



基于水塑性发泡法的微孔聚电解质薄膜的制备与结构分析

陈好东, 曹军笑, 陈夏超

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为获得具有可控微孔结构的聚电解质薄膜, 采用水塑性发泡法, 通过在水塑化后的聚乙烯亚胺/聚丙烯酸复合薄膜内部原位诱导气泡成核生长, 制备具有微孔结构的聚电解质薄膜, 并通过纳米压痕法、光谱法和扫描电镜等表征聚电解质薄膜的水塑化效应、光解气体生成和泡孔微观形态, 分析水塑化处理、发泡剂含量、激光照射功率等因素对薄膜微孔形态的影响规律。结果表明: 聚乙烯亚胺/聚丙烯酸复合薄膜在水塑化后弹性模量从 863.98 MPa 降低至 4.36 MPa; 水塑化薄膜在紫外激光照射下内部叠氮基团解离生成氮气, 气泡原位成核生长, 致使膜内形成闭孔泡沫结构; 在 4,4'-二叠氮二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠富集时间为 30 min, 激光照射功率为 500 mW 时, 薄膜膨胀倍率为 1.83, 平均孔径为 1.61 μm 。该研究为制备具有可控微孔结构的聚电解质薄膜提供了新的方法和实验依据。

关键词: 聚电解质薄膜; 光分解; 发泡; 微孔结构; 水塑化效应

中图分类号: TB383.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2026)01-0026-08

引文格式: 陈好东, 曹军笑, 陈夏超. 基于水塑性发泡法的微孔聚电解质薄膜的制备与结构分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(1): 26-33.

Reference Format: CHEN Haodong, CAO Junxiao, CHEN Xiachao. Preparation and structural analysis of microporous polyelectrolyte films based on hydroplastic foaming[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(1): 26-33.

Preparation and structural analysis of microporous polyelectrolyte films based on hydroplastic foaming

CHEN Haodong, CAO Junxiao, CHEN Xiachao

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To obtain polyelectrolyte films with controllable microporous structures, hydroplastic foaming was applied. This technique involves *in situ* inducing bubble nucleation and growth within hydroplasticized polyethyleneimine/poly(acrylic acid) composite films, thereby fabricating microporous polyelectrolyte films. Nanoindentation, optical spectroscopy, and scanning electron microscopy were performed to measure the hydroplastic effect, photolysis-induced gas release, and microporous structures of polyelectrolyte films. The effect of hydroplastic treatment, foaming agent content, and laser intensity on the microporous structures of polyelectrolyte films was investigated. Results demonstrate that the elastic modulus of polyethyleneimine/poly(acrylic acid) complex films could be decreased dramatically by hydroplastic treatment from 863.98 MPa to 4.36 MPa; upon exposure to ultraviolet laser, nitrogen was released due to the photolysis of azido groups, which induced *in situ* bubble nucleation and growth, and resulted in the formation of a closed-cell foam structure within the plasticized films; when the enrichment time of 4,4'-diazido-2,2'-stilbenedisulfonic acid disodium was 30 min and the intensity of laser irradiation was 500 mW, the expansion ratio of the films was 1.83 and the average pore size was 1.61 μm . This study

收稿日期: 2025-05-17 网络出版日期: 2025-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(22105174)

作者简介: 陈好东(1998—), 男, 安徽亳州人, 硕士研究生, 主要从事高分子功能薄膜方面的研究。

通信作者: 陈夏超, E-mail: chenxiachao@zstu.edu.cn

provides a novel approach and robust experimental foundation for yielding microporous polyelectrolyte films with controllable porous structures.

Key words: polyelectrolyte film; photolysis; foaming; microporous structure; hydroplastic effect

