

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.029

层层自组装技术在薄膜制备方面的研究进展^{*}

段婷婷,郑威,刘秀菊,黄玉松,汪得功,王吉辉,郭雁,李宁,王玲,辛培训

(中国兵器工业集团第53研究所,济南 250031)

摘要:层层自组装技术是一种简便有效的、在应用时需要借助一定的驱动力的、能合成多层膜的方法。主要概述了层层自组装技术的基本特性和应用,包括特点、基本类型和层层自组装技术的优缺点,重点介绍了在薄膜制备方面的研究进展,探讨了其未来的发展趋势。

关键词:层层自组装;类型;原理;薄膜;应用;进展

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0139-04

Research Progress of Layer-by-layer Self-assembly Technology in Preparation of Thin Films

DuanTingting, ZhengWei, Liu Xiuju, HuangYusong, Wang Degong, Wang Jihui, Guo Yan, Li Ning, Wang Ling, Xin Peixun

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract : Layer-by-layer self-assembly technology is a method that it is simple and effective, need to use a certain driving force in the application, can synthesize multi-layer film. The research progress of development and application of layer-by-layer self-assembly technology was mainly introduced, including the principle and characteristics, basic types, the advantages and disadvantages, as well as the preparation of film, discussing the future development trend.

Keywords : layer-by-layer self-assembly technology ; type ; principle ; film ; application ; progress

层层自组装技术是继分子自组装技术和L-B膜技术之后发展起来的。然而层层自组装作为一种新型技术,能够实现在分子水平上控制膜的组成、结构和厚度,因而在功能薄膜材料领域和核壳结构材料中有着广泛应用^[1]。同时层层自组装又能控制所制备薄膜的形貌,因此受到人们的关注,在未来的发展中层层自组装作为一种简便可控的方法将会应用于更多的领域。

目前,层层自组装技术被应用于仿生领域,制备仿生材料。所谓仿生材料,是指模拟生物的各种特点或特性而开发的材料。模拟生物自然形成过程,利用层层自组装技术,为研发仿生复合材料奠定了基础。在仿生复合材料方面,根据贝壳珍珠层的软硬交替结构,制备了仿生陶瓷基复合材料,其断裂功提高约12倍,取得了优异的成果。目前,利用层层自组装技术仿生制备一些结构材料还在试验阶段,只有简单的薄膜的成品,所制备薄膜用于其他材料中作为复合材料,其性能较为优异。

1 层层自组装技术的简介

1.1 层层自组装的定义及特点

所谓层层自组装技术—基本原理就是逐层交替沉积,是利用某一模板,再通过一些功能基团的强相互作用(如化学键等)或弱相互作用(如静电引力、氢键、配位键等),驱使目标化合物自发地在模板上缔和形成结构完整、性能稳定、具有某种特定功能薄膜的一门技术^[2]。层层自组装技术是

基于分子间发展起来的,因此其优点是操作比较简单、制备的薄膜的厚度可以人工控制,对于制备功能纳米材料更是一个有效的、便捷的方法,尤其是在制备超薄多层膜方面具有很大的优势。自然界中一些生物的外壳,即是利用外界环境中的无机矿物层层自组装成为其自身软体组织的“铠甲”。

1.2 层层自组装技术的基本类型

层层自组装技术的主要类型有静电、氢键、配位、共价键、电荷转移和特异性分子识别层层自组装等。常见的也是目前最常用的就是静电和氢键层层自组装技术,但共价键层层自组装技术所形成的薄膜是以共价键结合,其性能比静电和氢键结合的优异,在极性溶液中稳定性也很好,但形成共价键比静电作用和氢键困难,因此,目前使用最多的还是静电层层自组装技术。

(1) 静电层层自组装技术。

静电层层自组装技术又叫静电交替沉积技术,是基于离子所带正负电荷间相互作用的一种自组装分子技术^[3-4]。

该技术的基本原理是通过离子间的静电吸引作用使多层膜之间结合比较紧密,其制备过程如图1所示^[5]。利用此方法可以控制膜的结构和厚度,还可以引入一些功能大分子和特殊基团,但同时也会限制成膜材料的种类。

