

溶解-再生纤维素膜及其分离研究进展

侯 婷, 陈 进, 马文娇, 李本刚, 顾晓利, 何 明*

(南京林业大学理学院, 南京 210037)

摘要:纤维素作为自然界中储量最大的天然高分子化合物, 具有价格便宜、无毒、无污染和良好的生物可降解性等优点, 通过溶解再生的方法制备的纤维素膜亲水性好、渗透性高、热稳定性高和耐污性强, 在化工分离领域受到广泛关注。本文首先概述了纤维素溶解体系的发展近况, 之后重点对通过直接溶解的方法制备的再生纤维素膜在水相有机物分离、离子分离和气体分离方面的研究进行了总结, 并对今后的发展方向进行了展望。

关键词:溶解; 再生纤维素膜; 分离

引言

随着近年来石油、煤炭等储量的减少以及人工合成的高分子材料难降解引发的环境问题, 人们越来越多地将目光集聚到可再生资源 and 能源的利用上。纤维素作为可再生生物质资源, 是自然界中分布最广、储量最大的天然高分子产物, 具有良好的生物相容性、生物可降解性和低毒性, 被认为是未来开发新能源及新材料的重要原料^[1]。

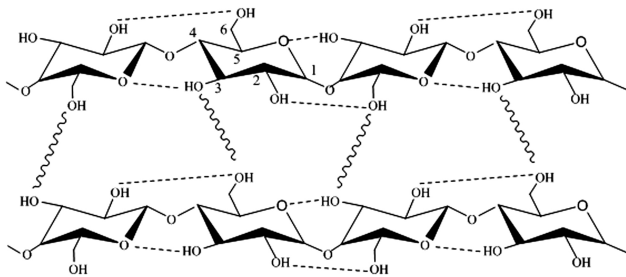


图 1 纤维素的结构

Figure 1 The structure of cellulose

纤维素的化学结构由很多 D-吡喃葡萄糖残基以 β -(1,4) 糖苷键连接而成的线性大分子, 如图 1 所示。纤维素分子结构以椅式构象最为稳定, 这种构象决定了纤维素高分子链的平直走向, 键接的氧原子和葡萄糖环上的氧原子形成分子内及分子间氢键, 使纤维素分子排列紧密具有较高的结晶度, 导致不溶于水及一般有机溶剂^[2, 3]。X 射线研究证明, 纤维素大分子的聚集态结构包括结晶区和无定形区, 结晶区内分子排列整齐、有规则并呈现清晰的吸收峰。无定型区分子排列松弛、不规则, 其取向大部分与纤维轴平行。水仅能对纤维素发生有限溶胀, 而某些酸、碱、盐的水溶液可渗入纤维结晶区使纤维素无限溶胀, 最终破坏氢键作用降低纤维素的聚合度而溶解, 因此选择合适的溶解体系成为制备再生纤维素材料的关键^[4, 5]。

目前, 纤维素的溶解主要包括衍生化反应体系和非衍生化体系(即直接溶解法)两大类, 通过不同溶解体系制备的纤维素材料已涉及到纤维素膜、纤维素纤维、水/气凝胶及微球, 广泛应用于包装材料、分离

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.12.006

收稿:2018-05-31;修回:2018-09-07;

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21774059);

作者简介:侯婷(1992-),女,在读硕士研究生,研究方向为纤维素基膜材料方面;

* 通讯联系人, Tel:025-85427621; E-mail:heming@njfu.edu.cn.

领域、纺织产品、生物医学材料、吸附剂等方面^[6, 7]。其中,通过直接溶解法制备的再生纤维素膜具有亲水性高、生物相容性好、抗污染等优点,在透析、液相、气体分离(包括水蒸气和混合气体的分离)、渗透汽化等诸多方面具有应用价值^[8]。本文根据膜结构本身具备的特点和被分离物质种类的不同,对近几年通过不同溶解体系制备的再生纤维素膜在有机物分离、离子分离和气体分离领域的研究发展进行了总结。