0 引言

聚电解质是结构单元上含有可电离基团的聚合物,能够在一些极性溶剂(水)中电离,形成带有正/负电荷的聚合物主链^[1]。将 2 种带有相反电荷的聚电解质在水中混合,它们能够通过熵释放驱动的分子链间静电作用相互结合,形成絮状沉淀的聚电解质复合物(Polyelectrolyte complex, PEC)^[2-4]。基于类似原理,将 2 种带有相反电荷的聚电解质在基底表面交替吸附,能够通过层层自组装形式制备聚电解质复合薄膜^[5]。相较于通过压制^[6]、旋涂^[7]、流延^[8]等方法制备的聚电解质薄膜,通过层层自组装形式制备的聚电解质薄膜具有制备简便、不限基底、组成多样、厚度可控等优势^[9-10],在光电、生物医用等领域具有巨大的应用前景^[11-13]。通过层层自组装形式制备的聚电解质薄膜通常具有较为致密的内部结构,将多孔结构引入聚电解质薄膜能够在膜内形成更大的比表面积和内部空间^[14],对于进一步挖掘和开发聚电解质薄膜在分离^[14]、催化^[15]、吸附^[16]等领域的应用潜力具有重要意义。在层层自组装聚电解质薄膜中,聚电解质链间的静电作用强度对 pH 值、盐浓度、温度等环境因素较为敏感^[17-18],因此其内部结构可通过改变环境因素进行二次调整,进而形成各种形态的孔洞结构^[19]。层层自组装聚电解质薄膜浸入酸性或者碱性溶液中,链间离子键由于部分基团电离程度降低而发生解离,引起聚电解质链段迁移率提高,膜内结构发生重组而形成多孔形态^[20-21]。发泡成型主要通过添加发泡剂在聚合物材料内部形成气泡从而产生泡孔结构^[22],是目前实际应用最广泛的制备多孔聚合物的方法之一^[23]。已有大量文献报道了块状聚合物材料塑化发泡形成多孔结构的方法,包括超临界 CO₂ 发泡法、热解气体发泡法等,这类方法具有制孔快速、结构可控等优势^[24-25]。然而,类似的气泡致孔方法在聚合物薄膜领域很少应用,这主要是由于薄膜厚度较小,薄膜内部产生的气体容易从膜表面逃逸,导致膜内难以达到足够高的气体浓度来诱导气泡成核生长^[26]。针对气体逃逸导致薄膜无法发泡的问题, Park 等^[27]采用激光照射含有光敏发泡剂的热塑性聚合物薄膜,发泡剂在激光照射下被快速释放,在气体逃逸之前

瞬时形成较高的膜内气体浓度,从而成功实现了聚合物薄膜的发泡致孔。由于聚电解质薄膜具有很高的内聚能密度,难以通过常规热塑工艺进行塑化处理^[28],因此如何利用类似方法实现聚电解质薄膜发泡致孔亟待进一步探索。

本文以聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)和聚丙烯酸(Poly(acrylic acid), PAA)为聚电解质组分,采用层层自组装方法制备 PEI/PAA 复合薄膜,通过富集 4,4'-二叠氮二苯乙烯-2,2'-二磺酸二钠(4,4'-diazidostilbene-2,2'-disulfonic acid disodium salt, DAS)获得具有光解产气特性的 PEI/PAA-DAS 薄膜;采用水塑性发泡法,通过在水塑化后的 PEI/PAA-DAS 薄膜内部诱导气泡成核生长,制备具有微孔结构的聚电解质薄膜;通过纳米压痕法、光谱法和扫描电镜等表征聚电解质薄膜的水塑化效应、光解气体生成和泡孔微观形态,分析水塑化效应、发泡剂含量、激光照射功率等对薄膜内部孔洞形成和结构形态的影响。本文将发泡致孔工艺拓展至聚合物薄膜领域,为制备具有可控微孔结构的聚电解质薄膜提供了新的方法和实验依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

PEI 购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司, PAA 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, DAS 购自东京化成工业株式会社, 氢氧化钠(NaOH)和盐酸(HCl)购自北京化学工业集团有限责任公司。

1.2 PEI/PAA-DAS 薄膜的制备

将表面洁净的硅片或者石英基底交替浸入 PEI 溶液(质量浓度 1 mg/mL, pH 值 9.00)和 PAA 溶液(质量浓度 3 mg/mL, pH 值 3.15),通过 PEI 与 PAA 之间的静电相互作用在基底表面沉积 PEI/PAA 薄膜,每次浸泡时间为 15 min,每次浸泡完成后,利用去离子水冲洗基底并用氮气流吹干;通过重复上述过程,在基底表面组装出 PEI/PAA 复合薄膜,并标记为 (PEI/PAA)_n, 其中 n 是聚阳离子/聚阴离子组装双层数,取值范围为 0~10。将组装完成的 PEI/PAA 薄膜浸泡在 DAS 水溶液(质量浓度 5 mg/mL, pH 3.80)中,得到 PEI/PAA-DAS 薄膜。

为了便于区分, DAS 负载的 PEI/PAA 薄膜标记为 $(\text{PEI/PAA})_n-t\text{DAS}$, 其中 t 是 PEI/PAA 薄膜在 DAS 水溶液中的浸泡时间, 浸泡时间范围为 0~120 min。

1.3 PEI/PAA-DAS 薄膜的水塑性发泡

将 PEI/PAA-DAS 薄膜在纯水中浸泡 30 min 后, 采用实验室自制的紫外激光器以线扫描模式照射 PEI/PAA-DAS 薄膜, 最大输出功率为 500 mW, 波长为 405 nm, 线扫描速度为 50 mm/min。水塑化薄膜在紫外激光照射下内部叠氮基团解离生成氮气, 气泡进一步成核生长在膜内形成泡孔结构, 激光照射强度分别设定为 250、375 mW 和 500 mW。