^{*} 国防基础科研计划项目(JCKY2016208B012)

联系人:段婷婷,研究生,主要从事复合材料研究

收稿日期:2017-10-07



图1 吸附前2步的简化分子图

(2) 氢键层层自组装技术。

氢键层层自组装技术是利用分子之间的氢与电负性大的分子相结合形成氢键进而形成多层膜。该方法不存在链段间静电排斥作用,所以制备的多层膜厚度比静电层层自组装技术明显增大,且适用于非水溶剂中^[6]。因为氢键作用力比静电作用的弱,所制备多层膜性能不稳定,对外界环境各因素比较敏感,制备的薄膜随着环境改变发生解离^[7],因此,相对于静电作用来说,氢键层层自组装技术的应用比较少。

2 层层自组装技术在薄膜制备方面的应用

层层自组装技术应用于薄膜研制,在制备方面具有效率高、能耗低、操作简便等特点。最开始制得的薄膜分离效率较低,且膜的力学强度较差,容易破碎,随着技术的改进和研究者的探索,所制备的薄膜在强度和选择性上都有了很大的突破。目前最常使用的是静电层层自组装技术,制备较多的是用于传感器和光电器件的多层膜。目前,随着石墨烯的研究越来越成熟,利用层层自组装技术制备石墨烯及其石墨烯复合材料已成为研究热点,其应用也会更广泛。

2.1 制备分离膜

通过静电作用组装的复合膜,主要用于渗透气化、反渗透和气体分离和食品储藏等方面^[8-10]。Lin Wang等^[11]制备的用聚电解质/氧化石墨烯多层纳滤膜,使用该纳滤膜去除水中的甲基蓝分子时,其分子的截留率达到99.2%,使其分离性能、稳定性和抗污能力比单一的聚电解质纳滤膜显著提高。贾瑞等^[12-13]利用共价键和配位作用研制除了共价自组装纳滤膜和金属配位自组装纳滤膜,经过对两种纳滤膜进行分离实验表明,其分离效果显著提高,对一些无机盐的截留率达到了80%~90%以上,同时薄膜的抑菌性和稳定性较好。赵胜君等^[14]利用氧化石墨烯制备了高选择性复合薄膜,该复合膜的亲水性和选择性均较高,在防污和水的软化方面具有很高的应用前景。高克等^[15]制备了较为新颖的氧化石墨烯-陶瓷复合纳滤膜,这种创新的无机-无机复合薄膜利用氧化石墨烯薄的层状结构,结合多孔的陶瓷薄膜,对无机盐的一些成分实现了有效的截留,成为一种新型的纳滤膜。除此之外,还有部分共价层层自组装制备的纳滤膜^[16],此膜对盐离子的截留率较高,有较好的耐溶剂性和抗污染性。

2.2 制备生物传感器

由于时代的发展,人们对于在医学、环境、军事应用及食品等领域里使用的薄膜要求越来越高,对能够简单、快速、

连续的原位检测技术的需求不断增长,这极大地促进了生物传感器的发展^[17-19]。通过静电作用将带电荷的生物大分子制备成多种具有生物活性生物大分子复合薄膜,此种复合膜在生物传感器方面有着重要应用,有的用于生物医药,有的用于检测有毒成分以保护环境。如张岩^[20]等制备的用于新型无标记、高灵敏电流型免疫传感器的多层复合膜,将其用于检测污泥中的联四苯,该传感器制备简单、灵敏度高、稳定性好,可以重复使用,在环境保护方面起到重要的作用。

近年来,电化学免疫传感器成为研究的热点^[21-22],其特点是体积小、专一度强、灵敏度高、检测快速和成本低等,在临床医学、环境和食品工业等领域有重要应用。张立等^[23]利用层层自组装技术制备的三维多层网状薄膜增加了电极表面的活性位点,检测灵敏性和可靠性均很高。

多金属氧酸盐(简称多酸)^[24],由于其分子结构独特、且具有多样性和可调性,近年来,被广泛用于制备多酸超薄膜,这种新型的薄膜材料在很多领域都具有广泛的用途,尤其在气体传感方面的应用具有很大的潜在价值,可以监测空气质量状况,用于一些污染性较高的化工厂等具有很好的效果。

