DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2019.01.018

巨龙竹全组分乙酰化膜的制备与性能表征 ①

石　纯[1]，　杨　静[1]，　杨海艳[1]，　邓　佳[2]，　赵一鹤[3]，
张加研[1]，　吴春华[1]，　何鸣宇[1]，　史正军[1]

1. 西南林业大学 云南省高校生物质化学炼制与合成重点实验室，昆明 650224；
2. 西南林业大学 西南山地森林资源保育与利用教育部重点实验室，昆明 650224；
3. 云南省林业科学院，昆明 650204

摘要： 选用云南省一种具有极大开发利用价值的大型丛生竹——巨龙竹作为研究对象，竹粉经 1-甲基咪唑/二甲基亚砜(NMI/DMSO)溶剂体系预处理后，加入过量乙酸酐，得到的乙酰化原料用于制备全组分基膜材料，并引入增塑剂聚乙二醇(PEG)进一步对膜性能进行改性. 经原料组分含量测定、红外光谱、紫外光谱、扫描电镜、力学性能和亲水性测定对膜材料表征分析. 结果表明：乙酰化原料木质素、纤维素、半纤维素的质量分数分别为：22.3%、63.2%和 13.6%，说明三大组分都得以有效利用，红外光谱进一步验证了乙酰化反应取代羟基效果明显；基膜紫外光区透过率为零，可见光区透过率也较低，但随着聚乙二醇添加量的增大，透光率增大；改性后的膜力学性能大幅提高，加入 50%聚乙二醇的膜力学性能最优，拉伸强度提高了 168%，伸长率提高了 250%；接触角数值可以看出，聚乙二醇的添加使得膜亲水性能变好.

关　键　词： 巨龙竹；全组分；聚乙二醇；膜材料
中图分类号： TQ352　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1673-9868(2019)01-0123-07

近年来，随着不可再生资源，例如石油、煤炭等的减少，我国出现了能源匮乏、材料短缺的现象，而由可再生的生物质资源转化获得新能源、新材料、新型石油化工替代品，已经逐渐变成一种重要的发展趋势. 生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素 3 个部分组成. 高效利用生物质能将对解决能源资源紧缺、环境污染等问题有着非常积极的作用[1]. 大力推动生物质可再生资源的开发利用，既可以降低对化石燃料的过分依赖，保证人类能源安全，又能够减缓温室效应对人类的危害，保护生态环境，因此具有广阔的发展前景. 农林废弃物中木质纤维含量高，不恰当处理对环境影响恶劣，对其进行有效应用探究已成为热点[2]. 许多学者以各类研究方法对农林废弃物木质纤维原料改性后提高原料可塑性进行应用，但目前绝大部分只利用了其中含量最大的化学组成成分纤维素，其他组分仍被废弃[3-4]. 为探究解决这一问题，充分利用木质纤维原料，将废弃的半纤维素和木质素也利用起来，选用合适的木质纤维溶解体系和原料改性方案，使得半纤维素、木质素得到最大程度的保留，且经过改性，纤维素从微纤丝上剥落，可及度增大，则三大素都能够应用于制备生物质绿色材料，实现生物质全组分利用. 近年来，有很多关于生物质膜材料的研究. 凡祖伟以 4-甲基吗啉-N-氧化物/二甲基亚砜(NMMO/DMSO)为溶剂，以水溶性聚合物为成孔剂，采用二维编织技术将二醋酸长丝制成中空管状薄膜材料[5]；Santo 等以茴香精油为添加剂，制备出抗菌型醋酸纤维素复合膜，对生活中分布广泛且常见的菌种，如大肠杆菌有非常可观的抑菌效果[6]；王丽莉等利用超声

① 收稿日期：2018-05-08
基金项目：国家自然科学基金项目(31760195，31560195)；云南省创新人才项目(2016HB005).
作者简介：石　纯(1994-)，女，硕士研究生，主要从事生物质能源研究工作.
通信作者：史正军，副教授，硕士研究生导师.

