

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.02.007

聚电解质刷的研究新成果及其在造纸中的应用

张琪, 张盼, 何宇航, 刘亮亮, 黎厚斌

(武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430072)

摘要: 聚电解质刷作为一种新的表面改性方法, 已经得到了广泛的关注与研究。近年来, 科研工作者在该领域中主要展开了对其内核材料、外刷材料的研发及应用领域的拓展, 并取得了新的突破。阳离子球型聚电解质刷可被作为一种新型的造纸助留助滤剂, 应用于造纸湿部, 以提高原料的利用率。为了更好地将弱聚电解质刷应用于更多领域, 应该深层次研究外界因素对其作用机理。

关键词: 球型聚电解质刷; 助留助滤剂; 造纸; 表面改性

中图分类号: TS727

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)02-0034-07

New Findings and Application of Polyelectrolyte Brushes in Papermaking

Zhang Qi, Zhang Pan, He Yuhang, Liu Liangliang, Li Houbin

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract : As a new approach to surface modification, polyelectrolyte brushes have been widely studied. Some researches on exploring core materials and brush layer materials have been carried out while the application field has been expanded, with some breakthroughs acquired. The latest research results in this field was summarized, and cationic spherical polyelectrolyte brushes were selected as the new retention and drainage agent in papermaking industry to improve the utilization ratio of raw material and paper properties. In order to fully apply weak-polyelectrolyte brushes in more fields, the influence of external factors on its mechanism should be deeply studied.

Key words: spherical polyelectrolyte brushes; retention and drainage agent; papermaking; surface modification

0 引言

聚电解质刷是将电解质聚合物接枝到基材表面而得到的一种特殊高分子体系。作为一种改变基材性能的新方法, 聚电解质刷已经逐步得到了广大学者的重视与研究, 在能源、生态、生物医药、功能材料等领域已得到了广泛的应用^[1-2]。而将聚电解质刷作为一种助剂应用于造纸工业中, 将成为造纸行业的一个发展方向。

由于造纸工业的快速发展, 纸机的车速越来越

高, 这在导致浆料中的细小纤维和填料的留着率下降的同时, 也要求纸页在成型过程中需要有一定的抗剪切能力。有资料显示, 在抄纸过程中, 填料的留着率只有 50%, 这无疑加大了白水循环的难度, 造成了二次污染^[3]。因此, 引进先进设备, 同时开发新型技术和研发新型高效的造纸助留助滤剂是解决上述问题的重要手段。

目前, 造纸行业中普遍使用的助留助滤剂主要有阳离子聚丙烯酰胺、阳离子淀粉、聚酰胺环氧树脂等^[4]。现有的助留助滤剂存在如下问题: 首先, 可

收稿日期: 2014-03-05

作者简介: 张琪(1990-), 女, 河北承德人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为包装材料,

E-mail: zhangqistudy@163.com

能出现使细小纤维形成大的硬絮聚团留在纤维表面,而且这种絮聚作用经过高速剪切后,很难重新絮聚;其次,如果助剂用量控制不合理,很容易造成纸张匀度下降。

阳离子球型聚电解质刷的颗粒具有良好的分散性和稳定性,这为将其作为一种新型造纸助剂应用在造纸方面奠定了坚实基础。因此,本文拟对聚电解质刷领域中近几年在探究新型内核材料与外刷材料方面的突破进行归纳与总结,并对阳离子球型聚电解质刷作为助留助滤剂应用于造纸湿部,以提高原料利用率的应用进行概述,以期对造纸工业提供一定的理论参考。

1 聚电解质刷概述

聚电解质刷是指将含带电基团的高分子链一端固定在基材表面,并且在空间效应和静电排斥等的作用下,使高分子链在基材表面向外伸展,从而形成达到一定接枝密度的一种特殊均聚或共聚高分子体系。

聚电解质刷的形成需要一定的要求,即必须满足相邻两个接枝锚点间的距离小于聚电解质刷的旋转半径的两倍^[5]。只有满足这个条件,所形成的聚电解质刷才能达到高密度、高整齐度,并且高分子链垂直于基材向外延伸。