2.3 制备光电器件

通过层层自组装制备光电器件中的多层膜,提高了其优异的传导性能及光学性能^[25]。有通过添加光敏离子使多层膜具备荧光性能;有通过加热使其产生荧光;还有的多层膜在电催化和透光性能方面有优异的性能;将多层膜用于超级电容器的电极,增加了其储电性能,使超级电容器存储电荷的能力和容量均比普通电容器的高。

刘树武等^[26]制备的TiO₂/磷钨酸(PW12)复合材料,对此材料作为催化剂在紫外等下对甲基橙进行催化降解实验,结果表明当薄膜层数为10层时降解率达到最大;用此薄膜作为催化剂降解甲基橙的效率显著提高。Dong Xinyi等^[27]制备了Co-Al氧化物纳米片和石墨烯的多层复合薄膜材料,此薄膜应用于超级电容器的电极,由于超级电容器本身的优势,借助于多层复合薄膜的优异性能,使其储存电荷的能力比普通电容器的高。王天雷等^[28-29]总结近年来基于层层自组装技术制备的类水滑石基新型薄膜材料的应用,表明,此类薄膜的应用领域较为广泛,不仅在光电方面具有很好的性能^[30],在催化、无机材料及生物科技方面产生了深远的影响。

袁素璐等^[31]以结晶的二氧化钛为原料,在不使用聚电解质的情况下,免除了高温煅烧,直接在柔性透明导电基底上制备了全纳米二氧化钛颗粒自组装薄膜,该薄膜作为工作电极,通过在三电极体系中做光电化学测试表明,其光电流强度是单一二氧化钛P25组装的薄膜电极的光流强度的1.25倍,使其应用更为广泛。王凯茜等^[32]将利用层层自组

装法按树叶提取液绿色还原氧化石墨烯(G-rGO)电极和微生物还原氧化石墨烯(B-rGO)电极依次作为微生物燃料电池(MFC)阳极进行电化学实验,研究表明,G-rGO电极电阻更小,导电性能更优越,显著高于普通材料的电极的导电性。

孙军等^[33]以聚丙烯酸修饰的石墨烯和聚苯胺作为组装单元,采用层层自组装技术制备了聚丙烯酸非共价修饰的石墨烯/聚苯胺复合膜,该复合膜有优良的电催化性能。

太阳能电池一直以来都是研究的热点,利用太阳能代替其他光电器件,减少一些能源的浪费,并利用光电转换保护环境,也是未来发展的趋势。苏彦勋等^[34]利用层层自组装技术制备的太阳能电池将会应用于更广泛的领域。

2.4 制备高性能涂层

除上述分离膜、传感器和光电器件方面的应用外,所制得的多层膜还可以用于抗菌或防火涂层等方面。

张锋等^[35-37]在医药抗菌方面做出了突出的贡献,利用层层自组装技术制备了大分子涂层和药物载体,对于制备的多层膜用于涂层可以达到抗菌效果,其作用可以与抗菌药物和抗菌大分子(如具有抗菌作用的蛋白、多肽、抗菌酶、抗生素等)相媲美,同时还可以杀灭细菌,同时具有较高的生物活性,还可以用于骨整合;而所制备的载体药物具有很好的靶向功能,作为临床癌症的治疗具有一定的成效,会受到越来越多医学家的关注。雷文茜等^[38]制备了具有独特的动态特点的聚电解质多层膜,该薄膜在酸和饱和水蒸汽的状态下能实现多孔和致密的转变,用于抗菌涂层方面,可以有效地抑制或杀灭细菌。陈小璇等^[39-40]等制备了有机-无机杂化膜和氧化石墨烯和碳纳米管的二元杂化膜,作为涂层用于棉织物和泡沫方面,赋予了棉织物和泡沫材料良好的阻燃性能,并有消除余焰的作用,可以用于一些灭火设施,起到更好的保护作用。