1 纤维素的溶解

1.1 衍生化溶剂体系

在衍生化反应过程中,通常纤维素的羟基与衍生化溶剂发生化学反应生成具有新官能团的纤维素中间体,促进纤维素的溶解。如黏胶法作为纤维素的传统溶解方法,是通过 CS₂ 与碱纤维素反应生成水溶性的纤维素黄原酸酯,在酸性水溶液用于制备黏胶纤维。而类似于黏胶法的氨基甲酸酯法,是通过纤维素与尿素在高温下发生衍生化反应生成纤维素氨基甲酸酯,进而溶于盐碱溶液发生水解^[9]。前者在生产过程中会产生硫化氢、二硫化碳等有害气体,污染环境。后者制备工艺中溶剂消耗很大,制备工艺不成熟,限制了其进一步应用。此外,衍生化反应过程往往会带来纤维素结构的破坏和聚合度的下降,影响材料的力学强度和耐酸碱性等性能^[10]。

2014 年,谢海波课题组从生物质与 CO₂ 整合利用的角度出发,开发了新型的纤维素溶解体系,在 0.2MPa CO₂ 压力下,超强有机碱化合物 1,8-二碳杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)在 DMSO 有机体系中通过与纤维素分子作用,在 3h 内可溶解 10%(wt)纤维素,并形成 CO₂ 开关型离子化合物,其作用机理如图 3 所示^[11]。

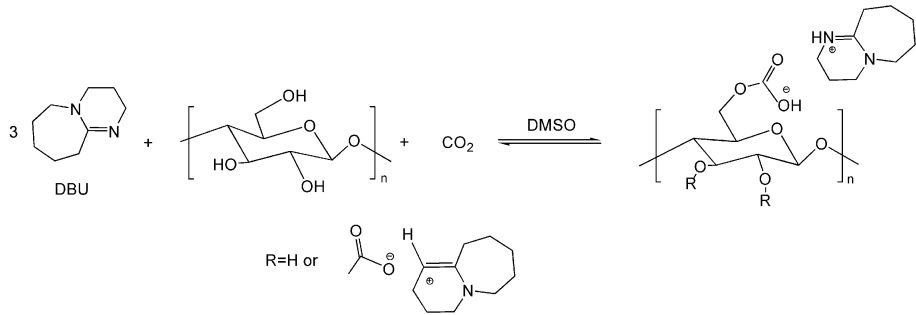


图 2 DBU 参与纤维素的溶解过程

Figure 2 DBU is involved in the dissolution of cellulose

1.2 非衍生化溶剂体系

非衍生化体系是通过溶剂与纤维素相互作用生成新的氢键来破坏纤维素分子间和分子内氢键,从而实现直接溶解纤维素的过程。如 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)作为非衍生化试剂是最早出现的纤维素溶解体系,当温度超过 85℃时,NMMO 分子可以将纤维素结晶区转化为无定形区,NMMO 通过与纤维素分子链上的羟基互相作用,形成叠加离子相互作用的氢键络合物,水分子参与了纤维素与 NMMO 之间的电子给体-受体作用,破坏纤维素的分子间氢键,导致纤维素溶解^[12]。LiCl/DMAc 也是一类广泛使用的纤维素溶解体系,一般认为,Li⁺与 DMAc 的羰基紧密结合,游离的 Cl⁻与纤维素相互作用,和[Li(DMAc)]⁺形成多种形式的中间体,通过电荷-电荷排斥作用和大体积效应,增强溶剂向纤维素晶区渗透,破坏纤维素分子晶区的氢键网络,直至发生完全溶剂化而溶解。离子液体的出现为直接溶解纤维素开辟了一条全新的路径^[13, 14]。加热时,离子液体中缔合的离子对发生解离形成游离的阴离子和阳离子,阴、阳离子与纤维素羟基通过分子间协同作用破坏纤维素 I 晶型,电荷失衡导致纤维素溶解^[15, 16]。当溶解体系中含水量大于 1%(wt)时,水分子参与纤维素羟基的氢键竞争,降低了纤维素在离子液体中的溶解性^[17]。

此外,以 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Li^{+} 等阳离子, I^{-} 、 Cl^{-} 、 SCN^{-} 、 ClO_4^{-} 等阴离子为代表的无机盐水合物,作为纤维素的溶解体系也受到广泛关注。阳离子与纤维素上的羟基直接作用,结合成新的氢键网络,破坏了原本的氢键结构,导致纤维素溶解^[18]。其中, ZnCl_2 无机盐水合物作为纤维素溶剂,具有绿色、稳定、溶解条件温和等优点。溶解后的纤维素结晶区减少,非结晶区增多,晶区结构由 I 晶型转化为 II 晶型。

