

# pH 可控 PVAm-g-PBA/PVA 层层自组装 在纤维素膜上的应用

余光华<sup>1,2</sup>, 赵启航<sup>1</sup>, 黄婵娟<sup>1</sup>, 龙柱<sup>1</sup>, 张丹<sup>1,3\*</sup>

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122; 2. 无锡英飞斯新材料科技有限公司, 江苏无锡 214122; 3. 复旦大学聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 通过酰胺化反应将 4-羧基苯硼酸 (PBA) 接枝到聚乙烯胺 (PVAm) 高分子链上, 制得改性聚乙烯胺 (PVAm-g-PBA), 利用 FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 对其结构进行了表征。采用硅晶片和聚苯乙烯微球 (PS) 作为模拟物, 将 PVAm-g-PBA 和聚乙烯醇 (PVA) 组装到其表面并研究了自组装过程中基材表面电荷的变化规律及自组装膜层厚度的变化。将 PVAm-g-PBA 与 PVA 通过 pH 可控的层层自组装方法处理再生纤维素膜表面。结果表明: PVAm-g-PBA 的等电点为 pH=7.9; 在 pH=9.5、与 PVA 组装上 30 层高分子膜时, 再生纤维素膜的抗张强度与断裂伸长率分别提高了 53% 和 76%。处理后的再生纤维素膜的机械性能得到了明显改善。

**关键词:** 层层自组装; 纤维素膜; 机械性能; 聚乙烯胺; 硼酸酯; 功能材料

中图分类号: TQ317.9 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2019)02-0218-07

## Application of pH Controllable Layer-by-Layer Self-assembly of PVAm-g-PBA/PVA on Cellulose Membrane

YU Guang-hua<sup>1,2</sup>, ZHAO Qi-hang<sup>1</sup>, HUANG Chan-juan<sup>1</sup>, LONG Zhu<sup>1</sup>, ZHANG Dan<sup>1,3\*</sup>

(1. Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Wuxi Inface New Material Technology Co., Ltd., Wuxi 214122, Jiangsu, China; 3. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** The grafting 4-carboxylic phenylboric acid (PBA) onto the polyvinylamine (PVAm) polymer chain by amination reaction was conducted to prepare modified polyvinylamine PVAm-g-PBA. FTIR and <sup>1</sup>HNMR were used to characterize the structure of PVAm-g-PBA. Afterwards, PVAm-g-PBA and polyvinyl alcohol (PVA) were assembled on the surface of mimics (silicon wafers and polystyrene microspheres), and the change in the surface charge of the substrate and the thickness of the self-assembled film during the self-assembly process were studied. Subsequently, both of the modified polyvinylamine and polyvinyl alcohol were used to treat the regenerated cellulose membrane surface through pH controllable layer-by-layer self-assembly to improve the mechanical elongation. The results showed that the isoelectric point of PVAm-g-PBA was pH 7.9. When the layer number of the polymer self-assembly film was 30 at pH 9.5, the tensile strength and tensile stretch of the regenerated cellulose membrane improved by 53% and 76%, respectively. The mechanical properties of the treated regenerated cellulose membrane were significantly improved.

**Key words:** self-assembly; cellulose membrane; mechanical properties; polyvinyl amine; borate ester; functional materials

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (31600478); China Postdoctoral Science

收稿日期: 2018-03-27; 定用日期: 2018-08-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180214

基金项目: 国家自然科学基金 (31600478); 中国博士后科学基金 (2015M581723); 江苏省自然科学基金 (BK20140145); 中央高校基本科研业务费专项资金 (重点项目 JUSRP51718A); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (苏政办发[2014]37); 聚合物分子工程国家重点实验室 (复旦大学) 开放研究课题基金 (K2018-22)

作者简介: 余光华 (1992—), 男, 硕士生。联系人: 张丹 (1983—), 男, 副教授, 硕士生导师, E-mail: zhangdan@jiangnan.edu.cn。

Foundation (2015M581723); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20140145); Fundamental Research Funds for the Central Universities (JUSRP51718A); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions ([2014]37); Open Research Project Fund of State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymer of Fudan University (K2018-22)

1966年, Iler 利用带不同电荷的胶体粒子通过交替吸附的方式构造多层结构<sup>[1]</sup>。在此基础上, Decher 等人在20世纪90年代提出层层自组装技术。即利用带相反电荷聚电解质的相互作用, 实现以交替沉积的方式制备可控多层膜的方法<sup>[2-3]</sup>。层层自组装技术作为功能材料领域的新兴技术, 不仅操作简单、成本较低, 而且可以有效控制膜的结构与厚度<sup>[4-5]</sup>, 因而, 受到科学研究者及产业界的广泛关注。

