

双网络增强自支撑多层膜的制备*

付 轲 沈利燕 李丹丹 计 剑**

(浙江大学高分子科学与工程系 教育部高分子合成与功能构造重点实验室 杭州 310027)

摘 要 通过石英晶体微天平(QCM)研究不同最外层对单体、交联剂、引发剂扩散入多层膜的结果显示,聚乙烯亚胺(PEI)为最外层的多层膜更有利于负电荷分子扩散.将(聚乙烯亚胺/聚丙烯酸)₁₂-聚乙烯亚胺[(PEI/PAA)₁₂-PEI]多层膜浸入带有单体、引发剂、交联剂的溶液后,经过光聚合交联与热交联后可形成自支撑膜.XPS 数据显示多层膜的上下表面组分一致,证明双网络多层膜的形成,而不是只在多层膜表面形成一层水凝胶涂层.并且自支撑膜的杨氏模量为 0.04 MPa,最大应变为 2.7%.这种方法在不改变多层膜厚度的情况下,提高了多层膜的韧性,制得了自支撑膜.

关键词 双网络水凝胶,层层自组装,自支撑膜,指数增长

层层自组装技术(layer-by-layer self-assembled technology)^[1-3],由于组装条件温和、组装过程简便、组装组分广泛^[4]、组装作用力多样^[5],已成为一种制备多功能界面涂层的重要方法.近年来,通过与界面剥离技术^[6]、基底溶解技术^[7]结合,层层自组装技术也被进一步发展成为用来制备具有多种特殊功能自支撑薄膜的新方法^[8-12].然而,这种自支撑薄膜的力学性能一直是制约其应用的瓶颈问题,为了提高多层膜的力学性能,人们通过引入其他组分掺杂到多层膜中来提高多层膜的力学性能并制得了自支撑超薄膜^[13-15],同时寻求制备自支撑超薄膜的新方法也是最近研究的热点.

最近,Gong 和其他学者^[16-21]发现,通过在水凝胶体系中通过引入另外一个同样是柔性的水凝胶网络,可以得到力学性能远优于仅有单一网络的水凝胶的双网络水凝胶.以这种双网络增强效应为启示,我们以增强型指数增长得到的聚电解质多层膜^[22]为模板,期望通过小分子在多层膜聚电解质网络中的扩散与光引发聚合、交联,探索双网络增强在提高层层自组装自支撑超薄膜力学性能的可能性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯亚胺(Aldrich 公司,PEI), $M_w = 25000$;聚丙烯酸水溶液(Aldrich 公司,35 wt% PAA), $M_w = 100000$;丙烯酰胺(上海凌峰化学试剂有限公司,AM),化学纯;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(ACROS ORGANICS 公司,MBAA),超纯试剂,经重结晶后使用;2-氧代戊二酸(Alfa Aesar 公司,2-oxoglutaric acid);超纯水(Milli-Q 公司,电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$);

石英晶体微天平(QCM-D),瑞典 Q-Sense 公司;SIRION 场发射扫描电镜(FESEM),荷兰 FEI 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, Kratos AXIS Ultra DLD),日本岛津-KRATOS 公司;数码相机(Sony-DSC-H50);美国 INSTRON-5543A 万能试验机.

1.2 聚电解质多层膜的制备

将 PTFE 和石英晶体芯片用 Piranha 溶液($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4 = 3:7 \text{ V/V}$)洗 0.5 h 后,再用 $1:1:5 \text{ (V/V/V)} \text{ H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 煮沸 10 min,经超纯水将其充分洗涤后,用 N_2 将其吹干待用.

浓度分别为 1 mg/mL、3 mg/mL 的 PEI (pH 9.0) 和 PAA (pH 2.85) 层层自组装.组装开始前

* 2010-08-20 收稿,2010-11-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 50830106)、浙江省自然科学基金(基金号 Y4080250)、教育部博士点基金(基金号 20070335024)和超分子结构与材料国家重点实验室(吉林大学)开放基金(基金号 SKLSSM200911)资助;**通讯联系人,
E-mail: jijian@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10240

将 PTFE 浸泡在 PEI 溶液中 0.5 h, 取出经超纯水洗涤 3 次后用 N_2 吹干, 然后浸泡在 PAA 溶液中 15 min 后洗涤吹干, 再浸泡在 PEI 溶液中 15 min, 如此反复直到组装至需要的层数. $(PEI\ a/PAA\ b)_n$ -PEI 表示的是 pH a 的 PEI 溶液与 pH b 的 PAA 溶液组装了 n 双层后再在表面组装一层 PEI 的多层膜, a 和 b 均表示相对溶液 pH 的具体值.

