

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20181030001

## 氢键给体和受体对纤维素醚复合薄膜后处理的影响研究

张雪健, 袁倩, 杨曙光

(纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 上海  
201620)

**摘要:** 纤维素醚是一类水溶性大分子, 它可以作为氢键受体和聚丙烯酸(PAA)形成氢键复合物。利用层层组装的方法制备出羟乙基纤维素(HEC)与PAA的界面复合薄膜, 选取氢键给体单宁酸(TA)和氢键受体甲基纤维素(MC)、羟丙基纤维素(HPC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVPON)溶液分别对薄膜进行浸泡后处理。研究表明浸泡后处理是一个动态的过程, 会改变薄膜的厚度和组成, 对于薄膜的实际应用具有指导意义, 本文提供了制备多组分复合薄膜的新思路。

**关键词:** 氢键给体; 氢键受体; 复合薄膜; 纤维素醚; 后处理

**中图分类号:** O63      **文献标识码:** A

## Post-Assembly Treatment of Cellulose Ether Complex Film with Hydrogen Bond Donor and Acceptor

ZHANG Xuejian, YUAN Qian, YANG Shuguang

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,  
College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai  
201620, China)

**Abstract:** Water-soluble cellulose ethers (CEs) can form hydrogen-bonded polymer complex with poly(acrylic acid) (PAA). In this work, hydroxyethyl cellulose (HEC) and PAA were selected as acceptor and donor to prepare H-bonded film. Then, HEC/PAA film was post treated with other H-bonding donor, such as tannic acid, and other acceptors, such as hydroxypropyl cellulose (HPC), methyl cellulose (MC) and poly(vinylpyrrolidone) (PVPON). The film composition and thickness changes were concerned. The film thicknesses increase after post-assembly treatment in MC, PVPON and TA solution, and the third component successfully getting into films can also be clearly observed on FT-IR spectra. And when the film prepared with FITC labeled HEC and PAA was immersed into

**收稿日期:** 2018-10-30

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(51373032)

**作者简介:** 张雪健 (1991-), 男, 博士生, 主要研究方向为生物大分子组装薄膜。E-mail: zxj19910621@163.com

**通信联系人:** 杨曙光, E-mail: shgyang@dhu.edu.cn

the solution of RB labeled HPC, we found that HPC diffused into the film while HEC diffuses out from the film. These experiments results indicate that the post-treatment of the film with other H-bonding donor or acceptor polymer is a dynamics process, during which polymer chains diffusing into and diffused out from the film. The post treatment will increase the film thickness and change the composition of films, which providing an approach to further modify the Layer -by-Layer assembled film.

**Key words:** hydrogen bond donor; hydrogen bond acceptor; complexed film; cellulose ether; post treatment

纤维素是一种天然的可再生性资源<sup>[1]</sup>。其衍生物纤维素醚由于羟基被取代后具有很好的溶解性。根据侧链取代基的不同,常用的水溶性纤维素醚包括甲基纤维素(MC)<sup>[2-5]</sup>,羟乙基纤维素(HEC)<sup>[6]</sup>,羟丙基纤维素(HPC)<sup>[7-8]</sup>和羟丙基甲基纤维素(HPMC)<sup>[9-10]</sup>。这些纤维素醚含有大量的羟基和醚氧基团,可作为良好的氢键受体,与聚羧酸、多酚等氢键给体复合形成氢键复合物<sup>[11-12]</sup>。

将氢键给体与受体在界面上复合,是制备具有特定结构和各类功能材料的有效方法<sup>[13-17]</sup>。层层组装技术可以有效地实现高分子间的界面复合,并以此来制备薄膜。以氢键作用为特征作用力的层层组装薄膜<sup>[18]</sup>,具有独特的动态响应特征<sup>[19-24]</sup>,因而应用广泛,尤其在生物医药领域例如组织工程、药物控释等方面<sup>[25-27]</sup>备受瞩目。

多数层层组装氢键复合薄膜是以单一的氢键给体-受体对组装成的双组分薄膜。最近,同一氢键给体(受体)与多个氢键受体(给体)的多组分体系受到关注。如 Lee 等发现不同水解程度的聚乙烯醇(PVA)与聚甲基丙烯酸(PMAA)和 PAA 按照设计好的组装顺序制备的薄膜,各组分之间相互扩散,影响了最终薄膜的 pH 稳定性<sup>[28]</sup>。Irem 等人将容易解离的聚 L-乳酸/聚乙烯己内酰胺(PLAA/PVCL)与较难解离的聚单宁酸/乙烯己内酰胺(TA/PVCL)按照不同的组装顺序制备的薄膜,解离性质明显不同,并且由于 PLAA 的扩散,导致薄膜中 TA 成分解离<sup>[25]</sup>。这些实验表明,多组分薄膜的制备过程是一个动态变化的过程,各组分层间的分子链发生扩散,从而赋予了薄膜独特的性能。

