

· 专 论 ·

## 聚合物多层膜的表面分子工程<sup>\*</sup>

张 希<sup>\*\*</sup>

(有机光电子与分子工程教育部重点实验室 清华大学化学系 北京 100084)

**摘 要** 概述了作者及其研究群体发展的基于氢键、配位键和共价键的聚合物交替沉积组装方法. 在此基础上, 重点讨论将溶液中的超分子组装与界面交替沉积相结合的非常规界面交替沉积组装方法. 通过结构构筑与功能组装的结合, 实现了不同表面物理化学性质的可控调节, 包括仿生矿化、超疏水涂层、可控组装与释放、表面分子印迹等. 这些研究结果对发展基于聚合物多层膜的表面分子工程具有重要意义.

**关键词** 交替沉积组装, 有序分子膜, 表面分子工程

早在 1966 年, Iler 报道了将表面带有电荷的固体基片, 在带相反电荷的胶体微粒溶液中交替沉积而获得胶体微粒超薄膜的研究, 并预言此项组装技术可用于各种构筑基元的有序层状组装, 但当时并没有引起人们的重视<sup>[1]</sup>. 直到 1991 年, Decher 及其合作者重新发现了此项组装技术, 报道了利用两端带有电荷的刚性分子和聚电解质交替沉积 (LbL) 构筑聚电解质多层膜的工作<sup>[2]</sup>. 自此, 这种组装技术引起了学术和工业界的广泛关注. 以聚阳离子和聚阴离子在带正电荷的基片上的交替沉积为例, 聚电解质多层膜的制备过程如下所示. (1) 将带正电荷的基片先浸入聚阴离子溶液中, 静置一段时间后取出, 由于静电作用, 基片上会吸附一层聚阴离子. 此时, 基片表面所带的电荷由于聚阴离子的吸附而变为负; (2) 用水冲洗基片表面, 去掉过量吸附的聚阴离子, 并将沉积有一层聚阴离子的基片干燥; (3) 将上述基片转移至聚阳离子溶液中, 基片表面便会吸附一层聚阳离子, 表面电荷恢复为正; (4) 水洗, 干燥. 这样便完成了聚阳离子和聚阴离子组装的一个循环. 重复 (1) 至 (4) 的操作便可得到多层的聚阳离子/聚阴离子超薄膜.

与自组装单层膜、Langmuir-Blodgett 膜相比, 这种 LbL 组装技术具有许多的优点<sup>[3-5]</sup>, 如制备方法简单, 不需要复杂的仪器设备; 适合各种各样的构筑基元, 包括聚电解质、有机小分子、有机/无

机微粒、生物分子等; 不受基底大小、形状和种类的限制, 即适合平面基底, 也适合非平面上; 每一层厚度在几个埃至几个纳米范围内, 并且可以通过调节溶液的离子强度、浓度、pH 值以及沉积时间来调控; 适于各种功能构筑基元按照一定顺序进行组装, 从而实现功能的优化和集成.

LbL 组装研究大致可分为 3 个发展阶段. 第一个阶段是在基于静电相互作用的 LbL 技术再次被发现后, 当时研究重点是尝试各种各样适合静电组装的构筑基元. 第二个阶段为将多层膜体系由水体系推广到非水体系, 建立了基于氢键、配位键等不同驱动力的组装方法. 在第三个阶段, 随着多种构筑基元与组装驱动力的提出, 研究进入了结构构筑与功能组装相结合的阶段. 该组装方法在界面修饰和表面材料制备方面的优势明显, 可用于防腐涂层、抗反射涂层、抗静电涂层、生物表面、表面分子识别、化学与生物传感器以及微通道流控制等方面. 同时, 通过设计、改变组装材料的顺序和种类来控制多层膜体系的结构, 并最终调节器件性质, 研究表明其在膜反应器、发光二极管、分离膜等方面也有应用前景.

近来, 我们提出了非常规的界面交替沉积组装方法, 它是将溶液中的超分子组装与界面交替沉积相结合的分步组装<sup>[6]</sup>. 即先于溶液中进行超分子修饰以形成超分子组装体, 这样可使原本无法组装的构筑基元具有自组装能力; 再以此超分

\* 2007-06-21 收稿; 国家自然科学基金 (基金号 20473045, 50573042, 20334010), 国家重点基础研究发展规划 (973 计划, 项目编号 2007CB808000) 资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: xi@mails.tsinghua.edu.cn

子组装体为构筑基元进行界面交替沉积组装. 此非常规组装方法适合于许多不带电荷和非水溶性分子的层状组装. 它不仅提供了结构构筑的新手段, 而且赋予了多层膜许多新的功能, 从而为发展表面分子工程提供了新的研究思路.

基于我们在该领域的工作, 本文将介绍氢键、配位键 LbL 组装及静电组装与层间光化学反应相结合的共价连接稳定的多层膜方法, 并重点讨论在非水体系中的新进展. 研究表明, 借鉴表面分子工程的思想, 能将结构构筑与功能组装相结合, 为特定表面引入新的物理化学性质, 实现表面功能的可控调节, 使之成为表面分子工程服务.