1.3 双网络增强自支撑膜的制备

将组装一定层数的多层膜浸入到 2 mol/L 的 AM, 0.08 mol/L 的 MBAA, 4 mg/mL 的 2-oxoglutaric acid 溶液中后, 浸泡 12 h 后拿出, 用 N_2 吹干多层膜表面的溶液, 再将多层膜用保鲜膜密封于培养皿内, 置于 365 nm 的 UV 灯下照射 8 h, 然后将多层膜放入密封的干燥器, 置于 130℃ 的烘箱 2.5 h, 将所得的多层膜浸入超纯水溶液中片刻后, 用刀片轻轻剥离多层膜, 使得多层膜与 PTFE 脱离, 从而得到自支撑的多层膜, 经过紫外光引发聚合交联和热交联的自支撑多层膜表示为 $C[(PEI/PAA)_{12}-PEI]-C[AM-MBAA-2-oxoglutaric\ acid]$ 自支撑多层膜, C 即为交联的意思.

2 结果与讨论

2.1 PEI/PAA 多层膜的组装以及不同最外层对组分扩散的影响

将 pH 为 2.85、浓度为 3 mg/mL 的 PAA 水溶液与 pH 为 9.0、浓度为 3 mg/mL 的 PEI 水溶液组装, 呈现强的指数增长现象, 我们通过 QCM 跟踪了 PEI 9.0/PAA 2.85 多层膜的增长, 并研究了 PEI/PAA 多层膜不同最外层时 AM 单体、MBAA 交联剂和 2-氧代戊二酸引发剂的扩散能力, 由于 AM 单体和 MBAA 交联剂这两个组分均是中性分子, 向不同最外层的多层膜扩散的量基本相同. 而 UV 光引发剂 2-氧代戊二酸是带有负电荷的小分子, 向不同最外层多层膜的扩散能力不同, 载量也稍有差异. 向 $(PEI\ 9.0/PAA\ 2.85)_4$ 的多层膜 (图 1) 通入 pH 为 2.5、浓度为 4 mg/mL 的 2-氧代戊二酸溶液, 由图可见 PAA 最外层的多层膜质量无变化; 而向 $(PEI\ 9.0/PAA\ 2.85)_3$ -PEI 的多层膜 (图 2) 内通入 pH 为 2.5、浓度为 4 mg/mL 的 2-氧代戊二酸溶液后, 频率在瞬间有一定的上升, 质量有所下降, 片刻后多层膜达到稳定, 然后频率又有所下降, 质量有所增加.

基于静电的层层自组装, 多层膜最外层的电荷补偿使得组装可以持续下去, 并且组装溶液的

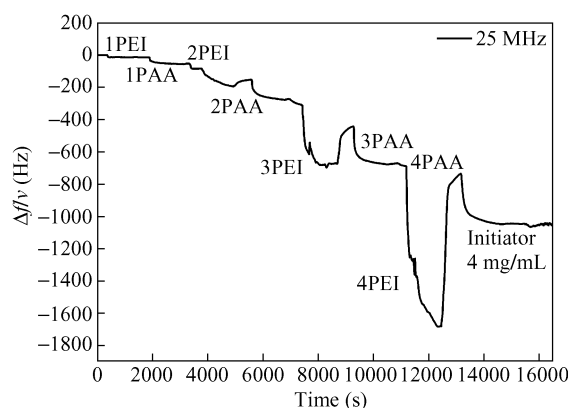


Fig. 1 QCM detection of 2-oxoglutaric acid monomer solution with concentration 4 mg/mL and pH 2.5 pass through the surface of $(PEI\ 9.0/PAA\ 2.85)_4$ multilayer film

