

磺化 POSS 的合成及其与聚电解质的组装

武国军^{a, b} 苏朝晖^{a*}

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子化学与物理国家重点实验室 长春 130022 ^b中国科学院研究生院 北京)

摘 要 合成了具有立方笼状结构的磺化八苯取代倍半硅氧烷 (SOPS), 经红外光谱 (FTIR) 及核磁共振波谱 (NMR) 分析, 确认了产物的结构。用携带负电荷的 SOPS 与聚丙烯胺 (PAH) 进行层层组装, 制备了纳米复合超薄膜。通过改变 PAH 溶液的 pH 值调节 SOPS 与 PAH 的组装行为, 用石英晶体微重量天平 (QCM)、紫外可见光谱 (UV-Vis)、接触角 (CA) 及 X 射线光电子能谱 (XPS) 等测试技术研究了组装过程。结果发现, SOPS 作为一种寡电荷小分子, 在与 PAH 进行组装时有脱落现象发生, 但是在合适的条件下仍然可以实现 SOPS 与 PAH 的均匀增长, 制得复合多层膜。

关键词 层层组装, 聚倍半硅氧烷 (POSS), 聚电解质, 复合多层膜

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)03-0270-06

自从 Decher^[1] 在 Ile 等^[2] 工作基础上, 发展了层层静电组装的薄膜制备方法以来, 由于组装过程操作简便, 适用范围广泛, 薄膜厚度易于控制, 成分也可以很好地调节, 因此引起了人们极大的兴趣。人们已经用层层自组装方法在生物传感器、光学器件、电催化等方面^[3~5] 开展了许多工作, 发现这种简单的方法有广泛的应用前景。层层静电自组装适合多种基底, 如石英、玻璃、云母、镀金或镀银的基片及聚合物基底等, 而且基底形状不受限制, 这也是静电组装得以迅速发展的原因之一。在此基础上, 人们发展了基于其它驱动力的组装, 包括氢键、 $\pi-\pi$ 相互作用、配位键以及电荷转移等作用力^[6~9]。在多数情况下是由一种以上的驱动力协同作用, 使组装膜能够稳定存在。

有机-无机杂化材料同时具备有机材料和无机材料的特性, 在有机材料特别是高分子材料中, 掺入适量的无机纳米成分, 能够有效地改善高分子材料的机械性能、热性能以及电性能^[10]。用层层自组装的方法制备有机无机纳米杂化材料, 可以很容易地实现多种特殊性能材料的复合, 具有极大的潜在应用价值^[11]。聚倍半硅氧烷 (POSS) 是一种外径为 2 nm 左右的立方笼状粒子, 具有内径 0.3~0.4 nm 的空腔, 是一种很好的无机纳米结构单元。由于其结构特殊以及其化学修饰的易于实现, 人们已经利用多种方法对 POSS 进行改性, 在其表面接枝活性基团, 并将其引入到聚合物分子中, 从而对聚合物的热性能、机械性能和介电性能产生较大的影响^[12~13]。此前我们^[14] 合成了带有胺基的 POSS (OAPS), 用层层自组装的方法将带有正电荷的 OAPS 纳米粒子引入聚丙烯酸 (PAA) 和聚对苯乙烯磺酸钠 (PSS) 的薄膜中。通过测量多层膜的介电常数发现, 和纯聚合物相比, 含有 OAPS 的组装多层膜的介电常数明显降低。由于 OAPS 的合成包括硝化反应及硝化产物的还原两步反应, 过程比较复杂。另外, OAPS 携带正电荷, 只能与聚阴离子组装。本文利用温和的磺化反应, 一步合成了带有磺酸基负电荷基团的磺化 POSS (SOPS), 并可直接溶于水中, 还可以与带有正电荷的聚丙烯胺 (PAH) 组装。同时, 用石英晶体微重量天平 (QCM)、紫外可见光谱 (UV-Vis)、接触角 (CA)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等测试技术跟踪研究了组装过程。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

八苯取代倍半硅氧烷 (OPS), 聚丙烯胺 (PAH) (Aldrich 公司)。配制溶液使用的 $18.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$

