

· 专 论 ·

聚合物复合物层层组装膜*

孙俊奇**

(吉林大学 超分子结构与材料国家重点实验室 化学学院 长春 130012)

摘 要 层层组装是一种基于物质交替沉积而制备复合膜的方法,可以实现膜的结构和组成的精确调控. 聚合物复合物是基于各种分子间弱相互作用力而形成的超分子聚集体,其种类包括聚阳离子-聚阴离子复合物、聚电解质-有机小分子复合物、中性聚合物-聚合物复合物以及聚合物-无机杂化复合物等. 在本文中,以作者的研究结果为基础,阐明聚合物复合物的层层组装是一种方便、快捷的功能复合膜的构筑方法,具有如下优点: (1) 聚合物复合物大的尺度可以实现聚合物复合物层层组装膜的快速构筑; (2) 聚合物复合物的结构在组装溶液中和成膜后都容易调控,方便聚合物复合物层层组装膜结构的精细调控. (3) 聚合物复合物层层组装膜可以构筑非复合的聚合物层层组装所不能获得的膜结构及功能.

关键词 聚合物复合膜, 功能膜, 层层组装, 聚合物复合物

层层组装(layer-by-layer assembly)是基于物质间的弱相互作用力,通过物质的交替沉积而制备复合膜的膜构筑方法^[1~3]. 层层组装的概念最早于1966年由杜邦公司应用科学家 Iler 提出,但这一多层复合膜制备的方法并没有受到人们的重视^[4]. 1991年,Decher等重新提出层层组装的方法,将其用于功能性聚电解质和有机小分子的超薄膜的制备,进而开启了现代层层组装的工作^[5~7]. 本质上,层层组装是多次的界面组装过程的串联,即层层组装通过多次界面组装来构筑复合膜. 在多次界面组装过程中,层与层间的复合是控制层层组装膜功能的关键. 与其它的膜制备方法相比,层层组装具有以下几个重要的特点: (1) 逐层沉积的膜制备方式有利于实现膜组成和结构的精细调控; (2) 层层组装适合于大面积、非平面基底上膜的沉积,膜制备的重现性好; (3) 膜的制备可简化为往复的浸泡和漂洗过程,适合于规模生产. 正是基于上述特点,层层组装正在成为功能复合膜构筑不可或缺的重要方法,并日益受到人们的重视. 传统的层层组装被广泛用作厚度小于100 nm的超薄膜的构筑. 与超薄膜相比,微米或亚微米的厚膜更容易实现高的负载、微纳米(micro/nano)复合结构的调控、多功能集成以及赋予膜更高的稳定性^[8,9]. 同时,厚膜有望实现层

层组装中的自组装过程,构筑高级结构的膜材料. 虽然科学家们以传统的层层组装为基础,发展出了几种层层组装膜的快速构筑的衍生方法,包括将旋涂、喷涂与层层组装结合的旋涂-层层组装^[10]和喷涂-层层组装技术^[11]以及基于弱聚电解质的指数增长的层层组装方法^[12],但厚膜的功能化依然没有引起人们足够的重视. 同时,厚膜的功能化仍需发展新的层层组装膜的快速构筑方法.

聚合物复合物是基于静电、氢键、配位键、主客体相互作用等分子间弱相互作用力而形成的超分子聚集体^[13],其种类包括聚阳离子-聚阴离子复合物、聚电解质-有机小分子复合物、中性聚合物-聚合物复合物以及聚合物-无机杂化复合物等. 与非复合的聚合物相比,聚合物复合物具有大的尺度,其结构与组成丰富且高度可控. 基于聚合物复合物的上述特点,我们系统提出并发展了以聚合物复合为构筑基元的层层组装膜的构筑方法,实现了膜的快速构筑及特殊膜结构的调控^[8,14~21]. 我们的研究表明,利用溶液中预组装的聚合物复合物为构筑基元进行层层组装膜的构筑,有至少如下的优点:一方面由于聚合物复合物具有比未复合的聚合物有较大的尺寸而容易实现聚合物复合膜的快速构筑;另一方面,聚合物复合物在溶液中丰富的结构为层层组装的聚合物复合

* 庆祝沈家骢院士80华诞专稿; 2011-04-25 收稿, 2011-05-17 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20974037)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2007CB808000)资助; ** 通讯联系人, E-mail: sun_junqi@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11134

物膜的结构调控提供了空间. 重要的是, 利用聚合物复合物进行层层组装, 可以构筑出非复合的聚合物层层组装所不能获得的膜结构, 进而实现一些特殊的膜功能.

