

乙酰化蔗渣纳米纤维素/PVA复合膜的制备及性能研究

相统天, 郭映桃, 韦贻春, 谢涛, 蓝丽红, 伍曹良, 江楠, 蓝平*
(广西民族大学化学化工学院, 广西多糖材料与改性重点实验室,
广西高校化学与生物转化过程新技术重点实验室, 广西南宁 530006)

摘要:为提高蔗渣纤维素在汽车内饰上的应用,通过乙酸酐和微波-超声波法将蔗渣纤维素进行乙酰化和纳米化改性,制备出颗粒尺寸均匀、耐水性能和分散性好的乙酰化蔗渣纳米纤维素(ACNF)。通过浇铸成膜法将ACNF与聚乙烯醇(PVA)进行混合后制备出ACNF/PVA复合膜,利用量子化学计算方法分析ACNF/PVA复合物结构的作用类型。结果表明,在微波功率为100 W,时间为2 h,超声功率为500 W,纤维素与乙酸酐比为1:2(质量体积比)时,得到的ACNF颗粒尺寸在200 nm左右,乙酰化取代度为0.86,水接触角为36.5°。相较于PVA膜,该复合膜的拉伸强度从10.55 MPa提高至33.91 MPa,水接触角从56.44°增加到72.04°。在复合物结构中,作用类型主要为静电作用和分散作用。

关键词:蔗渣纤维素;乙酰化;微波;超声波;PVA;拉伸强度;量子化学

中图分类号:TQ327.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0199-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.036

Preparation and property evaluation of acetylated bagasse nano-cellulose/PVA composite film

XIANG Tong-tian, GUO Ying-tao, WEI Yi-chun, XIE Tao, LAN Li-hong, WU Cao-liang,
JIANG Nan, LAN Ping*

(Guangxi High Education Key Laboratory of New Technology of Chemistry and Biotransformation Process,
Guangxi Key Laboratory Cultivation Base for Polysaccharide Materials and Modification,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China)

Abstract: In order to promote the application of bagasse cellulose in automobile interior decoration, it is modified by acetic anhydride and microwave-ultrasonic method to prepare the acetylated bagasse nanocellulose (ACNF) with uniform particle size, good water resistance and good dispersibility. ACNF/PVA composite film is prepared through mixing ACNF with polyvinyl alcohol (PVA) by casting film forming method. The action type of ACNF/PVA composite structure is analyzed by means of quantum chemical calculation method. Experimental results show that the particle size of ACNF prepared is about 200 nm, the acetylation degree is 0.86, and water contact angle is 36.5° when the microwave power is 100 W, the time is 2 h, the ultrasonic power is 500 W, the ratio of cellulose (g) to acetic anhydride (mL) is 1:2. Compared with PVA film, the tensile strength of the prepared composite film increases from 10.55 MPa to 33.91 MPa, and the water contact angle increases from 56.44° to 72.04°. In the composite structure, the main action types include electrostatic and dispersion action.

Key words: bagasse cellulose; acetylation; microwave; ultrasonic; PVA; tensile strength; quantum chemistry

随着我国2030年碳达峰以及2060年碳中和目标的提出^[1],寻找不可再生能源替代品、提高中国能源企业核心竞争力受到科研人员的广泛关注。自然界纤维素来源广泛^[2],甘蔗每年产出战略性物资糖高达20亿t,废弃物蔗渣中更是含有约40%纤维素^[3],因此,纤维素被人们广泛研究。然而,为了改善纤维素本身的易断裂、不稳定性、强度低等问题,将纤维素进行纳米化来获得具有优异的力学性能、强重比高的纤维素纳米纤维(CNF)或纤维素纳米晶(CNC)。通过改变微波-超声波的条件来调整热效

应和空化作用改变纤维素尺寸,Xie等^[4]从竹材中提取出热稳定性优异的CNF。而CNF表面含有高密度的亲水基团导致其耐水性较差,因此,将CNF进行乙酰化处理,利用乙酰基取代CNF上的羟基来提高耐水性能。

随着聚合物的不断研发,大量的合成聚合物被废弃,因此,对于环保型聚合物的应用得到大力推崇^[5]。聚乙烯醇(PVA)是由聚醋酸乙烯醇水解而成的水溶性合成聚合物,具有良好的生物相容性,广泛应用于各种纳米复合材料的基材。然而,PVA作

收稿日期:2023-04-11;修回日期:2023-12-06

基金项目:广西生物多糖分离纯化及改性研究平台建设(桂科ZY18076005)

作者简介:相统天(1997-),男,硕士生,研究方向为生物基材料,xiangtongtian717@163.com;蓝平(1969-),女,博士,教授,研究方向为多糖材料与改性,通讯联系人,gxlanping@163.com。

为亲水性聚合物易出现力学性能下降。因此,可利用乙酰化蔗渣纳米纤维素(ACNF)改善 PVA 薄膜的耐水性能和力学性能。笔者利用氢氧化钠-双氧水体系从废弃蔗渣中提取蔗渣纤维素,乙酸酐作为乙酰化改性试剂,微波-超声波法作为纳米化改性方法制备出 ACNF,然后将 ACNF 与 PVA 通过浇铸法流延成膜^[6]。通过多种表征分析 ACNF 样貌、晶型以及 ACNF/PVA 复合膜的断面样貌、力学性能等。