纤维素是地球上产量最丰富的天然高分子, 而且价格较低、来源广泛, 具有可降解、生物相容性好等特点。由于纤维素材料可通过功能化修饰赋予其光<sup>[6]</sup>、电<sup>[7]</sup>、磁<sup>[8]</sup>、生物活性<sup>[9]</sup>、吸附<sup>[10]</sup>等功能特性, 因而对其进行研究、开发、利用也被认为是实现全球可持续发展的重要课题。然而, 纤维素中纤维间的相互作用力较弱, 纤维的强度不高, 因而制得的纤维素材料机械强度较低, 难以达到其在医药、包装等领域的力学要求。寻求一种能有效提高纤维素材料力学性能的方法成为材料科学领域的研究热点。戴歆等人利用毛竹木质素酚和  $\text{Cu}^{2+}$  在纤维纸张上进行层层自组装, 增强了纤维间的结合强度<sup>[11]</sup>。唐艳军等人用壳聚糖/阴离子聚丙烯酰胺对纤维素进行自组装, 大幅提高了纤维素的抗张强度<sup>[12]</sup>。Zhang 等人利用纤维素晶体离子液加入到纤维素再生薄膜中, 实现了纤维素的自增强<sup>[13]</sup>。

本文通过酰胺化反应制备得到改性聚乙烯胺 (PVAm-g-PBA), 并采用 FTIR 和 <sup>1</sup>H NMR 对其结构进行了表征。随后采用可控层层自组装方法, 将 PVAm-g-PBA 与聚乙烯醇在再生纤维素膜及模拟物 (硅晶片、聚苯乙烯微球) 上构建多层高分子超薄膜。通过测试 PS 表面电泳迁移率, 探索了 PVAm-g-PBA 的等电点并研究了自组装过程中基材表面电荷的变化规律; 采用椭圆光偏振仪研究了自组装过程中自组装膜层的厚度变化; 采用光学轮廓仪研究了自组装膜层的均匀性; 采用电脑测控试验机研究了自组装膜层对再生纤维素膜机械性能的影响; 最后采用 SEM 研究了改性纤维素膜的表面形貌。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

聚乙烯胺 (工业级, 黏度: 700~4500 mPa·s) 购自巴斯夫(中国)有限公司上海分公司; 平均直径

为 500 nm 的单分散聚苯乙烯 (PS) 微球乳液购自美国 Sigma-Aldrich 公司; 聚乙烯醇 (醇解度 98%), 4-羧基苯硼酸 (质量分数 97%), *N*-(3-二甲氨基丙基)-*N'*-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC, 质量分数 97%), *N*-羟基琥珀酰亚胺 (NHS, 质量分数 98%) 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氢氟酸 (AR)、盐酸 (AR)、NaOH (AR)、NaCl (分析纯)、再生纤维素膜购自国药集团化学试剂有限公司; 单抛片硅板购自浙江立晶光电科技有限公司。

### 1.2 PVAm-g-PBA 的制备

将 0.2 g 聚乙烯胺加入到装有 200 mL 去离子水的 500 mL 烧杯中, 磁力慢速搅拌, 待聚乙烯胺溶解后, 分别加入 0.2 g PBA、4 g EDC 及 2 g NHS 偶联剂, 然后用 0.1 mol/L HCl 溶液控制溶液 pH=5.5~6.0, 反应 3 h。之后, 把反应后的混合物装入透析袋 (截留分子量: 8000~14000) 中进行 5 d 的渗析分离。最后将所得产物进行冷冻干燥 (-50 °C) 处理, 即可得到膜状 PVAm-g-PBA。

### 1.3 含 PVAm-g-PBA 的聚苯乙烯微球乳液的制备

取 0.1 mL 平均直径为 500 nm 的阴离子单分散 PS 微球乳液加入到质量分数为 0.1% 的 PVAm-g-PBA 100 mL NaCl 溶液 (4 mmol/L) 中, 混合均匀后将上述悬浮液静置 60 min, 随后将其在 6000 r/min 下离心 30 min, 除去上层清液并将离心产物重新分散于 4 mmol/L 的 100 mL NaCl 溶液中, 重复之前步骤洗涤悬浮乳液颗粒 3 次, 然后用 0.1 mol/L NaOH 和 HCl 溶液调节乳液 pH=3~11 内, 得到表面吸附有 PVAm-g-PBA 的 PS 微球乳液。

### 1.4 硅片及再生纤维素膜表面处理

室温下, 将尺寸为 9 cm<sup>2</sup> 的硅片浸渍于质量分数为 1% 的 HF 溶液中, 以除去表面氧化层, 随后用去离子水将其清洗干净并保存在去离子水中备用; 将纤维素膜截成 1.5 cm×25 cm 条状, 先后在丙酮溶液和去离子水中浸泡清洗以去除防腐剂, 清洗干净的纤维素膜保存在去离子水中备用。

### 1.5 PVAm-g-PBA/PVA 组装对在硅片、纤维素膜及 PS 微球上的自组装

分别配制若干份 pH=4.0~10.5、PVAm-g-PBA 和 PVA 的质量分数为 0.01% 的 NaCl 水溶液 [ $c(\text{NaCl})=2 \text{ mmol/L}$ ]。接着, 将若干片经氢氟酸处理过的单抛硅晶片或已预处理的再生纤维素膜浸

入 PVAm-g-PBA 溶液中 10 min。然后,用相同 pH 的含 2 mmol/L NaCl 的去离子水充分洗涤,以除去游离的 PVAm-g-PBA 分子,并在 30 °C 下恒温干燥。随后,将其浸入到相同 pH 下的 PVA 溶液中 10 min,然后用相同 pH 的含 2 mmol/L NaCl 的去离子水充分洗涤,以除去游离的 PVA 分子,并在 30 °C 下恒温干燥。多次重复以上步骤,即可制备出表面含有多层 PVAm-g-PBA/PVA 组装对的硅晶片(用硅晶片作为纤维素膜的模拟物,方便后续从微观角度测试组装膜层的厚度变化)或纤维素膜。