1 聚合物复合物的层层组装方法

非等摩尔比复合的聚合物复合物由于表面含有丰富的作用位点, 可以用作层层组装膜的构筑基元. 下面以聚电解质-聚电解质复合物、基于氢键的聚合物复合物以及聚电解质-表面活性剂胶束为构筑基元, 介绍聚合物复合物层层组装的方法. 聚合物复合物的层层组装在保留传统层层组装优点的同时, 还能实现膜的快速构筑及特殊膜结构的调控.

1.1 由聚电解质复合物直接、快速构筑高负载量的多孔聚合物膜

利用非复合的带相反电荷的聚电解质之间的层层组装通常很难直接获得微孔或微纳米拓扑结构的聚合物膜, 原因是聚合物链段的柔性使得聚合物具有强的链段调整能力, 在组装成膜时使膜倾向于平整、致密. 将带相反电荷的聚阳离子和聚阴离子于溶液中基于静电力复合, 就形成了聚电解质复合物. 聚电解质复合物由于内部交联位点的存在, 具有比非复合的聚电解质大的刚性, 用于层层组装膜的制备时可以克服链段的调整, 直接

获得具有微孔或微纳米拓扑结构的聚合物膜^[14]. 将重氮树脂(DAR)分别和聚丙烯酸(PAA)、聚苯乙烯磺酸盐(PSS)的水溶液非等摩尔比复合物, 获得带负电荷的 PAA-DAR 复合物以及带正电荷的 DAR-PSS 复合物. PAA-DAR 和 DAR-PSS 复合物的平均流体力学直径约为 178 nm 和 125 nm. 如图 1 所示, 将带负电荷的 PAA-DAR 和带正电荷的 DAR-PSS 复合物交替沉积, 直接快速地制备具有大孔的泡沫状结构的 PAA-DAR/DAR-PSS 聚合物膜. 20 个沉积周期的 PAA-DAR/DAR-PSS 膜的厚约为 2.69 μm , 且膜厚与沉积层数呈线性关系. 相比而言, 20 个沉积周期的 PAA/DAR 或 PSS/DAR 膜平整、致密, 膜的厚度只有约 40 nm. 所以, 大尺度的聚合物复合物的层层组装既可以实现聚合物复合膜的快速构筑, 又可以直接制备大孔结构的聚合物膜, 这是非复合的聚合物层层组装所不能得到的. 紫外光照诱发重氮基团的分解, 随后发生 DAR 中与重氮基团相连的苯环与羧酸、磺酸基团的交联反应, 提高了膜的稳定性. 膜内部由于含有未复合的磺酸和羧酸基团, 可以选择性地吸附带正电荷的物质, 如对于有机小分子染料结晶紫的负载量达 1.78 mmol/g. 该大孔聚合物膜可以用作高容量的选择性吸附分离膜材料.

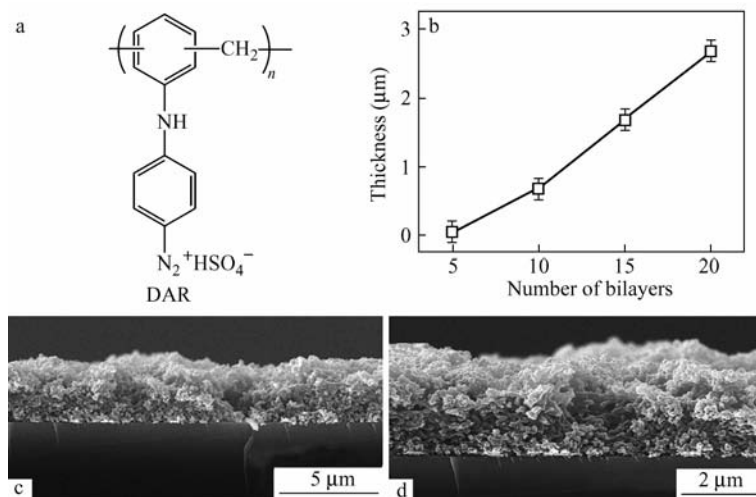


Fig. 1 (a) Chemical structure of DAR; (b) Dependence of the thickness of UV-irradiated PAA-DAR/DAR-PSS coatings on the number of deposition cycles; (c) Cross-sectional SEM image of a UV-irradiated (PAA-DAR/DAR-PSS) * 20 coating; (d) Magnified SEM image of (c)
(Reproduced with permission Ref. [14]; Copyright 2009 Royal Society of Chemistry)