2007-10-26 收稿, 2007-12-05 修回

国家自然科学基金 (50403008, 20423003) 和基金委创新群体 (50621302) 资助项目

通讯联系人: 苏朝晖, 男, 研究员; E-mail: zhao@ccit.cn 研究方向: 高分子表面与界面

的超纯水由 Millipore Simplicity 185型超纯水制备仪(美国 Millipore公司)制取。实验中所使用的其它试剂均为分析纯。

Bruker400型核磁共振仪(德国 Bruker公司), 溶剂为 D_2O Bruker FS66 v/S型傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker公司), KBr 压片, 分辨率 4 cm^{-1} , 64次扫描叠加; Shimadzu UV-2450型紫外光谱仪(日本岛津公司); Thermo Electron ESCALAB 250型 X射线光电子能谱仪(美国), X射线源为 $AlK\alpha$ (1486.6 eV), 样品表面与检测器夹角为 90° ; 石英晶体微重量天平(QCM), 电极为双面镀银、频率 9 MHz 的石英晶片, 频率由 Protek C3100型频率计数器(韩国)测得。

1.2 磺化 POSS(SOPS)的制备

将 5.0 g OPS 溶于 50 mL 二氯甲烷中, 在室温下向其中缓慢滴加约 5 mL 发烟硫酸(SO_3 质量分数为 30%), 并不断搅拌。待发烟硫酸滴加完毕后, 继续搅拌约 24 h 静置分层, 将无机相倒在约 50 g 的碎冰上, 得到浅黄色的粘稠状物。抽干黏液, 得到固体样品, 用乙醇清洗 $3\sim4$ 次后, 将其溶于超纯水, 用 $NaOH$ 溶液中和至 pH 值为 6.0 左右。室温下真空干燥, 得到呈微黄色的粉末状样品。

1.3 样品的组装

1.3.1 基底制备 将石英片和玻璃片分别浸泡在 Piranha溶液($V(H_2SO_4):V(H_2O_2)=7:3$)中煮约 40 min 后, 用超纯水在超声振荡下清洗 3 次; 再将基片在 $V(\text{浓氨水}):V(H_2O_2)=1:1$ 的混合溶液中浸泡约 30 min 然后用超纯水在超声振荡下清洗 3 次。洗干净的石英片和玻璃片分别用 N_2 气吹干备用。将玻璃片按上述步骤处理后, 用真空镀膜机在其表面先镀 15 nm 的铬层, 再镀约 100 nm 的金层备用。

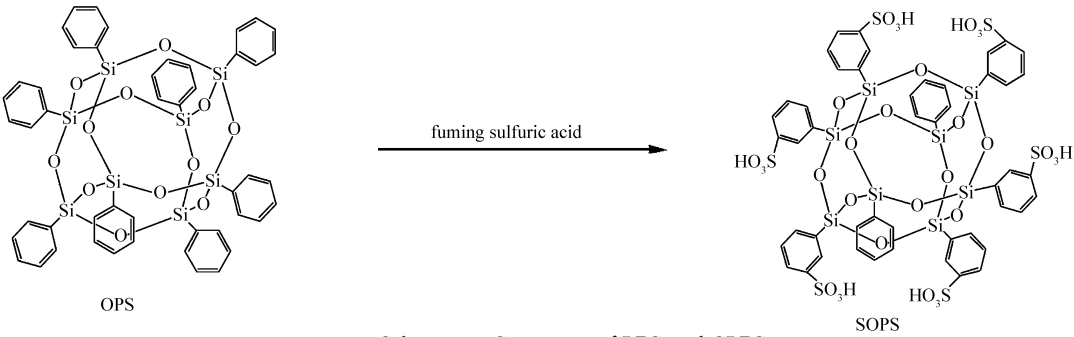
1.3.2 样品组装 将处理好的石英片在 PAH 的水溶液(0.01 mol/L , 以链节单元计)中浸泡 1 h 取出用超纯水充分冲洗, 以使石英基底携带正电荷。将该石英基片在 $SOPS$ 水溶液($1\times10^{-3}\text{ g/mL}$, $pH=7.5$)中浸泡 30 min 取出用超纯水充分冲洗, 然后将其在 PAH 溶液中浸泡 15 min 取出用超纯水充分冲洗, 以获得一个 $PAH/SOPS$ 双层。重复 $PAH/SOPS$ 的组装操作, 直到获得所需要的组装层数。取出样品, 用超纯水充分冲洗, N_2 气吹干, 用于紫外测试。

