

层层自组装技术制备新型功能高分子材料 研究进展

时雅滨¹ 许晓娟¹ 贾启华¹ 高 丹¹ 田 明² 孙 丽¹ 宋广凤¹ 张学彬^{1*}

(1.北京交通大学海滨学院,黄骅 061199;2.建投邢台热电有限责任公司,邢台 054400)

摘 要 层层自组装技术是一种新型的功能高分子材料制备方法,尤其是在薄膜材料制备方面有着广泛的应用,该技术能在分子水平控制成膜材料的层数、厚度及其结构。介绍了层层自组装技术在医药领域、医用材料领域、食品领域、纺织行业、传感器、阻燃材料领域、超疏水材料和微胶囊制备中的应用情况。随着科技的进步,层层自组装技术的应用领域将不断拓宽。

关键词 层层自组装,功能高分子材料,薄膜制备,应用

Research on the preparation of new functional polymer material by layer-by-layer self-assembly

Shi Yabin¹ Xu Xiaojuan¹ Jia Qihua¹ Gao Dan¹ Tian Ming² Sun Li¹
Song Guangfeng¹ Zhang Xuebin¹

(1.Haibin College, Beijing Jiaotong University, Huanghua 061199;
2.HCIG Xingtai Thermal Power Co., Ltd., Xingtai 054400)

Abstract The layer-by-layer self-assembly technology is a new method for preparing functional materials, which has been widely used in the field of membrane material preparation. The technology can control the number, thickness and structure of the membrane material at the molecular level. The application status of technology in the field of medical drugs, medical materials, food, textile industry, sensors, flame retardant materials, super hydrophobic materials, microcapsules were mainly discussed. With the development of science and technology, the application will be expanded.

Key words layer-by-layer self-assembly, functional polymer material, film preparation, application

随着功能复合材料在各研究领域的应用,制备性能优异、成本低以及环境友好的功能材料成为研究热点。层层自组装技术具有操作简单、制备费用低、组装时间短等优点,在制备功能高分子复合材料过程中,可以凭借技术创新为研究者提供各种功能材料以及新颖的研究思路。层层自组装技术是驱使高分子化合物在基体表面逐层交替沉积,形成多层特定性界面膜的一种技术,其驱动力包括氢键作用、表面张力作用、电荷转移作用^[1]等。

1 层层自组装技术在不同领域的应用

层层自组装技术最早出现于 1966 年, Iler^[2] 使用带正负电荷的胶体粒子在载体上完成逐层交替沉积,得到所需薄膜,但是匮乏的表征手段使得该技术未能迅速发展。20 世纪 80 年代,在 Iler 的研究基础上 Gölander 等将胶体粒子改为蛋白质,在自组装膜的过程中应用线性聚电解质胶体完成吸附作用^[3-4]。1991 年, Decher 等^[5] 将带有阴阳离子的聚

基金项目:河北省教育厅科学研究指导项目(Z2017069);沧州市科技计划自筹经费项目(183303001);北京交通大学海滨学院教科研项目(HBJY17006);北京交通大学海滨学院教科研项目(HBCK15002);沧州市科学技术研究与发展指导计划项目(151101002);北京交通大学海滨学院教科研项目(HBJY16006);北京交通大学海滨学院教科研项目(HBJY18003);沧州市科学技术研究与发展指导计划项目(172303003);沧州市科学技术研究与发展指导计划项目(172105001)

作者简介:时雅滨(1989-),男,助教,硕士,研究方向为功能高分子材料。

联系人:张学彬(1988-),男,助教,硕士,从事分离工程与技术研究工作。

电解质经过轮流沉积的方法形成多层膜结构,从此之后层层自组装技术引起学者广泛关注。如今,层层自组装技术已在医药、医学材料、食品和日化、纺织行业、纳米材料、安全阻燃等领域得到广泛应用。

1.1 在医药方面的应用

层层自组装膜实现了药物分子的可控释放,广泛应用于光纤表面、手术缝合线、基因释放等领域^[6-9]。Wang 等^[10]在实验中发现,以手术缝合线为基体,通过层层自组装技术构建聚烯丙基胺-葡聚糖微凝胶/透明质酸钠多层膜,在多层膜中装入消炎药物布洛芬,在生理条件下布洛芬得到缓慢释放,最终起到消炎的作用。

1.2 在医用材料方面的应用

海藻酸钠带有负电荷,聚赖氨酸带有正电荷,Elbert 等^[11]利用这 2 种物质完成轮流沉淀,在人体内构建的自组装涂层具有优异的生物惰性。利用自组装涂层可以减少外科手术中细胞外基质涂层和细胞之间的作用,很大程度避免手术之后暴露的组织与外界接触,缩短了伤口愈合的时间。Thierry 等^[12]的研究表明,透明质酸和壳聚糖(CS)交替沉积制备的多层膜属于天然聚多糖纳米涂层,可在体内血栓形成过程中起到阻碍作用且可用于恢复受损的血管。

