

功能性层层组装厚膜

孙俊奇

(吉林大学 超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 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。层层组装通常被认为是超薄膜的构筑方法。与超薄膜相比, 微米或亚微米的厚膜更容易实现高的负载、微纳复合结构的调控、多功能集成以及赋予膜更高的稳定性。以作者的研究结果为基础, 阐明了利用大尺度的构筑基元, 包括聚合物复合物、大尺度的无机粒子以及聚集的粒子, 可以方便地实现微米厚度的层层组装膜的快速构筑。以快速构筑的厚膜为功能载体, 实现了层层组装膜的自修复、高负载、细胞可控粘附及多功能集成。进一步, 将层层组装厚膜从基底上剥离制备了自支持膜, 拓展了层层组装膜的功能。

关键词: 层层组装; 功能膜; 聚合物复合膜

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)10-0040-08

Layer-by-Layer Assembled Functional Thick Films

SUN Junqi

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

Abstract: The layer-by-layer (LbL) assembly, which involves alternate deposition of species with complementary groups, has been demonstrated to be a convenient and versatile method to fabricate functional film materials with precise control of the chemical composition and structure. The LbL assembly is usually employed as a method for ultrathin film fabrication. Compared with ultrathin films, the LbL assembled films with micrometer-thickness have the irreplaceable advantages of high loading capacity, enhanced mechanical robustness, convenience in tailoring micro- and nanoscaled hierarchical structures and integrating multiple functions into one film. We demonstrate herein that building blocks with large dimensions, including polymeric complexes, large-sized inorganic particles and particle aggregates, can be LbL assembled to rapidly fabricate micrometer-thick composite films. Composite films with high loading capacity, self-healing ability, capable of controlling cell adhesion and integrating multiple functions and so forth were rapidly fabricated by LbL assembly of building blocks of large dimensions. Furthermore, the LbL assembled thick films can be exfoliated from substrates to produce highly stable free-standing films, which enrich largely the functionalities of the LbL assembled films.

Key words: layer-by-layer assembly; functional film; polymeric complexes

1 前言

层层组装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^[1-2]。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^[3], 但这一多层复合膜制备的方法并没有受到人们的重视。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^[4]。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, 层层组装正在成为构筑组成和结构精确可控的功能性膜材料和进行表面修饰的重要方法, 并日益受到人们的重视。

传统的层层组装被广泛认为是制备厚度小于100 nm 的超薄膜的构筑方法。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。利用层层组装技术构筑微米厚度的膜需要几十甚至几百个沉积周期才能实现, 需要耗费很长的时间。虽然超薄膜是功能化的模型体系, 但功能性层层组装膜的制备离不开微米或亚微米的厚膜。与超薄膜相比, 厚膜具有以下不可比拟的优

收稿日期: 2011-06-01

基金项目: 国家“973”项目子课题(2007CB808003); 国家自然科学基金项目(20774035, 20974037)

通信作者: 孙俊奇, 男, 1975年生, 教授

点：①厚膜具有大的负载容量；②厚膜容易实现微纳复合结构的调控；③厚膜允许在同一膜中集成更多的功能，实现多功能的协同；④厚膜通常具有高的机械稳定性。因此，层层组装膜在更多领域的应用要求实现层层组装膜厚度从纳米到微米尺度的跨越。尽管可以通过增加沉积层数的方法来构筑微米厚度的层层组装膜，但膜的制备过程非常耗时，不利于规模生产。因此，迫切地需要发展一些新的方法来实现层层组装厚膜的快速构筑。同时，尽管人们发展了几种层层组装膜的快速构筑方法，但层层组装膜的功能化的问题一直没有得到人们足够的重视。本文主要结合作者自己的研究工作，从层层组装厚膜的快速构筑方法，层层组装膜的功能化以及自支持的层层组装厚膜 3 个方面介绍功能性层层组装厚膜的研究现状及最新进展。

2 层层组装厚膜的快速构筑方法

在过去的几年中，科学家们已经发展了几种层层组装膜的快速构筑方法，主要包括将旋涂和喷涂与层层组装结合而衍生出的旋涂-层层组装^[5]和喷涂-层层组装^[6]以及指数增长的层层组装方法^[7]。与传统的层层组装膜的厚度随沉积层数线性增长不同，指数层层组装时，由于在膜的构筑过程中，聚电解质在膜中高度穿插（聚合物链的穿插厚度可达几个微米），所以膜的厚度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，进而实现层层组装膜的快速制备。上述方法虽然在一定程度上提高了层层组装膜的构筑速率，但仍存在缺点。如基于旋涂和喷涂的层层组装技术受基底的形状和大小限制，牺牲了传统的层层组装在非平面基底上大面积沉积多层膜的优点。而指数增长的层层组装膜仅限于某些弱聚电解质层层组装膜体系。上述层层组装膜的快速构筑方法的最大问题是膜结构难以调控。用大尺度的构筑进行层层组装，可以提供一种更直接地实现层层组装膜快速构筑及结构调控的方法^[8-10]。

