

不同凝固浴对纤维素膜特征影响的研究

杨浩^{1,3}, 陈琪¹, 马新华², 阎杰¹, 郭剑亮², 林海琳^{1*}

(1.仲恺农业工程学院化学化工学院, 广东 广州 510225;

2.广东地球土壤研究院, 广东 广州 510385;

3.广州市农用化学品高效利用重点实验室, 广东 广州 510225)

摘要:以棉浆板为纤维素原料、ZnCl₂ 溶液为溶剂, 分别以水、甲醇、乙醇、丙酮为凝固浴, 通过相转化法制备了 4 种纤维素膜。通过膜的微观形貌对比分析了其形成机理, 测定了不同膜在水通量、孔隙率及干燥后力学性能的差异。结果表明, 4 种膜内部均为纤维网状结构, 其中以水为凝固浴制得的膜的内部纤维较为舒展、粗大, 表皮为多孔状; 而以有机溶剂制得的膜的内部纤维为卷曲、结团状, 且出现指状孔, 表皮为致密光滑状。4 种膜的 FT-IR、XRD、TG 表征结果无显著差异, 均由纤维素 I 型变为纤维素 II 型, 结晶度降低, 热稳定性降低 30℃ 左右, 残碳量增高。

关键词:氯化锌; 纤维素; 纤维素膜; 凝固浴; 多孔结构

中图分类号: O636.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)08-0162-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.034

Effects of different coagulation baths on characteristics of cellulose membrane

YANG Hao^{1,3}, CHEN Qi¹, MA Xin-hua², YAN Jie¹, GUO Jian-liang², LIN Hai-lin^{1*}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering,

Guangzhou 510225, China; 2.Guangdong Institute of World Soil Resources, Guangzhou 510385, China;

3.Guangzhou Key Laboratory for Efficient Utilization of Agricultural Chemicals, Guangzhou 510225, China)

Abstract: Four kinds of cellulose membranes are manufactured from cotton pulp board through the phase inversion method, with ZnCl₂ solution as solvent, and water, methanol, ethanol and acetone as coagulation baths, respectively. The microstructure of the membranes is observed and the formation mechanism is analyzed. Sequentially, the differences of those membranes in water flux, porosity and mechanical properties after drying are determined. The results show that the inner structure of all four membranes is a fibrous network structure. The membrane made with water as a coagulation bath has relatively stretched and thick internal fibers, as well as a porous skin, while the membrane made with organic solvents possesses curled and clumped internal fibers with finger-shaped pores, and dense and smooth skin. There is no significant differences among the four kinds of membranes in FT-IR, XRD and TG characterization. Compared with cotton linter, the membrane's crystal form changes from cellulose I to cellulose II, its crystallinity decreases, its thermal stability decreases by about 30℃, and the residual carbon amount within the membrane increases.

Key words: zinc chloride; cellulose; cellulose membrane; coagulation bath; porous structure

纤维素是一种可降解再生材料, 是地球上最丰富的天然产物, 其主要来源于植物, 目前在建材、化工等方面得到广泛应用^[1-2]。纤维素膜是一种有着优良力学性能、稳定、生物相容性好的薄膜, 未经脱水干燥的膜内部为多孔结构, 可应用于物质分离、透析等方面^[3-4]; 经过干燥后孔洞坍塌, 形成结构致密的薄膜, 可用于包装^[5]、地膜等领域, 对于缓解能源

危机、环境污染具有重大意义。

ZnCl₂ 溶液作为纤维素溶剂, 溶解条件温和、无毒^[6], 适合大规模使用^[7]。相转化法中凝固浴的选择对膜的形态及性能有很大影响, 不同凝固浴制得的膜适用领域不同。Zhang 等^[8]用丙酮为凝固浴制得的纤维素膜的力学性能要优于玻璃纸, 可用于包装领域。Chen 等^[9]以麦秆纤维素为原料、水为凝固