1.4 测试与表征

使用 Filmetrics F20 型反射膜厚仪(美国 KLA 公司)测量硅片基底表面 PEI/PAA 薄膜的厚度; 采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社)观察薄膜样品形貌, 测试电压为 3 kV, 工作距离为 9.0 mm; 利用配备 3.84 N 探头的 Piuma 型纳米压痕仪(荷兰 Optics11 Life 公司)测量 PEI/PAA 薄膜在水塑化前后的弹性模量变化; 采用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本岛津制作所)检测 PEI/PAA 薄膜在 DAS 水溶液中的富集情况, 测试前 PEI/PAA 薄膜构筑在石英基底表面, 以避免测试过程中基底对紫外光产生吸收; 通过 Excalibur 3100 型衰减全反射傅里叶变换红外光谱

仪(ATR-FTIR, 美国瓦里安医疗系统公司)分析 PEI/PAA 薄膜在水塑化前后 PEI 和 PAA 之间的静电相互作用变化, 跟踪紫外激光照射前后 PEI/PAA-DAS 薄膜内的叠氮基团解离; 采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司)跟踪紫外激光照射前后 PEI/PAA-DAS 薄膜内的叠氮基团解离。

2 结果与讨论

2.1 PEI/PAA-DAS 薄膜的结构分析

聚阳离子 PEI 与聚阴离子 PAA 通过静电作用驱动的层层自组装过程形成 PEI/PAA 薄膜。薄膜厚度随着双层数的变化趋势如图 1(a)所示, 从图中可以看出: 在组装初始 5 个双层过程中, PEI/PAA 薄膜厚度随着双层数增加呈现指数增长, 随后转变为线性增长模式。这主要是由组装过程中聚电解质在薄膜内的扩散程度变化造成的^[29-30]。PEI/PAA 薄膜厚度随着双层数的变化趋势表明, 基于静电作用驱动的层层自组装方法能够制备厚度可控的聚电解质薄膜。图 1(b)和图 1(c)分别为 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜(最后一层组装 PEI)和 $(\text{PEI/PAA})_{10}$ 薄膜的横截面 SEM 图像, 从图中可以看出这两种薄膜内部没有微孔结构, 表明层层自组装方法制备的 PEI/PAA 薄膜结构致密。

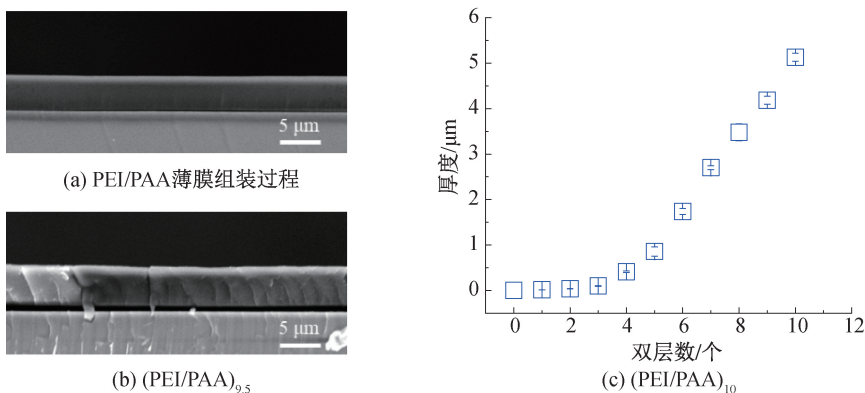


图 1 PEI/PAA 薄膜厚度随着双层数的变化趋势和横截面 SEM 图像

将 PEI/PAA 薄膜浸泡在 DAS 水溶液中吸收 DAS, 制备 PEI/PAA-DAS 薄膜。图 2(a)为 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}-t\text{DAS}$ 薄膜的紫外可见光吸收谱图, 从图中可以看出: 在浸入 DAS 水溶液之前, $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜在 200~800 nm 范围内几乎没有光吸收, 在浸入 DAS 水溶液后, $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜在 340 nm 处出现特征吸收峰, 这与 DAS 分子苯基叠氮基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁特征吸收峰位置一致^[23], 表明 PEI/PAA 薄膜在浸泡过程中能够有效富集 DAS;

随着浸泡时间增加, $(\text{PEI/PAA})_{9.5}-\text{DAS}$ 薄膜的特征吸收峰逐渐增强直至稳定, 说明薄膜内 DAS 富集量趋近饱和^[23]。图 2(b)为 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}-15\text{DAS}$ 薄膜与 $(\text{PEI/PAA})_{10}-15\text{DAS}$ 薄膜的紫外可见光吸收谱图, 从图中可以看出: 在相同浸泡时间内, $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜能够富集更多 DAS。这主要是由于 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜相较于 $(\text{PEI/PAA})_{10}$ 薄膜具有更多的自由 $-\text{NH}_3^+$ 基团, 能够通过静电结合作用吸附更多带负电荷的 DAS 分子^[31]。