1 实验部分

1.1 主要材料

蔗渣,广西南宁崇左糖厂生产;氢氧化钠(NaOH),天津奥普升化工有限公司生产;双氧水(H₂O₂)、乙酸酐、冰醋酸、硫酸,国药集团化学试剂有限公司生产;聚乙烯醇(PVA),P816862,上海麦克林生化科技有限公司生产;二甲基亚砜(DMSO),广东光华科技股份有限公司生产。

1.2 主要仪器

实验所用主要仪器如表 1 所示。

表 1 实验所用主要仪器

仪器	厂家
DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器	巩义市予华仪器有限责任公司
冷冻干燥机	埃朗科技国际贸易有限公司
H1850R 态势高速冷冻离心机	湖南湘仪实验仪器开发有限公司
微波-紫外-超声波三位一体合成萃取反应仪	上海新仪微波化学科技有限公司
KQ3200DB 数控超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
SUPRA 55 Sapphire 场发射扫描电子显微镜	卡尔蔡司
Tecnai G2 F20 S-TWIN 场发射高分辨透射电子显微镜	FEI
XPert PRO X-射线衍射仪(XRD)	日本理学株式会社
MAGAN-1R550 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)	Thermo
纳米粒度及电位分析仪 Zetasizer Ultra	马尔文帕纳科公司
STA-449 F3 热重分析仪	德国耐驰公司
JDL-5000N 电子万能试验机	扬州市天发试验机机械有限公司

1.3 乙酰化蔗渣纳米纤维素(ACNF)的制备

蔗渣纤维素的提取:将蔗渣粉碎过筛(60~80目),用去离子水和乙醇洗涤后干燥。称取干燥的蔗渣 5 g 于含有 100 mL 去离子水、2 g NaOH、5 g 双氧水的烧瓶中,90℃后反应 1 h。取出,洗涤至中性。离心得到白色沉淀物则为蔗渣纤维素^[7]。

乙酰化蔗渣纤维素的制备:取干燥的蔗渣纤维素 4 g 于装有 50 mL 冰醋酸的烧瓶中,升温至 50℃,分别加入乙酸酐试剂(0、4、8、12、16 mL)和 300 μL 的催化剂浓硫酸,反应 1 h 后,制备出不同乙酰化程度蔗渣纤维素。

乙酰化蔗渣纳米纤维素的制备:将乙酰化蔗渣纤维素在微波-紫外线-超声波三位一体反应仪内进行纳米化改性得到乙酰化蔗渣纳米纤维素。微波功率:100、200、300、400、500 W;超声时间:0、0.5、1.5、2、2.5、3 h;超声波功率:500 W。

1.4 ACNF/PVA 复合薄膜的制备

取 4 g 的 PVA 溶解于 DMSO(30 g),添加质量分数(PVA 的质量为基准)为 0%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25%、1.5%、1.75% 和 2% 的 ACNF。在恒温震荡器(80℃)中搅拌 4 h 后铺成膜。70℃干燥得到 ACNF/PVA(a/b/c/d/e)复合薄膜。a:微波功率;b:微波处理时间;c:超声波功率;d:乙酰化程度;e:ACNF 质量分数。

1.5 测试与表征

蔗渣成分分析:利用 Klason 法、重铬酸钾法、盐酸水解法计算木质素、纤维素、半纤维素的含量^[8]。

粒径分析:采用纳米粒度及电位分析仪测定 ACNF 尺寸。

取代度分析:采用酸碱滴定法测定乙酰化纤维素中乙酰基的取代度(DS)^[9]:

$$DS = [162 \times C \times (V_0 - V)] / [m - 42 \times C \times (V_0 - V) \times 10^{-3}] \quad (1)$$

式中:C 为 HCl 浓度;V₀ 为空白实验组所用 HCl 体积;V 为样品滴定所用的 HCl 体积;162 为葡萄糖相对分子质量;m 为 ACNF 质量;42 为失去 1 个 H 原子的乙酰基相对分子质量。

XRD 分析:利用 X-射线衍射分析仪对样品进行测定(Cu 靶特征射线,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫速为 8°/min,衍射角为 0.026°,扫描范围 2θ 为 5~40°)。MDI Jade 6.0 计算结晶度。

FT-IR 分析:将 CNF、ACNF、PVA 膜、ACNF/PVA 复合膜和 KBr 混合研磨后干燥,后放入模具中于 7 kPa 下压制成透明薄片,利用红外光谱仪进行测试(4 000~500 cm⁻¹)。

微观形貌表征:样品经 50 W 超声 5 min 后,利用高分辨率透射电子显微镜对 CNF、ACNF 的形貌进行观察。

薄膜断面形貌表征:利用扫描电子显微镜在 10 kV 下喷金处理观察薄膜断面的微观形貌。测试

前将 PVA、ACNF/PVA 复合膜在液氮下脆断为 1 cm×1 cm 样品。

拉伸性能测试:参照 GB/T 1040.3—2006 中所述方法测试 PVA、ACNF/PVA 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。测试前,将薄膜用哑铃型器材裁剪成 1 cm×5 cm 哑铃型样式(宽 1 cm,长 3 cm,拉伸速率 15 mm/min)。

光谱分析:利用紫外-可见-近红外分光光度计测试 PVA、ACNF/PVA 复合膜在波数为 200~2 500 nm 之间的光透过率。

量子化学计算:用 Gaussian09 软件对结构进行优化^[10],采用 M06-2X 泛函计算,通过频率分析确保优化结构的正确性,用 def2-TZVPP 基组进行能量计算^[11],用 Multiwfn 进行数据分析^[12]。