按照不同的分类标准,可以将聚电解质刷分为不同的类型。

1) 按照聚电解质刷接枝基材的形状结构划分。据此,可将聚电解质刷分为平板聚电解质刷、柱形聚电解质刷和球型聚电解质刷。其中,平板聚电解质刷是聚电解质刷研究的最早领域。随着研究的不断深入,如今更多的研究倾向于对球型聚电解质刷的探索。这是由于球型聚电解质刷具有特殊的结构特性,可以稳定分散在溶液中。

2) 按接枝的离子型聚合物的不同划分。据此,可以将聚电解质刷分为强聚电解质刷和弱聚电解质刷、阳离子聚电解质刷、阴离子聚电解质刷和两性离子聚电解质刷。其中,聚电解质刷的强弱之分取决于所接枝的离子型聚合物是强电解质还是弱电解质。强聚电解质刷刷层的伸展状态不受外界pH值的影响,而弱聚电解质刷则受外界环境因素变化的影响较大。聚电解质刷的阳、阴之分则取决于所接枝的离子型聚合物所带电性。

聚电解质刷的合成方法可根据其形成原理和合成条件进行区分。

1) 按形成原理

按聚电解质刷的形成原理进行区分,可将聚电解质刷的合成方法分为物理吸附和化学键合两种。物理吸附形成的聚电解质刷因形成时所依靠的作用力是范德华力或氢键,其作用力比较小,因此很容易发生可逆的解吸过程。化学键合又可根据其键合过程分为grafting-to方法和grafting-from方法两种。grafting-to方法是指通过功能性封端的聚合物分子链与接枝表面的功能基团的反应,建立化学键,从而将聚合物分子链接枝到基质表面^[6-7]。由于这种方法简单明了,因此经常被用来制备基质表面为平面或球型的聚合物聚电解质刷。如Y. Mir等人^[8]和Y. Tran等人^[9]先后利用grafting-to的原理,分别在球型和平板型基质表面成功接枝了PSSNa刷。通过grafting-to方法制备的聚电解质刷的接枝密度,可以通过聚合物溶液或者熔体的浓度来进行控制。当聚合物溶液的浓度较高时,聚合物链的封端基团与基质表面的功能基团反应的几率也较大,但是当其表面接枝密度达到平衡后,由于受空间位阻的影响,很难继续使剩余聚合物分子链接近基质表面。grafting-from方法是通过在基质表面接枝引发剂层,然后在光照或加热的条件下,再通过控制条件将聚电解质刷接枝到基质表面。利用这种方法合成的聚电解质刷具有较高的接枝密度和分子量。

2) 按合成条件

按合成条件的不同进行区分,聚电解质刷又可分为光乳液聚合法和热控乳液聚合法^[10-13]。这两种方法中,需要各自的引发剂,其中,利用grafting-from接枝原理的光乳液聚合法选用的引发剂类型为光引发剂。该合成过程中,在紫外灯照射下,高分子链与基材之间发生聚合反应,从而形成聚电解质刷。按照引发机理的不同,光引发剂又可分为自由基聚合光引发剂与阳离子光引发剂,其中以自由基聚合光引发剂应用最为广泛。而热控乳液聚合法使用的引发剂为热引发剂。

一般合成聚电解质刷的过程可分为4步:核层物质的合成、引发剂的合成、核层物质与引发剂接枝的预聚物的合成、预聚物与单体的聚合^[14]。

2 聚电解质刷的研究新成果

20世纪90年代以前,对聚电解质刷的研究与报道普遍局限于以聚苯乙烯(poly(styrene), PS)^[15-18]为内核,以聚二甲基烯丙基氯化铵(poly dimethyl diallyl ammonium chloride, PMDAAC)、聚甲基丙烯酸甲酯、

聚丙烯酸 (poly (acrylic acid), PAA)、聚甲基丙烯酸等为接枝链^[13-14]。而聚苯乙烯由于其不易分解,对环境存在一定的危害性,因而对其下一步的应用具有一定的局限性。基于上述原因,该领域研究人员在最近几年的探究中,把开发新型绿色内核材料和更多性能各异的外刷材料作为工作重点。这不仅让聚电解质刷的种类变得更为丰富,也因为内核材料和外刷材料的一些特殊性能,赋予了聚电解质刷更广阔的应用前景。

