

不同 pH 条件下木质素磺酸钠的静电逐层自组装研究*

邱学青 吴 渊 邓永红** 杨东杰 欧阳新平 易聪华

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室 华南理工大学化学与化工学院 广州 510640)

摘 要 以来源于造纸废液中的木质素磺酸钠(SL)为研究对象,利用静电逐层自组装技术,与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)交替吸附,制备木质素磺酸钠的自组装多层吸附膜.研究了不同 pH 值条件下木质素磺酸钠在固体表面的静电吸附规律.木质素磺酸钠的自组装过程用紫外-可见光吸收光谱来监控,而自组装膜的表面形貌用原子力显微镜来观察.研究表明,SL 与 PDAC 多层吸附膜的紫外-可见光吸收光谱强度随层数增加而线性增长,说明 SL/PDAC 多层吸附膜的厚度增长是以逐层自组装的方式进行的.木质素磺酸钠浸渍溶液的 pH 值对多层吸附膜的厚度和表面形貌产生重要的影响.在所研究的 pH 范围内,pH 值越低,越有利于生成吸光度高的自组装膜,而得到的自组装膜的表面粗糙度越大.

关键词 木质素磺酸盐,静电逐层自组装,pH,吸附

木质素磺酸盐是处理造纸废液的资源化产品.它的回收和利用能有效解决石油资源的紧缺及环境污染问题,对实现可持续发展具有重要的意义^[1].木质素磺酸盐因具有表面活性在分散剂领域有广阔的用途.邱学青等研制了木质素磺酸盐高效减水剂^[2]、水煤浆高效分散剂^[3,4]、缓蚀阻垢剂^[5]和农药分散剂^[6]等.在分散应用中,木质素磺酸盐的一端附着或吸附在颗粒表面,而其余部分伸展于介质中,并环绕在颗粒周围,起立体保护作用.木质素磺酸盐的分散稳定作用靠其在固体颗粒表面的吸附来实现,所以木质素磺酸盐在固体颗粒表面的吸附特征对其作为分散剂的应用领域起着决定性的作用.然而这方面的研究较少. Shulga 等^[7]研究得出木质素磺酸盐在固体表面形成的双电层结构及空间位阻对其分散性能产生重要的影响.邱学青等研究了木质素磺酸盐在二氧化钛固体颗粒表面的吸附性能,发现其在二氧化钛固体表面的吸附等温线符合 Langmuir 型^[8].溶液条件如 pH 值对木质素磺酸盐的分散稳定作用起着重要的影响,然而关于 pH 值对木质素磺酸盐吸附性能的影响尚鲜见相关研究报道.

静电逐层自组装技术是 Iler 等在 1966 年首先提出的.他们报道了带相反电荷的胶体微粒在固体基片上交替沉积得到超薄膜的研究,但当时并没有引起人们的重视.直到 Decher 等在 1992

年重新提出聚电解质的静电逐层自组装技术,即将带有相反电荷的两种聚电解质通过交替沉积的方式,在固体介质表面上形成均匀的厚度可控的多层膜.这种基于静电相互作用将两种带相反电荷的物质逐层自组装的技术才真正引起人们的注意^[9].该技术以其操作简易,结构可控等特点已成为近 10 多年来高分子纳米薄膜领域的研究热点.影响自组装膜结构的因素很多,如聚电解质分子的构象、聚合物链的伸展程度、平均电荷密度以及分子聚集程度等都能对自组装膜的层厚和膜结构产生较大的影响.这些因素可以通过改变分子结构和溶液条件如溶液 pH 值、离子强度、温度、聚电解质的溶解性、浓度和溶剂的组成等调节^[10~16].最近几年,溶液条件对聚电解质自组装的影响已经被广泛研究.研究发现,对弱聚电解质溶液而言,调节 pH 值是调控自组装膜结构的十分有效的方法;而对于强聚电解质而言,调节 pH 值对自组装膜结构影响很小,因为它在各种 pH 值条件下都是完全电离的.通常强聚电解质自组装膜结构用溶液的离子强度来调节.

