

· 专 论 ·

智能响应与自修复的层层组装聚合物膜^{*}

陈栋栋 马 莹 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 具有刺激响应性和自修复功能的复合膜是重要的仿生功能膜材料. 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. 通过结构与组成的精确调控, 基于层层组装制备的微米厚度的聚电解质厚膜可以对外界刺激产生快速有效的响应, 因而在制备智能仿生膜材料方面具有重要的价值. 本文以作者的研究结果为基础, 阐明了基于层层组装的聚电解质膜可以成功用于制备湿度和温度响应的双结构自支持膜和高效的促动器及行走机器, 以及自修复超疏水和划痕修复聚电解质膜.

关键词 层层组装, 自支持膜, 自修复, 智能材料

智能响应是生物体最重要的特征, 因而智能响应材料的开发及应用已经成为智能仿生领域的重要研究内容. 目前人们结合仿生原理已经制备出了对温度、湿度、pH、光、电场和磁场等物理和/或化学刺激产生响应的智能材料, 并研究了其在生物分离、药物传输、组织工程、生物传感器、自修复材料及促动器等领域的应用^[1,2]. 然而制备具有“小刺激大响应”性能以及快速响应能力的智能响应材料仍然面临巨大挑战. “小刺激大响应”是指材料在微小的外界刺激下能够产生较大的本身性质的变化, 包括材料的体积和形状的变化. 具有体积或形状变化的智能材料在传感器、人造肌肉及智能开关, 特别是促动器领域具有重要的应用前景^[3]. 仿生自修复材料模仿生物体损伤愈合的原理, 在材料遭受损伤时, 可以感知损伤并在一定外界刺激条件下实现损伤修复^[4]. 自修复既可以在材料遭受损伤后自发进行, 也可以借助光、热等外界刺激诱发自修复过程. 与传统意义上的可修复不同, 自修复是材料主要借助本身内在的资源而实现的修复. 自修复材料首先应该是智能响应材料. 材料在修复损伤时(如机械划痕), 需要在损伤部位实现材料的补充, 具有“小刺激大响应”的材料可以在温和的刺激条件下产生较大的体积变化进而实现大范围的物质的迁移而修复更大的外界损伤. 因此, “小刺激大响应”也是自修复材料实现损伤修复的重要前提. 层层组装是基

于分子间的非共价相互作用力, 通过往复的界面组装来构筑复合膜的一类重要的膜制备方法^[5-8]. 层层组装在构筑智能响应膜材料时表现出其独特的优点: (1) 层层组装多样化的构筑基元使得带有刺激响应性基团的物质可以按照预定模式组装到复合膜中, 制备刺激响应性的膜材料; (2) 层层组装膜的结构丰富且易于精细调控, 通过调控膜结构可以使得膜材料对刺激产生更加快速和有效的响应; (3) 层层组装技术可以制备具有良好机械稳定性及柔韧性的膜材料, 从而使得所制备的智能响应膜材料具有很好的抗疲劳性. 传统的层层组装普遍被用于厚度小于 100 nm 超薄膜的制备. 超薄膜由于机械稳定性差, 通常需要依附在固体基底上, 这使得超薄膜对于外界刺激的响应受到基底的限制. 将层层组装膜从基底上剥离获得自支持膜, 可以使膜的刺激响应不受基底限制, 进而拓展层层组装膜的刺激响应功能. 在膜结构与组成相同时, 具有微米级厚度的层层组装厚膜通常具有比超薄膜更好的机械稳定性^[9]. 将稳定的层层组装厚膜从基底剥离, 便得到自支持膜. 同时, 层层组装厚膜中可以方便引入大量和多种类型的响应基团, 且响应基团在膜中的分布与取向易于调控, 方便制备快速响应的智能膜材料. 自修复材料在受到外界机械刮擦后, 需要在划痕处重新填补膜材料来实现修复, 而层层组装超薄膜因无法实现对划痕部位所需修复材料的有效

^{*} 仿生高分子与材料专题报道; 2012-04-27 收稿, 2012-06-25 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20774035, 20974037, 20921003)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: sun_junqi@jlu.edu.cn

补充而不能实现对于较大损伤的修复. 相比较, 层层组装厚膜由于膜内物质丰富, 可以在外界的刺激下实现膜内物质向损伤处大范围的迁移, 从而修复大的损伤. 因此, 具有刺激响应能力的层层组装厚膜是实现层层组装膜自修复功能的前提. 本文结合层层组装厚膜的快速构筑方法, 主要介绍我们课题组在制备智能响应性和自修复层层组装厚膜方面的一些最新进展.