数据: $n=3$,用 origin 2021 作图。

2 结果与讨论

2.1 蔗渣成分分析

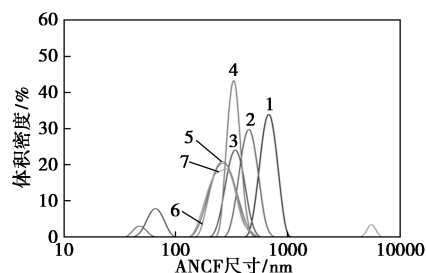
蔗渣在碱性-双氧水体系处理前后的木质素、纤维素、半纤维素的质量分数如表 2 所示。蔗渣经碱性-双氧水体系处理后,木质素和半纤维素的质量分数降低到 10% 以内,纤维素的质量分数提高到 80% 以上,蔗渣纤维素被成功提取。蔗渣经甘蔗制糖后产生的废弃物约占甘蔗的 1/4。因此,每生产 1 t 蔗糖就会产生 2~3 t 蔗渣,纤维素的质量分数非常可观。

表 2 蔗渣在碱性-双氧水体系处理前后的木质素、纤维素、半纤维素质量分数

蔗渣	$w(\text{木质素})/\%$	$w(\text{纤维素})/\%$	$w(\text{半纤维素})/\%$
处理前	16.9±0.01	47.1±0.07	27.6±0.05
处理后	2.3±0.06	82.6±0.03	9.2±0.05

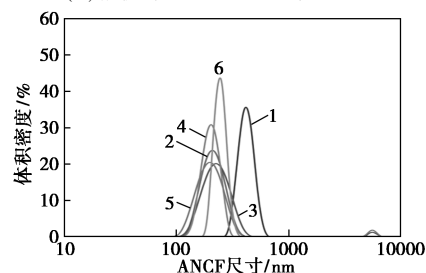
2.2 粒径分析

微波时间和微波功率对 ACNF 尺寸的影响如图 1 所示。从图 1 中可以看出,ACNF 尺寸达到纳米级,超声波功率为 500 W 时,随着微波时间延长至 2 h,尺寸趋于平衡。当微波功率从 50 W 增到 500 W,ACNF 尺寸明显减小,这是因在微波处理过程中,受到热效应和超声波的空化作用影响^[13],空化作用会破坏纤维素自身的氢键作用,将纤维素由大尺寸纤丝剪切至纳米级。当微波功率为 100 W 时,ACNF 尺寸最小。尺寸的减小,材料与溶剂之间的分散均匀,提高了复合膜力学性能。因此,选取的微波功率为 100 W、微波时间为 2 h。



1—0 h;2—0.5 h;3—1.0 h;4—1.5 h;5—2.0 h;
6—2.5 h;7—3.0 h

(a)微波时间对 ACNF 尺寸的影响



1—50 W;2—100 W;3—200 W;4—300 W;5—400 W;6—500 W

(b)微波功率对 ACNF 尺寸的影响

图 1 微波时间和功率对 ACNF 尺寸的影响

2.3 取代度分析

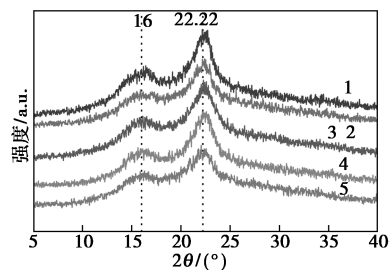
不同乙酰化程度的 ACNF 的取代度测定值如表 3 所示。随着乙酸酐含量的增加平均取代度逐渐增大。因为乙酰化反应是由表及里的,在低取代度下,只发生于表面,而随着 ACNF 尺寸的减小,比表面增大,表面暴露出更多的羟基被乙酰基取代,与张冬丽^[14]研究结果一致。

表 3 不同乙酰化程度的 ACNF 取代度

CNF 与乙酸酐比例/(g·mL ⁻¹)	DS
1:1	0.85±0.01
1:2	0.86±0.01
1:3	0.98±0.05
1:4	1.05±0.33

2.4 XRD 分析

不同乙酰化程度的 ACNF 的 XRD 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,ACNF 与 CNF 的衍射峰位



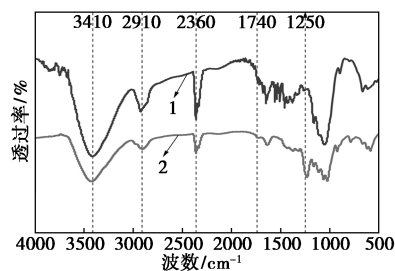
1—1:0;2—1:1;3—1:2;4—1:3;5—1:4

图 2 不同乙酰化程度 ACNF 的 XRD 图

置一致,主要分布于 2θ 为 15.6 、 22.5° ,属于典型的纤维素-I 型结构^[15]。随着乙酰化程度的加深,峰强度先增加后减小,乙酰化程度为 2 时达到最大。而在低取代度下,乙酰化改性只发生在表面,所以乙酰基的引入不会改变纤维素的晶型。因此,选取的乙酰化程度为 2。

2.5 FT-IR 分析

CNF(100 W/2 h/500 W) 和 ACNF(100 W/2 h/500 W/2) 的红外吸收光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 3410 cm^{-1} 附近的宽峰是由纤维素中的羟基(—OH)伸缩振动引起, 2910 cm^{-1} 附近的峰是由纤维素中的 C—H 伸缩振动引起, 2360 cm^{-1} 附近的峰是空气中 CO_2 引起, 1740 cm^{-1} 附近的峰是 ACNF 上乙酰基团中的 C=O 伸缩振动引起^[16]。 1250 cm^{-1} 附近的峰是由 ACNF 上乙酰基团上连接的甲基(C—H)弯曲振动引起。

