

**WIELOWARSTWOWE FILMY POLIMEROWE  
OTRZYMYWANE METODĄ LBL  
– WARSTWA PO WARSTWIE (ANG. LAYER-BY-  
LAYER): ROZWÓJ I ZASTOSOWANIE**

**MULTILAYERED POLYMER FILMS OBTAINED  
BY MEANS OF LAYER-BY-LAYER (LBL) METHOD:  
EVOLUTION AND APPLICATIONS**

**Artur Jarema Wójcik**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego  
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków  
e-mail: artur2.wojcik@uj.edu.pl*

**Praca nagrodzona przez Krakowski Oddział PTChem**

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Rozwój techniki LbL
2. Metody nanoszenia materiału polimerowego na podłoże
  - 2.1. Zanurzanie w roztworach związków osadzanych
  - 2.2. Technika „spin-assisted”
  - 2.3. Natryskiwanie powierzchni adsorbenta
3. Zastosowanie
  - 3.1. Czule na bodźce filmy samonośne („free-standing”)
  - 3.2. Samonaprawiające się powłoki polimerowe
  - 3.3. Powłoki o dużej wytrzymałości mechanicznej
  - 3.4. Wysoce selektywne detektory gazów

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

---



**Artur Jarema Wójcik** – ur. w 1993 r. w Szczecinie. Student II roku Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych (I stopnia) na Uniwersytecie Jagiellońskim; członek Zespołu Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów Wydziału Chemii UJ, w którym prowadzi pod opieką dra hab. Szczepana Zapotocznego, prof. UJ, prace badawcze dotyczące wielowarstwowych filmów polimerowych. Absolwent XIII Liceum Ogólnokształcącego w Szczecinie. Laureat i finalistą Ogólnopolskiej Olimpiady Chemicznej (2012, 2011), zdobywca Nagrody Ministra Edukacji Narodowej (2012).

---

**ABSTRACT**

The production of varied materials with nanoscale precision requires both suitable components and a right method. In the past two decades, layer-by-layer (LbL) assembly has been proven to be a convenient and versatile technique for fabrication of functional films. The LbL method enables obtaining systems composed of a few or even hundreds layers of beforehand chosen substances, which are characterized by a thickness ranging from nano- to micrometers. The building blocks of LbL assembly include, but are not limited to, synthetic polymers, polymeric microgels, biomacromolecules, (nano)particles, dendritic molecules, and complexes of these species [1].

This method involves simple alternative adsorption of oppositely charged polyelectrolytes on supporting materials [2]. The LbL assembly can be driven by multiple weak interactions, including electrostatic interactions, hydrogen-bonds, halogen-bonds, coordination bonds, charge-transfer interactions, biospecific interactions (e.g., sugar–lectin interactions), cation–dipole interactions, and the combined interaction of the above forces, etc.

The multilayered composite films fabricated by means of the LbL technique have generated much interest among researchers worldwide due to the simplicity of the whole process by which they are produced and their numerous applications such as antireflection coatings, superhydrophobic surfaces, electrochromic devices, biosensors, cell adhesion or resistance coatings, drug delivery systems, proton exchange membranes, solar-energy conversion devices, and separation membranes [3].

In this *review* the evolution of the LbL method and the applications of the multilayered polymer films were discussed.

Keywords: LbL, polymer films, polyelectrolytes

Słowa kluczowe: metoda LbL – warstwa po warstwie (ang. *layer-by-layer*), filmy polimerowe, polielektrolyty

---

---

## WPROWADZENIE

Szeroko stosowaną w ciągu ostatnich dwóch dekad metodę, umożliwiającą otrzymywanie kompozytowych filmów polimerowych, stanowi technika LbL – warstwa po warstwie (ang. *layer-by-layer*). Opiera się ona na naprzemiennym osadzeniu na zadanym podłożu cząsteczek dwu różnych substancji, charakteryzujących się komplementarnymi oddziaływaniami chemicznymi. Pomimo że pionierską pracą poruszającą tę tematykę był artykuł Ilera z roku 1966 [4], to z różnych względów (opisanych poniżej) została ona ponownie odkryta dopiero przez Dechera i jego współpracowników na początku lat 90. ubiegłego stulecia. Od tego okresu nastąpił niebywały rozwój na polu LbL, obejmujący zarówno sam sposób konstruowania wielowarstwowych układów polimerowych, jak i liczbę oraz rodzaj związków wykorzystywanych w tym celu.

Sposób budowania wielopoziomowych układów opiera się głównie na występowaniu pomiędzy kolejnymi warstwami substancji różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych, obejmujących oddziaływania elektrostatyczne, wiązania: wodorowe, halogenowe, koordynacyjne, oddziaływania typu CT, związane z przeniesieniem ładunku (ang. *charge transfer*), oddziaływania biospecyficzne (np. w układzie cukier-lektyna), bądź wybrane kombinacje sił powyżej wymienionych. Natomiast do grona swoistych „bloków budulcowych” w metodzie LbL zalicza się: polimery syntetyczne, mikrożele polimerowe, biomakromolekuły, dendrymery, nanocząstki organiczne i nieorganiczne, kompleksy wspomnianych substancji oraz wiele innych [1].

Proces produkcji filmu kompozytowego przy zastosowaniu techniki LbL jest wręcz banalnie prosty (w podstawowej wersji nie wymaga niczego poza tryskawką, dwoma zlewkami oraz pensetą), co obok gwarancji dokładnej kontroli grubości otrzymywanych układów stanowi główną zaletę opisywanej metody. W jednej z jej pierwszych, lecz nadal powszechnie stosowanych odmian, stałe podłoże (np. płytkę krzemową pokrytą cienką warstwą  $\text{SiO}_2$ ) zanurza się kolejno w roztworach polimerów na określony czas (zwykle 5–10 min.), przemywając je każdorazowo przed przeniesieniem do kolejnego roztworu rozpuszczalnikiem i susząc w strumieniu obojętnego gazu (z reguły azotu). Liczba wykonanych zanurzeń determinuje liczbę adsorbowanych warstw polimerów. Kontrolę nad składem, grubością pojedynczej warstwy, topografią powierzchni czy stopniem mieszania się poszczególnych poziomów można sprawować przez właściwe ustalanie parametrów przebiegu całości procesu, takich jak: temperatura, siła jonowa, stężenia składników, bądź też pH poszczególnych roztworów.

W porównaniu do innych technik otrzymywania wielowarstwowych filmów LbL wykazuje dwie podstawowe zalety: (i) pozwala na precyzyjną kontrolę składu chemicznego oraz architektury układu, a ponadto (ii) przy jej pomocy można pokryć wybranym materiałem zarówno powierzchnie płaskie, jak i te o bardziej skomplikowanej topografii.

Filmy uzyskane przy użyciu opisywanej metody znalazły zastosowania w dużej liczbie obszarów dzisiejszego życia, również tego „szarego”, codziennego. Wykorzystuje się je m.in. w powłokach antyrefleksyjnych (okulary), powłokach superhydrofobowych, urządzeniach i artykułach wykazujących elektrochromizm (światłiki itp.), biosensorach, podłożach do hodowli komórkowych, systemach do celowego dostarczania leków w organizmie, membranach umożliwiających: wymianę protonów, konwersję energii słonecznej czy rozdział mieszanin gazowych, a także w wielu innych miejscach [3], z których część została opisana poniżej.

## 1. ROZWÓJ TECHNIKI LBL

Podstawowa wersja metody LbL opiera się na osadzaniu na stałym podłożu kolejnych, odmiennie naładowanych warstw dwu różnych polimerów. Jak już wspomniano, po raz pierwszy została ona zaproponowana przez Ilera [4] i Kirklanda [5] w latach 1965–1966. Obydwie opublikowane prace dotyczyły tworzenia filmów złożonych z ujemnie naładowanych cząstek tlenku krzemu oraz dodatnio naładowanych włókienek bemitu. Jednakże z uwagi na opatentowanie techniki przez Kirklanda (w latach 1970–1984) [6, 7], a także brak odpowiednich metod badawczych, umożliwiających wykonanie szczegółowej charakterystyki procesu tworzenia wspomnianych konstrukcji, jej rozwój został czasowo zahamowany. Dopiero w ósmym dziesięcioleciu ubiegłego wieku Fromherz i in. oraz Gölander i in. donieśli o stopniowo (ang. *step-by-step*) tworzonych układach złożonych z przeciwnie naładowanych protein i polielektrolitów [8, 9]. Pomimo tego, że Fromherz nie dysponował odpowiednimi metodami pomiarowymi do zweryfikowania swojej tezy, wysunął on przypuszczenie, iż wraz z osadzaniem kolejnych warstw substancji zmienia się każdorazowo ładunek powierzchniowy całego układu. Potwierdzenia wspomnianego pomysłu dostarczyli w 1991 r. Decher i Hong, którzy jako pierwsi scharakteryzowali w pełni wzrost filmu otrzymywanego metodą LbL, zbudowanego z przeciwnie naładowanych molekuł o kształcie bolasów (ang. *bolaform*) [10] (Rys. 1).