本研究借用静电逐层自组装技术,将木质素磺酸钠与聚阳离子在石英玻璃上逐层吸附得到多层膜,发现溶液 pH 对木质素磺酸盐溶液吸附行为有重要影响.这种现象是由木质素磺酸钠这种天然高分子的特殊结构特征和它在溶液中的构象和微结

* 2009-07-02 收稿,2009-07-17 修稿;国家杰出青年科学基金(基金号 20925622)、国家自然科学基金(基金号 20976064)和广东省科技计划项目(基金号 2009B050600004)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: yhdeng@scut.edu.cn

构形成的. 本研究在一定程度上揭示了木质素磺酸钠这种天然高分子在固体基质上的静电吸附机理, 从而从分子水平理解木质素磺酸盐在固体颗粒上的吸附特征. 相关研究结果将为木质素磺酸盐在高分子分散剂领域的应用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 材料

木质素磺酸钠(木钠, SL) (吉林石岘纸业有限责任公司), 来源于杨木酸性亚硫酸钠法制浆废液, 其中纯木钠约占 70%, 还原物约占 11%, 其余为糖酸、糖磺酸、低分子有机物及无机盐等. 木钠经过滤、超滤和阳离子交换树脂提纯^[17], 用作本实验自组装膜制备用聚阴离子. 采用 Waters 1515 Isocratic HPLC pump /Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector 凝胶色谱仪测量木质素磺酸钠的数均分子量为 1960, 分子量分布指数为 4.1. 用超纯水(电阻率 $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制木钠溶液的浓度为 0.1 wt%, 其溶液 pH 值用盐酸溶液(1 mol/L)或氢氧化钠溶液(1 mol/L)调节至指定 pH 值备用. 氢氧化钠 (AR)来自广州化学试剂厂, 而盐酸 (AR)来自成都市联合化工试剂研究所).

自组装膜制备所用的聚阳离子溶液是聚二烯丙基二甲基氯化铵 (poly (diallyldimethylammonium chloride), PDAC), 购自 Aldrich 公司, 溶液浓度为 20%, 重均分子量为 $2.0 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$, 稀释至重复单元浓度为 0.1 mmol/L.

1.2 组装

溶液配制及组装均使用超纯水(电阻率 $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). 组装前基材的处理是将石英玻璃片用 98% 浓 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$ (1:1) 溶液浸泡 1 h, 用超纯水浸泡 10 min, 并用超纯水淋洗 3~4 次, 然后用氨水 + $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ (1:4:5) 溶液浸泡 2~3 h, 用超纯水淋洗 3~4 次, 浸泡于超纯水中备用.

在自组装过程中, 将处理好的基材放入聚阳离子溶液中, 浸渍 10 min 后取出, 用超纯水浸泡 1 min, 仔细冲洗 3~4 次, 然后用冷风吹干. 再放入聚阴离子溶液中, 同样浸渍 10 min 后, 用超纯水浸泡 1 min, 仔细冲洗 3~4 次, 用冷风吹干. 用紫外-可见光谱仪检测每层膜的紫外吸收. 重复以上操作至膜层数达到所要求.

1.3 表征

木质素磺酸钠的紫外-可见吸收光谱用紫外-

可见光谱仪(岛津 UV-1601PC 型)扫描检测得到, 扫描波长范围为 190~700 nm, 扫描间距为 0.5 nm/1 nm. SL/PDAC 自组装膜的表面形貌可用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 观察, AFM 型号为 VEECO 的 DI Multimode SPM nanoscope V, 采用轻敲模式 (tapping mode) 测量.