1 层层组装厚膜的快速构筑方法

利用传统的基于浸泡的层层组装技术构筑微米厚度的膜通常需要几十甚至几百个沉积周期才能实现, 要耗费很长的时间. 以聚电解质的层层组装膜为例, 沉积一层聚电解质通常需要 10 ~ 20 min 的时间, 而一层聚电解膜的厚度约为几个纳米. 为了实现层层组装厚膜的高效与快速构筑, 人们已经发展了几种层层组装膜的快速构筑方法. 将旋涂和喷涂技术分别与层层组装结合而发展的旋涂-层层组装^[10]和喷涂-层层组装技术^[11]可以大大提高层层组装膜的构筑效率. 以层层组装的聚电解质多层膜为例, 旋涂-层层组装是将带相反电荷的聚电解质溶液交替滴加在高速旋转的基片上, 溶液随着基片的旋转而蒸发形成了均匀致密的聚电解质膜. 喷涂-层层组装技术是将带相反电荷的聚电解质溶液以雾滴形式交替喷涂到基底表面而实现层层组装膜的构筑. 旋涂-层层组装和喷涂-层层组装制备一层聚合物膜的时间可以缩短至 1 min 甚至更短, 相比传统的基于浸泡的层层组装, 膜的构筑效率大大提高. 但它们的缺点是成膜过程受到基底大小和形状的限制, 不适合于在非平面基底上大面积地制备结构均一的复合膜. 传统的层层组装膜的膜厚随沉积层数的增加一般均呈现线性增长, 而指数增长的层层组装膜的厚度却随沉积层数增加先经历一个快速的指数生长过程, 再达到一个平衡态的线性的快速生长过程. 在指数增长型层层组装膜的构筑过程中, 构成层层组装膜的一种或几种聚电解质能够在膜内高度穿插, 穿插厚度可以达到几个微米. 在沉积下一层带相反电荷的聚电解质时, 上一层的高度穿插的聚电解质可由膜内部分地扩散到膜与聚电解质溶液的界面, 进而复合大量的相反电荷的聚电解质, 使得膜厚迅速增加, 形成指数式的生长方式^[12,13]. 与旋涂和喷涂层层组装不同, 指数层层组装不仅可以实现复合膜的快速构筑, 还保留了

传统层层组装技可以在非平面基底上大面积制备均匀复合膜的优点.

除了旋涂和喷涂-层层组装以及指数层层组装外, 以大尺度的构筑基元进行层层组装, 同样可以实现层层组装厚膜的快速构筑^[14]. 我们研究组发展了以大尺度的聚合物复合物为构筑基元来实现微米厚度的层层组装聚合物复合膜的快速构筑^[15~20]. 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVPON) 与聚丙烯酸 (PAA) 可以在水溶液中通过氢键相互作用形成平均流体力学直径约 670 nm 的稳定的 PVPON-PAA 复合物. 如图 1(a) 所示, 将 PVPON-PAA 复合物与聚甲基丙烯酸 (PMAA) 基于氢键作用交替沉积, 快速构筑了 PVPON-PAA/PMAA 复合膜, 30 个沉积周期的 PVPON-PAA/PMAA 膜的厚度可达 $(8.0 \pm 1.5) \mu\text{m}$. 由于 PVPON-PAA/PMAA 膜是由 PVPON-PAA 复合物粒子和 PMAA 交替沉积而形成, 膜表面呈微纳复合的粗糙结构 (图 1(b)). 在 (PVPON-PAA/PMAA) * 15 膜表面化学气相沉积一层全氟辛基三甲氧基硅烷 (POTS) 后, 可模拟荷叶的自清洁性能, 获得超疏水的涂层. 该超疏水涂层的水接触角可达 155.6° , 滚动角约 2.6° (图 1(c))^[18]. 利用聚合物复合物作为构筑基元不仅容易实现层层组装膜的快速构筑, 而且可以得到非复合的聚合物层层组装难以获得的膜结构, 进而得到具有一些特殊功能的膜材料.

