

## 新型 $\alpha$ -纤维素膜制备与性能研究\*

吴 江 曹义鸣 袁 权\*\*

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

**摘 要** 以 *N*-甲基氧化吗啉为溶剂制备了  $\alpha$ -纤维素膜并对其机械性能、液体渗透性能以及耐酸、碱性能进行了考察。 $\alpha$ -纤维素膜机械强度达 133.3 MPa, 比其他方法制备的纤维素膜高 30% ~ 60%。 $\alpha$ -纤维素膜对牛血清蛋白的截留率达到 98%, 在 pH1 至 pH9 范围内液体渗透流量保持稳定。文章通过与其他纤维素膜比较, 进一步揭示了新的制膜方法对纤维素膜结构和性能的影响。

**关键词**  $\alpha$ -纤维素膜, *N*-甲基氧化吗啉, 机械性能, 化学稳定性

纤维素是以 *D*-葡萄糖基构成的链状高分子化合物, 每个葡萄糖基环均含有 3 个羟基, 具有优良的亲水性和耐酸碱性能。但由于纤维素分子链内和分子链间羟基上的氢键作用, 纤维素难溶于溶剂。醋酸纤维素是纤维素的化学衍生物, 是纤维素与醋酸酐反应、通过化学改性后得到的, 易溶于普通溶剂(如丙酮、NMP、DMAc、DMSO 等), 是优越的膜分离材料, 在透析、气体分离以及渗透汽化等方面得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。尤其在液体分离中, 醋酸纤维素因具有优良的亲水性能和较好的耐污染性能, 一直被认为是最具发展潜力的膜材料。但作为纤维素化学衍生物的醋酸纤维素的耐酸碱能力比纤维素差, 易水解, 抗生物侵蚀性弱等, 在使用过程中, 醋酸纤维素高分子膜对 pH 值适用范围有严格要求, 限制了其使用范围<sup>[4]</sup>。因此, 直接以纤维素为材料制备分离膜是膜材料研究的重要课题。

$\alpha$ -纤维素是植物纤维中最稳定的成份, 包含纤维素与抗碱的非纤维素碳水化合物, 具有优越的耐酸碱性能。由于具有极强的氢键作用,  $\alpha$ -纤维素热性能稳定, 玻璃化转变温度为 220℃, 加热到 240℃ 发生分解而不熔融。以往是用化学方法, 将它先变为纤维素黄酸盐或铜络合物后, 然后用溶剂再生得到可溶解的再生纤维素<sup>[5]</sup>。但化学方法破坏了纤维原有的天然特性, 聚合物降低, 机械强度亦差, 抗酸碱性能减弱<sup>[6]</sup>。

为保留天然纤维素天然特性, 各国科学家都在致力寻找可以直接溶解天然纤维素的方法。近 30 年来, 若干种纤维素溶剂体系得到广泛研

究<sup>[7-10]</sup>, 其中 *N*-甲基氧化吗啉(简称 MMNO)被认为是最有前途的纤维素有机溶剂<sup>[11-15]</sup>。研究发现该溶剂不仅无毒, 无污染, 对设备无腐蚀, 而且因其溶解纤维素的过程完全属于物理溶解, 较多地保留了纤维素的天然特性, 制备的纤维素纤维无论在强度、吸水率、缩水率等方面都超越了传统的使用化学溶解方法制备的粘胶纤维的性能, 成为新一代纤维素纤维<sup>[15]</sup>。本文将使用 MMNO 直接溶解  $\alpha$ -纤维素, 制备纤维素膜; 对其物理性能、化学稳定性以及液体渗透性能等方面进行研究, 并与醋酸纤维素膜及 Cellophane 膜进行比较。

