

pH 对接枝磺化碱木质素聚合物吸附特征的影响*

杨东杰 郭闻源 曾伟媚 邱学青**

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

摘要 采用动态光散射技术、透射电镜等表征了接枝磺化碱木质素聚合物(SBAL)在不同 pH 条件下的溶液行为,结果表明随着 pH 的增加,SBAL 分子中的亲水官能团磺酸基、羧基和酚羟基逐步解离,分子链由卷曲变得伸展.利用频率-耗散联用型石英晶体微天平和静电逐层自组装技术,借助紫外光谱、原子力显微镜等表征了不同 pH 条件下 SBAL 在固/液界面上的吸附特征,结果发现随着 pH 由 3 增加到 12,SBAL 在金片和石英玻片上的吸附量先减小后增大,pH=9 时吸附量最小.随着 pH 的增加,SBAL 的吸附特征由刚性变得柔软,吸附构型呈现由致密到松散再到致密的变化趋势,吸附构象在酸性、中性和碱性条件下依次为 mushroom 结构、pancake 结构和高分子刷,在中性和酸性条件下 SBAL 与聚二烯丙基二甲基氯化铵之间的作用力以阳离子- π 相互作用为主,吸附强度较弱,而在强碱条件下以静电作用为主,吸附强度较大.

关键词 接枝磺化碱木质素聚合物, 吸附, pH

木质素是一种芳香族天然高分子化合物,其基本结构单元为苯丙烷,含有酚羟基、醇羟基、羧基和甲氧基等多种官能团^[1],主要来源于制浆造纸、木材水解、纺织、生物质能源等领域的废弃物.其中木质素的转化产物——碱木质素是碱法制浆造纸过程中的副产物,是造纸黑液的主要成分.

碱木质素通过磺化反应可制备磺化碱木质素阴离子型聚合物,常见的磺化改性方法有高温高压磺化、磺甲基化、氧化磺化等^[2],其特点是在木质素苯环结构中接入磺酸基,其结构类似于木质素磺酸盐(酸法制浆副产物),相对分子质量分布较宽,一般为 1000 ~ 20000^[3],具有良好的水溶性、乳化性、分散性、稳定性等诸多表面物化性能,已应用于农药^[4]、导电聚合物^[5]、染料^[6]、水煤浆^[7]等诸多固体颗粒悬浮体系中的分散.

阴离子型聚合物作为分散剂的主要机理是其带负电的链段与带正电的水泥、陶瓷、金属氧化物等颗粒通过静电作用而吸附,聚合物自身的分子构型必将影响其吸附过程和分散作用^[8~10],本课题组的前期研究发现 pH 对木质素磺酸钠在固体颗粒(如 Al_2O_3 ^[11], TiO_2 ^[12]等)上的吸附特性有很大的影响,此外,采用静电逐层自组装技术表征木

质素磺酸钠在石英玻片上的吸附特征,发现低 pH 条件下木质素磺酸钠在平板上的吸附量和表面均方根粗糙度均比高 pH 条件下的大^[13].在前期研究中^[14]以碱木质素为主要原料,采用接枝磺化技术在木质素分子上接入带磺酸基的长亲水支链,制备了高磺化度高分子量的接枝磺化碱木质素聚合物 SBAL,当 SBAL 应用于水泥、水煤浆和 Al_2O_3 悬浮体系中,随 pH 增加,SBAL 对固体颗粒的分散作用更优.

本文在前期研究基础上,通过动态光散射、TEM 等手段进一步表征了 SBAL 在不同 pH 条件下的溶液行为.采用静电逐层自组装技术,将 SBAL 与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)在石英玻片上交替沉积制得 SBAL/PDAC 阴/阳离子多层自组装膜,借助紫外光谱(UV)、原子力显微镜(AFM)等研究 pH 对其吸附的影响,进一步借助频率-耗散联用型石英晶体微天平(QCM-D)表征了不同 pH 条件下 SBAL 在固/液界面上的吸附构型,并提出 SBAL 在固/液界面上的吸附模型,研究结果将有助于开发性能更为优异的木质素系分散剂及揭示其相关机理.

* 2013-07-16 收稿,2013-10-10 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB215302)、国家国际科技合作专项项目(项目号 2013DFA41670)、国家杰出青年科学基金(基金号 20925622)和中央高校基本科研项目(项目号 2014ZP0003)资助.

** 通讯联系人,E-mail:cexqqiu@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13249

1 实验部分

1.1 主要原料

接枝磺化碱木质素聚合物(SBAL)的制备方法详见文献[14],结构简式如图1所示.采用UF201超滤机(1000 Da,赛普(无锡)膜科技发展有限公司)除去尚未参与反应的无机盐和低聚物等,经阴阳离子交换树脂后纯化后,采用凝胶渗透

色谱 GPC (1515 Isocratic HPLP pump and 2487 Dual λ Absorbance Detector, 美国沃特世公司)测得 SBAL 的重均相对分子质量(M_w)、数均相对分子质量(M_n)和多分散性指数(M_w/M_n)分别为 24900、10900 和 2.29. 为固定离子强度, SBAL 溶液使用 0.001 mol/L KNO_3 溶液配制^[15],采用硝酸和氢氧化钠调节溶液 pH.