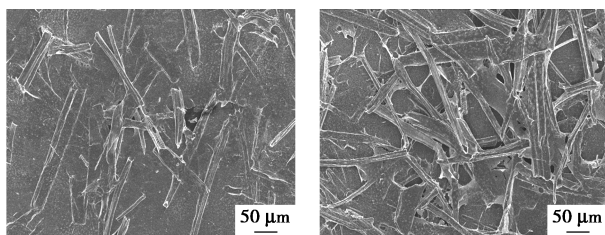


1—CNF;2—ACNF

图 3 CNF 与 ACNF 的红外光谱图

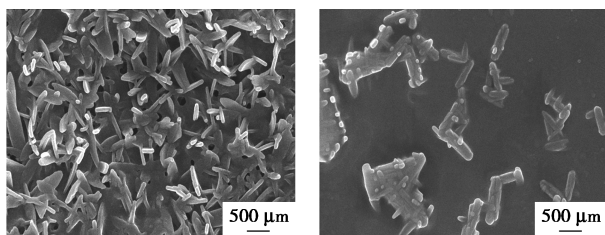
2.6 微观形貌分析

不同材料的微观形貌图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,蔗渣纤维素和乙酰化蔗渣纤维素为棒状



(a) 蔗渣纤维素

(b) 乙酰化蔗渣纤维素



(c) CNF

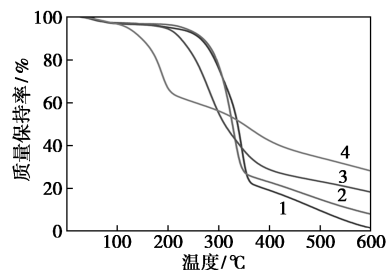
(d) ACNF

图 4 不同材料的透射电镜图

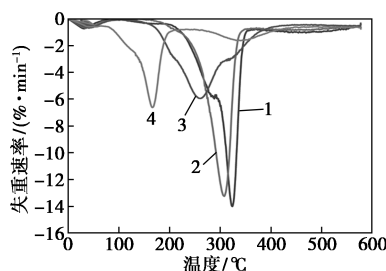
微米级尺寸。经过纳米化改性后的 CNF 和 ACNF 形貌呈短棒状,表面光滑,直径为 200 nm 左右,相互之间缠绕更加紧密。ACNF 与 CNF 相比,表面附着乙酰基团,在溶液中分散效果更好,有利于提高复合膜的力学性能^[16]。

2.7 热性能分析

蔗渣纤维素、乙酰化纤维素、CNF 和 ACNF 的 TG 图和 DTG 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,所有材料在 $70\sim 150^\circ\text{C}$ 之间出现第 1 个质量损失,主要是材料内部的结合水受热挥发。相比于蔗渣纤维素和乙酰化纤维素,CNF 和 ACNF 的质量损失温度提前了,随着木质素和半纤维素等高温性能物质的去除,纤维素的纯度提高,CNF 和 ACNF 自身的糖苷键被破坏引起的,与陶鹏^[17]的研究结果一致。而相比于 CNF,ACNF 热稳定性降低是因乙酰基团对纤维素自交联的环效应有阻碍,造成分子排列更加有序而导致热性能降低。



(a) TG 图



(b) DTG 图

1—蔗渣纤维素;2—乙酰化纤维素;3—CNF;4—ACNF

图 5 蔗渣纤维素、乙酰化纤维素、CNF 和 ACNF 的 TG 和 DTG 图

2.8 薄膜断面形貌

纯 PVA 膜和 ACNF/PVA(100 W/2 h/500 W/2) 复合膜经液氮脆断后的横截面微观形貌如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出,PVA 膜的断面较光滑。从图 6(b) 中可以看出,断面处出现了凹状,ACNF 分散在 PVA 基体材料中,在脆断过程中,ACNF 因其机械性能强于 ACNF 和 PVA 之间的氢键作用而造成韧窝,说明 ACNF 有效改善 PVA 薄膜的

性能是由于之间产生新的氢键^[18]。

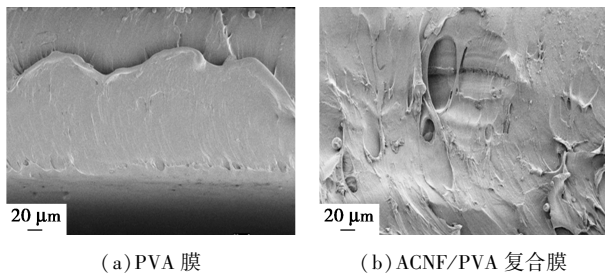


图6 PVA膜和ACNF/PVA复合膜横截面形貌

2.9 复合膜 FT-IR 分析

PVA膜和ACNF/PVA复合膜的红外光谱图如图7所示。从图7中可以看出,3428 cm^{-1} 附近的峰是O—H伸缩振动峰。2923 cm^{-1} 附近的峰是C—H拉伸振动峰。1740 cm^{-1} 附近的峰是ACNF分子链中乙酰基团上的C=O伸缩振动,1250 cm^{-1} 附近的峰也是ACNF分子链中乙酰基团上连的C—H伸缩振动。除此之外,在1150 cm^{-1} 附近的峰是PVA结构中特有的C—C、C—OH的伸缩振动峰^[19],表明ACNF和PVA的混合方式与微观形貌分析一致为物理混合,且相容性较好。