将 0.05 g 平均粒径在 500 nm 左右的 PS 微球乳液加入到 pH=7.8、含 2 mmol/L NaCl 的 PVAm-g-PBA 水溶液中,3 h 后,用离心机以 6000 r/min 的速度离心 40 min。将沉淀物分散到装有相同 pH 的 2 mmol/L NaCl 溶液的离心管中,如此往复 2 次以除去游离的 PVAm-g-PBA 分子。随后将吸附有一层 PVAm-g-PBA 分子的 PS 微球加入到 pH=7.8、含 2 mmol/L NaCl 的 PVA 溶液中,多次重复以上步骤,即可制备出表面含有多层 PVAm-g-PBA/PVA 的自组装聚苯乙烯微球。采用聚苯乙烯微球作为基材进行层层自组装来模拟研究纤维素膜表面自组装过程中的表面电势变化。

1.6 表征及性能测定

1.6.1 PVAm-g-PBA 的结构表征

傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet is10)用于检测产物的结构,扫描范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>;核磁共振波谱仪[NMR,德国 Bruker AV400, DMSO-d<sub>6</sub> 溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标]用于测定产物的核磁共振氢谱(<sup>1</sup>HNMR)。

1.6.2 聚苯乙烯微球表面电泳迁移率测定

采用美国 Brookhaven Zeta Plus 分析仪检测了表面吸附有 PVAm-g-PBA 的 PS 微球及组装有多层 PVAm-g-PBA/PVA 薄膜的 PS 微球的电泳迁移情况(离子强度通过 NaCl 溶液来控制),用于测试 PVAm-g-PBA 的等电点及模拟研究自组装过程中纤维素膜表面电势的变化。每个数据均是 6 组,共 60 次扫描取得的算数平均值。

1.6.3 硅板上层层自组装薄膜厚度测定

采用上海光明企业发展有限公司生产的 Ellip-ER-II 型椭圆光偏振仪(He-Ne 激光,单波长 637.8 nm)检测所制备硅板上层层自组装膜的厚度,用于模拟研究高分子组装对在纤维素膜上的组装情况。

1.6.4 纤维素膜的干抗张指数及伸长率测定

参照 GB/T455.1—1989 标准,使用四川长江造纸仪器有限责任公司的 DC-KZ300C 型电脑测控试验机对纤维素膜的干抗张指数〔单位宽度、单位定量(g/m<sup>2</sup>)的纤维素膜在干燥条件下所具有的抗张

力〕和伸长率进行测量。每个实验数据都是 5 次测试的算数平均值。

1.6.5 硅板表面粗糙度测试

通过美国 Veeco 公司的 NT1100 光学轮廓仪测试硅板表面高分子自组装薄膜的粗糙度,扫描区域图像面积为 121 μm × 92 μm。

1.6.6 自组装膜层的表面形貌表征

采用日本日立 SU1510 型扫描电子显微镜观察纤维素膜样品的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PVAm-g-PBA 结构表征

PVAm-g-PBA 的 FTIR 图见图 1。对比改性前、后的聚乙烯胺的吸收曲线可以发现,改性后的聚乙烯胺在 1540.33 cm<sup>-1</sup> 处有一明显的吸收峰,归属于酰胺 I 带,该峰由酰胺基团中的 C—N 伸缩振动及 3228.45 cm<sup>-1</sup> 处伯酰胺的 N—H 弯曲振动偶合而成,说明改性后的聚乙烯胺上存在酰胺结构。

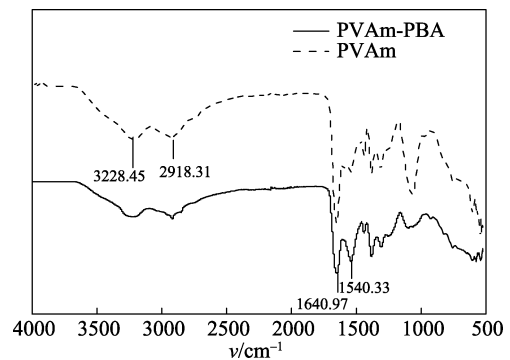


图 1 PVAm-g-PBA 和 PVAm 的红外光谱  
Fig. 1 FTIR spectra of PVAm-g-PBA and PVAm

改性聚乙烯胺的 <sup>1</sup>HNMR 谱图见图 2。

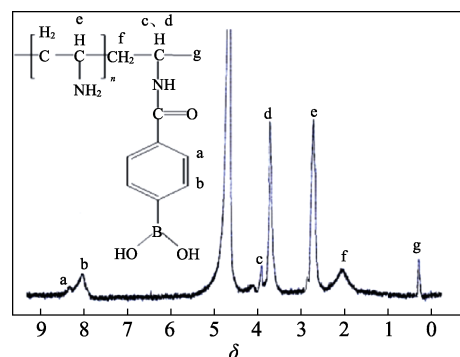


图 2 改性聚乙烯胺的 <sup>1</sup>HNMR 谱图  
Fig. 2 <sup>1</sup>HNMR spectra of modified polyvinyl amine