处理漂白后的蔗渣制备具有较好透光性能的透明纤维素薄膜[7]. 这些研究主要集中于高聚糖的应用，木质素却仍然被废弃. 因此，实现木质生物质全组分利用，着眼于生物质资源的高值化转化利用，具有重要的研究和应用价值.

本研究选用广泛分布于我国西南地区，极具开发利用价值的大型丛生竹——巨龙竹(*Dendrocalamus sinicus*)为原料制备膜材料. 1-甲基咪唑/二甲基亚砜(NMI/DMSO)作为溶剂体系，加入过量乙酸酐进行酯化反应，原料乙酰化后制备膜材料. DMSO常用于溶解芳烃、乙炔、二氧化硫等气体，也能够很好地溶解腈纶纤维纺丝，既能溶于水又可溶于有机溶剂，是一种非常重要的非质子极性溶剂. NMI能够催化酯化反应加快乙酰化取代进程. 能够熔融或溶解是高分子材料成膜的重要前提，巨龙竹主要组分经酯化反应，乙酰基取代分子中的羟基后，削弱了氢键的作用力，使得分子之间距离增大[8]，因此，可塑性大大提高，能够更好地应用于材料制备. 为了对生物质膜材料的性能进行进一步拓展和加强，引进了增塑剂聚乙二醇为添加剂，聚乙二醇是一种常见的有机化学药品，常用的分子量在200～8 000不等，无毒、无刺激性，亲水性较强，可以跟许多有机物互溶[9]，在聚合物膜材料的改性上应用也十分广泛[10]. 通过加入改性材料，使膜材料在本身材料性能不变或变化不大的基础上，获得改性材料赋予的性能. 以期通过使用改性剂获得“1＋1＞2”的效果，即除了拥有基膜本身的性能和改性剂的性能以外，其他性能也得到加强.

1 材料和方法

1.1 原料、试剂与仪器

原料：3年生无病虫害的巨龙竹，2014年6月15日采集于我国云南省普洱市.

试剂与仪器：甲苯、乙醇、二甲基亚砜、1-甲基咪唑、乙酸酐、三氯甲烷，均为分析纯，购买于天津市风船化学试剂科技有限公司. 行星式高能球磨机(Pulverisette 6)，德国飞驰(Fritsch)仪器公司；真空冷冻干燥机(BTP-8ZL00X)，上海安亭科学仪器厂；高效液相色谱仪(安捷伦1200系列)，安捷伦(Agilent)科技有限公司；热重分析仪(TG 209 F3 Tarsus)，德国耐驰(Netzsch)公司；万能力学试验机(UTM5105)，深圳三思纵横科技公司；傅里叶红外光谱仪(TENSOR 27)，德国布鲁克(Bruker)公司；扫描电子显微镜(Quanta650)，美国FEI公司；紫外可见分光光度计(950)，美国珀金埃尔默(PE)股份有限公司；接触角测试仪(OCA20)，德国Dataphysics仪器股份有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 巨龙竹全组分乙酰化

竹粉经甲苯-乙醇抽提脱蜡后，球磨8 h. 取10 g绝干竹粉，溶解于150 mL NMI/DMSO(体积比为1∶2)溶剂体系，室温下避光搅拌12 h，转速600 r/min. 加入过量乙酸酐，密封(乙酸酐极易氧化)室温搅拌24 h，离心分离取上清液加入蒸馏水中再生，过滤所得固体即为制得的巨龙竹全组分乙酰化原料，冷冻干燥以备用.

1.2.2 巨龙竹全组分膜材料的制备

取0.6 g乙酰化原料置于50 mL烧杯中，再加入20 mL的三氯甲烷作为溶剂，密封后在40 ℃水浴条件下磁力搅拌2.5 h. 再将充分溶解的混合物倒入准备好的干燥培养皿中，放于通风橱中风干10 h. 待溶剂完全挥发干后将膜从培养皿上剥离下来，即得到巨龙竹全组分基膜，制备好的膜样品置于干燥器中保存，备分析检测用.