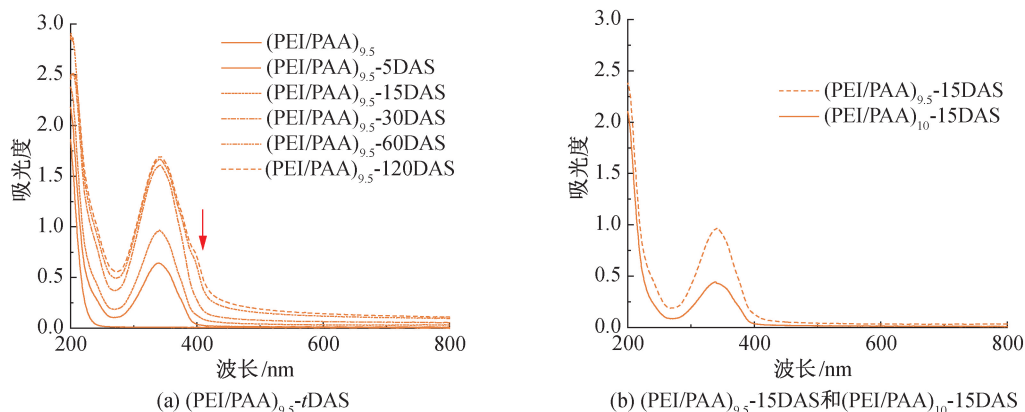
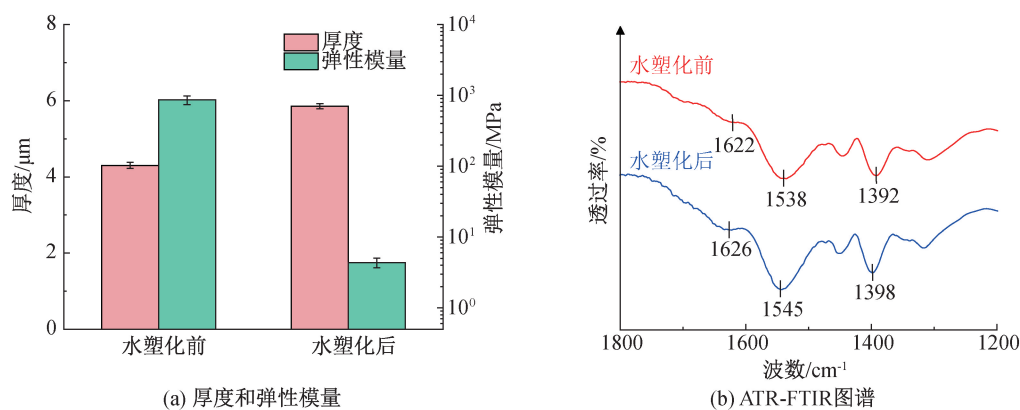


图 2 PEI/PAA-DAS 薄膜的紫外可见光吸收谱图

2.2 PEI/PAA 薄膜的水塑化效应分析

图 3(a)为 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜在水塑化前后的厚度和弹性模量,从图中可以看出: $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜在水塑化前厚度为 $4.30 \mu\text{m}$,在水塑化后增加至 $5.86 \mu\text{m}$; $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜在水塑化后弹性模量从 863.98 MPa 降低至 4.36 MPa 。前期研究表明,水是聚电解质材料的强效增塑剂,能够增加聚合物链段间的自由体积,提高链段迁移能力,从而增强薄膜塑性^[32-33]。然而,与单一组成的聚电解质材料不同的是,PEI/PAA 薄膜是通过 PEI 上的 $-\text{NH}_3^+$ 基团和 PAA 上的 $-\text{COO}^-$ 基团之间的超分子静电

作用结合形成的聚电解质复合物,链段间存在额外的相互作用机制^[34]。为此,揭示水塑化过程中水分子对这种链间静电作用的影响对于理解 PEI/PAA 薄膜的水塑化效应至关重要。图 3(b)为 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜在水塑化前后的 ATR-FTIR 图谱,其中 $1622, 1538 \text{ cm}^{-1}$ 和 1392 cm^{-1} 分别对应 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜的 $-\text{NH}_3^+$ 弯曲振动峰、 $-\text{COO}^-$ 不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。在水塑化之后,这些振动峰分别蓝移至 $1626, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 和 1398 cm^{-1} 处,说明水塑化过程中膜内正负电荷基团之间的静电作用发生弱化^[35]。

图 3 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ 薄膜在水塑化前后的厚度、弹性模量和 ATR-FTIR 图谱