由图 2 可以发现,在 δ 8.3 (a) 和 8.08 (b) 左右存在明显的吸收峰,说明有苯环的存在。通过苯环官能团上残余氢的化学位移计算公式(δ =

7.26 +  $\sum Zi$ , 7.26 是没有取代的苯环上质子的  $\delta$  值,  $\sum Zi$  是取代基对苯环上的剩余质子化学位移影响之和) [14], 能够得出 PVAm-g-PBA 中芳环氢的化学位移值, 与 <sup>1</sup>HNMR 谱图中质子峰进行对比后可以发现, <sup>1</sup>HNMR 谱图中的每一个质子峰均与 PVAm-g-PBA 中的质子相对应。结合红外谱图可知, 所制备的产物即为 PVAm-g-PBA。

2.2 pH 对 PS 微球表面电泳迁移情况的影响

表面吸附有 PVAm-g-PBA 的 PS 微球在不同 pH 下的电泳迁移率如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着乳液 pH 的升高, PS 微球表面 PVAm-g-PBA 的电位呈现出逐渐减小的趋势。这是因为氨基质子化的程度减弱了, 而硼酸基释放质子的程度增强了。还可以发现, PVAm-g-PBA 在 pH=7.95 电位为 0。这是因为此时 PVAm-g-PBA 电离出的阴离子硼酸基和阳离子氨基的数量达到了平衡, 微球的表面呈现电中性。因此, PVAm-g-PBA 溶液的等电点为 pH =7.95。

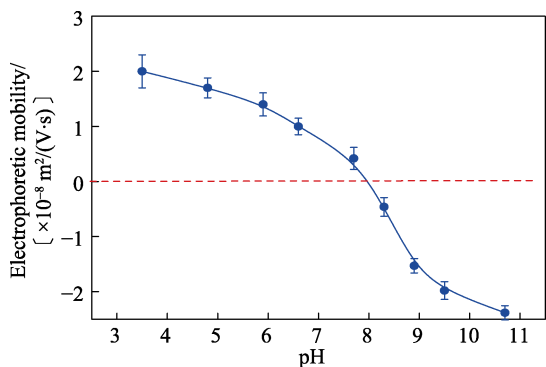


图 3 表面吸附有 PVAm-g-PBA 的聚苯乙烯微球在含 4 mmol/L NaCl 的不同 pH 溶液 (25 °C) 中的电泳迁移情况

Fig. 3 Electrophoretic mobility of polystyrene microspheres containing PVAm-g-PBA on the surface at different pH in 4 mmol/L NaCl aqueous solution at 25 °C