收稿日期: 2019-10-18; 修回日期: 2020-06-08

基金项目: 广东省科技计划(2014A050503065, 2015B020215012); 广东省农业科技创新联盟建设(3187); 广东省产学研协同创新重大专项资助项目(201604020074)

作者简介: 杨浩(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纤维素膜的制备与应用, yanghao.yang@qq.com; 林海琳(1964-), 女, 博士, 教授, 主要从事生物质材料的加工利用的研究, 通讯联系人, hailin0008@126.com。

浴制得的纤维素膜具有良好的力学性能和渗透性,可用作分离材料。Lu等^[10]用纤维素溶液静电纺丝发现,凝固浴为纯乙醇得到的纤维与莱赛尔纤维的横截面一致,比丙酮和50%乙醇制得的纤维更光滑,结晶度更高。付学忠^[11]分别用甲醇与水为凝固浴制备纤维素膜,对比发现甲醇为凝固浴时膜截面较为粗糙。综上所述,通过调节凝固浴种类可调控膜的粗糙度、渗透性、力学性能等特征,进而决定膜的应用方向。

为进一步探究不同类型凝固浴对应的纤维素膜的结构差异,以棉浆板为纤维素原料,ZnCl₂溶液为溶剂,分别以水、甲醇、乙醇和丙酮为凝固浴制备了纤维素膜。结合SEM、XRD、FT-IR和TG等表征方法,对比了不同膜的微观形貌差异,探究了纤维素膜在不同凝固浴中的形成机理。对纤维素湿膜进行了孔隙率和水通量测试,对干膜进行了力学性能的测试,为纤维素膜的进一步应用提供参考。

1 实验方法

1.1 材料

棉浆板,DP≈700,山东中纸人和制浆造纸科技有限公司生产;氯化锌、盐酸、甲醇、乙醇、丙酮、叔丁醇,均为分析纯,天津大茂化学试剂厂生产。

1.2 纤维素膜的制备

配制100 g 70%的ZnCl₂溶液,向其中滴加盐酸至白色沉淀消失后加入3 g经粉碎的棉浆板,85℃下搅拌溶解后倒在玻璃板上,用两端缠绕一定厚度铜丝的玻璃棒刮平,置于凝固浴中浸泡1 h再生成形,用蒸馏水充分洗涤后得纤维素膜。凝固浴包括水、甲醇、乙醇、丙酮,制得的膜分别命名为RC1、RC2、RC3、RC4。

1.3 纤维素膜的表征

1.3.1 SEM分析

将纤维素膜中的水分通过叔丁醇逐步置换后冷冻干燥^[12],喷金后用扫描电镜(SEM,EVO18)观察上下表面和横截面结构,扫描电压15 kV。

1.3.2 XRD分析

利用X射线衍射仪(XRD,D8)对干燥后棉浆板与膜进行扫描,采用连续扫描法,Cu靶,加速电压为40 kV,电流为30 mA,扫描范围5~50°,步进扫描,步宽为0.02°,扫描速度为5°/min,结晶度计算式为^[13]:

$$C_r I(\%) = [(I_{002} - I_{am})/I_{002}] \times 100 \quad (1)$$

其中: $C_r I(\%)$ 为结晶指数; I_{002} 为晶格(002)的峰强度; I_{am} 为晶格(002)与晶格(110)间最小峰强度。

1.3.3 FT-IR分析

将棉浆板与膜粉碎干燥后与KBr研磨压片,利用Spectrum-100型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测定其在波长550~4 000 cm⁻¹范围内的吸光度。

1.3.4 TG分析

将棉浆板与膜干燥后在氮气氛围下从40℃加热到600℃,升温速率为10℃/min,利用热失重分析仪(TG,TGA2)观察其失重曲线。

1.3.5 孔隙率和水通量^[14-15]

