

DOI: 10.15923/j.cnki.cn22-1382/t.2019.2.02

电场极化调控共轭聚合物薄膜润湿性

王世伟^{1,2}, 闫肃^{1,2}, 李伟^{2*}

(1. 长春工业大学 材料科学高等研究院, 吉林 长春 130012;

2. 长春工业大学 化学工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要:首次采用电场极化技术精确控制共轭聚合物(P₃HT)薄膜表面的润湿性,通过调节极化条件,成功实现了对P₃HT薄膜表面润湿性的精确控制,薄膜表面水接触角可以实现从疏水性到亲水性转变。通过光谱学、形貌学及接触角等表征手段,详细研究了电场极化作用下共轭聚合物分子取向聚集形态及作用机理。该工作不但扩展了共轭聚合物薄膜材料的应用范围,也为分子形态学的研究奠定了基础。

关键词: 共轭聚合物; 电场极化; 取向; 润湿性

中图分类号: O 63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1374(2019)02-0112-05

Wettability control of conjugated polymer films by electric-field polarization technique

WANG Shiwei^{1,2}, YAN Su^{1,2}, LI Wei^{2*}

(1. Advanced Institute of Materials Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: For the first time, the electric field polarization technique was used to precisely control the wettability of the surface of the conjugated polymer poly (3-hexylthiophene) (P₃HT) film. By adjusting the polarization conditions, the precise control of the surface wettability of the P₃HT film was successfully achieved and the water contact angle of the film surface changes from hydrophobic to hydrophilic. The morphological and functional mechanisms of conjugated polymer molecular orientation under electric field polarization were studied in detail by means of spectroscopy, morphology and contact angle. This work not only expands the application range of conjugated polymer film materials, but also lays a foundation for the study of molecular morphology.

Key words: conjugated polymer; electric field polarization; orientation; wettability.

收稿日期: 2019-02-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21204087, 51673030)

作者简介: 王世伟(1980—),男,汉族,吉林辽源人,长春工业大学教授,博士生导师,主要从事新能源电池材料方向研究,E-mail: wswjldx2004@163.com. * 通讯作者: 李伟(1974—),女,汉族,山东临朐人,长春工业大学实验师,博士,主要从事光电高分子方向研究,E-mail: liwei@ccut.edu.cn.

0 引言

在过去的几十年中,共轭聚合物由于其优异的光电性能、制造成本低、重量轻等独特优势引起了研究者极大的兴趣^[1-4]。聚(3-己基噻吩)(P₃HT)作为典型的共轭聚合物材料,已被广泛应用于有机薄膜太阳能电池、有机薄膜晶体管、柔性基板等^[5-7]。其中,P₃HT薄膜和基材之间的表面性能和界面优化是提高器件性能的主要手段^[8-13]。调节薄膜表面润湿性的手段通常包括:光照、温度、pH值、溶剂处理或外部电场诱导等^[14-21]。文中针对共轭聚合物分子中 π 电子共轭结构光电响应特性,首次提出了采用电场极化技术精确调控以P₃HT为代表的共轭聚合物薄膜表面润湿性的方法。通过多种表征手段相结合,建立了电场-形貌-润湿性之间的关系模型,得出了共轭聚合物在电场极化作用下的分子取向、聚集形态及作用机理,成功实现了P₃HT薄膜表面从疏水性到亲水性的转变。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

聚(3-己基噻吩)(Mw5000, Sigma-Aldrich),实验用试剂氯苯(C₆H₅Cl)、丙酮(CH₃COCH₃)、乙醇(C₂H₅O)、异丙醇(C₃H₈O),均为分析纯,未经任何纯化。

UV-vis测试使用 Varian Cary 5000 紫外光谱仪;XRD测试使用 D/max-2000, Rigaku 型 X射线衍射仪;拉曼光谱测试使用 JY HR-800 Lab Ram 共聚焦拉曼显微镜;AFM测试使用 Dimension 3100 原子力显微镜;水接触角测试使用 VCA Optima 接触角仪器。

