

用自组装法制备聚合物纳米复合膜

刘平桂* 龚克成

(华南理工大学高聚物结构与改性研究室, 广州, 510640)

提要 文章比较了自组装法(self-assembly, SA)与Langmuir-Blodgett技术(LB)及其它方法在制备聚合物纳米复合膜时的优劣。SA法由于操作简单、膜的结构稳定性较高,因此较LB技术等具有更大的实用价值。利用SA法,可以制备各种有机聚电解质与其带相反电荷的有机聚电解质、粘土化合物及无机纳米颗粒等组成的聚合物纳米复合膜。

关键词 自组装法, LB技术, 聚合物纳米复合膜

前言

纳米结构材料中无机物、有机物或有机物、有机物之间的协同作用,使该类复合材料比其相应的宏观或微米级复合材料在各项性能上有较大的提高,甚至表现出全新的性能^[1]。作为纳米结构材料的一种,有机分子与其他组分组成的多层复合超薄膜(下简称为聚合物纳米复合膜)独特的力学、物理、化学性能,更是为它们在气体隔离、保护性涂层、集成或非线性光学设备以及在增强无机材料的生物相容性等方面提供了广阔的应用前景。

建立在静电相互作用原理基础上的自组装法,其最大特点是对沉积过程或膜结构的分子级控制。且利用连续沉积不同组分的办法,还可实现层间分子对称或非对称的二维甚至三维的超晶格结构,从而实现薄膜的光、电、磁、非线性光学性等的功能化;也可仿真自然生物膜的形成;特别是自组装膜中层与层之间强烈的静电作用力,使膜的稳定性极好;此外,该法还具有膜的厚度可任意控制等特点,故而近十年来受到广泛的重视。

1 自组装法的发展及其与LB技术的比较

有机薄膜常用的制备方法有Langmuir-Blodgett(LB)法、自组装(self-assembly, SA)法、旋涂法(spin-coating)及浸涂法(dip-coating)等“湿”法^[2]以及真空淀积技术等。其中的“湿”法因对实验条件的要求相对真空淀积技术而言不甚苛刻,因此更受欢迎。利用“湿”法可以制备厚度从几个毫米到几个纳米的有机薄膜,同时也能实现部分有机超分子的高度取向而得到一维的层状结构^[2],但LB与SA法在有效地控制有机分子、无机分子的有序排列、可控形成单层或多层相同组分或不同组分的结构等方面有很大的优势。特别是多层薄膜中,每层的厚度都能控制在分子级水平,而这是“湿”法难以做到的。

利用LB技术可以实现单层内分子的紧密堆积及多层(可达几百层)的有序排列,也能实现有机薄膜的功能化^[3],但LB膜中单层与基板、层与层之间较弱的范氏作用力使该膜的热、力学性能

刘平桂 男 1966年10月生于湖南省,1987年7月毕业于湖南大学化学化工系分析化学专业,获理学学士学位;1992年7月毕业于石油勘探开发科学研究院研究生部,获工学硕士学位;1996年9月入华南理工大学材料学院师从龚克成教授攻读博士学位,主要研究方向为纳米复合材料。1999年7月毕业,现在北京航空材料研究院工作。目前已在国内外学术刊物上发表多篇学术论文。

* 通讯联系人

较弱, 并因此限制了 LB 技术的实用化。

相对于 LB 技术言, 利用 SA 法制备聚合物纳米复合膜(有关自组装法单层有机薄膜的制备见综述[4])的技术要晚得多。1983 年 Netzer^[5a]首次用自组装法在处理过的硅板上以 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ 为原料制备了多层硅氧烷薄膜。尽管该膜在结构上较 LB 膜不完善得多, 但层与层之间的化学键($\text{Si}-\text{OSi}$)使其稳定性能有极大提高; 尔后, 其他科技工作者又以各种不同的方法制备了层与层之间以化学键, 即共价键、离子-共价键^[6~9]、配位键^[10]及物理作用力, 即氢键^[11]、Coulombic 静电力、电荷转移 CT (Charge-Transfer)^[12]等结合起来的聚合物纳米复合膜。利用化学键(含氢键)的作用, 即化学吸附法, 尽管增强了膜的力、热学性能, 甚至可实现膜的功能化^[8], 但为保证多层膜组装的顺利进行, 第一, 必须针对不同的作用键在基板上引入含不同基团的有机物; 第二, 为保证多层薄膜的结构有序性及周期性, 必须保证上层的可反应基团与相邻层的反应基团 100% 的反应, 否则就会出现结构缺陷(见图 1), 而这一点又是化学吸附法难以避免的。因此, 利用化学吸附法制备有机薄膜时, 实验的可重现性相对较差。为克服化学吸附法的这一缺陷, 1991 年 Decher 提出了用荷电的基板吸附离子型表面活性剂而制备薄膜这一新方法, 并于 1992 年^[13]首次对聚阴离子、聚阳离子电解质以交替吸附的方式实现了聚阴离子-聚阳离子类多层有机薄膜的自组装。