2 智能型层层组装自支持膜

2.1 自支持膜的制备方法

自支持膜是指不依附于固体基底就可以在空气或溶液中稳定存在的膜. 目前, 人们已经发展了几种制备自支持膜的方法, 它们同样适用于层层组装自支持膜的制备. 一种广泛使用的方法是在固体基底与层层组装膜之间引入牺牲层, 通过牺牲层的溶解使得层层组装膜从固体基底剥离而得到自支持膜^[21]. 牺牲层溶解的方法需要在层层组装膜制备的过程中不对牺牲层产生破坏或溶解, 这限制了所能剥离的层层组装自支持膜的种类. 将固体基底直接溶解也可以获得自支持膜, 但这种方法通常采用刻蚀性的溶液 (如溶解石英或玻璃基底通常采用氢氟酸溶液), 对膜的化学稳定性要求很高^[22].

最近, 我们研究组发展了层层组装自支持膜制备的离子剥离方法, 它可以在温和的条件下实现大面积的层层组装膜从基底的剥离, 是对于牺

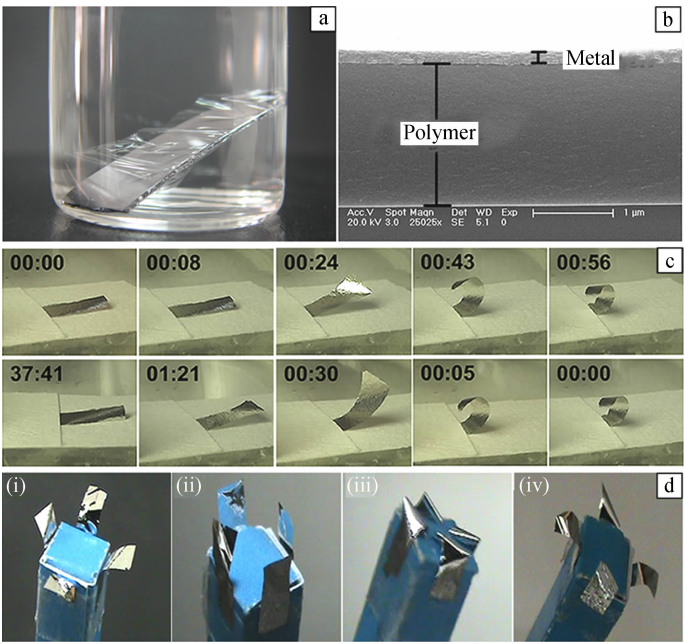


Fig. 2 (a) Photograph of a thermally cross-linked (PAA/PAH) * 30 multilayer film (1.0 cm × 3.0 cm) deposited on a silicon wafer after being exfoliated in water with a pH of 2; (b) Cross-sectional SEM image of a bilayer film obtained by evaporating a layer of aluminum on top of a thermally cross-linked (PAA/ PAH) * 30 free-standing film; (c) Time profiles of bending and unbending movement of a bilayer Al/(PAA/PAH) * 30 strip (0.4 cm × 0.9 cm) under different relative humidity conditions and constant temperature (The relative humidity in the top row changed from 12% RH to 5% RH and in the bottom row from 5% RH to 12% RH); (d) Images of a four-piece-strip Al/(PAA/PAH) * 30 free-standing film stuck to a cubelike pillar under different temperature and humidity: (i) 25℃ and 12% RH, (ii) 60℃ and 5% RH, (iii) 60℃ and 5% RH after 20 s, (iv) 4℃ and 78% RH (Adapted with permission Ref. [24]; Copyright 2009 American Chemical Society)

