与一般有机超薄膜相比,这类聚合物 LB 膜具有以下几个特点:(1)它们集有序性和稳定性于一体;(2)其成膜过程是一个组装过程;(3)膜结构可以实现纳米尺寸的调节;(4)可以通过化学修饰及物理复合的方法实现膜的功能化.“倒浮萍”型两亲性聚合物自组织及诱导组织的多样性如图 1 所示. 本文将扼要介绍我们实验室在该方面的研究工作.

1 “浮萍”与“倒浮萍”聚合物超薄膜结构组装

1.1 “浮萍”类聚合物单层膜及 LB 多层膜

可溶性的苯乙烯-二乙烯基苯微凝胶/接枝甲基丙烯酸两亲性共聚物(SI-DVB/MA)由二步法制得^[4];在超声波振荡下,苯乙烯-二乙烯基苯共聚生成带有大量剩余乙烯基的

* 1997-03-25 收稿,1997-04-10 修稿;国家自然科学基金和国家教委优秀跨世纪人才基金资助项目

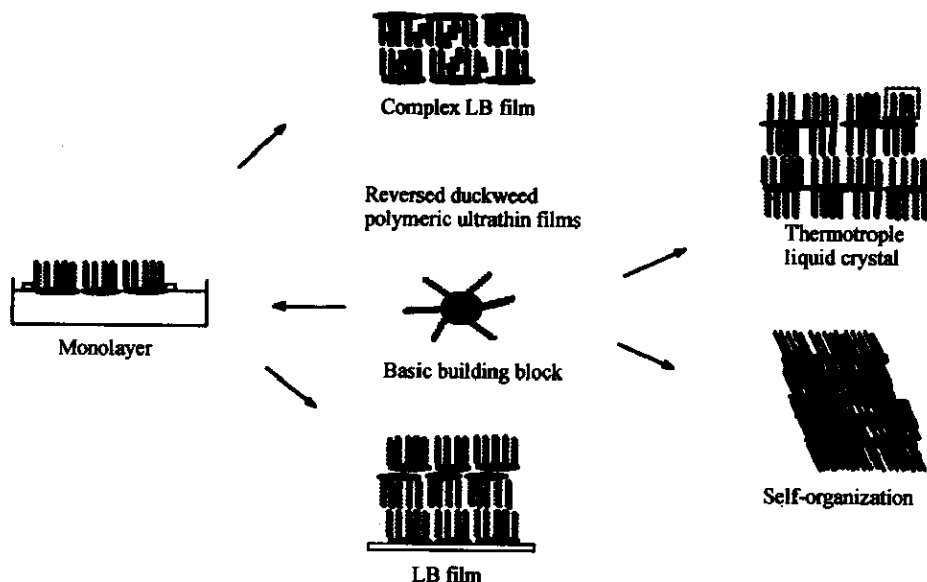


Fig. 1 Diversified organized behaviors of a kind of amphiphilic polymer

活性微胶核;再将此活性胶核与亲水性单体甲基丙烯酸接枝共聚.控制反应时间,可分别获得亲水基团含量、分子量及支化度不同的两亲性聚合物.在气液界面上重排,该聚合物形成了“浮萍”结构的单层膜.扫描电子显微镜结果表明由于 St-DVB 间较强的疏水力作用,聚合物在气液界面上形成聚集体结构,而不是形成单分子膜,随着共聚物亲水基团的含量增长,聚合物分散性更好.在外界表面压力下,聚合物可由施加表面压力而诱导组织而形成密堆积单层膜,并可转移制备形成多层 LB 膜^[5,6].

与一般聚合物 LB 膜相比,它由于是先形成微交联核,再接枝共聚得两亲性聚合物,因此这种分子的结晶性较差,有序度虽不高,但可避免成膜后结晶重排产生的缺陷;另一方面通过控制接枝反应程度,两亲性接枝共聚物中仍然存在残余的悬吊双键,类似大分子单体性质,成膜后可进一步在光照或加热下二次聚合,因此膜的稳定性较高.该聚合物 LB 膜的电容-电压($C-V$)关系在 200℃ 处理 4h 后,电容倒数($1/C$)与层数仍可得到良好的线性关系,说明膜的层状结构仍然存在^[5].因此 St-DVB/MA 聚合物 LB 膜是一种有前途的超薄膜有机绝缘材料.