## 1 实验

### 1.1 膜材料及试剂

$\alpha$ -纤维素由美国 Sigma 公司提供, 平均聚合度(DP)  $\approx$  1000, 纯度 > 99%。

MMNO 从日本东京化成工业株式会社购买, 原商品含水 50 wt%, 采用真空蒸馏方法脱水到 13.3 wt% 备用。

### 1.2 膜制备

**1.2.1  $\alpha$ -纤维素膜制备**  $\alpha$ -纤维素膜采用流涎法制备, 在 110℃ 温度下, 用含水量 13.3 wt% 的 MMNO 溶剂与  $\alpha$ -纤维素混合、搅拌溶解, 制成 15 wt% 纤维素制膜液; 然后把这制膜液用刮刀刮在洁净的玻璃板上, 先在真空中蒸发数分钟后, 连同玻璃板一起浸入水浴中充分凝胶, 得到厚度为 120  $\mu$ m 左右的透明均质膜; 再经水漂洗处理, 最后干燥得到干膜备用。

**1.2.2 醋酸纤维素膜制备** 醋酸纤维素膜制备

\* 2001-10-22 收稿, 2001-12-25 修稿; \*\* 通讯联系人

也采用流涎法,但它与  $\alpha$ -纤维素膜制备不同,没有水浴凝胶步骤.即按照配比要求(醋酸纤维素/丙酮 = 15 wt/85 wt),将醋酸纤维素(乙酰基含量为 39.8%)和丙酮聚合物溶液混合,经搅拌溶解后,静置数天脱泡;然后用刮刀刮在洁净玻璃板上,直接置于空气中缓慢挥发 24 h,再放入真空干燥箱干燥 24 h(干燥温度 80℃),得到厚度约为 30  $\mu\text{m}$  的均质醋酸纤维素膜.

1.3 膜性能评价

1.3.1 机械性能测定 干态膜的拉伸强度( $\sigma$ ),断裂伸长率( $\epsilon$ )用岛津 AG-2000 性能测试仪分别测定.样本尺寸为 60 mm  $\times$  6 mm(长  $\times$  宽),拉伸速率为 100 mm/min.测试温度为 24℃,相对湿度为 45%.

1.3.2 表观形态测定  $\alpha$ -纤维素膜的形态用日本日立公司生产的 S-3200 型电子显微镜表征.样品用液氮冷冻后、机械折断得到.

1.3.3 膜的液体通量及截留率测定 膜性能评价装置如图 1 所示.膜支撑在烧结多孔镍板上,装入不锈钢渗透池,有效膜面积为 16  $\text{cm}^2$ .渗透池温度用恒温槽控制,误差为  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .液体渗透通量及截留率使用 0.1 wt% 牛血清蛋白(分子量 67000)水溶液测定,液体溶液由压力泵提供,膜两侧压差由渗透池出口阀调节,范围从 0.1 MPa 到 3.0 MPa.液体渗透通量根据单位时间内透过膜的液体体积计算,计算公式如式(1)所示;牛血清蛋白浓度用 Shimadzu 的 UV-260 紫外-可见光分光光度计测量,截留率由公式(2)计算.

液体渗透通量( $Q$ ) =  $\frac{\text{透过量}}{\text{膜面积} \times \text{时间}}$  ( $1/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) (1)

截留率 =  $\left(1 - \frac{\text{渗透液吸光度}}{\text{原液吸光度}}\right) \times 100(\%)$  (2)

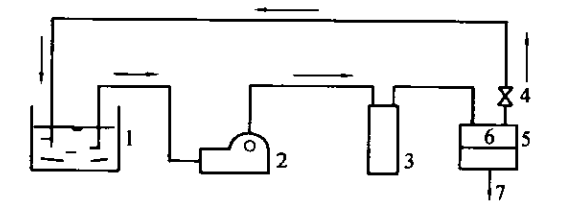


Fig. 1 Schematic diagram of liquid permeation apparatus  
1) Feed tank; 2) Feed pump; 3) Buffer tank; 4) Exit valve; 5) Permeation cell; 6) Membrane; 7) Permeate

2 结果和讨论

2.1 制膜液浓度对成膜性的影响

MMNO 是环状的叔胺氧化物(如图 2),通过叔胺上的 N 和 O 与纤维素的羟基作用,拆散纤维素分子链间羟基上的氢键连接,使  $\alpha$ -纤维素溶解<sup>[16,17]</sup>.

