

聚乙烯醇/纳米纤维素/聚乙烯醇的层层自组装及表征

Characterization and Layer-by-layer Self-assembly
of PVA/NCC/PVA

刘志明¹, 吴 鹏¹, 谢 成¹, 王海英², 孟 围²

(1 东北林业大学 材料科学与工程学院 生物质材料
科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040;

2 东北林业大学 林学院, 哈尔滨 150040)

LIU Zhi-ming¹, WU Peng¹, XIE Cheng¹, WANG Hai-ying², MENG Wei²

(1 Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry
of Education, College of Material Science and Engineering, Northeast
Forestry University, Harbin 150040, China; 2 College of Forestry,
Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

摘要: 采用基于氢键驱动力的层层 (LBL) 自组装技术制备聚乙烯醇(PVA)/纳米纤维素(NCC)/聚乙烯醇复合膜。通过衰减全反射红外(ATR-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分析,验证了该复合膜中 NCC 和 PVA 的单相分布情况,NCC 晶格定向排列状态,以及 NCC 作为夹层的结构,并提出了机理假设论证了该结构复合膜的形成过程;通过拉伸强度、透光率和热稳定性测量,表明 LBL 自组装制备的 PVA/NCC/PVA 复合膜具有高的拉伸强度、高的透光率和较高的热稳定性,其中拉伸强度较 PVA 膜提高了 46.1%,透光率提高了 5.44%,热分解温度提高了 13.2℃,表明该法制备的 PVA/NCC/PVA 复合膜是一种良好的功能性薄膜。

关键词: 纳米纤维素;聚乙烯醇;层层自组装;氢键驱动力;透光率;拉伸强度

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.01.010

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)01-0045-07

Abstract: The composite membrane of polyvinyl alcohol (PVA) / nanocrystalline cellulose (NCC) / PVA was prepared by layer-by-layer (LBL) self-assembly based on the driving force of hydrogen bonding. The single-phase distribution of NCC and PVA, the NCC lattice arrangement state and the structure of NCC as an interlayer were verified through attenuated total reflection infrared (ATR-IR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The mechanism hypothesis was proposed to argue the formation process of this composite membrane. Through the measurements of tensile strength, light transmittance and thermal stability, it indicates that the PVA/NCC/PVA composite membrane from LBL self-assembly has high tensile strength, high transmittance and much more thermal stability. Compared to PVA membrane, the tensile strength and light transmittance of the composite membrane improve 46.1% and 5.44%, respectively, as well as the thermal stability increases 13.2℃. This indicates that the PVA/NCC/PVA composite membrane from LBL self-assembly is a good functional membrane.

Key words: nanocrystalline cellulose; polyvinyl alcohol; layer-by-layer self-assembly; hydrogen bonding driving force; light transmittance; tensile strength

自组装技术是指分子及纳米颗粒等结构单元在没有外来干涉的情况下,通过非共价键作用自发地缔造成热力学稳定、结构稳定、组织规则的聚集体的过程,

通过模拟自然界的自组装过程改进现有的或者发现新的高性能材料,进而制造出新的功能材料。自组装技术主要分为定向自组装 (directed self-assembly) 和分

子自组装(molecular self-assembly)。分子自组装本身就是自然界的普遍现象,是指分子之间靠非共价键作用力(包括静电作用、范德华力、疏水作用力、氢键等)自发形成具有一定结构和功能的聚集体的过程。分子自组装分为静态自组装和动态自组装两大类。目前多数自组装的研究都集中在静态自组装^[1-4]。层层(Layer-by-Layer, LBL)自组装技术作为一种界面超分子组装技术,由 Iler 在 1966 年首先报道,1991 年 Decher 等^[5]又重提此项技术,并得到了大量的应用。该项技术从组装驱动力方面看,除了最早应用的静电作用力外,还有氢键、范德华力等;从功能组件方面来看,引入了纳米粒子、生物大分子等,其中生物大分子主要集中于蛋白质、DNA 和胶质^[5-8]。纤维素是一种多羟基、可降解的天然高分子化合物,从 LBL 氢键驱动力角度来看,纤维素可以作为一种功能组件来强化膜的性能,纤维素作为 LBL 功能组件的文章鲜见报道,这主要是由于纤维素溶解条件和超凝聚态结构的制约所导致的。随着纳米技术的发展,纳米纤维素(Nanocrystalline Cellulose, NCC)制备工艺日趋成熟,这种具有高弯曲强度、高弹性模量、高剪切模量、大的比表面、高的长径比和高结晶度的 NCC 的应用越来越受到人们的重视^[9-11]。目前,NCC 复合材料的制备主要采用共混方法,但是共混时由于 NCC 的超凝聚态聚集使得 NCC 的分布不均匀,只有在很低的浓度下才能较好地复合,这样对材料的性能增强较有限^[12]。白露等^[13]对聚乙烯醇/纳米纤维素复合膜的渗透汽化性能及结构进行了表征。纤维素处于纳米状态时能很好地分散在溶液中,且 NCC 有较高的比表面积使其具有很强的吸附力,这样应用 LBL 氢键吸附驱动力和纳米粒子范德华力的吸附制备出层层复合膜具有一定的可行性。潘超等^[14]采用层层组装技术制备 TiO₂ 中空纳米纤维膜催化剂。目前自组装体的结构和功能研究得比较多,而对于自组装过程的形成机制研究较少。本实验选用了多羟基水溶性烯基化合物——聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)作为基体,它具有良好的成膜性能和化学稳定性,是一种可降解高分子材料^[15-17],但是 PVA 膜在水中易溶胀不能保持其形态,所以采用已经干燥的 PVA 膜,利用 NCC 溶胶中的水在其表面活化润胀,使 PVA 暴露出表层羟基与 NCC 发生氢键作用,吸附沉积在 PVA 表层。同时,这种定向的吸附作用使具有高结晶度的 NCC 紧密排布在 PVA 层上,避免了 NCC 松弛排布对透光率的影响,从而制备出高透光率、高拉伸强度和较高热稳定性的 PVA/NCC/PVA 复合膜。