本课题组前期报道了聚乙烯吡咯烷酮(PVPON)/PAA 复合薄膜分别经 PVPON、PAA 和荧光标记过的 PAA 溶液长时间浸泡后,薄膜组成和厚度的变化<sup>[29]</sup>。研究发现,经过长时间浸泡后溶液中组分进入到薄膜中导致其厚度增加,薄膜组成发生变化。这表明,分子链扩散同样存在于薄膜的后处理过程中。在后处理过程中溶液中的分子可以扩散进入薄膜,薄膜分子亦可以从薄膜中进入溶液,从而改变薄膜的厚度和组成等参数<sup>[17, 23, 30-35]</sup>,这对于薄膜

的实际应用具有指导意义, 也提供了制备多组分复合薄膜的新思路。

然而, 由于不同分子间形成氢键的强度不同, 将薄膜浸泡在含有与组装物不同的氢键给体或受体溶液中, 能否产生有效的扩散和高分子链交换并对薄膜的厚度和结构组成产生影响, 是一个值得探讨的问题。本文使用与薄膜成分不同的氢键给体和受体对薄膜进行浸泡后处理。采用纤维素醚 HEC 与 PAA 制备出氢键复合层层组装薄膜, 然后使用氢键给体单宁酸 (TA) 和氢键受体甲基纤维素醚 (MC) 以及非纤维素醚类聚乙烯基吡咯烷酮 (PVPON) 对薄膜进行浸泡后处理, 研究氢键受体和给体浸泡后处理对 HEC/PAA 薄膜产生的影响和薄膜的变化情况。在此基础上采用荧光染料标记的方法, 研究浸泡过程中存在的高分子链的交换过程。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚丙烯酸 (PAA,  $M_w=450000$ , Aldrich); 甲基纤维素 (MC, 黏度 400 mPa·s, 取代度 2.5, 分子量约为 500000, Aladdin); 羟乙基纤维素 (HEC, 黏度 300 mPa·s, 取代度 1.9, 分子量约为 400000, 泸州北方); 羟丙基纤维素 (HPC, 黏度 400 mPa·s, 取代度 2.5, 分子量约为 300000, Scientific Polymer Inc.); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVPON,  $M_w=360000$ , Aldrich); 单宁酸 (TA, 国药); 异硫氰根荧光素 (FITC, Aldrich); 罗丹明 B (RB, Aldrich); 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC, Aldrich); *N*-羟基琥珀酰亚胺 (NHS, Aldrich); 4-二甲氨基吡啶 (DMAP, TCI)。

### 1.2 HEC/PAA 氢键薄膜的制备

石英基片用浓硫酸与双氧水的混合溶液 ( $V(H_2SO_4)/V(H_2O_2)=3:7$ ) 处理 30min, 蒸馏水清洗至 pH 为中性。HEC 和 PAA 分别配制成 0.2 mg/mL 的溶液, 溶液的 pH 值用盐酸调至 2.0。薄膜的制备使用自动化组装仪器多工位控温提拉涂膜机 (沈阳科晶公司) 来完成。具体的组装过程为: 仪器依次将基片浸渍在组装物的水溶液中 (每次浸渍组装过程间隔三次清洗过程, 清洗液为 pH=2.0 的盐酸溶液), 一次浸渍组装过程 4min, 一次清洗过程 1min, 每次浸渍过程 (包括组装过程和清洗过程) 后有一个 1s 的干燥过程。以上操作作为一个 HEC/PAA 双层薄膜循环, 之后重复上述组装操作 40 次即制备好 40 个双层的 HEC/PAA 薄膜 (简称为 (HEC/PAA)<sub>40</sub>)。制备好的薄膜使用 N<sub>2</sub> 流吹干, 置于样品瓶内保存。

### 1.3 分子的标记过程

羟乙基纤维素 (HEC) 的标记。利用 HEC 上的羟基与 FITC 上羧基之间的酯化反应进

行标记<sup>[36]</sup>。具体的操作方法为：100 mg HEC 溶解在 50 mL 的 DMSO 中，随后在反应瓶中依次加入 5 mg 的异硫氰根荧光素（FITC），20 mg 的 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐（EDC），15 mg 的 N-羟基琥珀酰亚胺（NHS）反应 24h 后，进行透析。多次透析后溶液冻干备用。使用标记好的 HEC 溶液（0.2 mg/mL, pH 2.0）代替原来的 HEC 溶液进行组装制备 HEC-FITC/PAA 薄膜。

羟丙基纤维素（HPC）的标记。利用 HPC 上的羟基与 RB 上羧基之间的酯化反应进行标记<sup>[37]</sup>。100 mg 的 HPC 溶解在 50 mL 的二氯甲烷中，随后在反应瓶中依次加入 5 mg 的罗丹明 B（RB），20 mg 的 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐（EDC）以及 15 mg 的 4-二甲氨基吡啶（DMAP）。反应 24h 后，蒸干。加入纯水溶解而后进行透析。多次透析后，将溶液冻干备用。

