http://pmse.scu.edu.cn

pH 响应纤维素膜的制备与性能

高海荣[1], 张 黎[2], 单艳茹[2], 秦舒浩[1], 高成涛[2]

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院 (国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心), 贵州 贵阳 550014)

摘要:为应对塑料薄膜带来的环境污染问题,文中基于“以竹代塑”理念,以竹纤维素(BC)为基材、姜黄素(Cur)为 pH 响应剂,开发了一种具有良好性能与生物降解性的 pH 响应型智能包装薄膜。研究通过球磨预处理结合 NaOH/尿素水溶剂体系对 BC 进行溶解与分散,采用抽滤-热压工艺制备 BC 膜,进一步复合 Cur 制得 BC-Cur 复合膜。系统考察了薄膜的微观结构、透明度、力学性能、热稳定性、pH 响应特性及生物降解性能。结果表明,所得 BC 膜透明度为 75%,结构规则致密,拉伸强度最高可达 91.14 MPa,其初始热分解温度为 288 ℃,热稳定性高;BC-Cur 复合膜在酸性至碱性环境中呈现可逆的颜色变化,显示出明显的 pH 响应行为。此外,BC-Cur 膜在埋地 20 d 后基本完全降解,表现出良好的生物降解性。研究为开发环境友好型智能包装材料提供了可行的思路与方法。

关键词:竹纤维素;NaOH/尿素水溶剂;姜黄素;pH 响应

中图分类号:TB484 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)04-0112-11

近年来,塑料制品的大量使用与难降解特性引发了严重的生态环境问题,开发绿色、可降解的替代材料成为迫切需求。纤维素作为一种来源广泛、可生物降解的天然高分子,以其可再生性和良好的力学性能被视为替代传统塑料的理想基材之一[1,2]。基于纤维素开发功能化膜材料,不仅能减少对石油基资源的依赖,也有助于缓解白色污染,因此,成为材料领域的研究热点。

然而,纤维素分子链间致密的氢键网络及其高结晶结构,导致其在常规溶剂中难以溶解及加工,这严重制约了其高值化应用[3~5],为克服这一瓶颈,研究者们开发了多种溶剂体系。Davidson 等[6]在 1934 年发现,低分子量的纤维素分子可以在氢氧化钠水溶液中溶解。随后,人们发现,加入尿素、氧化锌等[7,8]助剂可以提高纤维素的溶解度。在碱/尿素/水溶剂体系中,纤维素分子间和分子内的氢键被破坏,纤维素快速溶解,但高分子量的纤维素仍难以溶解[9]。因此,需辅以物理预处理(冰融[10]、蒸汽爆破[11]、辐照[12]等)降低其聚合度或破坏晶体结构,从而提升溶解性能与加工可行性。在成膜工艺方面,可以通过静电纺丝[13]、涂布[14]、真空抽滤[15]等工艺制备纤维素膜。其中,真空抽滤法能利用纳米限域水效应有效抑制纤维素纳米纤维的毛细收缩[16],结合热压工艺可进一步调控分子链排列与致密化[17],这是制备高性能纤维素膜的有效手段。

将纤维素膜应用于智能包装领域,尤其是具有 pH 响应功能的活性包装,是当前一个重要发展方向。这类包装能通过可视化的颜色变化直观指示食品新鲜度,从而提升食品安全监控水平[18]。其中,pH 指示剂是响应材料的关键,分为合成和天然指示剂,无毒的天然 pH 指示剂因食品安全问题备受关注[19]。与合成指示剂相比,姜黄素等天然色素因安全无毒、具备生物活性及明确的 pH 变色区间而备受青睐[20],已成功引入多种生物基膜材用于监测肉类、

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0056
收稿日期: 2025-06-25
基金项目: 黔科合重大专项字[2024]007; 黔科合支撑[2024]一般 048; 黔科合支撑[2023]一般 079; 黔科合支撑[2023]一般 354; 贵州省烟草公司安顺市公司科技项目“烟草秸秆资源化高效处理与绿色循环利用技术研究”(2024ASXM08); 黔科合人才 QCC[2025]016
通讯联系人: 高成涛, 主要从事生物质高分子材料结构与性能研究, E-mail: gs. ctgao17@gzu.edu.cn