1.2 实验过程

将一定量的 P₃HT 溶解在氯仿溶液中,60℃搅拌5h至完全溶解,得到10 mg/mL的P₃HT溶液。将ITO玻璃在丙酮、乙醇、异丙醇体积比为1:1:1混合溶液中超声1h,蒸馏水清洗后氮气吹干。将配置好的P₃HT溶液以2000 r/min速度在ITO基底上旋涂30s成膜。

以钨丝作为电极,金属热台为对电极。两个电极之间距离约1cm,连接高压电源(DC)。将制备好的P₃HT样品放在金属热台上加热至130℃,同时施加电场(0~7 kV/cm),极化30min,然后在电场持续作用下降温至室温,关闭电场得到极化

试样。电场极化装置示意图如图1所示。

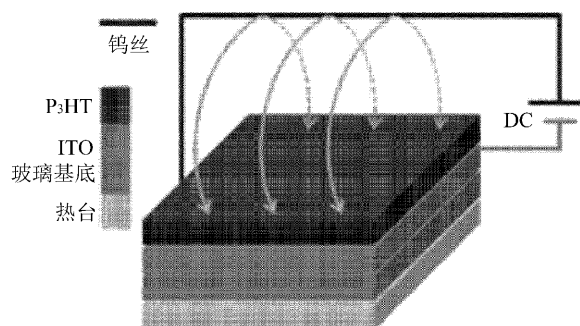


图1 电场极化装置示意图

2 结果与讨论

2.1 接触角测试

不同电场强度极化处理后的P₃HT薄膜水接触角测试结果如图2所示。

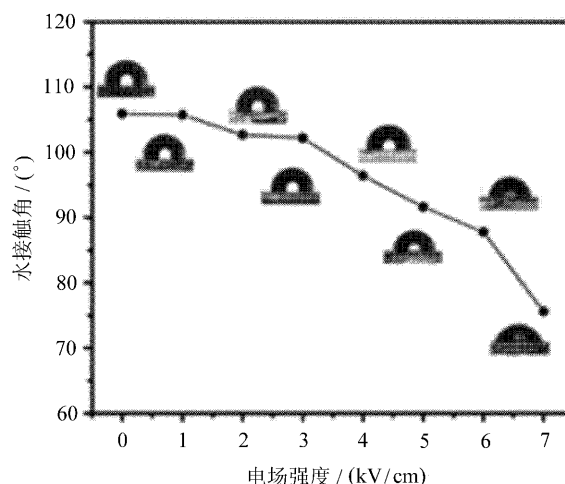


图2 P₃HT薄膜水接触角与极化电场强度关系

从图2可以看出,P₃HT薄膜在经过不同电场强度处理后,表面的润湿性发生了明显变化。随着电场强度的增加,P₃HT薄膜表面水接触角逐渐降低,在电场强度0~7 kV/cm范围内,水接触角从105.9°变为75.6°,实现了P₃HT薄膜润湿性从疏水性到亲水性的转变。实验发现,当电场强度高于7 kV/cm时,电压会击穿薄膜造成薄膜损坏。不同电场强度处理后,P₃HT薄膜表面水接触角的变化可能归因于薄膜表面及内部的P₃HT分子在活化状态(玻璃转变温度)下受到电场力的作用而发生了分子取向的变化,从而影响了薄膜的润湿性。为了验证这一机理,文中进行了进一步表征和测试。