#### 1.4 薄膜的浸泡与交换处理

将 MC、HPC（以及标记好的 HPC-RB）、PVPON 和 TA 分别配制成 0.2 mg/mL 的溶液，溶液的 pH 值调至 2.0，随后将制备好的(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜分别浸泡在上述溶液中。体系静置于室温环境下，每隔一定的时间将薄膜取出，用 N<sub>2</sub> 流吹干表征，表征结束后将薄膜放回原溶液中继续浸泡，直至表征完成。

#### 1.5 表征与测试

红外测试使用 Nicolet 8700 FT-IR 光谱仪（美国热电尼高丽公司），薄膜的基底选择为单晶硅基底，薄膜的组装过程与石英基片相同。光谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>，扫描范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>，扫描次数：32 次。未处理的单晶硅片作为空白对照，在测试前扫描背景基线。

紫外可见光谱使用日本岛津公司 UV2550 光谱仪测定。使用专用的薄膜测试夹具进行测试，中速扫描，狭缝宽度设置为 2 nm，扫描点间隔为 0.5 nm，光谱范围为 200~900 nm。薄膜以石英片（尺寸：12 mm × 45 mm × 1 mm）为基底，其厚度通过光谱上的 Fabry-Pérot 指纹峰确定<sup>[20, 38-40]</sup>，计算公式其公式如下：

$$d = \frac{m\lambda_k\lambda_{k+m}}{2n(\lambda_k - \lambda_{k+m})} \quad (1)$$

其中  $d$  为薄膜厚度； $n$  为薄膜的折射率； $\lambda_k$  和  $\lambda_{k+m}$  分别为干涉光谱中  $k$  和  $(k+m)$  处的峰位； $m$  是两个峰之间的距离。

## 2 结果与讨论

## 2.1 氢键受体 MC 对 (HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜的浸泡处理

在之前的工作中, 本课题组针对 PVPON/PAA 薄膜进行了组装物溶液的长时间浸泡后处理实验<sup>[29]</sup>。结果发现经过长时间浸泡处理后, 薄膜厚度明显增加, 薄膜组份发生变化。进一步通过荧光分子标记的 PAA 溶液浸泡实验, 证明 PVPON/PAA 薄膜中的 PAA 与溶液中荧光标记的 PAA 组份存在相互交换的过程。本工作利用纤维素醚 HEC 与 PAA 制备出氢键复合薄膜, 使用与 HEC 结构相近的氢键受体 MC 溶液对(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜进行浸泡后处理, 研究 MC 氢键受体对(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜结构和组成的影响。

将制备好的 (HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜浸泡于 0.2 mg/mL 的 MC 溶液 (pH 2.0) 中, 监测薄膜厚度随浸泡时间的变化, 结果如图 1 所示。薄膜厚度在前 1h 快速增长, 随后增长速度趋于平缓。浸泡初期, 薄膜厚度的急剧增加可能是由于溶液中 MC 分子在薄膜表面, 并扩散到薄膜内部, 与 PAA 进一步自组装, 从而使薄膜厚度快速增加。而在这一较快的厚度增加过程结束后, MC 与 PAA 氢键相互作用位点趋于饱和, 并受空间位阻影响, 薄膜厚度增长速度逐渐降低, 薄膜厚度趋于平稳。

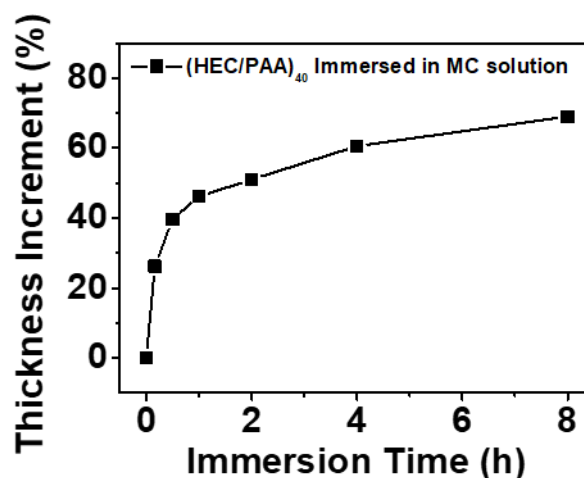


图 1、(HEC/PAA)<sub>40</sub> 在 MC 溶液中浸泡后薄膜厚度的变化

Fig.1 Thickness change of (HEC/PAA)<sub>40</sub> film after immersed in MC solution