用乙醇清洗镀金的玻璃片和镀银的石英晶片, 再用超纯水冲洗干净。在组装过程中, 先将洗干净的基片在 PAH 溶液中浸泡 1 h 取出用超纯水充分冲洗, 作为底层。将组装有底层的基片在 $SOPS$ 溶液中浸泡 30 min 取出用超纯水充分冲洗, 再将基片在 PAH 溶液中浸泡 15 min 取出后再用超纯水充分冲洗, 以获得一个 $PAH/SOPS$ 双层。重复这个组装步骤, 可以获得组装层数不同, 而最外层分别为 PAH 和 $SOPS$ 的样品, N_2 气吹干后, 用于 XPS 、 QCM 和接触角分析测定。

2 结果与讨论

2.1 SOPS的合成与表征

在 OPS 的结构(Scheme 1)中含有 1 个硅氧结构的核, 每个 Si 原子上都接有 1 个苯环。为了使 OPS 携带负电荷, 利用苯环的磺化反应, 在 OPS 的苯环上引入磺酸基。如 Scheme 1所示。



为了确认反应产物 $SOPS$ 的结构, 用红外光谱对其进行分析。比较图 1中的反应产物 $SOPS$ 与原料 OPS 的红外谱图可见, 原料 OPS 的谱图(图 1谱线 a)中位于 1104 cm^{-1} 处的 $Si-O-S$ 的特征振动吸收

峰在 SOPS(图 1 谱线 b)中位置基本没有变化,说明反应后样品的笼状结构没有发生改变。而且, SOPS 在 $1\,039$ 和 $1\,190\text{ cm}^{-1}$ 处出现 2 个新的强吸收峰(图 1 谱线 b),分别对应于 $\text{S}=\text{O}$ 的反对称伸缩振动和 $-\text{SO}_3^-$ 的非对称伸缩振动,证实 OPS 上的苯环已经发生了磺化取代反应。另外,在 OPS 的红外谱图中,位于 747 cm^{-1} (图 1 谱线 a)处的吸收峰对应于单取代苯环上 C—H 面外弯曲振动,在磺化反应后这个吸收峰完全消失,同时在 808 cm^{-1} 处出现 1 个新的吸收峰,归属于双取代苯环中 3 个相邻氢的面外弯曲振动^[15]。根据以上分析可以得知, OPS 的磺化反应已经发生,而且磺酸取代基位于苯环上 S 的间位(如图 1 所示)。

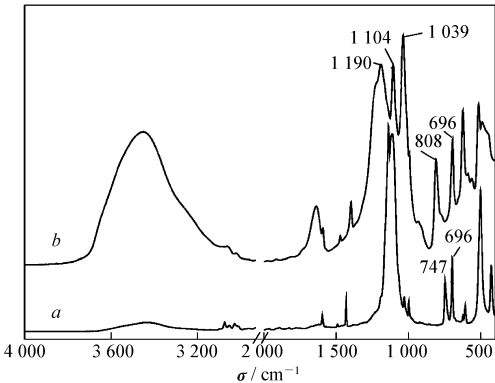


图 1 OPS(a)和 SOPS(b)的红外光谱图
Fig 1 FTR spectra of (a) OPS and (b) SOPS

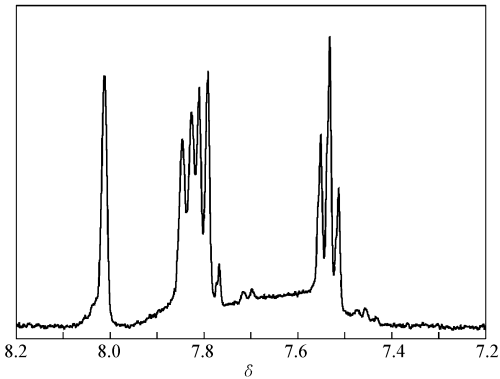


图 2 SOPS 的核磁共振氢谱
Fig 2 ¹H NMR spectrum of SOPS

为进一步验证磺化产物 SOPS 的结构,将 SOPS 溶于 D_2O 中并以核磁共振进行分析。在 SOPS 的核磁谱图(图 2)中, $\delta 8.01$ 处有 1 个比较尖锐的单峰,并且此峰未与其它峰重叠,表明苯环上的这个氢没有邻近与之耦合的氢存在^[16],在苯环双取代产物中,只有间位双取代苯环上位于 2 个取代基中间的氢符合这样的化学环境。由此可以判断出,磺化取代发生在 S 的间位。这与红外光谱分析结果一致。同时,在 $\delta 7.7$ 和 $\delta 7.4\sim 7.5$ (图 2)处有 2 组弱峰,对应于单取代苯环氢的化学位移,说明在磺化过程中, OPS 上仍有少部分苯环未参与反应。由 XPS 分析样品的元素组成发现,其中 S 与 S 的摩尔比平均为 $1.1\text{ }1.0$ 表明约有 91% 的苯环发生了磺化反应,即平均每个 SOPS 分子中的 8 个苯基中约有 7.3 个磺酸取代基。溶解性实验结果表明, SOPS 可以在任何 $\text{pH}>1$ 的条件下溶于水,这一性质对于在水溶液中进行层层组装反应极为有利。