1 实验

1.1 材料与仪器

漂白芦苇浆,黑龙江省牡丹江恒丰纸业集团有限责任公司;硫酸、氢氧化钠(分析纯),天津市科密欧化学试剂开发中心;聚乙烯醇(平均聚合度为 1750 ± 50),天津市兴复精细化工研究所。

FZ102 微型植物粉碎机和 101-2A 型电热鼓风干燥箱,KQ-200VDE 型三频数控超声波清洗器,SCI-ENTZ-IID 型超声波细胞粉碎机,FD-1A-50 型冷冻干燥机,H-7650 型透射电子显微镜(TEM),QUANTA 200 型环境扫描电子显微镜(SEM),MAGNA-IR560 型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪,D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪,JC2000C 型接触角测量仪,ZL-300A 型纸与纸板抗张力试验机,TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计,TG209F3 型热重分析仪。

1.2 PVA 膜和 NCC 膜的制备

聚乙烯醇和去离子水,在 90℃ 水浴中搅拌使其完全溶解,超声波处理 10min,真空脱除气泡,得到成膜液。在平整的聚四氟乙烯板上铺膜,用聚四氟乙烯刮板刮匀,室温下风干,得到 PVA 膜。取实验室自制 NCC 水溶胶真空脱泡后按上述方法制得 NCC 膜。

1.3 PVA/NCC 共混膜的制备

按 1.2 节方法得到与纯 PVA 相同浓度的成膜液(为了尽可能保证膜厚度相近),在平整的聚四氟乙烯板上铺膜,用刮板刮匀,室温下风干,得到 NCC 含量为 7%(质量分数,下同) PVA / NCC 共混膜,记作 PVA7。

1.4 PVA/NCC/PVA 复合膜的层层自组装

按 1.2 节方法制得一层纯 PVA 膜,然后按同法取 NCC 水溶胶在这层纯的 PVA 膜上铺膜,风干后再取该 PVA 溶液在 NCC 上铺膜,最终得到 NCC 含量为 7%的 PVA/NCC/PVA 复合膜,记为 TL(Three Layers)。按同法制成一层 PVA 和一层 NCC 的双层复合膜 DL(Double Layers)。

1.5 性能表征

对 NCC 进行 TEM 表征。对冷冻干燥后的 NCC 粉末和 PVA 原料进行红外表征,DL 复合膜的两面分别进行衰减全反射红外表征。PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜用液氮冷冻断裂,取表面和断面,进行 SEM 表征。对冷冻干燥后的 NCC、PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜进行 X 射线衍射表征。用螺旋测微仪测量 PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜上 10 个随机采样点的厚度,求平均值后分别得到每种膜的平均厚度 d ,单位为 mm;再分别从各膜上剪下 3 个 1.5cm×15cm 的长条,

测量其拉伸强度和断裂伸长率,进行力学性能表征。由于成膜过程中无法保证膜厚度的完全一致,所以不能用国标法比较不同厚度膜的透光率,参照国标法的测量原理,在 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计的两比色皿槽中各放入两块相同规格的石英玻璃片来矫正基线,然后将待测样品膜夹入测量槽的两片石英玻璃之间,在可见光区(400~800nm)进行扫描,对 PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜进行透光率表征。同时对 PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜进行热学性能表征,并应用 Proteus Analysis 分析软件对样品质量损失起始点、中点、拐点和质量变化的热失重数据进行综合分析。