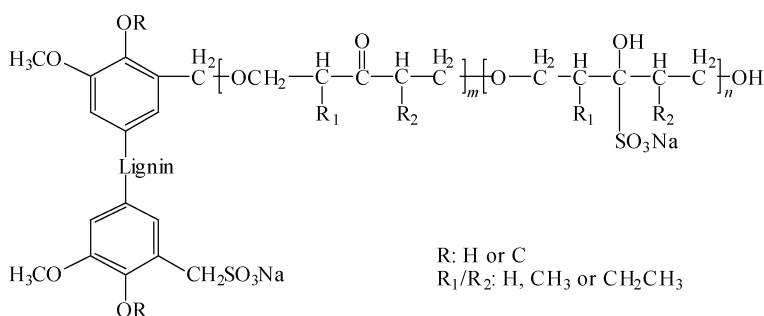


Fig. 1 Structural formula of SBAL

1.2 SBAL 溶液行为的表征

配制 40 g/L 的 SBAL 溶液,采用 Haake MARS III 流变仪(德国 Thermo Fisher Scientific 公司)表征 SBAL 溶液在不同 pH 条件下的剪切应力和表观黏度.配制 100 mg/L 的 SBAL 溶液并调节 pH,采用 zeta 电位及激光粒度分析仪(美国 Brookhaven 公司)表征 SBAL 溶液的粒度及粒径分布.

配制浓度为 100 mg/L 的 SBAL 溶液,滴在铜网上,待溶剂蒸发后,采用 HITACHI H-7650 透射电镜(TEM, 日本日立公司)表征不同 pH 条件下 SBAL 的表面形貌.

1.3 石英玻片上自组装膜的制备及其表征

配制一定浓度的 SBAL 溶液并调节 pH,采用静电逐层自组装法^[16],使用浓度为 0.1 mmol/L 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDAC)(购自 Aldrich 公司, M_w 为 $2.0 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$)制备 SBAL/PDAC 七层自组装膜,采用 UV-2450 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)对石英玻片进行检测,扫描波长为 700 ~ 190 nm. 采用 DI Multimode SPM nanoscope V 原子力显微镜(AFM, 美国 Veeco 公司)观察自组装膜的表面形貌,图像的采集为轻敲模式,扫描结束后通过 AFM 配套的软件 Nanoscope version 5.12 分析表面粗糙度.

1.4 QCM-D 表征

采用 Q-Sense E1 频率-耗散联用型石英晶体

微天平(Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, 简称 QCM-D, 芬兰 Q-Sense 公司)表征 SBAL 在预先吸附了一层 PDAC 阳离子的金片上的吸附特性.将 0.1 mmol/L PDAC 溶液以 0.15 mL/min 的流速通入样品池中并持续 30 min,使其在金片上达到吸附平衡,配制 600 mg/L 的 SBAL 溶液,再以 0.15 mL/min 的流速通入样品池中并监测其共振频率和耗散的变化,待达到吸附平衡后,采用 0.001 mol/L KNO_3 溶液进行冲洗.

2 结果与讨论

2.1 SBAL 在不同 pH 条件下的溶液行为

SBAL 是在木质素的苯环结构中接入了亲水性长链的一种聚合物,其分子中的亲水官能团主要是磺酸基、羧基和酚羟基^[14],其酸离解常数 pK_a 值分别为 1.5、5.1 和 10.5^[17],由式^[18]: $pH = pK_a - \lg \frac{c_a}{c_b}$ (其中 c_a 为官能团未解离前的浓度, mol/L; c_b 为官能团已解离的浓度, mol/L),先代入 pH 和 pK_a 值求出 c_a/c_b ,并由 $c_b/(c_a + c_b)$ 可求出各官能团的解离度.图 2 所示为不同 pH 条件下 SBAL 的表面负电性^[14]及磺酸基、羧基和酚羟基的解离度曲线,可以看出磺酸基和酚羟基的解离有利于增大 SBAL 的表面负电性,而羧基的解离基本上对 SBAL 的表面负电性没有贡献.

pH = 3 ~ 12 时 SBAL 在溶液中的粒径分布如

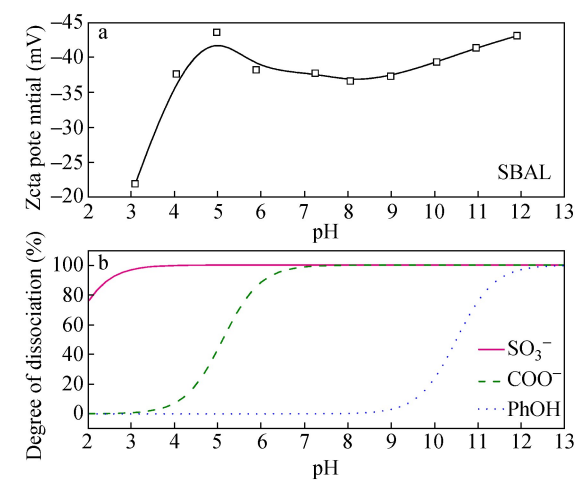


Fig. 2 (a) Zeta potential of SBAL and (b) its degree of dissociation of sulfonate, carboxylate and phenolic hydroxyl groups at different pHs

图 3 所示,可以看出 pH 值越大,SBAL 的粒径越大,分布也越宽,说明随着 pH 的递增使得 SBAL 的分子构型更为伸展.