1.2.3 乙酰化原料-聚乙二醇复合膜的制备

为进一步探究改进全组分膜材料的性能，制备了添加增塑剂聚乙二醇(PEG)的复合膜材料. 将PEG加热到60 ℃进行活化，然后分别添加质量分数为30%，40%，50%的PEG到绝干的乙酰化原料中，搅拌30 min让原料和增塑剂充分混匀. 密封置于60 ℃的鼓风干燥箱中10 h，物料层厚度控制在3 cm以下，让乙酰化原料充分吸收增塑剂. 分别取0.6 g含有质量分数为30%，40%，50% PEG的混合样品置于烧杯中，并标记编号，分别加入20 mL三氯甲烷，40 ℃水浴搅拌2.5 h，充分溶解后倒入培养皿中，风干10 h. 待溶剂完全挥发干之后将膜从培养皿上剥离下来即得到乙酰化原料-聚乙二醇复合膜，置于干燥器中保存，备分析检测用.

1.3　性能表征

1.3.1　原料组分的质量分数

酸溶木质素和酸不溶木质素测定方法参照美国国家可再生能源实验室(NREL)标准[11]，木质素的质量分数 $w=w_{酸不溶}+w_{酸溶}$. 纤维素、半纤维素的质量分数通过高效液相色谱测定. 色谱柱为日本 CAPCELL-PAK C18 柱(5 μm，4.6 mm×250 mm)，柱温 30 ℃，以体积比为 25∶75 的乙腈-磷酸二氢钾(0.05 mol/L)为流动相，流速 1.0 mL/min，进样量 10 μL.

1.3.2　红外光谱

溴化钾压片法，样品均匀地研磨分散在溴化钾粉末中，质量分数约为 1%. 在 4 000～400 cm^{-1} 的波束范围下进行扫描，扫描次数为 32 次，分辨率为 4 cm^{-1}.

1.3.3　紫外光谱

膜剪成与比色皿外壁尺寸相同，将膜放入仪器内，使光能垂直透过膜，用紫外可见分光光度计在波长范围 200～800 nm 下检测膜的透过率.

1.3.4　扫描电镜

通过 SEM 微观图像，观察解析膜样品表面和截面结构. 试样前表面喷金以避免样品表面存在电荷而干扰电子. 测试时加速电压约为 15 kV，放大倍数为 2 000～20 000.

1.3.5　延展拉伸性能

膜的拉伸试验在通用材料试验机上以 5 mm/min 应变速率测试. 样品长 40 mm、厚度 60～90 μm、宽度 10 mm. 相对湿度保持在 50%，室温. 螺旋测微器测定膜试样厚度.

1.3.6　亲水性能

本实验采用接触角测定仪测量改性前后醋酸纤维素膜的接触角. 制备好的膜使用双面胶贴与载玻片上，放置于载物台上. 向样品表面滴下一滴去离子水，任其自然铺展，通过仪器自带的软件连续拍摄水滴铺展图片并计算出接触角的数据，样品经 3 次平行测量，取其数据平均值.

2　结果与分析

2.1　原料组分含量测定

巨龙竹主要组分经过乙酰化反应，用于制备膜材料. 通过乙酰化改性前后组分的质量分数测定了解原料中各大组分乙酰化程度. 测定结果为改性前原料木质素的质量分数为 24.6%，纤维素 55.7%，半纤维素 17.2%，改性后原料木质素的质量分数为 22.3%，纤维素 63.2%，半纤维素 13.6%，膜原料经乙酰化反应后木质素和纤维素的质量分数都较大，半纤维素损失偏多，其原因可能是在制备乙酰化原料的实验操作中，乙酰化反应后反应产物被倒入过量蒸馏水中水洗至中性，导致部分半纤维素溶于水造成了损失[12]. 因而本实验制备全组分膜材料，纤维素和木质素利用率良好，半纤维素利用率相对偏低.