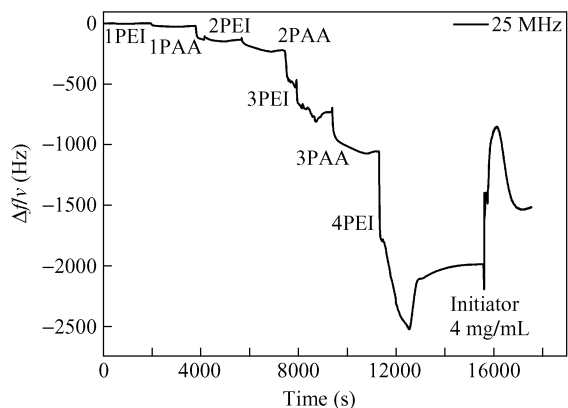


Fig. 2 QCM detection of 2-oxoglutaric acid monomer solution with concentration 4 mg/mL and pH 2.5 pass through the surface of $(PEI\ 9.0/PAA\ 2.85)_3$ -PEI $_m$ multilayer film

pH 值对多层膜的稳定性具有重要影响. 具有指数增长特性的多层膜是由于体系中存在至少一种可扩散的聚电解质, 通过“扩散进和扩散出”机理^[23,24]使得多层膜呈现异指数增长, 这样的多层膜具有较为疏松的内部结构, 在多层膜较为稳定的前提下很多分子都可以扩散入多层膜. 由于单体 AM 和交联剂 MBAA 都是中性分子, 浓度大小不会改变溶液的 pH 值, 因此其扩散入多层膜的动力主要是浓度梯度, 并且多层膜的致密性对其扩散有重要影响, 单体以及交联剂在不同最外层多层膜中的扩散差别不大. 而带负电荷分子其浓度会对溶液 pH 值有很大影响, 从而对多层膜的稳定性有较大影响, 不同最外层的多层膜 (PEI 或者 PAA) 对带电分子向多层膜内的扩散具有不同的作用力. 由图 1 可知, 向表面带负电荷的 $(PEI\ 9.0/PAA\ 2.85)_4$ 的多层膜内通入 pH 为 2.5、浓

度为 4 mg/mL 的 2-氧代戊二酸溶液时,由于引发剂也带有负电荷,在存在浓度梯度动力的同时也有电荷阻力的存在,两者作用力相抵消会限制甚至完全阻碍 2-氧代戊二酸的扩散,因此这种情况下引发剂分子不能或者很难扩散入多层膜;而图 2 是向表面带正电荷的 $(\text{PEI } 9.0/\text{PAA } 2.85)_3\text{-PEI}$ 的多层膜内通入 pH 为 2.5、浓度为 4 mg/mL 的 2-氧代戊二酸溶液时,由于引发剂 2-氧代戊二酸带有负电荷,这时候同时具有浓度梯度和电荷动力,两者的协同作用有利于负电荷分子的扩散.但在 pH 为 2.5 的溶液中,最外层的 PEI 不稳定,多层膜会有少许脱落,质量在瞬间有一定的下降,片刻后多层膜达到稳定,又有质量增加,其质量增加是带有负电的引发剂扩散入多层膜引起的.因此不同的最外层对引发扩散入多层膜具有重要影响,PEI 为最外层的多层膜有利于引发剂的扩散,为下一步双网络增强水凝胶的形成带来了可能.

2.2 多层膜组成分析

通过向 PEI 为最外层的 $(\text{PEI } 9.0/\text{PAA } 2.85)_{12}\text{-PEI}$ 的多层膜中负载单体、交联剂、引发剂后,通过 UV 光引发聚合与交联、热交联后获得了自支撑超薄膜.由于薄膜材料的特殊性,我们采用 XPS 界面组成分析测定了 $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ 自支撑多层膜上下表面的组成.