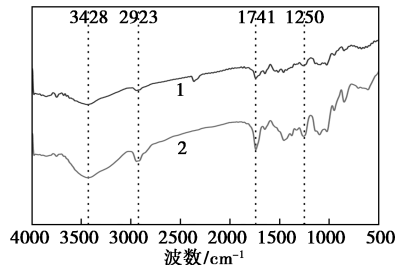


图7 PVA膜和ACNF/PVA复合膜的红外光谱图

2.10 拉伸性能

ACNF(100 W/2 h/500 W/2)对复合薄膜拉伸性能的影响如表4所示。从表4中可以看出,随着

表4 ACNF质量分数对ACNF/PVA复合膜拉伸性能的影响

ACNF质量分数/%	拉伸强度/%	断裂伸长率/%
0	10.55	326.67
0.25	22.95	420.11
0.50	33.91	305.6
0.75	26.84	390.25
1.00	26.31	410.33
1.25	24.55	415.65
1.50	23.12	415.88
1.75	22.38	388.57
2.00	21.30	380.55

ACNF的引入,复合膜的拉伸强度显著增加。在ACNF添加质量分数为0.5%(PVA质量为基准)时,拉伸强度达到最大值33.91 MPa,断裂伸长率为305.6%,主要是复合膜中ACNF与PVA之间产生新的氢键作用的结果。当ACNF添加质量分数超过0.5%,拉伸性能开始下降,ACNF过多出现软团聚效果,使其结合不均匀,阻碍了新的氢键作用位点的产生,从而降低了拉伸性能^[20]。

2.11 量子化学分析

利用GFN-xTB理论模拟分析分子动力学轨迹中的结构优化过程^[21],并获得其分子构象,其中能量最低构象为分子最优构象。纤维素是葡萄糖组成的天然高分子材料。因此,选取葡萄糖分子结构作为CNF的分子结构模型。乙酰基团作用于蔗渣纤维素上的C6位,ACNF的分子链较长,乙酰基取代度为0.82。选取2个乙酰基团接在CNF的C6处模拟ACNF的分子结构。PVA结构相对于ACNF结构简单,但PVA添加量较多。因此,选取3个PVA单体作为结构单元和PVA的分子结构模型。

选取模型为Hirshfeld划分的独立梯度模型(IGMH)^[22],并将片段之间所产生的相互作用以图片格式进行描述。

ACNF结构优化前后的IGMH分析及优化后的IRI散点图如图8所示。从图8中可以看出,在ACNF的分子结构中显示出大片的绿色等值面,大部分是因ACNF自身结构中所带的环状结构引起

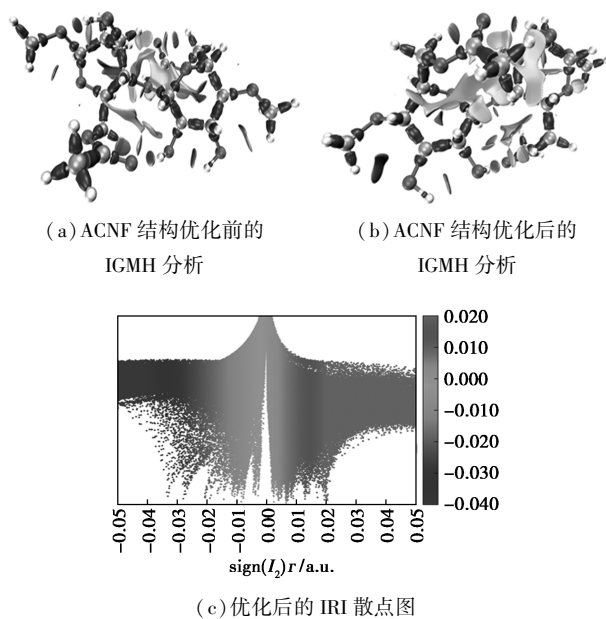


图8 ACNF结构优化前后的IGMH分析及优化后的IRI散点图

的。而在乙酰基团附近出现大片新的绿色等值面，与下面散点图 8(c) 中的 $\text{sign}(l_2)r = -0.02$ 附近的绿色峰值对应，表明乙酰基团与纤维素分子链之间出现新的作用位点和弱相互作用，作用位点主要是乙酰基团上的氧与纤维素分子链上的氢之间形成的氢键作用。

PVA 结构优化前后的 IGMH 分析及优化后的 IRI 散点图如图 9 所示。从图 9 中可以看出，PVA 分子结构中，PVA 分子内的相互作用和 ACNF 分子内的相互作用比较简单，主要作用位点是自身羟基上的氢与邻位 C 上的氧之间的范德华引力，与图 9(c) 中 $\text{sign}(l_2)r = -0.03$ 附近的蓝色峰所对应，邻位 C 上的氧原子之间产生的空间效应，与图 9(c) 中 $\text{sign}(l_2)r = 0.01$ 附近的橙色峰相对应。