2.3 PEI/PAA-DAS 薄膜的光解产气分析

当受到紫外激光照射时,DAS 分子的苯基叠氮基团能够分解并释放氮气分子^[36]。图 4(a)为 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ -30DAS 薄膜在紫外激光照射前后的 ATR-FTIR 图谱,其中 2113 cm^{-1} 为 DAS 分子上 $-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$ 基团的伸缩振动峰^[37],在紫外激光照射之后,该振动峰消失,表明 $-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$ 基团在紫外激光照射后发生解离。图 4(b)为 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ -30DAS 薄膜在紫外激光照射前后的 XPS 图谱,从图中可以看出:在紫外激光照射后薄膜氮元素的特

征峰大幅度降低,说明 PEI/PAA-DAS 薄膜在紫外激光照射后能够生成并释放氮气。

2.4 PEI/PAA-DAS 薄膜的水塑发泡分析

图 5(a)~(c)为经过水塑化处理的 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ -15DAS、 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ -30DAS 和 $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ -60DAS 薄膜在照射 375 mW 紫外激光后的横截面 SEM 图像,从图中可以看出:薄膜内通过发泡形成了一系列圆形孔状结构。图 5(d)和图 5(e)为上述发泡薄膜的平均孔径、膨胀倍率和孔密度,从图中可知: $(\text{PEI/PAA})_{9.5}$ -15DAS 发泡薄膜的

平均孔径为 $1.04 \mu\text{m}$, 膨胀倍率为 1.05; 将 DAS 富集时间增加到 30 min 和 60 min 时, 发泡薄膜的平均孔径增加至 $1.12 \mu\text{m}$ 和 $1.15 \mu\text{m}$, 膨胀倍率增加至 1.20 和 1.53。平均孔径和膨胀倍率的增加主要是由于随着膜内 DAS 含量的增加, $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -DAS 薄膜在紫外激光照射后能够生成更多的氮气分子并在膜内形成更高的气体压力, 从而促使膜内

气孔生长变大和薄膜进一步膨胀。由图 5(e) 可知: $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -15DAS、 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -30DAS 和 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -60DAS 发泡薄膜的气孔密度分别为 1.41×10^{10} 、 8.66×10^{10} cells/cm³ 和 1.33×10^{11} cells/cm³。这可能是由于膜内 DAS 含量的增加有助于增强发泡过程中的气泡成核能力并增加成核位点数量, 导致发泡薄膜孔密度增加。

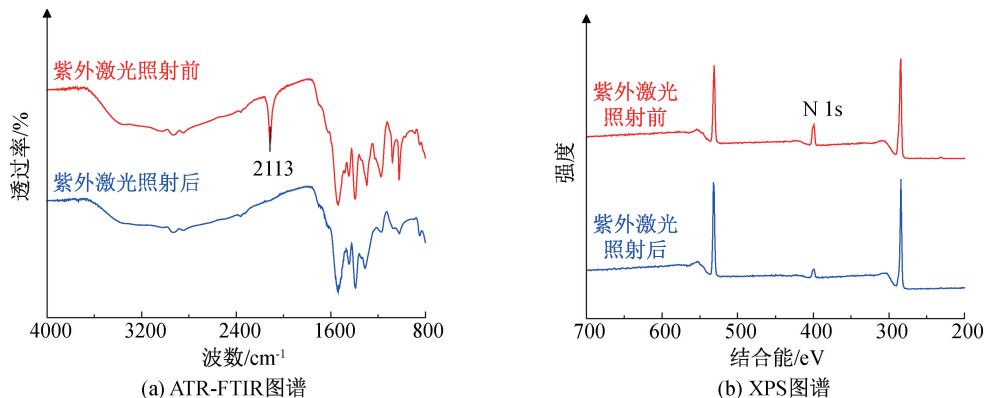


图 4 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -30DAS 薄膜在紫外激光照射前后的 ATR-FTIR、XPS 图谱

