

· 专论 ·

聚合物层状组装膜^{*}

沈家骢^{**} 孙俊奇

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室(筹) 长春 130012)

摘 要 介绍了近几年来我们研究组在层状组装膜的构筑以及功能化研究方面取得的一些最新进展,包括结合表面溶胶-凝胶技术与静电层状组装技术,实现了二阶非线性基团在层状组装多层膜中的非对称排列,制备了具有二阶非线性效应的膜材料;采用室温压印技术,发展了一种简便、经济和具有普适性的层状组装聚合物膜图案化方法;以轻度交联的聚合物微凝胶为构筑基元,制备了具有高负载量的聚合物层状组装膜;发展了一种基于离子剥离技术的层状组装自支持膜制备方法;基于层状组装技术,制备了具有超疏水和抗反射功能的涂层。

关键词 层状组装技术, 聚合物膜, 功能化薄膜

超分子化学是基于分子间的非共价相互作用而形成的分子聚集体的化学^[1,2]。在超分子科学的所关注的众多领域中,层状组装膜的构筑及其功能的研究是超分子科学的重要研究方向之一^[3~6]。早在 1966 年,Her 等首次报道了将表面带有电荷的固体基片在带有相反电荷的胶体微粒溶液中交替沉积而获得胶体微粒薄膜的研究^[7]。然而,在当时这种基于带相反电荷的物质之间的以静电相互作用为推动力的薄膜制备技术并未引起人们足够的关注。直到 1991 年,Decher 等重新提出静电交替沉积这一技术,并将其应用于功能性聚电解质和有机小分子的超薄膜的制备^[8],这种基于静电相互作用为成膜推动力的层状组装的技术才真正引起人们的注意。近些年来,层状组装技术得到了迅猛地发展。除静电相互作用外,基于氢键为成膜推动力的层状组装技术也得到了人们的普遍重视,因为基于氢键为推动力的层状组装技术可以实现非水溶剂中的层状组装膜的构筑。基于氢键为成膜推动力的层状组装技术于 1997 年由张希和 Rubner 教授的研究组同时报道^[9,10]。此外,基于配位键^[11,12]、分子识别^[13]、电荷转移^[14]等相互作用的推动力也被应用到层状组装薄膜的制备中来,大大丰富了可用于层状组装膜构筑的物质的种类和数量。与其他成膜技术相比,层状组装技术具有很多优点,(1)可供层状组装技术选择的成

膜的物质种类非常丰富,包括聚电解质、有机和无机微粒、生物大分子如蛋白质、酶、病毒以及含有寡电荷的有机染料和低聚物、树状分子等在内的众多物质均可以作为构筑基元而进行层状组装膜的制备。构筑基元的尺寸跨越了纳米的到微米的范围;(2)成膜不受基底种类、形状、大小等的限制,层状组装技术特别适合于在一些非平面的或具有复杂形状的基底表面制备多层膜;(3)层状组装技术特别适合于制备复合膜,膜的化学组成和厚度、表面形貌可控,并可以实现不同组分在膜中的纳米复合;(4)层状组装技术容易实现与现有的微加工技术的结合,制备具有微纳结构的膜材料;(5)层状组装膜的制备过程简单,不需要复杂的仪器设备,方便大规模生产。正是这些优点,使得层状组装薄膜日益受到人们的关注,并成为最有前景的构筑功能性膜材料的成膜技术之一^[15~19]。在某种意义上讲,层状组装技术是超分子科学实现工业应用、向高新技术辐射的源头之一。

尽管层状组装技术在过去的十几年里得到了快速的发展,但也同样面临着重大的机遇与挑战。这些挑战主要包括,我们仍然需要新的层状组装成膜技术和层状组装膜的微加工技术;膜的结构调控方面,还有诸多问题没有得到解决,如层状组装技术所得到的膜的结构是中心对称的,如何才能利用层状组装技术构筑出具有非中心对称结构