膜的孔隙率 P_r 的测定:将纤维素膜表面水分用滤纸吸干后称其质量为 W_w ,于60℃下真空干燥24 h后称其质量为 W_d ,孔隙率计算式为:

$$P_r = [(W_w - W_d)/\rho_{H_2O}] / [(W_w - W_d)/\rho_{H_2O} + W_d/\rho_m] \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_{H_2O} 为水的密度,0.998 mg/mm³; ρ_m 为纤维素的密度,取普遍被接受的数值1.528 mg/mm³^[16]。

膜的水通量指膜在一定时间、一定面积内通过水的体积,用超滤杯(MSC50)在室温下调节氮气压力为0.12 MPa预压15 min,随后在0.1 MPa压力下测定一定时间内的水通量,计算膜的纯水通量:

$$J = V/St \quad (3)$$

其中: V 为透过水的体积,L; S 为测试膜的面积,10.747×10⁻⁴ m²; t 为透过一定水所需时间,h。

1.3.6 力学性能

将纤维素膜在室温下干燥,然后置于25℃、相对湿度50%的恒温恒湿箱中平衡48 h,将膜切割成70 mm×10 mm的长条,利用万能试验机(CMT6103)测其力学性能,夹具间初始距离为40 mm,拉伸速度为20 mm/min,每组重复测量5次取其平均数据,拉伸强度和断裂伸长率的计算式为^[17]:

$$\sigma = F/(ab) \quad (4)$$

$$\varepsilon = [(L_1 - L_0)/L_0] \times 100\% \quad (5)$$

式中: σ 为拉伸强度,MPa; F 为最大力,N; a 、 b 、 L_1 和 L_0 分别为样品宽度、厚度、断裂时长度和初始长度,mm。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