2 结果与讨论

2.1 静电逐层自组装多层膜的制备

木质素天然高分子结构复杂, 研究百余年尚无确定的分子结构. 木质素磺酸的可能结构式见图 1. 木质素磺酸钠 (SL) 的基本组分是苯甲基丙烷衍生物, 具有 C6~C3 疏水骨架和磺酸以及其它亲水性基团的表面活性结构, 属于阴离子表面活性剂. 将木质素磺酸钠与聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDAC) 交替吸附, 得到了木质素磺酸钠的自组装多层膜. 木质素磺酸钠的特征吸收波长为 280 nm, 利用紫外-可见光谱仪可以监控木质素磺酸钠聚合物膜的增长过程. 图 2 是 SL/PDAC 静电逐层自组装多层膜的紫外-可见光谱曲线与组装层数的关系图, 这里将一层自组装膜定义为聚阴阳离子交替沉积一个循环所得到的膜. 由于基质的影响, 在起初的两层里, SL/PDAC 静电吸附膜较薄, 所以在特征吸收波长 280 nm 处的紫外可见光吸收强度较低. 3 层以上自组装膜在特征波长 280 nm 处的吸收强度随着组装层数的增加而线性增长, 对应木质素磺酸钠在固体表面的吸附量线性增长. 说明木质素磺酸盐可以与聚阳离子通过静电相互作用, 交替沉积得到厚度可控的自组装膜.

2.2 不同 pH 值条件下的静电逐层自组装

木质素磺酸钠来自造纸制浆废液, 不同来源和不同的制浆工艺得到的木钠会存在成分的差异. 尽管我们可以对木质素磺酸钠经过过滤、超滤和离子交换树脂等方法提纯^[17], 但至今国内外尚少有研究机构和企业能得到分析纯级别的木质素磺酸钠. 木质素磺酸钠体系中的阴离子除了磺酸根外, 还存在羧基和酚羟基. 通过化学滴定分析, 测得木质素磺酸钠系统中这 3 种阴离子的含量为磺酸根 9.28 wt%, 羧基 3.87 wt% 和酚羟基 1.59 wt%.