^{*} 纪念何炳林院士逝世 1 周年约稿,2008-03-10 收稿,2008-03-15 修稿。国家自然科学基金(基金号 20304004,20574029,20774035)和高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金(基金号 200323)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: jiacsh_02@jlu.edu.cn

的层状组装膜;层状组装膜的构筑是一个耗时的过程,如何实现层状组装膜的快速构筑,进而提高膜的工业生产效率等.这些都是层状组装技术亟待解决的技术问题.我们一直致力于层状组装膜技术的探索、层状组装膜的功能化和实用化的研究.本文简要地介绍了我们研究组针对上述问题所开展的一些工作和取得的一些阶段性结果.同时,还介绍了一些我们在层状组装膜的功能化的方面取得的最新研究进展.

1 具有非对称结构的层状组装膜的构筑

层状组装技术所制备的膜的结构通常是对称的.层状组装膜的这一对称结构使得那些用聚电解质作为构筑基元,将静电组装技术用于制备具有二阶非线性光学性质的膜材料的尝试都失败了^[15].尽管用基于层间的化学反应的方法可以制备出具有非对称结构的二阶非线性膜材料^[16],但层与层间的化学反应受化学反应的类型和条件限制,很难控制,操作起来也很麻烦.因此,如何通过层状组装技术来制备具有非对称结构的多层膜并用于二阶非线性膜材料的制备,是层状组装技术面临的一个挑战.

我们设计了构筑基元,合理结合不同的层状组装技术,调控层间的作用力,实现了二阶非线性

基团在膜中的非对称排列,制备了具有二阶非线性效应的膜材料^[17,18].在聚丙烯酸上接枝含有磺酸基团的偶氮类非线性基团,合成了含有二阶非线性基团的聚电解质(称作 PAC-azoBNS),其结构特点是聚合物的主链含有羧酸基团,侧链含有连接有磺酸基团的二阶非线性生色团.二阶非线性薄膜的制备过程如图 1 所示.首先以 $Zr(n\text{-}O\text{Bu})_4$ 为原料,利用表面溶胶-凝胶技术在基片上沉积一层 ZrO_2 薄膜,再将沉积有 ZrO_2 薄膜的基片浸入到 PAC-azoBNS 水溶液中获得一层 PAC-azoBNS 膜.PAC-azoBNS 在 ZrO_2 上的沉积是基于 ZrO_2 和 PAC-azoBNS 上的羧酸基团的配位作用.非线性的偶氮苯基团由于磺酸和 ZrO_2 的强静电排斥力不能吸附在 ZrO_2 表面而伸向基片外侧,从而实现了 PAC-azoBNS 膜中非线性偶氮苯基团的非对称排列.再将基片浸入到聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液中沉积一层 PDDA 膜,便制备了一个沉积周期的 ZrO_2 /PAC-azoBNS/PDDA 二阶非线性膜.由于在 PDDA 上可以继续基于表面溶胶-凝胶技术沉积 ZrO_2 ,所以重复上述操作可以获得多层的 $(ZrO_2/PAC\text{-}azoBNS/PDDA) \times n$ 二阶非线性膜材料.二阶非线性测试表明, $(ZrO_2/PAC\text{-}azoBNS/PDDA) \times n$ 膜的二阶非线性强度的平方根随沉积层数呈现良好的线性关系,说明 $(ZrO_2/PAC\text{-}$