随着近年来新型纤维素溶解体系向低成本、绿色化方向发展的趋势,武汉大学张俐娜团队开发了碱/尿素(硫脲)绿色水溶剂体系,该体系经低温预冷后可快速溶解纤维素^[19]。实验表明,纤维素在 NaOH /尿素溶液中与溶剂分子形成尿素为壳包合纤维素- NaOH 键合物的蠕虫状包合物,氢键驱动大分子和溶剂小分子之间自组装形成复合物,使分散后的纤维素分子保持稳定状态,促进大分子低温溶解^[20, 21]。此外,温度、纤维素结晶度、分子量以及添加剂对纤维素在 NaOH /尿素(硫脲)体系中的溶解性有很大影响^[22]。

2017 年,Wei 等^[23]通过调控四丁基氢氧化铵(TBAH)/尿素水溶液体系的双亲性,破坏了纤维素的氢键,从而实现纤维素的溶解。在此基础上,Chen 等^[24]在 2018 年发现四丁基氢氧化铵/二甲亚砜(TBAH/DMSO)混合溶剂体系可在室温下实现纤维素的高效溶解,研究认为,该溶解机理是一种协同溶解作用,即 DMSO 在 TBAH 存在下,产生少量自由基,进攻纤维素羟基,引发自由基反应,使纤维素分子间羟基结构暴露在 TBAH/DMSO 混合溶剂中,发生电子供体-受体配位效应,导致纤维素结构破坏而溶解,如图 3 所示。

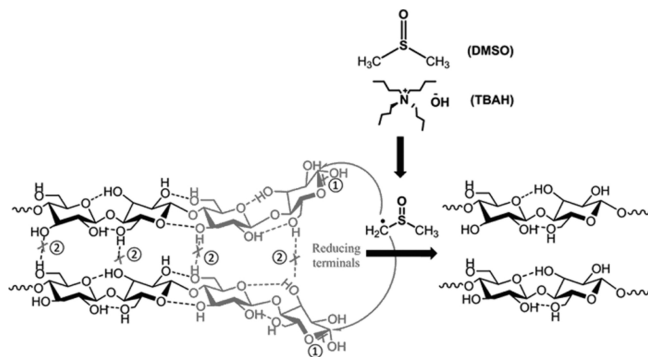


图 3 TBAH/尿素体系纤维素溶解机理

Figure 3 Cellulose dissolution mechanism in TBAH/urea system

2 再生纤维素膜的分离特性

通过上述衍生化或非衍生化体系溶解纤维素,再经过一定的制膜工艺,即可制备再生纤维素膜。然而,衍生化反应往往是通过与纤维素分子结构上的羟基进行氧化、交联、醚化、酯化和接枝共聚等^[25],会造成纤维素降解,导致聚合度、结晶度下降,力学性能和耐酸、碱能力下降,最终直接影响膜性能,限制了其应用范围。相对而言,通过直接溶解法制备的再生纤维膜具有结构更为致密、阻隔性能好、力学强度大、生物相容性好及可降解性等优点,受到更多研究者的关注。因此,本文以下部分重点介绍了通过直接溶解法制备的再生纤维素膜分别在水相有机物分离、离子分离和气体分离领域内的最新研究进展。

2.1 有机物分离

再生纤维素分离膜的强亲水性决定了其水通量较大和抗污染性能优异的特点,因此常用于分离水相中不同分子尺寸的有机物,应用于食品、医药、水处理等领域。如再生纤维素超滤膜,其截留分子量为 $1000\text{Da} \sim 20000\text{Da}$,通过筛分作用原理可以分离蛋白质、酶、多糖等有机物^[26, 27]。如张潇等^[28]将 NaOH /尿素体系下制备的再生纤维素膜浸渍于丙烯酰胺溶液中,以硝酸铈铵为引发剂在纤维素结构上原位接枝丙烯酰胺,制备聚丙烯酰胺-纤维素复合膜。该膜的纯水通量为 $26.4\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,对牛血清蛋白(BSA)的