Rysunek 1. Amfifilowa molekula w kształcie bolasów, złożona z długiego łańcucha hydrofobowego, zakończonego hydrofilowymi grupami

Figure 1. An amphiphilic bolaform molecule composed of a long hydrophobic chain ended with hydrophilic groups

Po tym wydarzeniu nastąpił gwałtowny rozwój opisywanej techniki [11], a uznanie wśród badaczy znalazła przede wszystkim idea stosowania jako materiału

budulcowego polielektrolitów. W roku 1992 Decher, Hong i Schmitt przedstawili wyniki swoich doświadczeń, obejmujących układ otrzymany z poli(4-styrenosulfonianu sodu) (PSS) i poli(winylosiarczanu potasu) (ang. *potassium poly(vinyl sulfatate)*) (PVS) jako polianionów oraz poli(jodku dietylometylowinylobezyloamoniowego) (ang. *poly[diethylmethyl(4-vinylbenzyl)ammonium iodide]*) i chlorowodoru poli(aliloaminy) (ang. *poly(allylamine hydrochloride)*) (PAH), pełniących rolę polikationów, w którym zaobserwowano liniowy wzrost grubości filmu wraz z wykonywaniem kolejnych procesów osadzania nowej porcji materiału polimerowego [12]. Rok później Lvov i in. przedstawili pełną charakterystykę systemu poli(winylo siarczan) / poli(alliloamina) [13], a Schmitt i in. udowodnili, posługując się reflektometrią neutronową, iż jego budowa jest stricte warstwowa [14]. Fakt ten miał ogromne znaczenie, ponieważ otwierał drogę do niezwykle precyzyjnej kontroli architektury produkowanych filmów. Sam mechanizm tworzenia filmów metodą LbL w jej podstawowej odmianie, tj. wysycenie ładunku powierzchniowego (ang. *charge saturation*), a także naprzemienna adsorpcja przeciwnie naładowanych polielektrolitów, został potwierdzony doświadczalnie przez Kunitake i współpracowników, którzy wykorzystali w tym celu pomiary sił powierzchniowych [15].

W latach 1993–1997 nastąpił dalszy rozwój techniki LbL. Do konstrukcji filmów zaczęto stosować glinki [16, 17], nanocząstki [18–21] oraz polimery przewodzące [22, 23]. Apogeum wzrostu popularności metoda ta uzyskała w 1997 r., gdy Decher opublikował w *Science* artykuł zatytułowany „Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites”, wprowadzający ostatecznie do świata nauki technikę LbL jako doskonały sposób otrzymywania wielowarstwowych układów, złożonych z elektrostatycznie przyciągających się cząsteczek polielektrolitów [24]. W tym przypadku postulowane oddziaływania elektrostatyczne, gwarantujące utworzenie filmów, a także towarzyszące procesowi ich produkcji inwersje ładunku powierzchniowego po nałożeniu kolejnej warstwy polimeru, znalazły potwierdzenie w wynikach pomiarów potencjału powierzchniowego  $\zeta$  [25, 26]. W roku 1998 grupa Möhwalda wykorzystwała metodę LbL do produkcji kapsuł, których jądro stanowił koloidalny lateks, usuwany po uzyskaniu satysfakcjonującej eksperymentatora wielowarstwowej powłoki [27–29].

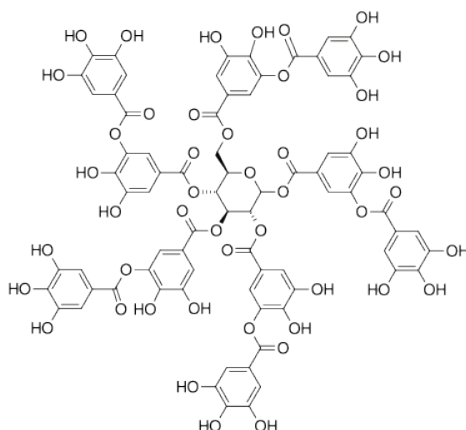
Technika „warstwa po warstwie” cieszyła się i wciąż cieszy dużą popularnością, począwszy od momentu, gdy możliwe okazało się konstruowanie układów o różnej budowie, przy wykorzystaniu rozmaitych podłoży, takich jak złoto, kwarc, krzem, szkło, german, platyna czy glina [30]. Ponadto w 1997 r. Stocton i in. oraz Wang i in. donieśli o utworzeniu metodą LbL filmu, stabilizowanego przez wiązania wodorowe [31, 32]. Ich występowanie potwierdziły badania z użyciem spektroskopii FT-IR. Z uwagi na „odwracalność” tworzenia wiązania wodorowego w zależności od pH środowiska, wspomniane układy bardzo szybko znalazły zastosowanie w wielowarstwowych filmach i kapsułach, uwalniających zgromadzone w nich substancje [33]. Niektóre pokrycia zostały również otrzymane przy wykorzystaniu: wiązań koordynacyjnych pomiędzy poli(styrenosulfonianem miedzi) a poli(4-winylopirydyną) [34] bądź zjawiska przeniesienia ładunku (ang. *charge transfer*) między poli(me-

takrylanem (9-karbazoilo)etylu) i poli(matakrylnem 2-(3,5-dinitrobenoilo)oksy)etylu) [35], o czym poinformowano w publikacjach z lat 1997–1998.

Niestety, zdecydowana większość otrzymanywanych metodą LbL układów charakteryzowała się bardzo słabymi właściwościami mechanicznymi, co utrudniało, a nawet uniemożliwiało w wielu przypadkach praktyczne wykorzystanie wielowarstwowych filmów czy kapsułów, zwłaszcza na większą skalę. Ze względu na wspomniany fakt uwaga badaczy w ciągu ostatniego dwudziestolecia skupiła się na zwiększeniu wytrzymałości opisywanych systemów poprzez wprowadzenie do ich struktury sieci kowalencyjnych wiązań [36–38], co też czyniono, z reguły na dwa sposoby: (i) późniejsze sieciowanie, po utworzeniu samego filmu, bądź (ii) przeprowadzanie reakcji każdorazowo po naniesieniu kolejnej warstwy na matrycę. Sposób (i) po raz pierwszy wykorzystał Laschewsky ze współpracownikami w roku 1997 [39], używając promieniowania UV jako czynnika zapoczątkowującego cały proces. Jednakże największą popularność zyskało wprowadzone dwa lata później przez Harrisa i in. poddawanie nałożonych już filmów obróbce termicznej [40]. Dużą ciekawość wzbudziło, począwszy od roku 2002, stosowanie przyjaznych środowisku substancji sieciujących [41]. Mniej wysiłku wymaga natomiast sposób (ii). Członkowie grupy Ringsdorfa wykorzystywali już w 1996 r. fakt tworzenia się wiązań amidowych, mocznikowych czy uretanowych do otrzymywania sieciowanych filmów stabilizowanych głównie przez oddziaływania kowalencyjne pomiędzy cząsteczkami substancji, znajdującymi się w kolejnych warstwach [42].

Od czasu, gdy tzw. „click-chemistry” zyskiwała coraz bardziej na znaczeniu, wielowarstwowe filmy polimerowe stały się potencjalną uniwersalną platformą, w której można by umieszczać cząsteczki substancji, ulegających reakcjom zaliczanym do wspomnianego rodzaju chemii. Jeden z przykładów stanowi zaproponowany w 2010 r. sposób przeprowadzenia cykloaddycji Huisgena: należy w nim użyć alkinów i azydów związanych z kwasem poliakrylowym (ang. *poly(acrylic acid)*) (PAA) w obecności roztworu skompleksowanych jonów miedzi(II), które zostają następnie poddane elektrochemicznej redukcji do aktywnej katalitycznej formy Cu(I), powstającej dzięki temu bardzo blisko substratów zaraz po przyłożeniu napięcia [43].

W roku 2013 natomiast nastąpiło zdecydowane przyspieszenie samego procesu konstruowania filmów. Przeprowadzono mianowicie jednoetapowe (ang. *one-step*) tworzenie układu, składającego się z zależnego od pH kompleksu koordynacyjnego Fe(III) (pełniącego rolę nieorganicznego czynnika sieciującego) z kwasem taninowym (będącym ligandem organicznym) (Rys. 2.), osadzanego na matrycy z polistyrenu. Zastosowanie ciągłego natrysku roztworu związku na podłoże, z pominięciem jego przemywania rozpuszczalnikiem oraz suszenia (stąd pochodzi określenie „one-step”), umożliwiło znaczące zredukowanie czasu trwania konstrukcji systemu [44].