这种以物理吸附方式进行的自组装(为叙述方便, 下简称该法为自组装法, SA), 尽管制备的膜在某些性能上不如 LB 膜^[14], 但它可以象 LB 技术一样, 实验结果有很好的重现性, 特别是自组装膜中层与层之间强烈的作用力, 使膜的稳定性较 LB 膜有极大提高, 同时其适用范围广, 理论上认为, 任何带相反电荷的分子都能以该法自组装成膜, 因此, SA 法较 LB 技术而言更具有实用性。现在, 利用 SA 法, 已成功合成了各种类型的聚合物纳米复合膜, 包括聚电解质-聚电解质、聚电解质-粘土类片状无机物、聚电解质-无机纳米颗粒、聚电解质-生物大分子等复合膜, 同时也成功实现了聚合物纳米复合膜的功能化^[15]。

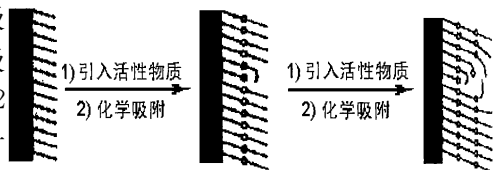
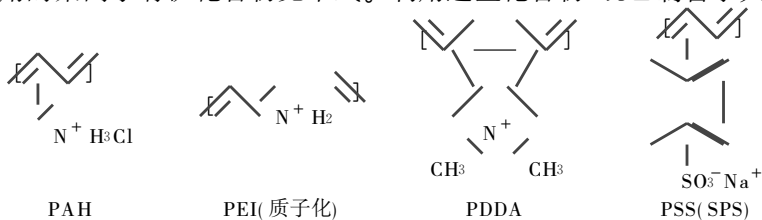


图 1 利用化学吸附法制备多层薄膜时缺陷的形成及增长示意图

2 自组装法在有机薄膜中的应用示例

自组装中常用的聚离子有机化合物见下式。利用这些化合物, 现已制备了大量的纳米复合膜。

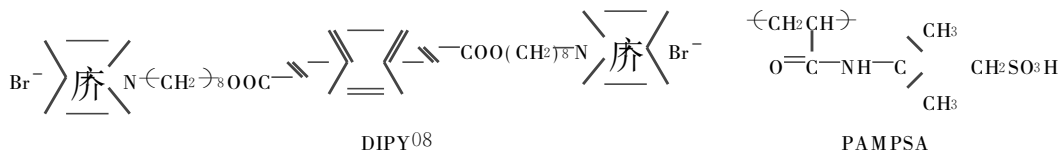


2.1 聚电解质纳米复合膜

利用自组装法制备聚合物纳米复合膜的方法是 Decher 等^[13]于 1992 年提出来的, 并相继在经化学处理和等离子体处理的基板上合成了各种聚电解质纳米复合膜及具有超晶格结构的有机薄膜^[16~18]。在制备这些薄膜时, 其厚度都随吸附层数 n 线性增加, 特别是每单层有机高分子即聚电解质的厚度可利用无机电解质(如 NaCl)对有机聚电解质有效电荷的遮蔽(screen)作用, 通过调节溶液中外加无机电解质的浓度而精确控制。实验表明, 随着无机电解质浓度的增加, 遮蔽作用增强, 聚

电解质链的卷曲度随之增加,其链的水动力学体积因此而降低,相应的聚电解质的吸附量增加,膜的厚度增加。此外,无机电解质浓度的变化对薄膜的表面及界面的粗糙度也有一定的影响^[17]。

与上提到的聚合物纳米复合膜不同, (PDIPY⁰⁸/PAMPSA)_n 纳米复合膜(其结构见下式)的制备则是采用先制备单体(DIPY⁰⁸/PAMPSA)_n 型有机薄膜, 然后聚合