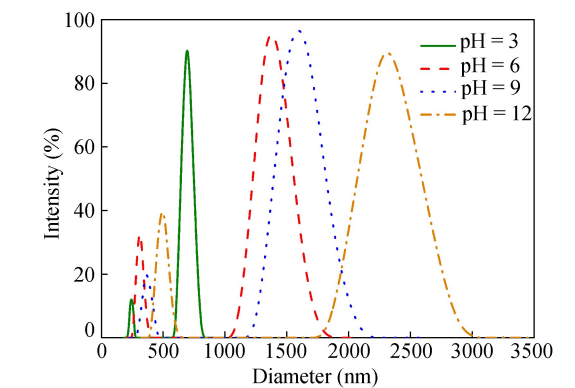


Fig. 3 Particle size distribution of SBAL at different pHs

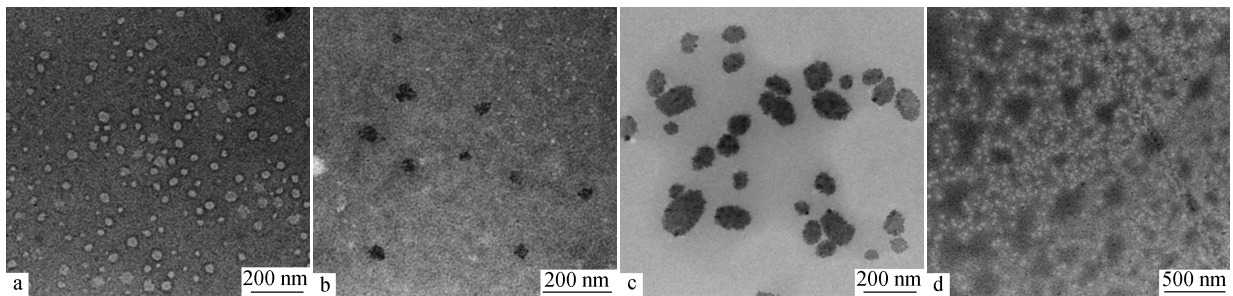


Fig. 5 TEM images of SBAL at different solution pHs: (a) pH=3, (b) pH=6, (c) pH=9 and (d) pH=12

结合图 2 可知,当 pH = 3 时,磺酸基的解离度约为 97%;当 pH = 6 时,羧基迅速电离,其解离度约为 88%;而 pH = 6 ~ 9 时主要是羧基的电离,但此时其解离度的增幅相对不大,约为 11%;当 pH = 9 ~ 12 时,酚羟基大量电离.随着 pH 值的递

实验测定了 SBAL 溶液的流变曲线及剪切速率为 100 s^{-1} 时的表观黏度,结果见图 4. 在不同 pH 条件下,SBAL 溶液均表现出牛顿型流体的特征,随着 pH 增加,SBAL 溶液的表观黏度逐渐增大,pH 值为 3 ~ 6 和 9 ~ 12 时增幅较大,而 pH 值为 6 ~ 9 时增幅则较为平缓,这一规律与图 3 中 SBAL 粒径随 pH 递增的变化规律一致,这是由于 pH 的增加使 SBAL 分子构型更为伸展,分子间相互缠绕导致溶液黏度增加.

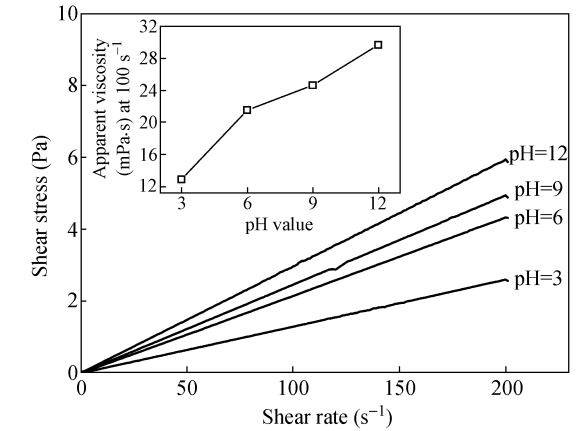


Fig. 4 Rheological property and apparent viscosity of SBAL at different pHs

图 5 是采用 TEM 观察 SBAL 水溶液在不同 pH 条件下的形貌,酸性条件下 (pH = 3),分子构型较为收缩,外观呈规整球状,边缘清晰可见;而随着 pH 值的递增,SBAL 的分子构型变得更加伸展,边缘呈现出少量毛刺→大量毛刺→絮状模糊的形貌变化,外观由球状逐渐向椭球状转变,粒径大小由 36 nm 左右增至约 191 nm.