2.3 pH 对硅板上自组装薄膜厚度的影响

采用椭圆光偏振仪测量不同 pH 下 PVAm-g-PBA/PVA 自组装膜在硅板上的厚度, 结果见图 4、5。

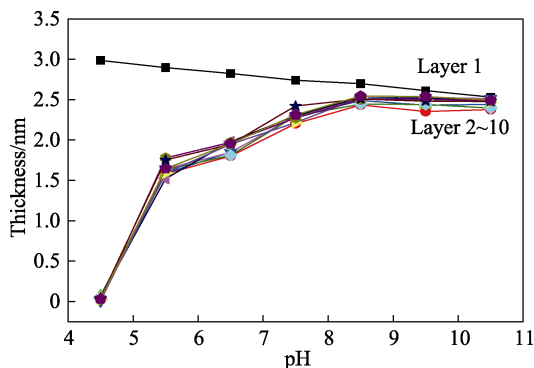


图 4 不同 pH 下自组装膜层的厚度

Fig. 4 Single layer film thickness at different pH

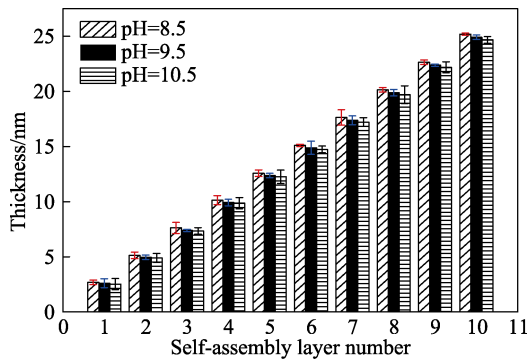


图 5 不同 pH 下自组装膜的厚度

Fig. 5 Multi-layer film thickness at different pH

可以发现, 沉积的第一层聚电解质膜的厚度最大, 膜厚为 2.5~3.0 nm, 薄膜厚度呈现随 pH 升高而减小的趋势。这是因为硅片表面带负电, 而 PVAm-g-PBA 是两性物质, 具有电离等电点, 当 pH 低于等电点时, pH 越低, 氨基质子化程度越高, PVAm-g-PBA 大分子正电性越强, 在硅片表面通过静电吸附形成的膜层也就越厚; 当溶液 pH 高于等电点时, pH 越高, 硼酸基释放质子程度越高, PVAm-g-PBA 大分子负电性越强, 在硅片表面吸附形成的膜层也就越薄, 这与上面测试的表面吸附 PVAm-g-PBA 的聚苯乙烯微球的电泳情况相对应 (硅晶片和聚苯乙烯微球表面均带负电荷, 静电相互作用下的自组装趋势一致)。此外, 还可以发现, 随 pH 的增加, 第 2~10 层的自组装膜层, 单层膜厚呈现趋于稳定的趋势。这是因为, 一方面, 聚乙烯胺中的氨基降低了苯硼酸与 PVA 反应的 pKa, 使 PVAm-g-PBA 和 PVA 可以在 pH=6 左右发生反应; 另一方面, 水溶液中的苯硼酸基团存在着解离态和非解离态之间的平衡转换 [15]。解离态的苯硼酸基团能与 PVA 形成稳定的复合物, 而非解离态的苯硼酸基团与 PVA 之间形成的复合物较不稳定, 容易发生水解。所以, 在 pH 为 8.5 时, sp<sup>3</sup> 构型的苯硼酸可以与 PVA 上的羟基形成稳定的硼酸酯, 自组装膜层最厚, 如图 5 所示。但当溶液 pH 降低时, sp<sup>2</sup> 构型的苯硼酸浓度增加, 苯硼酸在水溶液中与 PVA 的结合能力大幅下降, 此时膜层厚度也相对较薄。当 pH 过低时, 该酯化反应不能进行。因此, 在 pH=4.5 时, 硅板上的膜层厚度不再发生变化 (自组装第 2~10 层膜的厚度均为 0)。

2.4 PS 球表面自组装对其电泳迁移率的影响

电泳迁移率用于表示 PS 微球表面的自组装膜层的电荷变化, 吸附过程中的电泳迁移率变化如图 6 所示。

图中吸附过程的第一步为空白样单分散聚苯乙烯胶乳颗粒阴离子 (PS), 带有较高的电负性。然而, 在静电相互作用力的驱动下, 当 PS 微球表面吸



附上一层 PVAm-g-PBA 后, PS 微球表面的电势发生了较大的变化, 显示了较强的正电性, 说明聚苯乙烯微球表面已经被 PVAm-g-PBA 严密包裹。随后, 当改性聚乙烯胺表面的苯硼酸官能团与非离子型聚乙烯醇通过硼酸缩合形成弱共价键后, PS 微球正电荷迁移率有所下降。这可能是由于非离子型聚合物层将带电微粒表面的滑动面移除了<sup>[16]</sup>。这一现象与已知的 pH 可控的硼酸多醇缩合反应一致<sup>[15]</sup>。同理, 在第 4 步, PVAm-g-PBA 再次通过硼酸多醇相互作用吸附在 PVA 表面, PS 微球表面的正电荷密度再次增强并基本回到原有强度。由于 PVAm-g-PBA 与 PVA 在 pH=7.8 下可以通过硼酸多醇相互作用而反复组装, 因此, PS 微球表面电泳呈现出如图 6 所示的有规律多边形线性变化。

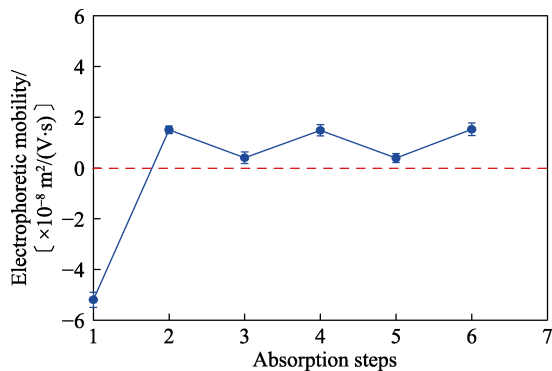


图 6 吸附过程中 PS 微球表面电泳迁移率的变化  
Fig. 6 Electrophoretic mobility of PS microspheres as a function of absorption steps

### 2.5 pH 对硅板表面自组装膜层粗糙度的影响

硅晶片表面组装上两层 PVAm-g-PBA/PVA 高分子薄膜后的表面粗糙度通过光学轮廓仪进行检测, 结果如图 7 所示。

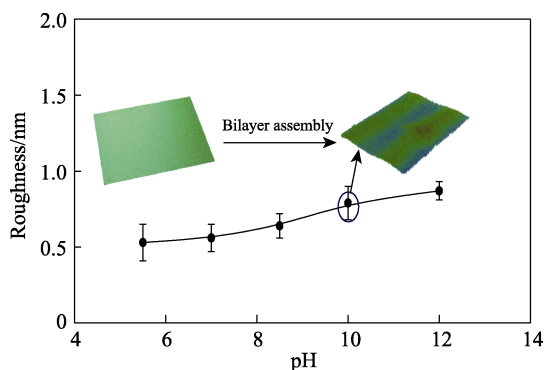
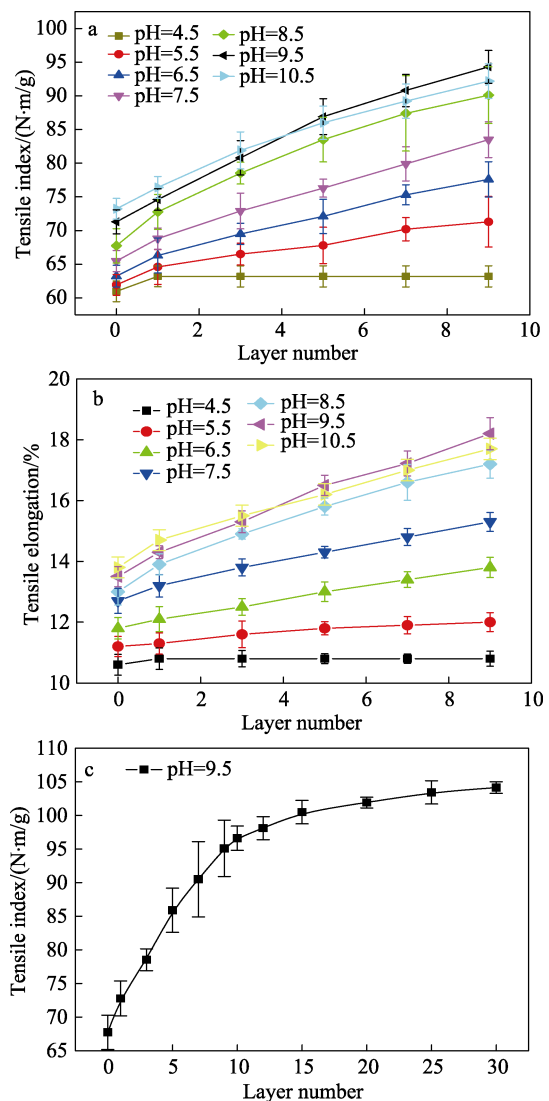