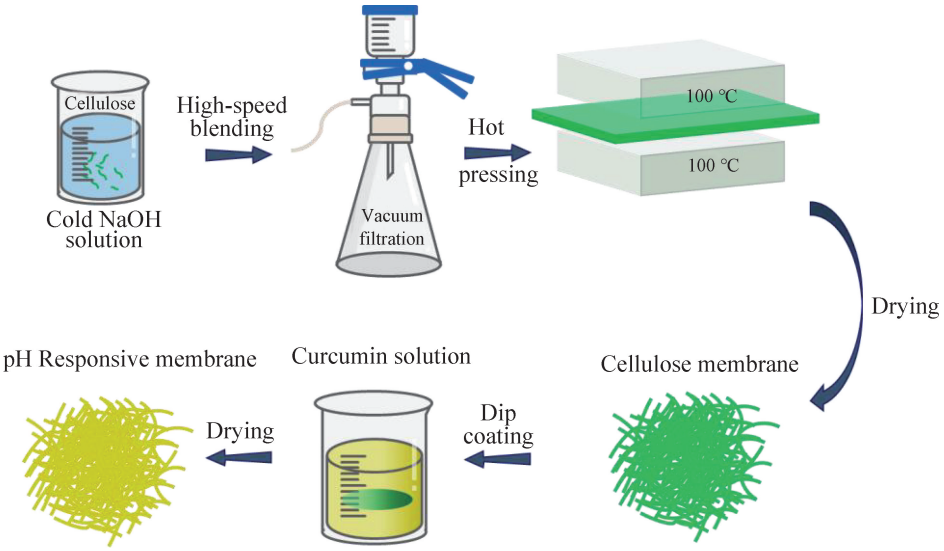


Fig. 1　Experimental flow chart

海鲜等食品品质[21,22]。

尽管已有研究证实了纤维素基智能膜的可行性,但目前大多工作集中于使用溶解性较好的纤维素衍生物或纳米纤维素,直接从天然竹纤维素出发,通过绿色溶剂体系制备兼具优异力学性能、热稳定性及灵敏 pH 响应特性的智能膜的研究尚不够系统。此外,如何通过工艺调控优化膜结构与综合性能,并明确其生物降解行为,仍需深入探索。因此,本文以来源丰富的竹纤维素(BC)为基体,以天然姜黄素(Cur)为 pH 指示剂,旨在通过球磨预处理结合低温 NaOH/尿素溶剂体系溶解 BC,并采用抽滤-热压工艺,构建力学性能优良、热稳定性良好、具有灵敏 pH 响应颜色变化且可完全生物降解的 BC-Cur 复合膜。本文不仅为开发高性能、全生物基智能包装材料提供了一种可行的制备策略,也对深化纤维素绿色加工与功能化应用具有重要的理论参考价值。

1　实验部分

1.1　实验原料

竹浆纤维:黏均分子量($\overline{M}_\eta$)为 1.3×10^5,泰盛(贵州)竹资源发展有限公司;姜黄素:纯度≥98%(色谱纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;NaOH(分析纯,97%)、尿素(Ure,分析纯,99%):上海泰坦科技股份有限公司;去离子水:自制。

1.2　实验过程

1.2.1　球磨预处理:采用行星球磨机(F-P4000 型,湖南佛卡斯实验仪器有限公司)对 BC 进行球磨预处理。称取充分干燥的 50 g BC 于不锈钢研磨球装罐(球磨罐容积为 1 L)内,使用该球磨机配置的不锈钢球研磨,球数比为 Φ3 mm:Φ5 mm:Φ10 mm:Φ15 mm:Φ20 mm = 50:40:30:20:10,转速为 500 r/min,单向旋转 1 h,充分干燥后密封保存。