2 结果与讨论

2.1 NCC 的 TEM 分析

NCC 的 TEM 照片如图 1 所示。由图 1 可知,NCC 形貌规整,呈棒状;采用 Nano Measurer 分析软件对图 1 中 NCC 样品的直径和长度进行测量统计,其直径尺寸分布主要为 10~20nm,长度尺寸主要为 150nm。

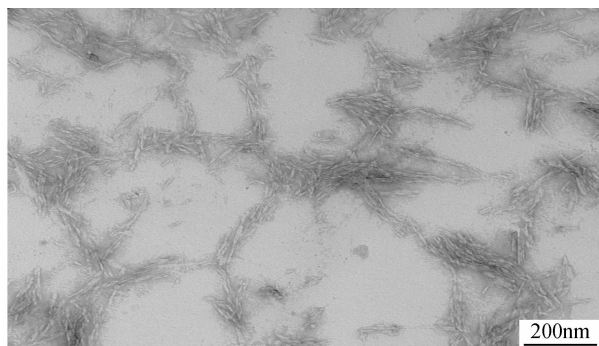


图 1 NCC 的 TEM 照片
Fig. 1 Image of TEM for NCC

2.2 红外分析

不同样品的红外谱图如图 2 所示。由图 2 可知,成膜以后的 NCC 和 PVA 在 3300cm^{-1} 附近的 O—H 的伸缩振动都向低波数移动且峰范围变宽,说明成膜后 NCC 和 PVA 具有较高的缔合度;图 2 中曲线(b),(d)在 1090cm^{-1} 处的 C—O 伸缩振动以及指纹区的振动峰值可以获知曲线(b),(d)应属同种物质均为 PVA,表明 PVA 在 DL 复合膜中保持单层均相分布;图 2 中曲线(a),(c)在 1062cm^{-1} 和 1025cm^{-1} 处的宽吸收峰是由 NCC 的 C—O—C 的伸缩振动引起,并且在 $1500\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰具有一定的相似性,峰值的偏差可能是由于测量方法不同(曲线(c)采用衰减全反射红外测量,曲线(a)采用压片法红外测量)引起的,而曲线(c)的 850cm^{-1} 处峰值可能是由于

NCC 层的厚度较薄(见图 3 膜断面 SEM 图),且其中掺杂了部分 PVA 的吸收所致,因此表明 NCC 在 DL 复合膜中也处于单相分布状态。结合以上分析说明在 DL 复合膜中 NCC 与 PVA 通过氢键缔合相互交联形成极其紧密的双层薄膜,并且 NCC 和 PVA 保持单层均相分布。

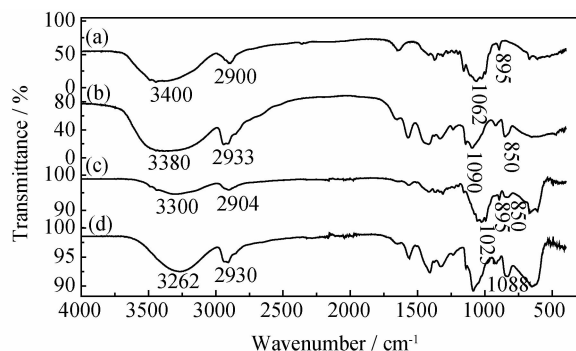


图 2 不同样品的红外谱图 (a)NCC;(b)PVA;
(c)DL 复合膜的 NCC 面;(d)DL 复合膜的 PVA 面
Fig. 2 IR spectra of different samples
(a)NCC;(b)PVA;(c)NCC surface of DL composite membrane;(d)PVA surface of DL composite membrane

2.3 膜表面和断面 SEM 分析

膜的表面形貌和断面形貌如图 3 所示。通过表面形貌的对比可以看出 TL 复合膜的表面与 PVA 膜表面一样光滑、均一,而 PVA7 复合膜表面有些细小突起。通过断面形貌的对比可以看出,PVA 膜断面很平整,而 PVA7 复合膜材料,NCC 与 PVA 基体界面间出现了断痕和空隙,说明它们的相容性变差,致使界面受力不均匀,导致复合膜的力学性能和透光率下降;在 TL 复合膜中 NCC 和 PVA 处于单相均匀分布,且界面紧密复合,进一步验证了 NCC 和 PVA 都保持单层均相分布,不存在界面间的共混。