图 7 不同 pH 下表面组装有一对高分子的硅晶片表面粗糙度 (内嵌图为 pH=10 下, 自组装前、后硅晶片表面粗糙度轮廓图, 扫描尺寸为 121 μm × 92 μm)  
Fig. 7 Surface roughness of the silicon wafer after bilayer absorption as a function of pH (Inset shows the surface roughness of silicon wafer before and after bilayer self-assembly at pH=10. The scanning area of the images is 121 μm × 92 μm.)

由图 7 可知, 在酸性环境下, 组装了 PVAm-g-PBA/PVA 的硅片表面粗糙度基本维持在 0.5 nm。然而, 随着组装溶液 pH 的升高, 硅板表面的粗糙度逐步增加。当 pH 为 12 时, 表面组装两层 PVAm-g-PBA/PVA 高分子薄膜的硅晶片的表面粗糙度逐渐达到 0.87 nm, 说明 pH 对改性聚乙烯胺上苯硼酸官能团与 PVA 间的相互作用存在影响。从整体上看, 自组装薄膜的粗糙度比较均匀。Yang H 等人曾报道, 在预处理后的 SiO<sub>2</sub> 表面接枝聚苯乙烯链后, 表面粗糙度从 0.2 nm 增加到 1.5 nm<sup>[17]</sup>。该报道与本文中自组装高分子薄膜显示的粗糙度很相近。此外, 从硅晶片表面组装了一对 PVAm-g-PBA/PVA 高分子薄膜前、后的三维表面轮廓图 (如图 7 中插图所示) 可以更直观地发现, 未处理的硅晶片表面非常光滑 (平均粗糙度仅为 0.24 nm), 而高 pH 下处理后的硅晶片表面相对粗糙。

### 2.6 pH 对自组装纤维素膜机械性能的影响

自组装膜层数量及 pH 对再生纤维素膜机械性能的影响如图 8 所示。可以发现, 纤维素膜的抗张



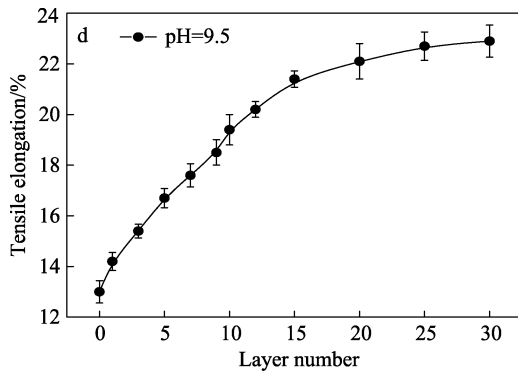


图 8 自组装膜层数量及 pH 对再生纤维素膜机械性能(a、b)的影响以及自组装膜层为 30 层时, 纤维素膜的机械性能(c、d)

Fig. 8 Effect of self-assembly numbers and pH on the mechanical properties of the cellulose membrane (a,b) and when layer number is 30, the mechanical properties of the cellulose membrane(c,d)

强度和伸长率总体上随着 PVAm-g-PBA/PVA 自组装薄膜层数的增加而增强。从图 8a、b 可以看出, 当 PVAm-g-PBA/PVA 在纤维素膜上的自组装膜层数超过 5 层时, 纤维素膜的抗张强度和伸长率随着溶液 pH 的升高呈现出先增大后减小的趋势, 且在 pH=9.5 处呈现最佳的增强效果(在 pH=5.5~9.5, 纤维素膜的抗张强度和伸长率随着 pH 的升高而变大; 当 pH 升高到 10.5 时, 改性纤维素膜的抗张强度和伸长率较 pH=9.5 时略有下降)。这是因为当溶液 pH 较低时,  $sp^3$  构型的苯硼酸的浓度较低, 与 PVA 间反应形成硼酸酯的数量较少, 粘性较差; 随着组装溶液 pH 的升高,  $sp^3$  构型的苯硼酸浓度增加, 与 PVA 间反应形成硼酸酯的数量增多, 组装薄膜间的粘结力随之增加, 从而显著提高了再生纤维素膜的机械性能。然而, 由于 PVAm-g-PBA 为两性物质, 当组装溶液的 pH 过高时, 苯硼酸官能团释放质子, 高分子呈负电性, 对自组装过程形成阻力, 导致改性后纤维素膜的机械性能增加幅度减小。从图 8c、