为了证明 MC 进入到(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜内部从而导致薄膜组成发生变化, 利用红外光谱对浸泡 MC 溶液前后的(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜进行表征, 结果如图 2 所示。图 2(A)为纤维素醚与 PAA 本体状态下的红外光谱, 从图中可以看出 HEC 本体状态中的 CH<sub>2</sub> 基团的反对称伸缩振动峰位于 2877 cm<sup>-1</sup> 处, 而 MC 本体状态中的 CH<sub>3</sub> 基团的反对称伸缩振动峰位于 2927 cm<sup>-1</sup> 处, 对称伸缩振动峰位于 2841 cm<sup>-1</sup> 处。从图 2(B)中可以看出, (HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜继承了 HEC 本体状态中 2877 cm<sup>-1</sup> 处的 CH<sub>2</sub> 基团的反对称伸缩振动峰。当薄膜经过 MC 溶液的浸泡后,

2877  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{CH}_2$  基团的特征峰变成了肩峰, 不再明显, 说明 HEC 的含量有所降低, 而在 2841  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 MC 的  $\text{CH}_3$  基团的对称伸缩振动峰, 说明溶液中的 MC 成分进入薄膜内部。这表明, 当  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  薄膜浸泡在含有 MC 成分的溶液中时, MC 与 HEC 之间存在着交换行为。图 2(B) 中的黑色谱线为  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  薄膜未经 MC 溶液浸泡的红外光谱线, 由于 HEC 与 PAA 之间形成氢键, PAA 中羰基的特征峰从本体状态下 (图 2(B) 蓝色谱线) 的 1710  $\text{cm}^{-1}$  处位移到了  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  中的 1718  $\text{cm}^{-1}$  处, 随后在经过 MC 溶液的浸泡后羰基的特征峰又进一步位移到了 1720  $\text{cm}^{-1}$  处 (图 2(B) 红色谱线), 这表明 PAA 中羰基的氢键复合状态发生了变化, 这可能是由于新交换到薄膜内部的 MC 成分与薄膜中的 PAA 形成了新的氢键。

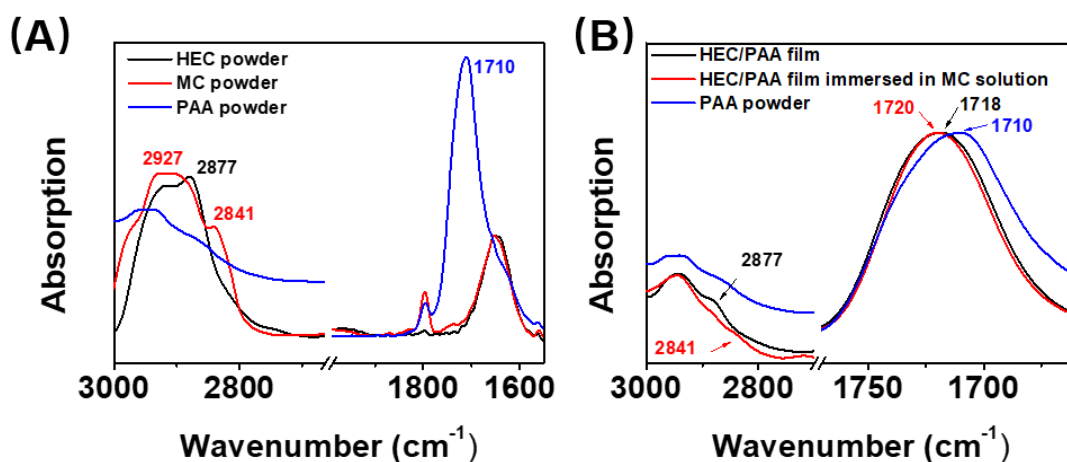


图 2 MC、HEC、PAA 粉末及  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  薄膜浸泡 MC 溶液前后的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of MC, HEC, PAA powder and  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  film before and after immersed in MC solution

## 2.2 氢键受体 PVPON 对 $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$ 薄膜的浸泡处理

为了进一步研究氢键受体对氢键复合薄膜的影响, 选用其他类型的氢键受体对薄膜进行浸泡处理, 探究薄膜的厚度和组份变化是否更为明显。本文选用非纤维素醚类氢键受体 PVPON 对  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  薄膜进行浸泡处理。PVPON 是一类常用的氢键受体, 与 PAA 可形成稳定的氢键复合薄膜<sup>[20-21]</sup>。将在单晶硅基底上组装好的  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  薄膜浸泡在 PVPON 溶液中 (pH 2.0、0.2  $\text{mg/mL}$ ), 24h 后对薄膜进行红外光谱测试。图 3(A) 中黑色谱线代表  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  红外谱图, 红色谱线代表  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  浸泡 PVPON 溶液 24h 后的红外谱图。由于 HEC 与 PAA 之间形成氢键, PAA 中羰基的特征峰位移到 1718  $\text{cm}^{-1}$  附近。当薄膜经 PVPON 溶液浸泡后, PAA 中羰基的特征峰进一步位移到了 1721  $\text{cm}^{-1}$  处, 同时在 1651  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了代表 PVPON 中羰基的特征峰。这表明当  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  薄膜在 PVPON 溶液中浸泡后, PVPON 明显地进入到了薄膜中。因此, 如图 3(B) 所示,  $(\text{HEC}/\text{PAA})_{40}$  薄膜的厚度出