1.3 在食品方面的应用

以蛋白质、多糖等为原料,通过层层自组装技术制备出可食用保鲜膜。研究表明,通过物理技术在苹果、橘子等水果的表面涂覆一层可食用保鲜膜,会在水果皮表面形成一层薄膜,该薄膜可以减少水果与外界环境交换水分、氧气、二氧化碳等物质,延缓水果的腐烂程度并且降低水分的流失,保持新鲜,延长水果的食用周期^[13-14]。Arnon 等^[15-16]利用层层自组装技术制备的可食用保鲜膜实现了对橘子的保鲜。实验过程中发现,单独使用羧甲基纤维素钠(CMC)膜或者 CS 膜虽然也能达到保鲜效果,但远不如以 CMC 和 CS 为原料制备的复合保鲜膜的效果好。复合保鲜膜无论是在减缓橘子的水分流失、缩短腐烂时间,还是在保持橘子的光泽度方面都更胜一筹。

1.4 在纺织行业的应用

层层自组装技术在纺织行业具有广阔的应用前景,利用该技术制备的氧化石墨烯/壳聚糖(GO/CS)无纺布具有抗紫外线功能,制备过程如下:利用多巴胺的粘附性使多巴胺氧化自聚^[17]并在聚丙烯表面形成聚多巴胺层;再利用多巴胺上的邻苯二酚

基团连接基体表面的 CS,使基体表面带正电荷;最后依靠二维材料 GO 和 CS 进行层层自组装,成功制备出具有抗紫外线功能的 GO/CS 无纺布。当 GO/CS 无纺布组装到第 10 层时,表现出比聚丙烯无纺布更优异的抗紫外线性能^[18]。

1.5 在传感器中的应用

孙军等^[19]利用层层自组装技术制备的传感器对过氧化氢具有较快的响应效果。制备过程如下:首先利用层层自组装技术,将经过修饰的石墨烯作为组装单元,用石墨烯与聚苯胺制成石墨烯/聚苯胺复合薄膜;聚丙烯酸(PAA)大分子链上带有很多亲水性羧基,将石墨烯/聚苯胺复合薄膜与 PAA 进行层层自组装,制成石墨烯/聚苯胺薄膜,用于制备传感器。

Kong 等^[20]采用水热法在离子液体的诱导下,制成镍铝水滑石。在水合肼电催化过程中,这种经过修饰的镍铝水滑石电极在碱性溶液中具有良好的电化学性质,并表现出极佳的电催化性能。与片状镍铝水滑石修饰的电极相比,镍铝水滑石电极含有大量氧化还原峰,其电位差为 67mV,氧化还原电流比为 0.9。由于水滑石纳米材料的导电性较差,实验人员利用碳纳米管在水滑石纳米材料表面合成水滑石,然后将水滑石滴落在玻碳电极表面,从而制成修饰电极,以此来增强水滑石纳米材料的导电性,促进电子的传递。此外,这种修饰电极对葡萄糖也有较好的电催化能力。

1.6 在阻燃方面的应用

安全问题一直备受关注。在发泡材料中加入阻燃抑制剂可以降低其可燃性,减少了发生火灾事故的几率。Li 等^[21]应用层层自组装技术,成功地将阻燃抑制剂添加到单一组分的软质聚氨酯中,提高了功能材料的安全使用性能^[22-23]。大量研究成果表明,由无机纳米粒子形成的二元杂化物及由纳米粒子构成的片层功能复合材料具有优异的阻燃功能^[24]。王伟等^[25]用氧化石墨烯/碳纳米管组成的二元杂化物对聚氨酯泡沫的阻燃效果进行了测试。结果表明,新型杂化涂层比旧杂化涂层的阻燃性能有明显提升,有利于聚氨酯泡沫的安全使用。棉纤维是纺织行业常用原料之一,用量极大,但是棉纤维是一种易燃材料,生产过程中安全隐患较大。将 CS 与海藻酸钾的水溶液通过层层自组装技术逐层涂覆在棉织物表面,可以降低棉织物的可燃性,达到阻燃效果。垂直燃烧测试表明,由 CS 和海藻酸钾形成的涂层可有效地防止棉织物燃烧,不仅如此,涂层还

能对棉织物上未熄灭火焰起到阻止燃烧的作用^[26]。

1.7 在超疏水材料制备中的应用

利用层层自组装技术具有不受材料形状限制,不使用精密仪器等优点,较容易控制涂层的疏水性能^[27]。Shang等^[28]使用邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯和聚苯乙烯磺酸钠作为聚电解质,然后把玻璃载片分别浸泡在改性聚电解质和改性聚苯乙烯的溶液中,使用气相沉积法制得超疏水自清洁涂层,这种涂层具有防水、防污、可自净的特点。