1.2 “倒浮萍”聚合物单层膜及 LB 多层膜

两亲性聚合物在气液界面上铺展成膜时,其侧链的取向和排列由于受到聚合物主链的影响,很难获得高度有序的聚合物 LB 膜.德国 Ringsdorf 教授将聚合物侧链液晶中的柔性“间隔基”概念引入到两亲性聚合物设计合成中,使得两亲性聚合物主侧链相互作用得以部分分离.我们设计合成了环氧氯丙烷-乙二胺亲水网络/接枝疏水硬脂酸长链的两亲性聚合物,其合成步骤为:首先是大过量的乙二胺与硬脂酸(SA)反应制得长脂链单胺,然后以不同摩尔比的长脂链单胺与乙二胺、环氧氯丙烷三元熔融聚合.控制反应条件,可

制得不同疏水基含量及分子量的两亲性聚合物(以 ES 表示).ES-3(75.8, 长链烷基含量(SA, wt%);25%, 交联度, 以叔氮计)在气/液界面形成高度有序的单层膜, 并可比较容易地转移形成聚合物 LB 多层膜. 其多层 LB 膜至少可观察到三级尖锐 X-光衍射峰, 且相对强度呈奇偶性变化规律, 表明膜具有良好的层状结构^[7]. 光子相关光谱研究表明这种亲水的微凝胶具有较大的柔性, 具有较强的构象改变能力, 亦即有较强的自组织能力^[8]. 我们利用变温红外光谱及变温 X-光衍射研究了 ES-3 聚合物 LB 膜的热致相变, 发现其在温度小于约 100℃ 时, 为可逆相变; 大于约 100℃ 时对应从有序到无序的转变^[9,10]. 我们推测这类两亲性聚合物的轻度交联柔性亲水网络起到柔性间隔基的作用, 能有效地消除两亲性聚合物主链对侧链排列和取向的影响, 从而为提高膜的有序性提供了可能.

2 “倒浮萍”类聚合物超薄膜的自组织行为

2.1 聚合物单层膜的组织行为

为了进一步了解“倒浮萍”单层膜的成膜过程, 并为两亲性聚合物的设计提供实验依据, 我们对其成膜过程进行了研究. 发现对于含不同亲/疏水基团比例的两种样品, 其成膜过程有着显著的差别^[11]: 布鲁斯特角显微镜和界面 X-光衍射于气液界面上直接观察该两亲性聚合物的成膜行为及有序结构, 发现亲水/疏水平衡的聚合物(ES-3)在气/液界面上以“岛状”聚集体存在, 由于疏水链间较强的范德华相互作用, 即使在零表面压力下侧链已高度有序, 其成膜过程主要表现为“岛状”聚集体的密堆积过程; 对于疏水长链含量较少的聚合物(ES-1, 48.5, SA, wt%), 在气/液界面上扩散性比 ES-3 好, 随着表面压力增加, 成膜过程同时伴随着侧链的逐渐有序、“岛状”聚集体逐渐堆积两个过程. 由此可见, 聚合物的亲水和疏水平衡是成膜至关重要的一个参数, 成膜过程伴随组装过程.

“浮萍”和“倒浮萍”聚合物 LB 膜的一个突出特点是其膜结构在纳米尺寸上具有可调节性, 可适应不同的要求. 膜结构的可控性是通过两亲性聚合物的分子设计来实现的. 通过控制微凝胶核的分子量及微凝胶的亲水基团含量、控制接枝疏水长链的含量及亲水和疏水部分的比例, 可实现膜结构的纳米可控^[12,13].