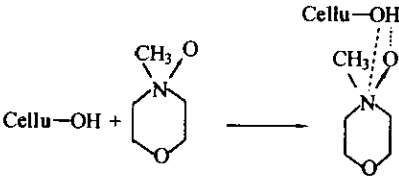


Fig. 2 The mechanism of MMNO dissolving cellulose

MMNO 的熔点是 172℃.室温下,MMNO 为白色晶体,不能溶解  $\alpha$ -纤维素,只有在液态下方可溶解  $\alpha$ -纤维素.吸水可以使熔点降低.MMNO 中水含量越高,MMNO 的熔点越低,但溶解  $\alpha$ -纤维素能力变差;水含量越低,成为溶液使  $\alpha$ -纤维素溶解的温度越高.对含水量为 13.3 wt% 的 MMNO,当温度低于 72℃ 时,溶液中出现白色晶体.因此,本论文选用含水量 13.3 wt% 的 MMNO 溶液作为制膜溶剂,制膜温度控制在 110℃.

当制膜温度一定时,制膜液浓度是影响粘度的主要因素,粘度太高或太低都不适合用流涎法制膜.此外,制膜液浓度高低还影响最后得到的膜机械性能.

Table 1 Influence of cellulose solution concentration on the membrane performance

| Cellulose solution concentration (wt %) | Preparation temperature (°C) | Flow status                                       | Tensile strength of the membrane |
|-----------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------|
| 8                                       | 110                          | Highest flowability, be able to cast membrane     | Poor                             |
| 10                                      | 110                          | Higher flowability, be able to cast membrane      | Low                              |
| 15                                      | 110                          | Optimal flowability, be suitable to cast membrane | High                             |
| 20                                      | 110                          | Poor flowability, be unable to cast membrane      | -                                |

表 1 列出了制膜液浓度对制膜液的粘度和膜的机械性能影响.当浓度低于 10 wt% 时,制液膜粘度太低,膜液容易在玻璃板上流失,膜厚难以控制;而且得到的膜针孔多,机械强度低.当浓度高于 20 wt% 时,由于粘度太高,膜液难以在玻璃板

上流涎,不能制膜.实验表明,15 wt%制膜液最适宜用于制备  $\alpha$ -纤维素膜,而且得到的膜机械强度高.

## 2.2 $\alpha$ -纤维素膜的机械性能

我们知道,MMNO 溶解  $\alpha$ -纤维素是通过叔胺上的 N 和 O 与纤维素的羟基作用、拆散纤维素纤维分子链之间的氢键连接进行的.因此,其溶解过程属于物理溶解,较多地保留了纤维素的原有天然特性.与其它用化学方法制得的纤维素膜相比,具有较高的机械性能.

使用两种规格聚合度 ( $DP \approx 600$  与  $DP \approx 1000$ )的  $\alpha$ -纤维素制备纤维素膜,其中,用  $DP \approx 600$  的  $\alpha$ -纤维素制备的膜记为 1<sup>#</sup>膜,  $DP \approx 1000$  的  $\alpha$ -纤维素膜记为 2<sup>#</sup>膜,制膜液浓度为 15 wt%.

这两种膜的拉伸强度( $\sigma$ )与断裂伸长率( $\epsilon$ )列在表 2.为方便比较,表 2 同时列出了用其他方法制备的 Cellophane 膜和纤维素膜数据.可以看出,用 MMNO 制备的  $\alpha$ -纤维素膜具有较高的拉伸强度( $\sigma$ ),其机械性能有明显的改善.高强度的材料通常有较低的断裂伸长率,本工作得到的  $\alpha$ -纤维素的  $\epsilon$  只有 6%左右.

比较 1<sup>#</sup>膜与 2<sup>#</sup>膜拉伸强度与断裂伸长率数据,还可看出,材料本身的聚合度高低影响膜的机械性能.  $DP \approx 1000$  的  $\alpha$ -纤维素膜比的  $\sigma$  比  $DP \approx 600$  膜约增加 33%,但  $\epsilon$  有所降低,约下降 17%.因此,高聚合度的  $\alpha$ -纤维素可以制备高强度的纤维素膜.