2.3 层层组装自支持膜构筑促动器及行走装置

尽管人们已经制备出了能够感知各种外界刺激的促动器,但是能够对外界刺激产生快速响应,并将外界刺激产生的物理或化学能量高效地转化为机械运动的促动器的制备仍面临极大的挑战.在热交联的 PAA/PAH 膜表面旋涂不吸水的 Norland Optical Adheslve 63 (NOA 63) 聚合物层并进行光交联,再于 pH 2.0 的水中将其从基底上剥

离下来,得到了具有双层结构的聚合物自支持膜^[25].其中热交联 PAA/PAH 层和光交联的 NOA 63 层的厚度分别为 $(1.79 \pm 0.01) \mu\text{m}$ 和 $(10.37 \pm 0.06) \mu\text{m}$. 由于热交联的 PAA/PAH 层和光交联的 NOA 63 层的吸水能力存在巨大差异,双结构的自支持膜能够在环境湿度变化下发生快速可逆的弯曲响应,可以用作湿度响应的促动器.如图 3(a) 所示,在促动器的两端连接了 2 个聚对苯二

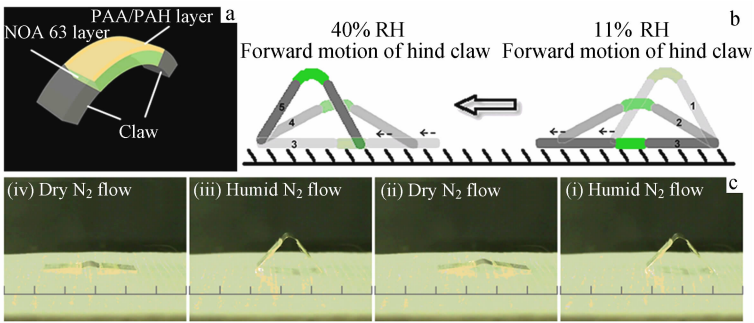


Fig. 3 (a) Configuration of the walking device; (b) Breakdown drawings of walking movements of the device on the ratchet substrate driven by changing humidity (Reproduced with permission Ref. [25]; Copyright 2011 Wiley-VCH); (c) Locomotion of the walking device on a polyethylene (PE) ratchet substrate with RH alternating between 11% and 40%

酸乙二酯(PET)基片作为“腿”,制备了湿度驱动的行走装置.当环境相对湿度由高到低交替变化时,行走装置可以在棘齿结构的基底上快速行走(图3(b),3(c)).实验结构表明,当环境相对湿度在11%和40%之间周期变化时,此行走装置能负载促动器本身重量120倍的重物在有棘齿结构的基底上快速行走.理论计算表明,如此高负载能力、快速响应的行走装置除了与促动器的双层结构设计有关外,主要是得益于热交联的PAA/PAH聚合物层同时具有高的杨氏模量、大的线性湿度膨胀系数以及快速的吸收和释放水的能力.

3 自修复层层组装膜

3.1 自修复材料的分类

自修复材料按照是否使用修复剂分为外援型和本征型修复材料.外援型自修复材料是在材料内部包埋修复剂来实现自修复;这类自修复材料利用微胶囊^[26]或微管路网络^[27]等将修复剂预先包埋在材料的内部,在材料遭受损伤时释放出修复剂从而实现材料的自修复.本征型自修复材料基于可逆的化学键实现修复.在材料受损后,受损

处的分子通过可逆共价键或非共价键重新实现结合,进而实现材料对于损伤的修复.本征型自修复材料不需要预先包埋修复剂,因此制备过程可大大简化,这也使得本征型自修复材料可以实现对于损伤的多次修复.外援型和本征型自修复方法都可以用于自修复涂层的制备.层层组装膜的快速构筑方法既能实现复合膜的快速构筑,又可以实现膜结构和组成的精确调控,在自修复涂层的制备方面具有重要应用.

