

分子自组装技术及其在发光器件制备上的应用

王海桥, 文芳岱, 李效玉^{*}

(北京化工大学纳米材料教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:介绍了分子自组装技术的原理、特点及过程。重点从自组装单层膜和逐层自组装膜两方面介绍自组装技术在制备发光器件方面的应用,并综述了影响自组装薄膜性能的因素。

关键词:自组装; 聚合物发光二极管; 应用

引言

共轭聚合物作为一种性能优良的光电材料,尤其是其作为发光材料是近十几年来国际上研究的一个热门领域。在传统的发光器件制备中,通常是采用旋涂技术将共轭聚合物制备成膜,但这种方法具有一定的局限性,其器件性能往往不是很理想。为了提高器件的性能,例如发光效率和亮度,最近人们开始认识到,必须从超分子结构以及成膜表面形貌的层面上对聚合物发光材料进行控制,即将共轭聚合物在分子水平上处理为层状膜,才能最大限度的发挥材料的物理光学性能。应用分子识别原理,通过分子或分子中的某一片段或带相反电荷的离子的自组装过程来构造多层薄膜的技术正好可以满足这一要求。L-B(Langmuir-Blodgett)膜处理技术也可以实现这种控制,但它通常被认为是更适合研究快速工艺用途的模型体系。自组装膜技术是在上世纪80年代由Sagiv^[1]发展的,他首先报道了在固体基质上形成二维有序的硅氧烷单层膜的实验结果。由于这种技术对基质没有特殊限制,成膜材料广泛,小分子有机物、高分子化合物、生物功能分子、无机纳米粒子和无机分子或离子都可作为成膜材料或掺入成膜材料中使用,因此它的发明立刻引起人们广泛的关注,并随之得到了很大的发展。1992年,Decher和他的实验小组又使用此项技术成功地制备出高性能的聚合物发光二极管器件^[2](polymer light-emitting diode, PLED),由此引发了一轮自组装技术装配聚合物发光器件的研究热潮^[3~8]。本文将就近年来自组装技术以及这种技术在制备发光器件方面的应用情况及其基本的影响因素作一个简单的综述。

1 分子自组装的原理、特点及过程

分子自组装是分子与分子在一定条件下,通过分子与分子间或分子中某一片段与另一片段之间的分子识别,依靠分子间适当的相互作用力(包括成键力、氢键、范德华作用力、静电力、疏水作用力、 $\pi\pi$ 堆积作用力、阳离子- π 作用力、溶剂作用力、电荷或空间互补效应等非共价作用力),自发连接成结构稳定的、具有特定排列顺序的分子聚集体的过程。这些分子间相互作用力为分子的自组装提供必须的能量。当分子间在空间位置上具有一定互补性时,即在空间尺寸和方向上能满足重排要求时,这些作用力就可以使分子间发生定向的重排,即分子自组装。通过分子自组装我们可以得到具有新奇的光、电、催化等功能和特性的自组装材料,特别是现在正在得到广泛关注的自组装膜材料。自组装膜材料在非线性光学器件、化学生物传感器、信息存储材料以及生物大分子合成方面都有广泛的应用前景,因而受到研究者们极大的重视。自组装成膜较L-B成膜技术具有操作更简单,膜的热力学性质好,膜稳定的特点,因而它是一种更具广阔应用前景的成膜技术^[9]。

基金项目:北京自然科学基金(2042017)和国家自然科学基金(50473042);

作者简介:王海桥(1963-),男,教授。主要研究方向为光、电、磁等功能高分子的合成与应用;

^{*} 通讯联系人。

从不同角度对自组装膜有许多不同的分类方法。本文将根据组装层数的不同, 将其分为自组装单层膜(Self-assembled monolayers, SAMs) 和逐层自组装膜(Layer-by-layer-self-assembled membrane)。

1.1 自组装单层膜

在自组装单层膜中, 活性分子的头基与基体之间的化学反应使活性分子占据基体表面上每个可以键接的位置, 并通过分子间力使吸附分子紧密排列^[9]。图 1 是自组装单层膜的结构原理示意图。

1.2 逐层自组装膜

目前使用最多的逐层自组装膜主要是用带相反电荷基团的聚电解质之间层与层组装而构筑起来的膜。这种方法能把膜控制在分子级水平, 是一种构筑复合有机超薄膜的有效方法。近年发展的逐层自组装技术主要以离子间的静电作用为成膜驱动力, 对某些特定结构单元也有以配位化学作用为驱动力。这种提供从分子水平上控制多层薄膜厚度与结构的方法非常简单, 主要包括以下步骤^[9]: (1) 基质预处理, (2) 吸附聚阴(阳)离子(或吸附配位金属), (3) 吸附聚阳(阴)离子(或吸附螯合剂), (4) 反复的重复步骤(2)和(3).....