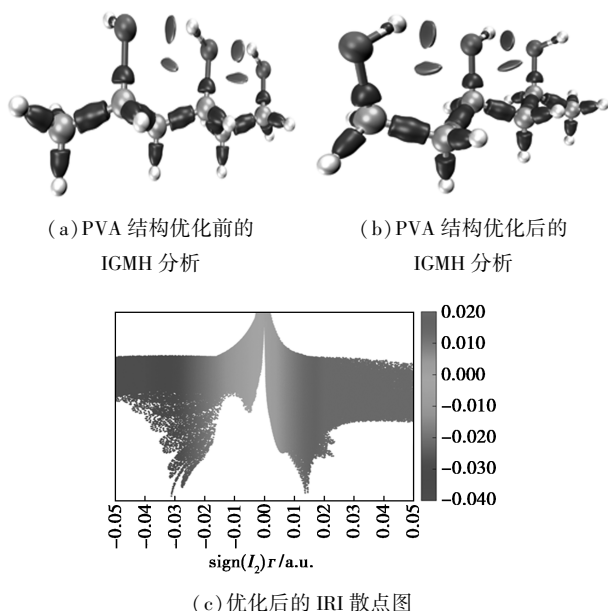
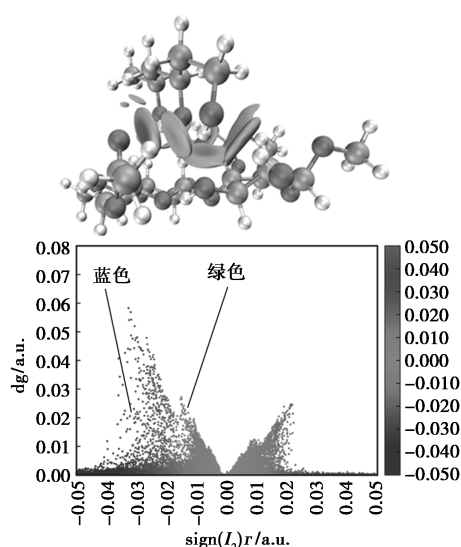


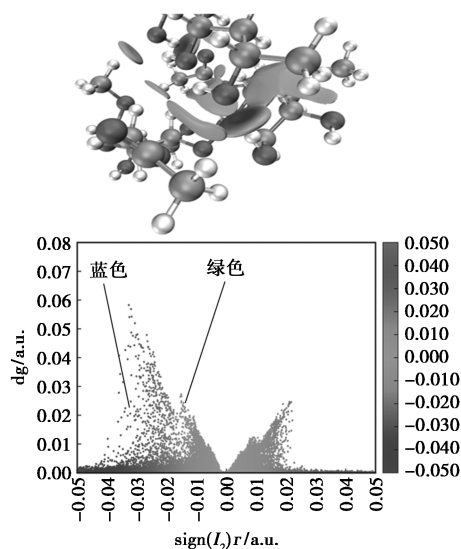
图 9 PVA 结构优化前后的 IGMH 分析以及优化后的 IRI 散点图

由于 ACNF/PVA 复合物形成的过程中，结构 1 和 2 形成所需要的作用能远大于结构 3 和 4，因此在相同的反应条件下，结构 1 和 2 的 Boltzmann 分布比例较大，占比为 44.15% 和 55.52%，而结构 3 和 4 比例较小，占比为 0.02% 和 0.41%。因此，为了更加接近现实情况，在本次研究中，对 ACNF/PVA 复合物可能出现的结构均做出分析。

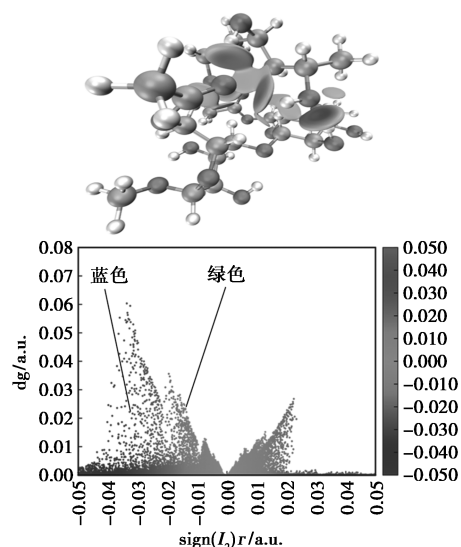
ACNF/PVA 复合物的 IGMH 分析结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出，在 ACNF/PVA 复合物的 4 个可能出现的结构中，都出现了大片的绿色等值面和蓝色等值面。在散点图中，位于 $-0.01 < \text{sign}(l_2)r < 0.01$ 处的峰与绿色等值面相对应；位于



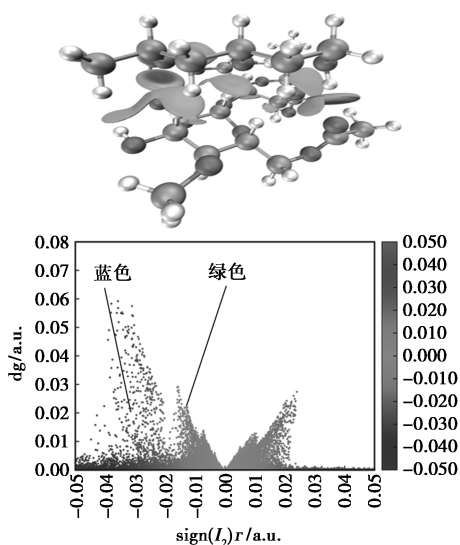
(a) ACNF/PVA 复合物可能出现的第 1 种结构



(b) ACNF/PVA 复合物可能出现的第 2 种结构



(c) ACNF/PVA 复合物可能出现的第 3 种结构



(d) ACNF/PVA 复合物可能出现的第 4 种结构

图 10 ACNF/PVA 复合物结构 1、2、3 和 4 的 IGMH 分析

$-0.05 < \text{sign}(I_2)r < 0.02$ 处的峰与蓝色等值面相对应,共同表明了 ACNF/PVA 复合物结构中存在较弱的相互作用。同时,在 ACNF 上的乙酰基团附近同样出现了大量的绿色等值面和蓝色等值面,说明乙酰基团的加入增加了与 PVA 结合的作用位点,有利于复合膜性能的提高。