3 结语

层层自组装技术作为一种新的技术,已经应用到了更为广泛的领域中,若层层自组装技术能靠化学键作用来实现,其性能将会有空前的提高。目前将层层自组装应用于仿生上成为热点,如贝壳珍珠层仿生材料,以有机基质作为基体,其无机矿物交替沉积层层自组装在基体上形成珍珠层仿生材料,或以有机质作为基体,聚合物或其他复合物通过层层自组装与基体形成层状复合膜,这种仿生材料其性能可能会有所提高,其应用也会备受关注。由于环境状况的日益恶化,在自降解方面应该大力提倡,可以将光敏基利用层层自组装技术接枝进复合膜,在光照情况下不仅能变色还能降解,应用于环境保护方面。

参考文献

- [1] 刘宗怀,等. 陕西师范大学学报:自然科学版,2010,38(4):65-72.
Liu Zonghuai, et al. Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science Edition, 2010, 38(4):65-72.
- [2] 杨耀彬,等. 化学世界,2014,55(10):636-640.
Yang Yaobin, et al. Chemical World, 2014, 55(10):636-640.
- [3] Song Zhijian, et al. Macromol Biosci, 2009, 9(3):268-278.
- [4] Hu Y Cai K. Journal of Biomedical Engineering, 2008, 25(3):738-741.
- [5] 李建波,等. 世界科技研究与发展,2007,29(3):31-38.
Li Jianbo, et al. World Sci-Tech R & D, 2007, 29(3):31-38.
- [6] Sun Junqi, et al. Macromol Chem Phys, 2001, 202(7):967-973.
- [7] 张仲达,等. 材料导报 A, 2017, 31(3):40-45.
Zhang Zhongda, et al. Materials Review A, 2017, 31(3):40-45.
- [8] 纪树兰,等. 膜科学与技术, 2011, 31(3):156-161.
Ji Shulan, et al. Membrane Science and Technology, 2011, 31(3):156-161.
- [9] Cui Shaoqing, et al. Sensors & Actuators B Chemical, 2016, 233:337-346.
- [10] 彭盛峰,等. 食品工业科技, 2015, 36(9):391-394.
Peng Shengfeng, et al. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(9):391-394.
- [11] Lin Wang, et al. Separation and Purification Technology, 2016, 160:123-131.
- [12] 贾瑞. 共价层层自组装纳滤膜的制备及性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2014.
Jia Rui. Preparation and performance of self-assembly nanofiltration membrane based on covalent interaction[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [13] 王婷婷. 基于金属配位作用的层层自组装纳滤膜的制备及性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2014.
Wang Tingting. Preparation and performance of layer-by-layer self-assembly nanofiltration membrane based on metal-ligand coordination interaction[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [14] 赵胜君,等. 物理化学学报, 2016, 32(3):723-727.
Zhao Shengjun, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(3):723-727.
- [15] 高克,等. 化工学报, 2017, 68(5):2177-2185.
Gao Ke, et al. CIESC Journal, 2017, 68(5):2177-2185.
- [16] 季晓飞,等. 广东化工, 2017, 44(2):18-19.
Ji Xiaofei, et al. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(2):18-19.
- [17] 殷明杰,等. 化学进展, 2011, 23(12):2568-2575.
Yin Mingjie, et al. Progress in Chemistry, 2011, 23(12):2568-2575.
- [18] Zhong Yayun, et al. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 669:146-155.