2.4 X 射线衍射分析

不同样品的 X 射线衍射如图 4 所示。从图 4 可以看出,冷冻干燥的 NCC 粉末在 $2\theta=12.1^\circ, 19.8^\circ$ 和 22.6° 处的衍射峰分别对应纤维素 II 型晶面的衍射峰^[18];PVA 膜在 $2\theta=19.4^\circ$ 处有衍射峰^[19];PVA7 复合膜的 X 射线衍射中仅仅包含了 PVA 衍射峰($2\theta=19.4^\circ$)和 NCC 衍射峰($2\theta=22.6^\circ$),而 NCC 的 19.8° 峰与 PVA 的 19.4° 发生重合,NCC 的 $2\theta=12.1^\circ$ 衍射峰由于 NCC 含量少和峰值小等原因被弱化;TL 复合膜的 X 射线衍射中只有一个 $2\theta=19.4^\circ$ 的衍射峰,该峰强度较 PVA 膜的 19.4° 处的衍射峰强度大,这主要是因为 NCC 在 PVA 膜表面受到氢键驱动力的诱导使 NCC 的晶格定向排列,只有 $2\theta=19.8^\circ$ 的 NCC 晶面

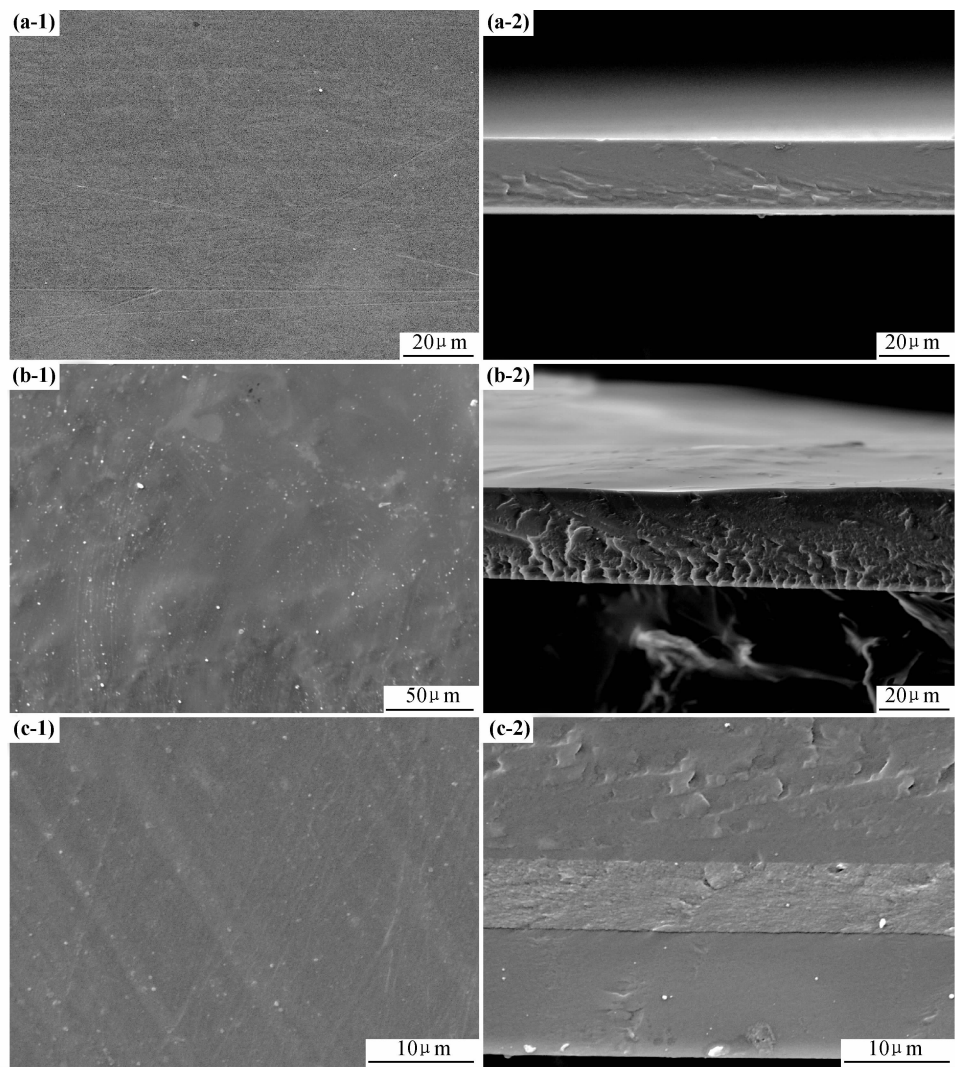


图 3 膜的表面形貌(1)和断面形貌(2)
(a)PVA 膜;(b)PVA7 复合膜;(c)TL 复合膜

Fig. 3 Surface morphology (1) and cross-section morphology (2) of membranes
(a)PVA membrane;(b)PVA7 composite membrane;(c)TL composite membrane