2.2 UV-vis 分析

不同电场强度极化后 P_3 HT 薄膜的紫外可见吸收光谱如图 3 所示。

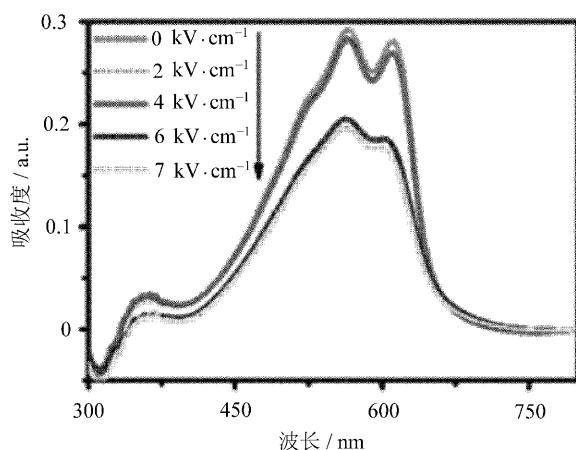


图 3 电场极化 P_3 HT 薄膜的紫外吸收光谱

从图 3 可以清楚观察到,所有薄膜在 562 nm 和 610 nm 的位置出现了吸收峰,它们分别对应 P_3 HT 分子 π - π 链内跃迁和堆叠的强度^[22-23]。此外,随着电场强度的增加, P_3 HT 分子的 π - π 链内跃迁和堆积强度逐渐减小。产生这一现象的原因是由于当 P_3 HT 在玻璃转化温度(130 °C)下,“偶极结构”的分子受到电场作用沿某个方向发生了极化取向,导致膜中 π - π 堆积强度降低;当温度降为室温而电场作用不变,分子的取向被冻结,其过程如图 4 所示。

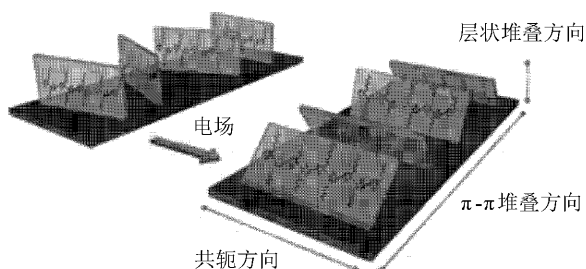
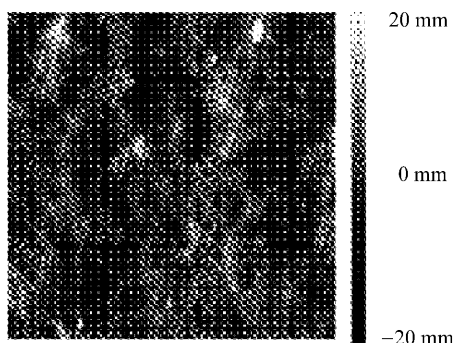


图 4 电场极化前后 P_3 HT 分子构象变化示意图



(a) 0 kV/cm 电场强度下极化后的原子力图像

由于膜表面烷基侧链取向朝向膜内偏转,表面烷基侧链减少,因此导致薄膜表面亲水性增加,这与接触角的测试结果一致。

2.3 XRD 分析

P_3 HT 薄膜在不同电场强度下极化后的面外 XRD 图谱如图 5 所示。

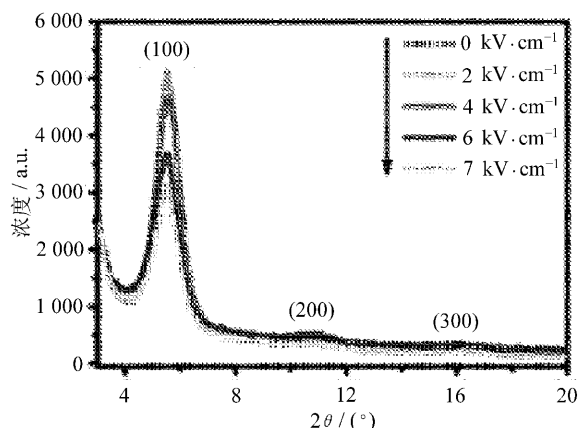
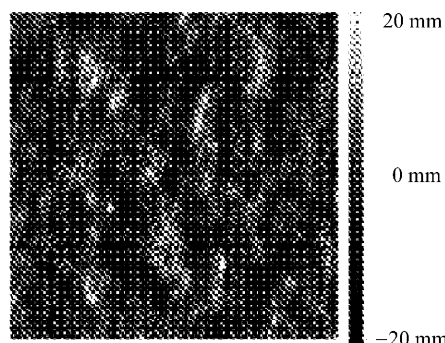