截留率达 96 %。李帅等^[29]以 NMMO 为纤维素溶剂,丁二酸和聚乙烯吡咯烷酮 K30 分别为交联剂、致孔剂,通过相分离法(即利用铸膜液中的溶剂和凝固浴中的非溶剂交换发生相分离)制备再生纤维素超滤膜,其纯水通量为 25.28L/(m²·h),对 BSA 的截留率为 90.31 %,并具有较好的耐化学性和降解性。Wang 等^[30]通过原子转移自由基(ATRP)聚合,在再生纤维素膜表面分别接枝甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)和丙烯酸纳(AAS)制备再生纤维素超滤膜。结果表明,纤维素膜表面的 HEMA 可以减小膜孔径,阻隔纳米粒子和 BSA 分子,而 AAS 不能附着在纳米纤维膜的表面,但可以填充微孔结构,起到阻隔作用,该膜可用于自然水的纯化以节约水资源。此外,利用水溶性聚合物与染料的络合作用,再生纤维素超滤膜也可用于混合溶液中染料的分离,如利用聚苯乙烯磺酸钠、聚乙烯醇与亚甲基蓝染料的络合作用,对亚甲基蓝染料的截留率达 99 %^[31]。

对基于溶解法制备的再生纤维素膜研究更多的是作为纳滤膜,其孔径大小可以控制在 1nm~1.2nm 之间,推动力 Δp 小于 1.0MPa,通过筛分作用可以截留相对分子量为 200~1000Da 的物质,如染料、抗生素、氨基酸等,应用在染料脱盐、抗生素的浓缩和纯化、化学与医药废水的脱色等方面^[32]。如通过 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐直接溶解纤维素制备的再生纤维素膜,对刚果红染料(分子量为 696Da)的的截留率高达 99.7 %,并表现出良好的抗污染性能^[33]。Weng 等^[34]利用 NMMO 体系溶解 6 % (wt) 竹纤维制备再生纤维素膜,分别经过 1mol/L NaOH 溶液水解作用和 3 % (wt) 氯乙酸羧甲基化作用后制备再生纤维素纳滤膜(BC-NFM), Δp 为 0.5MPa 时,对 100mg/L 甲基橙(分子量为 327.33Da)和甲基蓝(分子量为 799.80Da)染料的通量和截留率分别为 12.31L/m²·h、10.12L/m²·h 和 93 %、98.9 %,如图 4 所示。

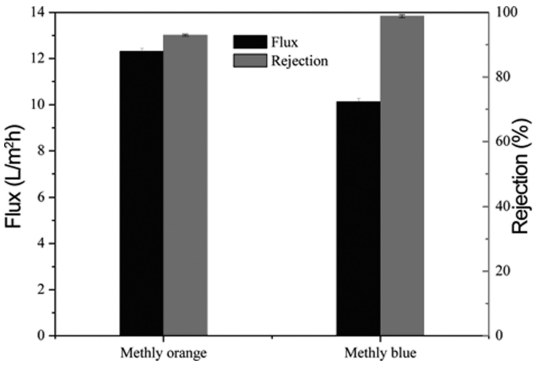


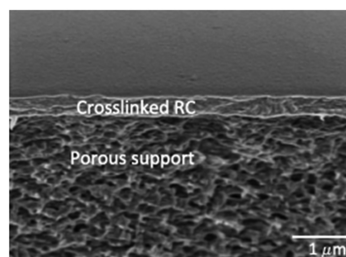
图 4 BC-NFM 纳滤膜的水通量和染料截留率

Figure 4 Dye retention rates and steady water fluxes of the BC-NFM in treatment of dye aqueous solution

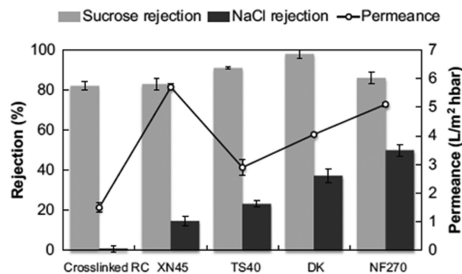
除了通过膜的筛分作用阻隔有机物分子外,在纤维素膜表面接枝特殊官能团,利用静电吸附作用对有机物分子也可以起到阻隔作用。如白倩等^[35]在 LiOH/尿素水溶液体系直接溶解棉短绒制备的纤维素膜基础上,采用 TEMPO 氧化法对纤维素膜表面进行氧化,并通过接枝乙二胺制备了阳离子化多孔纤维素膜。该膜对阴离子型染料二甲酚橙(分子量为 760.60Da)分子具有良好的吸附效果,其染料截留率高达 92 %。同样,Wang 等^[36]利用 LiOH/尿素水溶液体系直接溶解棉短绒制备的再生纤维素膜,通过 TEMPO 氧化后接枝聚乙烯亚胺,由于吸附作用对二甲酚橙和甲基蓝的截留率分别为 96 %和 93 %。