2.1 聚合物复合物层层组装膜的快速构筑

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。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。利用聚合物复合物为构筑基元进行层层组装膜的构筑，不仅容易实现聚合物复合膜的快速构筑，而且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物膜的结构调控提供了空间，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及功能^[11]。下面以带相反电荷的聚电解质复合物层层组装直接构筑多孔聚合物膜来阐述聚合物复合物

物层层组装膜快速构筑的概念。

用非复合的带相反电荷的聚电解质复合物的层层组装通常很难直接获得微孔或微纳拓扑结构的聚合物膜，原因是聚合物链段的柔性使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。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而形成的聚电解质复合，由于内部交联位点的存在，与非复合的聚电解质相比具有大的刚性，所以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拓扑结构的聚合物膜。如将重氮树脂(DAR)分别和聚丙烯酸(PAA)、聚苯乙烯磺酸盐(PSS)的水溶液非等物质的量比复合，获得带负电荷的PAA-DAR复合物以及带正电荷的DAR-PSS复合物，其平均流体力学直径分别为~178 nm和125 nm。如图1所示，将PAA-DAR和DAR-PSS复合物交替沉积，可以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^[12]。20个沉积周期的PAA-DAR/DAR-PSS膜的厚为~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~40 nm。所以，大尺度的聚合物复合物的层层组装既可以实现膜的快速构筑，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。紫外光照使膜共价交联，提高了膜的稳定性。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。除了基于静电相互作用结合的聚电解质复合物外，具有大尺度的基于氢键的聚合物复合物^[13]以及聚电解质-表面活性剂复合物^[9]等都可以用于层层组装厚膜的快速构筑。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^[8-9, 12-13]；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^[11, 14-15]。

2.2 大尺度的无机粒子层层组装膜的快速构筑

用大尺度的构筑基元实现层层组装膜的快速构筑的概念可以从聚合物复合物拓展至大尺度的无机粒子。将50 nm的介孔二氧化硅粒子(MSiO₂)与聚二烯丙基二甲基铵盐酸盐(PDDA)经过3个周期的交替沉积，可快速制备同时具有可见光增透和防雾功能的双功能涂层^[10]。MSiO₂相对较大的尺度连同其本身快速的吸附动力学，使得3个沉积周期的PDDA/MSiO₂涂层具有良好的可见光增透和防雾功能，该双功能涂层的制备可以在少于40 min的时间内完成。MSiO₂在基底上的疏松沉积以及

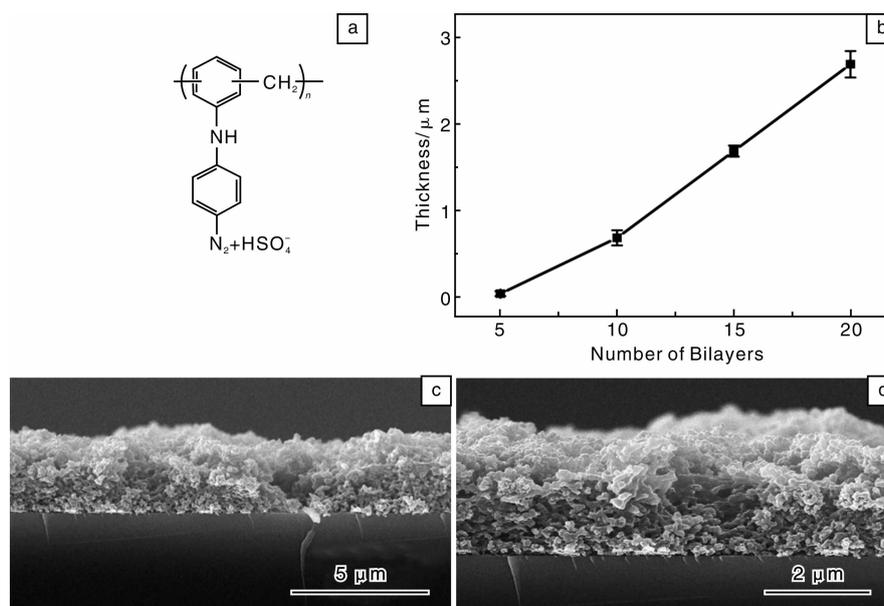


图 1 (a) DAR 的结构式, (b) 光交联后的 PAA-DAR/DAR-PSS 膜的厚度随沉积周期数的变化关系, (c, d) 光交联后的 (PAA-DAR/DAR-PSS) * 20 膜的剖面 SEM 照片

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, and (c, d) cross-sectional SEM images of a UV-irradiated (PAA-DAR/DAR-PSS) * 20 coating