图 5 电场极化后 P_3 HT 薄膜的面外 XRD 图

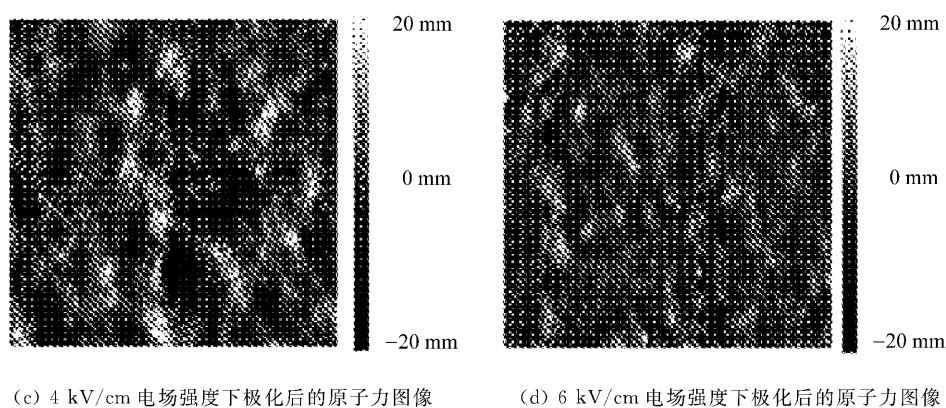
从图 5 中可以清楚观察到,在 XRD 的“面外”模式下,不同电场强度下极化后 P_3 HT 薄膜在 $2\theta = 5.50^\circ, 9.4^\circ, 14.1^\circ$ 位置的衍射峰,分别对应于 (100), (200), (300) 晶面,表明大多数 P_3 HT 微晶表现出“边缘构象”^[24-25]。“边缘构象”通常是 P_3 HT 分子的烷基的噻吩链在基板上堆叠,并且其 P_3 HT 噻吩链之间的 π - π 堆叠分别平行于基板。这可归因于烷基侧链的较低表面能,旋涂时在表面引起边缘取向^[26-27]。与没有电场处理的样品相比,通过电场极化制备样品的 (100) 峰强度降低,表明 P_3 HT 膜中“边缘构象”的程度降低,并且进一步降低了分子结晶度。面外 XRD 测试结果与 UV-vis 测试结果一致。

2.4 AFM 分析

不同电场强度下极化后 P_3 HT 薄膜的 AFM 图像如图 6 所示。



(b) 2 kV/cm 电场强度下极化后的原子力图像

图6 电场极化后 P₃HT 薄膜的 AFM 图

从图6中可以发现,在电场极化之前和之后 P₃HT 薄膜表面粗糙度几乎没有变化(约 1~2 nm),由此可以排除由薄膜表面粗糙度对薄膜表面润湿性的影响。

3 结 语

通过光谱学、形貌学及接触角等表征手段,证明了共轭聚合物薄膜表面润湿性可以通过电场极化技术实现精确控制。对于类似于 P₃HT“偶极结构”的共轭高分子聚合物均可以在其玻璃化转变温度下,通过电场极化技术实现调节聚合物表面润湿性的目的。我们相信,这项工作的成果和技术必将促进智能共轭聚合物薄膜材料在更多领域的应用。

参考文献:

- [1] Zhang G, Lan Z A, Wang X. Conjugated polymers: catalysts for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55: 15712-15727.
- [2] Park J. Visible and near infrared light active photocatalysis based on conjugated polymers [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 51: 27-43.
- [3] Jiang Z, Li H, Wang Z, et al. Naphtho [1,2-b:5,6-b'] dithiophene-based conjugated polymers for fullerene-free inverted polymer solar cells [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39: 1700872.
- [4] Wang L, Wan Y, Ding Y, et al. Conjugated microporous polymer nanosheets for overall water splitting using visible light [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1702428.
- [5] Baran D, Ashraf R S, Hanifi D A, et al. Reducing the efficiency-stability-cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells [J]. *Nature Materials*, 2017, 16: 363-369.
- [6] Holliday S, Ashraf R S, Wadsworth A, et al. High-efficiency and air-stable P₃HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor [J]. *Nature Communications*, 2016(7): 11585.
- [7] Kim Y, Cook S, Tuladhar S M, et al. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells [J]. *Nature Materials*, 2006(5): 197-203.
- [8] Wang Z, Liu Y, Guo P, et al. Photoelectric synergistic responsive slippery surfaces based on tailored anisotropic films generated by interfacial directional freezing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1801310.
- [9] Guo T, Che P, Heng L, et al. Anisotropic slippery surfaces: electric-driven smart control of a drop's slide [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 6999-7007.
- [10] Heng L, Guo T, Wang B, et al. In situ electric-driven reversible switching of water-droplet adhesion on a superhydrophobic surface [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015(3): 23699-23706.
- [11] Han K, Heng L, Zhang Y, et al. Slippery surface based on photoelectric responsive nanoporous composites with optimal wettability region for droplets' multifunctional manipulation [J]. *Advanced Science*, 2019(6): 1801231.
- [12] Che P, Heng L, Jiang L, et al. Lubricant-infused anisotropic porous surface design of reduced graphene oxide toward electrically driven smart control of conductive droplets' motion [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27: 1606199.
- [13] Wang Z, Heng L, Jiang L. Effect of lubricant viscosity on the self-healing properties and electrically

- driven sliding of droplets on anisotropic slippery surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018(6):3414-3421.
- [14] Jang Y, Yang B, Shin J, et al. Ultraviolet light-induced wettability control of ultrathin atomic layer deposited TiO₂ film surface [J]. *Thin Solid Films*, 2017,642:151-156.
- [15] Zhang B J, Ganguly R, Kim K J, et al. Control of pool boiling heat transfer through photo-induced wettability change of titania nanotube arrayed surface[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*,2017,81:124-130.
- [16] Ennaceri H, Wang L, Erfurt D, et al. Water-resistant surfaces using zinc oxide structured nanorod arrays with switchable wetting property [J]. *Surface and Coatings Technology*,2016,299:169-176.
- [17] Qing Y, Yang C, Yu N, et al. Superhydrophobic TiO₂/polyvinylidene fluoride composite surface with reversible wettability switching and corrosion resistance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,290:37-44.
- [18] Russell T P. Surface-responsive materials [J]. *Science*,2002,297:964-967.
- [19] Xin B, Hao J. Reversibly switchable wettability [J]. *Chemical Society Reviews*,2010,39:769-782.
- [20] Huang X, Sun Y, Soh S. Stimuli-responsive surfaces for tunable and reversible control of wettability [J]. *Advanced Materials*,2015,27:4062-4068.
- [21] Serkov A A, Shafeev G A, Barmina E V. Stainless steel surface wettability control via laser ablation in external electric field [J]. *Applied Physics A*, 2016,122:1067.
- [22] Clark J, Chang J F, Spano F C, Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*,2009,94:163306.
- [23] Clark J, Silva C, Friend R H, et al. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors; aggregate emission in regioregular polythiophene [J]. *Physical Review Letters*,2007,98:206406.
- [24] Kim D, Park Y, Jang Y, et al. Enhancement of field-effect mobility due to surface-mediated molecular ordering in regioregular polythiophene thin film transistors [J]. *Advanced Functional Materials*,2010,15:77-82.
- [25] Yang H, Shin T J, Yang L, et al. Effect of mesoscale crystalline structure on the field-effect mobility of regioregular poly (3-hexyl thiophene) in thin-film transistors [J]. *Advanced Functional Materials*,2010,15:671-676.
- [26] Kim D H, Jang Y, Park Y D, et al. Layered molecular ordering of self-organized poly (3-hexylthiophene) thin films on hydrophobized surfaces [J]. *Macromolecules*,2006,39:5843-5847.
- [27] 吕威,沈绪超.ZnO形貌对紫外光电探测器性能的影响[J].*长春工业大学学报*,2019,40(1):1-7.