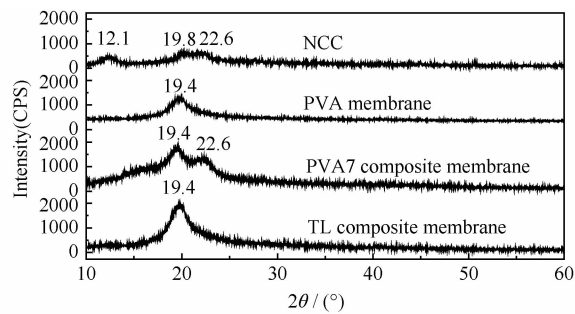


图 4 不同样品的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of different samples

满足衍射条件,并且该峰与 PVA 的 19.4°处的衍射峰发生重合。

2.5 PVA/NCC/PVA 复合膜的制备机理分析

2.5.1 氢键驱动力验证

不同膜表面接触角如图 5 所示。在 NCC 膜和 PVA 膜上分别取 5 点,采用 JC2000C 接触角测量仪测量与水接触角,从而得到两者与水接触角的平均值分别为 14.5°和 45.0°。图 5 为其中一组图像,从中可知 NCC 和 PVA 都具有较好的亲水性(与水的接触角均小于 65°,属于亲水性表面),这是因为它们均属于极性高分子化合物且表面富含羟基能与水形成强的氢键作用力。结合图 2 红外分析图,可以进一步说明 PVA 和 NCC 之间可以依靠表面羟基的氢键作用和范德华力相互结合,为 PVA 和 NCC 形成层层自组装提供了驱动力。

2.5.2 PVA/NCC/PVA 复合膜形成过程

从氢键驱动力的测量和分析可知,NCC 和 PVA 都具有很强的吸水性和表面亲和力,当 PVA 膜在 NCC 的水溶胶中浸泡,由于 PVA 的强吸水性,可使已经成膜固化的 PVA 表面羟基活化暴露在 NCC 水溶

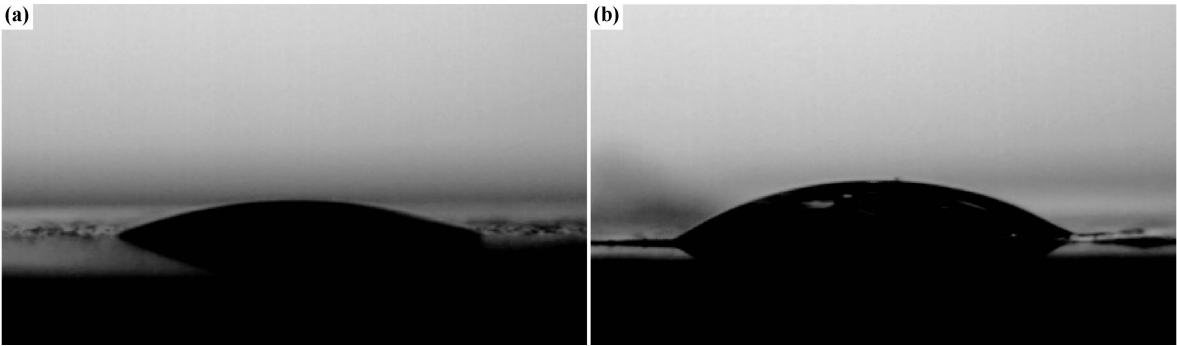


图 5 不同膜表面接触角 (a)NCC 膜;(b)PVA 膜

Fig. 5 Surface contact angle of different membranes (a)NCC membrane;(b)PVA membrane

胶中与棒状的 NCC 表面的羟基发生氢键作用和范德华力作用,从而紧密地结合在一起。随着 NCC 溶胶中水分的蒸发使 NCC 分子发生凝集和聚沉,形成单相高聚合态的 NCC 膜。然后,再铺上一层 PVA 水溶液同样由于 NCC 的吸水性导致其表面羟基活化,与

溶液中的 PVA 形成氢键聚合在一起,随着水分的蒸发,NCC 表面又附着上一层 PVA,最终形成了夹层为 NCC,PVA 和 NCC 单相分布,NCC 处于晶格定向排列的 PVA/NCC/PVA 复合膜。PVA/NCC/PVA 复合膜形成过程如图 6 所示。