现较大幅度的增加。

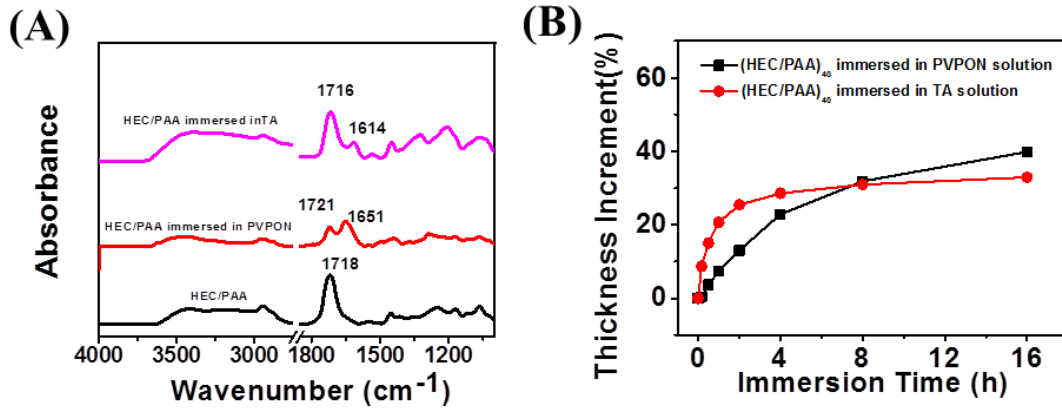


图 3 (A)溶液中 PVPON 和 TA 对(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜交换行为的红外监测; (B) (HEC/PAA)<sub>40</sub> 分别在 PVPON 和 TA 溶液中浸泡后薄膜厚度的变化

Fig.3 (A) FT-IR spectra of (HEC/PAA)<sub>40</sub> film after immersed in PVPON and TA solution; (B) Thickness change of (HEC/PAA)<sub>40</sub> film after immersed in PVPON solution and TA solution, respectively

### 2.3 氢键给体 TA 对(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜的浸泡处理

前面实验证明新的氢键受体可以改变 (HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜的结构和组成, 那么选用其他的氢键给体溶液后处理是否具有相同的作用。TA 是一类中性大分子, 由于富有大量的酚羟基, 尽管分子量相对较低, 但与氢键受体间形成的氢键复合物的稳定性甚至更高, 尤其是在 pH 稳定性方面<sup>[41]</sup>: 利用单宁酸制备的氢键复合薄膜的临界解离 pH 值较高, 一般可以达到中性 pH 值以上, 远远地超过了一般氢键复合物的临界解离 pH 值。因此选用 TA 对 (HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜进行浸泡, 发现浸泡后薄膜的组分和厚度也发生了变化。图 3(A)红外谱图中 PAA 羰基的特征峰位移到了 1716 cm<sup>-1</sup> 处, 而在 1614 cm<sup>-1</sup> 处出现了代表 TA 中芳环的特征峰, 图 3(B)中显示(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜的厚度随浸泡时间的增长而增加。

通过(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜分别在第三组分的氢键给体和氢键受体溶液中的浸泡后处理实验表明, 溶液中的分子可以扩散进入薄膜, 改变薄膜的厚度和组成, 薄膜分子亦可以从薄膜中进入溶液。浸泡后处理溶液中的组分与薄膜的原有成分之间存在着动态的交换行为。

### 2.4 染料分子标记探索浸泡过程中的分子链交换

为了进一步证明浸泡后处理溶液中的组分与薄膜的原有成分之间的动态交换行为, 本研究对 HEC 进行了异硫氰根荧光素 (FITC) 标记, 对 HPC 进行了罗丹明 B (RB) 标记。使用标记的 HEC 与 PAA 进行组装, 制备出带有标记的薄膜。然后将薄膜浸泡于含有标记的 HPC (pH 2.0, 浓度 0.2 mg/mL) 的溶液中, 每隔一定的时间对薄膜进行紫外光谱测试, 结

果如图 4 所示。455 nm 处的吸收代表 FITC 的吸收, 即代表薄膜中 HEC 的含量, 566 nm 处的吸收代表 RB 的吸收, 即代表薄膜中 HPC 的含量。当(HEC/PAA)<sub>40</sub> 浸泡在 HPC 溶液中时, HPC 进入到薄膜中, 随着浸泡时间的增加, 薄膜中 HPC 的含量随之增加, 具体反映为图 4 中 566 nm 处的吸收峰值逐渐增加。同时, 在经过浸泡后薄膜 455 nm 处的吸收在逐渐降低, 这表明薄膜中的 HEC 的含量在随之减少。