## 1 氢键为推动力的多层构筑

为了发展基于不同分子间相互作用力的组装

方法, 我们<sup>[7]</sup> 和美国 Rubner<sup>[8]</sup> 于 1997 年几乎同时分别独立地报道了基于氢键的交替层状组装方法. 氢键多层膜的构筑过程如图 1 所示. 以聚丙烯酸 (PAA) 为氢键给体, 聚 4-乙烯基吡啶 (PVP) 为氢键受体, 在液/固界面交替沉积而形成了聚合物多层膜. 这种基于氢键的多层膜组装技术既可在水溶液体系, 又可在非水体系中实现, 适用于许多带有氢键给体和受体的高分子构筑基元的有序层状组装<sup>[9~12]</sup>. 为进一步研究层状组装的推动力, 我们设计合成了具有不同氢键给体密度的高聚物, 实验表明这些含不同氢键给体密度的高分子构筑基元与高分子氢键受体的交替沉积均为线性生长, 并不存在当氢键给体密度小于某一临界值时无法生长的情形, 这可能意味着即使氢键组装的体系也不可以忽略范德华等其它分子间相互作用的贡献<sup>[13]</sup>.

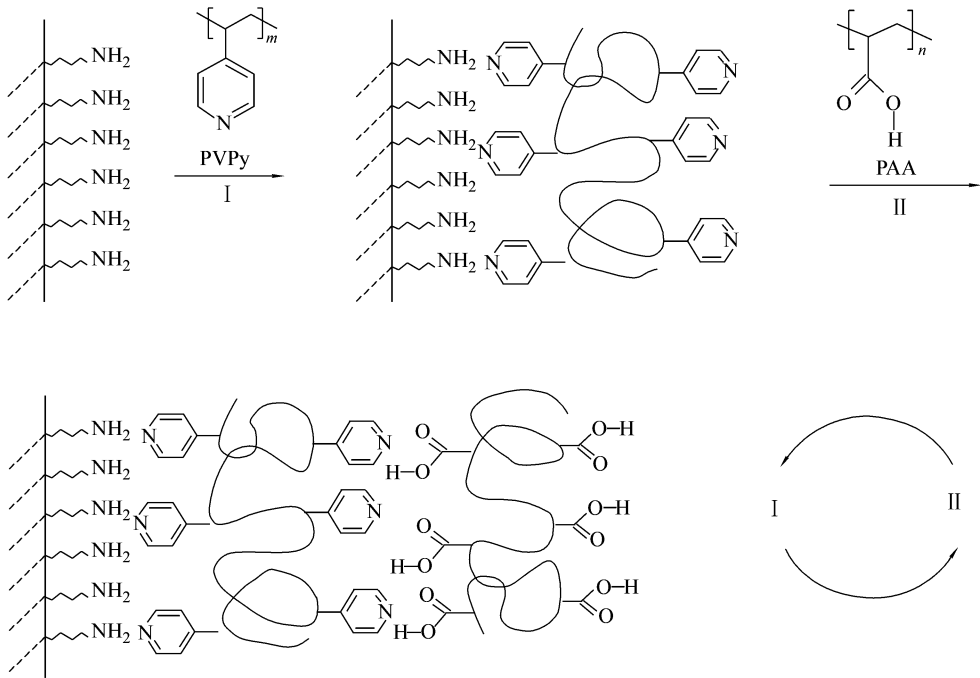


Fig. 1 Buildup of hydrogen bonded multilayer film of PAA and PVP

氢键的特点之一是其具有环境敏感性, 一种溶剂环境下有利于氢键的形成, 另一种溶剂环境中可能导致氢键的破坏. 利用氢键的这一特点, 我们可以调节多层膜的结构, 甚至制备可逆擦除的多层膜<sup>[14]</sup>. 我们在将 PAA/PVP 多层膜置于碱溶液中处理时, 发现 PAA 会快速从膜中离去, 而 PVP 在固体表面上会缓慢发生构象重排, 从而形成微米至纳米的多孔薄膜, 这为表面形貌调控和多孔薄膜制备提供了一条新途径<sup>[15]</sup>. 进一步, 我们通

过化学修饰调节基底与薄膜的相互作用, 在 PVP 链上引入合适的电荷密度等多种方法控制 PVP 的重排速度, 可以获得不同尺度和分布的多孔超薄膜<sup>[16~18]</sup>.