上述具有微孔结构的 PAA-DAR/DAR-PSS 膜都是经由无干燥过程的层层组装制备的. 对比研

究表明, 如果在 PAA-DAR/DAR-PSS 膜的构筑中每一层都经氮气干燥, 则得到致密、连续且薄的聚

合物膜, (PAA-DAR/DAR-PSS) * 15 膜的厚度只有 (134 ± 30) nm. 氮气干燥去除了聚电解质复合物中的水分, 也同时对复合物粒子产生侧向剪切力, 使组装到膜上的聚电解质复合物发生塌陷和铺展, 生成连续致密的膜. 同时, PAA-DAR 和 DAR-PSS 聚合物复合物经旋涂只能获得表面相对平整的聚合物薄膜. 所以, 层层组装对于实现以聚合物复合物为构筑基元的厚的聚合物复合膜的快速构筑和结构调控是非常必要的^[14].

1.2 基于氢键的聚合物复合物的层层组装膜

聚乙烯基吡咯烷酮 (PVPON) 与 PAA 可以在水溶液中通过氢键相互作用形成稳定的 PVPON-PAA 复合物. 以 PVPON-PAA 复合物为构筑基元, 通过与聚甲基丙烯酸 (PMAA) 的交替沉积, 基于 PVPON-PAA 复合物中的吡咯基团和 PMAA 中的羧酸基团间的氢键作用, 快速构筑了 PVPON-

PAA/PMAA 复合膜 (图 2)^[8]. PVPON-PAA 复合物 (PVPON 和 PAA 的单体摩尔比为 1:1.8, 水溶液的 pH 值为 1.5) 的平均流体力学直径分别约为 670 nm. PVPON-PAA/PMAA 膜的厚度随层数呈指数增长, 30 个沉积周期的 PVPON-PAA/PMAA 膜的厚度可达 (8.0 ± 1.5) μm . PVPON-PAA/PMAA 膜由 PVPON-PAA 复合物粒子和 PMAA 交替沉积而形成, 膜表面呈微纳米复合的分级结构, 且膜的粗糙度随沉积层数增加而增大. 膜表面粗糙度的增加允许更多 PVPON-PAA 复合物粒子以及 PMAA 的沉积, 因此 PVPON-PAA/PMAA 膜的厚度随层数呈指数式增长. 具有微纳米复合结构的 PVPON-PAA/PMAA 膜表面化学气相沉积一层全氟辛基三甲氧基硅烷后, 可获得超疏水的涂层. 由 (PVPON-PAA/PMAA) * 15 膜制备的超疏水涂层的水接触角可达 155.6° , 滚动角约 2.6° .

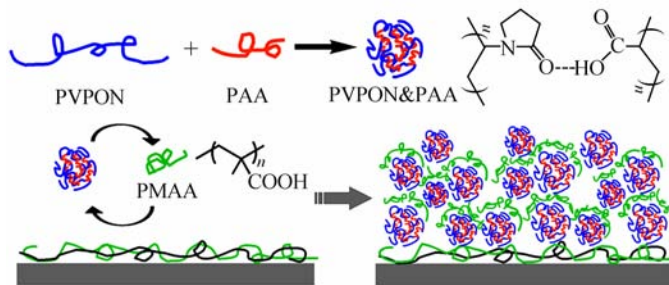


Fig. 2 Layer-by-layer process for rapid fabrication of PVPON-PAA/PMAA films
The real situation for film fabrication might be more complicated than depicted here
(Reproduced with permission Ref. [8]; Copyright 2009 Royal Society of Chemistry)

1.3 聚电解质稳定的表面活性剂胶束层层组装膜

如何实现诸如疏水的有机小分子、纳米微粒等非水溶性物质的层层组装膜的构筑是层层组装一直以来面临的挑战. 以聚电解质稳定的表面活性剂胶束作为疏水物质的载体, 可以方便地实现疏水物质的层层组装膜的构筑. 如图 3 所示, 以有机小分子芘为例, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 胶束中负载疏水的芘分子 (Py@CTAB), 再在 Py@CTAB 胶束表面基于静电力吸附 PAA, 就获得了 PAA 稳定的负载有芘的 CTAB 胶束 (简称 PAA-(Py@CTAB)). PAA-(Py@CTAB) 由于 PAA 的包覆而带有负电荷. 将 PAA-(Py@CTAB) 与聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDPA) 交替沉积, 可获得 PAA-(Py@CTAB)/PDPA 多层膜^[15]. 多层膜的厚度随沉积层数呈指数增长, 15 个沉积周期的 PAA-(Py@CTAB)/PDPA 膜的平均厚度为