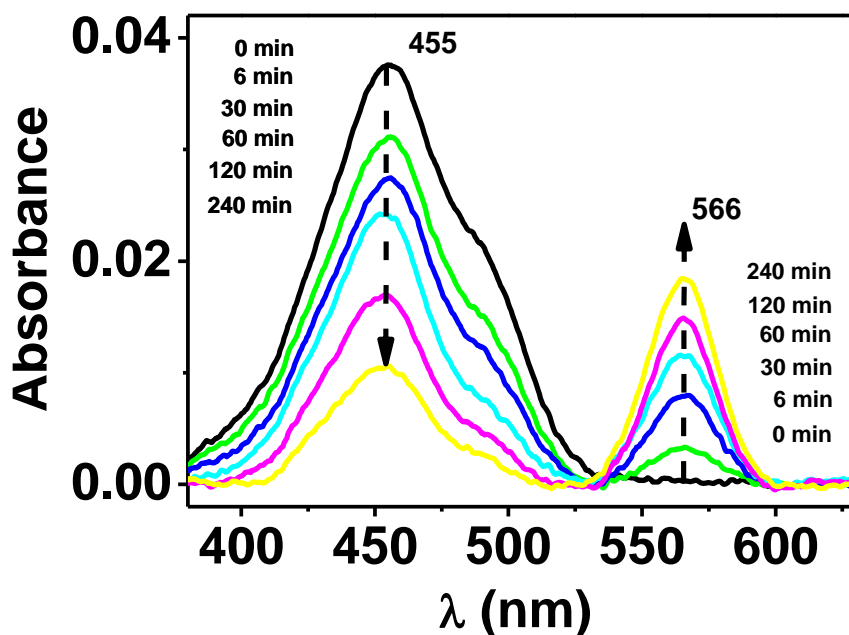


图 4 FITC 标记的(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜浸泡在 RB 标记的 HPC 溶液后交换过程的紫外光谱  
Fig.4 UV-Vis measurement of exchange process of FITC labeled (HEC/PAA)<sub>40</sub> film after immersed in RB labeled HPC

由此说明, 当(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜浸泡在 HPC 溶液中时, HPC 的确对 HEC 进行交换, 并且随着时间的增加, 交换的程度也随之增加。对 455 nm 和 566 nm 处的吸收峰值随浸泡时间延长而产生的变化进行监测, 结果如图 5 所示。随着浸泡过程的进行, 455 nm 处的吸光度先是快速下降, 随后趋于平缓, 而 566 nm 处的吸光度则在经过快速增加后与 455 nm 处吸光度同步趋于平缓。这一现象表明, 在交换初期, 交换反应发生的速率较快, 而随着时间的增加, 速度逐渐降低。即当交换程度达到一定的程度时, 后续的交流过程需要更长的时间来完成。



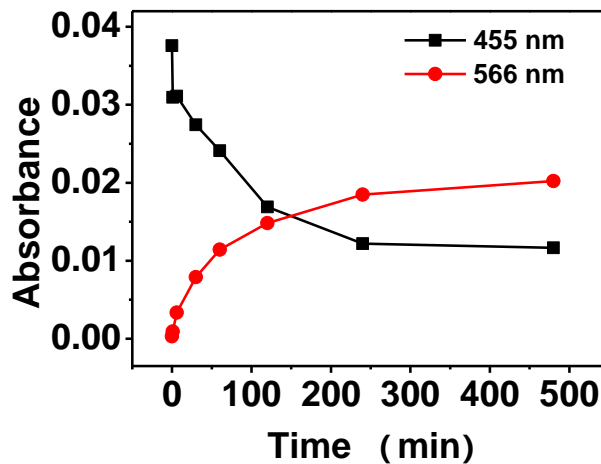


图 5 FITC 标记的(HEC/PAA)<sub>40</sub> 薄膜浸泡在 RB 标记的 HPC 溶液中 455 nm 与 566 nm 处吸光度的变化

Fig.5 Absorbance changes of 455 nm and 566 nm of FITC labeled (HEC/PAA)<sub>40</sub> after immersed in RB labeled HPC solution

以上实验表明, 当(HEC/PAA)<sub>40</sub> 浸泡在 HPC 溶液中时, 薄膜中的 HEC 与溶液中的 HPC 之间处于一个动态交换的状态, 而这一过程主要取决于 HEC 与 HPC 分子之间的扩散行为。这种扩散行为的本质在于整个体系内存在物质的浓度差异。所以在交换初期, 扩散速率较快, 当时间延长后, 由于浓度差异的缩小, 扩散速率必然下降。由于交换的过程很难在短时间内进行彻底, 所以当薄膜处于交换状态时, 自然而然地处于一种多组份的状态, 这不失为一种简单有效地制备多组分薄膜的方法。