基质预处理包括清洗基质和表面处理。表面处理一般是将基质表面处理成亲水的或疏水的, 带正电荷或带负电荷的属性, 接着将处理好的基质交替的浸入带相反电荷的聚电解质溶液中几分钟。为了防止交叉污染, 每次浸取后要进行洗涤和简单的干燥, 处理后的基质存放在超纯水中待用^[11]。

图 2 是聚合物离子自组装的原理图^[10]。先将表面带正电荷的基质浸入到含有阴离子聚电解质的溶液中, 使其在静电作用下, 先在表面吸附一层聚阴离子(步骤 A)。由于吸附是在相对较高浓度的聚电解质溶液中进行的, 一些离子团仍暴露在溶液与基质界面, 这样表面电荷就发生了逆变。经过洗涤和简单干燥后, 再将基质浸入含有阳离子聚电解质的溶液中, 此时又形成一层阳离子单层吸附层, 表面电荷与最初相同(步骤 B)。周期性的重复 AB 这两个步骤, 就可以得到两种高聚物的交替多层自组装薄膜。

在多层自组装薄膜的形成过程中, 相反电荷间的吸引力是驱动力, 故需要至少两种带相反电荷的分子; 同时, 由于电荷可以逐层发生逆变, 因此在多层膜中一种分子也可与两种以上不同的分子结合, 只需要将基质浸入到需要的聚电解质溶液中, 这样通过自组装可以得到非周期重复的多层膜。从这一点看, 这种新技术的用途较 L-B 技术更为广泛, 因为 L-B 膜技术仅限于制备周期性交替层体系。

过渡金属配合物与共轭型聚电解质溶液或者极性溶液中的双官能团化合物也被用于制备多层自组装薄膜^[12, 13], 但目前只有有限的配位过渡金属适用于制备自组装膜, 如 Thomsen 等^[12]报道了通过反应自组装技术制备的 8-羟基喹啉与锌的配位高分子膜, 并成功地组装了发光器件。

2 分子自组装技术在聚合物发光二极管方面的应用

传统的制备发光二极管技术主要是采用旋涂法使共轭聚合物在 ITO(indium tin oxide) 等导电基材上成膜。旋涂法较难控制成膜的均匀性以及厚度等对器件性能有着极大影响的因素, 而分子自组装成膜技术在控制膜的厚度、均匀性、纯度等方面均有较大的优势, 而且其操作简单^[14, 15]。自组装技术中的自组装单层膜技术和逐层自组装膜技术在聚合物发光二极管器件中都已得到利用, 并且已经取得一些不错的成果, 如 He 等^[16]采用自组装单层膜技术对发光器件中的 ITO 阳极进行改性, 大大的提高了器件的性能。而采用逐层自组装技术制备发光器件的报道更多。逐层自组装技术已被成功的用于制备超薄多层膜以及多层异质结结构。通过从稀释的水溶液中交替自发地吸收相反电荷的聚合物, 可形成各种具有不同聚合物结构的多层薄膜。下面就分子组装技术在 PLED 制备中的应用逐一介绍。

2.1 自组装单层膜技术的应用

自组装单层膜是有机分子在固体表面吸附而形成的有序分子膜。它是将合适的基底浸入到待组

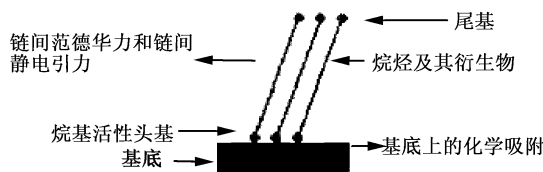


图 1 自组装单层膜形成的结构示意图
Figure 1 Schematic diagram of the formation of the structure of SAMs on substrates