Rysunek 2. Kwas taniowy  
Figure 2. Tannic acid

## 2. METODY NANOSZENIA MATERIAŁU POLIMEROWEGO NA PODŁOŻE

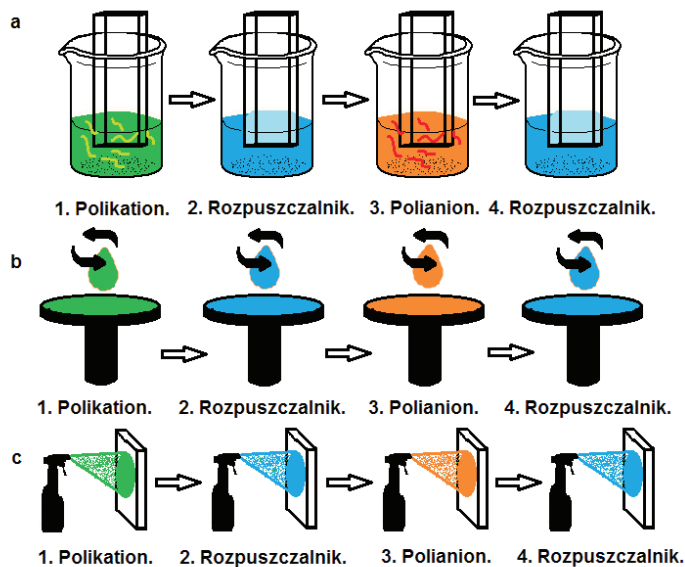
Wyróżnia się 3 podstawowe sposoby osadzania substancji z fazy ciekłej na wybranych powierzchniach stałych: „tradycyjne” zanurzenie w odpowiednich roztworach, zawierających niezbędne polimery, natryskiwanie powierzchni adsorbenta określonymi mieszaninami, a także nanoszenie analizowanych związków przy użyciu tzw. techniki „spin-assisted”. Ponadto obecnie stosuje się również połączenie spryskiwania z metodą „spin-assisted”, co wydatnie obniża czas całego procesu oraz gwarantuje uzyskanie bardziej jednorodnej powierzchni filmu w stosunku do układów otrzymywanych pozostałymi technikami.

### 2.1. ZANURZANIE W ROZTWORACH ZWIĄZKÓW OSADZANYCH

Zostało już wstępnie przedstawione we *Wprowadzeniu*. Stanowi pierwszy z wykorzystywanych dotąd sposobów. Do jego wykonania wymagane są tylko dwie zlewki, tryskawka z rozpuszczalnikiem (najczęściej wodą destylowaną) oraz szczytki. Polega na naprzemiennym zanurzeniu wybranego wcześniej podłoża (np. złota, ITO, płytki kwarcowej), posiadającego określony ładunek powierzchniowy, w roztworach zawierających przeciwnie naładowane związki, zwykle polielektrolity (Rys. 3a – podpunkty 1. i 3.). Pomiędzy nakładaniem kolejnych warstw substancji należy płytkę przepłukać rozpuszczalnikiem (Rys. 3a – podpunkty 2. i 4.) w celu usunięcia nadmiaru słabo już związanego substratu, a także osuszyć w strumieniu gazu obojętnego (ze względów ekonomicznych najczęściej rolę tę pełni azot). W ramach uproszczenia całej procedury i skrócenia czasu jej trwania można zrezygnować z etapu suszenia.



Metoda zanurzeniowa znajduje głównie zastosowanie w procesie produkcji ultracienkich filmów polimerowych (tzn. filmów o grubości nie przekraczającej 100 nm), ponieważ, z reguły, każda pojedyncza warstwa polimeru ma kilka nanometrów grubości, a proces jej nanoszenia może trwać od 5 do nawet kilkudziesięciu minut. Jeśli należy otrzymać np. polielektrolitowy film wielowarstwowy, stanowiący jednowymiarową matrycę kryształu fonicznego, składający w standardowych warunkach z przeszło 800 pojedynczo nakładanych warstw [45], to wówczas można posłużyć się układami polimerowymi, wykazującymi eksponencjalny wzrost grubości w zależności od liczby wykonanych zanurzeń.



Rysunek 3. Schemat procesów stosowanych do wytwarzania polielektrolitowych filmów wielowarstwowych metodą LbL. (a) Zanurzenie w roztworze. (b) Technika „spin-assisted”. (c) Spryskiwanie powierzchni adsorbenta. Filmy wielowarstwowe otrzymuje się dzięki cyklicznemu powtarzaniu kroków oznaczonych numerami 1–4

Figure 3. Schematic representation of the processes used to fabricate polyelectrolyte multilayer films by LbL assembly. (a) Dipping LbL assembly. (b) Spin assisted LbL assembly. (c) Spray-assisted LbL assembly. Multilayer films are formed by repeating steps 1 to 4 in a cyclic fashion

## 2.2. TECHNIKA „SPIN-ASSISTED”

Osadzanie warstw polimerów na wybranej powierzchni jest procesem złożonym, obejmującym takie etapy, jak dyfuzja, adsorpcja oraz reorganizacja struktury przestrzennej łańcuchów związków wielocząsteczkowych. W celu przyspieszenia przebiegu przytoczonych zjawisk została wprowadzona równolegle przez dwie grupy badawcze: Chara i współpracowników, a także Wanga i współpracowników, technika „spin-assisted” [46, 47]. Polega ona na nanoszeniu cienkiej warstwy roztworu substancji adsorbującej na płaską, wirującą dookoła własnej osi z określoną

szybkością powierzchnię adsorbentu. Jak pokazano na Rysunku 3b, film polimerowy został otrzymany przy wykorzystaniu automatycznego powlekkacza obrotowego (ang. *spin coater*). Układ warstwowy PAH/PSS został utworzony się w wyniku naprzemiennego nakładania warstw obu polimerów na kręcące się podłoże, posiadające ładunek powierzchniowy. Pomiędzy poszczególnymi krokami przemywano tworzący się film odpowiednią ilością rozpuszczalnika [46]. Zaraz po naniesieniu porcji roztworu polimeru na adsorbent uruchamiano powlekkacz obrotowy, który kręcił się z szybkością 4000 obrotów na minutę do chwili, gdy otrzymano dostatecznie wysuszoną kompozycję (trwało to  $8 \pm 15$  s). Uzyskany układ przemywano bardzo dokładnie wodą i ponownie włączano urządzenie, które pracowało do momentu osuszenia powierzchni filmu. Dla takich samych stężeń roztworów obu polimerów, wynoszących  $0,010 \text{ mol/dm}^3$  (w przeliczeniu na mer), wykazano, iż średnia grubość pojedynczej biwarstwy PAH/PSS była równa 2,4 nm. Opisywany układ posiadał gładszą powierzchnię w porównaniu do identycznego systemu, ale otrzymywanego przy użyciu „tradycyjnej”, zanurzeniowej metody LbL. Dwa kluczowe dla przebiegu całego procesu osadzania materiału z wykorzystaniem techniki „spin-assisted” parametry stanowią: stężenia наносzonych roztworów, a także szybkość wirowania powlekkacza obrotowego. Opisywana technika służy nie tylko do produkcji filmów powstających w oparciu o oddziaływania elektrostatyczne, ale również innych układów [48].

W zestawieniu z podstawową odmianą LbL, „spin-assisted” LbL cechują następujące zalety: (i) znacząco zredukowany czas produkcji filmów o grubości mikrometrów z uwagi na fakt osadzania pojedynczej warstwy w ciągu sekund, a nie, jak dotąd, minut; (ii) wytwarzanie filmów posiadających uporządkowaną strukturę wewnętrzną oraz stosunkowo gładką powierzchnię (ponieważ proces wzajemnej penetracji (ang. *interpenetration*) przez sąsiadujące ze sobą warstwy został drastycznie ograniczony); (iii) możliwość otrzymywania wielowarstwowych filmów złożonych z niepolarnych bądź pozbawionych ładunku powierzchniowego polimerów.

Naturalnie technika „spin-assisted” nie jest też pozbawiona wad, do grona których niewątpliwie zaliczają się ograniczenia w jej praktycznym użyciu, wynikające z konieczności osadzania związków wielkocząsteczkowych tylko i wyłącznie na płaskich powierzchniach adsorbentu oraz trudności z uzyskaniem w pełni jednorodnych filmów na podłożach o dużych rozmiarach, zwłaszcza przy użyciu wodnych roztworów polimerów [1].