为了明确不同 pH 值条件下木质素磺酸钠在溶液中的电离特征, 测定了木钠溶液的酸碱滴定曲线, 如图 3a 所示. 滴定曲线呈 S 型, 分成 3 个

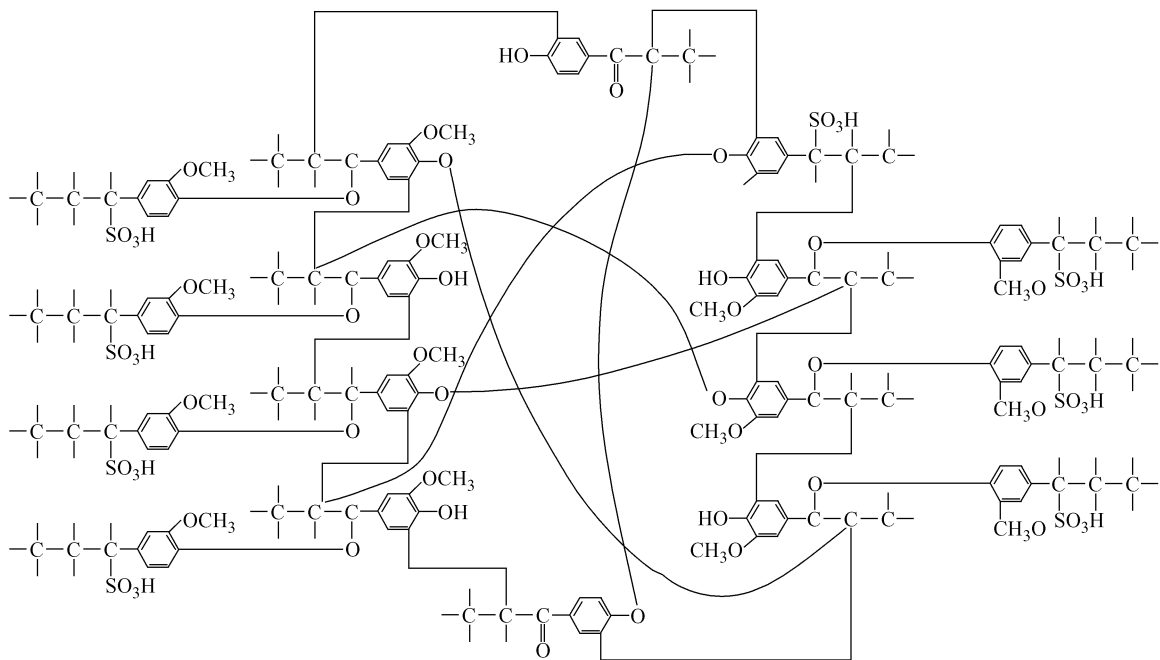


Fig. 1 Proposed chemical structure of lignosulfonic acid

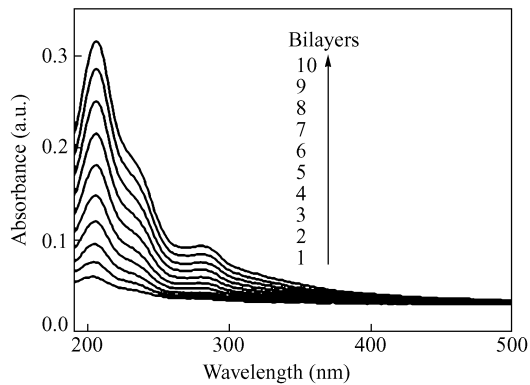


Fig. 2 UV-Vis spectra of SL/PDAC multilayers with different bilayer numbers (pH = 2)

区, pH 为 3.5 以下(记为 pH-Ⅰ区)、pH = 3.5 ~ 9 区域(记为 pH-Ⅱ区)和 pH 为 9 以上(记为 pH-Ⅲ区). 在所研究的 pH 范围内, 木质素磺酸钠体系中磺酸基完全电离, 羧基和酚羟基的电离程度随 pH 升高而增大^[18]. 由于羧酸和酚羟基是弱酸, 在溶液中存在电离平衡. 在 pH-Ⅰ区, 木质素磺酸钠体系中磺酸完全电离, 但羧酸和酚羟基没有电离. 在 pH-Ⅱ区, 木质素磺酸钠体系中磺酸完全电离, 羧酸开始电离, 并电离程度随 pH 升高而增大. 在 pH-Ⅲ区, 木质素磺酸钠体系中磺酸完全电离, 羧酸基本电离, 而酚羟基开始电离, 其电离程度随 pH 升高而增大.

采用酸性、中性和碱性的木质素磺酸钠聚电

解质溶液, 与聚阳离子 PDAC 在石英基片上交替沉积, 得到 SL/PDAC 静电逐层自组装膜. 图 3(b) 是各种 pH 条件下 SL/PDAC 自组装膜在特征吸收波长 280 nm ($\lambda_{280\text{ nm}}$) 处的吸光强度随组装层数增加的关系图.

由图可见, 除最初 2 层自组装膜受基质影响外, 当组装层数达到 3 层以上时, 各种 pH 值条件下木质素磺酸钠基本上可以与 PDAC 逐层吸附得到线性增长的自组装多层膜. 对照 pH 滴定曲线的 3 个区, SL/PDAC 静电逐层自组装多层膜有如下特点, 在 pH-Ⅰ区, 静电逐层自组装膜在特征吸收波长 280 nm 处的紫外可见光吸收强度最大, 对应木质素磺酸钠吸附量最大; 在 pH-Ⅲ区, 自组装膜的紫外可见光吸收强度最小, 对应木质素磺酸钠吸附量最少; 在 pH-Ⅱ区, 自组装膜的吸光强度介于 pH-Ⅰ和 pH-Ⅲ两者之间. 分析处于同一 pH 值区间的两个 pH 条件(pH = 2 和 3)下 SL/PDAC 静电逐层自组装特点, 发现其吸光强度随 pH 值变化不显著.