2.1 新型绿色内核材料的探究

硅基材和石墨烯基材被作为当代的“关注热点”,最近几年得到了聚电解质刷领域研究人员的关注。由于它们具有无毒害、应用潜力大等优点,广大学者对将其作为聚电解质刷的内核材料进行了深入探索。

日本九州大学的 Daiki Murakami 等人^[19],将阳离子聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵)(poly(2-(methacryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride), PMTAC)、阴离子聚(3-磺丙基甲基丙烯酸钾)(poly(3-Sulfopropyl methacrylate potassium), PSPMK)、两性离子聚(3-(二甲基(2-甲基丙烯酰氧基乙基)铵)丙磺酸盐)(poly(3-(dimethyl(2-methacryloyloxyethyl)ammonio)propanesulfonat, PMAPS)接枝在硅片表面,得到接触角小于3°的超亲水聚电解质刷,并且对合成的超亲水聚电解质刷进行了润湿行为方面的研究。这一新型超亲水聚电解质刷的合成,为聚电解质刷在自清洁、防雾、防污、水润滑系统等领域的应用奠定了材料基础。

由于石墨烯及以石墨烯为基础的纳米材料具有独特的物理特性及电子特性,它已经被视为硅材料的潜在替代品,因此对石墨烯的研究与报道正在快速增长。石墨烯已在半导体材料领域得到了广泛的应用,此外,由于其具有较高的表面能和较大的长宽比,这为将石墨烯作为聚电解质刷的基材,在其表面接枝离子型聚合物提供了有力的保障和充分的可能性。密歇根州立大学的 A. A. Gokhale 等人^[20]将聚二甲基二烯丙基氯化铵、硫酸化的聚苯乙烯和聚丙烯酸预先制备成聚电解质刷的水溶液,然后与石墨烯复合,并将纤维素酶固定,从而提高了酶在整体运作过程中对外部环境因素(如温度、pH等)的适应能力。

中国科学院兰州化学物理研究所的高婷婷等人^[21]将聚甲基丙烯酸乙酯接枝在氧化的石墨烯表面,并以此为模版,通过离子交换与原位还原,将钯、金纳米粒子均匀分散在已负载有聚甲基丙烯酸乙酯的

氧化石墨烯表面,且对钯-金粒子在其表面的催化性能进行了研究。该接枝试验的成功,将使更多学者开始关注并进行氧化石墨烯的研究,同时为掺杂无机纳米粒子提供了一种新方法。

在开发新的内核材料的过程中,也有研究人员对原有的 PS 内核进行了新的探索。如武汉大学的周娟等人通过将 PS 内核氯化后与金属 Au 复合,制备了聚电解质刷^[22];华东科技大学的研究人员们制备了以 PS 为内核的聚电解质刷,并且在其表面包覆了一层 SiO₂,然后将 PS 内核去除,最终获得了以 SiO₂ 为内核的中空球型聚电解质刷^[16]。这些研究成果推动了聚电解质刷应用于药物输送、功能性材料以及催化领域的进一步发展。

2.2 新型外刷材料的探究

在对聚电解质刷新型内核材料进行探究的同时,研究人员也研发了一些用于合成聚电解质刷的新的离子型聚合物。近几年的科研成果中,用于接枝的新型聚合物包括:4-乙烯基苯甲酸(vinyl benzoic acid, VBA)、(芳-乙烯基苄基)基三甲基氯化铵^[23]、聚(2-乙烯基吡啶)^[24]、聚甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯(poly[2-(NN-dimethyl-amino)ethyl methacrylate], PDMAEMA)^[21]、聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵)(poly(methacryloylcholine chloride), PMTAC)^[19]等。

如华东科技大学的 Wang Siyi 等^[25]研究人员,将聚(2-盐酸氨基乙基)(poly(2-aminoethylmethacrylate hydrochloride), PAEMH)作为一种新型外刷材料接枝到粒径在 80 nm 的聚苯乙烯内核表面,得到了一种阳离子球型聚电解质刷。并且通过浊度滴定、动态光散射、zeta 电位等表征手段,探究了所得阳离子球型聚电解质刷对不同蛋白质的吸附作用。