Table 1 The elemental analysis of the upper and bottom surface of $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ free-standing multilayer film

$\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ free-standing multilayer film	O (mass conc%)	N (mass conc%)
The upper surface	72.14	27.86
The bottom surface	74.51	25.49

用 XPS 测定(图 3) $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ 自支撑多层膜上下表面的元素组成,并且根据表 1 可以得到上下表面的 O、N 相对含量.我们组装的体系是具有穿插和疏松内部结构的多层膜,多层膜表面由 PEI 与 PAA 混合组成, $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ 自支撑多层膜的上表面 O、N 质量所占百分比分别为 72.14%、27.86%; $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ 自支撑多层膜的下表面 O、N 质量所占百分比分别为 74.51%、25.49%,两者 O、N 比基本一

样,但是丙烯酰胺中的 $W(\text{O}):W(\text{N})=16:14$,与我们多层膜中表面的组成差异很大,因此自支撑多层膜上表面与下表面组成一致,经过扩散的组分在多层膜内部形成了第二层网络结构,而不是只在表面形成了一层水凝胶涂层.扩散入多层膜内的单体、引发剂、交联剂由于聚合与交联产生的网络与多层膜中 PEI 与 PAA 热交联产生的网络共同构建了 $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ 双网络水凝胶多层膜,并且使得多层膜的力学性能得到提高,从而制备了自支撑超薄膜.

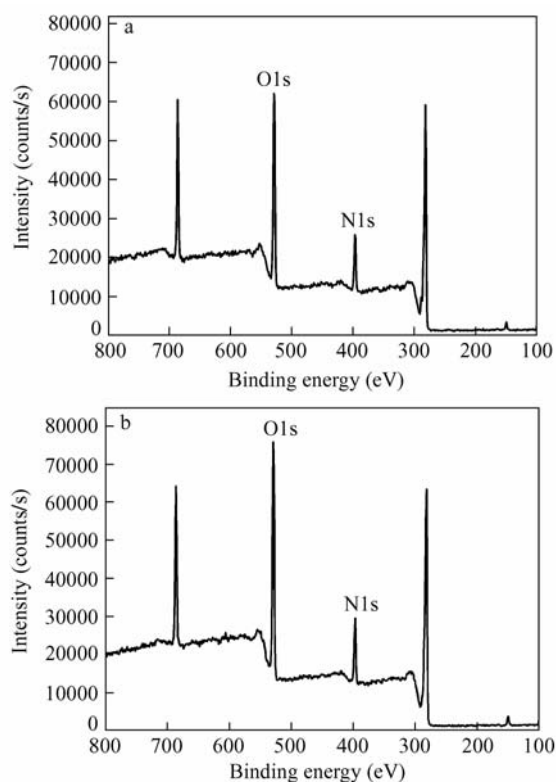


Fig. 3 XPS spectra of the upper surface (a) and the bottom surface (b) of the $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ free-standing multilayer film

2.3 自支撑多层膜的制备

$(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}$ 多层膜经过单体溶液浸泡、紫外光引发聚合与交联、热交联然后浸入超纯水片刻后拿出,用刀片轻轻的将多层膜从低表面能的 PTFE 基底上剥离后得到 $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ 自支撑多层膜(图 4a),双网络增强自支撑多层膜在含有较多水分时呈现明显的类水凝胶溶胀,具有非常好的耐弯折性能,当多层膜置于空气中一段时间后,多层膜中的水分挥发,失水后的多层膜也与失水

的水凝胶类似,呈现硬而脆的特点.而 PAA 最外层的 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{13}$ 多层膜,虽然比 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}$ -PEI 的多层膜厚,但是因为引发剂很难扩散进去或者扩散进去的量非常少,经双网络处理后对多层膜的力学性能提高不明显,因而得不到自支撑膜.如图 4(b) 所示,通过双网络增强的 $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ 自支撑膜的厚度约为 $4.3\ \mu\text{m}$;而只经过热交联的 $\text{C}(\text{PEI } 9.0/\text{PAA } 2.85)_{12}\text{-PEI}$ 多层膜(图 4(c)) 度约为 $4.5\ \mu\text{m}$.由此可见,虽然经过双网络增强处理的多层膜厚度与只经过热交联处理的多层膜的厚度变化不大,但是采用双网络交联的自支撑膜较单纯的热交联膜不仅可到自支撑膜而且具有较好