增,SBAL 分子中的磺酸基、羧基和酚羟基逐步电离,表面负电性的增加使其分子链不断伸展并形成更大的三维空间网络,尤其是 SBAL 接入较长的亲水链,在高 pH 条件下使其能够充分伸展,从而显著增大 SBAL 在溶液中的流体力学半径和表

观黏度。

2.2 SBAL 在固/液界面上的吸附特性

频率-耗散联用型石英晶体微天平是依据压电效应的原理,通过监测芯片上 Δf (共振频率) 和 ΔD (耗散) 的变化,实时检测高分子在芯片上的质量和结构变化,为高分子在界面特别是固/液界面上的吸附行为研究提供依据。 Δf 的绝对值越大,高分子在芯片上的 Δm (吸附质量) 越大。耗散因子 ΔD 与石英晶体表面薄膜的黏弹性有关,可表征高分子在芯片上所形成薄膜的构象变化(塌陷或溶胀), ΔD 越小说明薄膜的致密性和刚性越强, ΔD 越大则说明薄膜越松散、越柔软^[19]。

采用 QCM-D 手段对木质素系聚合物进行相关研究的报道较少。图 6 为金片上的 SBAL/PDAC 吸附膜在 pH = 3 ~ 12 时的频率和耗散因子的变化曲线。SBAL 在金片上的吸附量大小顺序为 pH = 12 > pH = 3 > pH = 6 > pH = 9; 而随着 pH 的递增,SBAL 在金片上的 ΔD 逐渐增大,说明 SBAL 的吸附由刚性、致密逐渐转变为松散、柔软,说明 SBAL 的吸附构型逐渐变得伸展。

当用溶剂对金片进行冲洗后发现(图 6 中虚线表示冲洗的起始时刻),pH = 3 ~ 9 时, ΔD 均减小至基线附近,而 pH = 12 时 ΔD 尚能维持在 0.5×10^{-6} 左右。此外,当 pH 分别 = 3 ~ 9 时,SBAL 在金片上的吸附约从 800 s 起均开始出现吸附平台,即吸附饱和;而 pH = 12 时,吸附量持续增大,开始出现饱和吸附的时刻约为 2500 s,此时其与金片间的相互作用力远大于其他 pH 条件的相互作用,说明 pH = 12 时 SBAL 在金片上有较大的吸附强度。

高分子链在金片上的高频振动会引起周围溶

液的共振,从而形成一层“固化水层”,“固化水层”的厚度和密度与 Δf 的大小有关^[20]。此外,高分子链在固体表面吸附时,主要有 mushroom 结构、pancake 结构和高分子刷等 3 种构象,对于 mushroom 结构和 pancake 结构,高分子链在固体表面的吸附密度较低;而当吸附密度增加到一定值时,高分子链易在固体表面形成高分子刷^[19]。

当 pH = 3 时,SBAL 分子构型尚较为卷曲,此时磺酸基的大量电离使 SBAL 分子表面部分发生水化作用,从而在金片上形成一层致密、刚性的“固化水层”。当 pH = 6 ~ 9 时,由图 2 可知分布在 SBAL 内部的羧基大量解离,但并没有增加分子表面的负电性和亲水官能团的数量,即无法大幅提高 SBAL 的水化程度,而此时 SBAL 的分子构型逐渐伸展(见图 5),使得其在金片上的吸附逐渐变得松散,单位面积金片上 SBAL 的吸附量减少,故 $|\Delta f|$ 逐渐减小, ΔD 逐渐增大。

pH = 9 时,当用溶剂对吸附在金片上的 SBAL 进行冲洗后,其 $|\Delta f|$ 和 ΔD 逐渐减小到基线附近,即冲洗后的 SBAL 在金片上吸附不牢固,说明其分子表面单位面积上的亲水官能团含量降低,导致形成的“固化水膜”水化程度降低,而其构型又较为松散,吸附强度较弱。此外,由图 7 中 Δf 与 ΔD 的关系曲线图可知,当 pH = 3 ~ 9 时, ΔD 均随着 $|\Delta f|$ 的递增而缓慢增加,表明 SBAL 层的厚度随着吸附量的增大而略微增加,这与 mushroom 和 pancake 构象的特点相符,且 pH 越大, D - f 曲线的斜率越大。pH = 3 时,SBAL 在金片上主要呈现出无规线团的 mushroom 结构,当 pH = 6 和 9 时,SBAL 的分子链较为伸展,其在金片上的吸附构象逐渐转变为 pancake 结构。

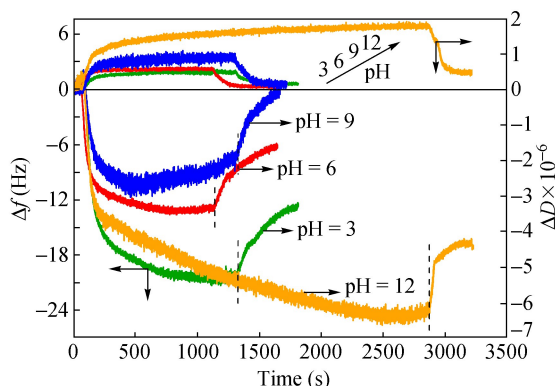


Fig. 6 SBAL adsorption onto PDAC treated surface on gold coated quartz crystal at different solution pHs
Vertical lines indicate rinse solution