1.2.2　纤维素制膜液的制备:将 2 g BC 加入 200 g 预冷后的 NaOH:Ure:H_2O(质量比为 9%:9%:82%)溶液中搅拌;然后在破壁机(L12-P155 型,九阳股份有限公司)中高速混合;上述 2 过程形成 1 个搅拌-高混循环,重复 4 次。−20 ℃冷冻过夜后解冻,然后在 4 ℃的冰箱保存。按(A,B,C)命名,其中 A 表示温度,B 表示 NaOH 质量分数,C 表示循环次数。

1.2.3　真空抽滤成膜:取适量纤维素膜液,采用直径 5 cm,孔径 0.45 um 的尼龙滤膜真空抽滤 3 h 成膜,加入去离子水清洗膜上残留的 NaOH 和尿素,清洗后用蒸馏水浸泡 12 h,取出 BC 膜用纸巾吸干膜表面水分,于 100 ℃,2 MPa 热压 30 min;脱气后复压 1 h 制得成品。

1.2.4　复合姜黄素:称取 0.3 g Cur 加入 20 mL 乙醇配置成溶液,将 BC 膜放入溶液中,摇床 200 r/min 振荡 2 h,取出纤维素膜洗净干燥获得 pH 响应纤维素膜,记为 BC-Cur。

1.3 测试与表征

1.3.1 制膜液的分散性：取样 8 mL 于样品瓶中静置 8 d，瓶中纤维素初始高度记为 L_0，分别记录 1 d，2 d，4 d，8 d 时瓶内纤维素的高度 L_1，沉淀高度保留率（η）计算公式如式（1）所示

$$\eta=\frac{L_1}{L_0} \tag{1}$$

1.3.2 粒径分析：采用丹东百特仪器有限公司生产的 Bettersize2600 型激光粒度仪，遮光率 8%～20% 下对不同循环次数的 BC 溶液进行分析。

1.3.3 微观形貌表征：采用德国 ZEISS 公司的 Sigma300 型扫描电子显微镜（SEM）对纤维素膜表面及横截面进行观察。测试电压为 3.00 kV，分辨率为 50 μm（表面）和 4 μm（横截面）。观察表面制样时，长宽均裁剪为 1 cm，导电胶布固定后喷金；观察截面制样时，将膜进行液氮脆断，暴露截面后喷金；采用二次电子模式进行测试。

1.3.4 X 射线衍射仪分析：采用日本 Rigaku 公司的 SmartLab SE 型 XRD 对不同循环次数的纤维素膜进行分析。根据循环次数对样品编号，记为 0，1，2，3 和 4 号膜。测试靶材为铜靶，扫描范围 $2\theta=5°\sim65°$，扫描速度为 1（°）/min。根据 Segal 方程计算结晶度指数（CrI）[23]，公式如式（2）所示

$$\mathrm{CrI}=\frac{I_\mathrm{t}-I_\mathrm{a}}{I_\mathrm{t}} \tag{2}$$

式中：I_t——纤维素Ⅰ的 200 峰和纤维素Ⅱ的 020 峰的总强度；I_a——纤维素Ⅰ和纤维素Ⅱ的无定形峰强度。

1.3.5 衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析（ATR-FTIR）：采用美国 Nicolet 公司的 Nexus 470 型 ATR-FTIR 对膜进行分析。光谱分辨率为 4 $\mathrm{cm^{-1}}$，在 400～4000 $\mathrm{cm^{-1}}$ 波长范围内进行 64 次扫描累积而成。

1.3.6 热重分析：采用美国 TA 的 Discovery TGA 550 型热失重分析仪（TGA）测试样品的热稳定性。将膜切成小圆片（约 5～10 mg），然后在氮气流（50 mL/min）下，从室温加热至 600 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.3.7 光学性能分析：采用日本 Shimadzu 公司 UV-3600 型紫外可见分光光度计（UV-vis）测试薄膜在 200～800 nm 波长处的透射率。采用 UV-3600 型紫外可见漫反射在带积分球情况下测试了 400～800 nm 波长下薄膜的综合多角度透过率。空气为空白对照。