## 2 配位键为推动力的多层构筑

LbL 组装方法是构筑有机/无机杂化纳米结构的一种重要手段. 一种方法是先合成无机胶体粒子, 由于胶体粒子表面带有电荷, 因此将其与带

有相反电荷的聚电解质交替沉积, 就可以很方便地获得有机/无机杂化薄膜. 基于此想法, 许多胶体粒子, 如  $\text{PbI}_2$ <sup>[19,20]</sup>、 $\text{CdS}$ <sup>[21]</sup>、 $\text{Ag}$  掺杂的  $\text{ZnS}$  纳米微粒<sup>[22]</sup>、 $\text{TiO}_2/\text{PbS}$  的复合微粒<sup>[23,24]</sup> 等均可被可控和有序地组装到超薄膜体系中. 研究表明在多层膜中纳米微粒的聚集受到一定程度的抑制, 所以纳米粒子本身特殊的物理性质能被保留. 另外一种方法基于配位键构筑多层膜, 再利用层间化学反应于膜中原位生成纳米微粒. 基于磺化苯乙烯铜与吡啶基团间的配位作用, 我们组装了  $\text{PSS}-(\text{Cu}^{2+})_{1/2}/\text{PVP}$  的多层膜, 再把此多层膜置于  $\text{H}_2\text{S}$  气氛中就能原位地形成聚合物/ $\text{Cu}_2\text{S}$  纳米微粒的杂化结构<sup>[25]</sup>. 原位生成的纳米粒子的直径仅为几个纳米, 这可能是与聚合物层状的受限效应有关. 利用类似的方法, 我们还制备了含  $\text{CdS}$  和  $\text{ZnS}$  纳米微粒的杂化超薄膜结构<sup>[26]</sup>. 值得指出的是, 基于配位键的多层组装技术, 不仅适合于构筑有机-无机杂化结构的薄膜, 而且它也适合于构筑各种无机配合物的纳米功能薄膜.

### 3 层间光化学反应

基于静电相互作用的多层膜的稳定性会受到

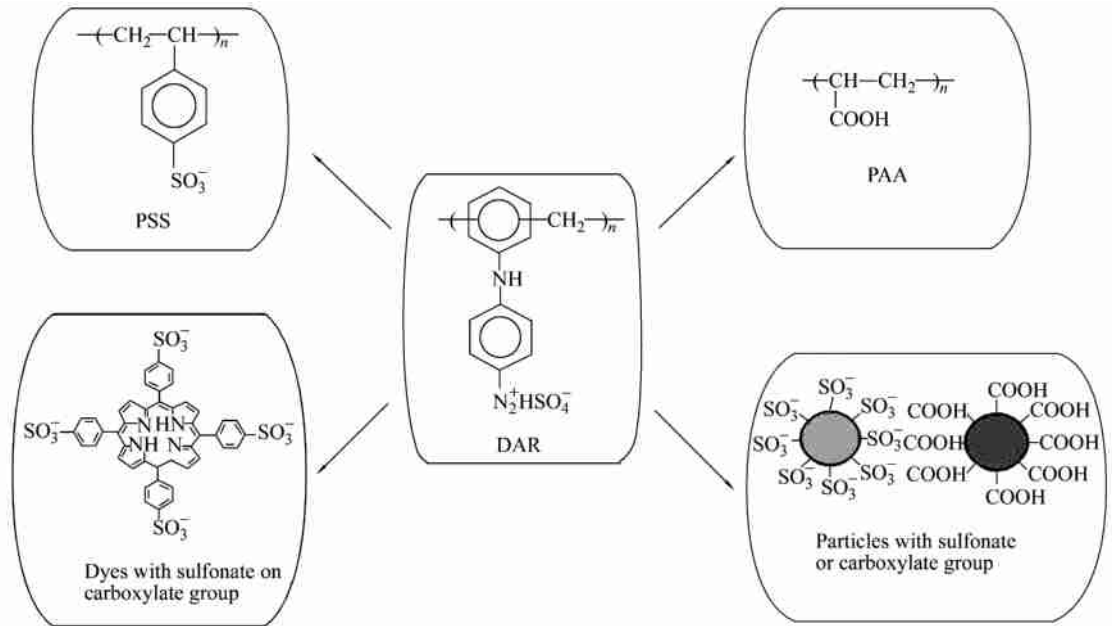


Fig. 2 Diversified building blocks for photo-reacting with DAR to form covalently attached multilayer films

剂, 制备了图案化的超薄膜<sup>[31]</sup>. 结合表面化学修饰, 我们可以进一步提高图案沟槽和平台间表面物理化学性质的差异, 并证实其表面可用于选择性吸附的模板<sup>[32]</sup>.

溶液中 pH 值和离子强度等因素影响. 为这个问题, 我们提出了利用原位的光交联反应来提高膜稳定性的研究思路<sup>[27]</sup>. 实验过程主要包括两个步骤, 先将一种水溶性和感光性的重氮树脂 (DAR) 与磺化苯乙烯 (PSS) 通过静电作用交替沉积形成多层膜; 然后用紫外光辐射此多层膜, 引发交联反应, 使层与层之间的离子键转变成共价键. 其光化学反应机理是重氮树脂上的重氮基团在紫外光照后分解, 并与磺酸根发生反应生成相应的酯键. 我们用三元溶液  $\text{H}_2\text{O}-\text{DMF}-\text{ZnCl}_2$  对膜进行刻蚀, 结果表明与光照之前相比膜稳定性大大提高. 如图 2 所示, 此方法不仅适合含有磺酸基团的聚合物构筑基元, 也适合含有羧酸和磷酸基团的聚合物构筑基元<sup>[28]</sup>; 进一步, 它不仅适合聚合物构筑基元, 也适合含有上述基团的小分子构筑基元, 如磺化卟啉和酞菁<sup>[29]</sup>. 我们还利用巯基磺酸修饰的金纳米粒子与重氮树脂交替沉积和层间光化学反应, 提供了一条制备稳定有机-无机杂化涂层的新途径<sup>[30]</sup>.