Table 2 The mechanical performance of  $\alpha$ -cellulose membranes

| Membranes                          | Preparation method | Degree of polymerization | $\sigma$ (MPa) | $\epsilon$ (%) |
|------------------------------------|--------------------|--------------------------|----------------|----------------|
| 1 <sup>#</sup>                     | MMNO solvent       | 600                      | 88.6           | 6.5            |
| 2 <sup>#</sup>                     | MMNO solvent       | 1000                     | 133.3          | 5.4            |
| Cellophane <sup>*</sup>            | —                  | 600                      | 75.8           | 15.3           |
| Cellulose membrane <sup>〔18〕</sup> | DMSO/PF            | —                        | 48             | 14             |
| Cellulose membrane <sup>〔19〕</sup> | Cuoxam/zincoxene   | 685                      | 83.1           | 30             |
| Cellulose membrane <sup>〔20〕</sup> | Cuoxam             | 1210                     | 104            | 17             |

<sup>\*</sup> Purchased from sino-american biotechnology Co

## 2.3 $\alpha$ -纤维素膜的渗透性能

2.3.1  $\alpha$ -纤维素膜的形态 图 3 是膜断面的 SEM 照片.可以看出,用真空蒸发、然后再浸入水浴凝胶方法制备的  $\alpha$ -纤维素膜的断面为均质结构,没有大孔的缺陷存在.

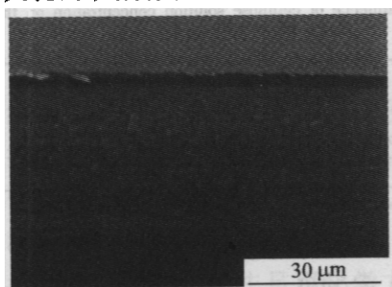


Fig. 3 SEM micrograph of cross-section of  $\alpha$ -cellulose membrane

进一步用气体渗透法测定干膜对  $N_2$ 、 $O_2$  和  $H_2$  渗透速率,表明该  $\alpha$ -纤维素膜具有微孔结构,  $O_2/N_2$  和  $H_2/N_2$  分离系数分别为 0.88 和 2.2(测试压力为 50 kPa),气体渗透膜流动为孔流.图 4 给出了不同压力下各种气体透过  $\alpha$ -纤维素膜的情形.从图中可以看出,气体渗透速率随压力增大而

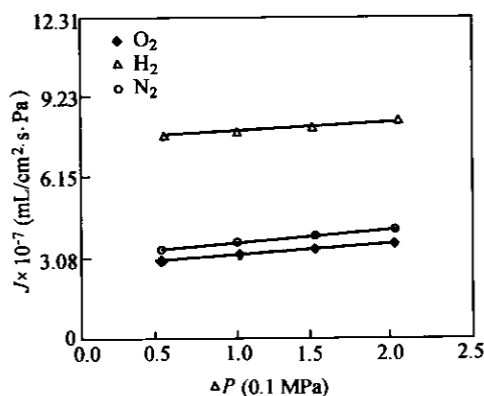


Fig. 4 Pressure dependency on permeation rates of various gases with  $\alpha$ -cellulose membrane

线性增加,气体渗透方式属于粘性流动.根据 Yasuda-Tsai 公式<sup>〔21〕</sup>,从氮气渗透速率直线的截距与斜率,计算得到平均膜孔径约 45 nm.

2.3.2  $\alpha$ -纤维素膜的渗透及截留性能 在 20℃,操作压力 0.1~3.0 MPa 下,使用浓度为 0.1 wt% 的牛血清蛋白水溶液,对  $\alpha$ -纤维素膜进行了液体渗透实验,其结果如图 5 和图 6 所示.从图 5 可以看出,牛血清蛋白截留率随压力变化规律可分两