2.2 多层膜组装与表征

在组装过程中, SOPS 溶液的质量浓度 ($1\times 10^{-3}\text{ g/mL}$)、 pH 值 ($\text{pH}=7.5$) 和 PAH 溶液的浓度 (0.01 mol/L 以链节单元计)保持不变的条件下,首先改变 PAH 溶液的 pH 值并观察 SOPS 与 PAH 的组装行为。调节 PAH 溶液的 pH 值,使之从 3.0 变化至 9.0 用 QCM 对组装过程进行监测。由 QCM 结果(图 3)可以看出,当 PAH 溶液的 $\text{pH}<7.5$ 时,最外层为 SOPS 的样品在 PAH 溶液中浸泡时会发生吸附层的脱落;特别是当 PAH 溶液的 $\text{pH}<7.0$ 时,脱落现象更为严重。Mehwald 等^[17] 和孙俊奇等^[18] 在用寡电荷的染料分子与聚电解质进行组装时发现,染料分子也会发生脱落现象。他们将染料分子和带有相同电性的聚电解质混和后,再与带有相反电荷的聚电解质进行交替组装,能够有效地克服染料分子的脱落现象。同样, SOPS 也是一种寡电荷分子,

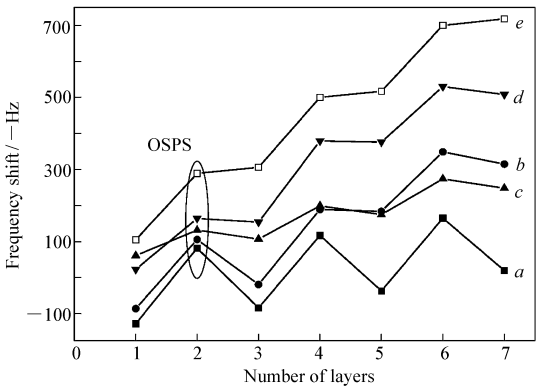


图 3 PAH 与 SOPS 的组装过程中 QCM 测得的频率变化
Fig 3 QCM frequency shift for alternating deposition of SOPS and PAH (odd layers are PAH, even layers are SOPS) at different pH
a PAH:SOPS=3.0/7.5 b PAH:SOPS=4.5/7.5
c PAH:SOPS=6.0/7.5 d PAH:SOPS=7.5/7.5
e PAH:SOPS=9.0/7.5

其表面的磺酸基是一种强电离基团,可以在水溶液中 $\text{pH} > 1$ 的条件下完全电离。而 PAH 的电离条件受 pH 值的影响,当 PAH 溶液的 $\text{pH} > 7.5$ 时, SOPS 层在 PAH 溶液中的脱落现象减小;当 PAH 溶液的 $\text{pH} = 9.0$ 时, QCM 结果显示,最外层为 SOPS 的样品在 PAH 溶液中继续组装时已经不再脱落 (图 3),而呈正增长趋势。