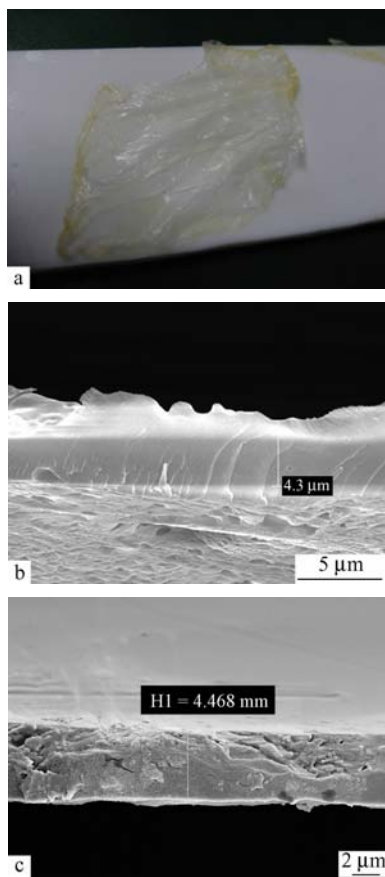


Fig. 4 The digital image of double network enhanced $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ free-standing multilayer film (a), SEM image of cross-section of double network enhanced $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ free-standing film, which is $4.3\ \mu\text{m}$ thick (b), SEM image of cross-section of thermal cross-linked $\text{C}(\text{PEI } 9.0/\text{PAA } 2.85)_{12}\text{-PEI}$ free-standing film, which is $4.5\ \mu\text{m}$ thick (c)

的耐弯折性能.

未经双网络增强的破碎多层膜无法进行力学性能测试,双网络增强的自支撑多层膜通过万能试验机对进行拉伸,从应力-应变曲线(图 5)得到多层膜的杨氏模量为 $0.04\ \text{MPa}$,最大拉伸应变为 2.7% .通过第二网络的建立明显提高了多层膜的韧性,这对形成自支撑多层膜是非常有利的.虽然自支撑膜的杨氏模量与通过其他方法^[13-15]增强的自支撑膜力学性能仍有差距,但是双网络增强在不改变组装组分的情况下仍然是获得完整自支撑既简单又方便的方法.

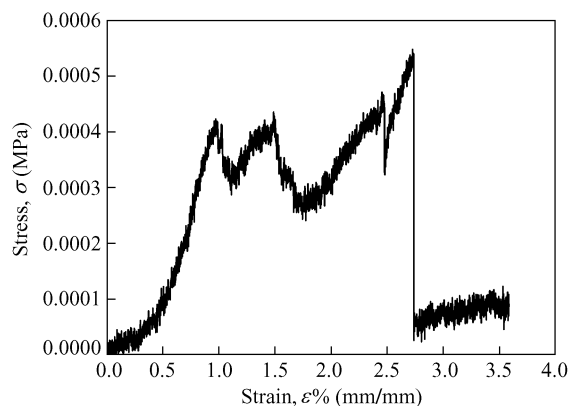


Fig. 5 The stress-strain curves of $\text{C}[(\text{PEI}/\text{PAA})_{12}\text{-PEI}]\text{-C}[\text{AM-MBAA-2-oxoglutaric acid}]$ free-standing multilayer film

3 结论

通过 QCM 研究了单体溶液中中性单体与交联剂以及带负电引发剂在不同最外层多层膜中的扩散,研究结果表明带有正电的 PEI 最外层的多层膜更有利于负电引发剂的扩散与负载,对形成双网络自支撑多层膜具有重要影响.多层膜界面组成分析显示,采用光交联和热交联的多层膜的上下表面组成相同,单体、交联剂和引发剂在多层膜内部形成网络而不是只在多层膜表面形成水凝胶涂层.最后,双网络增强的自支撑多层膜与只经过热交联多层膜厚度相比,厚度几乎无变化的情况下韧性较大增强,得到的自支撑多层膜的杨氏模量为 $0.04\ \text{MPa}$,最大拉伸应变为 2.7% ,在不改变组装组分的前提下,双网络增强是制备自支撑膜的简单方法.