同时, 这项研究也提供了制备感光性超薄膜和图案化表面的一种新方法. 如以重氮树脂与聚丙烯酸交替沉积膜为例, 选择适当的模板和洗脱

### 4 模拟贝壳的“有机-无机”交替层状杂化结构

贝壳具有“有机-无机”交替层状结构, 无机层

为文石结构的碳酸钙,有机层为蛋白质.这样特殊的纳米杂化结构使得贝壳的强度是相同成份石灰石的 2 倍,韧性是其 1000 倍以上<sup>[33]</sup>.我们早期的工作曾表明通过静电交替沉积可以制备有机-无机杂化材料.为实现具有类似贝壳结构的“有机-无机”层状杂化材料的制备,我们设计了如下实验方案.(1)首先通过聚电解质交替沉积在玻璃基片上沉积 DAR/PAA 聚电解多层膜,紫外光辐照使其交联形成稳定的多层膜;(2)利用二氧化碳扩散的方法在聚电解质多层膜上沉积碳酸钙层.通过交替地重复上述(1)和(2)两个过程,即可得到贝壳结构的“有机-无机”层状杂化材料<sup>[34]</sup>.通过控制 DAR/PAA 聚电解多层膜的层数,可以调节有机质的含量.由于碳酸钙的形成速度取决于  $\text{CO}_2$  的扩散速度,因此我们可以通过控制  $\text{CO}_2$  的扩散时间来控制碳酸钙层生长速度及其含量.这样制备的“有机-无机”层状杂化结构中有机物含量大约为 6.9%,与贝壳中有机质的量相当.研究证实 DAR/PAA 多层膜不仅能够有效地提供碳酸钙生长所需的负电荷表面,而且通过紫外光固化交联使得多层膜变得更加稳定,能够满足碳酸钙在膜表面生长的要求.但是此方法制备的碳酸钙,同时含有球散石、方解石和文石的结构,而天然贝壳中的碳酸

钙只含有文石结构,因此在多层膜矿化研究中如何控制晶形的生长是进一步研究课题.

## 5 超疏水涂层制备及增浮和减阻性质

基于静电作用的聚电解质多层膜,其结构并不是十分致密的,因此它也许不是人们最初期望的无缺陷超薄膜.正是巧妙地利用这一特点,我们将静电交替层状组装技术与电化学沉积相结合,发展了一种在聚电解质多层膜修饰的电极表面制备金纳米结构的方法.通过这种方法制的金纳米结构既具有微米级的树枝状分形结构,又具有纳米尺度的精细结构.同时,它的产生与多层膜的修饰相关,并可通过改变电化学沉积的沉积时间、电位等因素调控.有趣的是,经过十二烷基硫醇修饰后,这种覆盖有树枝状分形结构的三维金纳米结构,其表面的静态接触角可达  $156^\circ$ ,因此该研究提供了制备超疏水涂层的一种新方法.此修饰表面的滚动角小于  $1.5^\circ$ ,意味着稍微倾斜表面,水滴就会滚落,因此该项研究也提供了一种制备自清洁表面的新方法<sup>[35]</sup>.此方法也推广到其他金属超疏水表面的制备<sup>[36~38]</sup>.

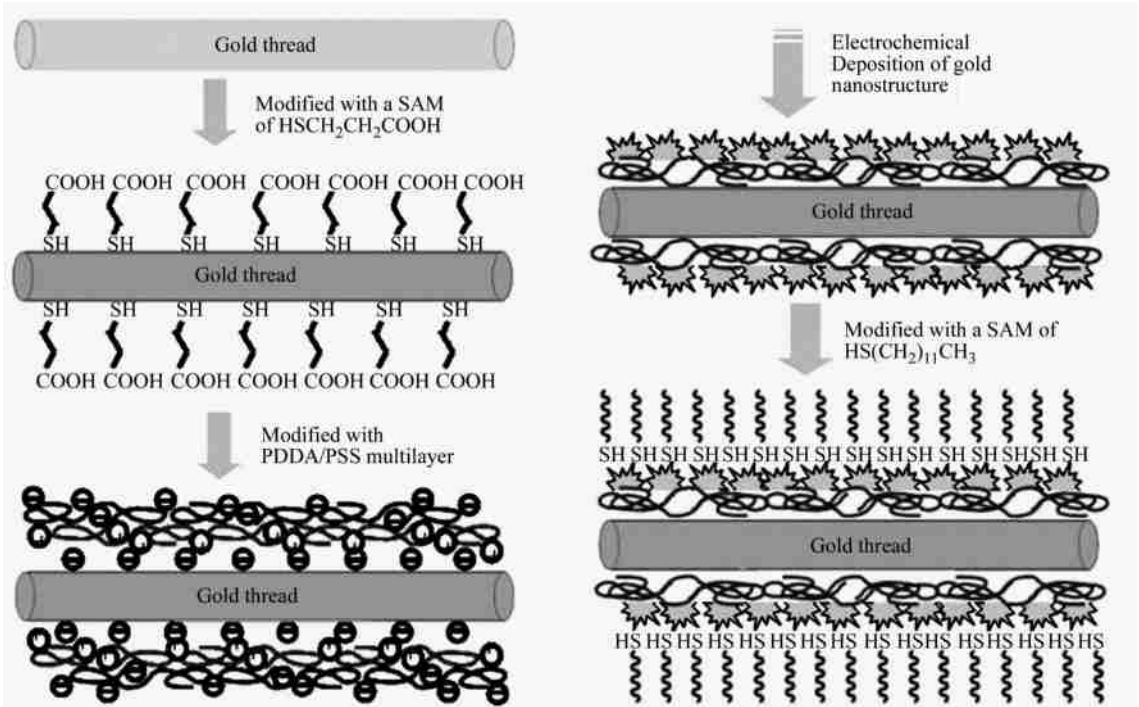


Fig. 3 Combining layer-by-layer assembly with electrodeposition for fabricating superhydrophobic surface on gold thread

