

一种全新的薄膜制备方法：凝胶表面超铺展制膜

凝胶是由一类由液相及包裹它们的高分子网络共同组成的软物质材料。不同于传统的固体材料，凝胶中液相的质量分数可以高达 95%以上，因此凝胶这类软物质不但能像固体材料那样拥有固定的外部形状，而且还能作为一个准液态相，拥有类似于液体表面的性质。

传统工业领域的高分子薄膜制备主要基于流延法、吹胀法、拉伸法等方法。这些方法通常损耗大，应用范围窄，并且难以用于纳米尺度薄膜的制备。为了实现液体的超铺展，关键问题是如何克服高分子前驱体溶液在基底上铺展时气/液/固三相接触线的滞后，从而实现完全浸润并形成厚度均匀可控的液膜。通常情况下，为了实现液体在固体表面的完全浸润，通常需要表面的结构化或者在铺展液体中引入表面活性剂。而对于传统的固体表面，这种三相接触线的滞后往往是不可避免的。

最近，北京航空航天大学刘明杰教授课题组利用凝胶材料的软物质特性，在不互溶液体的限域环境中，克服液滴在凝胶表面铺展时三相接触线的滞后，实现了液体在凝胶表面的超铺展，并发展了一种普适性的制备功能高分子薄膜的方法。

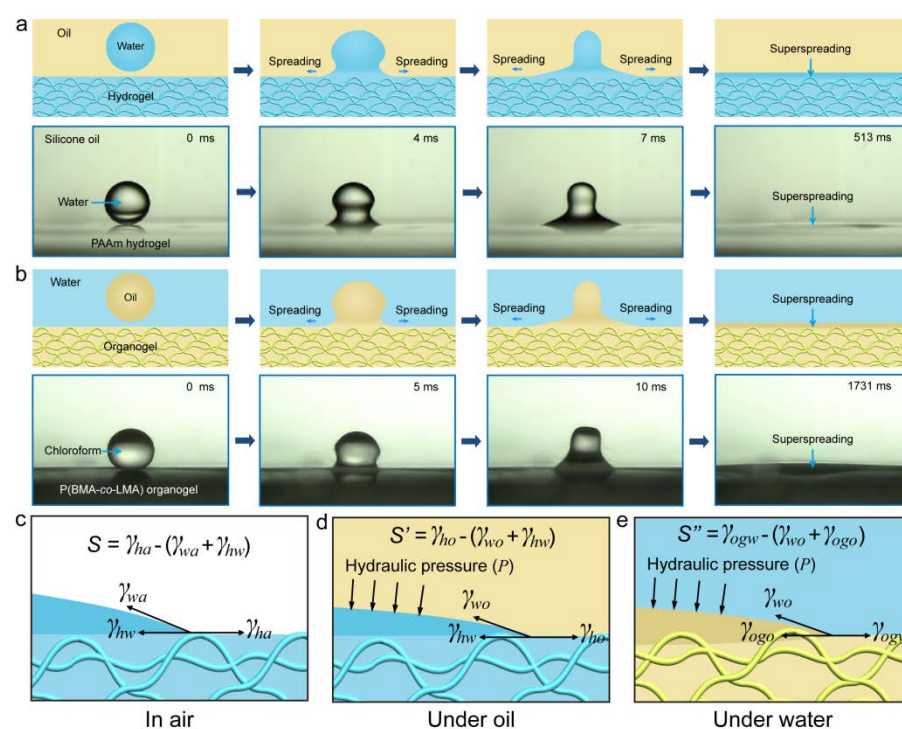


图 1 在液/液/凝胶三相体系中，液体在凝胶表面的超铺展行为。a) 水在油下水凝胶表面的超铺展。b) 氯仿在水下油凝胶表面的超铺展。不同体系中凝胶表面液体的铺展系数 S ，c) 空气中，d) 油下，d) 水下。