### 2.3. SPRYSKIWANIE POWIERZCHNI ADSORBENTA

Wielowarstwowe układy polielektrolitowe mogą być również wytwarzane przez sekwencyjne rozpylanie wodnych roztworów alternatywnie naładowanych polielektrolitów na wybranych powierzchniach (ang. *spray-assisted LbL*). Pierwsze opublikowane doniesienia na ten temat pochodzą z artykułu przygotowanego przez Schlenoffa i współpracowników z roku 2000 [49]. Wykorzystali oni opisywaną metodę

do produkcji systemu poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) (ang. *poly(diallyldimethylammonium chloride)*) (PDDA)/PSS. Ponadto dowiedli oni, iż otrzymany układ charakteryzował się morfologią, jednorodnością oraz składem chemicznym podobnymi do filmu uzyskanego „tradycyjną” odmianą LbL. „Spray-assisted” LbL rozwijały następnie zespoły Dechera i Schaafa, aż stał się on wygodną, szybką oraz powszechnie stosowaną metodą produkcji wielowarstwowych filmów polielektrolitowych [50].

Schematyczny diagram obrazujący procedurę osadzania materiału polimerowego na wybranym podłożu został pokazany na Rysunku 3c. W naczyniu rozpylacza panuje przez cały proces spryskiwania jednakowe ciśnienie płynu, co gwarantuje jednorodne pokrywanie powierzchni adsorbenta. Zraszanie odbywa się prostopadłe do umieszczonej w pozycji wertykalnej płytki. Takie jej ułożenie umożliwia szybkie usuwanie nadmiaru naniesionego roztworu, który po prostu spływa pod wpływem sił grawitacji, a także zapobiega nierównomiernemu osadzaniu się warstw adsorbenta. Cały proces obejmuje kilka etapów: (i) rozpylenie roztworu polielektrolitu na podłożu; (ii) jednoczesne spływanie cieczy oraz adsorpcję powierzchniową cząstek polimeru; (iii) spryskanie układu roztworem rozpuszczalnika w celu pozbycia się nadmiaru słabo związanego substratu; (iv) spłynięcie wody. Naprzemienne nanoszenie polikationów oraz polianionów prowadzi do wytworzenia wielowarstwowego filmu polielektrolitowego [51].

Decher ze współpracownikami dokładnie zbadali różnice strukturalne pomiędzy układami otrzymywanymi z wykorzystaniem „tradycyjnej” oraz natryskowej techniki LbL [51]. Indywidualne warstwy PSS oraz PAH zostały osadzone podczas rozpylania ich macierzystych roztworów, trwającego 3 s, po którym następowało 27-sekundowe spływanie cieczy, 20-sekundowe przemywanie wodą, a następnie jej 10-sekundowe spływanie (cała procedura trwała więc dokładnie 60 s). Grubość filmów PSS/PAH wzrastała liniowo wraz ze zwiększającą się liczbą osadzonych porcji materiału. Wymienieni badacze udowodnili, iż pomimo nienasyconej adsorpcji polielektrolitów na podłożu, wynikającej z bardzo krótkiego czasu efektywnego kontaktu pomiędzy powierzchnią adsorbentu a cząsteczkami adsorbentów, układ PSS/PAH charakteryzował się taką samą jednorodnością oraz gładkością jak filmy otrzymywane z wykorzystaniem podstawowej metody LbL. Wyraźny kontrast stanowi fakt, że „tradycyjna”, zanurzeniowa (ang. *dipping*) technika LbL zawodzi zwłaszcza w sytuacjach, gdy czas kontaktu pomiędzy roztworem substancji osadzonej a wybranym podłożem waha się w granicach 0–30 s. Z uwagi na wspomniany brak wysycenia wszystkich miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu, kolejne warstwy w układach polielektrolitowych, sporządzonych z użyciem metody „spray-assisted”, cechują się mniejszą grubością w porównaniu z systemami wyprodukowanymi „tradycyjną” odmianą techniki „warstwa po warstwie”, w której dopiero po okresie zanurzenia płytki w roztworze polimeru, trwającym 20 min., obserwuje się maksymalny stopień pokrycia powierzchni podłoża. Decher z pozostałymi członkami swojej grupy badawczej ustalili ponadto, iż nadal jednorodne filmy PSS/PAH

otrzymuje się przy wykorzystaniu metody LbL typu „spray-assisted”, nawet po zrezygnowaniu z etapu przemywania konstruowanego układu wodą.

Czynnikami w znaczącym stopniu decydującymi o kompozycji i strukturze produkowanych wielowarstwowych systemów polielektrolitowych są: dystans pomiędzy dyszami dozownika a powierzchnią spryskiwaną, czas kontaktu roztworów polimerów z podłożem oraz ich spływania, wielkość strumienia cieczy, jego ciśnienie, a także objętość наносzonych mieszanin wraz z ich stężeniami. Główną wadę opisywanej metody, utrudniającą jej praktyczne zastosowanie, stanowi niejednorodność filmu na skrajach powierzchni adsorbentu, wynikająca z niecałkowitego suszenia jej brzegów. Rozwiązaniem zaistniałego problemu jest użycie podłoża wirującego ze stałą, aczkolwiek małą szybkością (rzędu 10 obrotów na minutę), podczas procesu spryskiwania próbki roztworem zawierającym osadzone polimery.

Dalszy, a obecnie ostatni, etap rozwoju techniki LbL stanowi metoda łącząca w sobie odmianę „spin-assisted” oraz natrysk roztworów substratów, tzw. „spray-spin-assisted” LbL. Gwarantuje ona przyspieszenie produkcji filmów oraz zmniejszenie ilości użytych materiałów [1].

### 3. ZASTOSOWANIE

W przeciągu ostatnich dwóch dekad odkryto liczne zastosowania wielowarstwowych filmów produkowanych techniką „warstwa po warstwie”. W związku z dynamicznym rozwojem metody LbL, umożliwiającej szybkie otrzymywanie znacznej ilości układów wspomnianego typu, np. polielektrolitowych, produkcja różnorodnych filmów o grubości dochodzącej do kilku, a nawet kilkudziesięciu mikrometrów, stała się zdecydowanie wygodniejsza i „praktyczniejsza”. Ogólnie rzecz biorąc, układy o podanej powyżej grubości posiadają wyróżniającą się na tle innych systemów stabilność mechaniczną, mogą zawierać znaczną ilość osadzonego na wybranym podłożu materiału, a także łączą w jednym filmie liczne cechy, umożliwiające spełnianie przez układ wielorakich funkcji jednocześnie. Te zalety napędzały niewątpliwie dalsze poszukiwania potencjalnych obszarów zastosowania wytwarzanych filmów oraz przyczyniały się do postępującej wciąż optymalizacji procesu produkcji ultracienkich materiałów wielowarstwowych z wykorzystaniem techniki LbL [1].

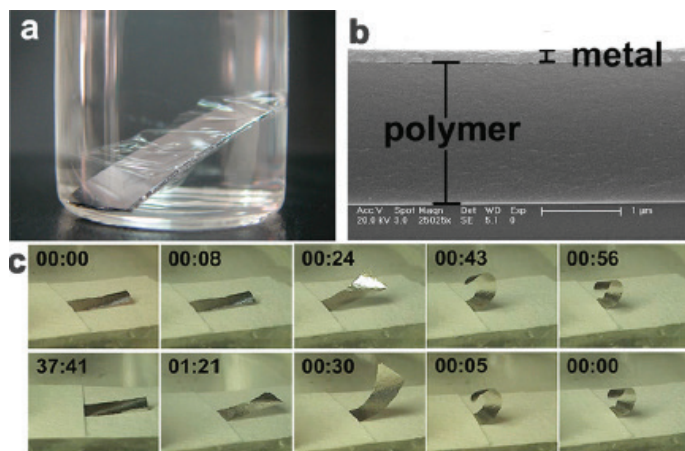
W niniejszym opracowaniu opisane są jedynie wybrane zastosowania filmów LbL, reprezentatywne dla tych układów. W szczególności przedstawione szerzej są wyjątkowo ciekawe kwestie czułych na bodźce zewnętrzne układów pozbawionych stałego podłoża, filmy posiadające zdolności samonaprawiania się (ang. *self-healing*) w przypadku wystąpienia mechanicznego uszkodzenia fragmentu systemu (zdarcia czy zadrapania), cienkie powłoki наносzone na wybrane obiekty materialne i gwarantujące im niezwykłą wytrzymałość mechaniczną, a także wysoce selektywne detektory gazów otrzymane na bazie tak ostatnimi czasy popularnego grafenu.