ACNF/PVA 复合物的能量分解数据如表 5 所示。从表 5 中可以看出,选择 EDA-FF 的方法进行 ACNF/PVA 复合物分子间的能量分解,在 ACNF/PVA 复合物中,将静电作用、互斥作用以及色散作用作为 2 种高分子材料之间的弱相互作用类型进行分解。将 ACNF 分子与 PVA 分子之间的总结和能进行分解。在 ACNF/PVA 复合物的 4 个反应结构中,静电作用的作用能远超其他 2 种相互作用类型,在总的结合能中起主要作用。而分散作用远大于斥力作用,表明在 ACNF 与 PVA 反应过程中,分散作用也具有一定的效果。

表 5 ACNF/PVA 复合物的能量分解数据

结构	静电作用能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	互斥作用能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	色散作用能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	总计/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1	-178.59	42.55	-104.20	-240.23
2	-243.16	27.05	-78.93	-295.04
3	-210.90	26.47	-72.49	-256.93
4	-225.29	23.69	-70.50	-272.09

3 结论

(1) 微波-超声波法可以将蔗渣纤维素破碎为

200 nm 的 CNF,乙酰基的引入可以提高其耐水性能和分散性。

(2) 当 ACNF 添加质量分数为 0.5% 时,ACNF/PVA 复合膜拉伸强度达到最大 33.91 MPa,水接触角也从初始的 56.44° 提升至 72.04° 。ACNF 降低了纤维素在使用过程中因吸湿、溶胀而导致性能下降的发生。

(3) 乙酰基团的加入为 PVA 与 ACNF 的结合提供了氢键作用位点,有利于提高复合膜的力学性能,而在 4 种复合物结构主要作用类型皆为静电作用和分散作用。

(4) 将蔗渣作为提取纤维素的来源是可取的,微波-超声波法具有成本低、操作简便、环境友好等特点,有利于双碳目标的实现,为纳米纤维素的制备以及在塑料领域的应用提供理论依据。

参考文献

- [1] 庄贵阳, 窦晓铭, 魏鸣昕. 碳达峰碳中和的学理阐释与路径分析[J]. 兰州大学学报, 2022, 50(1): 57-68.
- [2] Gabriel T, Belete A, Syrowatka F, et al. Extraction and characterization of celluloses from various plant byproducts[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158: 1248-1258.
- [3] Torgbo S, Quan V M, Sukyai P. Cellulosic value-added products from sugarcane bagasse[J]. Cellulose, 2021, 28(9): 5219-5240.
- [4] Xie J, Hse C Y, Cornelis F, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 725-734.
- [5] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.
- [6] 蔡青. 汽车内饰用纤维素纤维增强聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(6): 73-77.
- [7] 文旭, 彭思瑶, 蒋文伟, 等. 关于蔗渣纤维素提取方法的比较研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 250-252.
- [8] 刘侠, 温俊峰, 焦玉荣, 等. 废弃果核壳中纤维素、半纤维素和木质素含量的测定[J]. 榆林学院学报, 2022, 32(2): 6-9.
- [9] 林凤采, 卢麒麟, 林咏梅, 等. 一步法制备乙酰化纳米纤维素及其性能表征[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 559-564.
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 Rev. E.01 [Z]. Wallingford, CT, 2009.
- [11] Weigend F, Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy[J]. Phys Chem Chem Phys, 2005, 7(18): 3297-3305.
- [12] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.

(下转第 210 页)