上述木质素磺酸钠的吸附量随 pH 变化的现象可以解析如下. 在 pH-Ⅰ区, 木质素磺酸钠体系中磺酸完全电离, 但体系中羧基和酚羟基的没有电离, 这时由于分子带电荷较少, 分子的斥力就比较小, 在同一层中吸附在膜上的分子的构象比较卷曲, 导致 pH 较低条件下自组装过程中每一个

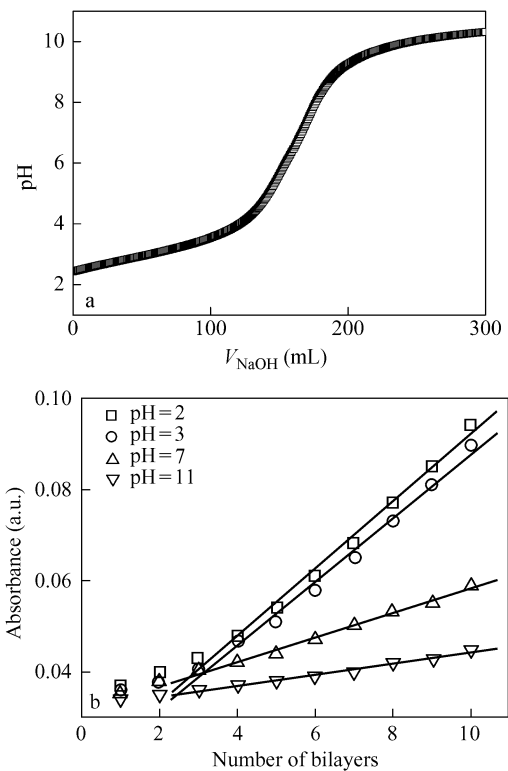


Fig. 3 (a) The Titration curve of 0.1 wt% SL aqueous solution with different pH; (b) Relationship of the absorbance at $\lambda_{280 \text{ nm}}$ and number of bilayer, obtained from self-assembly of SL/PDAC with different pH values

双层的层厚增加. 其中 $\text{pH} = 2$ 和 3 时, 聚阴离子的电荷由磺酸根提供, 电荷密度相当, 所以两种 pH 值条件下自组装膜中的木质素磺酸钠的吸收量随层数增加而增长的斜率基本相同. 在 pH -II 区, 羧酸逐渐电离, 分子的电荷密度增加, 由于电荷排斥力的作用使得分子链伸展, 在同一层中完全吸附在膜上的分子也比较少, 所以 $\text{pH} = 7$ 时自组装膜中的木质素磺酸钠的吸收量变少. 在 pH -III 区, 当 pH 为 11 时, 聚电解质的电离比较完全, 聚合物分子链上的电荷密度很大, 同一分子链上的不同基团之间的排斥力增加, 使得高分子链构象更为伸展, 吸附在膜上的分子更少, 所以静电逐层自组装膜的吸光度增长速率随着 pH 值的增加而减慢.

2.3 静电逐层自组装膜的表面形貌

图 4 是不同 pH 条件下 SL/PDAC 自组装膜的三维立体形貌图和剖面分析图. 图中颜色的深浅亮度表示了膜表面纵向的轮廓. 当 pH 为 2 时, 三维立体形貌图中呈现较多的颗粒状峰形结构

(图 4a), Z 轴的高度是 15 nm . 对自组装膜表面起伏程度进行剖面分析(图 4b), 图中标志的典型粒子峰的凸起高度大约为 6.6 nm , 对整个 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 的平面做均方根粗糙度(RMS)估算, 得值为 2.06 nm . 当 pH 为 7 时, 三维立体形貌图中呈现的不再是颗粒状凸起的峰形结构(图 4c), 而是起伏程度较低的宽峰包, Z 轴的高度是 5 nm . 剖面分析图(图 4d)中典型峰包的高度大约为 1.81 nm , 而均方根粗糙度为 0.67 nm . 当 pH 为 11 时, 其三维立体形貌图中呈现的是起伏程度更低的窄峰结构(图 4e), Z 轴的高度是 5 nm . 剖面分析(图 4f)发现, 典型窄峰的高度大约为 0.48 nm , 均方根粗糙度为 0.21 nm . 不同 pH 条件下 SL/PDAC 自组装膜的 AFM 的测试参数已总结在表 1 中, 很明显, 随着浸渍溶液 SL 的 pH 值升高, 得到的自组装膜表面越光滑, 表面粗糙度降低.