2.2　红外光谱分析

图 1 为基膜和加入质量分数为 30%，40%，50%的 PEG 复合膜的红外光谱图像. 从图 1 中可以看出，几种膜的红外光谱图像具有较高的相似性，说明 PEG 的加入并没有改变原料本身的结构. 红外特征峰参照相关文献[13－15]进行归属，分析图像可知，3 447 cm^{-1} 附近的吸收峰是羟基的伸缩振动吸收峰，是所有纤维素的特征谱带；1 595，1 506 和 1 427 cm^{-1} 处的振动吸收峰是竹材木质素的苯环骨架振动特征峰；897 cm^{-1} 处为 C—H 弯曲振动，属于 β-D-木糖的特征结构，说明了半纤维素的存在. 纤维素、半纤维素和木质素的特征峰都出现在红外光谱图中，说明了巨龙竹全组分的有效利用. 1 738 cm^{-1} 处尖锐峰是乙酰基中的羰基 C═O 伸缩振动产生的，1 637 cm^{-1} 是碳水化合物吸附水的 H—O—H 伸缩振动引起的峰；1 363 cm^{-1} 处是甲基的 C—H 伸缩振动峰；1 034 cm^{-1} 与 1 214 cm^{-1} 是纤维素中 C—O—C 伸缩振动峰. 相较于基膜，复合膜在 3 447 cm^{-1} 附近的羟基伸缩振动峰和 2 873 cm^{-1} 附近的 C—H 伸缩振动峰出现峰明显增强的现象，这主要是来自 PEG 中的羟基和亚甲基. 除此之外的其他特征峰都保持了高度一致. 红外光谱也证明了复合膜样品中 PEG 的存在.

2.3 紫外光谱分析

图2显示了膜材料在波长200～800 nm光区内透光率的变化图像. 电磁波谱中，一般把波长10～400 nm的区域称作紫外光区，400～760 nm的区域叫做可见光区[16]. 由图2可以看出，在紫外光区，膜的透光率都较低，尤其是未添加任何增塑剂的全组分乙酰化基膜，对紫外光的透过率为0，能够很好地隔绝紫外光. 当改性膜中加入增塑剂聚乙二醇后，在紫外光区和可见光区，膜的透光程度都随聚乙二醇量的增多而变大.