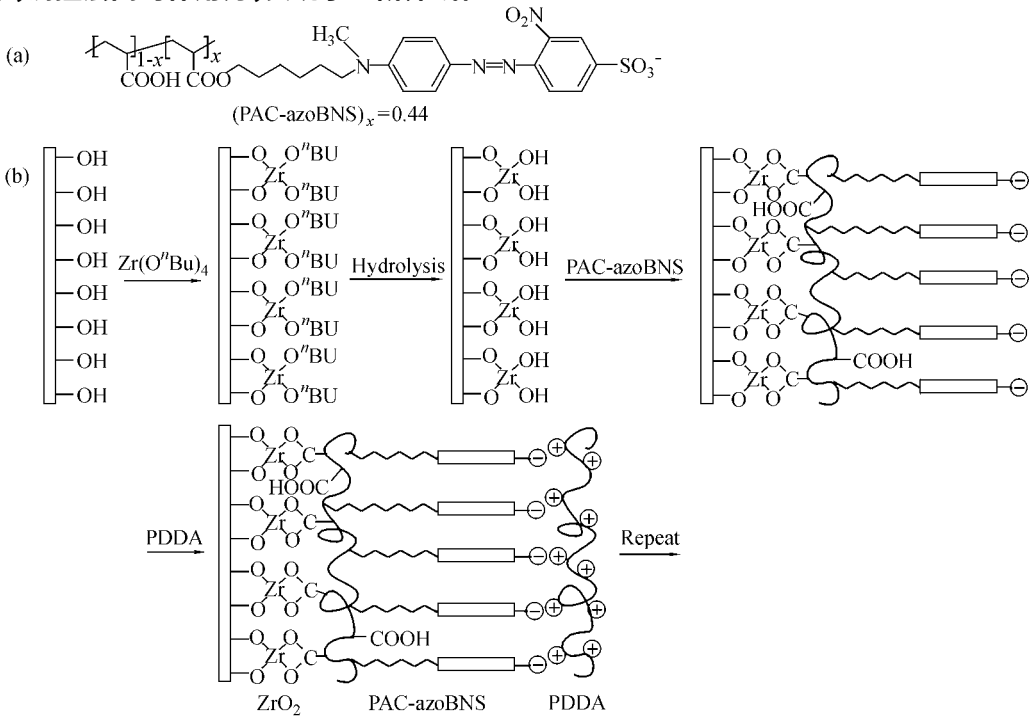


Fig. 1 (a) Chemical structure of PAC-azoBNS ;(b) Layer-by-layer process for the construction of noncentrosymmetric multilayer films of ZrO_2 /PAC-azoBNS/PDDA

azoBNS/PDDA) * n 膜中偶氮苯基团呈非中心对称排列. 作为对比,我们发现单纯采用静电作用组装技术制备的 (PAC-azoBNS/PDDA) * n 多层膜则是中心对称的. 这一方法的优点在于,二阶非线性膜的制备是在室温下进行,膜制备过程简单、不涉及化学反应,并可在非平面基地上大面积制备.

2 聚合物层状组装薄膜的图案化

发展一种简便、经济和具有普适性的方法来实现层状组装聚合物膜的图案化,是实现层状组装聚合物膜在微型化薄膜器件和调控薄膜表面浸润性、粘附性等方面应用的关键. 我们率先将室温纳米压印技术应用于聚合物层状组装膜,发展了一种层状组装聚合物膜图案化的新思路. 采用这种纳米压印技术可以方便地制备微米、亚微米甚至更小尺度的图案化薄膜^[19,20]. 以基于静电相互作用为成膜推动力的 20 个沉积周期的聚丙烯酸 (PAA)/聚烯丙基胺盐酸盐 (PAH) 层状组装膜 ((PAA/PAH) * 20) 为例,采用刚性的镍模板,在压印压力为 4 MPa,压印时间为 8 min 的条件下,可以获得大面积的图案 (如图 2 所示)^[19]. 目前我们的研究结果已经证明在水溶液中基于静电组装技术制备的聚合物膜、在有机溶剂中基于氢键作用制备的聚合物膜以及基于配位键的层状组装聚合物膜都可以用室温纳米压印技术实现膜的图案化. 这些结果表明室温压印技术是一种普适的实现层状组装聚合物膜图案化的有效方法^[20].