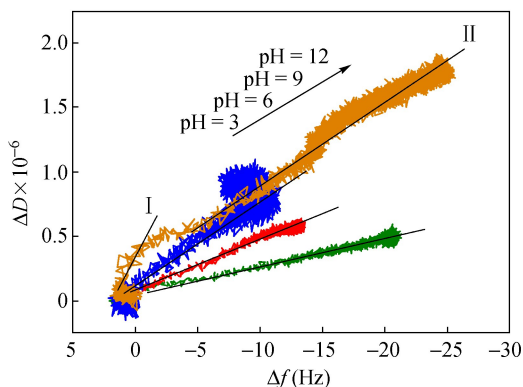


Fig. 7 D - f plots of SBAL adsorption onto PDAC treated surface on gold coated quartz crystal at different solution pHs

当 pH = 12 时,大量酚羟基在 SBAL 分子表面电离,所形成的“固化水层”厚度增大,由图 7 可知其在吸附的初始阶段时 $D-f$ 曲线已有较大的斜率,即 ΔD 随 $|\Delta f|$ 的递增而快速增加,表明 SBAL 层厚度随着吸附量的增大而快速增加,SBAL 在金片上的吸附构象不再是 mushroom 或 pancake 结构,而是吸附密度较大的高分子刷。

2.3 SBAL 在石英玻片上的静电吸附表征

图 8 为不同 pH 条件下 SBAL/PDAC 自组装膜在 280 nm 处的紫外吸光度随自组装层数的变化关系,每一层自组装膜的紫外吸光度均逐层递增,线性相关系数 R^2 均大于 0.99,说明 PDAC 与 SBAL 能够顺利地交替沉积在石英玻片上。图 9 为第 7 层时 pH 对 SBAL/PDAC 自组装膜紫外吸光度的影响,依此可表征 pH 对 SBAL 静电吸附量的影响。

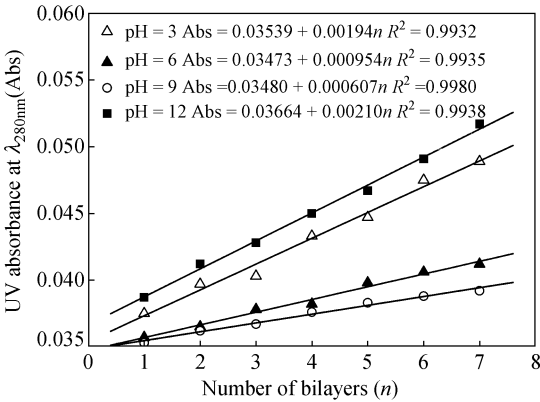


Fig. 8 UV absorbance of SBAL/PDAC multilayers at $\lambda_{280\text{nm}}$ versus number of bilayers at different solution pHs

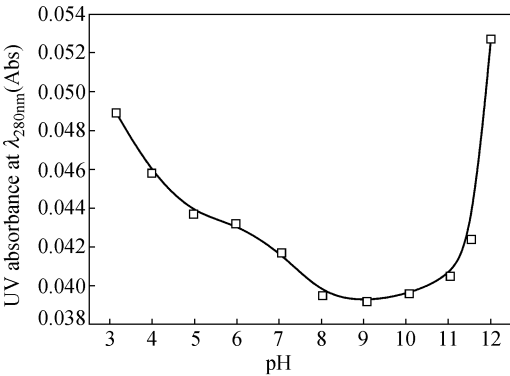


Fig. 9 UV absorbance of SBAL/PDAC multilayers at $\lambda_{280\text{nm}}$ versus pH value

pH = 3 ~ 9 时,随 pH 的增加,吸附量减少,当 pH = 10 ~ 12 时,随 pH 的增加,吸附量显著增加,尤其是当 pH = 12 时,吸附量最大,并超过了

pH = 3 时的吸附量。采用 AFM 进一步对不同 pH 条件下 7 层 SBAL/PDAC 自组装膜进行表征,并采用 Nanoscope 5.30 软件计算各自组装膜的均方根粗糙度 (RMS roughness),三维立体形貌如图 10,Z 轴的高度均为 5 nm。

不同 pH 时,SBAL 的吸附特性差别很大,当 pH = 3 时,SBAL/PDAC 自组装膜的表面形貌呈现出“尖峰”状,与 2.2 节中其在金片上的 mushroom 结构类似,其均方根粗糙度为 0.695 nm,选取典型的粒子峰进行剖面分析,其起伏高度为 2.016 nm,吸附致密;当 pH = 6 时,膜形貌不再是“尖峰”状,取而代之的是较为平躺的 pancake 结构,故其均方根粗糙度和起伏高度均有所降低;当 pH = 9 时,吸附膜更为疏松,吸附量最少,均方根粗糙度和起伏高度最低;而当 pH = 12 时,吸附量最大,此时 SBAL 分子构型的伸展程度最大,三维立体形貌图中呈现宽峰包 (图 10d),其在 PDAC 基质上的排列很致密,粗糙度和起伏高度均有所增加。我们的前期研究结果^[16]表明具有较短亲水链的木质素磺酸钠的静电吸附量随溶液 pH 值升高而减少,而膜表面光滑程度增加,起伏高度降低,这一规律与本文接枝长亲水链 SBAL 的吸附有很大的不同。