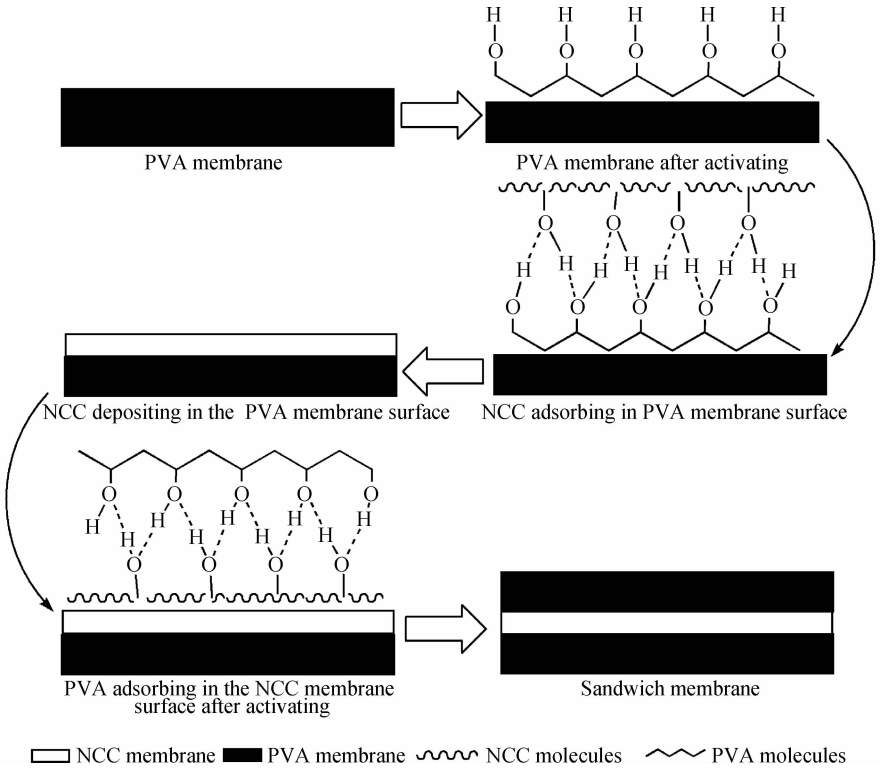


图 6 PVA/NCC/PVA 复合膜形成过程

Fig. 6 Formation process of PVA/NCC/PVA composite membrane

2.6 复合膜的力学性能分析

复合膜的拉伸强度和断裂伸长率如表 1 所示。从表 1 中可以看出 TL 复合膜比 PVA 膜的拉伸强度有明显提升,增加了 46.1%,这主要是由于 NCC 夹层在 PVA 中形成较好的单相凝聚,该凝聚态的结合对膜的力学性能有较大的提高;而共混复合膜 PVA7 比 PVA

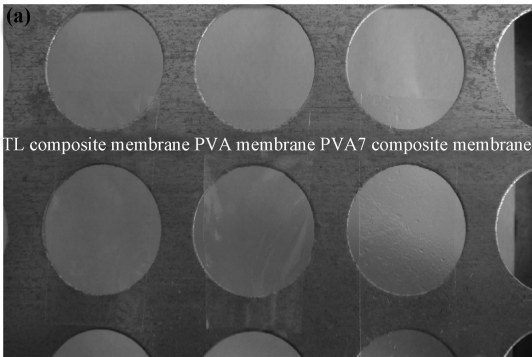
膜的拉伸强度降低了 31.8%,这主要是因为 NCC 的超凝聚态结构影响了 PVA 分子间的氢键结合,同时影响了 PVA 半晶态结构使其产生缺陷,导致力学性能的下降。从断裂伸长率来看,TL 复合膜的断裂伸长率较 PVA 膜有所降低,这是因为硬性的 NCC 层影响了柔性 PVA 的伸长和扭动;而复合膜 PVA7 的

断裂伸长率较 PVA 膜降幅更大,这同样是由于 NCC 在共混中不能和 PVA 很好地相容而产生的内部缺陷所致。

表 1 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率

Table 1 Tensile strength and elongation at break of composite membrane

No	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
PVA	41.4±1.7	307.5±9.0
PVA7	28.2±1.9	108.2±5.1
TL	60.5±0.4	200.0±3.5



2.7 复合膜的透光率分析

不同样品表观透明度和可见光区透光率如图 7 所示。从图 7 可以看出,TL 复合膜与 PVA 膜相比有较高的透光率,而用简单共混法制备相同 NCC 质量分数的 PVA7 复合膜的透光率较差。PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜在可见光区的总透光率分别为 87.01%, 73.91%和 91.75%,TL 复合膜具有最高的透光率,较 PVA 膜提高了 5.44%。TL 复合膜透光率的变化主要是由于氢键的吸附作用,使 NCC 的晶格定向紧密排列,而 PVA7 复合膜透光率的降低是因为共混不均匀,使复合膜内产生了空隙和缺陷导致光的散射加剧。