膜的SEM分析结果如图1所示。

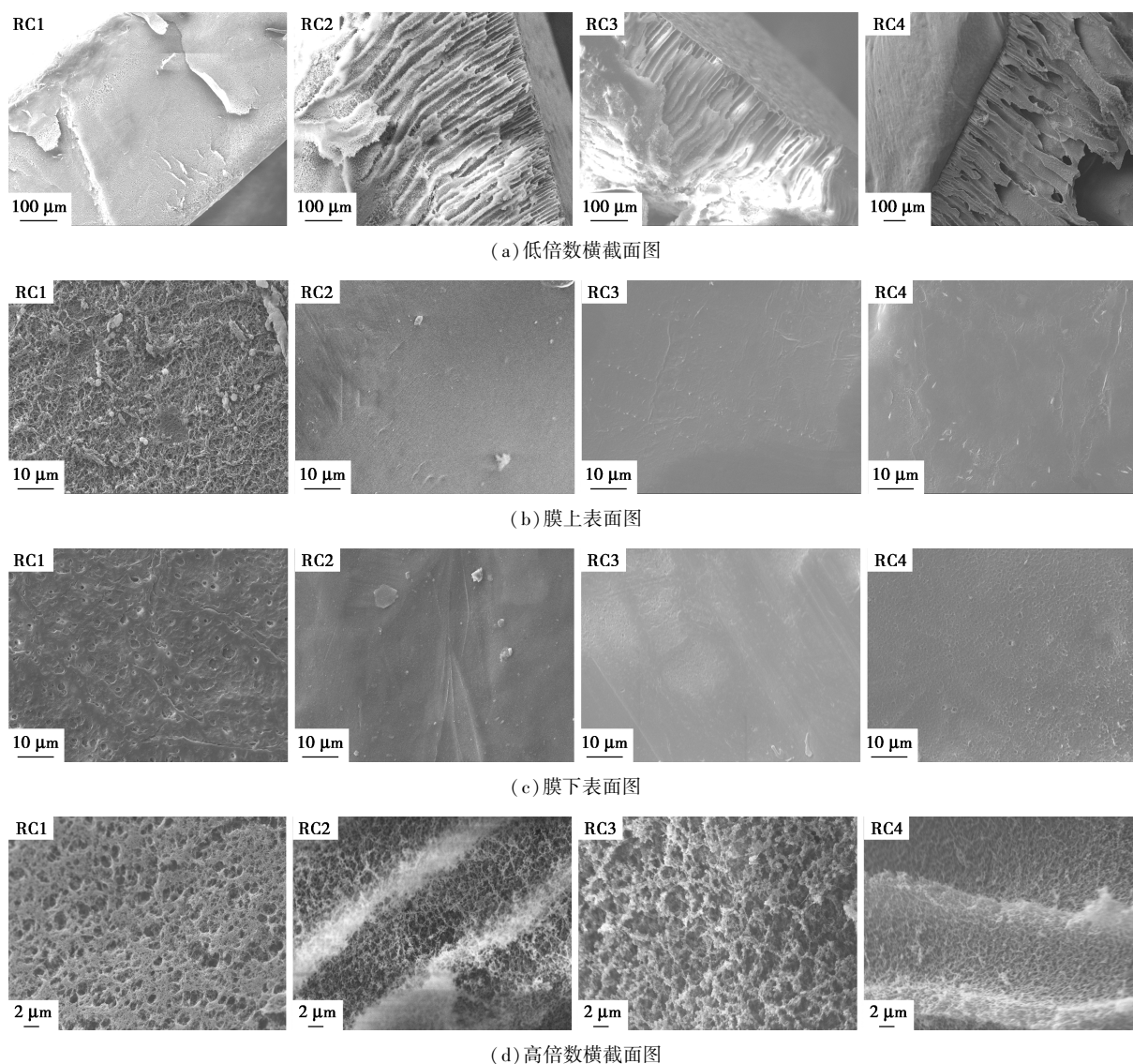


图 1 膜的 SEM 图

由图 1(a) 中可以看出, RC1 截面平整, RC2、RC3、RC4 截面存在指状孔, 这是由不同凝固浴与纤维素溶液之间的对流差异引起的^[18], 当纤维素溶液浸入凝固浴中时, 纤维素溶液向外渗出, 凝固浴向纤维素溶液中扩散, 纤维素固化, 体系发生动力学双扩散和热力学热-热相分离^[19]。当凝固浴为有机溶剂时, 有机溶剂与纤维素溶液整体进行交换, 交换过程中凝固浴进入膜中速度快于氯化锌溶液向外扩散速度, 故有机溶剂容易在纤维素溶液中留下通道痕迹, 纤维素固化之后形成指状孔^[20]。也可根据 Smolders 等提出的成核-成长模型来解释此现象^[21], 纤维素溶液与有机溶剂接触发生瞬时相分离生成致密皮层, 皮层下产生贫相细核, 该贫相细核对于下面的纤维素溶液来说相当于新的凝固浴。当核中溶剂浓度增高时, 瞬时相分离变为延时相分离, 分

层和凝固过程此时变慢并且没有新核产生, 只能在该初始核上扩大, 在此期间, 纤维素溶液中氯化锌溶液不断向核中扩散, 核将不断扩大, 直至周围聚合物完成固化, 形成指状孔。

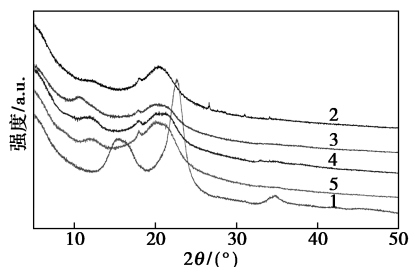
由图 1(b) 和图 1(c) 中可以看出, RC1 表面为多孔结构, RC2~RC4 表面平整光滑。由图 1(d) 中可以看出, 膜的内部均由纤维网状构成, 且内部有着相比其他溶剂体系更多的孔洞^[22], 结构更为疏松^[23], 这是由于再生过程中氯化锌充当了制孔剂所致。其中 RC1 的纤维较为粗大、舒展, 接近片状结构。RC2、RC3、RC4 中纤维存在结团现象, RC3 尤为严重。纤维素再生过程中分层和凝固速度的不同导致了以上差别^[24-25]。