再如九州大学材料化学研究所的 Atsushi Takahara 等人,水性介质条件下将聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵)(poly(2-(methacryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride), PMTAC)接枝到二氧化硅粒子表面,制备了聚电解质刷。并且利用光镊技术,测量了所制备的聚电解质刷刷层间的静电作用^[26]。

土耳其阿马西亚大学和加齐大学的研究人员^[23]将带负电性的羧酸单体 4-乙烯基苯甲酸 VBA 与带正电性的季铵盐单体(芳-乙烯基苄基)基三甲基氯化铵,通过可逆加成-断裂链转移聚合反应,合成了可调节的带混合电性的聚合物刷。在中性条件下,该聚合物刷显负电性;在酸性条件下时,由于羧酸基团的质子化,该聚合物刷显正电性。该聚合物刷在 pH 值不同的条件下,表现出了一种可逆的润湿行

为,这种可逆性可用于生物医药领域,调节对DNA、蛋白质等生物大分子的吸附作用。

2.3 对聚电解质刷内部结构特性的深层次探索

外界环境的不同,会对聚电解质刷刷层的伸展程度产生不同的影响。探究外界环境(如pH值、盐离子浓度、溶剂)对聚电解质刷刷层伸展的作用,不仅可以更好地了解聚电解质刷的作用原理,还可以通过控制外部条件,使聚电解质刷在适宜的环境下充分发挥作用,得到准确的应用。

德国德累斯顿莱布尼茨聚合物研究所的Astrid Drechsler等人^[24]将聚(2-乙烯基吡啶)接枝在球型SiO₂表面,制备了聚电解质球型刷。并且通过原子力显微镜观察了pH值和外界盐离子浓度对聚电解质刷刷层伸展程度的影响。

兰州大学有色金属化学与资源利用重点实验室的研究人员^[27]用12钨磷酸根与聚(苯乙烯-嵌段-4-乙烯基吡啶甲基磺)复合成球形胶束来模拟聚电解质刷,以研究聚电解质刷在不同溶剂中的伸展情况。经过在透射电镜下的观察,最终发现:该聚电解质刷在氯仿中表现出绝对的排斥作用;在氯仿与甲醇的混合溶液中表现出相对的链的伸展,并且这种伸展作用随着甲醇溶液在混合液中所占的比例的变化而呈现出一定的规律性。这一规律性的存在,取决于聚合物刷内部及刷与刷之间的范德华力的共同作用。这一研究结果,让研究人员对聚电解质刷有了更深层次的认识与理解,并为探究聚电解质刷在实现可控地吸附与负载生物大分子方面,提供了坚实的理论基础。

2.4 聚电解质刷的发展方向

由于聚电解质刷的内核材料与接枝分子链的种类都具有很大的选择性,内核与外刷的不同性质赋予了所制备出来的新型聚电解质刷可具有多种性能。这种结构的特殊性与所接枝单体的可变性,极大地拓宽了聚电解质刷的应用范围,同时,其应用潜力也得到了提升。

目前,聚电解质刷已在生物医药、催化、纳米复合材料、药物输送、润滑、电极表面改性等领域得到了广泛的应用。在未来的探究过程中,除了继续在上述领域进行拓展外,还应该注重聚电解质刷在智能包装领域中的应用。由于聚电解质刷结构的特殊性,可以通过控制外部条件,使刷层伸展程度发生变化。利用这一原理,制备含聚电解质刷的智能包装材料,实现对气体或液体的选择透过性,具有重要的探索意义。

此外,阳离子球型聚电解质刷作为一种特殊的聚电解质刷,可以在水溶液中稳定存在。利用这一特性,可以将阳离子球型聚电解质刷应用于水的净化、造纸、污水处理等领域。

3 阳离子球型聚电解质刷在造纸中的应用

阳离子球型聚电解质刷是在球型基材表面接枝阳离子型聚合物而得到的。球型聚电解质刷的特殊结构,使其能够将自身重量均匀分散而稳定存在于溶液中。由于填料和纤维素带负电,所以当所接枝的聚合物为阳离子型时,聚电解质刷表面带的正电荷可以直接与浆料中带负电荷的纤维素、填料等组分结合,通过“架桥”和“中和”的作用进行吸附,产生絮聚,起到助留的目的。同时,由于聚电解质刷与水的极性不同,会产生相互排斥作用,从而使聚电解质刷产生良好的助滤效果。近几十年来,造纸工业发展迅速,纸机的车速越来越高,这在导致浆料中的细小纤维和填料的留着率下降的同时,也要求纸页在成型过程中需要有一定的抗剪切能力。而目前使用的助留助滤剂不仅很难应对纸机高车速所带来的剪切力,而且很容易造成纸张匀度的下降。因此,国内外的研究者开展了对将阳离子球型聚电解质刷应用在造纸湿部的探究。