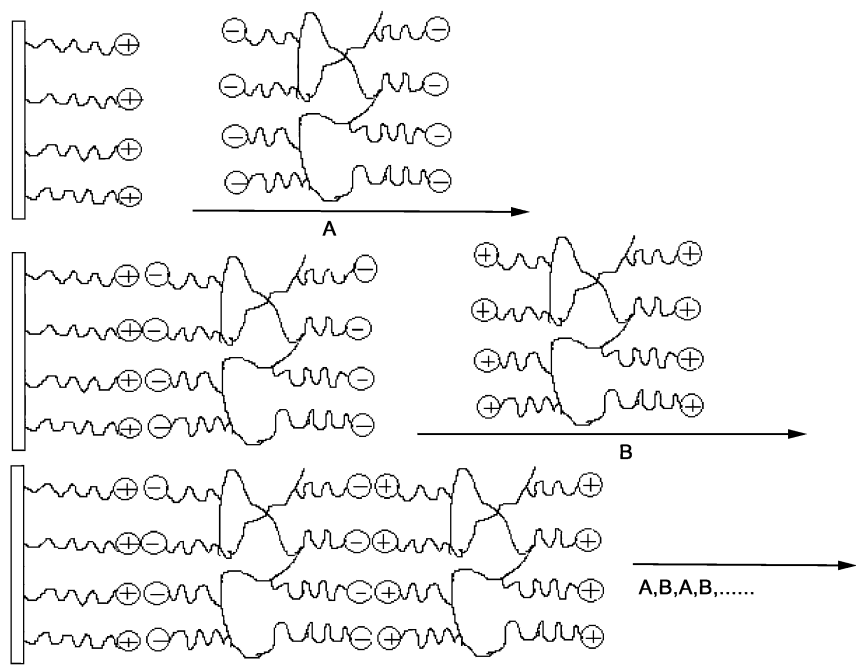


图 2 采用聚合物阳离子和聚合物阴离子逐层交替吸附形成自组装多层膜的示意图

Figure 2 Schematic for the buildup of multilayer assemblies by consecutive adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes

分子的溶液或气氛中后, 分子自发地通过化学键牢固地吸附在固体表面而形成一种有序分子组合体。自组装单层膜技术主要是应用于对 ITO 玻璃表面进行改性, 进而提高器件的性能。

从目前来看, 相对于能发红光和绿光的聚合物来说, 能够发蓝光的聚合物的报道较少, 而且器件的性能都不太令人满意。人们普遍认为现有的蓝光聚合物器件中的空穴载流子的注入能力是限制其 PLED 装置性能的主要因素。一般来说, 发蓝光的聚合物都往往具有较高的电离电压, 要想获得高性能的发光器件, 常常需要另外加一层空穴传输层来提高空穴载流子的注入能力。但即使这样, 得到的多层器件的性能仍不是很理想, 主要原因是由于那些空穴传输层材料一般在可见光范围内有较强的吸收, 而且在与 ITO 的界面处不稳定^[19]。He 等^[6]采取了一种自组装单分子层对电极—聚合物之间的界面进行改性。他们利用 ITO 表面的羟基与一种具有空穴传输能力的硅氧烷的衍生物之间形成的 In—O—Si/Sn—O—Si

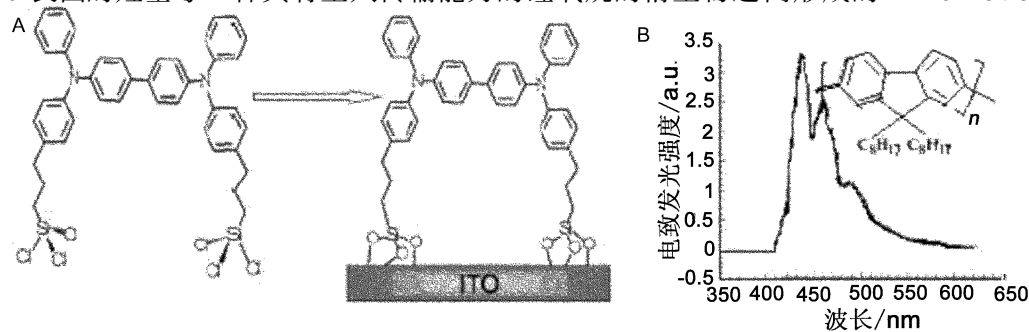


图 3 A TPD-Si₂ 前驱分子的化学结构和 TPD-Si₂ 自组装单层膜示意图,
B ITO/ TPD-Si₂ SAM or PEDOT-PSS HTL/PFO/Ca/Al 聚合物发光二极管电致发光光谱,
B 图内插图为 PFO 分子结构式

Figure 3 A) Chemical structure of the TPD-Si₂ precursor molecule and crosslinked TPD-Si₂ SAM.
B) Electroluminescence spectrum of a PFO-based PLED device having the structure ITO/TPD-Si₂ SAM or PEDOT-PSS HTL/PFO/Ca/Al. The inset shows the molecular structure of PFO