综上所述, 4 种纤维素膜内部均为纤维网状结构。凝固浴为水时内部纤维较为舒展、粗大, 表皮为

多孔结构;凝固浴为有机溶剂时内部纤维卷曲、结团,出现了指状孔,表皮为致密结构。

2.2 XRD 分析

棉浆板和纤维素膜的 XRD 图如图 2 所示。从图 2 可知,纤维素经溶解再生,由纤维素 I 型转变为 II 型^[13,26],说明纤维素经溶解再生后纤维素大分子发生重排^[27]。棉浆板及膜的晶面特性如表 1 所示。4 种膜的结晶度低于棉浆板,与大多数研究结果相似^[28],原因在于纤维素膜的形成过程由纤维素、氯化锌溶液和凝固浴之间相互竞争来决定,不同凝固浴有着不同的竞争能力,水可取代氯离子与纤维素分子相互缔合形成氢键;甲醇、乙醇也可较容易地与纤维素分子形成氢键,但是作用强度不及水;丙酮属于非质子溶剂,不与纤维素形成氢键^[29]。



1—棉浆板;2—RC1;3—RC3;4—RC2;5—RC4

图 2 棉浆板及膜的 XRD 图

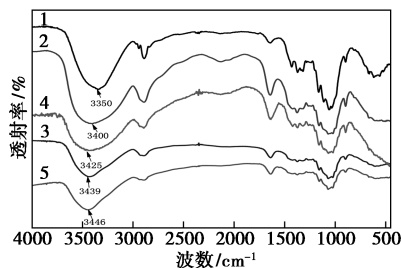
表 1 棉浆板及膜的晶面特性

	晶面			纤维素 晶型	结晶度/ %
	(-110)	(110)	(200)		
棉浆板	15.1°	15.6°	22.7°	I 型	62.4
RC1	12.3°	20.5°	—	II 型	34.8
RC2	10.8°	20.6°	—	II 型	26.3
RC3	11.7°	20.7°	—	II 型	29.6
RC4	12.0°	20.3°	—	II 型	32.8

2.3 FT-IR 分析

棉浆板与纤维素膜的红外光谱如图 3 所示。由图 3 中可以看出,棉浆板主要有 $3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 处的 —OH 伸缩振动峰, $2\ 890\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 —CH 伸缩振动峰, $1\ 643\ \text{cm}^{-1}$ 附近自由水的特征峰, $1\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 371\ \text{cm}^{-1}$ 处的 —CH 弯曲振动峰, $1\ 163\ \text{cm}^{-1}$ 处的 —COC 不对称振动峰, $1\ 030\sim 1\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 是吡喃糖环状结构的特征峰, $897\ \text{cm}^{-1}$ 处为 β -糖苷键的特征峰。纤维素与纤维素膜的红外光谱整体无太大差异,纤维素在 $1\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰经溶解再生后移动到 $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$,表明纤维素晶型由纤维素 I 型变为

纤维素 II 型^[26]。RC1 ~ RC4 的羟基峰经再生后变宽,并且从 $3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 附近,表明纤维素溶解再生后羟基重排,氢键数量增多^[28]。