这种制备超疏水涂层方法优点之一在于其不依赖于基底的大小和形状. 最近, 我们利用这一优点将超疏水涂层修饰于圆柱状金丝的表面, 模拟了其漂浮于气/液表面减重和减阻性质, 如图 3 所示. 对比利用疏醇自组装疏水涂层和超疏水涂层修饰的金丝, 研究表明超疏水涂层比普通疏醇修饰多提供接近一倍的支持力, 即超疏水涂层具有结构增浮的功能<sup>[39]</sup>. 为研究超疏水涂层的结构减阻效应, 我们需要一个稳定的动力来推动金丝在水面上的运动. 然而, 由于金丝的尺寸太小, 在金丝一端安装动力并不是一件易事. 为解决这一问题, 我们在金丝一端电沉积铂纳米簇, 利用其催化双氧水分解而放出的氧气, 推动金丝向相反方向前进. 在一个装有 30% 的双氧水长的方形水槽上, 我们对比研究疏水和超疏水修饰的 0.5 mm 直径的金丝的移动速度, 超疏水涂层修饰的金丝的运动速度是 26.5 cm/min, 而普通疏水涂层修饰的金丝的运动速度是 15.6 cm/min. 超疏水涂层具有结构减阻效应可能是因为当超疏水涂层浸入水中时, 其表面上覆盖有一层空气薄膜. 这层空气薄膜使液体与固体表面隔开, 使固体与液体之间的摩擦力转化为气体与液体之间的摩擦力, 从而大大降低了金丝运动的摩擦阻力<sup>[40]</sup>.

## 6 以嵌段高分子胶束为构筑基元的层状组装

尽管基于静电作用、氢键、配位键等组装方法已可以用于许多构筑基元的层状组装, 但是还有许多非水溶性和不带电荷的分子无法用这些方法进行组装. 为实现非水溶性分子的层状组装, 我们提出了以嵌段共聚物所形成的胶束为超分子容器, 将非水溶性且不带电荷的分子, 如芘, 先包覆于聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸 (PS-*b*-PAA) 嵌段共聚物胶束中; 再以此嵌段共聚物胶束为构筑基元, 同聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDPA) 交替沉积, 实现了非水溶且不带电荷分子的层状组装, 如图 4 所示<sup>[41]</sup>. 嵌段共聚物胶束/聚电解质所形成的多层膜在含有无机盐的溶液中, 胶束状结构会因为电解质的存在而发生结构改变, 从而使包覆的小分子从膜中释放出来, 因此该项研究也是层状超分子组装与解组装的一个范例. 基于类似的思想, 我们还实现了非水溶性的偶氮苯分子层状组装, 并且有趣地发现偶氮苯分子在固态膜中的光致异构化速率与其在甲苯稀溶液中类似, 而远高于其单独形成的固态膜, 这一研究表明此方法有望成为提高光致变色分子在薄膜器件中光响应性能的一个途径<sup>[42, 43]</sup>.

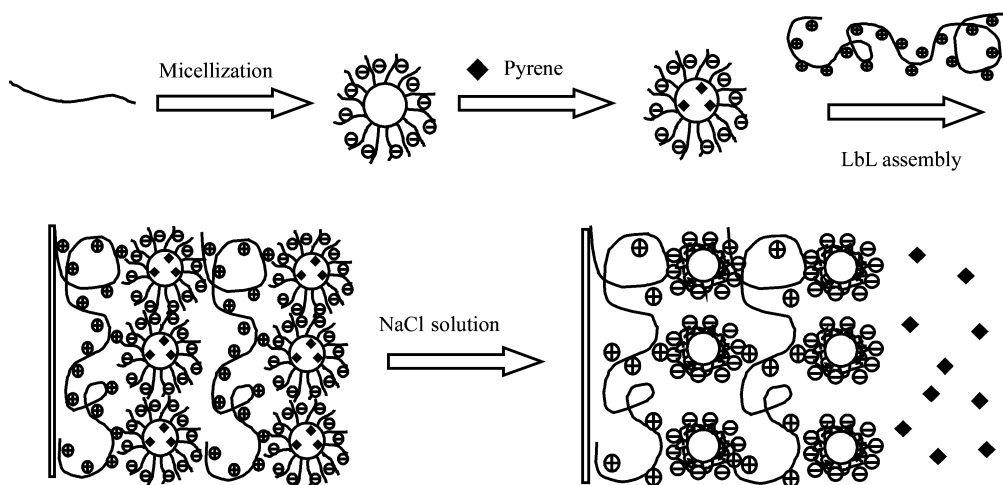


Fig. 4 Schematic representation of incorporation of pyrene into micelles, layer-by-layer deposition of micelles and PDPA, and release of pyrene from the multilayer film