键,在 ITO 的表面自组装生成一层单分子膜(见图 3)。器件中发光层用的是 PFO,器件最大亮度达到 7000cdm^{-2} ,量子效率为 0.35%。这个方法极大地提高了 PFO 基发光器件的性能,其性能是未改性 PFO 基器件的 100 倍,与以 PEDOT-PSS 为空穴传输层的双层结构器件相当,甚至要更好一些。

Besbes 等^[17]也采用自组装单层膜技术对 ITO 阳极进行改性。他们使用一种磷酸酯在 ITO 阳极表面进行接枝反应,形成一层单分子膜(见图 4)。在对以 PPV 的衍生物为发光层材料制备的 PLED 的研究中他们发现,改性后的 ITO 阳极可以降低器件的起亮电压,并且提高了整流比。通过改性 ITO 阳极,可以从降低起亮电压和增强电极稳定性两方面来提高器件性能。

此外,还有人采用自组装单层膜技术对电极-聚合物之间的界面进行改性,如 Campbell 等^[18]发现,在聚合物和电极之间加一层共轭型的硫醇自组装单分子膜层作为 Schottky 能垒,可以提高器件中电荷的注入能力;而 Choi 等^[19]利用烷基硅氧烷在 ITO 阳极表面形成一层单分子膜层,在对 ITO 表面进行脱水处理后,发现可以提高 PLED 器件的寿命。

2.2 逐层自组装技术的应用

自组装单层膜是二维有序的,薄膜与表面之间不存在界面问题。可是在分子水平上的光电子器件(如二极管、光开关和非线性光学分子器件等),则要求更完美的三维有序结构,而自组装多层膜在原理上能满足这种要求,因而分子的多层组装技术近年来受到越来越多的重视。如果通过旋涂法成膜,则很难控制膜的有序排列、均一性、厚度和纯度,因而影响器件的发光效率和寿命。近年来有人采用逐层自组装技术来制备 PLED,使具有电荷传输和电荷注入功能的单个有机分子宏观有序排列在两个电极之间,这样制备的 PLED,既提高了发光效率和使用寿命,又简化了制备工艺,降低了成本。

现在人们已经合成出来许多不同的共轭聚离子,并采用这些聚离子装配自组装器件。按膜的组成结构来分,主要包括共轭/非共轭聚离子 AB 层结构,共轭/共轭聚离子 AB 层结构以及前聚体/共轭聚离子 AB 层结构。其中在早期的研究中,主要是以共轭/非共轭聚离子 AB 层结构以及前聚体/共轭聚离子 AB 层结构为主^[1],近几年才发展了共轭/共轭聚离子 AB 层结构。

Sebastien 等^[20]将 PPV 的前聚体和 TDBC (5, 5'-6, 6'-tetrachloro-1, 1'-ethyl-3, 3'-di(4-sulfobutyl) benzimidocarbocyanine) 的混合溶液进行逐层的自组装至 40 层。其中 TDBC 是一种良好的电荷载体,能够形成有效的复合中心。所制得的器件的起电电压为 7V,电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。但是这个器件的寿命较短,在空气环境下只有几分钟。不过在 PPV/J-TDBC 的薄膜上再旋涂一层 PPV 后寿命能有所提高,达到一个小时左右。

Stefan 等^[21]采用中子衍射和 X 光衍射法研究了通过逐层自组装方法制得的 PPV 前聚体多层结构,发现其内部界面的粗糙度仅为 1.5nm,从而有力地说明利用自组装技术来制备高发光效率的器件是完全可行的。

Hong 等^[22]采用逐层自组装技术对 PPV 的前聚体和 Poly(sodium styrenesulfonate)(PSS) 进行自组装,并对采用自组装技术制得的器件和采用旋涂技术制得的器件进行发光性能的比较,结果发现自组装器件的发光颜色明显蓝移,这说明相对旋涂成膜来说,在自组装膜中,平均共轭单元要短一些。他们还发现离子浓度对成膜的性能有所影响,主要表现在当离子浓度增大时,荧光光谱出现蓝移。

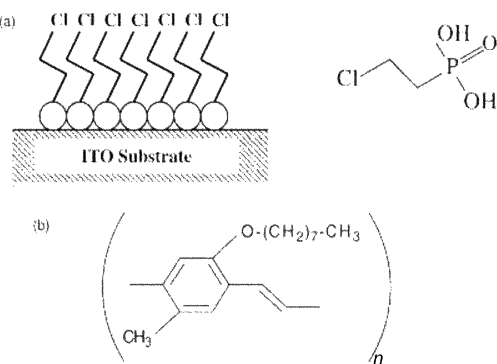


图 4 (a) 氯乙基磷酸自组装单层膜示意图, (b) 发光聚合物化学结构式

Figure 4 (a) Self-assembled monolayer of chloroethylphosphonic acid on the ITO substrate, (b) PPV derivative; poly(2-octoxy-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene).