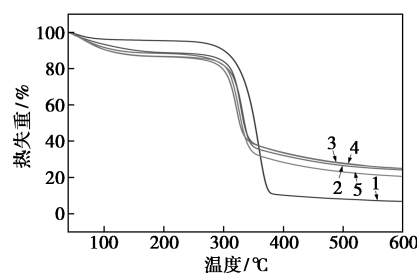


1—棉浆板;2—RC1;3—RC3;4—RC2;5—RC4

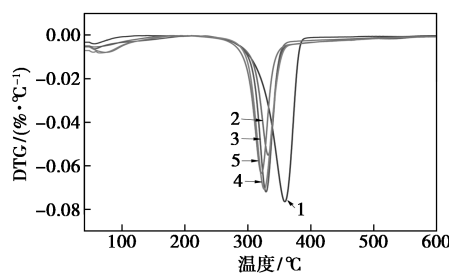
图 3 棉浆板及膜的 FT-IR 图

2.4 TG 分析

棉浆板和膜的热重分析结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,膜和棉浆板的失重分为 2 个阶段:第 1 阶为常温至 200℃ ,该阶段主要是样品中水分的蒸发;第 2 阶段在 $300\sim 350\text{℃}$ 之间,纤维素发生热降解、分解和氧化。温度达到 400℃ 之后已逐渐趋于平稳,此时纤维素已被分解完全。纤维素膜的热解温度较棉浆板降低了 30℃ 左右,表明纤维素经溶解再生后稳定性降低。 $40\sim 600\text{℃}$ 棉浆板的失重率为 93.2%,而纤维素膜的总质量损失在 74% 左右,原因是再生纤维素膜中残留了氧化锌或者氢氧化锌以及氯化物等物质^[30]。综上所述,经再生膜热解温度均得到了降低,不同凝固浴的选取对膜的热稳定性无显著影响。



(a) 棉浆板膜的 TG 图



(b) 棉浆板膜的 DTG 图

1—棉浆板;2—RC1;3—RC3;4—RC2;5—RC4

图 4 棉浆板膜的 TG 及 DTG 图

2.5 孔隙率和水通量

膜的孔隙率和水通量如表 2 所示。

表 2 RC1-RC4 的孔隙率和水通量

	RC1	RC2	RC3	RC4
孔隙率/%	96.1	96.8	96.2	95.0
水通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	46.74± 14.10	120.28± 12.23	104.81± 5.52	100.91± 3.73

由表 2 中可以看出,RC1 的水通量低于其余 3 种膜,原因是其他 3 种膜横截面指状孔的存在所导致。RC2、RC3、RC4 的水通量呈现逐渐降低的规律,初步断定薄膜的水通量与凝固浴极性有关,凝固浴极性越小,在交换过程中渗透进纤维素溶液中留下的孔道会越窄,导致了水通量的降低。4 种膜的孔隙率高达 95%~97%,反映出纤维素湿膜的高溶胀性。

2.6 力学性能

不同膜经干燥后的抗拉强度和断裂伸长率如表 3 所示。由表 3 可以看出,4 种膜的抗拉强度基本可达 30 MPa 以上,但断裂伸长率均小于 1%,说明膜经过干燥后纤维素分子收缩重排导致结构变致密,内部孔洞消失,力学性能增强,膜变脆。RC1 的抗拉强度可达 45.62 MPa,大于其他 3 种膜,可结合图 1 来解释此现象,RC1 湿膜有着均匀的内部结构,而另外 3 种湿膜内部存在指状孔,指状孔在干燥过程中会在膜内形成缺陷结构,破坏了整体的均匀性,从而导致了其抗拉强度降低。

表 3 RC1-RC4 的抗拉强度和断裂伸长率

	RC1	RC2	RC3	RC4
抗拉强度 σ /MPa	45.62±1.76	29.95±2.86	35.58±0.65	36.59±0.50
断裂伸长率 ε /%	0.46±0.03	0.70±0.05	0.65±0.03	0.53±0.19

3 结论

以氯化锌溶液溶解棉浆板后通过相转化法制备纤维素膜,探讨凝固浴的种类对纤维素膜结构与性能的影响。由 SEM 可知 RC1 内部和表面均为多孔结构,RC2、RC3、RC4 内部存在指状孔,表面为光滑致密结构。棉浆板经溶解再生后晶型由纤维素 I 型转变为纤维素 II 型,结晶度降低,同时热稳定性也降低 30℃ 左右。RC2、RC3、RC4 的水通量均大于 RC1 的 46.7 L/(m²·h),初步推断膜的水通量随凝固浴极性的降低而减小,可调节凝固浴的种类来控制膜