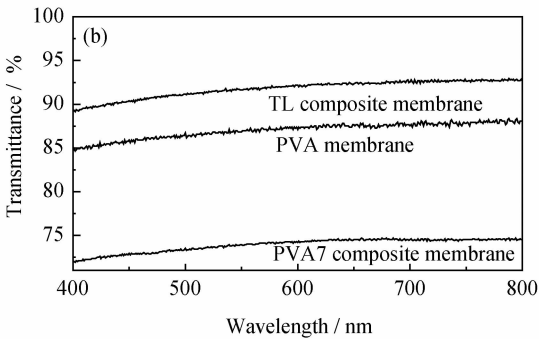


图 7 不同样品的表观透明度(a)和可见光区透光率(b)

Fig. 7 Apparent transparency (a) and visible light transmittance (b) of different samples

2.8 复合膜的热学性能分析

图 8(a),(b)分别是 PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜的 TG 与 DTG 图,从热失重图可以看出 PVA 及其复合膜存在三个失重区:80~150℃为吸附水分的蒸发过程,失重率在 3%左右;150~340℃为 PVA 和 NCC 主链断裂过程,该区域为失重的主要区域,失重率高达 50%~60%;340℃以上主要是含碳物质的烧失。从 Proteus Analysis 软件的分析结果可知,在主要失重区

PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜,对应的分解温度分别为 210.2,209.5,223.4℃,TL 复合膜的起始失重温度最高,较 PVA 膜提高了 13.2℃;PVA 膜、PVA7 和 TL 复合膜失重速率最高峰所对应的峰值温度分别为 227.6,235.5,237.5℃,TL 复合膜的最高失重速率峰值和温度最大。产生这种情况的原因是 TL 复合膜中 NCC 的晶格紧密排布,可提高膜的耐热性能,而 PVA7 复合膜中共混的不均匀导致热稳定性的下降。

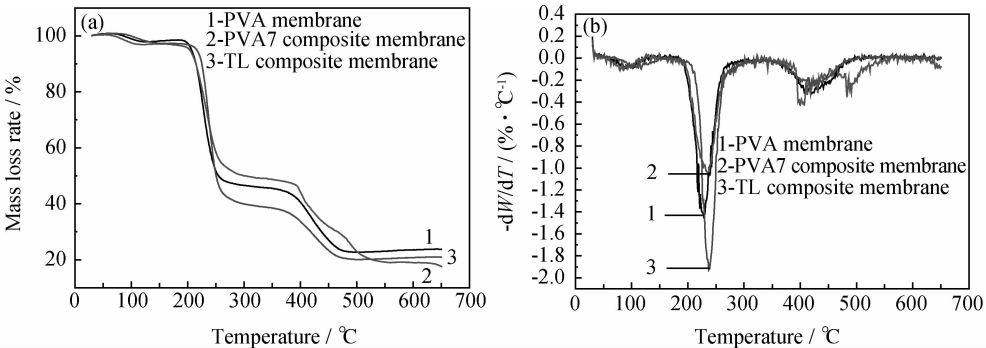


图 8 不同样品的 TG (a)和 DTG (b)图

Fig. 8 TG (a) and DTG (b) curves of different samples

3 结论

(1)以 NCC,PVA 为原料,层层自组装制备 PVA/

NCC/PVA 膜,PVA 和 NCC 界面接触紧密不易脱离,并且膜表面平整光滑与纯 PVA 膜表观上无差别。

(2)层层自组装制备的 PVA/NCC/PVA 复合膜

与 PVA 膜和相同 NCC 含量的 PVA7 共混膜相比,具有较高的拉伸强度、高的透光率和热稳定性,其中拉伸强度比 PVA 膜提高了 46.1%,透光率提高了 5.44%,热分解温度提高了 13.2℃,是一种良好的功能性薄膜;层层自组装制备的 PVA/NCC/PVA 复合膜的性能、厚度以及 NCC 的比例可通过成膜液浓度和厚度以及单相膜的层数来调节。