通常情况下, 对于强电解质, 由于在整个 pH 范围电解质完全电离, 所以溶液 pH 不会明显影响其静电逐层自组装结构. 而本研究中木质素磺酸钠浸渍溶液的 pH 不但对自组装过程中的吸附量产生很大的影响, 而且对自组装膜的表面形貌和表面粗糙程度影响显著. 这种现象是由木质素磺酸钠这种天然高分子的特殊结构特征和它在溶液中的构象和微结构形成的. 上节提到木质素磺酸钠体系中的聚阴离子不但含有完全电离的强酸根离子——磺酸根离子, 还含有弱酸根离子——羧酸根离子和酚羟基. 磺酸在所有 pH 范围完全电离, 而羧酸和酚羟基的电离随溶液 pH 升高而增大. 所以在低 pH 条件下, 木质素磺酸钠在溶液中的构象卷曲, 发生微区聚集. 随溶液 pH 升高, 羧酸和酚羟基的电离程度增大, 使静电排斥力增大, 因而木质素磺酸钠分子伸展, 微区聚集程度降低. 在静电逐层自组装过程中, 分子伸展的木质素磺酸钠吸附量减少, 同时膜表面微区聚集程度降低, 表面起伏程度变低, 峰包尺寸变小. 所以静电逐层自组装膜的粗糙度降低, 而光滑程度增大.

Table 1 Parameters of AFM images of PEAPE/PDAC multilayers obtained from solutions with different pH values

	Height of Z axle	RMS	Height of peak
$\text{pH} = 2$	15 nm	2.06 nm	6.63 nm
$\text{pH} = 7$	5 nm	0.67 nm	1.81 nm
$\text{pH} = 11$	5 nm	0.21 nm	0.48 nm