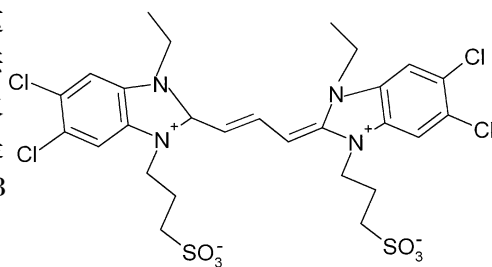


图 5 TDBC 的结构式

Figure 5 Chemical structure of TDBC

Hong 等^[21] 则通过自组装技术制备了 PPV/PAA(聚甲基丙烯酸) 的发光二极管。该体系可以在蓝色区域发光,最大电致发光波长为 485nm,可惜量子效率不高,需要采取器件优化,更换电极或者引入电子传输层来改善。他们还发现可以在自组装膜中”分离”出发光层,而且其发光颜色并不随膜的厚度变化而发生改变,由此他们认为这种在各种自组装膜中均发蓝光的现象是由于限制效应(confinement effect) 的结果,而非聚合物构象效应或者表面诱导效应。

Lee 等^[24] 通过自组装技术制备了 PTh-COOH { poly (3-[2-(carboxymethoxy) ethyl] thiophene) } /PEI(poly (ethyleneimine) 的发光二极管(PTh-COOH 的化学结构见图 6)。自组装法得到的薄膜的最大发光波长和旋涂法薄膜相同,均为 592 nm,但是其发光效率是旋涂法的 2.5 倍。

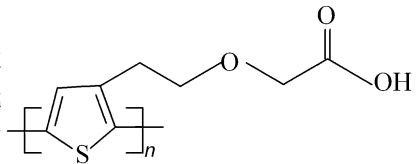


图 6 PTh-COOH 化学结构式
Figure 6 Chemical structure of the PTh-COOH

Baur 等^[25] 首次采用聚阳离子和聚阴离子都是 PPP [poly (*p*-phenylene)] 类的聚合物来自组装蓝光发光器件(见图 7), 并且对比了非共轭聚合物、PPP 的共轭阳离子聚合物和 PPP 的共轭阴离子聚合物三者之间不同组合的自组装的效果。在各种组合中, (-) PPP / (+) PPP 器件作为蓝光发射层具有最好的性能和良好的重复性, 而且比起其它器件来说, 器件寿命更长。它可以连续十次被检测到最大电压而不产生性能上的衰减。PPP (-) 和一种非共轭聚合物的组合可以提高量子效率的实验事实表明, 绝缘聚合物的加入有利于降低发光聚合物间的自淬灭效应, 当然, 此时器件的电流密度也会减小。(-) PPP / (+) PPP 器件的低量子效率也表明, 由于能量转移或是电子转移到电极上, 导致了薄膜中更严重的激子淬灭。

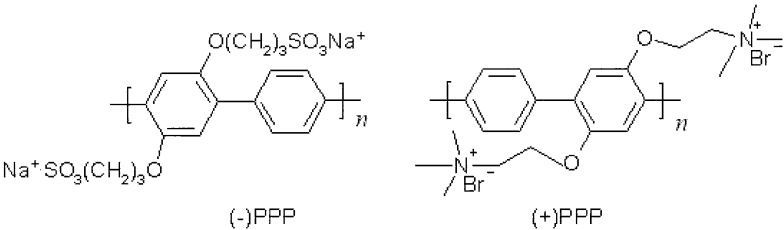


图 7 (-) PPP 和 (+) PPP 的化学结构式

Figure 7 Chemical structures of the polyanionic derivatized poly(*p*-phenylene) [(-) PPP] and the polycationic derivatized poly(*p*-phenylene) [(+) PPP] used for multilayer sequential adsorption