本身高度多孔的特性确保了该涂层具有良好的超亲水性质和可见光增透能力, 沉积在石英基底上的 (PDDA/MSiO₂) * 3 涂层在可见光范围内的最大透过率可高达 99.9%。并且, 由于该涂层的制备不需要煅烧过程, 可以方便地在非平面的塑料基底, 如树脂眼镜、泳镜等的表面进行沉积。这种同时具有增透和防雾功能的双功能涂层在泳镜、潜望镜、腹腔镜、胃窥镜等的制备中具有重要的用途。

2.3 无机粒子聚集体的层层组装膜的快速构筑

除了大尺度的聚合物复合物和无机粒子外, 以聚集的无机纳米粒子为构筑基元同样可以实现功能性层层组装膜的快速构筑^[9]。将水溶液中聚集的尺度为 ~14 nm 的二氧化硅纳米粒子与聚烯丙基胺盐酸盐交替沉积, 快速制备了 (PAH/SiO₂) * 4 膜, 煅烧去除 PAH 后, 获得了宏观尺度上平整而微观尺度上粗糙的孔状 SiO₂ 膜, 经过化学气相沉积一层低表面能的全氟辛基三甲氧基硅烷 (POTS) 后, 快速制备了高透明的超疏水涂层 (图 2)。沉积在石英基底上的超疏水涂层的透过率不低于 93%, 与裸的石英基底相当, 水滴接触角约为 157°, 滚动角约为 1°, 这意味着附着于该涂层表面的灰尘很容易被水冲洗掉而实现涂层的自清洁。由 14 nm 二氧化硅构成的涂层, 可以有效地避免可见光的散射。同时, 由纳米粒子聚集体堆积而成的涂层具有微纳复合结构, 满足了超疏水表面对涂层粗糙度的要求。将该透明超疏水涂层沉积于可见光增透的多孔二氧化硅薄膜之上, 得到了具

有可见光增透性能的超疏水涂层, 其最大透过率高达 98% 以上。这类高透明的超疏水涂层可用于太阳能电池的制备, 既可以增加太阳能电池对光的利用效率, 又可以实现电池表面的自清洁功能。

3 快速构筑的功能性层层组装厚膜

3.1 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。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膜的制备方法, 我们成功制备了自修复超疏水涂层^[16]。如图 3a 所示, 将聚烯丙基胺 (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, 快速制备了具有微纳复合结构且具有通透微孔的 PAH-SPEEK/PAA 膜, 膜的厚度为 (2.7 ± 0.4) μm (图 3b)。化学气相沉积低表面能的 POTS 后, 获得了具有自修复功能的超疏水涂层 (图 3a, b)。(PAH-SPEEK/PAA) * 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 5c)。即使涂层因刮擦损伤时，也能实现超疏水的修复。这种自修复超疏水涂层只需在适度的湿度下就可以自发进行修复(30% 相对适度的条件下，修复需要 4 h)。

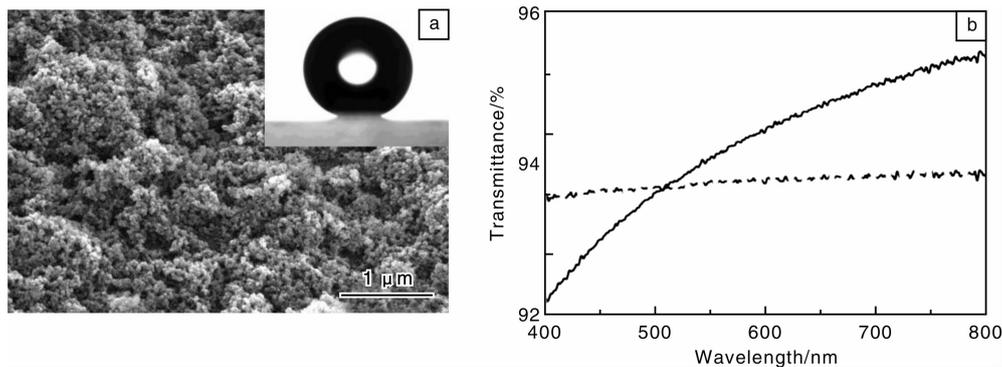


图 2 (a) 煅烧后的 (PAH/SiO₂) * 4 膜的扫描电镜照片。插图是沉积 POTS 后的膜的接触角，(b) 裸的石英片(点线)和沉积有超疏水 (PAH/SiO₂) * 4 膜的石英片(实线)的透过光谱图

Fig. 2 (a) Top-view SEM image of a calcined (PAH/SiO₂) * 4 film. Inset is the shapes of water droplets (4 μL) on the calcined (PAH/SiO₂) * 4 coating after POTS-modification, (b) transmission spectra of the superhydrophobic coatings of the calcined (PAH/SiO₂) * 4 film deposited on a quartz substrate (solid line) and a bare quartz substrate (dotted line)