由于刚性模板价格昂贵且使用寿命短,在实际操作中不易与薄膜紧密接触,因而较难获得大面积的图案化膜的制备. 为解决上述问题,我们尝试用聚合物做压印模板,并发现商品化的 Norland Optical Adhesives (NOA63) 具有很高的模量,可用作压印模板,实现层状组装聚合物膜的室温压印,进而大面积、廉价地制备图案化的层状组装聚合物膜^[20]. 传统的聚合物的压印是在其玻璃化转变温度以上进行的,而层状组装聚合物膜的压印可以在室温下进行,这与层状组装聚合物膜的特殊膜结构,特别是薄膜中的水及其他溶剂的含量有关. 以 NOA63 模板室温压印 PAA/PAH 膜为例,膜中适当的水可以增加聚合物链的活动能力,保证压印的进行,而经过干燥步骤处理的 PAA/PAH 膜却不能实现室温的压印. 简言之,由于层状组装膜的特殊膜结构 (如膜内含有水,膜的疏松结构),使得层状组装聚合物膜在外加压力下具有压缩性和

流动性,可以在室温下压印实现膜的图案化. 由于压印在室温下进行,可以实现层状组装聚合物膜的多次压印,制备具有更为复杂结构的图案化膜.

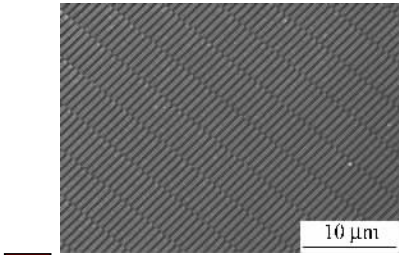


图 2 SEM image of imprinted (PAH/PAA) * 20 film on silicon wafer

与此同时,我们也对压印的图案化的聚合物膜的应用进行了一些积极的探索. 研究了室温压印的 PAA/PAH 膜对于粘附型细胞 NIH 3T3 成纤维原细胞和 Hela 细胞在其表面的粘附和生长行为. 研究表明,压印前的 PAA/PAH 薄膜无细胞毒性,NIH 3T3 成纤维原细胞和 Hela 细胞均可以在其表面粘附生长. 而压印有线宽度/间隔宽度分别为 6.5/3.5 μm 的 PAA/PAH 薄膜可以有效地抑制细胞在其表面的粘附. 而随着压印图案尺寸的增大,薄膜表面由憎细胞逐渐转变为亲细胞. 这种采用压印技术获得的图案化层状组装膜可以有效地调控细胞在薄膜表面的粘附行为,因而在医学领域具有较大应用价值.

3 层状组装技术制备自支持膜

自支持膜是指不附着于任何固体基底的,可在溶液或空气中稳定存在的膜. 制备层状组装自支持膜,具有重要的意义. 一方面,自支持膜可以方便地揭示层状组装薄膜的机械性能与薄膜的化学组成、微观结构之间的内在联系;另一方面,与附着于基底上的层状组装膜相比,自支持的层状组装薄膜将拓宽层状组装薄膜在分离膜、传感器、催化功能膜、微机械装置、甚至是人造器官方面的应用. 目前,较为常用的制备层状组装自支持膜的方法有两种,一种是通过溶去层状组装膜的基底来获得自支持膜,然而这种方法往往需要采用一些极端的条件 (如采用腐蚀性的氢氟酸)^[21];另一种方法是在薄膜制备的基底与层状组装薄膜之间引入牺牲层,通过牺牲层的溶解进而得到和基底分离的自支持膜^[22]. 这种方法成功的前提是层状组装薄膜的沉积不能破坏基底上面的牺牲层,这就限制了此方法所能获得的自支持层状组装薄膜

的种类.同时,无论是牺牲层还是基底的溶解都涉及到溶剂的扩散问题,并且溶解的过程往往是很费时的.因此这些限制因素都不方便制备大面积的自支持膜.

最近,我们发展了一种基于离子剥离的技术来制备大面积的层状组装膜的方法^[23].例如,我们的研究表明,将 PAH/PAA 多层膜浸入到含有铜离子的酸性水溶液中,PAH/PAA 膜可迅速从基片上剥离,获得大面积的自支持膜.面积为 3

cm×3 cm 的 PAH/PAA 膜,从基片上剥离只需 4 min 时间,如图 3 所示.这种方法制备的自支持的层状组装膜充分地体现了层状组装技术的优势,即采用这种方法不但可以在平面基底上获得自支持膜,也可以在非平面基底上采用离子剥离技术来得到自支持膜.如图 4 所示,首先在毛细管内壁制备了 PAH/PAA 多层膜,通过在铜离子的酸性水溶液中浸泡便得到了管状的自支持膜,这是采用其他方法无法实现的.