(2.02 ± 0.18) μm . 疏水性的芘分子成功负载于 PAA-(Py@CTAB)/PDPA 多层膜中. 相比基于嵌段共聚物的胶束, 聚电解质稳定的表面活性剂胶束提供了一种更加方便和低成本地实现疏水物质在层状组装膜中负载的方法. 聚电解质稳定的表面活性剂胶束层层组装膜可以用于实现其它疏水物质在层层组装膜中的负载.

2 聚合物复合物层层组装膜的结构调控

聚合物复合物的结构可以容易地通过改变复合比例、溶剂类型、溶液的 pH 值与离子强度、复合过程 (即复合动力学的控制) 等参数进行调控. 聚合物复合物在溶液中丰富的结构是层层组装聚合物复合物膜结构多样性的基础. 层层组装聚合物复合物膜的结构既可以通过调控聚合物复合物在溶液中的结构, 也可以通过对聚合物复合物膜

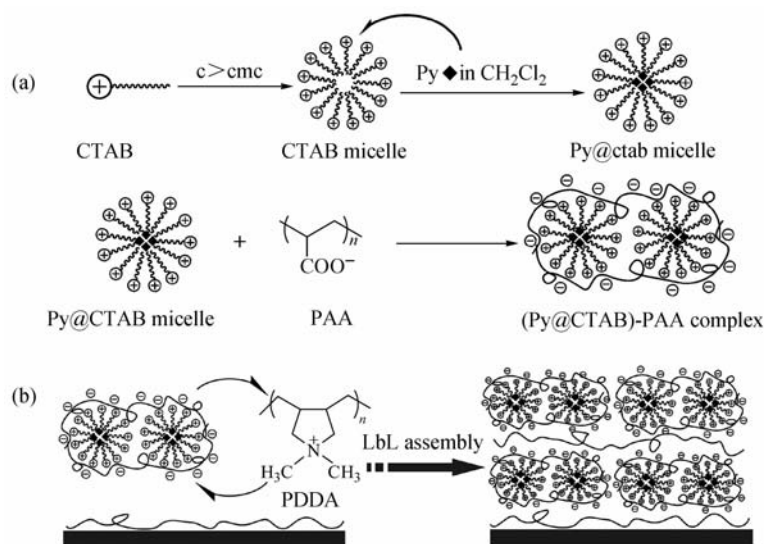


Fig. 3 Schematic illustration of preparative process of PAA-Stabilized Py@CTAB micelles and the LbL deposition process for fabrication of PAA-(Py@CTAB)/PDPA multilayer films
(Adapted with permission Ref. [15]; Copyright 2008 American Chemical Society)

的后处理来实现. 如前所述, 氮气干燥产生的侧向剪切力通常使聚合物复合物层层组装膜变得更薄、平整和致密^[8,14]. 通过调控聚合物复合物中组分之间的复合比例, 可以调控聚合物复合物的尺度和交联程度, 进而实现膜的沉积行为及膜结构的控制^[8,16]. 向聚电解质复合物中加入无机盐, 也可以实现聚电解质复合物层层组装膜的结构调控. 如向带正电荷的聚烯丙基胺 (PAH)-PAA 复合物水溶液中加入 NaCl, 用含 NaCl 的 PAH-PAA 复合物溶液与 PSS 的水溶液交替沉积制备的 PAH-PAA/PSS 膜产发生了聚合物与水之间的微相分离, 经氮气干燥诱发的去润湿过程最终获得孔状的 PAH-PAA/PSS 聚合物膜^[17]. 孔的结构可以通过 PAH-PAA 复合物水溶液中 NaCl 的含量而进行调控^[17].