的指状孔孔径,以满足不同物质的分离需求。经干燥后的纤维素膜有着较强的抗拉强度,其中 RC1 的抗拉强度最大,为 45.62 MPa,分别是 RC2、RC3、RC4 的 1.52、1.28、1.24 倍,经增塑处理后可望应用于包装领域。

参考文献

- [1] 熊健,叶君,赵星飞.纤维素在 ZnCl₂ 水溶液中的溶解性能及再生结构[J].华南理工大学学报(自然科学版),2010,38(2):23-27.
- [2] Zhang J, Wu J, Yu J, *et al.* Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: State of the art and future trends[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(7): 1273-1290.
- [3] Llyin S O, Makarova V V, Anokhina T S, *et al.* Diffusion and phase separation at the morphology formation of cellulose membranes by regeneration from N-methylmorpholine N-oxide solutions[J]. Cellulose, 2018, 25(13): 1-16.
- [4] Jhaveri J H, Murthy Z V P. A Comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes[J]. Desalination, 2016, 379: 137-154.
- [5] Cazón P, Velazquez G, Ramírez J A, *et al.* Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 68: 136-148.
- [6] Sen S, Martin J D, Argyropoulos D S. Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(8): 858-870.
- [7] Xu Q, Chen C, Rosswurm K, *et al.* A facile route to prepare cellulose-based films[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 149: 274-281.
- [8] Zhang B, Azuma J, Uyama H. Preparation and characterization of a Transparent amorphous cellulose Film[J]. RSC Advances, 2015, 5(4): 2900-2907.
- [9] Chen H, Wang N, Liu L. Regenerated cellulose membrane prepared with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as solvent using wheat straw[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2012, 87(12): 1634-1640.
- [10] Lu X, Shen X. Solubility of bacteria cellulose in zinc chloride aqueous solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(1): 239-244.
- [11] 付学忠. 纤维素/角蛋白复合材料的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
- [12] 王晓宇, 张洋, 江华, 等. 叔丁醇冷冻干燥法制备纳米纤维素气凝胶[J]. 林业工程学报, 2017, 2(1): 103-107.
- [13] 陈京环. 基于溶解-再生过程纤维素基材料的构建与研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- [14] 吕阳成, 吴影新. 凝固浴组成对 NMMO 法纤维素膜形貌的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(3): 398-403.
- [15] Liu Y, Huang H, Huo P, *et al.* Exploration of zwitterionic cellulose acetate antifouling ultrafiltration membrane for bovine serum albumin (BSA) separation[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 165: 266-275.

(下转第 172 页)

(2) 在 CS/*n*-GO 复合膜吸附 Cu²⁺ 实验中, 在吸附时间为 12 h、溶液 pH=4、吸附剂质量为 100 mg、初始质量浓度为 50 mg/L 时, 复合膜对 Cu²⁺ 吸附效果最佳, 吸附量为 34.8 mg/g。溶液中盐离子浓度对吸附效果影响不大。

(3) CS/*n*-GO 复合膜吸附动力学符合准二级动力学方程, 吸附模型符合 Langmuir 等温吸附模型。复合膜经过 5 次吸附-解吸附实验后, 对 Cu²⁺ 的吸附率仍高达 73%, 具有良好的重复使用性。