### 3 结论

层层组装薄膜的后处理对于改变薄膜性质是一种重要的技术手段。当薄膜浸泡在含有不同氢键给体或受体的溶液中时, 薄膜性质发生变化。通过对 HEC/PAA 氢键复合薄膜进行不同溶液浸泡后处理, 发现薄膜长时间浸泡在 MC 溶液中导致 MC 成分进入薄膜内部, 从而使薄膜厚度增加。除此之外, 其他氢键给体和受体, 如氢键受体 PVPON、氢键给体 TA 也在薄膜浸泡过程中进入薄膜内部。通过使用 RB 标记的 HPC 对 FITC 标记的 HEC 与 PAA 的复合薄膜进行浸泡后处理实验发现, HPC 与 HEC 之间存在动态的交换过程, 并且这一交换过程需要较长的时间达到饱和。因次, 当薄膜浸泡在含有不同的氢键给体或受体的溶液中时, 溶液中的成分会进入到薄膜内部, 从而制备出多组分的薄膜。这一现象的发现, 对于设计与加工多组分、多功能化层层组装薄膜来说具有重大的意义, 为多功能层层组装薄膜的制备提供了新的手段。

**参考文献:**

- [1] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, *et al.* Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [2] KHUTORYANSKAYA O V, MORRISON P W, SEILKHANOV S K, *et al.* Hydrogen-bonded complexes and blends of poly(acrylic acid) and methylcellulose: Nanoparticles and mucoadhesive films for ocular delivery of riboflavin [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2014, 14(2): 225.
- [3] BIZLEY S C, WILLIAMS A C, KHUTORYANSKIY V V. Thermodynamic and kinetic properties of interpolymer complexes assessed by isothermal titration calorimetry and surface plasmon resonance [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(41): 8254.
- [4] KHUTORYANSKAYA O V, WILLIAMS A C, KHUTORYANSKIY V V. pH-Mediated interactions between poly(acrylic acid) and methylcellulose in the formation of ultrathin multilayered hydrogels and spherical nanoparticles [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(40): 7707-7713.
- [5] 陶俊, 杨海洋. 四甲基溴化铵及不同链长表面活性剂对甲基纤维素-邻甲氧基肉桂酸溶液凝胶化行为的影响 [J]. *功能高分子学报*, 2013, 26(2): 202-206.
- [6] CHANACHAI A, JIRARATANANON R, UTTAPAP D, *et al.* Pervaporation with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) blended membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 166(2): 271-280.
- [7] BERTHIER D L, HERRMANN A, OUALI L. Synthesis of hydroxypropyl cellulose derivatives modified with amphiphilic diblock copolymer side-chains for the slow release of volatile molecules [J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(9): 2093-2101.
- [8] LU X, HU Z, SCHWARTZ J. Phase transition behavior of hydroxypropylcellulose under interpolymer complexation with poly(acrylic acid) [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9164-9168.
- [9] LAUTEN R A, KJ NIKSEN A L, NYSTR M, B. Adsorption and desorption of unmodified and hydrophobically modified ethyl(hydroxyethyl)cellulose on polystyrene latex particles in the presence of ionic surfactants using dynamic light scattering [J]. *Langmuir*, 2000, 16(10): 4478-4484.
- [10] WOLLENWEBER C, MAKIEVSKI A V, MILLER R, *et al.* Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion stability [J]. *Colloids and*

- Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 172(1-3): 91-101.
- [11] YANG S, MAS, WANG C, *et al.* Polymer complexation by hydrogen bonding at the interface [J]. Australian Journal of Chemistry, 2013, 67(1): 11-21.
- [12] NURKEEVA Z S, MUN G A, KHUTORYANSKIY V V. Interpolymer complexes of water - soluble nonionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications [J]. Macromolecular Bioscience, 2003, 3(6): 283-295.
- [13] ZHANG Y, GUAN Y, YANG S, *et al.* Fabrication of hollow capsules based on hydrogen bonding [J]. Advanced Materials, 2010, 15(10): 832-835.
- [14] YANG S, YU X, WANG L, *et al.* Hydrogen-bonding-driven complexation of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) micelles with poly(acrylic acid) [J]. Macromolecules, 2010, 43(6): 3018-3026.
- [15] WANG C, YANG S, YU X, *et al.* Hydrogen bonding effect on micellization and morphological transformations of the polystyrene-block-poly(ethylene oxide) micelles [J]. Soft Matter, 2012, 8(40): 10307-10313.
- [16] GAO W, YU B, CHEN E, *et al.* Controlling vesicle Formation via interpolymer hydrogen-bonding complexation between poly(ethylene oxide)-block-polybutadiene and poly(acrylic acid) in solution [J]. Macromolecules, 2006, 39(14): 4894-4898.
- [17] NIE J, WANG Z, LI J, *et al.* Interface hydrogen-bonded core-shell nanofibers by coaxial electrospinning [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(8): 1001-1008.
- [18] 苏超, 杨曙光. 电解解离氢键层层组装薄膜 [J]. 功能高分子学报 2018, 31(1): 20-27.
- [19] YANG S, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* From cloudy to transparent: Chain rearrangement in hydrogen-bonded layer-by-layer assembled films [J]. Chemphyschem, 2007, 8(3): 418.
- [20] YANG S, ZHANG Y, GUAN Y, *et al.* Water uptake behavior of hydrogen-bonded PVPON/PAA LBL film [J]. Soft Matter, 2006, 2(8): 699-704.
- [21] YANG S, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* The influence of pH on a hydrogen-bonded assembly film [J]. Soft Matter, 2006, 3(4): 463-469.
- [22] SHIBRAEN M H M A, WANG C, YAGOUB H, *et al.* Interfacial complexation behavior of anionic and cationic cellulose derivatives [J]. RSC Advances, 2014, 4: 55459-55465.