另外,用接触角监测了不同组装条件下 SOPS 与 PAH 的交替组装过程。SOPS 溶液的质量浓度 ($1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$)、 pH 值 ($\text{pH} = 7.5$) 和 PAH 溶液的浓度 (0.01 mol/L) 保持不变的条件下,调节 PAH 溶液的 pH 值,使其从 3.0 变化至 9.0。从表 1 的结果可以看出,最外层为 SOPS 的样品其接触角 $\theta_{\text{A}}/\theta_{\text{R}}$ 保持在 $30^\circ/19^\circ$ 左右基本不变; PAH 溶液的 pH 值分别为 3.0、4.5、6.0 和 7.5 时,最外层为 PAH 的样品前进角 θ_{A} 保持在 44° 左右基本不变;而当 PAH 溶液的 $\text{pH} = 9.0$ 时, θ_{A} 变为 61° ,接近纯 PAH 接触角 $50^\circ \sim 55^\circ$ ^[19]; PAH 的 pK_{a} 值在 10.66^[20] 左右,当溶液 $\text{pH} < 8.0$ 时, PAH 上的胺基完全质子化,由于电荷排斥作用, PAH 链的构象基本呈伸展状态;这时,对于有相同 SOPS 结合位点的 PAH 而言,结合的 PAH 链段比较少, PAH 的吸附层比较薄,不能完全覆盖 SOPS 层,从而使接触角介于纯 PAH 和纯 SOPS 之间。而当 PAH 溶液的 pH 值较高 ($\text{pH} > 9.0$ 时), PAH 链上电荷密度变低,形成了较多的环形结构, PAH 链发生弯曲、团缩,相同的 SOPS 结合位点会吸附更多的 PAH 链, PAH 的吸附层变得比较厚,能够更多地甚至完全覆盖 SOPS 层,使测得的接触角更加接近纯 PAH 的接触角。

表 1 不同组装条件下, PAH 与 SOPS 层接触角的变化情况
Table 1 Contact angles of the SOPS/PAH multilayers assembled at different pH

$\text{pH}_{(\text{PAH})} / \text{pH}_{(\text{SOPS})}$	3.0/7.5	4.5/7.5	6.0/7.5	7.5/7.5	9.0/7.5
$\theta_{\text{A}}/\theta_{\text{R}}(\text{PAH layers})$	$43^\circ/22^\circ$	$43^\circ/21^\circ$	$45^\circ/20^\circ$	$46^\circ/22^\circ$	$61^\circ/23^\circ$
$\theta_{\text{A}}/\theta_{\text{R}}(\text{SOPS layers})$	$30^\circ/18^\circ$	$29^\circ/19^\circ$	$30^\circ/18^\circ$	$28^\circ/19^\circ$	$31^\circ/19^\circ$

层层吸附组装的成膜作用力是基底对样品的吸附作用力,这与溶液中的溶质对样品的吸引力在吸附过程中达到平衡^[17]。我们在组装过程中观察到的 SOPS 在 PAH 溶液中的脱落现象可能是由如下原因造成: SOPS 是一个外径 2 μm 左右的粒子,相对于每一个 PAH 组装层的厚度而言,体积比较大。当 PAH 溶液的 pH 值较小时,由于 PAH 链段呈伸展状态,达到吸附平衡时,吸附在 SOPS 层上的 PAH 不足以完全覆盖 SOPS,暴露在 PAH 层外的 SOPS 体积较大 (图 4A),在组装下一层 PAH 时,溶液中的 PAH 携带的电荷密度又高,对 SOPS 的吸引力大于上一层 PAH 对 SOPS 的吸引力,造成 SOPS 较严重的脱落;当 PAH 溶液的 pH 值较高时, PAH 链呈团缩构象,达到吸附平衡时,吸附在 SOPS 层上的 PAH 就相对增多,暴露在 PAH 层外面的 SOPS 体积相对变少 (图 4B),在与下一层 PAH 组装时,溶液中的 PAH 携带的电荷密度较低,对于 SOPS 的吸引力相对变小,脱附现象就会减轻。

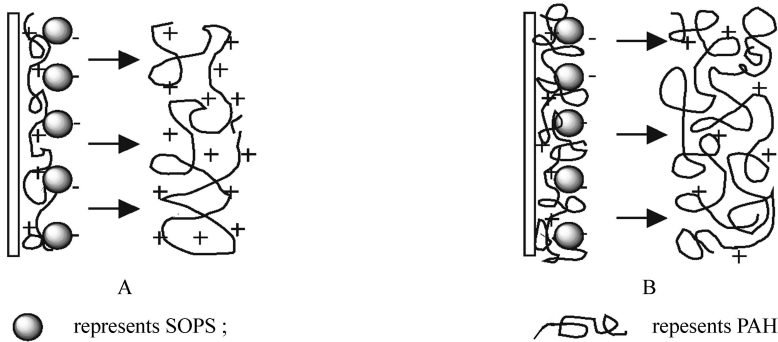


图 4 最外层为 SOPS 的样品, 浸在 pH 值不同的 PAH 溶液中, SOPS 与 PAH 作用示意图
Fig 4 Schematic illustration of the substrate immersing in the PAH solutions of different pH