然而,通过上述方法制备的均一再再生纤维素膜由于膜的厚度较大,往往通量较低,实用价值不大。而以无纺布、聚丙烯腈等高强度材料作为多孔支撑层,通过涂膜等工艺将纤维素材料在支撑层表面可以形成厚度为 0.01 μ m~0.2 μ m 的致密超薄层,有效提高膜通量和分离效率,这类复合膜材料通常包括选择分离层、多孔层和高强度支撑层^[37]。如 Puspasari 等^[38]将 LiCl/DMAc 体系溶解的纤维素涂覆在聚丙烯腈多孔膜上,通过纤维素上的羟基与戊二醛在酸性条件下进行交联反应,膜表面形成厚度为 0.15 μ m 交联层,如图 5(a)所示。该交联后的再生纤维素膜的截留分子量在 300Da,通过筛分作用对蔗糖分子的截留率为 80 %,与其它商品纳滤膜(XN45、ST40、DK、NF270)相比,对 NaCl 没有阻隔作用,如图 5(b)所示,

可用于食品、制药及海水淡化领域。同时,该课题组将同样方法制备的再生纤维素膜用于废水中染料的分
离,对 100mg/L 刚果红染料的截留率达 98%^[39]。



(a)



(b)

图 5 (a)交联膜的截面 SEM;(b)糖盐混合物的通量和截留率

Figure 5 (a) SEM of crosslinked RC membranes; (b) Retention rates and steady water fluxes of solutions containing 1000ppm sucrose and 1000ppm NaCl

2.2 离子分离

虽然通过直接溶解法可以制备具有致密结构的再生纤维素膜,但其在水相具有一定的溶胀特性,造成力学强度下降,尤其是较大压力驱动的分
离过程中,致密结构会发生变化,因此在离子分离研究领域关于反渗透膜的报道较少。而正渗透则是通过渗透压差使水通过膜向高浓度一侧流动,具有低能耗、低污染的优点^[40, 41],纤维素膜的高亲水性和膜结构特点能够很好地满足正渗透膜的要求^[42]。如张兵涛等^[43]利用离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EMIMAc)溶解纤维素,以无纺布作为支撑层,通过相转化法制备了正渗透纤维素膜。当原料液为 0.6mol/L 的氯化钠水溶液,汲取液为特制的营养液时,该再生纤维素正渗透膜的水通量为 3.534L/(m²·h),截盐率达到 99%,具有良好的正渗透性能,可用于海水脱盐、水的软化等方面。

再生纤维素纳滤膜还可设计具有一定的荷电容量,通过筛分效应和 Donnan 效应对不同价态的无机盐离子选择性分离,分离行为不仅由化学梯度控制(溶解扩散机理),也受电势梯度的影响。当膜通过筛分作用分离无机盐离子时,水合盐离子半径的大小对膜选择性高低产生影响(通常 $Mg^{2+} > SO_4^{2-} > Na^+ > Cl^-$)^[44]。一般而言,盐溶液中含有二价和高价离子时,膜对二价和高价离子的截留率要高于一价离子^[45]。如 Weng 等^[34]利用 NMMO 体系溶解 6%(wt)竹纤维制备再生纤维素膜,分别经过 1mol/L NaOH 溶液水解作用和 3%(wt)氯乙酸羧甲基化作用后制备表面带有负电荷的再生纤维素纳滤膜,通过电荷排斥作用对浓度为 500mg/L 的 Na₂SO₄ 溶液和 NaCl 溶液的截留率分别为 68.4%和 34.9%。