- [23] 马松梅, 刘树勇, 张雪健,等. 氢键复合膜在酸性溶剂中溶解研究 [J]. 高分子学报 2015, (7): 786-791.
- [24] MA J, YANG S, LI Y, *et al.* Effect of temperature on the build-up and post hydrothermal processing of hydrogen-bonded PVPON/PAA film [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(19): 9435-9443.
- [25] ERELUNAL I, SUKHISHVILI S A. Hydrogen-bonded hybrid multilayers: Film architecture controls release of macromolecules [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8737-8744.
- [26] PICART C, CARUSO F, VOEGEL J C, *Layer-by-Layer Films for Biomedical Applications* [M]. Germany:Wiley-VCH: Weinheim, 2014:453-486.
- [27] RICHARDSON J J, BJ RNMALM M, CARUSO F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms [J]. *Science*, 2015, 348(6233): 2491.
- [28] LEE H, SAMPLE C, COHEN R E, *et al.* pH-Programmable sequential dissolution of multilayer stacks of hydrogen-bonded polymers [J]. *Acs Macro Letters*, 2013, 2(10): 924-927.
- [29] REHAN K, SU C, NIE J, *et al.* Chain diffusion and exchange during build-up of hydrogen-bonded polymer complex film [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 539: 148-153.
- [30] CHO C, ZACHARIA N S. Film stability during postassembly morphological changes in polyelectrolyte multilayers due to acid and base exposure [J]. *Langmuir*, 2012, 28(1): 841-848.
- [31] KARAHAN H E, EY BOĞLU L, KİYİLAR D, *et al.* pH-stability and pH-annealing of H-bonded multilayer films prepared by layer-by-layer spin-assembly [J]. *European Polymer Journal*, 2014, 56(1): 159-167.
- [32] GHOSTINE R A, JISR R M, LEHAF A, *et al.* Roughness and salt annealing in a polyelectrolyte multilayer [J]. *Langmuir*, 2013, 29(37): 11742-11750.
- [33] LEE H, MENSIRE R, COHEN R E, *et al.* Strategies for hydrogen bonding based layer-by-layer assembly of poly(vinyl alcohol) with weak polyacids [J]. *Macromolecules*, 2011, 45(1): 347-355.
- [34] LIN W, GUAN Y, ZHANG Y, *et al.* Salt-induced erosion of hydrogen-bonded layer-by-layer assembled films [J]. *Soft Matter*, 2009, 5(4): 860-867.
- [35] MA S, YUAN Q, ZHANG X, *et al.* Solvent effect on hydrogen-bonded thin film of

- poly(vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid) prepared by layer-by-layer assembly [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 47: 111-18.
- [36] HAKEEM A, ZAHID F, DUAN R, *et al.* Cellulose conjugated FITC-labelled mesoporous silica nanoparticles: intracellular accumulation and stimuli responsive doxorubicin release [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 5089.
- [37] WANG W, LIU J, LI C, *et al.* Real-time and non-invasive fluorescence tracking of in vivo degradation of the thermosensitive PEGlyated polyester hydrogel [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(26): 4185-4192.
- [38] LI Q, GUAN Y, ZHANG Y. Thin hydrogel films based on lectin-saccharide biospecific interaction for label-free optical glucose sensing [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2018, 272(1): 243-251.
- [39] WANG X, LI Q, GUAN Y, *et al.* Glucose oxidase-incorporated hydrogel thin film for fast optical glucose detecting under physiological conditions [J]. *Materials Today Chemistry*, 2016, 1-2: 7-14.
- [40] YANG S, TAN S, ZHANG Y, *et al.* Fabry-Pérot fringes of hydrogen-bonded assembly films [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(12): 4018-4024.
- [41] ERELUNAL I, SUKHISHVILI S A. Hydrogen-bonded multilayers of a neutral polymer and a polyphenol [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3962.