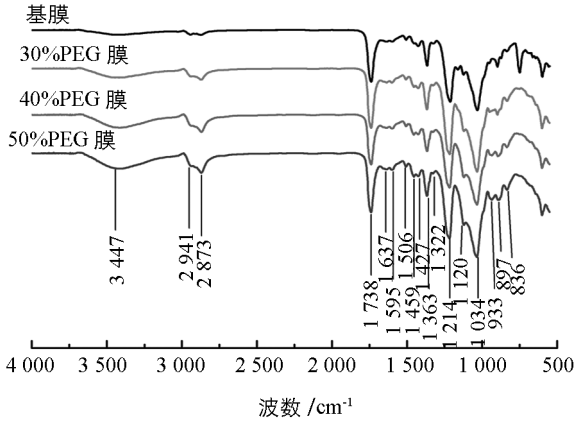


图1 巨龙竹全组分基膜和30%,40%,50% PEG复合膜的红外光谱图

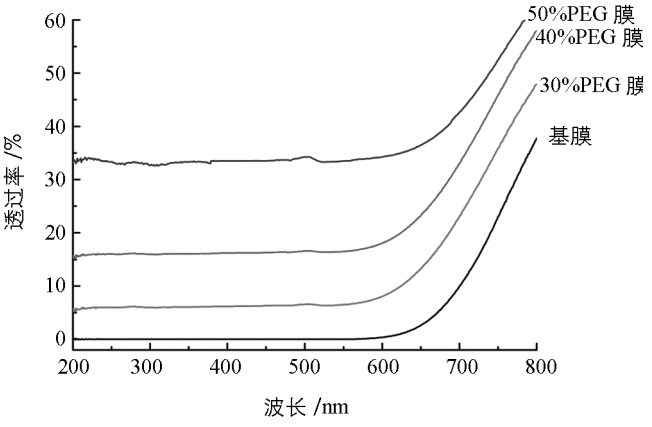


图2 巨龙竹全组分基膜和30%,40%,50% PEG复合膜的紫外光谱图

2.4 扫描电镜(SEM)分析

SEM图常用于材料表面微观形态的观察. 由图3可见，4种膜的表面都比较平展，没有出现明显孔洞或褶皱，成型效果良好. 但加入聚乙二醇后，膜的表面有细微的凹凸，更为粗糙防滑. 它们的截面都没有明显的裂缝，且复合膜截面结构更致密. 可见，PEG的加入使膜表面粗糙度增加，内部结构更加紧密，脆性减小，塑性加强.

2.5 拉伸性能分析

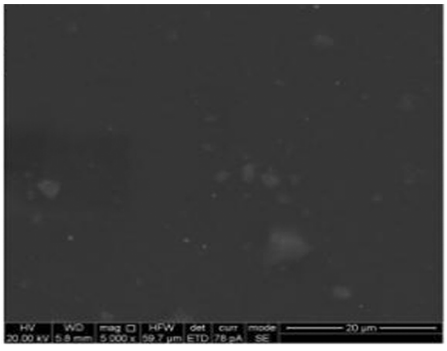
膜的力学性能是材料优异物理性能的基础，力学性能不好，有较脆、易破裂现象，即便其他性能较好，也难以实现材料的应用. 由拉伸性能图(图4)可以看出，基膜拉伸强度仅仅达到5.1 MPa，伸长率0.6 %，当膜材料中增塑剂聚乙二醇量不断增加，拉伸强度和伸长率也相对增加. 当聚乙二醇50%时，膜的拉伸性能最好，拉伸强度为13.7 MPa，伸长率为2.1 %. 拉伸强度提高了168%，伸长率提高了250%，说明加入增塑剂聚乙二醇后，膜的力学性能得到显著提升.

2.6 亲水性能分析

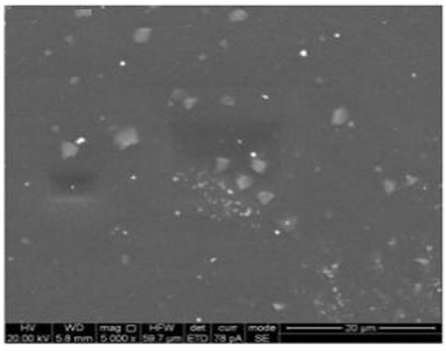
接触角大小是表征超滤膜亲水性能的一项重要参数，接触角小于90°时，表明超滤膜表面容易被水润湿，水滴易在膜表面铺开，意味着膜材料为亲水性，角度越减小则亲水性增强[17]. 因此，膜材料亲水性能的提高直观表现为接触角的数值的减小. 由表1可知基膜接触角为95.9°，大于90°，表现为较疏水. 加入30%,40%,50%的增塑剂聚乙二醇后，膜的接触角分别为38.8°,38°,29.3°，都远小于90°，表现为较好地亲水性能，且随着增塑剂量的增多，测出的接触角值变小，说明膜的亲水性能变好.