3.2 具有划痕修复能力的聚电解质膜

与宏观的自修复材料相比,本征型自修复膜,特别是具有良好机械稳定性的膜的制备更具挑战性,原因是膜与基底之间强的相互作用束缚了损伤部位物质的迁移,使修复变得困难.我们基于指数增长的层层组装方法,构筑了支化聚乙烯基胺(bPEI)/PAA层层组装聚电解质膜,通过调控bPEI/PAA膜中聚合物链在膜中的穿插,获得了在空气中稳定,而在水中具有良好流动与溶胀能力的聚电解质膜^[28].(bPEI/PAA)*30膜的厚度可达 $(34.1 \pm 3.3) \mu\text{m}$,它能修复宽度约为 $50 \mu\text{m}$ 的深达基底的划痕.如图4(a)~4(f)所示,当将

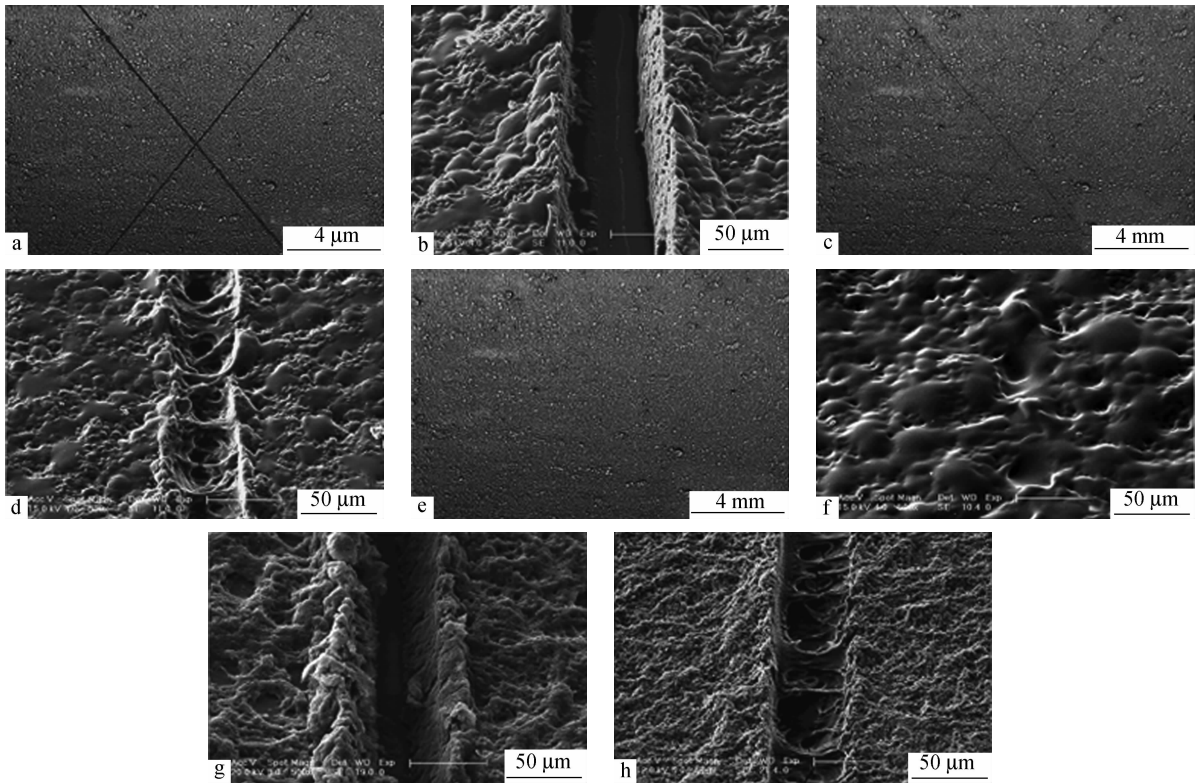


Fig. 4 Visual observation of bPEI/PAA coatings with cuts 50 mm wide after different times of immersion in water: the (bPEI/PAA) * 30 coating with highly interpenetrated polyelectrolytes immersed in water for 0 s (a,b), 10 s (c,d), and 5 min (e,f) and the (bPEI/PAA) * 300 coating without highly interpenetrated polyelectrolytes immersed in water for 0 s (g) and 24 h (h) (Reproduced with permission Ref. [28]; Copyright 2011 Wiley-VCH)