个阶段,起始,膜对牛血清蛋白截留率随压力增加而增大,当实验压力在 0.4 MPa 以后,牛血清蛋白截留率大于 98%,而且基本上不随压力变化。

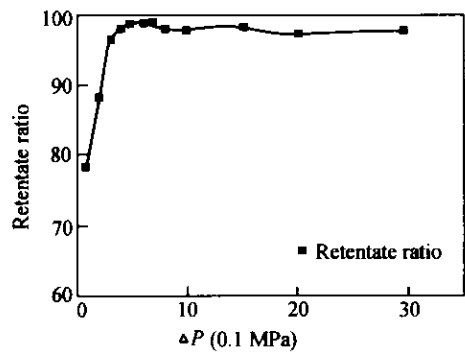


Fig.5 Retentate ratio of bovine serum albumin versus throughput pressure

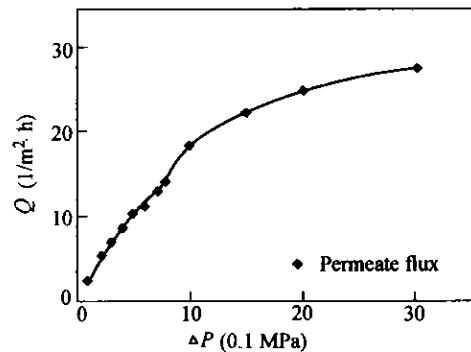


Fig.6 Permeate flux versus throughput pressure

类似结果在液体渗透速率随压力变化规律也可以看到,如图 6 所示.液体渗透速率随压力增加而增大,也可分为两个阶段.在较低压力下,液体渗透速率随着压力的增加较大斜率线性增加;当操作压力差高于 0.9 MPa 后,液体渗透速率随压力的变化以比起初阶段较小的斜率缓慢增加.这可能是因为  $\alpha$ -纤维素膜的多羟基结构,溶解在膜中的水与纤维素作用而使膜强烈地溶胀,从而使  $\alpha$ -纤维素膜的膜孔径减小。

因此,在低压阶段,膜孔较大,对牛血清蛋白

截留率较低.随着压力增大,水在膜内溶解增加,膜不断溶胀,膜孔逐渐减小.当膜孔小于牛血清蛋白分子时,牛血清蛋白基本上被膜截留.同样由于膜孔减小,压力对液体渗透膜的影响减弱,反映到渗透速率压力变化的斜率减小。

2.4  $\alpha$ -纤维素膜的耐酸、碱性能

纤维素在酸水或碱水溶液中要发生酸性或碱性水解反应,化学结构破坏,纤维素发生降解,使膜性能变坏.表 3 比较了  $\alpha$ -纤维素膜与 CA 膜浸泡在不同酸性或碱性溶液后,水渗透性能的变化.膜浸泡于不同浓度  $H_2SO_4$  或  $NaOH$  溶液,pH 值分别为 1、5 和 9,浸泡时间为 5 天,取出后用去离子水洗净至溶液呈中性.然后测定其纯水渗透通量  $Q_1$ ,与膜的初始纯水通量值  $Q_0$  比较.从表 3 可以看出,经 pH1 酸性溶液或 pH9 碱性溶液浸泡后, $\alpha$ -纤维素膜水渗透通量与初始水通量相比,仅增加 5%或 8%.而经同样条件处理的 CA 膜的水通量却增加了 60%或 100%.可见,与 CA 膜相比, $\alpha$ -纤维素膜具有更优越的耐酸碱性能。

Table 3 Comparative of the chemical resistance of  $\alpha$ -cellulose membrane and cellulose acetate(CA)

|           | pH                           | 1    | 5    | 9    |
|-----------|------------------------------|------|------|------|
| $Q_1/Q_0$ | $\alpha$ -cellulose membrane | 1.05 | 1.01 | 1.08 |
|           | CA                           | 1.6  | 1.02 | 2    |