参考文献

- [1] 邢丽, 张复实, 向军辉, 等. 自组装技术及其研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2007, 29(3): 39—44.
XING L, ZHANG F S, XIANG J H, et al. Technology and research progress based on self-assembly[J]. World Sci-Tech R & D, 2007, 29(3): 39—44.
- [2] 刘海林, 马晓燕, 袁莉, 等. 分子自组装研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(2): 308—311.
LIU H L, MA X Y, YUAN L, et al. Molecule self-assembly technology and its research advances[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(2): 308—311.
- [3] 余海湖, 周灵德, 姜德生. 纳米材料与自组装技术[J]. 自然杂志, 2002, 24(4): 216—218.
YU H H, ZHOU L D, JIANG D S. Nanostructured materials and self-assembly technology[J]. Nature Magazine, 2002, 24(4): 216—218.
- [4] 李家桐, 陈敏, 王长伟, 等. 分子自组装技术基底材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(6): 76—78, 83.
LI J T, CHEN M, WANG C W, et al. Research progress on the substrate of molecular self-assembling technology[J]. Materials Review, 2011, 25(6): 76—78, 83.
- [5] DECHER G, HONG J D. Build-up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process; I consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces[J]. Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia, 1991, 46(1): 321—327.
- [6] STOCKTON W B, RUBNER M F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions [J]. Macromolecules, 1997, 30(9): 2717—2725.
- [7] 吕德水, 林汉枫, 李扬眉, 等. LBL 自组装技术及自组装生物功能膜结构[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(4): 499—503.
LV D S, LIN H F, LI Y M, et al. Studies of the layer-by-layer self-assembly and the microstructure of the biomolecules self-assembling functional films[J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(4): 499—503.
- [8] 任科峰, 沈利燕, 孙婕衍, 等. 生物大分子层层自组装: 从生物分子的固定, 界面控释到细胞外基质模拟[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(2): 239—249.
REN K F, SHEN L Y, SUN J K, et al. Layer-by-layer self-assembly of biomacromolecules from biomolecules immobilization, local delivery to a robust tool to mimic extracellular matrix[J]. Scientia Sinica: Chimica, 2011, 41(2): 239—249.
- [9] ŠTURCOVÁ A, DAVIES G R, EICHHORN S J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 1055—1061.
- [10] HELBERT W, CAVAILLÉ J Y, DUFRESNE A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: processing and mechanical behavior[J]. Polymer Composites, 1996, 17(4): 604—611.
- [11] NISHINO T, TAKANO K, NAKAMAE K. Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1995, 33(11): 1647—1651.
- [12] 唐丽荣, 黄彪, 戴达松, 等. 聚乙烯醇/纳米纤维素晶体复合膜热学性能[J]. 林业科学, 2011, 47(11): 144—148.
TANG L R, HUANG B, DAI D S, et al. The crystallization behaviors and thermal properties of PVA/NCC composite films [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2011, 47(11): 144—148.
- [13] 白露, 张力平, 曲萍, 等. 聚乙烯醇/纳米纤维素复合膜的渗透汽化性能及结构表征[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(4): 984—989.
BAI L, ZHANG L P, QU P, et al. Pervaporation properties and characterization of poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal composite membranes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(4): 984—989.
- [14] 潘超, 董丽, 汪静, 等. 采用层层组装技术制备 TiO₂ 中空纳米纤维膜催化剂[J]. 材料工程, 2008, (10): 145—149, 153.
PAN C, DONG L, WANG J, et al. Fabrication of TiO₂ hybrid hollow nanofibrous photocatalyst by electrostatic layer by layer technique[J]. Journal of Materials Engineering, 2008, (10): 145—149, 153.
- [15] RACHIPUDI P S, KARIDURAGANAVAR M Y, KITTUR A A, et al. Synthesis and characterization of sulfonated-poly(vinyl alcohol) membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 383(1—2): 224—234.
- [16] YAMAURA K, NAITOH M. Preparation of high performance films from poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O systems[J]. Journal of Material Science, 2002, 37(4): 705—708.
- [17] YEOM C K, LEE K H. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 109(2): 257—265.
- [18] 罗晓刚. 再生纤维素微球的制备、结构和功能[D]. 武汉: 武汉大学, 2010.
- [19] 张春雪, 袁晓燕, 邬丽丽, 等. 电纺聚乙烯醇超细纤维膜的性能研究[J]. 高分子学报, 2006, (2): 294—297.
ZHANG C X, YUAN X Y, WU L L, et al. Properties of ultra-fine fibrous poly(vinyl alcohol) membranes by electrospinning [J]. Acta Polymerica Sinica, 2006, (2): 294—297.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31070633); 人力资源和社会保障部留学回国人员科技活动择优资助项目(07041311401); 中央高校基本科研业务费专项资金(DL11EB01)

收稿日期:2012-02-09; **修订日期:**2012-03-12

作者简介:刘志明(1971—), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事生物材料化学和纳米纤维素功能材料研究, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴路 26 号东北林业大学材料科学与工程学院(150040), E-mail: zhimingliuwyh@126.com