(bPEI/PAA) * 30 膜浸泡在室温的水中仅 10 s 就能实现对划痕的明显修复,而完全修复划痕仅需 5 min. 作为本征型的自修复材料,(bPEI/PAA) * 30 膜可以在同一位置上实现对于划痕的多次修复,且划痕修复能力不受修复与损伤间隔时间长短的影响. 如将具有 50 μm 宽划痕的 (bPEI/PAA) * 30 膜放置在相对湿度为 20% ~ 25% 的室温环境下 7 天后,再将该膜浸泡在水中仍然可以实现划痕的完全修复. 此外,向 (bPEI/PAA) * 30 膜表面喷水或是将膜放置于相对湿度为 100% 的室温环境下,同样可以实现膜上划痕的修复. 机械性能的研究表明,具有划痕修复能力的 bPEI/PAA 膜在干态下和在水中的杨氏模量分别为 (11.8 ± 2.1) GPa 和 (0.44 ± 0.10) MPa, 当将 bPEI/PAA 膜浸入到水中时,膜吸水溶胀而发生侧向流动,使得受损部位的带相反电荷的聚电解质相互接触并重新形成静电结合位点而修复损伤. bPEI/PAA 膜的修复能力与聚电解质在膜内的高度穿插相关. 具有较低穿插结构的厚度为 (29.4 ± 2.9) μm 的 bPEI/PAA 膜在水中浸泡 24 h 仍然不能修复划痕(图 4(g) 和 4(h)). 该膜在空气和水中的杨氏模量分别为 (16.6 ± 4.3) GPa 和 (0.19 ± 0.06) GPa, 在水中的吸水溶胀能力低,不能流动长的距离以修复伤口. 指数增长的层层组装方法也适用于制备其它具有划痕修复能力的层层组装聚电解质复膜,如将 bPEI 和透明质酸 (HA) 交替沉积,可以得到透明的 bPEI/HA 膜,此

膜在水中也可以快速修复划痕.

3.3 自修复超疏水涂层

超疏水涂层在自清洁、抗腐蚀、抗粘附和减阻等方面具有重要的潜在应用^[29]. 人工制备的超疏水涂层通常是在具有微纳复合结构的粗糙表面沉积一层低表面能的疏水物质而获得. 由于太阳的光漂白或是机械刮擦, 人工制备的超疏水涂层容易失去超疏水功能. 一些植物, 如荷叶, 在超疏水功能受损后能重新分泌蜡质层而修复超疏水功能. 模拟荷叶的超疏水自修复功能, 我们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, 制备了自修复超疏水涂层, 其工作原理如图 5(a) 所示^[30]. 我们将 PAH 和磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 在水溶液中复合形成带正电荷 PAH-SPEEK 复合物, 再将该复合物与带负电荷的 PAA 基于静电作用交替沉积, 经热交联后快速制备了具有微纳复合结构并且具有通透微孔的 (PAH-SPEEK/PAA) * 60.5 膜, 膜的厚度为 $(2.7 \pm 0.4) \mu\text{m}$ (图 5(b)). 化学气相沉积低表面能的 POTS 后, 即获得了超疏水涂层. 具有微孔结构的 (PAH-SPEEK/PAA) * 60.5 膜在化学气相沉积时使得 POTS 分子不但能够沉积在涂层的表面, 也能进入涂层的内部而储存起来. 一旦表面的 POTS 因光照分解或是机械刮擦而被去除导致涂层失去超疏水功能时, 储存在涂层内部的 POTS 便可以在湿润的环境下从膜的内部通过聚合物链段的调整迁移到涂层表面, 进而使涂层重新获得超疏水的功