综上所述,MMNO 为溶剂制备的  $\alpha$ -纤维素膜,具有优良的机械性能,与其他方法制备的纤维素膜比较,机械性能具有明显地改善;原料的聚合度和制膜液中原料浓度影响膜的机械性能. $\alpha$ -纤维素膜具有优良的液体渗透性能,对牛血清蛋白的截流率达到 98%.由于  $\alpha$ -纤维素膜的多羟基结构特点,膜孔径会因为膜的吸水溶胀而发生变化,因此, $\alpha$ -纤维素膜的液体渗透流量和截留率随着压力变化在低压和高压阶段表现出明显不同趋势. $\alpha$ -纤维素膜比醋酸纤维素具有更优越的耐酸碱能力,在 pH1 至 pH9 范围内,渗透流量保持稳定。

REFERENCES

1 Duenweg G,Steinfeld L,Ansorge W. Eur Pat Appl,EP 574699 A2.1993-10-22

2 Petrak K,Pitts E. J Appl Polym Sci,1980,25:879 ~ 886

3 Stern S A,Sen S K,Rao A K. J Macromol Sci-Phys,1974,B10(3):507 ~ 541

4 Nagy E,Borlai O,Ujhidy A. J Membr Sci,1980,7:109 ~ 118

5 Turbak A F,Hammer R B,Davies R E,Hergert H L. Chemtech January,1980,1:51 ~ 57

- 6 Struszczy H. *Chemical Fibers International*, 1996, 9: 46 ~ 58
- 7 Turbak A F, Hammer R B, Davies R E, Gergert H L. *Chemtech J*, 1980, 1: 51 ~ 57
- 8 Didier G. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1980, 18: 13 ~ 25
- 9 Turbak A F. *Tappi*, 1984, 67: 95 ~ 102
- 10 Hudson S M, Cuculo J A, Wadsworth L C. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1983, 21: 651 ~ 670
- 11 Chanzy H, Paillet M. *Polymer*, 1990, 31: 400 ~ 405
- 12 Mortimer S A, Peguy A A. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 1747 ~ 1756
- 13 Nechwatal A, Nicolai M, Mieck K P. *Textile Chemist and Colorist*, 1996, 28: 24 ~ 27
- 14 Meng Zhifen(孟志芬), Hu Xuechao(胡学超), Zhang Tanli(章潭莉). *Synthetic Fiber in China(合成纤维)*, 1998, 27(6): 7 ~ 10
- 15 Jin Ligu(金立国), Wang Xiaofeng(汪晓峰), Liu Qiang(刘强). *Synthetic Fiber in China(合成纤维)*, 1998, 27(1): 18 ~ 22
- 16 Maia E, Peguy A, Pérez S. *Cellulose Organic Solvents*, 1981, B37: 1858 ~ 1862
- 17 Maia E, Pérez S. *Cellulose Organic Solvents*, 1982, B38: 849 ~ 852
- 18 Zhang Lina(张俐娜), Wang Hao(王浩). *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)*, 1995, 15: 33 ~ 37
- 19 Zhang L, Yang G, Fang W. *J Membr Sci*, 1991, 56: 207 ~ 215
- 20 Zhang L, Yang G, Xiao L. *J Membr Sci*, 1995, 103: 65 ~ 71
- 21 Yasuda H, Tsai J T. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18: 805 ~ 819

## PREPARATION OF NOVEL $\alpha$ -CELLULOSE MEMBRANES AND STUDIES ON THEIR PERFORMANCES

WU Jiang, CAO Yiming, YUAN Quan

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

**Abstract** Novel  $\alpha$ -cellulose membranes were prepared by using amine oxides as solvent. The mechanical performance, liquid permeation rates and the chemical resistance of the membranes were investigated. The tensile strength of the  $\alpha$ -cellulose membranes can be up to 133.3 Mpa and 30% ~ 60% stronger than the cellulose membranes prepared from other methods. The retentate ratio of bovine serum albumin of the  $\alpha$ -cellulose membranes can be up to 98%, and the liquid flux of the membranes can keep constant in a rather large pH range from pH1 to pH9. The effect of membrane preparation process on the performances of  $\alpha$ -cellulose membrane was also revealed by comparatively studying the performances of other cellulose membranes which using different methods prepared.

**Key words**  $\alpha$ -Cellulose membrane, *N*-Methylmorpholine *N*-oxide, Mechanical performance, Chemical resistance