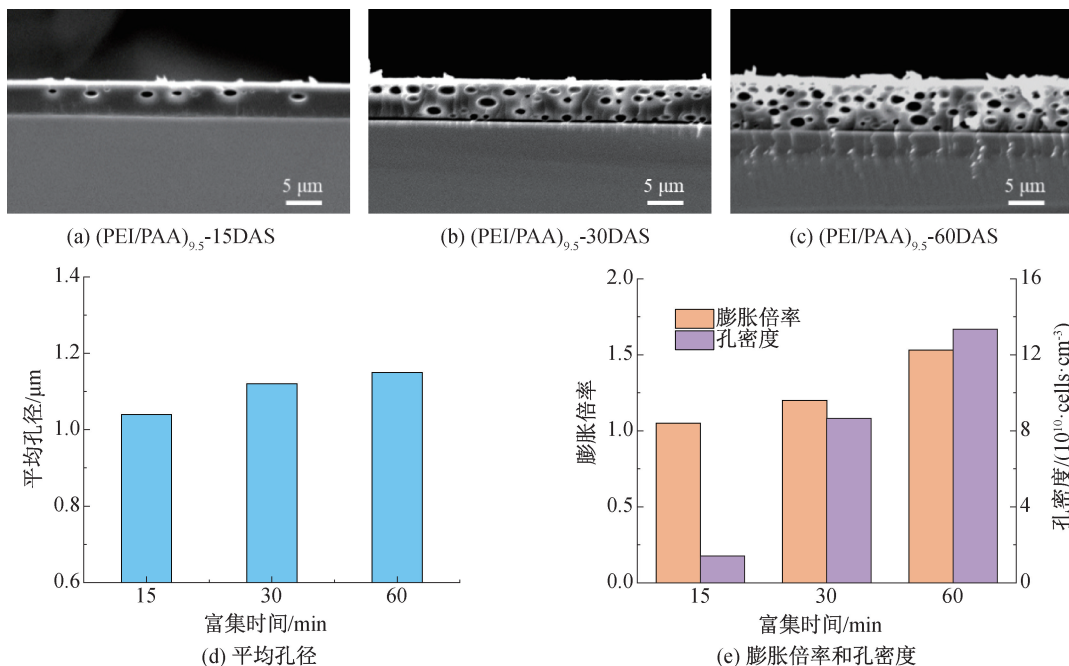


图 5 水塑化 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -15DAS、 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -30DAS 和 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -60DAS 薄膜在 375 mW 紫外激光照射后的横截面 SEM 图像、平均孔径、膨胀倍率和孔密度

图 6(a)–(c) 为经过水塑化处理的 $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -30DAS 薄膜分别照射 250、375 mW 和 500 mW 紫外激光后的横截面 SEM 图像, 图 6(d) 和图 6(e) 为上述发泡薄膜的平均孔径、膨胀倍率和孔密度。从图 6 中可知: 在照射 250 mW 紫外激光后, $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -30DAS 发泡薄膜的平均孔径为 $1.14 \mu\text{m}$, 膨胀倍率为 1.09, 气孔密度为 4.24×10^{10}

cells/cm³; 将紫外激光照射强度增加到 375 mW 和 500 mW, $(\text{PEI}/\text{PAA})_{9.5}$ -30DAS 发泡薄膜的平均孔径增加至 $1.20 \mu\text{m}$ 和 $1.61 \mu\text{m}$, 膨胀倍率为 1.31 和 1.83, 气孔密度为 7.28×10^{10} 、 1.24×10^{11} cells/cm³。这主要由于随着紫外激光照射强度的增加, 更多苯基叠氮基团光解释放氮气并在膜内形成更高的气体压力, 促使膜内气泡成核生长和薄膜膨胀。

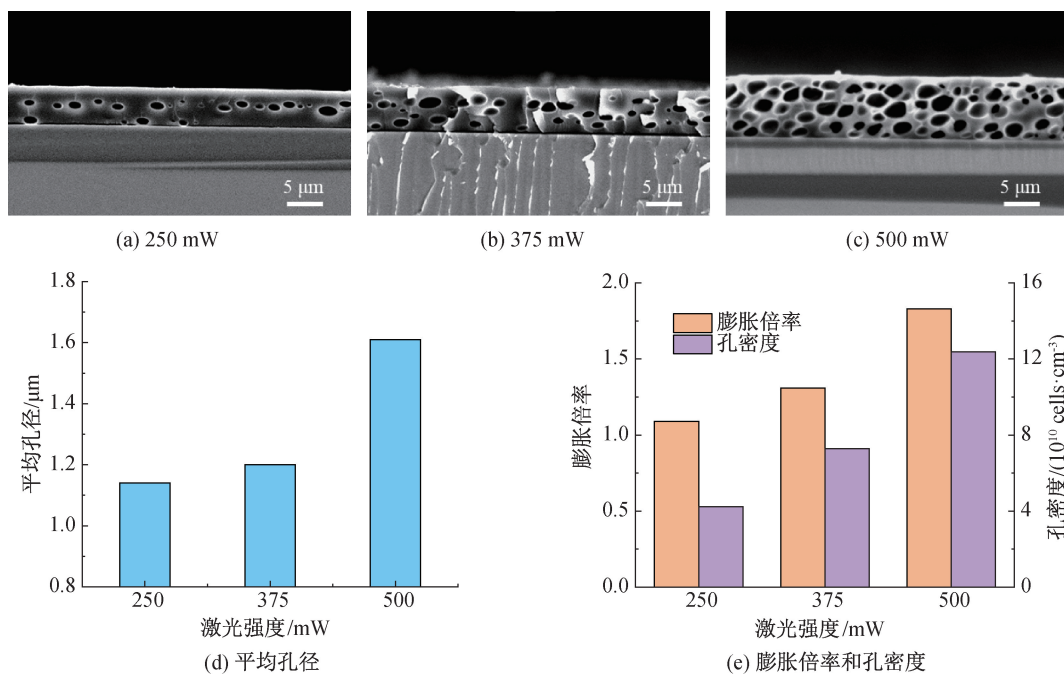


图 6 水塑化(PEI/PAA)_{9.5}-30DAS 薄膜分别在 250、375 mW 和 500 mW 紫外激光照射后的横截面 SEM 图像、平均孔径、膨胀倍率和孔密度