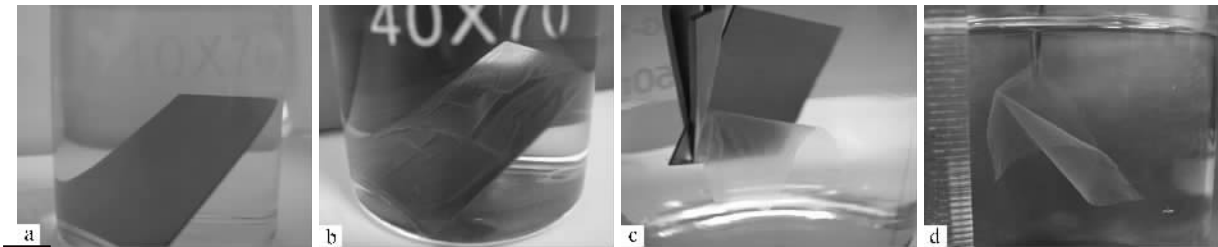


图 3 Photographs of a (PAA/PAH) * 15 multilayer film (3 cm×3 cm) deposited on a silicon wafer after immersion in the exfoliation solution (0.1 mol/L CuCl₂, pH=3.6) for different lengths of time
a) 0 ; b) 2 min ; c) 4 min ; d) The free-standing (PAA/PAH) * 15 film in water

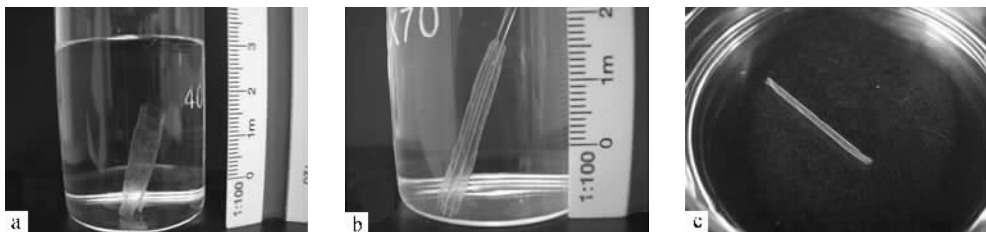


图 4 Photographs of tubelike (PAA/PAH) * 30 free-standing films in water
The outer diameter of the free-standing films is 6 mm (a), 3 mm (b), and 1 mm (c), respectively ; A glass rod was inserted into the (PAA/PAH) * 30 free-standing tube in (b) to show that it really has a tube structure ; The length of the tubes is 3 cm (a), 3 cm (b), and 2 cm (c), respectively

4 高负载量的聚合物层状组装膜

层状组装膜作为载体,可以实现客体分子在多层膜中的负载和可控释放.由于层状组装多层膜的沉积不受基底形状和表面结构的影响,所以,具有负载和缓释功能的层状组装膜特别适合于做药物缓释的涂层,如某些支架材料的缓释涂层^[24].由于层状组装聚合物膜是高度离子交联的,且膜的厚度很薄,通常在几十到一二百个纳米,所以,层状组装聚合物膜的负载量通常很小,这成为其在药物缓释方面的应用的瓶颈.因此,制备具有高负载量的层状组装膜具有重要的意义.