产生上述现象的原因在于 SBAL 在不同 pH 条件下的电离程度和伸展程度对其与 PDAC 之间的相互作用力有较大的影响。研究表明,阴离子型聚合物与阳离子聚合物之间的作用力主要有阳离子- π 和离子间的静电作用。Rennekar 等^[21]发现电离程度较弱的碱木质素在带正电的基材上的吸附以碱木质素苯环的 π 键与阳离子的相互作用为主,而电离程度高的聚合物分子中的芳香环与阳离子之间的距离较远,形成的阳离子- π 吸附作用力较弱,主要以静电吸附为主^[22]。

综合图 2 和图 9 可知,当 pH = 3 时,磺酸基在 SBAL 分子表面大量电离,但分子处于卷曲状态,分子中的芳香环与阳离子之间的距离较近,其与 PDAC 主要形成阳离子- π 吸附作用力,吸附构型主要以芳香环朝向基材,亲水基朝向水溶液的 mushroom 结构为主;随着 pH 的增加,伴随着羧基的部分解离,羧基的解离主要发生在 SBAL 分子内部,促使 SBAL 分子构型更为伸展,增大其三维网状结构,从而减少其在单位面积石英玻片上的吸附量和吸附强度,构象逐渐转变为平躺的 pancake 结构。

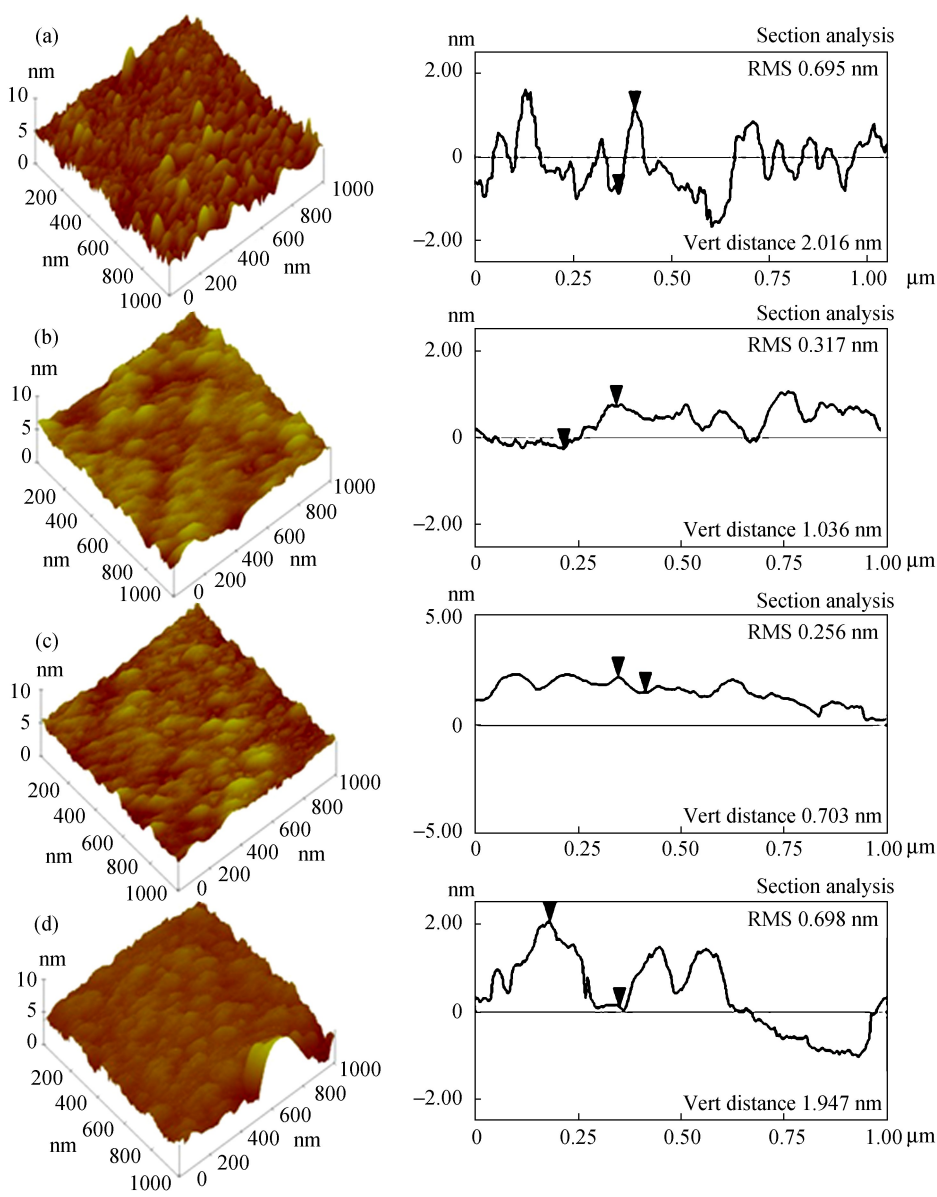


Fig. 10 AFM images and section analyses of 7th bilayer SBAL/PDAC self-assembled films at different solution pHs: (a) pH=3, (b) pH=6, (c) pH=9 and (d) pH=12 (scale height=5 nm)