## 7 静电复合与 LbL 相结合以实现单电荷分子组装

基于静电相互作用的交替沉积组装, 它一般要求构筑基元带有多电荷, 这样在沉积一层之后

表面的电荷才能反转, 以利于进一步构筑多层膜. 对单电荷分子而言, 静电吸附到表面后形成的膜层不再带有电荷, 因而无法实现多层膜的构筑. 为了实现单电荷构筑基元的组装, 我们提出了静电复合与交替沉积分步组装的方法. 以带单电荷的

葱丙酸钠为例,先在水溶液中将葱丙酸钠与聚阳离子进行预组装以形成超分子复合物,再以此超分子复合物为构筑基元与聚阴离子交替沉积,从而实现了单电荷分子的层状组装<sup>[44]</sup>.包覆于聚电解质多层膜中的葱丙酸,在紫外光辐照下能发生环加成反应,研究表明其反应效率是其在相应溶液中的4倍,这说明聚电解质多层膜体系有可能作为一类新型的超分子薄膜反应器.将此聚电解质多层膜浸泡于盐溶液中时,单电荷的分子会从多层膜中释放,且释放的速率决定于溶液中的离子强度.同时,我们还有趣地发现,在此负电荷的葱丙酸钠分子从膜中脱附后,聚电解质多层膜具有选择性的吸附带负电荷的分子而排斥带正电荷分子的性质.类似地,如果选用带正电荷的葱衍生物为模板时,重复以上实验,所获得的多层膜则具有选择性的吸附带正电荷的分子而排斥带负电荷的分子的性质<sup>[45]</sup>.该项研究表明,这种分步组装的方法不仅能实现原本无法组装的分子的层状组装,而且可以带来新的结构和功能.

## 8 二硫键可逆交联的层状薄膜——小分子的可控装载与释放

如将对外界刺激响应的材料引入多层膜的构筑中,有可能实现在多层膜体系中的可控组装与释放.一般外界响应可控材料往往只能对一种外界刺激,如 pH 值、温度变化、光照等产生响应.由

于层状组装的构筑基元和组装的序列结构都可按人为设计进行,因此我们可以构筑多层次、多组分的多层膜体系,并实现对外界的多种刺激条件的协同响应.我们利用二硫键易于形成和破坏的可逆特征,制备了二硫键可逆交联的层状薄膜<sup>[46]</sup>.首先,设计、合成了侧链接枝巯基的聚丙烯酸(PAASH<sub>60</sub>).然后,基于前述的分步组装的思想,先在溶液中制备了聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)与四磺酸基卟啉(TPPS)的静电复合物,再以此静电复合物与 PAASH<sub>60</sub>交替沉积制备了含有卟啉分子的聚合物多层膜.将此多层膜浸入过氧化氢溶液后,过氧化氢使巯基氧化偶联而形成二硫键交联的多层膜.与没有进行过预组装处理的层状薄膜相比,经过 PAH-TPPS 复合物预组装构筑的层状薄膜中 TPPS 的包覆量提高了一倍.在此基础上,我们详细研究了 TPPS 从多层膜中的释放过程及其影响因素.包覆于多层膜中的 TPPS 在溶液 pH 值小于 6.0 时难于释放;在 pH=7.0 时,TPPS 可在 20 min 内释放完全.但该多层膜于溶液 pH=5.5 条件下,加入还原剂 1,4-二硫代苏糖醇时,TPPS 即开始释放.达到平衡时可释放包覆总量的 60%;换用还原能力更强的还原剂三(2-羧乙基)膦盐酸盐后,TPPS 的释放速率明显加快,5 min 内可释放完全.该项研究表明,二硫键可逆交联的层状薄膜体系可用于小分子的可控装载,以及 pH/氧化还原双重可控的释放.

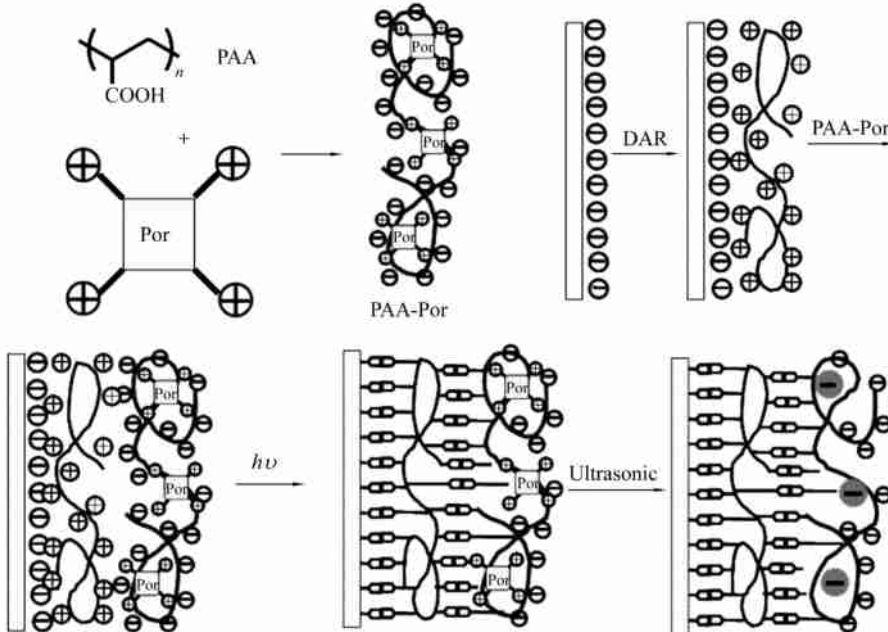


Fig. 5 The formation of the imprinting complexes (PAA-Por) and the experimental procedure for the formation of surface imprinting of polymer layers