单体使之转化为聚合物这一方法合成的^[19,20]。在(DIPY 08/PAMPSA)_n中,绳索形(bolaform)结构的DIPY 08分子有序而紧密的堆积为相邻分子间的活性双键聚合成环丁烷型化合物提供了条件。而成膜分子,即DIPY 08的聚合交联,膜内分子之间的作用力由范氏力变为共价键,于是膜内分子的有序性及刚性有所增加^[19],相应地,膜的力学性能及抗化学腐蚀性能有了较大的提高。

功能性聚合物纳米复合膜的研制是近几年来材料研究的又一热点。聚(3-醋酸噻吩)(PTAA)、磺化聚苯胺(SPAn)中可离子化侧基($-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$)的存在,使它们极易与聚阳离子化合物自组装成聚电解质纳米复合膜,如 $(\text{PTAA}/\text{PAH})_n$ 、 $(\text{SPAn}/\text{PAH})_n$ 等^[21]。而共轭高分子链的存在,使这些有机薄膜同样具有一定的电活性。

聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)等共轭高分子经 p-型掺杂后也可与 PSS 类聚阴离子化合物自组装成纳米复合膜^[22, 23]。与带可离子化侧基的磺化苯胺等不同,这类化合物的正电荷来自 p-型掺杂后共轭高分子链中发生离域化的正电荷(极化子、双极化子等)。由于不存在可离子化的侧基,因此其环境稳定性、导电性较其衍生物有很大提高。另外,利用该办法,通过控制浸渍时间及溶液的化学组分,还可得到不同厚度、不同导电率的(PPy/SPS)_n或(PAn/SPS)_n纳米复合膜^[22, 23]。而这些都是其它方法难以做到的。

利用自组装法也可制备含有紫晶类聚合物(polyviologen)的功能性聚电解质纳米复合膜。如丁基紫晶聚合物-PSS 膜(PBV/PSS)_n^[24]。与聚苯胺、聚吡咯等共轭化合物相比,紫晶类聚合物具有更可逆的电化学性能(PBV/PSS 薄膜的氧化电势为-0.57V, Ag/AgCl 氧化、还原电位差为0.070V),且其还原态较聚苯胺类化合物的还原态更稳定,因此紫晶类聚合物及其复合膜应具有更广泛的实用性。特别是在(PBV/PSS)_n膜中,由于每层膜的厚度均控制在分子级水平,电子完全可以在相邻的PBV层发生跃迁,同时在相邻的PBV、PSS层之间,PBV链、PSS链的相互贯穿也为电子在膜内的传输创造了条件,因此膜内参与电化学氧化还原的电活性物质,即PBV的总量并不会因PSS的存在而减小;同样,PSS层(约1.4nm)的高透明性也不会对PBV的还原态颜色产生任何干扰,这些性能为(PBV/PSS)_n膜的实用化创造了良好的条件。

此外, 多层有机薄膜中也可引入具有非线性光学性能的有机组分^[3], 使有机薄膜具有较高的非线性光学系数; 而聚苯乙炔(PPV) 及其衍生物聚电解质以自组装形式组成的聚合物纳米复合膜更是在蓝光至红光波长范围内显示出极好的、波长可调的电致发光可光致发光性能^[15b]。

2.2 层状片晶类化合物-聚合物纳米复合膜

钠-蒙脱石(mont)、锂蒙脱石(hect)、 $\alpha\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ (αZrP)、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 等常见的层状片晶类化合物的最大结构特点是层间含有可交换的阳离子,采用适当的嵌入方法,即可与有机高分子化合物形成具有独特物化性能的纳米复合材料,即无机-有机高分子嵌入化合物^[1]。同样,这一结构特点也为制备有机高分子“嵌入化合物”超薄膜提供了条件。