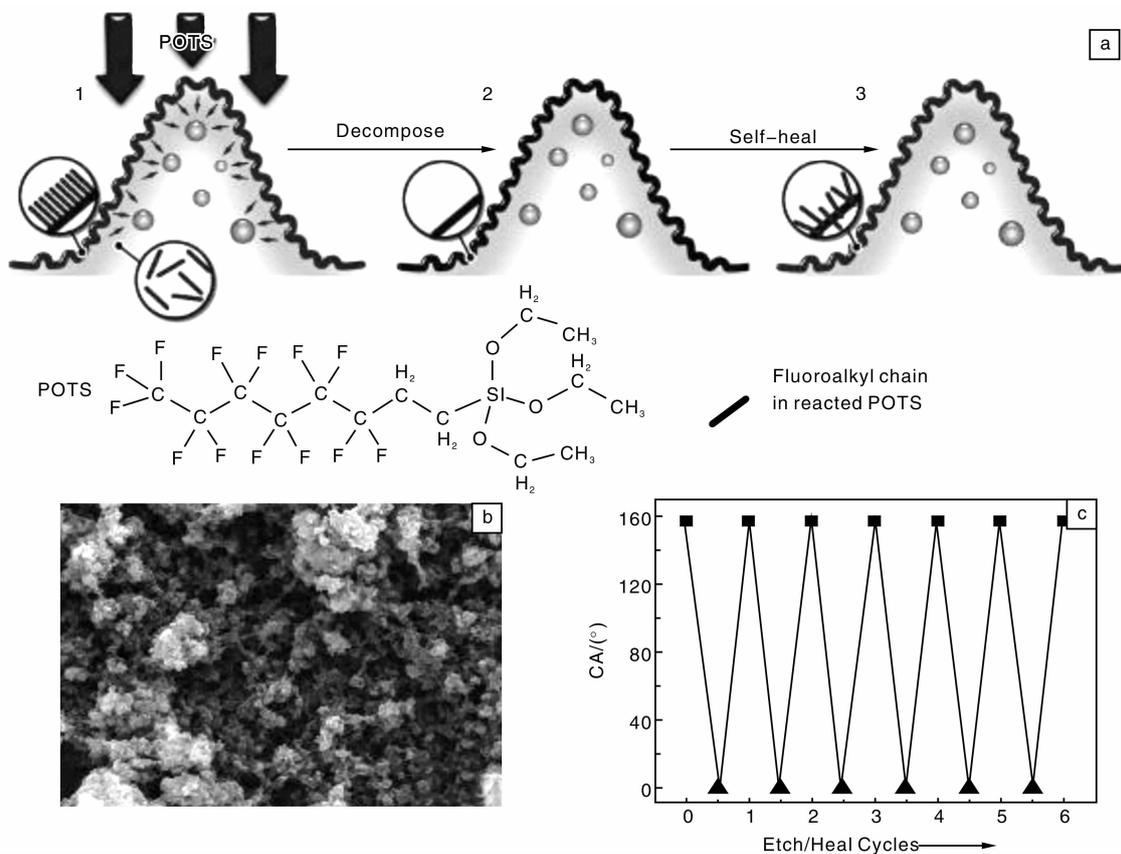


图 3 (a) 自修复超疏水涂层的修复原理，(b) (PAH-SPEEK/PAA) * 60.5 涂层的表面扫描电镜照片，(c) O₂ plasma 破坏后的超疏水涂层 (▲) 以及修复后的涂层 (■) 的水滴接触角

Fig. 3 (a) Working principle of self-healing superhydrophobic coatings, (b) top-view SEM images of a (PAH-SPEEK/PAA) * 60.5 coating on a silicon wafer, (c) contact angle (CA) of O₂ plasma-damaged superhydrophobic coating (▲) and the coating after self-healing (■)

3.2 均匀分散纳米填料的耐磨涂层

纳米填料 (Nanofillers) 在聚合物中的均匀分散是增强聚合物材料力学性能的关键问题之一。由于纳米尺度的无机填料具有高的表面能, 很容易发生聚集, 所以实现纳米填料在聚合物基体中的均匀分散面临巨大的挑战。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^[17]。基于 PAA 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 (平均粒径为 ~ 2 nm)。如图 4a 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, CaCO_3 纳米填料的均匀分散对于涂层机械性能的增强效果显著。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 1.1×10^4 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 1 100 个周期的刮擦后表面没有出现任何的划痕。由于层层组装的 $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 涂层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 4b 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。

3.3 高负载量的聚合物微凝胶层层组装膜

聚合物微凝胶可以看作是共价交联的聚合物复合物, 它不但具有较大的尺度, 凝胶内部还具有丰富的结合位点。利用聚合物微凝胶进行层层组装, 不仅可以实现微凝胶膜的快速构筑, 还可以实现客体物质的高负载与可控释放。将 PAH 和葡聚糖 (Dextran) 交联, 合成了聚烯丙基胺-葡聚糖微凝胶 (称为 PAH-D)。这种微凝胶内部含有大量自由的胺基, 层层组装的 PAH-D/聚阴离子多层膜用来大量装载带有负电荷的药物分子以及表面带负电荷的纳米粒子。PAH-D 微凝胶具有良好的 pH 和离子响应性, 可以将装载在 PAH-D 微凝胶层层组装膜中的药物以及纳米粒子释放出来^[18]。同时, PAH-D 微凝胶能直接在疏水基底上稳定沉积而无需任何基底修饰。利用上述特点, 结合层层组装技术可在非平面基底上制备多层膜的特性, 在直径为 0.3 mm 的疏水的蚕丝手术缝合线表面制备了 PAH-D/透明质酸 (HA) 多层