- 院学报(自然科学版),2008,21(6):74-77,87.
- [3] 李扬.微藻处理污水研究进展[J].水资源开发与管理,2020,(8):13-18.
- [4] Song M,Pei H,Hu W,*et al.*Evaluation of the potential of 10 microalgal strains for biodiesel production [J]. *Bioresource Technology*,2013,141:245-251.
- [5] Brar A,Kumar M,Pareek N.Comparative appraisal of biomass production, remediation, and bioenergy generation potential of microalgae in dairy wastewater[J].*Frontiers in Microbiology*,2019,10:678.
- [6] Batista A P, Ambrosano L, Graça S, *et al.* Combining urban wastewater treatment with biohydrogen production—An integrated microalgae-based approach[J].*Bioresource Technology*,2015,184:230-235.
- [7] 王洪波,王鹏冲,牛旭东,等.栅藻 *Desmodesmus sp.SNN1* 处理生活污水及油脂积累研究[J].山东建筑大学学报,2023,38(5):1-9.
- [8] 杨宋琪,魏喜红,王丽娟,等.不同氮/碳源组合条件下斜生栅藻的生长、光合及油脂产率[J].中国油脂,2020,45(12):112-117.
- [9] Chong A M Y,Wong Y S,Tam N F Y.Performance of different microalgal species in removing nickel and zinc from industrial wastewater[J].*Chemosphere*,2000,41(1-2):251-257.
- [10] 马艳芳,郭亭,何荣玉,等.IAA 对高盐废水培养微藻生长特性与氮磷去除的影响[J/OL].农业机械学报,1-14[2023-12-01].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1964.S.20230924.1752.004.html>.
- [11] 刘明艳.利用海水一味精废水培养淡水微藻及规模化生产物质[D].济南:山东大学,2022.
- [12] Mandotra S K,Kumar P,Suseela M R,*et al.*Evaluation of fatty acid profile and biodiesel properties of microalga *Scenedesmus abundans* under the influence of phosphorus, pH and light intensities [J]. *Bioresource Technology*,2016,201:222-229.
- [13] 陈丽苹.水稻秸秆生物炭对四尾栅藻富集酸性水体中 Mn(II) 的影响机制[D].湘潭:湖南科技大学,2022.
- [14] 谭啸,石琳,段志鹏,等.氮磷比对微囊藻与栅藻磷赋存及分配的影响[J].湖泊科学,2022,34(5):1461-1470.
- [15] Abou-Shanab R A, Ji M K, Kim H C, *et al.* Microalgal species growing on piggery wastewater as a valuable candidate for nutrient removal and biodiesel production[J].*Journal of Environmental Management*,2013,115(115):257-264.
- [16] Fontoura D T J, Rolim S G, Farenzena M, *et al.* Influence of light intensity and tannery wastewater concentration on biomass production and nutrient removal by microalgae *Scenedesmus sp.* [J]. *Process Safety and Environmental Protection*,2017,111(111):355-362.
- [17] Martinez M E, Sánchez S, Jimenez J M, *et al.* Nitrogen and phosphorus removal from urban wastewater by the microalga *Scenedesmus obliquus* [J]. *Bioresource Technology*,2000,73(3):263-272.
- [18] 席晶晶.不同氮磷比混合污水对两种微藻生长的影响及其机制探究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
- [19] 蔡敬,赵陆敏,黄旭雄,穆亮亮.不同氮磷比条件下绿球藻对猪场污水的净化效率[J].环境科学学报,2017,37(10):3696-3701.
- [20] 余江,陶红群,王亚婷,等.磷受控对酿酒废水-微藻培育耦合体系的影响[J].西南交通大学学报,2019,54(3):655-662.
- [21] 王鹏冲.新分离藻株处理生活污水、二级出水及资源化利用研究[D].济南:山东建筑大学,2023.
- [22] 罗淋.基于沼液和市政污水培养的栅藻两步法生长和油脂合成研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.
- [23] 巫小丹.利用有机废水生产微藻生物质的研究[D].南昌:南昌大学,2017.
- [24] 姜孝飞,杜延生,张海平.基于细胞尺度的光照对四尾栅藻生长的影响[J].中国环境科学,2020,40(11):5020-5026.
- [25] 张晶.混合营养模式下利用斜生栅藻同步去除养分和重金属[D].太原:太原理工大学,2022.
- [26] 杜学振,申婷,邢冠润,等.菌藻共生处理猪场废水的效果研究[J].浙江畜牧兽医,2022,47(1):1-7.
- [27] Ferreira A,Ribeiro B,Marques A P,*et al.**Scenedesmus obliquus* mediated brewery wastewater remediation and CO₂ biofixation for green energy purposes [J]. *Journal of Cleaner Production*,2017,165:1316-1327.
- [28] Chen X,Hu Z,Qi Y,*et al.*The interactions of algae-activated sludge symbiotic system and its effects on wastewater treatment and lipid accumulation [J]. *Bioresource Technology*,2019,292:122017.
- [29] 杨小峰,张静,张沁荣.不同氮磷比对斜生栅藻生长的影响[J].科学咨询(科技·管理),2021,(3):90-91.
- [30] Apandi N,Mohamed RSMR,Al-Gheethi A,*et al.**Scenedesmus* biomass productivity and nutrient removal from wet market wastewater, a bio-kinetic study [J]. *Waste and Biomass Valorization*,2019,10(10):2783-2800.
- [31] 凌云,陈姗,石文宣,等.利用城市生活废水培养栅藻以生产生物柴油的研究[J].环境科学与技术,2016,39(1):121-127,170. ■
- (上接第 205 页)
- [13] 孙锦,蓝平,廖安平,等.微波超声波辅助制备木薯淀粉纳米颗粒及其特性表征[J].食品工业科技,2018,39(20):128-134,140.
- [14] 张冬丽.乙酰化玉米秸秆纳米纤维素的制备及应用研究[D].无锡:江南大学,2016.
- [15] 吴振华.不同晶型纳米纤维素的制备表征及乙酰化研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [16] 袁亚芳.乙酰化纳米纤维素的制备及其作为分散稳定剂的应用研究[D].南宁:广西大学,2021.
- [17] 陶鹏.蔗渣纳米纤维素的制备及其热稳定性影响机制研究[D].南宁:广西大学,2019.
- [18] 王正武,潘远凤,蔡平雄.热处理蔗渣纤维素/PVA 复合膜的制备及性能研究[J].塑料工业,2022,50(4):168-175.
- [19] 吴富奇.新型聚乙烯醇/木薯淀粉复合活性食品包装膜的制备与性能[D].南宁:广西民族大学,2021.
- [20] 孟令馨,徐淑艳,谢元仲.聚乳酸/乙酰化纳米纤维素薄膜制备及性能研究[J].食品工业科技,2016,37(11):249-252,258.
- [21] Becke A D. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories [J]. *J Chem Phys*,1993,98(2):1372-1377.
- [22] Lu T, Chen Q X. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems [J]. *Journal of Computational Chemistry*,2022,43(8):539-555. ■