Ho 等^[26] 先对 ITO 阳极进行硅烷化处理, 使其表面带上带正电荷的 $-CH_2CH_2CH_2NM^+_e3$ 基团。然后将 ITO 阳极分别浸入导电聚合物, 半导体聚合物和绝缘聚合物溶液中, 组装成介于电极和发光层 MEH-PPV 之间的介质层(interlayers)。该方法制得的器件起亮电压一般为 5V 和 7V, 而且随着介质层厚度的增大, 起亮电压有明显的降低。对于不良导电聚合物或者绝缘聚合物而言, 这种变化更明显。当介质层厚度达到 1 ~ 2nm 时, 启亮电压可以降到 2 ~ 3V。经过 ITO 的改性后, 电流-电压和亮度-电压的特征曲线都有明显的变化。在各种组装中, 随着介质层的引入, 器件的量子效率和发光效率都有较大的提高。

我们可以看到, 采用逐层自组装技术制备 PLED 在提高器件的性能方面已经获得了一定的成功, 而且越来越多的研究人员对此领域进行了深入研究, 在合成新的共轭型聚离子和研究成膜工艺方面进行了较多的探索。但是由于这是一种新出现的工艺, 在制备过程中所受的影响也是比较多的, 因此在制备器件的同时, 也有不少科研工作者对各种影响因素进行了研究。

3 影响自 组装薄膜性能的因素

自组装超薄膜的成膜结构与特性受不同成膜技术的限制, 同时还受到多种因素的影响, 如成膜厚度^[27]、基片表面性质、溶液性质(浓度^[22]、离子强度^[28]、pH 值^[29~31] 等)、大分子性质^[34~36]、温度、基片浸入

溶液的时间、溶剂挥发速率等等。

Rubner^[37] 研究了溶液 pH 值对弱电解质 PAA 和 PAH 在逐层自组装过程中的影响。结果发现, 通过控制 pH 值, 可以在 0.5~8nm 的范围内改变聚电解质吸收层的厚度。此外, 通过简单的 pH 值调节, 可以控制组装薄膜表面的大小以及表面组成。这些因素的研究, 可以用来改进发光器件的性能。

Ho 等^[38] 采用逐层自组装的方法制备了 PSS/PPV 前聚物的 PLED。他们用 AFM 研究了薄膜的表面形态与离子强度的关系, 并发现随着离子强度的增大, 薄膜的表面形态从非分散态变成高度的分散态, 这主要是因为聚合物分子链在自组装的过程中, 构象随着环境的离子强度的变化而发生变化(由伸缩态变成卷曲态)。

Cho 等^[39] 也采用逐层自组装的方法制备了结构为 ITO/(PPV/PSS)₂₀/Al 的发光器件。他们对聚阴离子 PSS 添加不同浓度的阳离子 NaCl, 来研究其对器件的影响。结果发现, 通过增大 NaCl 的量来提高 PSS 层厚度后, 器件的发光出现蓝移的现象, 并且起亮电压有所增大。他们认为这主要是因为随着溶液离子强度的增大, PPV 的带宽增大, 且由于 PPV 的前聚体和 PSS 反应生成磺酸酯基团, 使得其共轭单元变长(见图 8)。此外, 该实验小组还研究了在自组装技术中, 器件量子效率与发光层的厚度的关系^[40]。

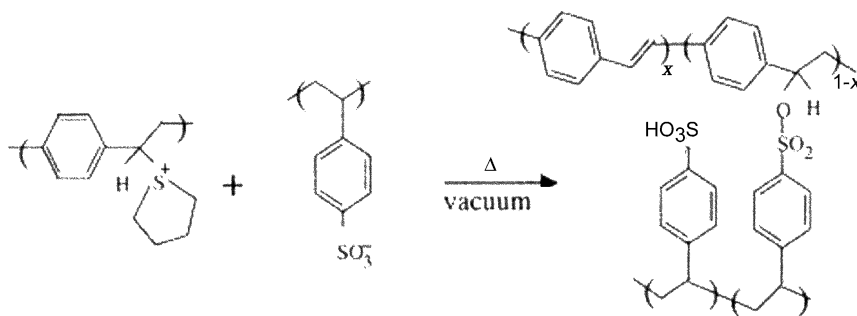


图 8 PPV 前驱聚合物和 PSS 反应示意图

Figure 8 The formation of conjugated PPV polymer and sulfonic ester group in a self-assembled film during thermal conversion