此外,通过在再生纤维素膜分子结构中引入特殊官能团,利用对金属离子的吸附作用也可以达到分离离子的效果,常用于电镀废水、金属加工废水的处理等^[46, 47]。如 Madaeni 等^[48, 49]以 DETA 作为金属螯合物配体对溶解再生纤维素膜改性提高吸附性能。纤维素在 NaIO₄ 作用下 C2-C3 键葡萄糖单元被氧化发生特异性裂解,1,2-二羟基转化成两个醛基,醛基与 DETA 发生席夫碱反应引入-NH₂ 与 Pb²⁺、Cu²⁺ 络合,最大吸附率分别达到 87%和 83%。Tang 等^[50]利用 NaOH/尿素水溶液低温溶解纤维素,制备再生纤维素-甲壳素复合膜,膜的多孔性和大比表面积对 Hg²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 等重金属离子有高效的吸附能力,其中对 Hg²⁺ 离子吸附量达到 2.4mmol/g。Wei 等^[51]通过原子转移自由基聚合,将甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝到溶解-再生纤维素膜表面,引入更多羟基官能团,使得膜对硼离子有较好的靶向键结合作用,pH 为中性时对硼离子的最大吸附量为 0.75mmol/g。

2.3 气体分离

与液相体系分离相比,气体分离是在一定的压力推动下,利用不同气体分子在膜内的渗透速率的差异,使渗透速率较快和较慢的气体分别富集在膜的两侧,从而实现分离^[52]。由于再生纤维素具有多羟基

结构,膜内含有大量分子间氢键以及膜的自由体积小,因此对氧气、氮气等气体具有良好阻隔性,可以用在食品包装、混合气体的分离等方面^[53]。如 Yang 等^[54]由碱/尿素水溶液制备再生纤维素膜,在干燥条件下表现出较高的氧气阻隔性能,其氧气透过率为 $0.003\sim 0.03\text{mL}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$,优于常规作为阻氧材料的玻璃纸和合成聚合物膜。Yang 等^[55]通过碱/尿素制备再生纤维素膜,经过阳离子烷基乙烯酮二聚体(AKD)分散液处理后,具有防水和气体阻隔性能。在湿度为 50%的条件下,当膜内 AKD 含量由 0 增加到 0.2%,其氧气透过率分别由 $0.56\text{mL}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$ 下降到 $0.13\text{mL}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$,同时膜的接触角由 50°上升至 110°。

Shaya 等^[56]通过离子液体溶解纤维素制备了再生纤维素/石墨烯纳米片(RCG)复合膜,发现由于石墨烯纳米片降低了直接渗透的膜横截面积,并且使气体渗透时所经过的路径增长,导致复合膜的 O₂ 和 CO₂ 的渗透率逐渐下降。当体系内石墨烯纳米片含量增加到为 3%(wt)时,复合膜的 O₂ 和 CO₂ 的透过率分别下降了 32.35%和 25.45%,同时拉伸强度和杨氏模量分别提高了 34%和 56%。Yang 等^[57]将皂石片层添加到纤维素/LiOH/尿素溶液中,制备了透明 LUC-SPN 复合膜,与纯纤维素膜相比,皂石片层在纤维素基质中形成了插层及纳米级的片晶结构,使复合膜具有较高机械强度和低氧渗透率。当皂石片层添加量为 15%(wt)时,复合膜在 50%和 75%湿度条件下,透氧系数降低了 50%和 43%。此外,LUC-SPN 复合膜具有较大的拉伸强度和良好的韧性。上述文献中,不同溶解-再生纤维素复合膜的 O₂、CO₂、水蒸气的透过速率对比如表 1 所示。

表 1 不同纤维素复合膜的 O₂、CO₂ 和水蒸气的透过速率
Table 1 O₂, CO₂ and water vapor transmission rates of different cellulose composite membranes

	O ₂	水蒸汽	CO ₂
AU-RC ^[54]	$0.003\text{mL}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$	$50\text{g}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$	
LUC-AKD ^[55]	$0.13\text{mL}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$	$29.8\text{g}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$	
RC-GO ^[56]	$0.129\text{mL}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$		$0.092\text{mL}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$
LUC-SPN ^[57]	$0.31\text{mL}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$	$41.2\text{g}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$	

然而,纤维素膜一般要在湿度较低的环境下具有良好的阻隔性,在湿度较高的条件下,由于纤维素本身亲水性较强,纤维素膜易吸收空气中水分,形成纤维素与水分子之间的氢键,且膜内自由体积变大,纤维素膜的阻隔性变差,因此需要对纤维素膜进行疏水化改性才能满足阻隔方面的实际应用。