参考文献

- [1] Reddy D, Lee S. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2013, 201-202(4): 68-93.
- [2] Ding P, Huang K, Li G, *et al.* Kinetics of adsorption of Zn(II) ion on chitosan derivatives [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2006, 39(4/5): 222-227.
- [3] Kurita K, Ikeda H, Yoshida Y, *et al.* Chemo selective protection of the amino groups of chitosan by controlled phthaloylation: Facile preparation of a precursor useful for chemical modifications [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(1): 1-4.
- [4] 贺琼, 祁秀秀, 赵欢迎, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其吸附铜离子应用研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(10): 141-143.
- [5] Muzzarelli R A, Tubertini O. Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and sea-water [J]. *Talanta*, 1969, 16(12): 1571-1577.
- [6] 繆宏良. 甲壳质及其衍生物的工业用途 [J]. *现代化工*, 1984, 3: 50-51.
- [7] 王小娟, 王清雯, 高学理, 等. 胺基化氧化石墨烯复合纳滤膜对染料的截留性能研究 [J]. *水处理技术*, 2017, 43(1): 31-35.
- [8] Cychosz K A, Ahmad R, Matzger A J. Liquid phase separations by crystalline microporous coordination polymers [J]. *Chemical Science*, 2010, 1(3): 293-302.
- [9] 周锋, 万欣, 傅迎庆. 氧化石墨还原法制备石墨烯及其吸附性能 [J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2011, 8(5): 436-439.
- [10] Yun L, Meng W, Dajun C. Preparation of polydopamine-modified graphene oxide/chitosan aerogel for uranium(VI) adsorption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(25): 8472-8483.
- [11] 朱熠, 江晨语, 陈予诺, 等. 壳聚糖纳米纤维的制备及其对亚甲基蓝吸附行为的研究 [J]. *应用化工*, 2017, 46(12): 2400-2402.
- [12] 王国祥, 宁健. 氧化石墨烯的改性及其对金属离子的吸附研究 [J]. *精细石油化工进展*, 2017, 18(6): 36-39.
- [13] Cebi N, Durak M Z, Toker O S, *et al.* An evaluation of Fourier transforms infrared spectroscopy method for the classification and discrimination of bovine, porcine and fish gelatins [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 1109-1115.
- [14] 闫茹. 胺基化氧化石墨烯/聚氨酯泡沫复合材料的制备及研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [15] 曹卫星, 林国林, 金兰淑, 等. 壳聚糖吸附重金属离子的研究 [J]. *辽宁化工*, 2007, 36(8): 529-531.
- [16] Gregorio C, Badot P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies; A review of recent literature [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(4): 399-447.
- [17] Lin J, Zhan Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 15(2): 202-213.
- [18] Bansal M, Singh D, Garg V. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 83-92.
- [19] 崔京京. 磁性壳聚糖改性及其对铜离子吸附性能的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2016. ■
- [20] Geng H. A facile approach to light weight, high porosity cellulose aerogels [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 921-931.
- [21] 张君贤. 基于互穿网络结构的纤维素/海藻酸钠/明胶复合膜的制备 [D]. 青岛: 青岛大学, 2013.
- [22] Li R, Zhang L, Xu M. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water; Structure and properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 95-100.
- [23] 刘圣南. 纤维素膜的制备及其吸附性能的研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2006.
- [24] Mohamed M A, Salleh W, Jaafar J, *et al.* Feasibility of recycled newspaper as cellulose source for regenerated cellulose membrane fabrication [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(43): 42684.
- [25] 时钧, 袁权, 高从皆. 膜技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [26] 曹珍妮. 基于结构构造的自抑菌型伤口敷料的绿色制备研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
- [27] 崔莉, 贾军芳, 张传杰, 等. 纤维素多孔材料的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(10): 142-145.
- [28] 赵明旭. 离子液体制备纤维素包装膜的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2010.
- [29] 孙本惠. 热力学及动力学因素对 L-S 相转化法制备非对称膜结构与性能的影响 [J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(1): 1-11.
- [30] Pang J, Wu M, Zhang Q, *et al.* Comparison of physical properties of regenerated cellulose films fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 121: 71-78.
- [31] Peng X, Ren J, Zhong L, *et al.* Nanocomposite films based on xylan-rich hemicelluloses and cellulose nanofibers with enhanced mechanical properties [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(9): 3321-3329.
- [32] 蔡杰, 吕昂, 周金平, 等. 纤维素科学与材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [33] 孟亚会. 离子液体体系中纤维素的强化溶解与再生 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2017.
- [34] Sen S, Losey B P, Gordon E E, *et al.* Ionic liquid character of zinc chloride hydrates define solvent characteristics that afford solubility of cellulose [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(6): 1134. ■

(上接第 166 页)