将分子自组装技术用来制备聚合物发光器件的尝试才是最近几年的事情, 虽然广大的科研工作者在此领域已经做了大量的工作, 而且取得了一系列有目共睹的成绩, 但是由于影响器件性能的因素实在过于复杂, 加之大家研究的体系比较分散, 主要的研究报道大都仅仅集中在对单个实验结果的总结上, 缺乏共性, 因此目前这方面的研究相对较为薄弱, 仍然还有许多影响因素没有弄清楚。系统的研究自组装发光器件中聚合物分子组成、分子结构、超分子结构、膜的形态等之间的关系, 在实验结果的基础上建立一套完整的理论体系, 将是今后几年的一个主要研究重点。

4 结语与展望

从第一次将分子自组装技术应用于制备 PLED 至今, 已经有大量的研究工作者将此技术与具有良好发光性能的共轭聚合物材料相结合, 实现了在分子水平上将发光聚合物处理成膜, 制得了足够有序和稳定的超薄膜。可以说, 将分子自组装技术应用于制备发光器件上, 对 PLED 的发展带来了更大的希望。但同时我们应该看到, 这项技术在电致发光领域中的应用研究远远不太令人满意, 仍有许多的问题存在, 如目前的自组装技术尽管不像其它组装技术需要繁琐、细致的操作程序, 但用它来构筑的多层膜却不如 LB 膜的有序度高; 基于静电相互作用的自组装技术要求成膜物质必须带有电荷, 而离子型共轭聚合物只能溶于极性溶剂(通常是水)中, 这就大大限制了能够用于自组装的共轭聚合物种类和溶剂的选用; 另外, 自组装膜的性能受很多种条件的影响, 影响因素非常复杂, 导致在不同的离子共轭聚合物体系间缺少共适性, 因此研究各种可能的因素对自组装膜的影响也就成为将自组装技术更好的应用于制备 PLED 的先决条件。

分子自组装技术近年来发展迅速,国内目前也有较多单位在这个领域展开了研究,并取得了一定的成果,但由于分子自组装技术在薄膜器件—电致发光器件(LED)上的应用还是一种新的尝试,因此到目前为止,作者还未见到国内科学工作者有关此方面的应用研究报告,仅有少量关于水溶性共轭聚合物的合成研究。鉴于分子自组装技术在电致发光器件上的成功案例,作者认为,如果今后国内科学界能加大此技术在电致发光领域的应用开发研究,必将极大地促进我国电致发光器件的研究水平和商业化步伐。

参考文献:

- [1] Sagiv J. J Am Chem Soc, 1980, 102; 92.
- [2] Decher G, Hong D L, Schmitt J. Thin Solid Films, 1992, 210; 831.
- [3] Durtack M F, Taylor B, et al. Synthesis Metals, 2001, 116; 373.
- [4] Hong H, Sfez R, Vaganova E, et al. Thin Solid Films, 2000, 366; 260.
- [5] Morgado J, Barbagallo N, Charas A, et al. Synthetic Metals, 2004, 141; 219.
- [6] Seungho Kim, Jeff Baur, Rubner M F, et al. Macromolecules, 1998, 31; 964.
- [7] Tian J, Wu C C, et al. Chem Mater, 1995, 7; 2190.
- [8] Hong H P, Davidov D, et al. Adv Mater, 1995, 7; 846.
- [9] 刘海林, 马晓燕, 袁莉, 黄韵, 材料科学与工程学报, 2004, 22; 308.
- [10] 江涛, 曾繁涤. 功能材料, 2000, 31; 577.
- [11] Fov A C, Rubner M F. Macromolecules, 1995, 28; 7115.
- [12] Thomsen III D L, Papadimitrakopoulos F. Polym Prep, 1997, 38; 398.
- [13] Pinto M R, Kristal B M, Scharze K S. Langmuir, 2003, 19; 6523.
- [14] Eckle M, Decher G. Nano Lett. 2001, 1; 45.
- [15] Cho J H, Kookheon C, Kim S Y, et al. Thin Solid Films, 2000, 379; 188.
- [16] He Y, Huang Q L, Cui J, et al. Adv Mater, 2003, 15; 835.
- [17] Besbes S, Ltaief A, Reybier K L, et al. Synthetic Metals, 2003, 138; 197.
- [18] Campbell I H, Kress J D, Martin R L, et al. Appl Phys Lett, 1997, 71; 3528.
- [19] Choi B, Lee J, Rhee H H. Appl Phys Lett, 2001, 79; 2109.
- [20] Sebastien B, Gao M Y, Stefan K. Synthetic Metals, 1999, 101; 152.
- [21] Stefan K, Hong H P, Steitz R, et al. Synthetic Metals, 1999, 102; 1067.
- [22] Hong J D, Kim D, Cha K, et al. Synthetic Metals. 1997, 84; 815.
- [23] Hong H, Davidov D, Chayet H, et al. Supramolecular Science, 1997, 4; 67.
- [24] Lee S K, Kang Y K, Lee C J. Synthetic Metals, 2001, 117; 257.
- [25] Baur J W, Kim S, Balanda P B, et al. Adv Mater, 1998, 10; 1452.
- [26] Ho P K H, Granstun M, Friend R H, et al. Adv Mater, 1998, 10; 769.
- [27] Wang H L, Duncan W M, Klimov V I. Chem Phys Lett, 1999, 315; 173.
- [28] Lvov Y, Decher G, Mohwald H. Langmuir, 1993, 9; 481.
- [29] Yoo D, Shiratori S, Rubner M F. Macromolecules, 1998, 31; 4309.
- [30] Blaakmeer J, Böhmer, M R, Cohen S M A, et al. Macromolecules, 1990, 23; 2301.
- [31] Böhmer, M R, Evers O A, Scheutjens, J M H M. Macromolecules 1990, 23; 2288.
- [32] Steeg V D, Cohen S H G M, Keiser M A D, et al. Langmuir, 1992, 8; 2538.
- [33] Hong H, Davidov D, Tarabia M, et al. Synthetic Metals, 1997, 85; 1265.
- [34] Fou A C, Onitsuka O, Ferreira M, et al. Appl Phys, 1996, 79; 7501.
- [35] Thunemann A F. Langmuir, 2001, 17; 5098.
- [36] Fou A C, Onitsuka O, Ferreira M, et al. Appl Phys, 1996, 80; 4067.
- [37] Shiratori S S, Rubner M F. Macromolecules, 2000, 33; 4213.
- [38] Ho P K H, Friend R H. Synthetic Metals, 1999, 102; 1021.
- [39] Cho J H, Char K, Kim D Y. Thin Solid Films, 2002, 415; 303.
- [40] Cho J H, Char K, et al. Synthetic Metals, 2001, 124; 41.