膜^[19]。这种微凝胶多层膜可负载消炎药物布洛芬, 并在生理条件下实现布洛芬的缓慢释放。这种载药的手术缝合线的优点是可以直接在缝合处给药, 以解决体内创伤缝合时局部给药困难的问题。同时, 用负载有 Fe_3O_4 纳米粒子的 PAH-D 微凝胶为层层组装膜的构筑单元, 成功地在聚乙烯介入导管表面制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PAH-D}/\text{PSS}$ 多层膜, 实现了导管磁共振下的可视化^[20]。进一步将 PAH-D 微凝胶的胺基与 CO_2 反应, 生成同时含有胺基和氨基甲酸的两性的聚合物微凝胶, 由其构筑的微凝胶多层膜实现了带相反电荷的小分子药物在同一膜中的大量负载和缓释^[21]。

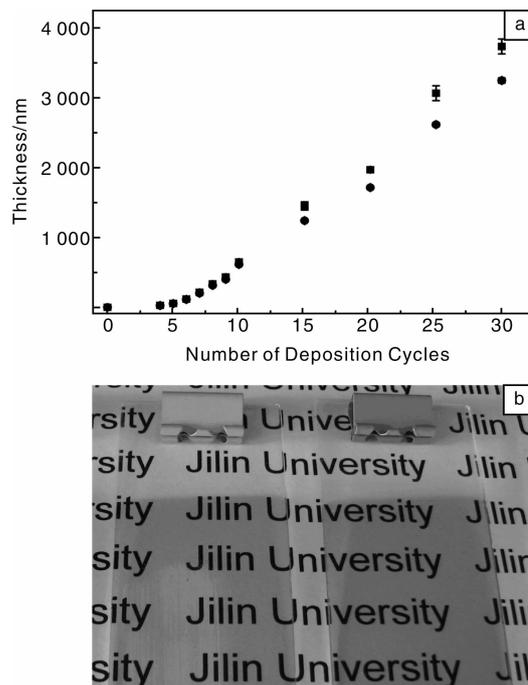


图4 (a) $\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}$ 膜的厚度与沉积周期数的关系曲线, ■和●分别为热交联前和热交联后的膜, (b) 偶氮苯涂层 (左) 和沉积有 $(\text{PAA-CaCO}_3/\text{PAH}) * 20$ 保护膜的偶氮苯涂层 (右) 经过刮擦测试后的照片

Fig. 4 (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

3.4 层层组装厚膜的室温压印及细胞粘附性的调控

虽然以往的研究表明图案结构的表面可以实现细胞的选择性黏附生长, 但图案的高度对于细胞黏附行为的研究一直没有引起人们的重视。我们的研究证明层层组装聚合物膜可以利用室温压印技术实现膜的图案化, 且

压印图案的结构, 包括宽度及高度能够实现精确的控制, 原因是层层组装聚合物膜具有可压缩性和流动性^[22]。将快速构筑的厚度为 $1.09 \mu\text{m}$ 的 (PAA/PAH) * 20 膜于室温下压印, 通过调控压印的条带的高度、宽度和间隔距离, 实现了粘附性细胞 NIH 3T3 纤维原细胞和 HeLa 细胞在图案化的 (PAA/PAH) * 20 膜表面的粘附和取向的控制^[23]。结果表明, 压印前的 PAA/PAH 膜无细胞毒性, NIH 3T3 和 HeLa 细胞均可以在其表面粘附生长。压印有线宽度/间隔宽度分别为 $6.5/3.5 \mu\text{m}$, 压印深度为 $1.29 \mu\text{m}$ 的 PAA/PAH 膜可以有效地抑制这两种细胞在其表面的黏附。保持压印深度 $1.29 \mu\text{m}$ 不变, 增加压印条带的宽度/间隔宽度至 $69/43 \mu\text{m}$, 或者保持压印条带的线宽度/间隔宽度分别为 $6.5/3.5 \mu\text{m}$ 不变, 降低压印深度至 $\sim 107 \text{ nm}$, 室温压印的 PAA/PAH 表面由憎细胞逐渐转变为亲细胞。所以通过室温压印技术, 很容易获得图案尺度和高度可控的层层组装膜, 从而方便地实现细胞在其上面的粘附和生长行为。其中, 细胞粘附和图案高度有关, 这一现象只有在压印的层层组装厚膜中才能观察到。