### 3.1. CZUŁE NA BODŹCE FILMY SAMONOŚNE („FREE-STANDING”)

**Oddzielanie filmu od stacjonarnego podłoża.** Układy typu „free-standing” nie posiadają stałego podłoża, na którym został wcześniej zaadsorbowany nano-szony materiał, lecz stanowią zbiór warstw filmu polimerowego, znajdującego się bezpośrednio w roztworze lub wysuszonego, w stanie „wolnym”. W metodzie LBL wielopoziomowe systemy polielektrolitowe otrzymuje się w wyniku osadzania materiału na powierzchni ciała stałego, zapewniającego oparcie dla całej konstrukcji, jednakże ograniczającego funkcjonalność tworzonego układu. Oddzielenie filmu od podłoża powoduje zwiększenie liczby potencjalnych zastosowań całego systemu m.in. w zakresie pełnienia funkcji siłowników, sztucznych mięśni polimerowych czy też membran filtrujących. Wysoka wytrzymałość mechaniczna stanowi warunek wstępny dla stworzenia wolnego od defektów, wielkopowierzchniowego filmu samonośnego. W rozpatrywanych układach wzrost ich grubości odpowiada zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej. Stąd też cienkie układy wielowarstwowe mogą z powodzeniem służyć do produkcji stabilnych filmów odseparowanych od stacjonarnej powierzchni.

W ogólnym przypadku układy „free-standing” otrzymuje się w wyniku roztworzenia specjalnej warstwy substancji, znajdującej się pomiędzy podłożem a właściwym filmem. Zabieg ten wymaga z reguły drastycznych warunków, które mogą negatywnie wpłynąć na całość tworzonego układu. Ponadto niezbędne jest, aby warstwy polimerowe w żaden sposób nie rozpuszczały związku oddzielającego je od powierzchni ciała stałego [52].

Ostatnio rozwijaną metodę uwalniania filmu od podłoża stanowi eksfoliacja (ang. *exfoliation*), oparta na procesie wprowadzania do układu jonów zaburzających interakcję pomiędzy pierwszą warstwą właściwego filmu a warstwą substancji odseparowującej [53]. Aby zapewnić delikatne warunki środowiskowe całego zabiegu (roztwór wodny o małej sile jonowej), wymagana jest obecność słabego polielektrolitu w najniższej warstwie układu polimerowego. Jeśli zastosuje się układ termicznie sieciowanego PAA/PAH (30 biwarstw, rozmiar  $1,0 \times 3,0 \text{ cm}^2$ ), osadzony na zmodyfikowanej za pomocą PDDA płytce krzemowej, zanurzony następnie na okres 5 min. do wodnego roztworu o pH wynoszącym 2, to w rezultacie otrzyma się wielkopowierzchniowy film samonośny (Rys. 4a) [53]. Ponadto możliwe jest oddzielanie wielowarstwowych układów naniesionych na niepłaskie powierzchnie, np. wewnętrzne ściany próbówki, w wyniku czego powstają (w tym wypadku) filmy w kształcie tuby.



Rysunek 4. (a) Eksfoliacja z wykorzystaniem jonów termicznie sieciowanego układu (PAA/PAH)\*30 /30 biwarstw/ (powierzchnia:  $1,0 \times 3,0 \text{ cm}^2$ ), osadzonego na zmodyfikowanej za pomocą PDDA płytce krzemowej, umieszczonego w roztworze wodnym o  $\text{pH} = 2$ . (b) Obraz SEM będący przekrojem poprzecznym biwarstwy siłownika (PAA/PAH)\*30/Al. (c) Profile czasowe ruchów zginających i rozprostowujących układu siłownika (PAA/PAH)\*30/Al. (pow.  $0,4 \times 0,9 \text{ cm}^2$ ) wraz ze zmieniającą się wilgotnością. Wilgotność względna zmienia się w górnym wierszu z 12 do 5%, natomiast w dolnym w kierunku odwrotnym. Umieszczono za zgodą z [54]. Prawa autorskie 2014, American Chemical Society

Figure 4. (a) An ion-triggered exfoliation method to release a thermally cross-linked (PAA/PAH)\*30 multilayer film ( $1.0 \times 3.0 \text{ cm}^2$ ) deposited on a PDDA-modified silicon wafer in water ( $\text{pH} = 2$ ). (b) Crosssectional SEM image of a bilayer (PAA/PAH)\*30/Al actuator. (c) Time profiles of bending and unbending movements of a (PAA/PAH)\*30/Al. actuator ( $0.4 \times 0.9 \text{ cm}^2$ ) with changing humidity. The humidity in the top row changed from 12 to 5% RH (relative humidity) and in the bottom row from 5 to 12% RH. Reprinted with permission from ref. 54. Copyright 2014, American Chemical Society

**Inicjowanie działania filmów typu “free-standing”.** Tzw. inteligentne materiały (ang. *smart materials*), zdolne do odwracalnej i kontrolowanej odpowiedzi na zewnętrzne bodźce, odgrywają istotną rolę w produkcji czujników typu wspornikowego (ang. *cantilever sensors*), sztucznych mięśni czy nawet mikrorobotów. Poli-merowe filmy pozbawione stacjonarnego podłoża, produkowane metodami LbL, są z pewnością obiecującymi układami, mogącymi służyć jako niezbędne części wszelakich (nano)siłowników z uwagi na fakt, iż z jednej strony łatwo poddają się w procesie tworzenia kształtowaniu przez eksperymentatora, co prowadzi do otrzymywania systemów zdolnych do konkretnego działania pod wpływem wybranego czynnika, a z drugiej strony ich elastyczność gwarantuje trwałość całego układu podczas powtarzających się cyklicznie deformacji.

Biwarstwowy siłownik, czuły na zmiany temperatury i wilgotności otoczenia, został z sukcesem otrzymany w wyniku próżniowego osadzenia atomów glinu na termicznie sieciowanym filmie PAA/PAH (typu „free-standing”) [54]. Układ wykazuje szybkie i odwracalne ruchy zginające/rozprostowujące w ramach adaptacji do panujących akurat w środowisku temperatury oraz wilgotności. Składający się z

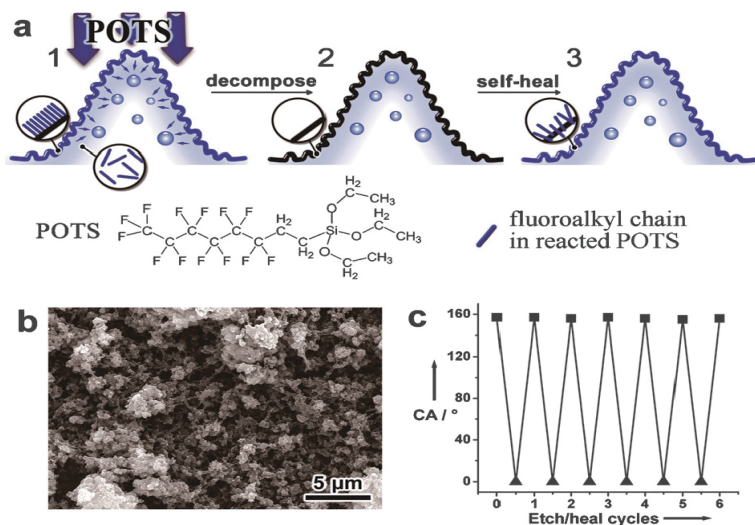
30 biwarstw film charakteryzuje się grubością równą  $1,79 \pm 0,01 \mu\text{m}$  oraz posiadaniem efektywnej powierzchni kontaktu z górną powłoką glinową (o stałej grubości wynoszącej 1576 nm) (Rys. 4b). Poziom polimerowy posiada zdolność adsorpcji/desorpcji wody wraz ze wzrastającą/malejącą wilgotnością powietrza, co z kolei skutkuje puchnięciem/kurczeniem się warstwy PAA/PAH. System może pochłoniąć ilość cieczy stanowiącą do 12,5% jego masy własnej przy zmianie wilgotności względnej RH (ang. *relative humidity*) w zakresie 0–100%. W ramach podkreślenia różnic – warstwa atomów glinu jest obojętna na zmiany wartości RH. Jak pokazano to na Rysunku 4c, spadek wilgotności względnej z 12 do 5% w rezultacie delikatnego przepływu nad układem strumienia suchego azotu powoduje kurczenie się górnej warstwy PAA/PAH (w wyniku desorpcji wody), podczas gdy dolna warstwa metaliczna pozostaje bez wyraźnych zmian. Powstałe pomiędzy obydwojema poziomami naprężenia wywołują zgięcie całego biwarstwowego układu o kąt bliski  $180^\circ$  w ciągu zaledwie 56 s. Stopniowy powrót aktuatora do oryginalnego kształtu, trwający w tym wypadku 80 s, odbywa się na skutek ponownej adsorpcji wody przez sieciowany układ polimerowy, towarzyszący zwiększeniu wartości RH do 12%. Cały system wykazuje zdolność do odwracalnego i powtarzalnego zmieniania swojego ułożenia bez wykazywania oznak tzw. „zmęczenia” materiału. Ponadto opisywany element wykonawczy jest czuły (z podobnym skutkiem) na zmiany temperatury otoczenia – wzrost temperatury prowadzi do zginania biwarstwowego siłownika (termiczne rozszerzenie poziomego metalicznego i przyspieszona desorpcja wody z usieciowanego obszaru polimerowego), natomiast jej spadek – do rozciągnięcia aktuatora (kurczliwość termiczna warstwy Al, sprzyjanie adsorpcji wody przez układ PAA/PAH).