d 中可以发现, 当 PVAm-g-PBA/PVA 在纤维素膜上的自组装膜层为 30 层时, 纤维素膜的抗张指数从没组装纤维素膜的 68 N·m/g 变为 104.1 N·m/g, 约提高了 53%; 伸长率从没组装纤维素膜的 13% 变为 22.9%, 约提高了 76%。说明多层 PVAm-g-PBA/PVA 自组装薄膜改性的纤维素膜具有良好的机械性能增强效果。这可能是因为聚乙烯胺属于柔性结构, 在与聚乙烯醇进行多层自组装时, 硼酸多醇间的接触紧密, 致使反应进行较为彻底。此外, 还可以发现, pH=4.5 时的纤维素膜的机械性能增强效果十分微弱。这是因为当组装溶液的 pH 过低时, 硼酸改性聚乙烯胺与聚乙烯醇间只存在极其微弱的分子间作用力, 难以形成稳定的硼酸酯, 无法在纤维素膜上进行自组装, 这与上面用椭圆光偏振仪测量出的自组装膜厚的变化情况相吻合。综上所述, 在 pH=9.5 下, PVAm-g-PBA/PVA 对纤维素膜机械性能的增强效果最显著。

## 2.7 不同条件处理后纤维素膜的表面分析

使用扫描电子显微镜 (SEM) 对改性前、后的纤维素膜对不同 pH 下的聚乙烯醇 PS 微球 (PVA-PS) 的吸附情况进行检测, 结果如图 9 所示。图 9a 为表面组装有 2.5 对 PVAm-g-PBA/PVA 的纤维素膜在 pH=4.5 的 PVA-PS 乳液中浸渍 2 h 后, 用同 pH 的 2 mmol/L 的 NaCl 溶液浸渍洗涤后样品的表面形貌, 图 9c 为表面组装有 2.5 对 PVAm-g-PBA/PVA 的纤维素膜在 pH=10.5 的 PVA-PS 乳液中浸渍 2 h 后, 用 pH=4.5 的 2 mmol/L 的 NaCl 溶液浸渍洗涤样品的表面形貌。可以发现, 处理后的纤维素膜表面较光滑, 几乎看不到有沉积的 PVA-PS 微粒(图 9a, 9c)。这是因为在低 pH 下, 硼酸酯结构被破坏所致。图 9b 为表面组装有 2.5 对 PVAm-g-PBA/PVA 的纤维素膜在 pH=10.5 的 PVA-PS 乳液中浸渍 2 h 后用同 pH 2 mmol/L 的 NaCl 溶液浸渍洗

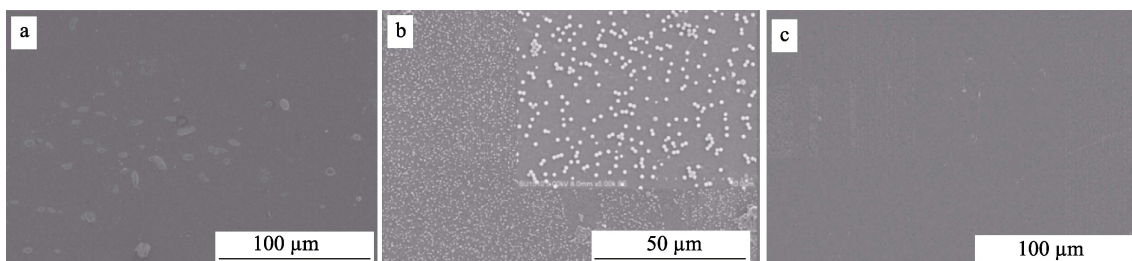


图 9 改性纤维素膜在不同 pH 下 PVA-PS 溶液中处理后的 SEM 图: (a) 改性纤维素膜在 pH=4.5 的 PVA-PS 乳液中浸渍 2 h 后用同 pH 的 2 mmol/L 的 NaCl 溶液浸渍洗涤, (b) 改性纤维素膜在 pH=10.5 的 PVA-PS 乳液中浸渍 2 h 后用同 pH 的 2 mmol/L 的 NaCl 溶液浸渍洗涤, (c) 改性纤维素膜在 pH=10.5 的 PVA-PS 乳液中浸渍 2 h 后用 pH=4.5 的 2 mmol/L 的 NaCl 溶液浸渍洗涤

Fig. 9 SEM images of the modified cellulose membrane after treatment with PVA-PS latexes at various pH values: (a) latexes adsorption on modified cellulose films at pH=4.5 and rinsed with pH=4.5 2 mmol/L NaCl solution, (b) adsorption on modified cellulose films at pH=10.5 and rinsed with pH=10.5 2 mmol/L NaCl solution, (c) adsorption on modified cellulose films at pH=10.5 and rinsed with pH=4.5 2 mmol/L NaCl solution)