1.3.8 动态力学性能分析：采用美国 TA 公司的 Q800 型动态力学热分析仪（DMA）测试。裁剪样品尺寸长为 25 mm，宽为 6 mm，采用拉伸夹具，于室温，空气气氛下采用应力-应变曲线模式进行测试[24]。

1.3.9 薄膜对 pH 变化的响应：将 BC-Cur 复合膜浸入不同 pH 值的缓冲液中，采用深圳市林上科技有限公司的 LS172 型便携式色差仪对样品颜色进行评价，并拍摄颜色变化图像。测色时以白色标准色板为标准，采用明度（L^*）、色度参数 a^*（红-绿）和色度参数 b^*（黄-蓝）表征薄膜颜色。按照式（3）计算总色差值（ΔE）。

$$\Delta E=[(L-L^*)^2+(a-a^*)^2+(b-b^*)^2]^{0.5} \tag{3}$$

式中：L，a 和 b——标准白板的颜色值；L^*，a^* 和 b^*——膜的颜色值。

1.3.10 生物降解性能分析：将 BC-Cur 膜掩埋在约 5 cm 深度的土壤中 20 d，同时将聚乙烯（PE）膜一起掩埋进行对照。研究 BC-Cur 膜在不同时间的降解性能。

2 结果与讨论

2.1 纤维素制膜液的分散性分析

由沉淀实验可知悬浮液的分散性和稳定性。如 Fig.2（a）所示，随着 NaOH 浓度的增加和温度的降低，可以观察到更高的沉淀高度保留率，这是由于纤维素在 NaOH 溶液中会发生溶胀，降低纤维素的强度，高速混合处理后降低了纤维的尺寸。沉降速率与纤维流体动力半径的平方成正比，较高的沉淀高度保留率意味着较小的纤维尺寸[25,26]。

上述结果表明，在测试范围内，较高的 NaOH 浓度、较低的温度和更多的循环次数可以使更多的纤维素纤维膨胀和分解。研究发现，在 9% NaOH 和 −10 ℃条件下，经过 4 次循环后，可以获得最稳定的纤维素悬浮液，静置 8 d 后，沉淀高度仍保持在 96%，结果如 Fig.2（b）所示。