4 层层组装自支持膜

快速构筑的层层组装厚膜具有良好的机械稳定性, 能够从基底上剥离下来, 制备在空气中稳定存在的自支持膜。自支持膜消除了基底对膜的束缚, 将进一步拓展膜的功能。层层组装膜虽然可以通过牺牲层及基底溶解的方式获得, 但发展新的自支持膜的剥离方法, 是拓展层层组装自支持膜功能的基础。

4.1 离子剥离制备层层组装自支持膜

离子剥离技术是在膜与基底之间引入无机离子, 破坏膜与基底的作用力, 将层层组装膜从基底上完整地剥离下来, 进而制备自支持膜的一种有效方法^[24]。离子剥离可实现非平面基底上大面积层层组装自支持膜的剥离, 也可实现层层组装膜剥离程度的控制 (如部分剥离), 具有以往的基于牺牲层和溶解基底的自支持膜制备方法所不具备的优点。如果将热交联的沉积在 PDDA 修饰的基底上的微米厚的 PAA/PAH 多层膜浸泡在 pH 2.0 的酸性水溶液中, 该多层膜就可快速完整地从中剥离下来, 形成在水中或空气中稳定存在的自支持膜。

4.2 层层组装自支持膜构筑高效的促动器及行走装置

尽管人们已经制备出了能够感知各种刺激的促动器 (Actuators), 但是对刺激快速响应, 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却面临极大的挑战^[25]。热交联的 PAA/PAH 膜具有快速的吸水膨胀和失水收缩的能力, 当环境相对湿度由 0 升高到 100% 时, PAA/PAH 膜可吸收相当于本身质量 12.5% 的水。在热交联的 PAA/PAH 膜表面旋涂光交联的不吸收水的 Norland Optical Adhesive 63 (NOA 63) 聚合物层, 再将它们从基底上剥离, 制备了双层结构的聚合物自支持膜。其中热交联的 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 PAA/PAH 层和 NOA 63 层对水的膨胀能力有着巨大差异, 双层结构的自支持膜在环境湿度变化下发生快速可逆的弯曲响应, 可用作湿度响应的促动器。如图 5a 所示, 在促动器的两端连接 2 个聚对苯二

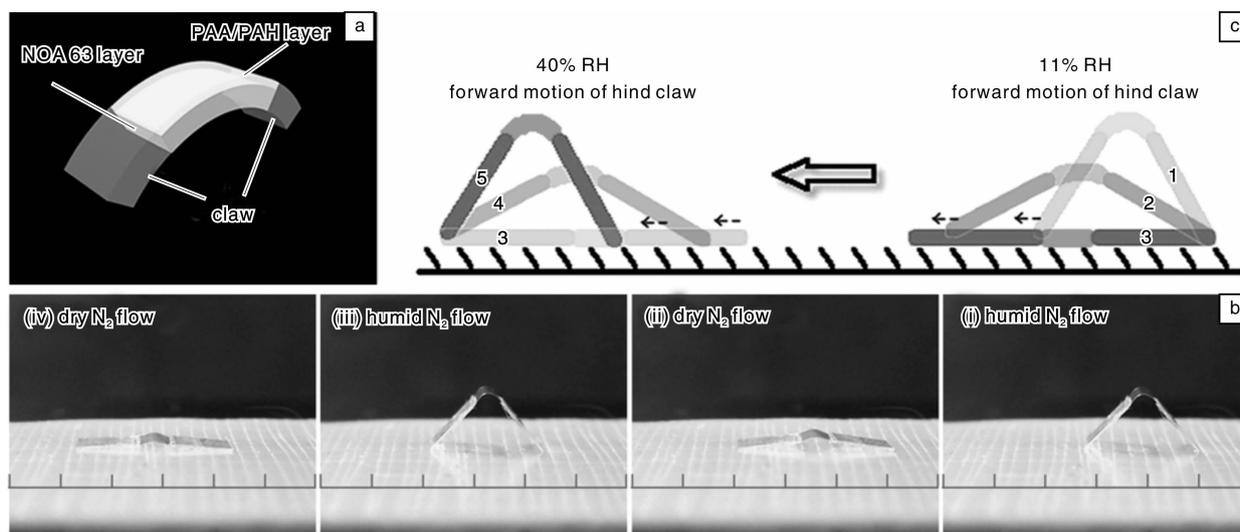


图 5 (a) 行走装置的结构, (b) 行走装置在湿度为 11% 和 40% 交替变化时在棘齿结构的基底上行走, (c) 湿度驱动的行走装置在带有锯齿的基底上运动的示意图

Fig. 5 (a) Configuration of the walking device, (b) Locomotion of the walking device on a polyethylene (PE) ratchet substrate when RH is alternated between 11% and 40%, and (c) Breakdown drawing of the walking movements of the device on the substrate with ratchets driven by humidity