漆后样品的表面形貌, 可以观察到膜层表面均匀的覆盖着一层 PVA-PS 微粒, 进一步观察可以发现这些微粒是以单分子层的形式存在的, 这可能是由于阻断效应的影响<sup>[18]</sup>。从上述改性纤维素膜所展现出的形貌特征可以得出: 改性纤维素膜在对含多醇结构微粒进行吸附时, 多醇溶液的酸碱度对吸附效果起到至关重要的作用, 仅当环境处于碱性条件下时, 吸附过程才可以顺利实施。

### 3 结论

(1) 由红外、核磁谱图及 PS 微球表面电泳迁移测试得知: 采用水溶性 EDC/NHS 作为耦合剂成功制备了含有苯硼酸官能团的改性聚乙烯胺 (PVAm-g-PBA), 等电点为 pH=7.95。

(2) 由硅板上自组装薄膜厚度测试得知: PVAm-g-PBA 与 PVA 之间的相互作用具有 pH 可控性, 在 pH=4.5 下, 聚合物的膜层厚度不随着沉积次数的增加而变化; 在 pH=5.5~10.5 内, 自组装薄膜厚度随着组装溶液 pH 的升高展现出先增加后趋于稳定的趋势。

(3) 在相同 pH 下, PVAm-g-PBA 与 PVA 在 PS 微球上的自组装电势随着组装次数的增加呈现有规律的多边形线性变化; 在不同 pH 下, 相同自组装对数的薄膜粗糙度随着 pH 的增加而逐步增加。

(4) PVAm-g-PBA/PVA 对纤维素膜机械性能的提高具有积极作用, 在 pH=9.5 下具有最佳的增强效果。当纤维素膜表面组装上 30 对 PVAm-g-PBA/PVA 时, 纤维素膜的抗张指数和伸长率分别提高了 53% 和 76%。处理后的再生纤维素膜达到了较为理想的力学性能增强效果, 本方法对于纤维制品的性能改善有一定的参考价值。

(5) 将进一步研究盐离子浓度、温度以及竞争性小分子等因素的加入对硼酸/多醇相互作用在纤维素膜上自组装的影响。

#### 参考文献:

- [1] Iler R K. Multilayers of colloidal particles[J]. *Colloid Interf Sci*, 1996, 21(6): 569-594.
- [2] Decher G, Hong J D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces[J]. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 46: 321-327.
- [3] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites[J]. *Science*, 1997, 277(5330): 701232-701237.
- [4] Samanta D, Sarkar A. Immobilization of bio-macromolecules on self-assembled monolayers: methods and sensor applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(5): 2567-2592.
- [5] Vazquez E, Dewitt D M, Hammond P T, *et al.* Construction of hydrolytically-degradable thin films via layer-by-layer deposition of degradable polyelectrolytes[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(47): 13992-13993.
- [6] Zhang Lingzhi (张玲芝). Synthesis structure and properties of novel cellulose-based fluorescent materials[D]. Wuhan: Wuhan University (武汉大学), 2013.
- [7] Xu G Y, Liang S P, Zhang M M, *et al.* Studies on the electrochemical and dopamine sensing properties of AgNP-modified carboxylated cellulose nanocrystal-doped poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)[J]. *Ionics*, 2017, 23(11): 3211-3218.
- [8] Karol F, Anna Z, Radoslaw D, *et al.* Modification of bacterial cellulose through exposure to the rotating magnetic field[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 133: 52-60.
- [9] Li Jie (李杰), Wu Hanyan (武晗燕), Zhao Hui (赵辉), *et al.* Cytocompatibility evaluation of materials from cellulose[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology (北京理工大学学报)*, 2006, 26(3): 276-278.
- [10] Naoya M, Shinji U, Takashi S, *et al.* Oxygen adsorption properties of pyrolyzed cellulose[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2008, 148(1/2/3): 249-252.
- [11] Dai Xin (戴歆), Ren Hao (任浩). Layer-by-layer self-assembly of lignophenols on pulp fiber sheet surface[J]. *China Pulp & Paper Industry (中华纸业)*, 2016, 37(18): 55-58.
- [12] Tang Yanjun (唐艳军), Jiang Xiaohua (蒋晓华), Xue Guoxin (薛国新). Layer-by-layer self-assembly of CS/APAM on the surface of recycled fibers[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2010, 10(41): 1823-1826.
- [13] Zhang X M, Liu X Q, Zheng W G, *et al.* Regenerated cellulose/graphene nanocomposite films prepared in DMAc/Li Cl solution[J]. *Molecular & Cellular Biology*, 2012, 88(1): 26-30.
- [14] Ning Yongcheng (宁永成). Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy[M]. Beijing: Science China Press (科学出版社), 2002: 40.
- [15] Springsteen G, Wang B H. A detailed examination of boronic acid-diol complexation[J]. *Tetrahedron*, 2002, 58(26): 5291-5300.
- [16] Hunter R. Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications[M]. London: Academic Press, 1981: 38.
- [17] Lee S, Jang M, Yang H. Optimized grafting density of end-functionalized polymers to polar dielectric surfaces for solution-processed organic field-effect transistors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20444-20451.
- [18] Norberg O, Deng L, Aastrup T, *et al.* Photo-click Immobilization on quartz crystal microbalance sensors for selective carbohydrate-protein interaction analyses[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(3): 1000-1007.