聚合物复合溶液的组成非常复杂, 深度认识层层组装聚合物复合物膜的结构调控异常困难. 以非等摩尔比复合的聚电解质-聚电解质复合物为例, 在复合物的溶液中通常会同时存在聚电解质复合物的粒子和未复合的自由聚电解质. 由于聚电解质复合物的形成和解离是一个平衡过程, 除去自由的聚电解质往往会造成复合物的溶解. 因此, 有必要研究以聚电解质复合物和自由聚电解质所形成的混合物为构筑基元时, 层层组装膜的沉积行为以及膜结构的调控规律. 在 DAR-PAA 复合物的制备中, 使复合物溶液中的 DAR 过量, 此时复合物的水溶液中同时含有 DAR-PAA 复合

物和自由的 DAR. 研究表明, 带正电荷的 DAR-PAA 复合物粒子和带正电荷的自由 DAR 同时与带负电荷的 PAA 进行层层组装^[18]. 如图 4 所示, DAR-PAA 复合物与 PAA 的层层组装生成疏松的、具有微纳米复合物结构的 DAR-PAA/PAA 膜, 而 DAR 与 PAA 的交替沉积生成连续、致密的 DAR/PAA 膜. 由于 DAR-PAA/PAA 膜的沉积速率较 DAR/PAA 膜快, 所以 DAR/PAA 膜的沉积发生于 DAR-PAA/PAA 膜的间隙, 生成具有微纳米复合结构的 DAR-PAA/PAA 膜植根于连续而致密的 DAR-PAA 膜中的双层聚合物复合膜. 通过调控复合物溶液中 DAR-PAA 复合物与自由 DAR 之间的比例, 可以实现双层结构的聚合物复合物膜的结构调控. DAR-PAA 复合物和自由 DAR 与 PAA 共沉积生成的微纳米复合结构植根于连续膜中的聚合物膜经化学气相沉积一层低表面能的全氟辛基三甲氧基硅烷, 可以获得超疏水涂层. 由于超疏水涂层中微纳米复合结构植根于连续的聚合物膜中, 增大了微纳米复合结构膜与基底的接触面积, 进而实现了超疏水涂层与基底的良好黏附^[18].

3 功能性聚合物复合物层层组装膜

3.1 自修复超疏水涂层

超疏水涂层在自清洁、抗腐蚀、抗黏附和减阻等方面具有重要的潜在应用. 人工制备的超疏水涂层通常是在具有微纳米复合结构的粗糙表面沉

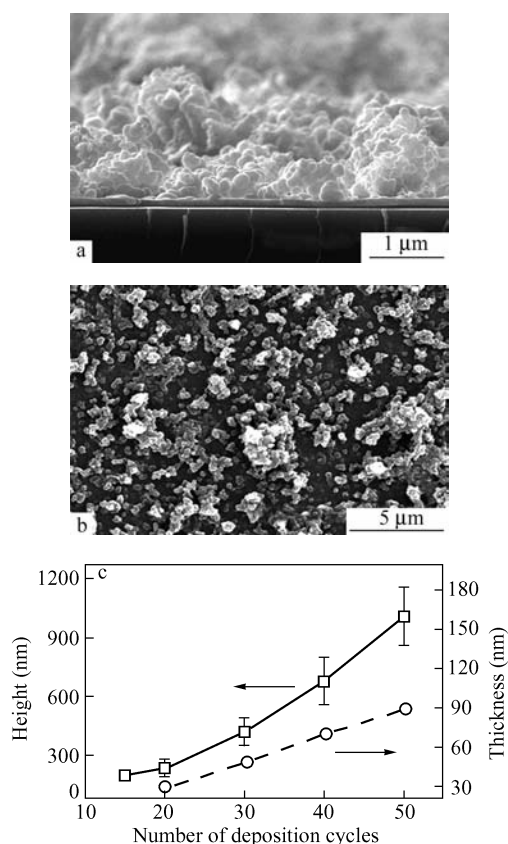


Fig. 4 (a) Cross-sectional and (b) top-view SEM images of UV irradiated $[PAA/(DAR-PAA_{0.4} + DAR)] \times 50$ coatings; (c) Dependence of the height of the hierarchical structures (□) and the thickness of the continuous films (○) of the $PAA/(DAR-PAA_{0.4} + DAR)$ films as a function of the number of coating deposition cycles

The feed monomer molar ratio of DAR to PAA is 1:0.4 for $DAR-PAA_{0.4}$ complexes (Reproduced with permission Ref. [18]; Copyright 2010 American Chemical Society)