为了进一步了解多层膜的组装情况,采用紫外光谱监测多层膜的组装过程。将 SOPS 及 PAH 溶液的 pH 值均调节为 7.5 在双面抛光的石英片上组装多层膜。图 5 为多层组装膜的紫外吸收谱图,其中实线部分表示样品最外层为 SOPS 虚线表示样品最外层为 PAH 实线下面与之相邻的虚线表示最外层

为 SOPS 的样品在 PAH 溶液中组装后的紫外吸收光谱图。195 nm 处的峰对应于 SOPS 上苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收,而 PAH 在紫外区没有吸收。图中可见,最外层为 SOPS 的多层膜在 PAH 溶液中浸泡组装了 PAH 层之后,其位于 195 nm 处的吸收峰值有所下降,表明多层膜中的部分 SOPS 在 PAH 溶液中浸泡时发生脱落。这与 QCM 分析的结果(图 3)一致。尽管如此,随着组装层数的增加,多层膜位于 195 nm 处的吸收峰值呈增长趋势。将多层膜的紫外吸收峰值对组装层数作图(图 6),可以清楚地看出这个总体增长趋势。经过对紫外吸光值的分析计算可以得出,在 SOPS 及 PAH 溶液的 pH 值均为 7.5 时,SOPS 为最外层的多层膜在 PAH 溶液中浸泡后,上一层组装的 SOPS 约有 41% 脱落。

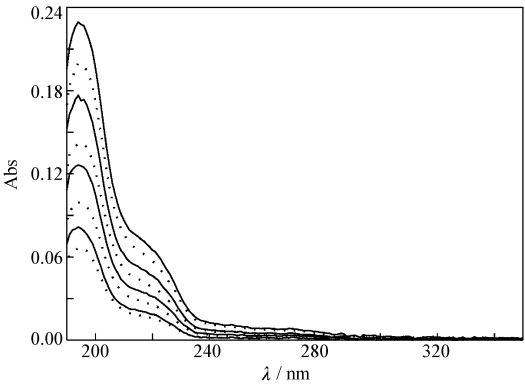
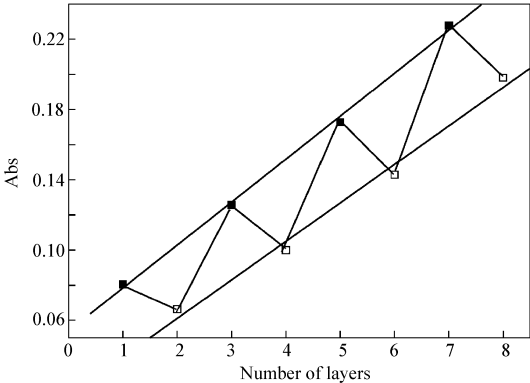


图 5 SOPS/PAH 多层膜的紫外光谱图
Fig 5 UV spectra of SOPS/PAH multilayers
dotted lines: the outermost layers are PAH
solid lines: the outermost layers are SOPS

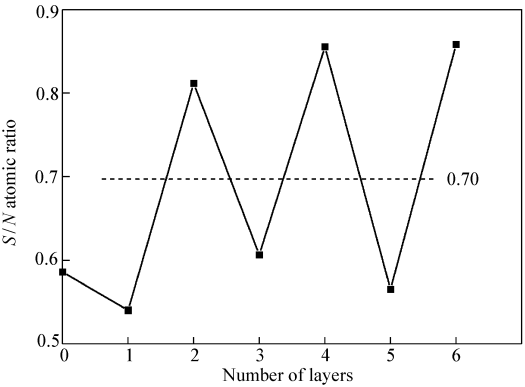


图 7 X 射线光电子能谱表征多层膜表面的硫/氮元素摩尔比随组装层数的变化
Fig 7 Surface S/N atomic ratio obtained by XPS for the multilayers

图 6 195 nm 处紫外吸收峰强度与组装层数的关系
Fig 6 UV adsorption at 195 nm vs the number of layer deposited
■ the outermost layers are SOPS □ the outermost layers are PAH

分析 XPS 数据(图 7)发现,在 SOPS 与 PAH 组装时,硫与氮的原子个数比(S/N)呈规律性变化,其多层平均值约为 0.70。说明在 PAH 溶液与 SOPS 溶液的 pH 值同为 7.5 时,有部分胺基没有与磺酸基结合。这是由于 PAH 链发生团聚,致使部分胺基被包在 PAH 链段里。但这并不影响下一层样品的吸附。