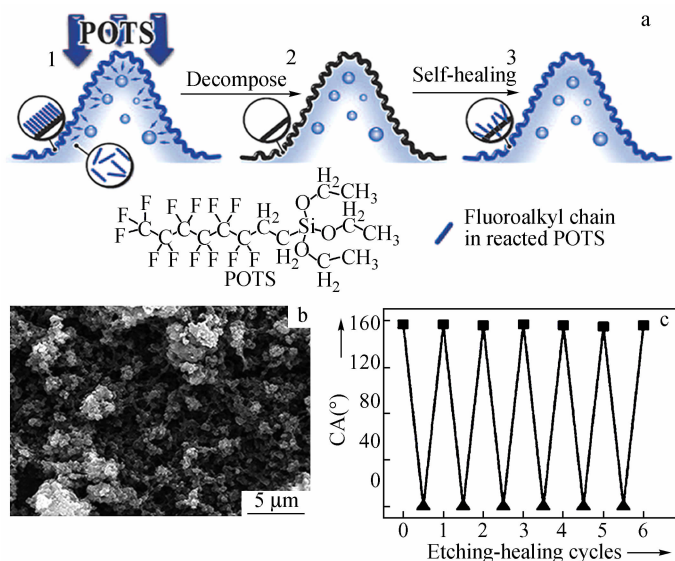


Fig. 5 (a) Working principle of self-healing superhydrophobic coatings; (b) Top-view SEM image of a (PAH-SPEEK/PAA) * 60.5 coating on a silicon wafer; (c) Contact angle (CA) of O₂ plasma-treated coating (▲) and the coating after self-healing (■) (Reproduced with permission Ref. [30]; Copyright 2010 Wiley-VCH)

能,实现了超疏水功能的修复. POTS 分子迁移的推动力是亲水的聚电解质膜排斥疏水的 POTS 分子,同时, POTS 分子迁移到膜表面有利于降低膜的表面能. 储存在膜内部大量的 POTS 可以实现多次的超疏水的自修复功能(图 5(c)). 即使在涂层因机械刮擦损伤时,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功能只需要在适度的湿度下就可以自发进行,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. 兰州化学物理研究所的周峰研究组也基于同样的原理制备了自修复超疏水和超疏油涂层^[31].

4 结论与展望

层层组装技术能够通过多样化的构筑基元将刺激响应性的物质按照预先设定的模式组装到复合膜中,从而使膜材料能够对外界刺激产生更加有效的响应. 随着层层组装膜的快速构筑方法的

发展,人们已经能够方便快速地制备厚度为几个微米甚至几十微米的层层组装厚膜,并赋予层层组装厚膜智能响应的能力. 层层组装厚膜由于具有良好的稳定性而能从基底上剥离,获得自支持膜,使得膜的响应性能不受基底束缚. 环境湿度的变化可以实现层层组装的聚电解质膜的吸水溶胀和失水收缩,并能诱导膜内物质的可控迁移. 基于层层组装聚电解质膜的上述特性,我们制备了具有湿度和温度弯曲响应的自支持膜,用于模拟牵牛花和制备促动器与行走机器. 层层组装聚电解质厚膜的湿度响应特性也被成功用于超疏水和划痕修复膜材料的制备,修复功能在适宜的湿润环境或水的刺激下能多次进行. 我们相信,层层组装与仿生概念的深入结合必将推动层层组装技术在仿生材料领域发挥更加重要的作用,人们将会制备出更多类型的仿生材料,特别是具有多重响应和多功能集成的新型仿生膜材料.