3 结论

本文采用水塑性发泡法,通过 PEI/PAA-DAS 薄膜内部原位气泡成核生长形成泡孔结构,制备了具有微孔结构的聚电解质薄膜,研究了水塑化效应、发泡剂含量、激光照射功率等对薄膜内部孔洞形成和结构形态的影响,主要结论如下:

a) 基于层层自组装方法能够制备厚度可控的 PEI/PAA 复合薄膜,进一步通过富集 DAS 获得了具有光解产气特性的 PEI/PAA-DAS 薄膜。

b) 水塑化处理能够有效降低薄膜弹性模量,从 863.98 MPa 大幅度降低至 4.36 MPa,促使 PEI/PAA-DAS 薄膜在激光照射下实现气泡快速成核生长。

c) 增加发泡剂含量和提高激光照射功率均能提高薄膜发泡能力,从而调控膜内微孔结构的最终形态。在 DAS 富集时间为 30 min 且激光照射功率为 500 mW 时,薄膜膨胀倍率为 1.83。

本文将气体发泡方法拓展至聚电解质薄膜领域,提出了一种制备聚电解质微孔薄膜的新方法,具有制孔快速、结构可控的特点,有望进一步挖掘聚电解质薄膜在分离、催化、吸附等领域的应用潜力。

参考文献:

[1] Szczesna W, Ciejka J, Szyk-Warszyńska L, et al. Customizing

polyelectrolytes through hydrophobic grafting[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 306: 102721.

[2] Bediako J K, Mouele E S M, El Ouardi Y, et al. Saloplastics and the polyelectrolyte complex continuum: Advances, challenges and prospects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142322.

[3] Le H V, Le Cerf D. Colloidal polyelectrolyte complexes from hyaluronic acid: Preparation and biomedical applications[J]. *Small*, 2022, 18(51): 2204283.

[4] Wang L P, Guo L F, Zhang K Q, et al. Development of tough thermoplastic elastomers by leveraging rigid-flexible supramolecular segment interplays[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(29): e202301762.

[5] Cai X X, Wang X X, Bie Z, et al. A layer-by-layer self-assembled bio-macromolecule film for stable zinc anode[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(3): 2306734.

[6] Krishna B A, Willott J D, Lindhoud S, et al. Hot-pressing polyelectrolyte complexes into tunable dense saloplastics[J]. *Polymer*, 2022, 242: 124583.

[7] Wang C, Park M J, Yu H W, et al. Recent advances of nanocomposite membranes using layer-by-layer assembly[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 661: 120926.

[8] Richardson J J, Björnalm M, Caruso F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms[J]. *Science*, 2015, 348(6233): aaa2491.

[9] Barman R, Tschopp M, Charles L, et al. Complex sequence-defined heteropolymers enable controlled film growth in layer-by-layer assembly[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2024, 45(22): 2400482.