本文利用温和的磺化反应一步合成了带有负电荷的磺化 POSS(SOPS),并用其与带有正电荷的聚丙烯胺(PAH)进行层层组装。在组装过程中,最外吸附层为 SOPS 的样品浸在 PAH 溶液中有脱落现象发生,但通过调节 PAH 溶液的 pH 值可以有效地减少 SOPS 在 PAH 溶液中的脱落。尽管在组装过程中 SOPS 在 PAH 溶液中部分脱落,但在合适的条件下,组装仍然能够实现均匀、稳定的多层膜增长。由此我们可以利用寡电荷无机纳米粒子 SOPS 与有机高分子进行层层组装,以制备有机-无机复合多层膜。

参 考 文 献

- 1 Decher G. *Science*, 1997, **277**, 1232
- 2 Iler R K. *J Colloid and Inter Sci*, 1966, **21**, 569
- 3 Xu J J, Zhao W, Luo X L, Chen H Y. *Chem Commun*, 2005, **6**, 792
- 4 Wu A, Yoo D, Lee J K, Rubner M F. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**, 4883
- 5 Onda M, Ariga K, Kunikida T. *J Biosci Bioeng*, 1999, **87**, 69
- 6 Gao C Y, Wang B, Feng J, Shen J. *Macromolecules*, 2004, **37**, 8836

- 7 Cheung J H, Stockton W B, Rubner M F. *Macromolecules J*, 1997 **30** 2 712
- 8 Xiong H M, Cheng M H, Zhou Z, Zhang X, Shen J C. *Adv Mater J*, 1998 **10** 529
- 9 Shin azaki Y, Mitsuishi M, Ito S, Yamamoto M. *Langmuir J*, 1997 **13** 1 385
- 10 XU Qing-Yu(徐庆玉), FAN He-Ping(范和平), JING Qiang-Shan(井强山), WANG Luo-Li(王洛礼). *J Func Polym (功能高分子学报) [J*, 2002 **15** 2 207
- 11 Shchukin D G, Zheludkevich M, Yasa kau K, Lamaka S, Ferreira M G S, Mohwald H. *Adv Mater J*, 2006 **18** 1672
- 12 Leu C M, Chang Y T, Wei K H. *Chem Mater J*, 2003 **15** 3721
- 13 Leu C M, Reddy G M, Wei K H, Shu C F. *Chem Mater J*, 2003 **15** 2 261
- 14 Wu G J, Su Z H. *Chem Mater J*, 2006 **18** 3 726
- 15 Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy [M*, 3rd Edn. California: A division of Harcourt & Company, 1990 268
- 16 NING Yong-Cheng(宁永成) Editor(编). *Structure Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy(有机化合物结构鉴定与有机波谱学) [M*, 2nd Edn(第 2 版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001: 63
- 17 Linford M R, Auch M, Mohwald H. *J Am Chem Soc J*, 1998 **120** 178
- 18 Sun J Q, Zou S, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Mater Sci Engin C J*, 1999 **10** 123
- 19 Yoo D S, Shiratori S S, Rubner M F. *Macromolecules J*, 1998 **31** 4 309
- 20 Kozark L, Furberg D N, Joy H, Smilk C, Rowe R. *Langmuir J*, 1999 **15** 8 265

Preparation of Sulfonated POSS and Its Electrostatic Assembly with Polyelectrolyte

WU Guo-Jun^{a, b}, SU Zhao-Hui^{a*}

(^a State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun

Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022

^b Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Abstract Octa(Phenyl)silsesquioxane(POSS), a cubic cage-like nano particle was modified to introduce negative charges to the particle via sulfonation, and the structure of the sulfonation product SOPS was confirmed by FTIR and NMR. Ultra-thin hybrid films were fabricated via layer-by-layer self-assembly of the SOPS and poly(allylamine)(PAH). The assembly process was studied by quartz crystal microgravimetry (QCM), UV-Vis spectroscopy, contact angle (CA) measurement, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The deposited oligo-charged SOPS was found to desorb when in contact with PAH solution. However, when the assembly was carried out at higher pH, the desorption of SOPS was effectively suppressed, and SOPS/PAH multilayers were obtained. This provides a facile and effective approach to fabrication of hybrid thin films containing inorganic nano particles.

Keywords self-assembly, POSS, polyelectrolyte multilayer film