REFERENCES

- 1 Stuart M A C, Huck W T S, Genzer J, Müller M, Ober C, Stamm M, Sukhorukov G B, Szleifer I, Tsukruk V V, Urban M, Winnik F, Zauscher S, Luzinov I, Minko S. *Nat Mater*, 2010, 9: 101 ~ 113
- 2 Pasparakis G, Vamvakaki M. *Polym Chem*, 2011, 2: 1234 ~ 1248
- 3 Zhang X B, Pint C L, Lee M H, Schubert B E, Jamshidi A, Takei K, Ko H, Gillies A, Bardhan R, Urban J J, Wu M, Fearing R, Javey A. *Nano Lett*, 2011, 11: 3239 ~ 3244
- 4 Blaiszik B J, Kramer S L B, Olugebefola S C, Moore J S, Sottos N R, White S R. *Annu Rev Mater Res*, 2010, 40: 179 ~ 211
- 5 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 6 Zhang X, Chen H, Zhang H Y. *Chem Commun*, 2007, 10: 905 ~ 912
- 7 Zhang Xi(张希). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (10): 905 ~ 912
- 8 Li Y, Wang X, Sun J Q. *Chem Soc Rev*, 2012, DOI: 10. 1039/C2CS35107B
- 9 Tang Z Y, Kotov N A, Magonov S, Ozturk B. *Nat Mater*, 2003, 2: 413 ~ 418
- 10 Cho J, Char K, Hong J D, Lee K B. *Adv Mater*, 2001, 13: 1076 ~ 1078
- 11 Schlenoff J B, Dubas S T, Farhat 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 Fu J H, Ji J, Shen L Y, Kuller A, Rosenhahn A, Shen J C, Grunze M. *Langmuir*, 2009, 25: 672 ~ 675
- 14 Zhang L, Qiao Z A, Zheng M, Huo Q S, Sun J Q. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6125 ~ 6130
- 15 Sun Junqi(孙俊奇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (9): 923 ~ 931
- 16 Guo Y M, Geng W, Sun J Q. *Langmuir*, 2009, 25: 1004 ~ 1010
- 17 Liu X K, Zhou L, Geng W, Sun J Q. *Langmuir*, 2008, 24: 12986 ~ 12989
- 18 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
- 19 Zhang L, Sun J Q. *Chem Commun*, 2009, 26: 3901 ~ 3903
- 20 Zhang L B, Li Y, Sun J Q, Shen J C. *Langmuir*, 2008, 24: 10851 ~ 10857
- 21 Vendamme R, Onoue S Y, Nakao A, Kunitake T. *Nat Mater*, 2006, 5: 494 ~ 501
- 22 Jiang C Y, Markutsya S, Oikus Y, Tsukruk V V. *Nat Mater*, 2004, 3: 721 ~ 728
- 23 Ma Y, Sun J Q, Shen J C. *Chem Mater*, 2007, 19: 5058 ~ 5062
- 24 Ma Y, Sun J Q. *Chem Mater*, 2009, 21: 898 ~ 902
- 25 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

- 26 Esser Kahn A P, Sottos N R, White S R, Moore J S. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10266 ~ 10268
- 27 Toohey K S, Sottos N R, Lewis J A, Moore J S, White S R. *Nat Mater*, 2007, 6: 581 ~ 585
- 28 Wang X, Liu F, Zheng X W, Sun J Q. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1 ~ 5
- 29 Sun T, Feng L, Gao X, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 644 ~ 652
- 30 Li Y, Li L, Sun J Q. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6129 ~ 6133
- 31 Liu Q, Wang X L, Yu B, Zhou F, Xue Q J. *Langmuir*, 2012, 28: 5845 ~ 5849

LAYER-BY-LAYER ASSEMBLED POLYMERIC FILMS WITH STIMULUS-RESPONSIVE AND SELF-HEALING ABILITY

Dong-dong Chen, Ying Ma, Jun-qi Sun

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

Abstract Composite films with stimulus-responsive property and self-healing ability represent a group of important biomimetic film materials. The layer-by-layer (LbL) assembly, which involves multiple dipping and rinsing steps for the fabrication of composite films, enables precise control of film composition and structure. LbL assembled films with micrometer thickness can be designed to respond quickly and effectively to various external stimuli, and are therefore promising for use as biomimetic films. We demonstrate herein that the LbL assembled polyelectrolyte multilayer films with micrometer thickness can be utilized for the fabrication of humido- and thermo-responsive bilayer free-standing films capable of bending/unbending movements, which are useful as highly efficient actuators and walking-devices. The LbL assembly is also promising in the fabrication of self-healing superhydrophobic coatings and water-enabled self-healing polyelectrolyte films capable of repairing severe damage of cuts.

Keywords Layer-by-layer assembly, Free-standing films, Self-healing, Smart materials