1.8 在微胶囊制备中的应用

微胶囊是指用人工合成或天然高分子材料制作而形成的具有聚合物壁壳的包装物或微型容器^[29]。微胶囊由内部的芯材和外部的壁材组成^[30],用CS和含有肝素的CaCO₃球形模板制成肝素/壳聚糖5-Template微胶囊。实验结果表明,在肝素和微胶囊质量浓度同时增加的条件下,肝素/壳聚糖5-Template微胶囊具有抗凝血能力,可以延长抗凝血时间。在模拟胃液及肠液的实验中,发现该微胶囊在pH=5.0和7.5时,肝素的释放速度较缓慢,性能较稳定。利用层层自组装技术制备的微胶囊具有提高药物稳定性,控制药物释放等优点^[31-33]。

2 结语

层层自组装技术是一种十分成熟的功能高分子材料制备技术,广泛应用于医药、材料、食品和日化、纺织、传感器、阻燃领域以及超疏水材料、微胶囊等材料的制备中。经过研究人员多年的努力,层层自组装技术的应用领域在不断拓宽,随着科学技术以及表征技术的不断发展,相信该技术会有新的应用,从而进一步推动社会科技、经济的进步和发展。

参考文献

- [1] 张仲达,杨文芳.层层自组装技术的研究进展及应用情况[J].材料导报 A:综述篇,2017,31(3):40-45.
- [2] Iler R K. Multilayers of colloidal particles[J]. Colloid Interface SCI, 1966, 21(6): 569.
- [3] Baumeister W, Vogell W. Wlectron microscopy at molecular dimensions: state of the art and strategies for the future[M]. Berlin: Springer, 1980.
- [4] Gölander C G, Arwin H, Eriksson J C, et al. Hepartin surface filmformation through adsorption of colloidal particles studied by ellipcometry and scanning electron microscopy[J]. Colloids Surf, 1982, 5(1): 1.
- [5] Decher G, Hong J D, Schmitt J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces[J]. Thin solid Films, 1992, 46: 321-327.
- [6] Samanta D, Saekar A. Immobilization of bio-macromolecules on self-assembled monolayers: methods and sensor applications[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(5): 2567-2592.
- [7] Vazquez E, Dewitt D M, Hammond P T, et al. Construction of hydrolytically-degradable thinfilms via layer-by-layer deposition of degradable polyelectrolytes[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 13992-13993.
- [8] 余光华,张丹,石贺丹,等.利用可控层层自组装法提高纤维素膜的力学性能[J].高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 67-71.
- [9] Crisp M T, Kotov N A. Preparation of nanoparticle coatings on surfaces of complex geometry[J]. Nano Letters, 2003, 3(2): 173-177.
- [10] Wang L, Chen D, Sun J. Layer-by-layer deposition of polymeric microgel filmson surgical sutures for loading and release of ibuprofen[J]. Langmuir, 2009, 25(14): 7990-7994.
- [11] Elbert D L, Hunnell J A, Herbert C B. Thin polymer layers formed by polyelectrolyte multilayer techniques on biological surfaces[J]. Langmuir, 1999, 15(16): 5355-5362.
- [12] Thierry B, Winnik F M, Tabrizian M, et al. Bioactive coatings of endovascular stents based on polyelectrolyte multilayers[J]. Biomacromol, 2003, 4(6): 1564-1571.
- [13] Baldwin E A, Hagenmaier R, Bai J. Edible coating and films to improve food quality[M]. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011.
- [14] Park H J. Development of advanced edible coatings for fruits[J]. Trends in Food Science and Technology, 1999, 10(8): 254-260.
- [15] Arnon H, Granit R, Porat R, et al. Development of polysaccharides-based edible coatings for tange-rines: a layer-by-layer approach[J]. Food Chemistry, 2015, 166: 465-472.
- [16] Arnon H, Zaitsev Y, Porat R, et al. Effects of carboxymethyl cellulose and chitosan bilayer edible coating on postharvest quality of citrus fruit[J]. Postharvest Biol Technol, 2014, 87: 21-26.
- [17] Bernsmann F, Ball V, Addiego F, et al. Dopamine-melanin film deposition depends on the used oxidant and buffersolution[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2819-2825.
- [18] 冯霞.聚多巴胺诱导层层自组装抗紫外聚丙烯无纺布[J].天津工业大学学报, 2017, 36(4): 13-17.
- [19] 孙军,朱正意,赖健平,等.层层自组装法制备石墨烯/聚苯胺复合薄膜及在传感器中的应用[J].高等学校化学学报, 2015, 36(3): 581-588.
- [20] Kong Xianggui, Zhao Jingwen, Shi Wenying. Fabrication of aluminum-doped α -Ni(OH)₂ with hierarchical architecture and its largely enhanced electrocatalytic performance[J]. Electrochimica Acta, 2012, 80(2): 257-263.
- [21] Li Y C, Mannen S, Morgan A B, et al. Intumescent all-polymer multilayer nanocoating capable of extinguishing flame on fabric[J]. Advanced Materials, 2011, 23(34): 3926-3931.

(下转第18页)