Analogiczne systemy produkowane są techniką LbL z wykorzystaniem tytanu, fluorowanych alkilosilanów i innych rodzajów polimerów (charakteryzujących się eksponencjalnym wzrostem grubości wraz z nakładaniem kolejnych ilości substancji) [55].

### 3.2. SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ POWŁOKI POLIMEROWE

Zdolność do samonaprawy (ang. *self-healing*) należy do podstawowych cech organizmów żywych (aczkolwiek nie we wszystkich tkankach czy narządach tkwi taki potencjał). Sztucznie wytwarzane materiały, do zalet których zalicza się niewątpliwie wspomniany przymiot, mogą w sposób bezproblemowy przywracać utracone w wyniku uszkodzenia właściwości mechaniczne i nadal wzorowo pełnić przeznaczone im funkcje. Sam proces „leczenia” odbywa się na różne sposoby. Polega on m.in. na uwalnianiu specjalnych substancji, zgromadzonych uprzednio w mikrokapsułach bądź porach, które docierają do miejsca zniszczenia i usuwają je [56]. Inne z kolei niejako przywracają występujące dotychczas pomiędzy uszkodzonymi obszarami wiązania chemiczne lub oddziaływania fizyczne, takie jak dwustronne wiązania kowalencyjne, wiązania odwracalne o charakterze niekowalencyjnym czy

dyfuzję molekularną [57]. Również wielowarstwowe filmy produkowane metodą LbL mogą wykazywać zdolność do odbudowy powstałych uszkodzeń.



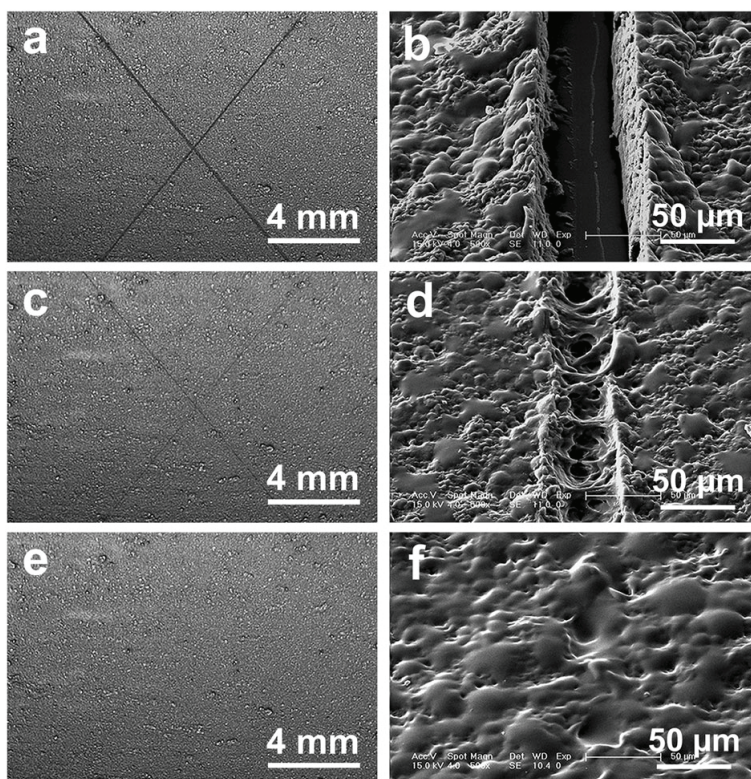
Rysunek 5. (a) Przebieg procesu samonaprawiania powłok superhydrofobowych. (b) Obraz SEM powierzchni układu PAH-SPEEK / PAA złożonego z 60,5 biwarstw, osadzonego na krzemowej płytce (widok z góry). (c) Kąt zwilżania, CA (ang. *contact angle*), powłoki zniszczonej za pomocą plazmy  $O_2$  (▲) i tej samej powłoki już po procesie samonaprawienia (■). Umieszczono za zgodą z [58]. Prawa autorskie 2014, Wiley-VCH

Figure 5. (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  $O_2$  plasmadamaged superhydrophobic coating (▲) and the same coating after self-healing (■). Adapted with permission from ref. 58. Copyright 2014, Wiley-VCH

**Samonaprawiające się powłoki superhydrofobowe.** Otrzymuje się je w wyniku umieszczania specjalnych substancji „lecniczych” – w tym przypadku fluorowanych alkilosilanów (ang. *fluoroalkylsilane*), w porowatych, elastycznych układach polielektrolitowych produkowanych metodą LbL, posiadających hierarchiczną strukturę zarówno w skali mikro, jak i nano [58]. Przykładowy system (Rys. 5a i b), zbudowany z 60,5 biwarstw, obejmuje polielektrolitowe kompleksy PAH i sulfonowanego poli(eter-eter-ketonu) (SPEEK; poziom podstawienia grupami sulfonowymi: 82%) z PAA. Jego średnia grubość wynosiła  $2,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$ . Termiczne sieciowanie układu, powodujące powstanie wiązań amidowych pomiędzy grupami aminowymi oraz karboksylanowymi, zwiększyło jego trwałość mechaniczną. W wyniku chemicznego osadzenia par związku POTS (ang. *1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane*) (Rys. 5a) na powierzchni filmu wytworzono superhydrofobową powłokę charakteryzującą się kątem zwilżania wynoszącym  $157^\circ$  oraz kątem ślizgania (ang. *sliding angle*) o wartości rzędu  $1^\circ$ . Po naniesieniu POTS jego obecność obserwuje się nie tylko na zewnętrznej stronie filmu, ale również pomiędzy łańcuchami polimerowymi, gdzie przedostaje się on przez pory układu. Traktowanie superhydro-



fobowych powłok plazmą  $O_2$  skutkuje usunięciem części cząsteczek POTS oraz powstaniem systemu o właściwościach superhydrofilowych (Rys. 5c). Dopiero umieszczenie układu w pierwotnym środowisku o wilgotności względnej równej 40% na okres 4 godz. gwarantuje odzyskanie cech podłoża hydrofobowego. Natomiast sam proces samonaprawiania przebiega w sposób następujący. Po zniszczeniu zewnętrznej warstwy POTS film staje się superhydrofobowy superhydrofilowy i może pochłaniać wodę z wilgotnego środowiska. Zachowane wewnątrz układu molekuly POTS wędrują w stronę powierzchni, obniżając energię powierzchniową w wyniku zmian konformacji łańcuchów polielektrolitowych. Dzięki temu układ odzyskuje stopniowo swoje pierwotne właściwości superhydrofobowe. Sekwencja niszczenie/naprawianie powtarzana wielokrotnie nie obniża poziomu hydrofobowości zregenerowanego filmu polimerowego z uwagi na jego grubość, gwarantującą zgromadzenie w wolnych przestrzeniach między usieciowanymi łańcuchami odpowiedniej ilości molekuł POTS.