将阳离子球型聚电解质刷作为助留助滤剂应用于造纸湿部,其助留助滤效果可通过测试滤水时间、滤液浊度值^[28-29]、zeta电位、白水浓度、成纸强度等项目进行评价。如陕西科技大学吴养育等人^[30]在对普通助留助滤剂阳离子聚丙烯酰胺与硫酸铝组成的二元助留助滤系统的助留助滤作用进行研究的时候,便采用了滤水时间、滤液浊度值、成纸强度等的测试。其结果表明,该凝聚剂能有效降低系统的动电位(负值),使带负电荷的细小纤维、填料等凝聚,提高了这些物质的留着率。

基于上述评价标准,武汉大学的苏娜等人^[31],对利用光乳液聚合合法合成的阳离子球型聚电解质刷应用于造纸领域进行了效果评价。他们在聚苯乙烯微球表面负载上根据朔滕-鲍曼机理制备的光引发剂,然后在光照条件下,将N,N-二甲基丙烯基氯化铵接枝在负载有光引发剂的微球表面。并且将所制得的阳离子球型聚电解质刷作为助留助滤剂应用于造纸中。研究结果表明,当造纸浆料中添加该新型助剂后,分别在助剂的添加质量分数为0.04%和0.035%时,得到最短的滤水时间,为23.2 s;最佳的纸浆首

程留着率,为70.89%。

德国拜罗伊特大学的Y. Mei等人^[32]对阳离子球型聚电解质刷与造纸系统中碳酸钙、纤维素的作用原理以及阳离子球型聚电解质刷在造纸中的应用进行了实验研究。他们将聚丙烯酰胺(cationic polyacrylamides, CPAM)、膨润土和球型聚电解质刷三者对纸浆性能的影响做了比较,模拟造纸系统由质量分数为30%的碳酸钙和70%的化学漂白纤维组成,并将其pH值调至8,利用动态滤水仪、场发射扫描电镜、原子力显微镜等进行了测试,发现阳离子球型聚电解质刷对细小纤维的留着性能更强,纤维网络更均匀。

目前,将阳离子球型聚电解质刷应用于造纸领域的研究还不够充分,且没有完全成熟,主要存在以下问题:

1) 现有的研究中没有完全模拟整个造纸系统而得到较为全面的评价的研究。应全面、系统地探究造纸过程中系统的pH值、盐离子浓度、溶液环境等各因素对浆料中不同成分的作用及影响,且应探究阳离子聚电解质刷与浆料中纤维素、细小纤维、填料等各组份的助留助滤原理。

2) 普通助留助滤剂在细小纤维和填料的留着方面具有明显不足,而现有研究中较少涉及阳离子球型聚电解质刷对细小纤维和填料的留着效果。

3) 弱聚电解质刷作为聚电解质刷的一部分,其在造纸中的应用更为复杂。由于弱聚电解质刷受外界环境的影响较大,若增强对弱聚电解质刷的影响因素研究,则可以通过改变外界环境,实现助留助滤效果的可调节性。

4 结语

近年来,关于聚电解质刷的研究日益增多,由于其特殊的结构与性能,其应用领域也越来越广泛。作为聚电解质刷的一种,阳离子球型聚电解质刷由于其所接枝的离子型聚合物带正电,可被广泛地应用于吸附、负载一些带负电性的物质,因而在造纸工业、生物医药等领域具有极大的应用潜力。而目前所使用的造纸助留助滤剂的不足,使得将阳离子球型聚电解质刷应用在造纸领域尤为重要。由于木材等造纸资源的大量匮乏,造纸工业快速发展所带来的对纸张性能的更高要求,使人们对探索助留助滤效果更为明显的造纸助剂更加迫切。但是针对现在对阳离子聚电解质刷在造纸中应用的研究内容而言,仍然存在一些需要进一步探索的方面:对弱聚电