当 pH 大于 9 后,酚羟基开始在 SBAL 分子表面解离并增加其表面负电性(图 2),SBAL 分子构型的不断伸展,使其三维网状结构更为膨胀,由于空间位阻的作用,如果此时 SBAL 与 PDAC 之间的吸附驱动力仍为阳离子- π 作用,此时的吸附量应该显著降低,然而结果却显示此时 SBAL 的吸附量反而增加,尤其是当 pH = 12 时,吸附量和吸附膜粗糙度最大,大于酸性条件下 SBAL 卷曲状态下的吸附量.此外,由 QCM-D 测试结果可知,此时 SBAL 的吸附构型转变为高分子刷性,吸附强度远大于其他 pH 条件下的强度.这表明在强碱性条件下,官能团的充分电离使得 SBAL 分子中

的亲水链,尤其是长亲水链在静电斥力的作用下充分伸展并形成较厚的水化层,亲水链上的负离子易与 PDAC 产生较强的静电作用力,长亲水链使得 SBAL 分子中的芳香环与 PDAC 的距离逐渐增加,形成的阳离子- π 吸附作用力逐渐减弱,从而形成了结构柔软、吸附密度大的吸附层.

综上所述,提出了不同 pH 条件下 SBAL 在固/液界面上的吸附模型,如图 11 所示,随 pH 递增,SBAL 在固体平板上的吸附量先减小后增大;吸附形貌呈现致密—松散—致密的变化趋势;由刚性变得柔软;酸性条件下,吸附构象为 mushroom 结构,吸附作用力以阳离子- π 作用力为

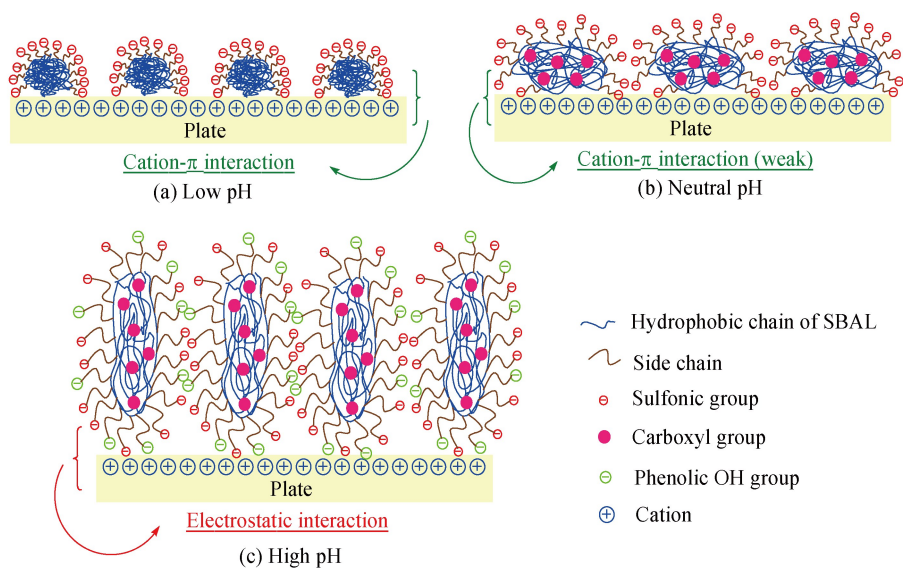


Fig. 11 Proposed model of SBAL adsorbed onto plate with cation at different solution pHs

主;中性和弱碱性条件下,吸附构象为 pancake 结构,分子链的伸展,使得阳离子- π 吸附驱动力减弱;碱性条件下,吸附构象为高分子刷,吸附作用力以静电吸附为主.

3 结论

(1) pH 条件是影响接枝磺化碱木质素聚合物 SBAL 在溶液中分子构型的一个重要因素,随着 pH 的递增,SBAL 分子中的亲水官能团磺酸基、羧基和酚羟基逐步解离,分子链由卷曲变得伸展,从而逐渐增大 SBAL 的三维空间网络.

(2) SBAL 在金片上与 PDAC 的单层吸附,以及 SBAL 在石英玻片上与 PDAC 的逐层自组装均表明,随着 pH 由 3 增加到 12,SBAL 在金片和石英玻片上的吸附量均先减小后增大,pH = 9 时吸附量最小. 随着 pH 的增加,SBAL 的吸附特征为:由刚性变得柔软,吸附形貌呈现致密—松散—致密的变化趋势;吸附强度先减弱后增强;吸附构象变化在酸性、中性和碱性条件下依次为 mushroom 结构、pancake 结构和高分子刷;在酸性和中性条件下,吸附驱动力主要为阳离子- π 作用力,强碱性条件下,吸附驱动力主要为静电作用力.