3 结语与展望

从近年来的科研论文及论文引用情况可以发现,随着再生纤维素新材料在各个领域的广泛应用,新型纤维素溶解体系及再生纤维素膜的应用研究方兴未艾,然而,纤维素在一些新型溶剂中的溶解机理、再生纤维素膜结构控制和应用技术问题仍尚未解决。如何根据不同的分离机理,并结合溶解-再生纤维素膜本身的结构特点,调节纤维素膜结构、或通过引入特殊基团或与特定功能材料复合等,最终实现对不同分子量的有机物、不同价态的无机盐离子和气体分子的有效分离,是将来研究的热点问题。

参考文献:

[1] 王晶晶,王钱钱,张超群,孙建中. 化工进展,2016, 35(2): 341~351.
[2] Stryuk S, Eckelt J, Wolf B A. Cellulose, 2005, 12(2): 145~149.
[3] VanFossen A L, Ozdemir I, Zelin S L, Kelly R M. Biotechnol Bioeng, 2011, 108(7): 1559~1569.
[4] Taheri N, Abdolmaleki A, Fashandi H. Carbohydr Polym, 2018, 195: 413~419.
[5] Song W L, Yang L, Sun Z Z, Li F, Du S Q. Cellulose, 2018, 25(5): 2885~2899.
[6] Xu Q, Chen C, Katelyn R, Rosswurm K, Yao T M, Janaswamy S. Carbohydr Polym, 2016, 149: 74~281.