REFERENCES

- 1 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 2 Shen Jiacong(沈家骢), Sun Junqi(孙俊奇). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2008, (7): 644 ~ 650
- 3 Boudou T, Crouzier T, Ren K F, Blin G, Picart C. *Adv Mater*, 2010, 22: 441 ~ 467
- 4 Ariga K, Hill J P, Ji Q M. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 2319 ~ 2340
- 5 Zhang X, Chen H, Zhang H Y. *Chem Commun*, 2007, 14: 1395 ~ 1405
- 6 Lutkenhaus J L, Hrabak K D, McEnnis K, Hammond P T. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17228 ~ 17234
- 7 Tang Z Y, Kotov N A, Magonov S, Ozturk B. *Nat Mater*, 2003, 2: 413 ~ 418
- 8 Kim H J, Lee K, Kumar S, Kim J. *Langmuir*, 2005, 21: 8532 ~ 8538
- 9 Lavallo P, Boulmedais F, Ball V, Mutterer J, Schaaf P, Voegel J C. *J Membrane Sci*, 2005, 253: 49 ~ 56
- 10 Ma Y, Sun J Q, Shen J C. *Chem Mater*, 2007, 19: 5058 ~ 5062
- 11 Ma Y, Sun J Q. *Chem Mater*, 2009, 21: 898 ~ 902
- 12 Zhang L, Sun J Q. *Macromolecules*, 2010, 43: 2413 ~ 2420
- 13 Shim B S, Tang Z Y, Morabito M P, Agarwal A, Hong H P, Kotov N A. *Chem Mater*, 2007, 19: 5467 ~ 5474
- 14 Podsiadlo P, Tang Z Y, Shim B S, Kotov N A. *Nano Lett*, 2007, 7: 1224 ~ 1231
- 15 Podsiadlo P, Qin M, Cuddihy M, Zhu J, Critchley K, Kheng E, Kaushik A K, Qi Y, Kim H S, Noh S T, Arruda E M, Waas A M, Kotov N A. *Langmuir*, 2009, 25: 14093 ~ 14099
- 16 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, Osada Y. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155 ~ 1158
- 17 Na Y H, Kurokawa T, Katsuyama Y, Tsukeshiba H, Gong J P, Osada Y, Okabe S, Karino T, Shibayama M. *Macromolecules*, 2004, 37: 5370 ~ 5374
- 18 Nakajima T, Kurokawa T, Furukawa H, Yu Q M, Tanaka Y, Osada Y, Gong J P. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(1): 1 ~ 9
- 19 Yuan Conghui(袁丛辉), Yu Na(余娜), Lin Songbai(林松柏), Ke Airu(柯爱茹), Quan Zhilong(全志龙). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2009, (3): 249 ~ 256
- 20 Tian Shuai(田帅), Shan Guorong(单国荣), Wang Luyi(王露一). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (5): 556 ~ 560
- 21 Tian Shuai(田帅), Shan Guorong(单国荣), Wang Luyi(王露一). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (10): 1175 ~ 1179
- 22 Fu J H, Ji J, Shen L Y, Kueller A, Rosenhahn A, Shen J C, Grunze M. *Langmuir*, 2009, 25: 672 ~ 675
- 23 Lavallo P, Picart C, Mutterer J, Gergely C, Reiss H, Voegel J C, Senger B, Schaaf P. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 635 ~ 648
- 24 Porcel C, Lavallo P, Ball V, Decher G, Senger B, Voegel J C, Schaaf P. *Langmuir*, 2006, 22: 4376 ~ 4383

FABRICATING OF DOUBLE NETWORK ENHANCED FREE-STANDING MULTILAYER FILM

FU Ke, SHEN Liyan, LI Dandan, JI Jian

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Getting inspiration of excellent mechanical properties of double network hydrogels, we explored to prepare a free-standing multilayer film with double network structure. The diffusion of the monomer, crosslinker, especially the initiator into the multilayer with different outermost layer was investigated by quartz crystal microbalance (QCM). The positive charged outmost layer of polyethylenimine (PEI) was proved to be beneficial to the diffusion of negatively charged initiator into the multilayer. A free-standing film can be formed by immersing the (PEI/PAA)₁₂-PEI multilayer film in a solution consisting of monomer, initiator and crosslinker, following with a double crosslink process *via* photo and thermal polymerization. XPS data show that the upper and bottom surfaces of multilayers have similar components. Instead of a top hydrogel coating on the multilayer surface, the data proved the formation of a double network multilayer. The Young's modulus and ultimate strain of the free-standing film were 0.04 MPa and 2.7%, respectively. This method provides a facile method to improve the resilience of the multilayer and fabricate the free-standing film without changing the thickness of the multilayers.

Keywords Double network hydrogels, Layer-by-layer self assembled, Free-standing film, Exponential growth