2.2 两亲性聚合物自组织膜

在最近的工作中, 我们发现“倒浮萍”两亲性聚合物 ES-3 还表现出一些比较特殊的自组织性质, 即在缓慢挥发有机溶剂过程中的自组织行为. 将 ES-3 的稀溶液(氯仿和乙醇混合溶剂, 8:2 体积比)在氯仿的饱和蒸汽压下缓慢挥发(24h 以上), 我们得到了高度有序的聚合物自组织膜. 其 X-光衍射峰可以观察到十级以上, 且具有第 2, 5 级消光现象. 由 X-光衍射的 Bragg 衍射峰得出等同周期仅为 3.6nm, 比一般双层结构周期小, 我们推测此聚合物自组织膜具有部分插入结构^[14]. 原子力显微镜(AFM)研究结果也支持这一模型: 样品快速挥发时, 只能观察到厚度均为 5.0 nm 的多级台阶, 相当于正常双层膜结构; 而对缓慢挥发所得的聚合物自组织膜, 只能观察到厚度均为 3.6 nm 的多级台阶, 对应部分插入结构. 形成这种高度有序的自组织膜的原因可能在于有机溶剂的存在为两亲性聚合物提供了一个特殊的微环境, 缓慢挥发有机溶剂时, 烷基链之间较强的疏水作用可能成为主导作用, 同时亲水部分和亲水部分相互缔合, 亲水部分和疏水部分相互排斥, 这些因素的协同作用, 导致聚合物中发生自组织现象, 形成了这种高度有序的插入结构.

2.3 不含介晶基团的两亲性聚合物的热致液晶行为

一般讲,含有棒状或盘状介晶基团的有机小分子或聚合物可能表现出热致液晶行为;两亲性分子在溶剂(如水)中可诱导产生溶致液晶行为;含有介晶基团的两亲性分子可能同时具有热致与溶致液晶性质,但一般不含介晶基团的两亲性分子表现出热致液晶性质却不多见。这里,我们发现 ES 这种不含介晶基团的两亲性聚合物表现近晶相热致液晶行为,而且强烈依赖疏水长链的接枝程度:烷基含量低的 ES-1 没有热致液晶性质;烷基含量居中的 ES-2 有一个液晶相转变;烷基含量较高的 ES-3 有两个液晶相转变。我们推测,两亲性聚合物的疏水侧链之间的较强的疏水作用,可能使之相互缔合而形成一种半刚性的微区结构,这种半刚性的微区结构可能起着通常热致液晶分子中刚性棒的作用,而决定了其具有寻常的热致液晶行为^[15]。

3 “倒浮萍”聚合物超薄膜的功能组装

在聚合物超薄膜结构组装研究基础上,我们在“浮萍”和“倒浮萍”聚合物超薄膜功能组装方面作了许多有意义的尝试。对于“倒浮萍”类聚合物,由于其接枝链为疏水长链,更易于通过与功能有机分子的物理复合,或于侧链化学键连功能基团来实现膜的功能化。

3.1 化学键连功能基团的聚合物超薄膜

由马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚得亲水微凝胶核(三羟基丙烷甲基丙烯酸酯为交联剂),接枝对硝基偶氮苯氧基正己醇得到了侧链含偶氮苯的两亲性聚合物(以 RD 表示)。对于接枝度不同的 RD 两亲性聚合物,由偏振紫外光谱与 X-光衍射证明此“倒浮萍”聚合物 LB 膜的有序度及等同周期依赖于两亲性聚合物的接枝程度^[16]。我们还发现类似的偶氮“倒浮萍”聚合物 LB 膜沉积在 *n*-型 Si 上,这种经过修饰的 *n*-Si 会表现出不同的光电电压信号,并且光电电压信号随膜层数的增加而减弱,但谱带的形状变化不大^[17]。另外,适当地控制含偶氮苯基团的聚合物超薄膜的有序与无序结构,利用激光诱导产生的双折射现象,可实现可逆光信息存贮^[18]。

3.2 聚合物膜/无机纳米微粒杂化结构组装

由于“浮萍”或“倒浮萍”聚合物单层膜的亲水基团可缔合金属离子,于亚相中引入金属离子(如 Cd^{2+} , Zn^{2+}),从而可以转移制备含金属离子的聚合物多层 LB 膜。再利用层间的化学反应原位生成无机微粒,得到聚合物/无机微粒的复合膜。由于纳米微粒具有许多量子限域性质,因而具有特殊的发光性质。