- [7] 黄海涛,刘旻,马超,顾继友. 材料导报,2016, 30(21):75~82.
- [8] Puspasari T, Akhtar F H, Ogieglo W. J Mater Chem A, 2018, 6(19): 9271~9279.
- [9] Saikia C N, Dutta N N, Borah M. Thermochim Acta, 1993, 219: 191~203.
- [10] 蔡杰,吕昂,周金平,张俐娜. 化学工业出版社,2005.
- [11] Xie H B, Yu X, Yang Y L, Zhao Z K. Green Chem, 2014, 16: 2422~2427.
- [12] Dogan H, Hilmioglu N D. Carbohydr Polym, 2009, 75: 90~4.
- [13] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. J Am Chem Soc, 2002, 124(18): 4974~4975.
- [14] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S. Macromolecules, 2005, 38(20): 8272~8277.
- [15] Rabideau B, Agarwal A, Ismail A. J Phys Chem B, 2013, 117: 3469~3479.
- [16] Peng H F, Wang S P, Xu H Y, Dai G L. J Appl Polym Sci, 2018, 135(7): 1~9.
- [17] 张金明,吕玉霞,罗楠,武进,余坚,何嘉松,张军. 高分子通报,2011, 7(10): 138~153.
- [18] Fischer S, Voigt W, Fischer K. Cellulose, 1999, 6(3): 213~219.
- [19] Lu A, Liu Y T, Zhang L N, Potthast A. J Phys Chem B, 2011, 115:12801~12808.
- [20] Roy C, Budtova T, Navard P. Biomacromolecules, 2003, 4:259~264.
- [21] Egal M, Budtova T, Navard P. Biomacromolecules, 2007, 8: 2282~2287.
- [22] Qi H S, Yang Q L, Zhang L N, Liebert T, Heinze T. Cellulose, 2011, 18(2): 237~245.
- [23] Wei W, Meng F B, Cui Y H, Jiang M, Zhou Z W. Cellulose, 2017, 24(1): 49~59.
- [24] Chen X, Chen X F, Cai X M, Huang S L, Wang F. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(3): 2898~2904.
- [25] Wang S, Lu A, Zhang L N. Prog Polym Sci, 2016, 53:169~206.
- [26] Carter B M, Sengupta A, Qian X, Ulbricht M, Wickramasinghe S R. J Membrane Sci, 2018, 554:109~116.
- [27] Malmali M, Askegaard J, Sardari K, Eswaranandam S, Sengupta A, Wickramasinghe S R. J Water Process Eng, 2018, 22: 216~226.
- [28] 张潇,杨乐,熊晓鹏. 厦门大学学报自然科学版,2017, 56(4): 481~485.
- [29] 李帅,张力平,张小丽. 现代化工,2009, 29(2): 125~131.
- [30] Wang Z, Crandall C, Prautzsch V L, Sahadevan R, Menkhaus T, Fong H. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(4): 4272~4278.
- [31] Mansour N C, Ouni H, Hafiane A. Membr Water Treat, 2018, 9(2): 87~94.
- [32] Trinh D X, Tran T P N, Taniike T. Sep Purif Technol, 2017, 177: 249~256.
- [33] Li X L, Zhu L P, Zhu B K, Xu Y Y. Sep Purif Technol, 2011, 83: 66~73.
- [34] Weng R G, Chen L H, Xiao H, Huang F, Lin S, Cao S L, Huang L L. Fiber Polym, 2017, 18(7): 1235~1242.
- [35] 白倩,王玮,梁涛,白绘宇,刘晓亚. 纤维素科学与技术,2017, 25(2): 30~37.
- [36] Wang W, Bai Q, Liang T, Bai H Y, Liu X Y. Polymers, 2017, 9(9): 455~469
- [37] Li M F, Wu Z H, Luo M Y, Wang W W, Chang K Q, Liu K, Liu Q Z, Xia M, Wang D. Cellulose, 2015, 22: 2717~2727.
- [38] Puspasari T, Pradeep N, Peinemann K V. J Membrane Sci, 2015, 491: 132~137.
- [39] Puspasari T, Peinemann K V. J Water Process Eng, 2016, 13: 176~182.
- [40] Kiso Y, Mizuno A, Othman R A A B, Jung Y J, Kumano A, Arijji A. Desalination, 2002, 143(2):147~157.
- [41] Vu M T, Ansari A J, Hai F I, Nghiem L D. Environ Sci: Water Res Technol, 2018, 4: 1047~1056.
- [42] Kim S J, Lee J W, Nam S Y. J Nanosci Nanotechnol, 2018, 18(9): 6180~6188.
- [43] 张兵涛,张林,黄和,侯立安. 中国工程科学,2014, 16(7): 57~61.
- [44] Zhao S, Wang Z. J Membrane Sci, 2017, 524: 214~224.
- [45] Manian A P, Jaturapiree A, Bechtold T. Cellulose, 2018, 25;(6): 3307~3314.
- [46] Madaeni S S, Heidary F. Appl Surf Sci, 2011, 257(11): 4870~4876.
- [47] Feng Q, Wu D S, Zhao Y, Wei A F, Wei Q F, Fong H. J Hazard Mater, 2018, 344: 819~828.
- [48] Madaeni S S, Heidary F, Salehi E Sep Sci Technol, 2013, 48(9): 1308~1314.
- [49] Madaeni S S, Heidary F. Appl Surf Sci, 2011, 257(11): 4870~4876.
- [50] Tang H, Chang C Y, Zhang L N. Chem Eng J, 2011, 173(3): 689~697.
- [51] Wei Y T, Zheng Y M, Chen J P. ACS Langmuir, 2011, 27(10): 6018~6025.
- [52] Hubbe M A, Ferrer A, Tyagi P, Yin Y Y, Salas C, Pal L, Rojas O J. Bioresources,2017, 12(1): 2143~2233.
- [53] Amini E, Azadfallah M, Layeghi M, Talaei-Hassanloui R. Cellulose, 2016, 23(1): 557~570.
- [54] Yang Q, Fukuzumi H, Saito T, Isogai A, Zhang L N. Biomacromolecules, 2011, 12: 2766~2771.
- [55] Yang Q, Saito T, Isogai A. Cellulose, 2012, 19: 1913~1921.

[56] Mahmoudian S, Wahit M U, Imran M, Ismail A F. Balakrishnan H. J Nanosci Nanotechnol, 2012, 12(7): 5233~5239.

[57] Yang Q, Saito T, Isogai A. J Appl Polym Sci, 2013,130(5): 3168~3174.

Research Advances of Cellulose Membrane from Dissolution and Its Separation Performance

HOU Ting, CHEN Jin, MA Wen-jiao, Li Ben-gang, GU Xiao-li, HE Ming*
(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract:Cellulose, the most abundant natural renewable resources on the earth, has the advantage of being cheaper, non-toxic, non-polluted and good biodegradable. Dissolve-regenerated cellulose membranes have received great attention in the field of chemical separation due to its high hydrophilicity, high thermal stability, high permeability and high pollution resistance. This paper introduces the novel dissolving system and the newest research of regenerated cellulose membranes on separation of organic or ion in aqueous phase and gas separation. Finally, a prospect on the future trends of regenerated membranes is proposed.

Key words:Dissolution; Regenerated cellulose membrane; Separation