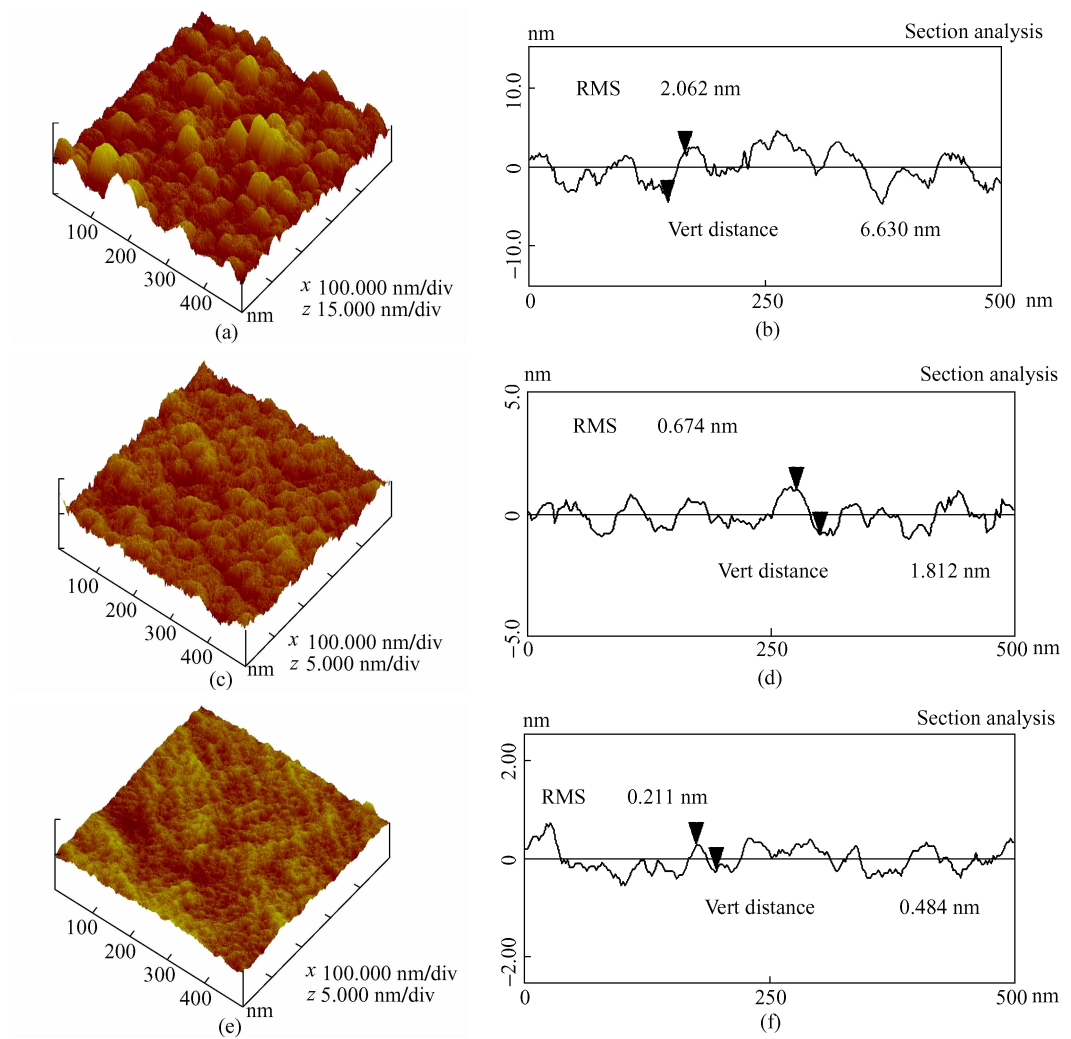


Fig. 4 AFM images of layer-by-layer SL/PDAC multilayers
a) pH=2, surface; b) pH=2, section; c) pH=7, surface; d) pH=7, section; e) pH=11, surface; f) pH=11, section

3 结论

木质素磺酸钠体系中的聚阴离子不但含有强酸根离子——磺酸根离子,还含有弱酸根离子——羧酸根离子和酚羟基.在不同 pH 值溶液中的电离程度不同,使得制备的静电逐层自组装膜具有明显区别.高 pH 值条件下木质素磺酸钠的电离程度较高,自组装过程中的紫外-可见光吸光度随双层数的增长较慢,得到的自组装膜的表面粗糙度减少,表面光滑而致密.利用上述条件的控制,可以得到所需膜厚和表面结构的自组装膜.

这些结果与常规的强聚电解质的静电逐层自组装规律不同.体现了木质素磺酸钠这种天然高分子的结构特殊性,以及体现出不同的吸附特征.静电逐层自组装可以作为一个有效的手段来研究木质素磺酸钠的静电吸附特征.利用静电逐层自组装方法,得到木质素磺酸钠的静电吸附量随溶液 pH 值升高而减少,而膜表面光滑程度和致密度增加的规律.本文提供了一种利用 pH 值调控木质素磺酸钠多层膜厚度和表面形貌的方法,也有助于了解木质素磺酸钠在不同 pH 值下的吸附行为.

REFERENCES

- 1 Dizhbite T, Zakis G, Kizim A, Lazareva E, Rossinskaya G, Jurkane V, Telysheva G, Viesturs U. Bioresour Technol, 1999, 67: 221 ~ 228
- 2 Ouyang X P, Ke L X, Qiu X Q, Guo Y X, Pang Y X. J Dispersion Sci Technol, 2009, 30(1): 1 ~ 6
- 3 Zhou M S, Qiu X Q, Yang D J, Lou H M, Ouyang X P. Fuel Proces Technol, 2007, 88(4): 375 ~ 382