酸乙二酯(PET)基片,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,行走装置能在棘齿结构的基底上快速行走(图 5b 和 c)。实验结果表明,当环境相对湿度在 11% 和 40% 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、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,主要源于热交联的 PAA/PAH 聚电解质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^[26]。

5 结 语

层层组装作为一种复合膜制备的有效方法,能够实现膜组成和结构的精细调控,并能在非平面基底上大面

积制备复合膜,膜制备的重现性好,所以日益受到人们的关注,成为复合膜制备的重要手段。层层组装在构筑微米或亚微米厚度的膜材料时需要耗费较长的时间,所以人们通常把层层组装仅用作超薄膜的构筑。与超薄膜相比,微米或亚微米的厚膜更容易实现高的负载、微纳复合结构的调控、多功能集成以及赋予膜更高的稳定性。以聚合物复合物、无机粒子及其聚集体等大尺度构筑单元进行层层组装,可以实现层层组装膜的快速构筑和结构调控,获得超薄膜所不具备的功能,如自修复、多功能集成及响应性自支持膜等。层层组装厚膜的构筑依赖于新的层层组装方法的发展,随着人们对层层组装厚膜的重视,层层组装厚膜快速构筑方法将不断出现。层层组装厚膜必将拓展层层组装膜的功能,并推进层层组装膜从实验室走向应用。

参考文献 References

- [1] Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites[J]. *Science*, 1997, 277: 1 232 – 1 237.
- [2] Zhang X, Chen H, Zhang H Y. Layer-by-Layer Assembly: from Conventional to Unconventional Methods[J]. *Chem Commun*, 2007, 1 395 – 1 405.
- [3] Iler R K. Multilayers of Colloidal Particles[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1966, 21: 569 – 594.
- [4] Decher G, Hong J D. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process; I. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles on Charged Surfaces[J]. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1991, 46: 321 – 327.
- [5] Cho J, Char K, Hong J D, et al. Fabrication of Highly Ordered Multilayer Films Using a Spin Self-Assembly Method[J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 1 076 – 1 078.
- [6] Schlenoff J B, Dubas S T, Farht T. Sprayed Polyelectrolyte Multilayers[J]. *Langmuir*, 2000, 16: 9 968 – 9 969.
- [7] Picart C, Mutterer J, Richert L, et al. Molecular Basis for the Explanation of the Exponential Growth of Polyelectrolyte Multilayers[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 12 531 – 12 535.
- [8] Liu X K, Zhou L, Geng W, et al. Layer-by-Layer-Assembled Multilayer Films of Polyelectrolyte Stabilized Surfactant Micelles for the Incorporation of Noncharged Organic Dyes[J]. *Langmuir*, 2008, 24: 12 986 – 12 989.
- [9] Li Y, Liu F, Sun J Q. A Facile Layer-by-Layer Deposition Process for the Fabrication of Highly Transparent Superhydrophobic Coatings[J]. *Chem Commun*, 2009, 2 730 – 2 732.
- [10] Zhang L, Qiao Z A, Zheng M, et al. Rapid and Substrate-Independent Layer-by-Layer Fabrication of Antireflection and Antifogging-Integrated Coatings[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6 125 – 6 130.
- [11] Zhang L, Zheng M, Liu X K, et al. Layer-by-Layer Assembly of Salt-Containing Polyelectrolyte Complexes for the Fabrication of Dewetting-Induced Porous Coatings[J]. *Langmuir*, 2011, 27: 1 346 – 1 352.
- [12] Zhang L, Sun J Q. Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolyte Complexes for the Fabrication of Foam Coatings with High Loading Capacity[J]. *Chem Commun*, 2009: 3 901 – 3 903.
- [13] Liu X K, Dai B Y, Zhou L, et al. Polymeric Complexes as Building Blocks for Rapid Fabrication of Layer-by-Layer Assembled Multilayer Films and Their Application as Superhydrophobic Coatings[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19: 497 – 504.
- [14] Zhang L, Sun J Q. Layer-by-Layer Codeposition of Polyelectrolyte Complexes and Free Polyelectrolytes for the Fabrication of Polymeric Coatings[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 2 413 – 2 420.
- [15] Guo Y M, Geng W, Sun J Q. Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolyte-Polyelectrolyte Complexes for Multilayer Film Fabrication[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 1 004 – 1 010.
- [16] Li Y, Li L, Sun J Q. Bioinspired Self-Healing Superhydrophobic Coatings[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6 129 – 6 133.
- [17] Liu X K, Zhou L, Liu F, et al. Exponential Growth of Layer-by-Layer Assembled Coatings with Well-Dispersed Ultrafine Nanofillers: A Facile Route to Scratch-Resistant and Transparent Hybrid Coatings[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7 721 – 7 727.
- [18] Wang L, Wang X, Xu M F, et al. Layer-by-Layer Assembled Microgel Films with High Loading Capacity: Reversible Loading and Release of Dyes and Nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2008, 24: 1 902 – 1 909.
- [19] Wang L, Chen D D, Sun J Q. Layer-by-Layer Deposition of Polymeric Microgel Films on Surgical Sutures for Loading and Release of Ibuprofen[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 7 990 – 7 994.
- [20] Wang X, Zhou S Y, Lai Y, et al. Layer-by-Layer Deposition of Magnetic Microgel Films on Plastic Surfaces for the Preparation of Magnetic Resonance Visibility Enhancing Coatings[J]. *J Mater*