质刷而言,pH值、外界盐离子浓度对刷层的伸展状态有很大的影响,而对这方面的研究报道较少,为了更好地将弱聚电解质刷应用于更多领域,应该深层次研究外界因素对其作用机理。对阳离子弱聚电解质刷而言,若将其成功地应用在造纸工业中,必然要对造纸湿部的环境加以控制,以实现更好的助留助滤效果。

参考文献:

- [1] 刘小驰,秦丽,田雨川,等. 纳米球形聚电解质刷的合成及应用进展[J]. 功能高分子学报,2013,26(3): 294-316.
Liu Xiaochi, Qin Li, Tian Yuchuan, et al. Advance in Synthesis and Applications of Nano-Sized Spherical Polyelectrolyte Brushes[J]. Journal of Functional Polymers, 2013, 26(3): 294-316.
- [2] 陈伊凡,黎厚斌. 带有聚电解质刷的助留助滤剂[J]. 包装工程, 2009, 30(5): 49-50, 73.
Chen Yifan, Li Houbin. Retention and Drainage Agents with Polyelectrolyte Brushes[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(5): 49-50, 73.
- [3] 吴玉英. 中国造纸助剂的应用现状及发展趋势[J]. 北京林业大学学报, 1999, 21(6): 89-96.
Wu Yuying. Current Application Status and Development Trends of Papermaking Additives in China[J]. Journal of Beijing Forestry University, 1999, 21(6): 89-96.
- [4] Scott W E, Koethe J. Polyelectrolyte Interactions with Paper Making Fibers[J]. Tappi Journal, 1993, 76 (12): 123-133.
- [5] Halperin A, Tirrell M, Lodge T P. Tethered Chains in Polymer Microstructures[M]//Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992: 31-71.
- [6] 赵世方,许军,李公生,等. 新型核壳型纳米球形聚电解质刷的制备[J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(1): 6-8.
Zhao Shifang, Xu Jun, Li Gongsheng, et al. Preparation of New Core-Shell Spherical Polyelectrolyte Brushes Nanoparticles[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2011, 29(1): 6-8.
- [7] 徐鸿儒. 基于聚苯乙烯两种核壳复合微球的制备与表征[D]. 上海: 上海师范大学, 2011.
Xu Hongru. Based on Polystyrene Two Kinds of the Preparation and Characterization of Core-Shell Composite Microspheres[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2011.
- [8] Mir Y, Auroy P, Auvray L. Density Profile of Polyelectrolyte Brushes[J]. Physical Review Letters, 1995, 75(15): 2863-2866.