积一层疏水物质而获得. 由于太阳的光漂白或机械刮擦, 人工制备的超疏水涂层容易失去超疏水性能. 赋予超疏水涂层自修复的功能, 是解决上述问题, 获得长寿命、实用性超疏水涂层的一条重要途径. 基于溶液中预组装的聚合物复合物层层组装的膜制备方法, 我们制备了自修复超疏水涂层^[19]. 如图 5(a) 所示, 将 PAH 和磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 在水溶液中复合, 再将荷正电的 PAH-SPEEK 复合物与 PAA 基于静电作用交替沉积, 经热交联, 制备了具有微纳米复合结构且具有通透微孔的 $(PAH-SPEEK/PAA) \times 60.5$ 膜 (图 5(b)). 化学气相沉积低表面能的全氟辛基三甲氧基硅烷 (POTS) 后, 获得了具有自修复功能的超疏水涂层 (图 5(a), (b)). $(PAH-SPEEK/PAA) \times 60.5$ 涂层表面的微孔使得在化学气相沉积时 POTS 不但

能沉积于涂层的表面实现超疏水功能, 同时 POTS 能进入涂层的内部而储存起来. 一旦表面的 POTS 因光照分解或机械刮擦而被去除, 储存在涂层内部的 POTS 便可以在湿润的环境中从膜的内部通过聚合物链段的调整而迁移到涂层表面, 进而修复涂层的超疏水功能. 储存在膜内部的大量的 POTS 可以实现多次的自修复功能 (图 5(c)). 即使是在涂层因刮擦损伤时, 也能实现超疏水的修复. 我们制备的自修复超疏水涂层的修复条件简单, 只需在适度的湿度下就可以自发进行修复, 如在室温和相对湿度为 40% 的条件下, 超疏水功能的完全修复仅需要 4 h.

3.2 增透防雾涂层

减反射涂层由于能有效地减少光的反射, 增加光的透过率而被广泛地应用于许多光学器件或显示器的表面. 同时, 在一些光学透明材料的使用过程中往往存在结雾的现象, 这样就会严重地影响材料的透明性. 既具有增透又具有防雾功能的涂层可保证光学仪器在潮湿环境下仍具有良好的光透过性能, 在泳镜、潜望镜、腹腔镜、胃窥镜医中具有重要的应用. 由亲水材料构成的具有高度多孔结构的涂层材料可用于制备同时具有减反射和防雾功能的涂层材料. 如图 6(a) 所示, 我们于水溶液中将 PDDA 和水玻璃 (sodium silicate) 复合, 制备了平均流体力学直径约为 11 nm 的带正电荷的 PDDA-silicate 复合物. 将 PDDA-silicate 复合物与 PAA 交替沉积, 制备了 12 周期的 $PAA/PDD-silicate$ 有机-无机杂化膜. 经加热去除有机组分, 同时将水玻璃交联, 获得了高度稳定的厚度为 122 nm 的多孔 SiO_2 涂层 (图 6(b))^[20]. SiO_2 涂层的多孔结构既降低了涂层的折光指数, 又增加了涂层的亲水性能, 进而获得了可见光区增透和超亲水防雾的双功能涂层. 该涂层在可见光区的最大透过率达 99.86%, 水滴接触角为 0° , 保证了良好的光透过和防雾性能. 交联的多孔 SiO_2 增透防雾涂层具有优异的机械稳定性, 硬度达 5H 以上. 这一工作既将聚合物复合物层层组装的概念拓展至聚合物-无机杂化复合物体系, 又提供了一种方便、低成本地制备抗反射防雾涂层的方法. PDDA-silicate 复合物的采用, 增加了 $PAA/PDD-silicate$ 复合膜中有机组分的含量, 从而增加了煅烧后的 SiO_2 涂层的孔隙率, 大大提高了涂层的增透和防雾效果.