Rysunek 6. Obserwacja powłoki PEI/PAA złożonej z 30 biwarstw [(PEI/PAA)\*30], z nacięciem o szerokości 50  $\mu\text{m}$ , po zanurzeniu w wodzie na okres (a,b) 0 s, (c,d) 10 s i (e,f) 5 min. Umieszczono za zgodą z [59]. Prawa autorskie 2014, Wiley-VCH

Figure 6. Visual observation of a (PEI/PAA)\*30 coating containing cuts with a width of 50  $\mu\text{m}$  after immersion in water for (a, b) 0 s, (c, d) 10 s, and (e, f) 5 min. Adapted with permission from ref. 59. Copyright 2014, Wiley-VCH

**Wielowarstwowe powłoki polielektrolitowe zdolne do samonaprawy pod wpływem wody.** Przygotowanie polimerowych podłoży, potrafiących odbudowywać swoją strukturę i usuwać uszkodzenia powstałe w wyniku cięcia bądź zadrapania ich powierzchni, odgrywa istotną rolę w licznych zastosowaniach praktycznych. Sun ze współpracownikami zademonstrował wytworzony z użyciem techniki LbL film polielektrolitowy złożony z poli(etylenoiminy) (PEI)/PAA, charakteryzujący się eksponencjalnym wzrostem grubości wraz z osadzaniem kolejnych warstw materiału [59]. Średnia grubość zbudowanego z 30 biwarstw systemu oscylowała w granicach  $34,1 \pm 3,3 \mu\text{m}$ . Cięcie o szerokości  $50 \mu\text{m}$ , sięgające aż do krzemowego podłoża, na którym powstał cały układ, wykonano przy użyciu skalpela (Rys. 6a i b). Oczywiście, aczkolwiek tylko częściową naprawę uszkodzenia, obserwowano już po zanurzeniu filmu do wody na okres 10 s (Rys. 6c i d). Całkowite odbudowanie struktury nastąpiło po 5 min. (Rys. 6e i f). Uszkodzenie o takim rozmiarze można również „zreperować” w ciągu 5 min. poprzez spryskanie zniszczonej powierzchni strumieniem wody. Proces samonaprawy, niezależny od ilości czasu, który upłynął od momentu cięcia lub zadrapania, może zostać wielokrotnie powtórzony nawet dla tego samego obszaru. Kiedy uszkodzony układ PEI/PAA zanurzono w wodzie, uległ on znacznemu napuchnięciu i wykazywał silną tendencję do płynięcia w kierunku powstałych w filmie dziur. Cząsteczki polielektrolitów, znajdujące się na pękniętej powierzchni, w wyniku elektrostatycznych oddziaływań wchodziły ze sobą w kontakt i mieszały się, co pozwalało na odtworzenie uszkodzonego systemu.

### 3.3. POWŁOKI O DUŻEJ WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ

Mocne, twarde filmy znajdują się w kręgu zainteresowań wielu badaczy z uwagi na szerokie zastosowania, począwszy od powłok chroniących przed zarysowaniami, a skończywszy na różnorodnych urządzeniach optycznych. Elastyczność metody LbL umożliwia precyzyjne dopasowanie oddziaływań, ustawienia, interdyfuzji i konfiguracji poszczególnych rodzajów związków tworzących wielowarstwowy układ, a tym samym dokładne predefiniowanie jego właściwości mechanicznych [1].

**Filmy naśladujące masę perłową.** Montmorylonit (MTM) (minerał ilasty; uwodniony krzemian glinu, sodu i magnezu) był i wciąż jest szeroko używany do produkcji niezwykle twardych materiałów z uwagi na łatwą dostępność, a także wyjątkową wytrzymałość mechaniczną. Zainspirowani masą perłową oraz kośćmi, które są znane z ekstremalnie wysokich twardości, wytrzymałości i wiązkości (zwanej również energią pęknięcia; ang. toughness), Kotov i jego współpracownicy, posługując się „tradycyjną”, zanurzeniową techniką LbL, wytworzyli przez sekwencyjne osadzanie MTM ze starannie wyselekcjonowanymi polimerami specyficzne układy kompozytowe [60]. Filmy te posiadały dobrze zdefiniowaną kompozycję glinki i polimerów, a także charakteryzowały się wytrzymałością na rozciąganie (ang. *tensile strengths*) i wartością modułu Younga podobnymi, a nawet wyższymi niż

w przypadku naturalnych biokompozytów (włączając w to masę perłową i kości). Układ PDDA/MTM, obejmujący 200 biwarstw, ma grubość równą  $4,9 \pm 0,06 \mu\text{m}$ , a jego moduł Younga wynosi  $13 \pm 2 \text{ GPa}$ , podczas gdy dla filmu PVA/MTM (PVA – poli(alkohol winylowy); ang. *poly(vinyl alcohol)*), składającego się z 300 usieciowanych przy użyciu aldehydu glutarowego biwarstw, wartość modułu Younga oscyluje w granicach  $106 \pm 11 \text{ GPa}$ . Lepsze w drugim z wymienionych przypadków właściwości mechaniczne wynikają ze stabilizowania układu licznymi wiązaniami kowalencyjnymi i wodorowymi, a także większej sztywności łańcuchów PVA niż PDDA. Natomiast wykorzystywanie gliniek w filmach polielektrolitowych (wykazujących do tego tzw. eksponencjalny wzrost) umożliwia łatwą i opłacalną produkcję materiałów kompozytowych o znacznej wytrzymałości mechanicznej.

**Przezroczyste i odporne na zarysowania powłoki zawierające dobrze rozproszone wypełniacze (w skali nano).** Jednorodna dyspersja nanowypełniaczy (ang. *nanofillers*) o ekstremalnie małych rozmiarach w materiale polimerowym stanowi niezwykle efektywny sposób wytwarzania układów kompozytowych o wysokiej przejrzystości i znacznej wytrzymałości mechanicznej (m.in. z powodu braku rozpraszania na cząstkach wypełniacza światła z zakresu widzialnego). Nanowypełniacze, posiadające stosunkowo dużą powierzchnię względem swojej objętości, wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów, które zdecydowanie ujemnie wpływają zarówno na przezroczystość, jak i odporność na uszkodzenia produkowanych systemów. Na szczęście otrzymywane metodą LbL wielowarstwowe filmy polimerowe, wykazujące eksponencjalny wzrost grubości wraz z nanoszeniem kolejnych warstw substancji, zawierające rozproszone w nich w sposób homogeniczny cząstki nanowypełniaczy, zapobiegają wspomnianemu powyżej niekorzystnemu zjawisku oraz gwarantują wysoką przejrzystość, znaczną wytrzymałość mechaniczną, a także odporność na zarysowania [61].

Jako tanie wypełniacze stosuje się nanocząstki  $\text{CaCO}_3$ . Przygotowuje się *in situ* kompleks PAA ze wspomnianymi nanocząstkami (oznaczany PAA- $\text{CaCO}_3$ ), który następnie nanosi się naprzemiennie z PAH na wybraną powierzchnię, tworząc film kompozytowy PAA- $\text{CaCO}_3$ /PAH. Termicznie sieciowany układ PAA- $\text{CaCO}_3$ /PAH, składający się z 20 biwarstw, cechuje się stałą grubością wynoszącą  $1,72 \pm 0,09 \mu\text{m}$ , przy zawartości masowej wypełniacza rzędu 4,2%. Jednorodne rozproszenie nanocząstek  $\text{CaCO}_3$  w całej objętości systemu, a także ich średnica, osiągająca wartość 2 nm, zostały potwierdzone pomiarami wykonanymi z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Powstały układ posiada wyjątkowo gładką powierzchnię, wysoką przejrzystość, a także niezwykłą twardość i odporność na zadrapania, dzięki czemu może m.in. pełnić rolę powłoki ochronnej dla innych filmów [61].

### 3.4. WYSOCE SELEKTYWNE DETEKTORY GAZÓW

Ji wraz ze współpracownikami otrzymał metodą LbL filmy złożone ze zredukowanego tlenku grafenu, RGO (ang. *reduced graphene oxide*), oraz cieczy jonowej (ang. *ionic liquid*) [62]. W tym doświadczeniu arkusze tlenku grafenu GO (ang. *graphene oxide*), zostały spreparowane w wyniku reakcji utlenienia grafenu w warunkach kwasowych, po którym nastąpiła ich redukcja (ang. *reduction*) w obecności cieczy jonowej. Uzyskany materiał kompozytowy – GS-IL (ang. *graphene sheet – ionic liquid*), zachowywał się jak obdarzone ładunkiem powierzchniowym tafle, dzięki czemu mógł on być nanoszony naprzemiennie z PSS na powierzchnię czujnika mikrowagi kwarcowej. Kontakt otrzymanego systemu detekcyjnego z nasyconymi parami badanych związków umożliwiało badanie liczby zaadsorbowanych przez film cząstek, ponieważ w miarę wzrostu masy osadzonego na filmie materiału obserwowano odpowiedni spadek częstotliwości rezonansowych wagi. Ilość zaadsorbowanego (w tym wypadku) benzenu (z jego mieszaniny z cykloheksanem) w znaczący sposób zależała od rodzaju wchodzącej w skład kompozytu cieczy jonowej. Opisany system ma wiele potencjalnych zastosowań, np. pochłanianie atmosferycznego CO<sub>2</sub>, co czyni wydajniej od analogicznych układów, w skład których wchodzi tylko GS.