- [9] Tran Y, Auroy P, Lee L T, et al. Determination of the Structure of Polyelectrolyte Brushes[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(26): 8952–8964.
- [10] 许军, 王翔, 吴爽, 等. 制备纳米球形聚电解质刷的新方法-热控乳液聚合[C]//2009年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 天津: 中国化学会高分子学科委员会, 2009: 112.
Xu Jun, Wang Xiang, Wu Shuang, et al. A New Method of Preparation of Nanometer Spherical Polyelectrolyte Brushes-Thermal Control Emulsion Polymerization[C]//Proceedings of the National Polymer Academic Report 2009. Tianjin: Chinese Chemical Society Polymer Science Committee, 2009: 112.
- [11] 吴爽, 郭旭虹. 热控乳液聚合制备生物相容性纳米球形聚电解质刷[C]//2009年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 天津: 中国化学会高分子学科委员会, 2009: 674.
Wu Shuang, Guo Xuhong. Thermal Control Emulsion Polymerization Preparation of Biocompatible Nano Ball Type of Polyelectrolyte Brushes[C]//Proceedings of the National Polymer Academic Report 2009. Tianjin: Chinese Chemical Society Polymer Science Committee, 2009: 674.
- [12] 王翔, 许军, 李莉, 等. 光乳液聚合制备球形聚电解质刷: 三种光引发剂的比较[C]//2009年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 天津: 中国化学会高分子学科委员会, 2009: 120.
Wang Xiang, Xu Jun, Li Li, et al. Emulsion Polymerization Preparation of Spherical Polyelectrolyte Brushes Light: The Comparison of Three Kinds of Light Initiator [C]//Proceedings of the National Polymer Academic Report 2009. Tianjin: Chinese Chemical Society Polymer Science Committee, 2009: 120.
- [13] 陈凯敏, 朱雁, 李莉, 等. 光乳液聚合制备磁核纳米球形聚电解质刷[C]//2009年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 天津: 中国化学会高分子学科委员会, 2009: 330.
Chen Kaimin, Zhu Yan, Li Li, et al. Preparation of Magnetic Light Emulsion Polymerization Nuclear Meters Spherical Polyelectrolyte Brushes[C]//Proceedings of the National Polymer Academic Report 2009. Tianjin: Chinese Chemical Society Polymer Science Committee, 2009: 330.
- [14] Zhu Yan, Chen Kaimin, Wang Xiang, et al. Spherical Polyelectrolyte Brushes as a Nanoreactor for Synthesis of Ultrafine Magnetic Nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(26): 265601.
- [15] 刘延平, 温一村, 徐宏, 等. 聚丙烯酸接枝链长对聚苯乙烯-聚丙烯酸球形聚电解质刷吸附蛋白质的影响规律[J]. *生物医学工程学杂志*, 2013(2): 421–427.
Liu Yanping, Wen Yicun, Xu Hong, et al. Effects of Chain Length of Polyacrylic Acid (PAA) on Proteins Adsorption of Polystyrene-Polyacrylic Acid (CPS-PAA) Spherical Polyelectrolyte Brushes[J]. *Journal of Biomedical Engineering*, 2013(2): 421–427.
- [16] Huang Shibin, Yu Xuanji, Dong Yaming, et al. Spherical Polyelectrolyte Brushes: Ideal Templates for Preparing pH-Sensitive Core-Shell and Hollow Silica Nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 415: 22–30.
- [17] Huang Shibin, Guo Xuhong, Li Li, et al. Volume Transition and Adhesion Force of Nanosized Bifunctional Spherical Polyelectrolyte Brushes Observed by Dynamic Light Scattering and Atomic Force Microscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(33): 10079–10088.
- [18] Ahualli S, Ballauff M, Arroyo F J, et al. Electrophoresis and Dielectric Dispersion of Spherical Polyelectrolyte Brushes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(47): 16372–16381.
- [19] Murakami D, Kobayashi M, Moriwaki T, et al. Spreading and Structuring of Water on Superhydrophilic Polyelectrolyte Brush Surfaces[J]. *Langmuir*, 2013, 29(4): 1148–1151.
- [20] Gokhale A A, Lu J, Lee I. Immobilization of Cellulase on Magneto-responsive Graphene Nano-Supports[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2013, 90: 76–86.
- [21] Gao Tingting, Ye Qian, Pei Xiaowei, et al. Grafting Polymer Brushes on Graphene Oxide for Controlling Surface Charge States and Templated Synthesis of Metal Nanoparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(4): 3074–3083.
- [22] Zhou Juan, Ren Feng, Wu Wei, et al. Controllable Synthesis and Catalysis Application of Hierarchical PS/Au Core Shell Nanocomposites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 387(1): 47–55.
- [23] Demirci S, Kinali-Demirci S, Caykara T. Novel pH-Responsive Mixed-Charge Copolymer Brushes Based on Carboxylic Acid and Quaternary Amine Monomers[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(7): 1612–1619.
- [24] Drechsler A, Synytska A, Uhlmann P, et al. Tuning the Adhesion of Silica Microparticles to a Poly(2-Vinyl Pyridine)Brush: An AFM Force Measurement Study[J]. *Langmuir*, 2012, 28(44): 15555–15565.
- [25] Wang Siyi, Chen Kaimin, Li Li, et al. Binding Between Proteins and Cationic Spherical Polyelectrolyte Brushes: Effect of pH, Ionic Strength, and Stoichiometry[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(3): 818–827.
- [26] Daiki Murakami, Ai Takenaka, Motoyasu Kobayashi, et al. Measurement of the Electrostatic Interaction Between Polyelectrolyte Brush Surfaces by Optical Tweezers[J]. *Langmuir*, 2013, 29: 16093–16097.
- [27] Zhang Qian, Liao Yin, He Lipeng, et al. Spherical Polymer Brushes in Solvents of Variable Quality: An Experimental Insight by TEM Imaging[J]. *Langmuir*, 2013, 29, 4181–