筑过程中聚电解质可以在膜中高度穿插,导致膜的厚度与沉积层数呈现指数增长,是最近发展的一种层层组装膜的快速构筑方法^[12].我们将具有指数层层组装能力的聚电解质与纳米填料复合,再进行层层组装,利用聚电解质在膜构筑过程中的穿插,实现了纳米填料在聚合物膜中的均匀分散,进而发展了一种制备高力学性能聚合物复合膜的方法^[21].基于聚丙烯酸和 CaCO_3 纳米粒子的复合物 (PAA-CaCO_3) 与 PAH 的交替沉积而构筑的 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 有机-无机杂化膜含有均匀分散的质量分数为 4.2% 的 CaCO_3 纳米粒子(平均粒径约为 2 nm).如图 7(a)所示,涂层的厚度随沉积层数指数增长.20 个周期的 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 涂层的厚度为 $(1.72 \pm 0.19) \mu\text{m}$,膜的表面平整,在 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 的尺度上膜的均方根粗糙度仅为 0.8 nm.由于 CaCO_3 纳米粒子在涂层中均匀分散,保证了涂层的高透明度.纳米压痕实验证明,热交联和均匀分散的 4.2 wt% 的 CaCO_3 纳米填料使得 $(\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}) * 20$ 涂层的硬度和杨氏模量分别比未经热交联的 PAA/PAH 涂层提高 3.5 倍和 1.37 倍.相对

于热交联, CaCO_3 纳米填料的均匀分散对于涂层机械性能的增强效果更为显著. CaCO_3 纳米填料在涂层中的均匀分散以及 CaCO_3 纳米填料与 PAA/PAH 主体材料之间强的相互作用是 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 杂化涂层具有高机械强度的主要原因.同时,磨损试验证明 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 涂层具有优异的抗刮擦性能.在 $1.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的压力下,经过 80 个周期的亚麻布刮擦,热交联的 $(\text{PAA}/\text{PAH}) * 30$ 涂层已经被严重破坏.而 $(\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}) * 20$ 涂层在经历 1100 个周期的刮擦后表面没有出现任何的划痕.这一结果表明在 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 涂层中均匀分散的 CaCO_3 纳米填料使得该涂层具有很好的抗刮擦性能.层层组装的 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 涂层由于可以方便地沉积在几乎任何形状和大小的基底上,所以这种高机械强度和高透明的 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 涂层可以用作其它功能膜的保护涂层.如图 7(b)所示,将 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 涂层沉积于偶氮苯薄膜表面,可以赋予偶氮苯薄膜耐刮擦性能.

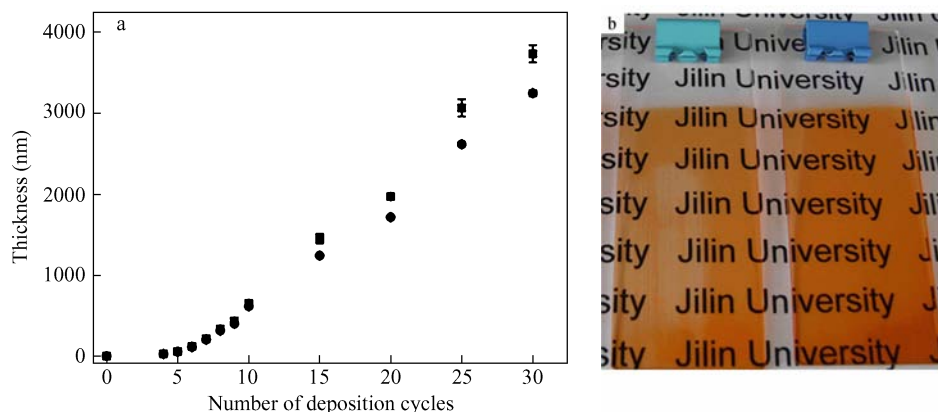


Fig. 7 (a) The dependence of the thickness of the as-prepared and thermally cross-linked $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ coatings as a function of deposition cycles. ■ and ● represent as-prepared and cross-linked coatings, respectively; (b) Photographs of azobenzene-containing films with (right) and without (left) the $(\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}) * 20$ protecting coating after repeatedly rubbing (Adapted with permission Ref. [21]; Copyright 2010 Royal Society of Chemistry)

4 结论与展望

在过去几年,作者针对层层组装厚膜功能化的问题,发展了以溶液中预组装的聚合物复合物为构筑基元的层层组装膜的快速构筑方法,阐明了聚合物复合物层层组装膜的结构调控的规律.聚合物复合物的层层组装可以充分集合聚合物复合物和层层组装二者的优点:一方面聚合物复合

物大的尺度容易实现聚合物复合膜的快速构筑,并保留了层层组装可以在非平面基底上大面积制备复合膜的特点;另一方面,聚合物复合物在溶液中丰富的结构与层层组装的逐层沉积的膜构筑方式相结合,为实现聚合物复合物层层组装膜的结构调控提供了空间.利用聚合物复合物进行层层组装,可以构筑出非复合的聚合物层层组装所不能获得的膜结构,进而实现一系列特殊的膜功能,