表1 巨龙竹全组分基膜和30%,40%,50% PEG复合膜的接触角

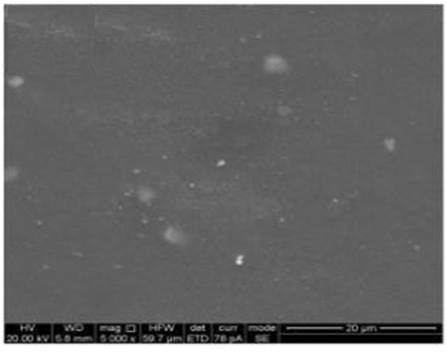
试样	左接触角/°	右接触角/°	平均值/°
基膜	96.3	95.4	95.9
30% PEG膜	38.8	38.8	38.8
40% PEG膜	38.0	38.0	38.0
50% PEG膜	29.3	29.3	29.3



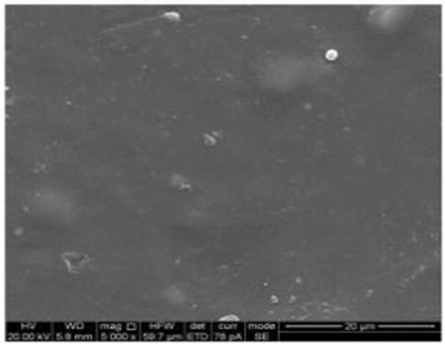
(Ⅰ) 基膜



(Ⅱ) 30%PEG 复合膜

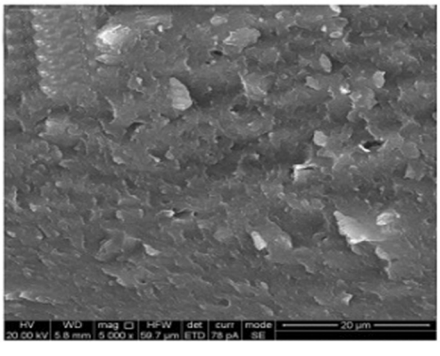


(Ⅲ) 40%PEG 复合膜

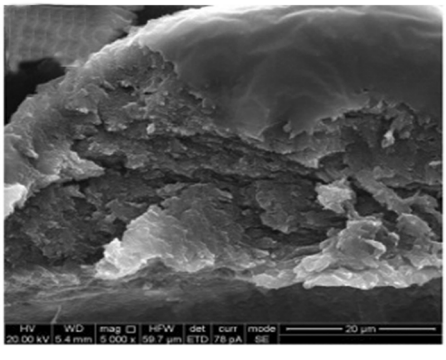


(Ⅳ) 50%PEG 复合膜

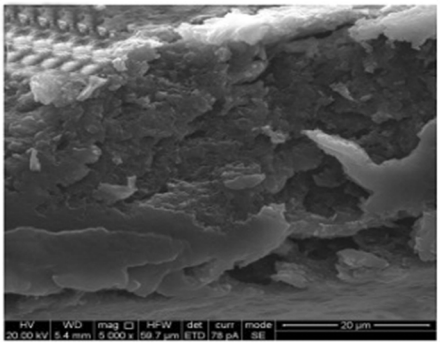
(a) 表面



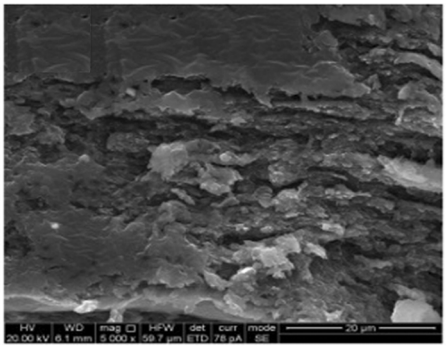
(Ⅰ) 基膜



(Ⅱ) 30%PEG 复合膜



(Ⅲ) 40%PEG 复合膜



(Ⅳ) 50%PEG 复合膜

(b) 截面

图 3　巨龙竹全组分基膜和复合膜的扫描电镜图(SEM)

3 结 论

选用巨龙竹为实验原材料，用NMI/DMSO溶剂体系对竹材粉末进行溶解处理后，加入过量乙酸酐，对巨龙竹全组分进行乙酰化后成膜，并引入增塑剂聚乙二醇以改进膜的性能，研究了改性试剂对膜结构以及性能方面的影响. 得出以下结论：

1) 从实验原料方面来看，乙酰化膜原料组分的质量分数为木质素22.3%，纤维素63.2%，半纤维素13.6%. 三大主要组分都得以利用. 红外光谱图(图1)中也观察到原料乙酰化取代羟基效果明显，三大素都出现了特征峰，进一步验证了竹材全组分均得到利用.