- 4186.
- [28] 王 翔, 许 军, 吴 爽, 等. 纳米球形聚电解质刷的制备[C]//2007年全国高分子学术论文报告会论文集. 成都: 中国化学会高分子学科委员会, 2007: 346.
Wang Xiang, Xu Jun, Wu Shuang, et al. The Preparation of Nanometer Spherical Polyelectrolyte Brushes[C]//Proceedings of the National Polymer Academic Report 2007. Chengdu: Chinese Chemical Society Polymer Science Committee, 2007: 346.
- [29] 刘延平. 不同链长的聚苯乙烯-聚丙烯酸(PS-PAA)球形聚电解质刷与蛋白质相互作用规律研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
Liu Yanping. Different Chain Length of Polystyrene-Polyacrylic Acid (PS-PAA) Spherical Polyelectrolyte Brushes and Protein Interaction Law Research[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2012.
- [30] 吴养育, 郝建昌. 造纸助留助滤剂的应用研究[J]. 西南造纸, 2004, 33(3): 19-28.
Wu Yangyu, Hao Jianchang. Application Research in Papermaking Retention and Filtration Aid[J]. Southwest of Papermaking, 2004, 33(3): 19-28.
- [31] 苏 娜, 陈伊凡, 黎厚斌, 等. 阳离子球形聚电解质刷的制备及其助留助滤性能: 纸张纸板及印刷适性[C]//2010中国印刷与包装学术会议会刊. 北京: 中国印刷科学技术研究所, 2010: 312.
Su Na, Chen Yifan, Li Houbin, et al. The Preparation of Cationic Spherical Polyelectrolyte Brushes and Their Retention to Help Filter Performance: The Printability of Paper and Paperboard[C]//2010 China Academic Conference on Printing and Packaging. Beijing: China Academy of Printing Technology, 2010: 312.
- [32] Mei Y, Abetz C, Birkert O, et al. Interaction of Spherical Polyelectrolyte Brushes with Calcium Carbonate and Cellulose Fibers: Mechanistic Studies and Their Application in Papermaking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(1): 233-241.

(责任编辑: 廖友媛)

(上接第 11 页)

- Ying Tiejun, Fu Hongxia, Cheng Wenhong. Calcium and Heat Shock Treatment on Postharvest Physiological Characteristics of Figs and Preservation[J]. Food Science, 2003, 24(7): 149-152.
- [6] 王国武, 苗厚刚, 邹文娟, 等. 壳聚糖对无花果保鲜效果的影响[J]. 江苏农业科学, 2010(3): 337-339.
Wang Guowu, Miao Hougang, Zou Wenjuan, et al. Chitosan Preservation Effects on Figs[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2010(3): 337-339.
- [7] 滑艳稳, 申亚倩, 陈志周, 等. TG-B改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的研究[J]. 包装学报, 2014, 6(1): 16-21.
Hua Yanwen, Shen Yaqian, Chen Zhizhou, et al. The Study on Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Composite Films Modified by TG-B[J]. Packaging Journal, 2014, 6(1): 16-21.
- [8] 滑艳稳, 张晓霞, 申亚倩. 大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的降解性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2013, 27(6): 1-5.
Hua Yanwen, Zhang Xiaoxia, Shen Yaqian. Study on Degradation of Soybean Protein / PVA Composite Films[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2013, 27(6): 1-5.
- [9] 宋贤良, 叶盛英, 黄 苇, 等. 纳米 TiO₂/玉米淀粉复合涂膜对圣女果保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 255-259.
Song Xianliang, Ye Shengying, Huang Wei, et al. Fresh-Keeping Effect of Nano-Titanium Dioxide/Corn Starch Compound Coating on Cherry Tomato[J]. Food Science, 2010, 31(12): 255-259.
- [10] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 34-37.
Cao Jiankang, Jiang Weibo, Zhao Yumei. Postharvest Physiology and Biochemistry Experiment Guide[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 34-37.

(责任编辑: 廖友媛)