由 Fig.2（c）可知，随着循环次数增加，纤维的尺寸不断减小，当循环次数为 4 次时效果最好，大多数

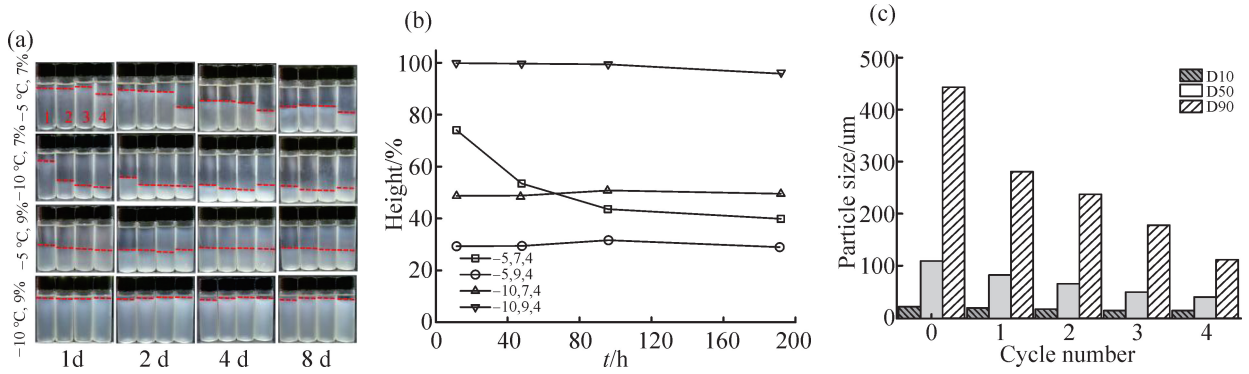


Fig. 2　(a) Optical images of cellulose suspensions at 1 d, 2 d, 4 d and 8 d under different treatment conditions; (b) the chart showing the retention rate of the sedimentation height of the cellulose suspension after four treatments under different conditions at different time points; (c) at −10 ℃, particle size distribution of cellulose suspensions with different cycle times in 9% NaOH, D10 represents the proportion of fibers smaller than this size at 10%, D50 represents the proportion of fibers smaller than this size at 50%, and D90 represents the proportion of fibers smaller than this size at 90%

纤维经过 4 次循环处理后呈现出更小的尺寸,悬浮液中 50% 的纤维尺寸在 40 μm 以下,90% 的纤维尺寸在 110 μm 以下,形成了尺寸更小、分散性更好的纤维素悬浮液。这是因为纤维素受到冷碱作用产生溶胀,溶液中的 Na^+ 会与水分子相互作用,形成溶剂化的偶极子水合物,而且离子可以渗透到无定形区和结晶区域,破坏分子间的氢键[27],在腐蚀性溶胀与破壁机的机械力共同作用下,将纤维素粉碎成较小的尺寸。

2.2　纤维素膜的微观形貌分析

Fig.3 为膜的微观形貌图。其中循环次数为 0 的对照膜表面粗糙,可以从表面清楚地看到长带状的纤维素纤维,这些纤维相互交错形成致密的网络结构,如 Fig.3(a1)所示。横截面的纤维也呈现出杂乱无序的排列,存在大量的沟谷,如 Fig.3(a2)所示。这是由于未经过冷碱-高混处理的纤维素粒径较大,这些较大的纤维素会影响光通路,导致透光率低,且纤维之间未能建立有效地连接,只是通过简单的相互

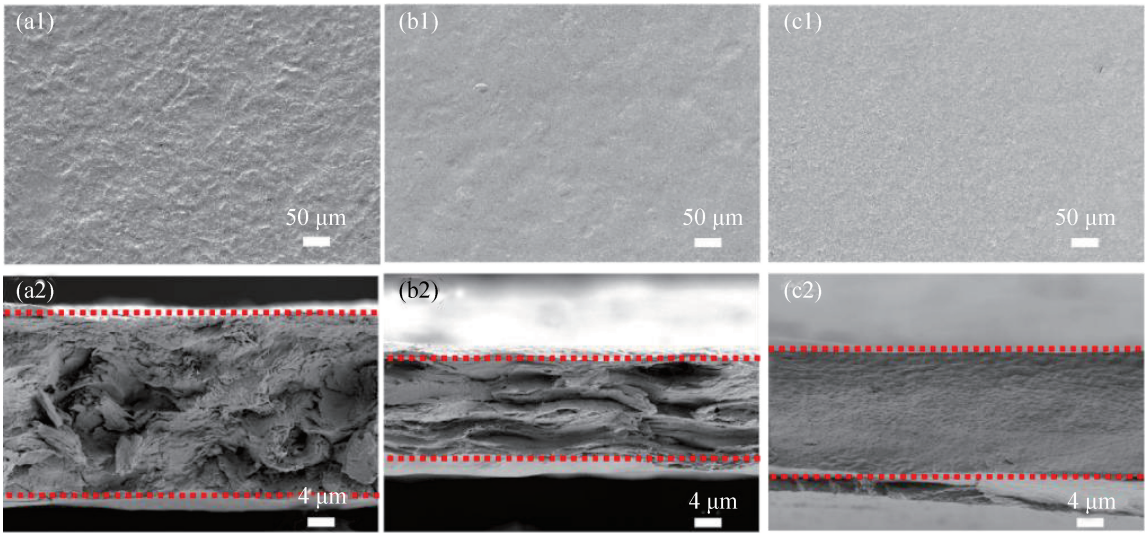


Fig. 3　SEM images of the surface and cross section of cellulose films with different cycles: (a1, a2) control group; (b1, b2) 1 cycle; (c1, c2) 4 cycles