满足高负载量的层状组装膜应该具有高的膜溶胀能力和膜内大量的过剩电荷.我们认为,以轻度交联的带有电荷的聚合物作为构筑基元,可以

获得具有高负载量的聚合物层状组装膜^[25].如图 5 所示,将葡聚糖(dextran)与 PAH 交联得到带有胺基的微凝胶(称为 PAH-D).利用层状组装技术在固体表面交替沉积 PAH-D 微凝胶和聚乙烯基苯磺酸钠(PSS)制备含有微凝胶的多层膜.PAH-D/PSS 多层膜可以可逆装载和释放带负电荷的染料如甲基橙和荧光素钠,以及巯基乙酸稳定的 CdTe 纳米晶,并且其装载甲基橙的量高达约每双层 3.0 μg/cm²,甲基橙在膜中的密度为 0.75 g/cm³(固体甲基橙的密度为约 1.0 g/cm³).微凝胶膜高负载的原因是微凝胶具有高的溶胀能力以及含有大量质子化的胺基.被装载的材料可以通过离子交换作用在 0.9% 的生理盐水中缓慢释放出来.此外,PAH-D 微凝胶不仅可以在亲水基底表面(如石英片和硅片等)沉积,也可以沉积在疏水基底表

面(如聚四氟乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚丙烯等). 这种 PAH-D/PSS 多层膜将被广泛应用于装载功能客体材料及缓释.

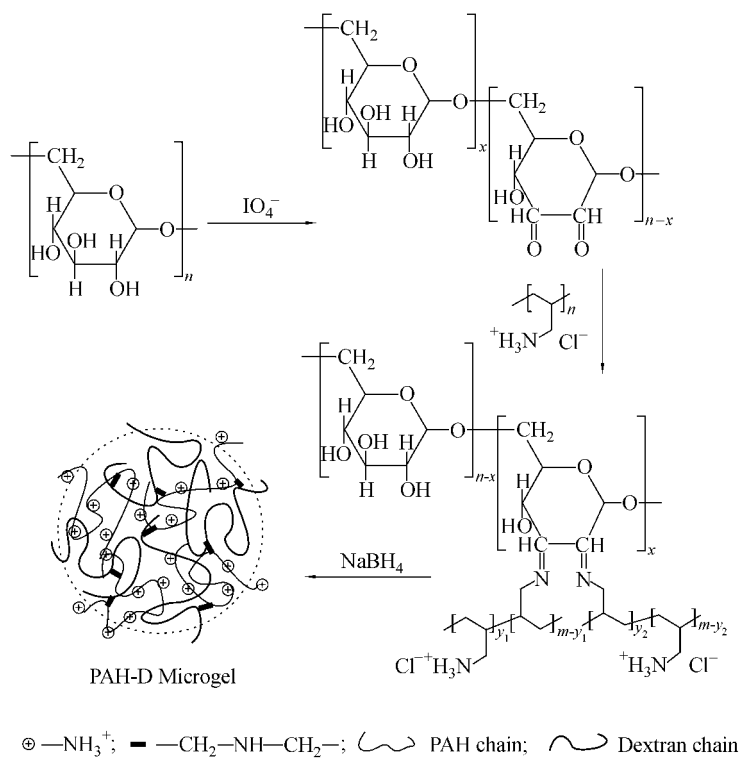


Fig. 5 Schematic illustration of the synthesis of microgels of PAH and dextran

5 层状组装法制备具有超疏水性的抗反射膜

抗反射薄膜可以有效减少光的反射,增大光学元件的光线透过率,对光学信号的收集具有重要意义^[26]. 通常一些具有低折光指数的材料(如 MgF₂)是可以作为抗反射涂层使用的. 然而自然界中存在的低折光指数的材料非常少. 通过向普通的具有较低折光指数的材料中引入微孔,可以有效降低材料的折光指数,用于抗反射膜的制备. 但由这些微孔材料构成的抗反射膜由于毛细作用容易吸附水份,从而增大涂层的折光指数,破坏薄膜的抗反射性能^[27]. 而且,水在近红外光谱区的影响更加严重,从而使得由微孔材料制成的抗反射膜在这一光波区域的使用受到了限制. 近红外光(800 ~ 2500 nm)经常用在军用夜视成像、光谱分析等领域中. 因而在近红外光区的光波抗反射具有重要的实际应用价值^[28]. 为了减少水份对抗反射膜性能的影响,制备具有防水能力的抗反射膜具有重要的实际意义.