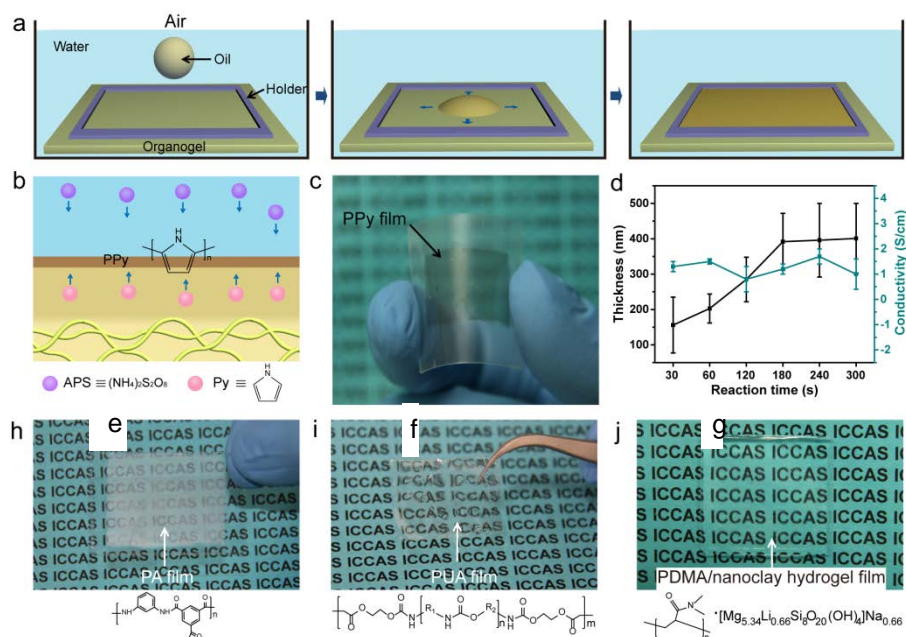


图 2 液/液/凝胶体系中凝胶表面限域液层中的高分子薄膜聚合反应。

即使对高粘度的高分子溶液也可以实现快速均匀的铺展。当将反应物引入到液膜时，可以实现导电高分子薄膜、反渗透膜、不对称滤膜等多种功能性高分子薄膜的一步法合成制备(图 2)。与传统工业领域的高分子薄膜制备方法相比，这一基于超铺展凝胶表面高分子制膜方法，具有步骤简单、厚度从微米尺度到纳米尺度可控制备等优点。

凝胶与不互溶的液相之间特殊的浸润性不但能够实现高分子溶液在凝胶表面的超铺展，而且这种特殊的浸润性环境还能对不同浸润性的高分子链进行取向诱导作用。刘明杰教授课题组在水凝胶和不溶性硅油的界面成功制备了非对称的 PAA-g-PVDF 高分子膜。凝胶与油相的浸润性诱导作用，使高分子溶液内的亲水性 PAA 枝链与疏水性的 PVDF 主链发生了相反方向的取向排列，因此在制得的膜上下表面表现出亲疏水的差异，结合 NaCl 诱导的相转换过程，膜的上下表面表现出结构的非对称。

这种结构的非对称与表面浸润性的不对称性共同作用，导致了 PAA-g-PVDF 高分子膜两面非对称的水穿透压，能够实现高效的单向水通过控制能力。

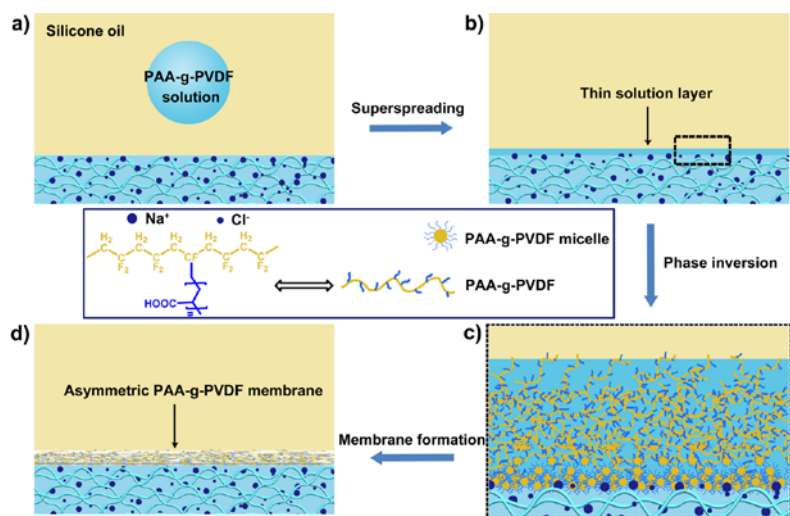


图 3 在水凝胶与硅油界面间非对称浸润性诱导的作用下，发生的 NaCl 诱导的相转换过程，制备出非对称的 PAA-g-PVDF 高分子膜。

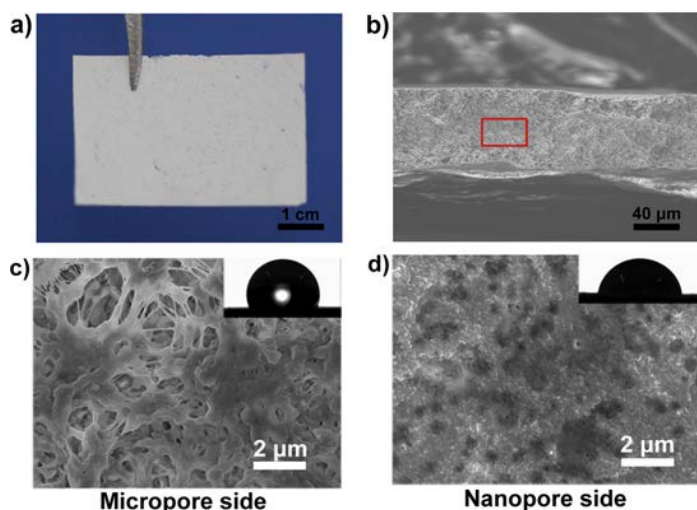


图 4 制备的非对称 PAA-g-PVDF 高分子膜两面表现出结构和浸润性的双非对称性。a) 膜的宏观照片；b) 膜横截面 SEM；c) 膜与硅油接触一侧的形成微米尺寸的孔，并且表现为疏水性；d) 膜与水凝胶接触一侧形成纳米尺寸的孔，且表现为亲水性。

刘明杰，化学与环境学院，教授，青年千人，E-mail: liumj@buaa.edu.cn

参考文献

[1] P. C. Zhang, F. L. Zhang, C. Q. Zhao, S. T. Wang, M. J. Liu* and

L. Jiang. *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 3615 (2016).

[2] **C. Q. Zhao**, P. C. Zhang, Z. D. Gu, L. Chen, H. Yi, Z.Y. Cao, J. Jin, M. J. Liu* and L. Jiang. *Advanced Materials Interfaces*, (2016).
DOI: 10.1002/admi.201600615.