## 9 分子印迹聚合物多层膜

分子印迹高聚物研究不仅有助于人们理解天然生物体中的分子识别过程, 而且由于其在生物传感器、人工抗体模拟及色谱固相分离等领域的巨大应用前景而广受关注. 目前, 分子印迹技术取得了长足的发展, 但仍有许多需要解决的科学问题. 例如, 分子印迹聚合物大多只能在有机相中进行聚合和应用, 而天然的分子识别系统大多是在水溶液中进行的, 因此需要发展在水溶液中进行的分子印迹高聚物. 另外, 分子印迹聚合物一般为体相物质, 需要研磨粉碎后使用, 比表面积不够大, 影响了印迹效率. 针对这些问题, 我们提出了分子印迹聚合物多层膜的概念, 如图 5 所示. 首先利用 PAA 与正电荷卟啉 (Por) 之间的静电相互作用, 于水溶液中制备了前驱组装体复合物 (PAA-Por); 以此静电复合物为构筑基元与光敏性聚阳离子 DAR 交替层状组装, 制备了聚合物多层膜; 通过重氮树脂中重氮基团与聚丙烯酸中羧基之间的原位光化学反应, 将膜中的相互作用由静电力转化为共价键, 从而极大提高膜的稳定性; 将上述制备的印迹薄膜在  $\text{H}_2\text{O}-\text{DMF}-\text{ZnCl}_2$  (3 : 5 : 2,  $W/W/W$ ) 三元溶液中超声 20 min, 使多层膜中的卟啉分子脱出, 从而在膜内形成印迹<sup>[47]</sup>.

与传统的分子印迹方法相比, 聚合物多层膜的表面分子印迹可能具有以下优点. (1) 组装过程可以在水溶液中进行, 从而将分子印迹的制备由有机体系扩展到了水相体系; (2) 通过光化学交联来代替加热和聚合过程, 从而使制备过程更温和; (3) 印迹位点集中于表面使印迹的响应速度更快. 我们发现在所有的浓度条件下, 模板分子的吸附均可以在 100 s 内达到平衡, 印迹的响应速度很快; (4) 这样新型表面印迹具有良好的选择性. 根据在不同浓度下模板分子 Por 的饱和吸附量, 我们计算得到了模板分子 Por 与印迹位点的结合常数为  $2 \times 10^5 \text{ L/mol}$ ; (5) 聚合物多层膜的组装不受基底形状和尺寸的限制, 能有效地提高印迹聚合物的比表面积, 并有望直接实现印迹聚合物的分散.

## 10 展望

总之, 表面分子工程的核心在于固体表面纳米级薄膜的制备与功能化方面, 因此聚合物多层膜的研究终将丰富表面分子工程的内涵, 促进超分子科学与表面工程技术的交叉, 从而达到提高材料的实用性能, 并有可能实现在单一表面上的功能集成.

## REFERENCES

- 1 Iler R K. *J Colloid Interf Sci*, 1966, 21: 569 ~ 594
- 2 Decher G, Hong J. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 46: 321 ~ 327
- 3 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 4 Zhang X, Shen J C. *Adv Mater*, 1999, 11: 1139 ~ 1143
- 5 Wu Tao (吴涛), Zhang Xi (张希). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2001, 22: 1057 ~ 1059
- 6 Zhang X, Chen H, Zhang H Y. *Chem Commun*, 2007, 1395 ~ 1405
- 7 Wang L Y, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 509 ~ 513
- 8 Stockton W B, Rubner M F. *Macromolecules*, 1997, 30: 2717 ~ 2725
- 9 Wang L Y, Cui S X, Wang Z Q, Zhang X, Jiang M, Chi L F, Fuchs H. *Langmuir*, 2000, 16: 10490 ~ 10494
- 10 Fu Y, Chen H, Qiu D L, Wang Z Q, Zhang X. *Langmuir*, 2002, 18: 4989 ~ 4995
- 11 Huo F W, Xu H P, Zhang L, Fu Y, Wang Z Q, Zhang X. *Chem Commun*, 2003, 874 ~ 875
- 12 Sun J, Wang L Y, Yu X, Zhang X. *Eur Polym J*, 2005, 41: 1219 ~ 1224
- 13 Zhang H Y, Ma N, Wang Z Q. *Chin Sci Bull*, 2005, 17: 1864 ~ 1868
- 14 Zhang H Y, Wang Z Q, Zhang Y Q, Zhang X. *Langmuir*, 2004, 20: 9366 ~ 9370
- 15 Fu Y, Bai S L, Cui S X, Qiu D L, Wang Z Q, Zhang X. *Macromolecules*, 2002, 35: 9451 ~ 9458
- 16 Zhang H Y, Fu Y, Wang D, Wang L Y, Wang Z Q, Zhang X. *Langmuir*, 2003, 19: 8497 ~ 8502
- 17 Bai S L, Wang Z Q, Zhang X, Wang B. *Langmuir*, 2004, 20: 11828 ~ 11832
- 18 Bai S L, Wang Z Q, Gao J, Zhang X. *Eur Polym J*, 2006, 42: 900 ~ 907
- 19 Gao M Y, Zhang X, Yang B. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 2229 ~ 2230
- 20 Gao M Y, Gao M L, Zhang X, Yang Y, Yang B, Shen J C. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 2777 ~ 2778
- 21 Gao M Y, Zhang X, Yang B, Li F, Shen J C. *Thin Solid Films*, 1996, 284/285: 242 ~ 245