REFERENCES

1 Doherty W O S, Mousavioun P, Fellows C M. Ind Crops Prod, 2011, 33 (2) : 259 ~ 276

2 Yang Dongjie (杨东杰), Zhou Haifeng (周海峰), Xie Shaoqu (谢绍驹), Wu Xiaolei (伍晓蕾), Qiu Xueqing (邱学青). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2013, (2) : 232 ~ 240

3 Neale G, Homof V, Chiwetelu C. Can J Chem, 1981, 59 (13) : 554 ~ 556

4 Li Z L, Pang Y X, Ge Y Y, Qiu X Q. J Ind Eng Chem, 2012, 18 (1) : 532 ~ 537

5 Sasso C, Fenoll M, Stephan O, Beneventi D. Bio Resources, 2008, 3 (4) : 1187 ~ 1195

6 Brueckmann R, Bury W, Dix J P, Herrmann M, Dlugosch W, Kromm E, Letter H, Zimmermann N, Kermer W, Taeger K. US patent, B01F, 5186846. 1993-02-16

7 Yang Dongjie (杨东杰), Guo Wenyuan (郭闻源), Li Xuzhao (李旭昭), Wang Yue (王玥), Qiu Xueqing (邱学青). Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2013, 41 (1) : 20 ~ 25

8 Yan M F, Yang D J, Deng Y H, Chen P, Zhou H F, Qiu X Q. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 371 : 50 ~ 58

9 Qiu X Q, Kong Q, Zhou M S, Yang D J. J Phys Chem B, 2010, 114 (48) : 15857 ~ 15861

10 Ouyang X P, Deng Y H, Qian Y, Zhang Pan, Qiu X Q. Biomacromolecules, 2011, 12 : 3313 ~ 3320

11 Li R, Yang D J, Guo W Y, Qiu X Q. Holzforschung, 2013, 67 (4) : 387 ~ 394

12 Yang Dongjie (杨东杰), Wu Xiaolei (伍晓蕾), Bai Mengxian (白孟仙), Yan Mingfang (严明芳), Qiu Xueqing (邱学青). CIESC Journal (化工学报), 2013, 64 (4) : 1351 ~ 1358

13 Deng Y H, Wu Y, Qian Y, Ouyang X P, Yang D J, Qiu X Q. Bio Resources, 2010, 5 (2) : 1178 ~ 1196

- 14 Guo Wenyuan(郭闻源), Yang Dongjie(杨东杰), Li Rong(李荣), Qiu Xueqing(邱学青). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2012, (09): 988 ~ 996
- 15 Saravanan L, Subramanian S. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 284: 363 ~ 377
- 16 Qiu Xueqing(邱学青), Wu Yuan(吴渊), Deng Yonghong(邓永红), Yang Dongjie(杨东杰), Ouyang Xinping(欧阳新平), Yi Conghua(易聪华). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (06): 699 ~ 704
- 17 Ratinae K R, Standard O C, Bryant P J. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 273(2): 442 ~ 454
- 18 Zhejiang University(浙江大学). *Inorganic and Analytical Chemistry* (无机及分析化学). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 2003. 129 ~ 130
- 19 Liu Guangming(刘光明), Zhang Guangzhao(张广照). *Chinese Polymer Bulletin* (高分子通报), 2008, (8): 174 ~ 188
- 20 He Jianan(何建安), Fu Long(付龙), Huang Mo(黄沫), Lu Yudong(卢煜东), Lv Beier(吕贝尔), Zhu Zhiqiang(朱志强), Fang Jiajie(方佳节), Ma Hongwei(马宏伟). *Scientia Sinica Chimica* (中国科学 化学), 2011, 41(11): 1679 ~ 1698
- 21 Pillai K V, Rennekar S. *Biomacromolecules*, 2009, 10(4): 798 ~ 804
- 22 Israelachvili J. *Intermolecular and Surface Forces*. Amsterdam: Academic Press, 1991. 450

Influence of pH on the Adsorption Characteristics of Sulfonated Alkali Lignin-based Polymers

Dong-jie Yang, Wen-yuan Guo, Wei-mei Zeng, Xue-qing Qiu *

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

Abstract The solution behaviors of sulfonated alkali lignin-based polymers (SBAL) at different pH values were investigated by means of dynamic light scattering and transmission electron microscopy (TEM). The results indicated that with the increase of pH, the hydrophilic functional groups of SBAL: sulfonic, carboxyl and phenolic hydroxyl groups were ionized gradually. With the increase of pH, the molecular configuration of SBAL changed from coil chain to extended chain. Moreover, the adsorption characteristics of SBAL on solid/liquid interface at different pH values were determined using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D) and electrostatic layer-by-layer self-assembly, as well as UV-Vis spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The results showed that with the pH increased from 3 to 12, the adsorption amount of SBAL on gold plate and quartz slide decreased at first and then increased, the lowest amount was at pH = 9. The adsorption configuration changed from rigid to soft, tight to loose and then tight again. The adsorption conformations of SBAL on gold plate and quartz slide with poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC) showed mushroom-like structure, pancake-like structure and polymer brushes in the acidic, neutral and alkaline conditions, respectively. Cation- π interaction was the main driving force between SBAL and PDAC in the acidic and neutral conditions and the adsorption strength was weak. However, electrostatic interaction played an important role between SBAL and PDAC in the alkaline condition and the adsorption strength was strong.

Keywords Sulfonated alkali lignin-based polymer, Adsorption, pH

* Corresponding author: Xue-qing Qiu, E-mail: cexqqiu@scut.edu.cn