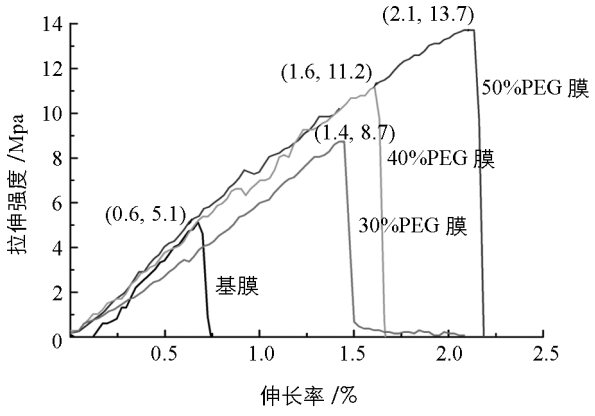


图4 巨龙竹全组分基膜和30%,40%,50% PEG复合膜的拉伸性能图

2) 膜材料成型效果方面，由扫描电镜微观图(图3)表明了巨龙竹全组分乙酰化后制备的膜材料表面平整，添加聚乙二醇后，结构更为致密. 力学性能测定分析得出，膜的拉伸强度大小和伸长率百分数随着增塑剂聚乙二醇量的增多而变大，当添加质量分数50%的聚乙二醇时，膜的力学性能最好，拉伸强度为13.7MPa，伸长率2.1%，拉伸强度提高了168%，伸长率提高了250%.

3) 进一步探究了膜材料的性能，基膜对紫外光的透过率为零，能够很好地隔绝紫外光，添加聚乙二醇后，膜的透光率变大，且复合膜的光透过率随聚乙二醇量的增多而变大. 加入塑化剂使得膜的接触角数值变小，膜的亲水性变好，亲水性能从小到大依次为：基膜,30 % PEG膜,40 % PEG膜,50 % PEG膜.

参考文献：

[1] 易其国，张再杰. 农业生物质能利用探究 [J]. 农村经济与科技，2017，28(19)：26－27.

[2] 与所查不符. 严东辉，董 娜，王凯英，等. 树木内生真菌转化农林废弃物直接生产生物燃料新途径——"水解纤维素产烃树木内生真菌资源利用技术引进"项目成果 [J]. 科技成果管理与研究，2017，12(5)：80－81.

[3] GOPAKUMAR D A，MANNA S，PASQUINI D，et al. Nanocellulose：Extraction and Application as a Sustainable Material for Wastewater Purification [J]. New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation，2018，21(7)：469－486.

[4] MARZORATI S，SCHIEVANO A，COLOMBO A，et al. Ligno-Cellulosic Materials as Air-Water Separators in Low-Tech Microbial Fuel Cells for Nutrients Recovery [J]. Journal of Cleaner Production，2018，170(1)：1167－1176.

[5] 凡祖伟. 编织管增强型醋酸纤维素中空纤维膜研究 [D]. 天津：天津工业大学，2016.

[6] SANTOS D C，RIBEIOR-SANTOS R，VENTURA L A F，et al. Antimicrobial Activity Studies and Characterization of Cellulose Acetate Films Containing Essential Oils [J]. Italian Journal of Food Science，2016，28(2)：248－257.

[7] 王丽莉，欧阳土龙，戴兴兴，等. 过氧化氢漂白富纤维素材料制备透明纤维素膜研究 [J]. 森林工程，2018，34(1)：41－45，59.

[8] ZHANG X Q，ZHANG A P，LIU C F，et al. Per-O-Acylation of Xylan at Room Temperature in Dimethylsulfoxide/ N-Methylimidazole [J]. Cellulose，2016，23(5)：2863－2876.