- 4 Zhou M S, Yang D J, Qiu X Q. *Energy Convers Manage*, 2008, 49(11): 3063 ~ 3068
- 5 Yi C H, Qiu X Q, Yang D J, Lou H M. *Acta Metallurgica Sinica(English Letters)*, 2005, 18(4): 519 ~ 524
- 6 Pang Yuxia, Qiu X Q, Yang D J, Lou H M. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 312(2-3): 154 ~ 159
- 7 Shulga G, Kalyzhnaya R, Zezin A, Kabanov V. *Cellul Chem Technol*, 2003, 36(3-4): 225 ~ 241
- 8 Qiu Xueqing(邱学青), Yang Dongjie(杨东杰), Ouyang Xinping(欧阳新平). *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)(化工学报)*, 2003, (8): 1155 ~ 1159
- 9 Zhang X, Chen H, Zhang H Y. *Chem Commun*, 2007, 1395 ~ 1405
- 10 Deng Yonghong(邓永红), He Yaning(和亚宁), Yan Xuejia(焉学佳), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 2004, (2): 299 ~ 303
- 11 Zhang H Y, Yan X J, Wang Y W, Deng Y H, Wang X G. *Polymer*, 2008, 49: 5504 ~ 5512
- 12 Yan Xuejia(焉学佳), Deng Yonghong(邓永红), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 2007, (5): 440 ~ 445
- 13 Deng Yonghong(邓永红), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 709 ~ 713
- 14 Deng Yonghong(邓永红), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 704 ~ 708
- 15 Deng Y H, Li Y B, Wang X G. *Macromolecules*, 2006, 39(19): 6590 ~ 6598
- 16 Zhang X, Shen J C. *Adv Mater*, 1999, 11: 1139 ~ 1143
- 17 Yan Mingfang(严明芳), Qiu Xueqing(邱学青), Yang Dongjie(杨东杰), Hu Wenli(胡文莉). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2008, 29: 2312 ~ 2316
- 18 Notley S M, Norgren M. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2081 ~ 2086

pH EFFECT ON ELECTROSTATIC LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY OF SODIUM LIGNOSULFONATE

QIU Xueqing, WU Yuan, DENG Yonghong, YANG Dongjie, OUYANG Xinping, YI Conghua

(*State Key Lab of Pulp&Paper Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract Sodium lignosulfonate(SL), recovered from spent pulping liquor, has been used as a polyanion to build up multilayer films through an electrostatic sequential adsorption process by using poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDAC) as the polycation, and the effect of pH value on the electrostatic layer-by-layer self-assembly has also been studied in this work. The electrostatic sequential adsorption process was monitored by UV-Vis spectroscopy, and the morphology of the SL/PDAC multilayers was observed by AFM. Results show that during the sequential adsorption process, the UV-Vis absorbance of the SL/PDAC multilayers increases linearly, indicating that the thickness of multilayers increases in a layer-by-layer manner. The solution pH has a significant influence on the thickness and morphology of the SL/PDAC multilayers. In the studied pH value range, the lower is the solution pH, the higher is the UV-Vis absorbance and the larger is the roughness of the multilayer films. This phenomenon is caused by the specific molecular structure of lignosulfonate, and its conformation characteristics in solutions with different pH values. The sodium lignosulfonate exhibits different ionization degrees in the solutions with different pH values, because it includes not only sulfuric groups, but also carboxylic and phenolic groups. Although sulfuric groups can ionize at any pH value, but the ionization degrees of carboxylic and phenolic groups in the solutions increase with increasing pH values. The higher absorbance and the larger roughness of the layer-by-layer films can be attributed to the low ionization degree and the shrinkage conformation of sodium lignosulfonate in the solution with the low pH value. This work is helpful for understanding the adsorption characteristics of SL at a molecular level, and further expanding functionalities of SL through manipulation of the adsorption capacity by changing solution pH values.

Keywords Lignosulfonate, Electrostatic layer-by-layer self-assembly, pH, Adsorption