分散在水中的钠-蒙脱石、锂蒙脱石等粘土类化合物在经外力,如超声波的作用后可发生层-层剥离,使晶体层离为准二维的片晶。由于这些片晶表面带有负电荷,它们可以与带正电荷的聚阳离子化合物,如聚(季铵盐)发生强烈的亲和作用。利用这一原理,Kleinfeld^[25]首次采用在基板上交替滴加稀溶液的办法组装了(PDDA/hect)_n型聚电解质纳米复合膜。该膜中,每层片晶、聚合物的厚度分别为1 nm、0.5 nm(hect片晶本身的厚度为0.96 nm,因此不难看出,每层PDDA只能吸附一层片晶),且每层片晶的排列平行于基板平面。而后,Lvov^[26]又用交替浸入基板的方法组装了(mont/PDDA)_n、(mont/PEI)_n类聚合物纳米复合膜。这两类薄膜中PEI、PDDA厚度均为2.2 nm,mont层厚度(自身片晶厚度为0.96 nm~1.55 nm)分别为1.4 nm、1.1 nm,且片晶的平面都平行于基板平面。另这两类膜与(PDDA/hect)_n相似的是,薄膜的厚度均随组装次数 n 线性增加,也就是说,每次吸附的聚阳离子化合物、硅酸盐片晶的厚度是高度一致的。

与粘土矿物类似, α -ZrP、K₄Nb₆O₁₇、CsTi₂NbO₇类化合物在经化学处理后也能在水中层离为表面带有负电的片晶^[27]。这些片晶同样可和聚阳离子化合物,如PAH,利用自组装法制备出单层片晶高度有序的聚合物纳米复合膜^[27]。

同样作为一片状晶体,石墨(G)也可和聚阳离子化合物,如PDDA组装成超薄膜^[28],但由于石墨分子内强烈的共价键、范氏作用力,其本身不能在水中发生层-层剥离。为此,Kotov^[28a]首先将石墨氧化成层状的、可在水中(或碱水中)层离为表面带负电的氧化石墨(GO),然后再利用SA法在平面基板上制备了耐强酸强碱、抗光降解的(PDDA/GO)_n型薄膜,而(PDDA/GO)_n经化学还原或电化学还原后即转化为(PDDA/G)_n膜。由于石墨片晶在膜中排列的高度有序性,(PDDA/G)_n膜具有很好的导电性能,如(PDDA/G)₁₀的体积导电率达 $3.1 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$;而以这种方法制备的超薄膜用作Li⁺电池电极材料时,即表现出极高的电化学能量密度^[28b]。

2.3 半导体纳米粒子-聚合物纳米复合膜

溶胶粒子表面总是带有一定的电荷,根据不同的制备方法,它们可以带正电,也可带负电,因此,采用适当的方法,这些溶胶粒子可以与有机化合物形成纳米粒子超薄膜,其中常用的制备方法为LB法^[29]。而1995年Kotov等^[30]则首次利用自组装法合成了稳定性极好的半导体纳米粒子-聚电解质纳米复合膜,如(PDDA/CdS)_n、(PDDA/PbS)_n、(PDDA/TiO₂)_n等,而后又相继出现了(PSS/TiO₂)_n^[31]、(PPV/CdSe)_n^[15e,15d]膜。因吸附的饱和性,这些薄膜均具有均一的“三明治”结构,CdS、PbS、TiO₂、CdSe层的厚度即为这些粒子的直径值;而受量子尺寸效应的影响,这些半导体纳米粒子复合膜具有独特的发光特性^[15d,15e],同时发光寿命也有极大的提高^[15e]。

除了上述提到的各体系以外,SA法同样适用与聚电解质-生物大分子^[32,33]、聚电解质-低分子有机物体系^[34]。特别是在聚电解质-生物大分子体系中,生物大分子除保留其原有的活性外,还可实现聚电解质-生物大分子-粘土矿物,如mont三组分的共组装,这些为生物传感器、生物微电子器件的制备及生物矿化(biomineralization)机理的研究提供了很多的方便。总之,这种以静电相互作用而进行的层-层自组装法是一新型的、适用范围极广的制备聚合物纳米复合膜的方法。

3 参考文献

- 1 a) Komarneni S. J Mater Chem, 1992, 2(12): 1219; b) Giannelis E P. Adv Mater, 1996, 8(1): 29
- 2 Tsukruk V V. Prog Polym Sci, 1997, 22: 247
- 3 Bryce M R, Petty M C. Nature, 1995, 374: 771
- 4 a) 李景虹, 程广金, 董绍俊. 化学通报, 1995, 10: 11; b) 顾宁. 材料导报, 1997, 11(3): 38