### PODSUMOWANIE

Zaprezentowane techniki LbL umożliwiają łatwe i szybkie otrzymywanie zarówno prostych wielowarstwowych filmów polimerowych, jak i bardziej skomplikowanych bioukładów. Opierają się na podstawowych rodzajach oddziaływań pomiędzy badanymi związkami, głównie oddziaływaniach elektrostatycznych, dzięki czemu bardzo szeroka gama różnorodnych substancji może być użyta do tworzenia opisywanych systemów. Cząsteczki są nanoszone nie tylko na płaskie, ale również na inne typy powierzchni, rolę których spełniają równie dobrze materiały metaliczne, naturalne, jak i sztuczne. Dzięki swoim specyficznym cechom, obejmującym uporządkowaną strukturę hierarchiczną, stabilność (gwarantującą w niektórych przypadkach otrzymywanie materiałów pozbawionych stacjonarnego podłoża), stały, z góry definiowany skład jakościowy (a w ogromnym stopniu również ilościowy), a także elastyczność i wiele, wiele innych, znajdują one liczne zastosowania w różnych dziedzinach nauki, począwszy od produkcji biokompatybilnych elementów, przez urządzenia optyczne, sensory, a skończywszy na powłokach ochronnych.

Ze względu na fakt, iż np. natryskową technikę LbL bardzo łatwo można dostosować do skali przemysłowej, prawdopodobnie już niedługo będzie ona powszechnie stosowana w produkcji (istnieją eksperymentalne urządzenia wielkości tych spotykanych w samochodowych myjniach automatycznych, nanoszące wielowarstwowe filmy na karoserię pojazdu; ponadto w Japonii otrzymano już film o szerokości 1 m) [63].

## PODZIĘKOWANIA

Chciałbym serdecznie podziękować Panu dr. hab. Szczepanowi Zapotocznemu, prof. UJ, za wsparcie i pomoc okazane podczas pisania niniejszego tekstu, a także krakowskiemu Oddziałowi PTChem. i Pani dr. hab. Ewie Witek za umożliwienie mi stworzenia tejże pracy.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Y. Li, X. Wang, J. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5998.
- [2] P.K. Deshmukh I in., *Journal of Controlled Release*, 2013, **166**, 294.
- [3] G. Decher, J. Schlenoff, *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, druga edycja, 2012.
- [4] R.K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, **21**, 569.
- [5] J.J. Kirkland, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 1458.
- [6] Opatentowany przez H. E. Bergna i J. J. Kirklanda w 1984.
- [7] Opatentowany przez J. J. Kirklanda w 1970.
- [8] P. Fromherz, [w:] *Life Sciences*, W. Baumeister, W. Vogell (Red.), Springer, Berlin, 1980, str. 338.
- [9] C.G. Gölander, H. Arwin, J.C. Eriksson, I. Lundstrom, R. Larsson, *Colloids Surf.*, 1982, **5**, 1.
- [10] G. Decher, J.-D. Hong, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, **46**, 321.
- [11] G. Decher, J.D. Hong, *Ber. Bunsen.-Ges. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 1430.
- [12] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films*, 1992, **210**, 831.
- [13] Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir*, 1993, **9**, 481.
- [14] J. Schmitt, T. Grünewald, G. Decher, P. S. Pershan, K. Kjaer, M. Lösche, *Macromolecules*, 1993, **26**, 7058.
- [15] P. Berndt, K. Kurihara, T. Kunitake, *Langmuir*, 1992, **8**, 2486.
- [16] E.R. Kleinfeld, G.S. Ferguson, *Science*, 1994, **265**, 370.
- [17] Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, 1996, **12**, 3038.
- [18] N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 13065.
- [19] M. Gao, X. Zhang, B. Yang, J. Shen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2229.
- [20] K. Ariga, Y. Lvov, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1997, 125.
- [21] Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, 1997, **13**, 6195.
- [22] A.C. Fou, M. F. Rubner, *Macromolecules*, 1995, **28**, 7115.
- [23] M. Ferreira, M. F. Rubner, *Macromolecules*, 1995, **28**, 7107.
- [24] G. Decher, *Science*, 1997, **277**, 1232.
- [25] F. Caruso, D.N. Furlong, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *Langmuir*, 1998, **14**, 4559.
- [26] G. Ladam, P. Schaad, J.C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, *Langmuir*, 2000, **16**, 1249.
- [27] G.B. Sukhorukov, E. Donath, S. Davis, H. Lichtenfeld, F. Caruso, V.I. Popov, H. Möhwald, *Polym. Adv. Technol.*, 1998, **9**, 759.
- [28] G.B. Sukhorukov, M. Brumen, E. Donath, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 6434.
- [29] B.G. De Geest, G.B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Expert Opin. Drug Delivery*, 2009, **6**, 613.
- [30] P.Y. Vuillaume, K. Glinel, A.M. Jonas, A. Laschewsky, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3625.
- [31] W.B. Stockton, M. F. Rubner, *Macromolecules*, 1997, **30**, 2717.
- [32] L. Wang, Z. Wang, X. Zhang, J. Shen, L. Chi, H. Fuchs, *Macromol. Rapid Commun.*, 1997, **18**, 509.
- [33] J.F. Quinn, A.P.R. Johnston, G.K. Such, A.N. Zelikin, F. Caruso, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 707.
- [34] H. Xiong, M. Cheng, Z. Zhou, X. Zhang, J. Shen, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 529.
- [35] Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, *Langmuir*, 1997, **13**, 1385.

- [36] D.E. Bergbreiter, K.-S. Liao, *Soft Matter*, 2009, **5**, 23.
- [37] Y. Wang, L. Hosta-Rigau, H. Lomas, F. Caruso, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 4782.
- [38] G. Rydzek, P. Schaaf, J.-C. Voegel, L. Jierry, F. Boulmedais, *Soft Matter*, 2012, **8**, 9738.
- [39] A. Laschewsky, E. Wischerhoff, P. Bertrand, A. Delcorte, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **198**, 3239.
- [40] J. Chen, W. Cao, *Chem. Commun.*, 1999, 1711.
- [41] P. Tengvall, E. Jansson, A. Askendal, P. Thomsen, C. Gretzer, *Colloids Surf., B*, 2003, **28**, 261.
- [42] D. Beyer, T. M. Bohanon, W. Knoll, H. Ringsdorf, G. Elender, E. Sackmann, *Langmuir*, 1996, **12**, 2514.
- [43] G. Rydzek, J.-S. Thomann, N.B. Ameer, L. Jierry, P. Mésini, A. Ponche, C. Contal, A.E. El Haitami, J.-C. Voegel, B. Senger, P. Schaaf, B. Frisch, F. Boulmedais, *Langmuir*, 2010, **26**, 2816.
- [44] H. Ejima, J.J. Richardson, K. Liang, J.P. Best, M.P. van Koevorden, G.K. Such, J. Cui, F. Caruso, *Science*, 2013, **341**, 154.
- [45] T.C. Wang, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1534.
- [46] J. Cho, K. Char, J.-D. Hong, K.-B. Lee, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1076.
- [47] P.A. Chiarelli, M.S. Johal, J.L. Casson, J.B. Roberts, J.M. Robinson, H.-L. Wang, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1167.
- [48] J. Seo, J.L. Lutkenhaus, J. Kim, P.T. Hammond, K. Char, *Langmuir*, 2008, **24**, 7995.
- [49] J.B. Schlenoff, S.T. Dubas, T. Farhat, *Langmuir*, 2000, **16**, 9968.
- [50] C.H. Porcel, A. Izquierdo, V. Ball, G. Decher, J.-C. Voegel, P. Schaaf, *Langmuir*, 2005, **21**, 800.
- [51] A. Izquierdo, S.S. Ono, J.-C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, *Langmuir*, 2005, **21**, 7558.
- [52] C. Jiang, X. Wang, R. Gunawidjaja, Y.-H. Lin, M.K. Gupta, D.L. Kaplan, R.R. Naik, V.V. Tsukruk, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2229.
- [53] Y. Ma, J. Sun, J. Shen, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5058.
- [54] Y. Ma, J. Sun, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 898.
- [55] L. Shen, J. Fu, K. Fu, C. Picart, J. Ji, *Langmuir*, 2010, **26**, 16634.
- [56] Y. Ma, Y. Zhang, B. Wu, W. Sun, Z. Li, J. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 6254.
- [57] B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2010, **40**, 179.
- [58] Y. Li, L. Li, J. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6129.
- [59] X. Wang, F. Liu, X. Zheng, J. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11378.
- [60] Z. Tang, N.A. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 413.
- [61] X. Liu, L. Zhou, F. Liu, M. Ji, W. Tang, M. Pang, J. Sun, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 7721.
- [62] Q. Ji, I. Honma, S.-M. Paek, M. Akada, J.P. Hill, A. Vinu, K. Ariga, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, **49**, 9737.
- [63] K. Ariga i in., *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 36.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 lipca 2014