如直接快速构筑了高负载量的孔状聚合物膜,实现纳米填料在快速构筑的层层组装膜中的均匀分散进而大大提高了层层组装膜的力学性能,以及制备了自修复的超疏水涂层,等. 聚合物复合物的种类丰富、结构高度可控,作为层层组装的构筑基元,必将丰富层层组装膜的结构,为功能性层层组装膜制备奠定良好的材料基础. 值得注意的是,虽

然利用聚电解质-无机物复合的指数增长方式能获得快速构筑的微米厚度的有机-无机杂化膜,但大尺度且刚性的聚合物复合物的层层组装得到的膜通常具有高的粗糙度. 利用软的聚合物复合物进行层层组装,虽然降低了膜的构筑速度,但却可以获得较为平整的聚合物膜.

REFERENCES

- 1 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 2 Zhang X, Chen H, Zhang H Y. *Chem Commun*, 2007, 1395 ~ 1405
- 3 Zhang Xi(张希). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (10): 905 ~ 912
- 4 Iler R K. J. *Colloid Interface Sci*, 1966, 21: 569 ~ 594
- 5 Decher G, Hong J D. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 46: 321 ~ 327
- 6 Wang D Y, Wang, X G. *Langmuir*, 2011, 27: 2007 ~ 2013
- 7 Hu X F, Ji J. *Langmuir*, 2010, 26: 2624 ~ 2629
- 8 Liu X K, Zhou L, Liu F, Ji M Y, Tang W G, Pang M J, Sun J Q. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7721 ~ 7727
- 9 Ma Y, Zhang Y Y, Wu B S, Sun W P, Li Z G, Sun J Q. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6254 ~ 6257
- 10 Lee S S, Hong J D, Kim C H, Kim K, Koo J P, Lee K B. *Macromolecules*, 2001, 34: 5358 ~ 5360
- 11 Schlenoff J B, Dubas S T, Farht T. *Langmuir*, 2000, 16: 9968 ~ 9969
- 12 Picart C, Mutterer J, Richert L, Luo Y, Prestwich G D, Schaaf P, Voegel J C, Lavalle P. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 12531 ~ 12535
- 13 Jiang M, Li M, Xiang M, Zhou H. *Adv Polym Sci*, 1999, 146: 121 ~ 196
- 14 Zhang L, Sun J Q. *Chem Commun*, 2009, 3901 ~ 3903
- 15 Liu X K, Zhou L, Geng W, Sun J Q. *Langmuir*, 2008, 24: 12986 ~ 12989
- 16 Guo Y M, Geng W, Sun J Q. *Langmuir*, 2009, 25: 1004 ~ 1010
- 17 Zhang L, Zheng M, Liu X K, Sun J Q. *Langmuir*, 2011, 27: 1346 ~ 1352
- 18 Zhang L, Sun J Q. *Macromolecules*, 2010, 43: 2413 ~ 2420
- 19 Li Y, Li L, Sun J Q. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6129 ~ 6133
- 20 Zhang L B, Li Y, Sun J Q, Shen J C. *Langmuir*, 2008, 24: 10851 ~ 10857
- 21 Liu X K, Zhou L, Liu F, Ji M Y, Tang W G, Pang M J, Sun J Q. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7721 ~ 7727

LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF POLYMERIC COMPLEXES

SUN Junqi

(*State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012*)

Abstract The layer-by-layer (LbL) assembly has been demonstrated to be a convenient and versatile method to fabricate composite film materials with precise control of film composition and structure. Polymeric complexes represent a large variety of supramolecular assemblies hold together by multiple weak interactions, which include polyelectrolyte-polyelectrolyte complexes, polyelectrolyte-surfactant complexes, non-charged polymer-polymer complexes, polymeric-inorganic hybrid complexes and so forth. We demonstrate herein that the LbL assembly is unique to fabricate functional films by using polymeric complexes as building blocks: (1) It enables rapid fabrication of micrometer-thick films because of the large dimension of the polymeric complexes. (2) It facilitates the flexible control of film structures because the structure of polymeric complexes can be easily tailored in solution or in LbL assembled films. (3) The LbL assembly of polymeric complexes can build up novel functional films which are difficult or impossible to fabricate by LbL assembly of uncomplexed polymers.

Keywords Polymeric composite films, Functional films, Layer-by-layer assembly, Polymeric complexes