3.3 聚合物功能复合膜

由于 C_{60} 具有良好的光电性质,构筑 C_{60} 的二维有序结构亦成为一个研究的热点。基于亲水和疏水平衡的原则,我们将 C_{60} 引入到一个亲水性较强的倒浮萍聚合物(ES-2)基质中,调节 C_{60} 和聚合物基质的比例以达到亲水和疏水部分的平衡,获得了具有良好层状结构并具有较高有序度的聚合物- C_{60} 复合 LB 膜,并部分地抑制了 C_{60} 分子在膜中的聚集^[19]。

我们将一种高荧光效率的染料-四苯基丁二烯引入倒浮萍聚合物基质中,成功地构筑了电致发光二极管器件。这种膜组装体发光二极管显现出很多优良的性质,如其光致荧光和电致荧光光谱较其浇铸膜的发光光谱有明显的蓝移,并且谱带变窄^[20]。

致谢:参加本课题研究的还有张瑞丰、李宏斌、熊辉明、王志强、边凤兰、查 晓、殷 锐等同志,在此一并表示感谢。

REFERENCES

- 1 Ringsdorf H, Schlarb B, Venzmer J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1988, 27:116
- 2 Sun F, Castner D G, Grainger D W. *J Am Chem Soc*, 1996, 118:1857
- 3 Shen Jiacong(沈家骢), Zhang Xi(张 希), Sun Yipeng(孙铁鹏). *Progress of Natural Science(自然科学进展)*, 1997, 7(1):1
- 4 Yin R, Cha X, Zhang X, et al. *Macromolecules*, 1990, 23:5185
- 5 Cha X, Yin R, Zhang X, et al. *Macromolecules*, 1991, 24:4985
- 6 Shen J C, Zhang X. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1991, 46:157
- 7 Zhang R F, Zhang X., Li H B, et al. *Polymer Bulletin*, 1996, 36:227
- 8 Li Junbai(李俊柏), Yin Rui(殷锐), Ma Rongjiao(马荣久), et al. *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 1993, 2:2014
- 9 Li Hongbin(李宏斌), Zhang Xi(张希), Zhang Ruifeng(张瑞丰), *Chem J Chin Uni(高等学校化学学报)*, 1996, 17:160
- 10 Li H B, Wang Z Q, Zhang X, et al. *Langmuir*, 1997, accepted
- 11 Shen J C, Li H B, Zhang X, et al. *Macromol Symposia*, 1997, accepted
- 12 Shen J C, Zhang X, Zhang R F. *Thin Solid Films*, 1992, 210/211:624
- 13 Shen Jiacong(沈家骢), Zhang Xi(张希), Zhang Chunxi(张春晰), et al. *Chem J Chin Uni(高等学校化学学报)*, 1992, 13:262
- 14 Zhang X, Li H B, Zhao B, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:1633
- 15 Li H B, Zhang X, Zhang R F, et al. *Macromolecules*, 1995, 28:8176
- 16 Zhang R F, Zhang X, Shen J C. *Langmuir*, 1994, 10:2727
- 17 Zhang R F, Zhang X, Shen J C. *Thin Solid Films*, 1994, 248:131
- 18 Li Hongbin(李宏斌), Wang Zhiqiang(王志强), Zhang Xi(张希), et al. *Chem J Chin Uni(高等学校化学学报)*, 1996, 18:323
- 19 Zhang X, Zhang R F, Shen, J C, et al. *Makromol. Rapid Commun*, 1994, 15:373
- 20 Huang J M, Ma Y G, Wu Y, et al. *Chem J Chin, Uni(高等学校化学学报)*, 1995, 16:1138

“DUCKWEED” AND “REVERSED DUCKWEED” POLYMERIC ULTRATHIN FILMS: FROM MOLECULAR ARCHITECTURE TO FUNCTIONAL ASSEMBLY

ZHANG Xi, SHEN Jiacong

(Key Lab of Supramolecular Structure and Spectroscopy, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract In this review it is summarized the recent progress in “duckweed” and “reversed duckweed” polymeric ultrathin films in our laboratory. Attention is paid to how to relate molecular architecture with functional assemblies.

key words Organized molecular films, Self-organization, Amphiphilic polymer