- [19] Koo W T, et al. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 223:301–310.
- [20] 张岩, 等. *高等学校化学学报*, 2013, 34(5):1 092–1 098.
Zhang Yan, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(5):1 092–1 098.
- [21] 王广凤, 等. *分析化学*, 2013, 41(4):608–615.
Wang Guangfeng, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(4):608–615.
- [22] 张岩, 等. *高等学校化学学报*, 2013, 34(5):1 092–1 098.
Zhang Yan, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(5):1 092–1 098.
- [23] 张立, 等. *分析化学*, 2013, 41(12):1 795–1 800.
Zhang Li, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(12):1 795–1 800.
- [24] 刘忠成, 等. *应用化学*, 2015, 32(3):245–254.
Liu Zhongcheng, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(3):245–254.
- [25] Wan Chieh Hao, et al. *Catalysis Today*, 2016, 278:237–246.
- [26] 刘树武, 等. *硅酸盐通报*, 2016, 35(4):1 090–1 095.
Liu Shuwu, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(4):1 090–1 095.
- [27] Dong Xinyi, et al. *Langmuir*, 2012, 28(1):293–298.
- [28] 王天雷, 等. *化工进展*, 2013, 32(7):1 584–1 590.
Wang Tianlei, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(7):1 584–1 590.
- [29] Wang Qiang, et al. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7):4 124–4 155.
- [30] 周亚洲, 等. *无机化学学报*, 2012, 28(1):137–142.
Zhou Yazhou, et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(1):137–142.
- [31] 袁素璐, 等. *无机化学学报*, 2015, 31(6):1 099–1 104.
Yuan Sujun, et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(6):1 099–1 104.
- [32] 王凯茜, 等. *环境科学学报*, 2017, 37(8):2 944–2 950.
Wang Kaixi, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(8):2 944–2 950.
- [33] 孙军, 等. *高等学校化学学报*, 2015(3):581–588.
Sun Jun, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015(3):581–588.
- [34] 苏彦勋, 等. *中国光学*, 2014, 7(2):267–273.
Su Yehnsun, et al. *Chinese Journal of Optics*, 2014, 7(2):267–273.
- [35] 张锋, 等. *山东大学学报: 医学版*, 2015, 53(8):38–43.
Zhang Feng, et al. *Journal of Shandong University: Health Sciences*, 2015, 53(8):38–43.
- [36] 马朝阳, 等. *口腔材料器械杂志*, 2017, 26(2):67–73.
Ma Chaoyang, et al. *Chinese Journal of Dental Materials and Devices*, 2017, 26(2):67–73.
- [37] 王沛, 等. *科学通报*, 2017, 62(12):1 233–1 240.
Wang Pei, et al. *Chin Sci Bull*, 2017, 62(12):1 233–1 240.
- [38] 雷文茜, 等. *高分子学报*, 2017(5):744–751.
Lei Wenxi, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(5):744–751.
- [39] 陈小璇, 等. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(7):121–124.
Chen Xiaoxuan, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(7):121–124.
- [40] 王伟, 等. *工业安全与环保*, 2017, 43(3):33–37.
Wang Wei, et al. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2017, 43(3):33–37.

(上接第 138 页)

- [35] 杨云. *食品安全导刊*, 2015(12):57–58.
Yang Yun. *China Food Safety*, 2015(12):57–58.
- [36] 李志杰, 等. *中国印刷与包装研究*, 2010, 02(2):52–56.
Li Zhijie, et al. *China Printing and Packaging Study*, 2010, 02(2):52–56.
- [37] 王瑜. 基于聚乳酸 / 玉米秸秆纤维食品包装材料发泡性能及其模型研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
Wang Yu. Study on foaming properties and models of food packaging materials based on polylactic acid / corn straw fiber [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [38] 邹萍萍. 聚乳酸 / 纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
Zou Pingping. Study on preparation and foaming of biodegradable food packaging materials with polylactic acid / nano cellulose [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [39] 虞建强, 等. 聚乳酸 / 纳米纤维素可降解食品包装材料及其制备方法: 中国, CN104830037A[P]. 2015-05-26.
Yu Jianqiang, et al. Biodegradable food packaging materials and preparation methods of polylactic acid / nanoscale cellulose: CN 104830037A[P]. 2015-05-26.
- [40] 覃宇悦, 等. 一种聚乳酸抗菌活性包装材料及其制备方法: 中国, CN104212136A[P]. 2014-07-24.
Qing Yuyue, et al. An antibacterial activity packaging material for polylactic acid and its preparation method: CN 104212136A[P]. 2014-07-24.
- [41] 揣成智, 等. 一种增强增韧聚乳酸全降解包装材料及其制备方法: 中国, CN102079850A[P]. 2009-11-30.
Chuai Chengzhi, et al. An enhanced toughened polylactic acid fully degradable packaging material and its preparation method: CN 102079850A[P]. 2009-11-30.