- Chem, 2010, 20: 555 – 560.
- [21] Wang X, Zhang L B, Wang L, *et al.* Layer-by-Layer Assembled Polyampholyte Microgel Films for Simultaneous Release of Anionic and Cationic Molecules [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 8 187 – 8 194.
- [22] Lu Y X, Hu W, Ma Y, *et al.* Patterning Layered Polymeric Multilayer Films by Room-Temperature Nanoimprint Lithography [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 505 – 510.
- [23] Lu Y X, Sun J Q, Shen J C. Cell Adhesion Properties of Patterned Poly (Acrylic Acid)/Poly (Allylamine Hydrochloride) Multilayer Films Created by Room-Temperature Imprinting Technique [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 8 050 – 8 055.
- [24] Ma Y, Sun J Q, Shen J C. Ion-Triggered Exfoliation of Layer-by-Layer Assembled Poly (Acrylic Acid)/Poly (Allylamine Hydrochloride) Films from Substrates; a Facile Way to Prepare Free-Standing Multilayer Films [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 5 058 – 5 062.
- [25] Ma Y, Sun J Q. Humido- and Thermo-Responsive Free-Standing Films Mimicking the Petals of the Morning Glory Flower [J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 898 – 902.
- [26] Ma Y, Zhang Y Y, Wu B S, *et al.* Polyelectrolyte Multilayer Films for Building Energetic Walking Devices [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6 254 – 6 257.

我国锂电池产业区域布局呈三大发展趋势

未来,我国锂电池产业空间演变将呈现出三大趋势,即产业梯度转移趋势加剧,中西部地区比较优势明显,上游的锂电池材料产业更多的集中在东部地区,而下游的电芯组装等环节将逐步向中西部地区转移;锂离子动力电池成为升级方向,产业向传统汽车城市汇集。高端锂电池材料“门槛”较高,东部区域优势将更加明显,以北京、江苏、上海等为代表的智力密集型东部区域将继续保持垄断地位。9月上旬,赛迪投资顾问公司发布的《中国锂离子电池产业地图白皮书(2011)》对我国锂电池产业的区域特点和发展趋势进行了分析。

2010年,中国锂电池市场规模达到276.1亿元,较2009年增长37.9%。从产量上来看,2010年中国锂离子电池产量达到36.7亿块,同比增长33.9%。

从2010年中国锂离子电池产业产值分布中可以看出,我国的锂电池产业主要集中分布在以广东地区为代表的珠三角、以江浙为代表的长三角和以京津地区为代表的京津唐地区。同时,由于锂电池的产业链向上游延伸到了锂矿资源,因此以江西宜春、四川阿坝、青海和西藏等为代表的锂矿资源丰富的地区则具备了发展锂电池产业得天独厚的条件,这些地区纷纷提出了适合于自身的锂电池产业发展思路。

随着竞争的加剧,我国锂电池产业的转移和融合的趋势也渐趋明显。

劳动密集型环节梯度转移趋势加剧,上游锂矿环节中西部地区资源优势明显。珠三角地区汇聚了大量的锂电池制造企业,随着内地劳动力成本的逐步降低,电芯组装等劳动密集型环节将逐步由沿海向内地转移。而从产业链上游来看,锂电池的重要原材料碳酸锂主要来自于矿石和卤水。中国锂矿主要分布在四川、江西、湖南和河南等地,卤水主要集中在青海和西藏。江西宜春、江西新余、四川阿坝、青海和西藏等占据资源优势的中西部城市开始加大锂电池产业的投资力度。

锂离子动力电池成为升级方向,产业向传统汽车城市汇集。锂电池的发展方向在于汽车动力电池,因此锂电池相关产业链各方多采取合资合作的方式发展锂离子动力电池产业。其中最典型的模式为“汽车整车厂+锂离子电池厂商”和“汽车零部件厂商+锂离子电池厂商”。因而锂离子动力电池产业呈现出向传统汽车工业城市汇集的趋势,北京、上海、合肥、广东等汽车城市将成为未来锂离子动力电池产业重点布局的城市。

高端锂电池材料“门槛”较高,东部优势区域将保持产业集聚。锂离子动力电池产业化的瓶颈在于其技术性能和安全性,而高端电池材料则是锂离子动力电池性能的决定因素。以隔膜、六氟磷酸锂等为代表的高端锂离子电池材料有着较高的进入“门槛”,以北京、江苏、上海等为代表的技术密集型区域将继续保持垄断地位。

(来源:凤凰网)