[10] Jiang J, Liu Z Q, Wang Z M, et al. Physicochemical properties

- of protein-polysaccharide-polyphenol bilayer composite film prepared by electrospinning layer-by-layer assembly technology [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2025, 47: 101441.
- [11] Poisson J, Hudson Z M. Luminescent surface-tethered polymer brush materials[J]. *Chemistry -A European Journal*, 2022, 28(32): e202200552.
- [12] Yuan W Y, Lu Z S, Liu J P, et al. ZnO nanowire array-templated LbL self-assembled polyelectrolyte nanotube arrays and application for charged drug delivery[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(4): 045605.
- [13] Klačić T, Peranić N, Radatović B, et al. Biocompatible hydroxyapatite nanoparticles as templates for the preparation of thin film polyelectrolyte multilayer nanocapsules[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129385.
- [14] Din J, Wu H Q, Wu P Y. One-step water-induced phase separation simultaneously triggering polymer solidification and polyelectrolyte complexation for porous ultrafiltration membranes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(6): 8482-8489.
- [15] Zhou Y H, Jiang L. Bioinspired nanoporous membrane for salinity gradient energy harvesting[J]. *Joule*, 2020, 4(11): 2244-2248.
- [16] Ji Q M, Yoon S B, Hill J P, et al. Layer-by-layer films of dual-pore carbon capsules with designable selectivity of gas adsorption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(12): 4220-4221.
- [17] Huang W P, Hu J Q, Qian H L, et al. Dynamic structural control for the functionalization of polyelectrolyte multilayer films [J]. *Supramolecular Materials*, 2022, 1: 100016.
- [18] 黄威斌, 黄丹妮, 任科峰, 等. 调控非共价相互作用实现聚电解质膜内多孔形成的研究[J]. *高分子学报*, 2021, 52(8): 978-986.
- [19] Zhang D W, Zhao P Q, Yuan P J. Porous polyelectrolytes: The interplay of charge and pores for new functionalities[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(23): 6754-6773.
- [20] Huang W P, Qian H L, Wang J, et al. Periodic stratified porous structures in dynamic polyelectrolyte films through standing-wave optical crosslinking for structural color [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(15): 2100402.
- [21] Monge C, Almodóvar J, Boudou T, et al. Spatio-temporal control of LbL films for biomedical applications: From 2D to 3D[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2015, 4(6): 811-830.
- [22] Zhang X H, Zhang X, Li X H, et al. Bubble behaviors in chemical direct foaming process and effects on pore structures of geopolymer foams[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(10): 6063-6075.
- [23] Liang Z X, Chen H D, Hu C K, et al. Microporous polyelectrolyte complexes by hydroplastic foaming [J]. *Langmuir*, 2024, 40(3): 1892-1901.
- [24] Owusu-Nkwantabisah S, Gillmor J. Simultaneous wrinkle-patterning and in situ foaming in polymer films using supercritical carbon dioxide [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 45657-45664.
- [25] Embabi M, Kweon M S, Wang Y X, et al. Foaming performance of linear polypropylene ionomers [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(13): 5645-5655.
- [26] Orsi S, Di Maio E, Iannace S, et al. Hollow micro-and nanoparticles by gas foaming[J]. *Nano Research*, 2014, 7(7): 1018-1026.
- [27] Park C, Shin B S, Kang M S, et al. Experimental study on micro-porous patterning using UV pulse laser hybrid process with chemical foaming agent [J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2015, 16(7): 1385-1390.
- [28] Hubbe M A. Contributions of polyelectrolyte complexes and ionic bonding to performance of barrier films for packaging: A review[J]. *BioResources*, 2021, 16(2): 4544-4605.
- [29] Huang W P, Chen X C, Hu M, et al. Dynamic porous pattern through controlling noncovalent interactions in polyelectrolyte film for sequential and regional encapsulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(37): 42081-42088.
- [30] Chen X C, Huang W P, Hu M, et al. Controlling structural transformation of polyelectrolyte films for spatially encapsulating functional species [J]. *Small*, 2019, 15(9): 1804867.
- [31] Yu J, Han S Y, Hong J S, et al. Synchronous generation of nano-and microscaled hierarchical porous polyelectrolyte multilayers for superwetable surfaces[J]. *Langmuir*, 2016, 32(33): 8494-8500.
- [32] Löhmann O, Micciulla S, Soltwedel O, et al. Swelling behavior of composite systems: Mutual effects between polyelectrolyte brushes and multilayers[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(8): 2996-3005.
- [33] Gresham I J, Reurink D M, Prescott S W, et al. Structure and hydration of asymmetric polyelectrolyte multilayers as studied by neutron reflectometry: Connecting multilayer structure to superior membrane performance[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(23): 10644-10654.
- [34] Liang Z X, Li Q S, Zhao Z K, et al. Quenching the macroporous collapse of polyelectrolyte multilayer films for repeated drug loading[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(16): 13853-13860.
- [35] Zhang X P, Li Y L, Zhang R, et al. Reversible visualization from exponentially growing polyelectrolyte assemblies with regionally confined dynamic structures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131445.
- [36] Zhang D, Li Q S, Liang Z X, et al. Laser-directed foaming of hydroplastic polyelectrolyte films toward tunable structures and programmable routes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(8): 2107598.
- [37] Zhang H Y, Zhu Y, Chen J D, et al. Preparation of polyHIPE

via CuAAC “click” chemistry and its application as a highly efficient adsorbent of Cu(II) ions [J]. *Journal of Polymer*

Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(13): 2129-2135.

团队介绍

陈夏超,2017年获浙江大学高分子材料专业博士学位,同年入选“卓越百人博士后”并加入北京航空航天大学医工交叉创新研究院,2020年加入浙江理工大学材料科学与工程学院,担任特聘教授和硕士生导师,主要研究方向是仿生功能高分子薄膜及纤维。近年来在 *Advanced Materials*、*Advanced Functional Materials*、*ACS Nano* 等高水平国际期刊上发表 SCI 论文 30 余篇,其中第一作者或通讯作者论文 20 余篇;授权国家发明专利 6 项;主持国家自然科学基金、浙江省自然科学基金等各类项目 10 余项,作为重要成员参与国家国际科技合作专项项目、国家自然科学基金重点项目/面上项目、浙江省重点研发计划项目等多项。现为国际仿生工程学会会员、中国纺织工程学会高级会员、浙江省材料研究学会理事会理事、《现代纺织技术》青年编委、浙江省经信厅新材料产业智库专家。

(责任编辑:张会巍)