[33] 张汉威, 蔡晴, 贝建中, 王身国. 高分子学报, 2004, 3: 454.

Polymeric Particles for the Removal of Endocrine Disruptors

ZHAO Chang-sheng^{1*}, LIU Zong-bin¹, YANG Kai-guang¹, ZHANG Xiao-hua¹, CHANG Jin^{2*}

(1. Department of Biomedical Polymer materials, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Institute of Nanobiotechnology, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper the recent research progress on the removal of endocrine disruptors are reviewed, especially the removal of endocrine disruptors by functional polymer particles prepared using a phase transition technique from polysulfone and polyethersulfone are reviewed. The endocrine disruptors having high octanol-water distribution coefficients could bind to the polysulfone particles by hydrophobic interaction. DNA-modified particles could more effectively remove environmental hormone with a planar structure. Molecular imprinting particles have specific sites, which allow the specific recognition to endocrine disruptors and high binding amounts to specific endocrine disruptors.

Key words: Polymer particles; Endocrine disruptors; Removal; Polysulfone; Polyethersulfone

(上接第 34 页)

Progress of the Reusing and Recycling Technologies of the Waste Plastics

SUN Xiao-hong, NA Tian-hai, SONG Chun-lei, YU Li, ZHANG Hong-fang, MO Zhi-shen

(State Key Polymer Physics and Chemistry Laboratory Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract: Plastics made our life convenient and comfortable, but on the other hand, the “white pollution” contaminated our environment, such as soil and groundwater, so recycling and reusing of the waste plastics became an important problem for the time being. In this paper, progress of reusing and recycling technologies of the waste plastics was reviewed. The technologies that turned white and black garbage into valuables exploited new ways and will promote sustainable development of the economy and be beneficial to the related industries.

Key words: Waste plastics; Recycle; Reuse

(上接第 41 页)

Self-assembly Technique and its Application in Fabricating PLED Devices

WANG Hai-qiao, WEN Fang-dai, LI Xiao-yu

(The Key Laboratory of Nanomaterial, Ministry of Education,

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The self-assembly technique was discussed. And the theory, feature and process of self-assembly technique were introduced. The application of self-assembly technique in fabricating PLED has been discussed in detail, including SAMs and layer-by-layer-self-assembled membrane. Some influence factors on performance of self-assembly film were introduced.

Key words: Self-assembly; PLED; Application