[9] 袁 腾. 超亲水超疏油复合网膜的制备及其油水分离性能研究 [D]. 广州：华南理工大学，2015.

[10] JAVID A，KUMAR M，WEN L，et al. Surface Energy and Wettability Control in Bio-Inspired PEG Like thin Films [J]. Materials & Design，2016，92(1)：405－413.

[11] SLUITER A，HAMES B，RUIZ R，et al. NREL/TP-510-42618，Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass：Laboratory Analytical Procedure(LAP) [S]. Golden，Colorado：National Renewable Energy Laboratory，2008：12－42.

[12] ZASADOWSKI D，YANG J，EDLUND H，et al. Antisolvent Precipitation of Water-Soluble Hemicelluloses from TMP Process Water [J]. Carbohydrate Polymers，2014，113(1)：411－419.

[13] 刘峙嵘，刘大前，王长福，等. 腐秆剂快速分解的水稻秸秆活性成分分析与红外光谱表征 [J]. 江苏农业科学，2018，46(1)：189－192.
[14] 黄曹兴，何　娟，闵斗勇，等. 毛竹竹青和竹黄半纤维素的提取与结构表征 [J]. 林产化学与工业，2015，35(5)：29－36.
[15] 邢山川. 生物质中纤维素的提取及功能化研究 [D]. 石家庄：河北科技大学，2018.
[16] 杨凯元，王丽熙，张其土. 多波段吸收 PC 滤光镜片的制备与性能研究 [J]. 功能材料，2015，46(19)：106－109.
[17] HE B，Lee J，PATANKAR N A. Contact Angle Hysteresis on Rough Hydrophobic Surfaces [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects，2016，248(1)：101－104.

Preparation and Characterization of a *Dendrocalamus sinicus*-Based All-Component Acetate Membrane

SHI Chun[1]，YANG Jing[1]，YANG Hai-yan[1]，
DENG Jia[1]，ZHAO Yi-he[3]，ZHANG Jia-yan[1]，
WU Chun-hua[1]，HE Ming-yu[1]，SHI Zheng-jun[1]

1. *University Key Laboratory of Biomass Chemical Refinery and Synthesis，Southwest Forestry University，Kunming 650224，China*；
2. *Key Laboratory for Forest Resources Conservation and Use in the Mountains of Southwest China，Southwest Forestry University，Kunming 650224，China*；
3. *Yunnan Academy of Forestry，Kunming 650204，China*

Abstract：*Dendrocalamus sinicus*，which is of great value for development and utilization in Yunnan Province，was selected as the research object. Bamboo powder was pretreated with an NMI/DMSO (1-methylimidazole/dimethyl sulfoxide) solvent system，and acetylation was performed by adding acetic anhydride to carry out acetylation reaction. Acetylated raw materials were used to prepare an all-component membrane and plasticizer polyethylene glycol (PEG) was used to modify the material. Through the determination of raw material composition，infrared spectroscopy，ultraviolet spectroscopy，contact angle，scanning electron microscopy and mechanical property testing，the membrane material was characterized. The contents of lignin，cellulose and hemicellulose of the acetylated raw material were shown to be 22.3%，63.2% and 13.6% respectively，demonstrating that all the three major components of bamboo were well utilized. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy indicated that the acetylation reaction had an obvious effect on the substitution of hydroxyl groups. The UV transmittance of the base film was zero，and the visible light area transmittance was also low，but with the increase in the amount of the polyethylene glycol added，the transmittance of the membrane increased. The mechanical properties of the modified film were significantly improved. The addition of 50% PEG gave the best results，with an increase in tensile strength by 168% and in elongation by 250%. Contact angle measurement proved that the addition of polyethylene glycol made the hydrophilic properties of the film better.

Key words：*Dendrocalamus sinicus*；all-component；polyethylene glycol；membrane material

责任编辑　潘春燕