在我们的研究中,将层状组装膜的超疏水功能与抗反射功能结合在同一膜中,制成了具有防

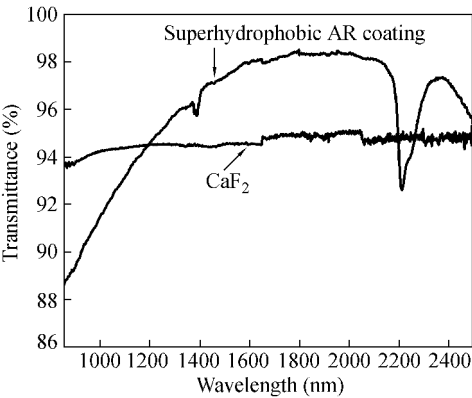


Fig. 6 Transmission spectra of as-fabricated superhydrophobic AR coating of (PDPA/SiO₂ nanoparticle) * 8 after the LbL deposition of (PDPA/sodium silicate) * 5 films and the subsequent chemical vapor deposition of fluoroalkylsilane POTS (solid line) and bare CaF₂ substrate

水能力的抗反射膜^[29]. 以石英基底为例,先在基底表面交替沉积 8 个双层的 PDPA/SiO₂ 粒子(直径为约 200 nm)多层膜,再沉积 5 个双层的 PDPA/水玻璃(sodium silicate)膜,这样便得到了具有微、纳米复合结构的复合多层膜. 然后,采用化学气相沉积的方法在这个表面上修饰一层低表面

能的物质全氟辛基三甲氧基硅烷. 这样制备的表面的水滴接触角超过 150°, 达到了超疏水的效果. 通过透射率的测试, 发现沉积在石英片上的涂层在 900 ~ 2500 nm 范围内可大大降低近红外的反射率, 增大光透过率 (如图 6). 并且我们的研究进一步证实了这种超疏水性能的引进在很大程度上可以抑制这种多孔抗反射膜对空气中水份的吸附, 因而使得所制备的抗反射膜具有一定的防水能力. 这种超疏水性能的抗反射膜在实际应用中能有效地减少外界环境的湿度对抗反射膜光学性

能的干扰, 因而具有重要的实际意义.

综上所述, 在过去几年的研究中, 我们针对层状组装技术发展过程中存在的若干问题进行了一些积极的探索. 在制备具有非对称结构层状组装膜、层状组装自支持膜、层状膜的图案化、高负载量的层状组装膜以及具有超疏水性能的增透涂层等方面我们取得了一些阶段性的成果. 期望在不久的将来, 利用层状组装技术, 开发出具有实际应用功能的膜材料.

REFERENCES

1 Lehn J M. Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives. Weinheim :VCH Publishers, 1995

2 Ringsdorf H, Schlarb B, Venzmer J. Angew Chem Int Ed, 1988, 27 :113 ~ 158

3 Decher G, Science, 1997, 277 :1232 ~ 1237

4 Zhang Xi (张希), Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (10) :905 ~ 912

5 Zhang X, Chen H, Zhang H Y. Chem Commun, 2007, 1395 ~ 1405

6 Decher G, Schlenoff J B. Multilayer Thin Films-Sequential Assembly of Nanocomposite Materials. Weinheim :Wiley-VCH, 2002

7 Iler R. J Colloid Interface Sci, 1966, 21 :569 ~ 594

8 Decher G, Hong J D. Makromol Chem, Macromol Symp, 1991, 46 :321 ~ 327

9 Wang L Y, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Chi L F, Fuchs H. Macromol Rapid Commun, 1997, 18 :509 ~ 514