- 5 a) Netzer L, Sagiv J · J Am Chem Soc, 1983, 105, 674; b) Maoz R, Netzer L, Gun J, et al · J Chem Phys, 1988, 85, 1059
- 6 Lee H, Mallouk T E, Keepley L J, et al · J Phys Chem, 1988, 92, 2597
- 7 Lee H, Mallouk T E, Hong H G, et al · J Am Chem Soc, 1988, 110, 618
- 8 Gao G, Hong H G, Mallouk T E · Acc Chem Res, 1992, 25, 420
- 9 Yang H C, Aoki K, Hong H · -G, et al · J Am Chem Soc, 1993, 115, 11855
- 10 Bell C M, Arendt M F, Gomez L, et al · J Am Chem Soc, 1994, 116, 8374
- 11 Sun L, Keepley L J, Crooks R M · Langmuir, 1992, 8, 2101
- 12 Shimazaki Y, Mitsuishi M, Ito S, et al · Langmuir, 1997, 13, 1385
- 13 Decher G, Hong J D, Schmitt J · Thin Solid Films, 1992, 210/211, 831
- 14 Fendler J H · Chem Mater, 1996, 8, 1616
- 15 a) Keller S W, Johnson S A, Brigham E S, et al · J Am Chem Soc, 1995, 117, 12879; b) Faraggi E Z, Avny Y, Neumann R · Synth Met, 1997, 85, 1265; c) Gao M, Richter B, Kirsten S · Adv Mater, 1997, 9, 802; d) Gao M, Richter B, Kirsten S, et al · J Phys Chem B, 1998, 102, 21; e) Sun J Q, Hao E C, Sun Y P, et al · Thin Solid Films, 1998, 329, 528
- 16 Lvov Y, Hass H, Decher G, et al · J Phys Chem, 1993, 97, 12835
- 17 Lvov Y, Decher G, Mohwald H · Langmuir, 1993, 9, 481
- 18 Decher G, Lvov Y, Schmitt J · Thin Solid Films, 1994, 244, 772
- 19 Mao G, Tsao Y, Tirrell M, et al · Langmuir, 1993, 9, 3461
- 20 Mao G, Tsao Y, Tirrell M, et al · Langmuir, 1995, 11, 942
- 21 Ferreira M, Rubner M F · Macromolecules, 1995, 28, 7107
- 22 Cheung J H, Fou A F, Rubner M F · Thin Solid Films, 1994, 244, 985
- 23 Fou A C, Rubner M F · Macromolecules, 1995, 28, 7115
- 24 Laurent D, Schlenoff J B · Langmuir, 1997, 13, 1552
- 25 Kleinfeld E R, Ferguson G S · Science, 1994, 265, 370
- 26 Lvov Y, Ariga K, Ichinose I, et al · Langmuir, 1996, 12, 3038
- 27 Keller S W, Kim H, Mallouk T E · J Am Chem Soc, 1994, 116, 8817
- 28 a) Kotov N A, Dekany I, Fendler J H · Adv Mater, 1996, 8, 637; b) Cassagneau T, Fendler J H · Adv Mater, 1998, 10, 877
- 29 Fendler J H, Meldrum F C · Adv Mater, 1995, 7, 607
- 30 Kotov N A, Dekany I, Fendler J H · J Phys Chem, 1995, 99, 13065
- 31 Liu Y, Wang A, Claus R · J Phys Chem B, 1997, 101, 1395
- 32 Lvov Y, Ariga K, Ichinose I, et al · J Am Chem Soc, 1995, 117, 6117
- 33 Lvov Y, Hass H, Decher G · Langmuir, 1994, 10, 4232
- 34 Ariga K, Lvov k, Kunitake T · J Am Chem Soc, 1997, 119, 2224

Ultrathin Polymeric Nanocomposite Films Prepared by Self-assembly

Liu Pinggui, Gong kecheng

(Polymeric Structure & Modification Lab, South China University of Technology, Guangzhou, 510640)

Summary Self-assembly (SA), a new method of creating ultrathin polymeric nanocomposite films is introduced in this paper, which is based on the electrostatic attraction between opposite charges. In contrast to classic Langmuir-Blodgett and other techniques, films' good long-term thermal and mechanical stability, relative ease of preparation and high degree of versatility render SA technique amenable to a large variety of diverse polyelectrolyte systems, such as polyelectrolyte-polyelectrolyte, polyelectrolyte-clay platelets, polyelectrolyte-protein, polyelectrolyte-inorganic nanoparticles, and so on.

Key words Self-assembly, Langmuir-Blodgett technique, Polymeric nanocomposite films