- 22 Sun J Q, Hao E C, Sun Y P, Zhang X, Yang B, Zou S, Shen J C, Wang S B. *Thin Solid Films*, 1998, 327/329: 528~531
- 23 Sun Y P, Hao E C, Zhang X, Yang B, Gao M Y, Shen J C. *Chem Commun*, 1996, 2381~2382
- 24 Sun Y P, Hao E C, Zhang X, Yang B, Shen J C, Chi L F, Fuchs H. *Langmuir*, 1997, 13: 5168~5174
- 25 Xiong H M, Chen M H, Zhou Z, Zhang X, Shen J C. *Adv Mater*, 1998, 10: 529~532
- 26 Xiong H M, Zhou Z, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Supramol Sci*, 1998, 5: 623~626
- 27 Sun J Q, Wu T, Sun Y P, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. *Chem Commun*, 1998, 1853~1854
- 28 Sun J Q, Wu T, Liu F, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Langmuir*, 2000, 16: 4620~4624
- 29 Sun J Q, Wang Z Q, Sun Y P, Zhang X, Shen J C. *Chem Commun*, 1999, 693~694
- 30 Fu Y, Xu H, Bai S L, Qiu D L, Sun J Q, Wang Z Q, Zhang X. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 256~259
- 31 Shi F, Dong B, Qiu D L, Sun J Q, Wu T, Zhang X. *Adv Mater*, 2002, 14: 805~809
- 32 Shi F, Wang Z Q, Zhao N, Zhang X. *Langmuir*, 2005, 21: 1599~1602
- 33 Mann S. *Biomimetalization Principles and Concepts in Bioinorganic Chemistry*. New York: Oxford Press, 2001. 8
- 34 Hao W, Ma N, Shi F, Wang Z Q, Zhang X. *Chem Mater*, 2007, 19: 1974~1978
- 35 Zhang X, Shi F, Yu X, Liu H, Fu Y, Wang Z Q, Jiang L, Li X Y. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3064~3065
- 36 Zhao N, Shi F, Wang Z Q, Zhang X. *Langmuir*, 2005, 21: 4713~4716
- 37 Yu X, Wang Z Q, Jiang Y G, Shi F, Zhang X. *Adv Mater*, 2005, 17: 1289~1293
- 38 Jiang Y G, Wang Z Q, Yu X, Shi F, Xu H P, Zhang X. *Langmuir*, 2005, 21: 1986~1990
- 39 Shi F, Wang Z Q, Zhang X. *Adv Mater*, 2005, 17: 1005~1009
- 40 Shi F, Niu J, Liu J L, Liu F, Wang Z Q, Feng X Q, Zhang X. *Adv Mater*, 2007, DOI: 10.1002/adma.200700752
- 41 Ma N, Zhang H Y, Song B, Wang Z Q, Zhang X. *Chem Mater*, 2005, 17: 5065~5069
- 42 Ma N, Wang Y P, Wang Z Q, Zhang X. *Langmuir*, 2006, 22: 3906~3909
- 43 Ma N, Wang Y P, Wang B Y, Wang Z Q, Zhang X, Wang G, Zhao Y. *Langmuir*, 2007, 23: 2874~2878
- 44 Chen H, Zeng G H, Wang Z Q, Zhang X, Peng M L, Wu L Z, Tung C H. *Chem Mater*, 2005, 17: 6679~6685
- 45 Chen H, Zeng G H, Wang Z Q, Zhang X. *Macromolecules*, 2007, 40: 653~660
- 46 Niu J, Shi F, Liu Z, Wang Z Q, Zhang X. *Langmuir*, 2007, 23: 6377~6384
- 47 Shi F, Liu Z, Wu G L, Zhang M, Chen H, Wang Z Q, Zhang X. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1821~1827

## SURFACE MOLECULAR ENGINEERING OF POLYMER MULTILAYER FILMS

ZHANG Xi

(Key Lab of Optoelectronics and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** This feature article has summarized our research on layer-by-layer deposition films of polymers on the basis of hydrogen bonding, coordination bonding and covalent bonding. Moreover, our discussion has focused on unconventional methods of layer-by-layer deposition that involves supramolecular assembly in solution and layer-by-layer deposition at solid/liquid interface. It has been demonstrated how to combine structural architectures with functional assembly leading to controlling the physicochemical properties of the surfaces, including biomimetalization, superhydrophobic coating, controlled assembly and release, and surface molecular imprinting. It is anticipated that this line of research is of significance for developing surface molecular engineering of polymer multilayer films.

**Key words** Layer-by-layer assembly, Organized molecular films, Surface molecular engineering