10 Stockton W B, Rubner M F. Macromolecules, 1997, 30 :2717 ~ 2725

11 Lee H, Kepley L J, Hong H G, Mallouk T E. J Am Chem Soc, 1988, 110 :618 ~ 620

12 Xiong H M, Chen M H, Zhou Z, Zhang X, Shen J C. Adv Mater, 1998, 10 :529 ~ 532

13 Anzai J, Kobayashi Y, Nakamura N, Nishimura M, Hoshi, T. Langmuir, 1999, 15 :221 ~ 226

14 Shimazaki Y, Mitsuishi M, Ito S, Yamamoto M. Langmuir, 1997, 13 :1385 ~ 1387

15 Lvov Y, Yamada S, Kunitake T. Thin Solid Films, 1997, 300 :107 ~ 112

16 Li D Q, Ratner M A, Marks T J, Zhang C H, Yang J, Wong G K J. Am Chem Soc, 1990, 112 :7389 ~ 7390

17 Kang E-H, Jin P C, Yang Y Q, Sun J Q, Shen J C. Chem Comm, 2006, 4332 ~ 4335

18 Kang E H, Bu T, Jin P C, Sun J Q, Yang Y Q, Shen J C. Langmuir, 2007, 23 :7594 ~ 7601

19 Lu Y X, Hu W, Ma Y, Zhang L B, Sun J Q, Lu N, Shen J C. Macromol Rapid Commun. , 2006, 27 :505 ~ 510

20 Lu Y X, Chen X L, Hu W, Lu N, Sun J Q, Shen J C. Langmuir, 2007, 23 :3254 ~ 3259

21 Jiang C Y, Markutsya S, Oikus Y, Tsukruk V V. Nat Mater, 2004, 3 :721 ~ 728

22 Tang Z Y, Kotov N A, Magonov S, Ozturk B. Nat Mater, 2003, 2 :413 ~ 418

23 Ma Y, Sun J Q, Shen J C. Chem Mater, 2007, 19 :5058 ~ 5062

24 Lynn D M. Soft Matter 2006, 2 :269 ~ 273

25 Wang L, Wang X, Xu M F, Chen D D, Sun J Q. Langmuir 2008, 24 :1902 ~ 1909

26 Macleod H A, Thin Film Optical Filters, 2nd ed. Bristol Adam Hilger Ltd, 1986

27 Kleinfeld E R, Ferguson G S. Chem Mater, 1995, 7 :2327 ~ 2331

28 McClure W F. J. Near Infrared Spec, 2003, 11 :487 ~ 518

29 Zhang L B, Li Y, Sun J Q, Shen J C. J Colloid Interface Sci, 2008, 319 :302 ~ 308

LAYER-BY-LAYER ASSEMBLED POLYMERIC FILM

SHEN Jiacong, SUN Junqi

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

Abstract The layer-by-layer (LbL) assembly technique, which was developed by Decher and co-workers in the early 1990s, has been proven to be an effective method to fabricate multilayer films with tailored chemical composition and architecture in micro- and nanoscales. In the last decade, LbL assembly technique has made a rapid progress in film preparative methodologies and functional film materials. However, there are remaining challenges to scientists such as the general methods for fabrication of patterned films and multilayer films with noncentrosymmetric film structures, and so forth. In this paper, the recent progress in the fabrication and functionalization of the layer-by-LbL assembled polymeric multilayer film in our group is presented. Multilayer films with noncentrosymmetrically orientated azobenzene chromophores were fabricated by using the combination of surface sol-gel process and electrostatic LbL assembly technique, which can be used as second-order nonlinear optical film materials. A facile, cost-effective and generally applicable method for patterning LbL assembled polymeric multilayer films was developed by the combination of LbL assembly technique with room-temperature nanoimprinting technique. LbL assembled multilayer films with high loading capacity were fabricated by alternate deposition of slightly cross-linked polymeric microgels. Ion-triggered exfoliation method was developed to obtain large area free-standing LbL assembled polymeric multilayer film. Broad-band superhydrophobic antireflective (AR) coatings in near infrared (NIR) region with superhydrophobic surface were readily fabricated by the LbL assembly technique.

Keywords Layer-by-layer assembly technique, Polymeric film, Functional films