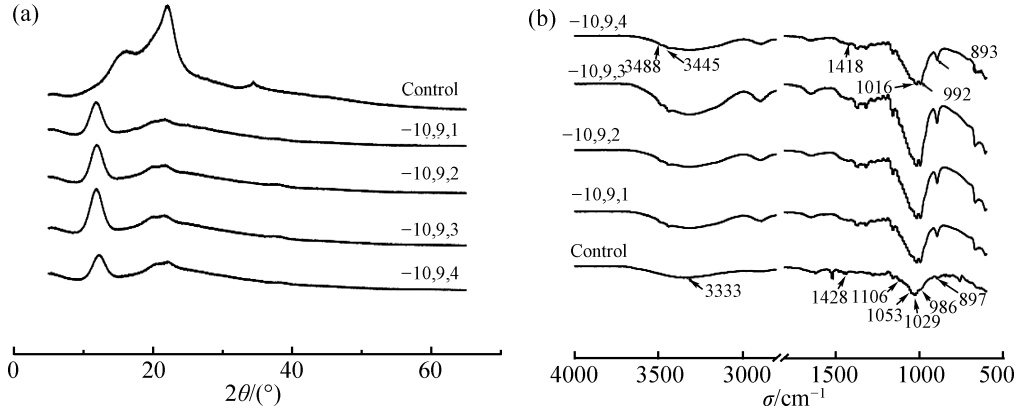


Fig. 4 (a) XRD pattern of cellulose films with different treatment times; (b) ATR-FTIR spectra of cellulose membranes with different treatment times

作用力形成纤维素膜,纤维素之间还会出现聚集效应,导致结构不均匀。

然而,随着冷碱-高混处理的引入,机械力与腐蚀性肿胀共同作用使纤维素氢键断裂,粒径减小,然后在真空抽滤过程中氢键连接再生,形成规则的结构。因此,随循环次数增加,膜结构更加均匀、致密,但仅经过 1 次循环处理时表面还存在部分凹坑,如 Fig.3(b1)所示,横截面相较对照组而言更加规则,呈现有序的层状结构,但仍伴随有部分沟壑,如 Fig.3(b2)所示;从 Fig.3(c1)中可以看出,进行 4 次循环后,膜表面结构平整光滑,已经观察不到纤维最开始的结构,纤维之间相互融合,横截面能够观察到规则和致密的结构,如 Fig.3(c2)所示。这是由于处理次数增加,更多的纤维素受到影响,处理程度更均匀,能形成均一的制膜液,从而降低膜表面的粗糙度,内部结构规则,这是高透光率和强力学性能的原因。

2.3 纤维素膜的 XRD 分析

Fig.4(a)为 BC 膜不同处理次数的 XRD 衍射图。由图可知,未经冷碱-高混循环处理的对照样在 15.6°的衍射峰为(101)晶面衍射峰,22.0°的衍射峰为(002)晶面衍射峰,34.4°的衍射峰为(040)晶面衍射峰,为纤维素 Ⅰ 的晶体结构类型。在−10 ℃经过 1 个冷碱-高混循环处理后,纤维素 Ⅰ 的峰消失,在 12.2°($1\bar{1}0$),20.5°(110)和 22.2°(020)处出现了峰,这是纤维素 Ⅱ 型的特征[28]。表明,在 NaOH 冷处理过程中出现了从纤维素 Ⅰ 到纤维素 Ⅱ 的峰移,纤维素晶型发生转变。根据 Segal 方程计算纤维素膜的结晶度,0,1,2,3 和 4 号膜的结晶度分别为 79.47%,69.89%,71.16%,69.12% 和 69.39%,这是由于部分结晶区被氢氧化钠溶液渗透,发生了溶胀作用,导致氢键断裂,结晶度降低。

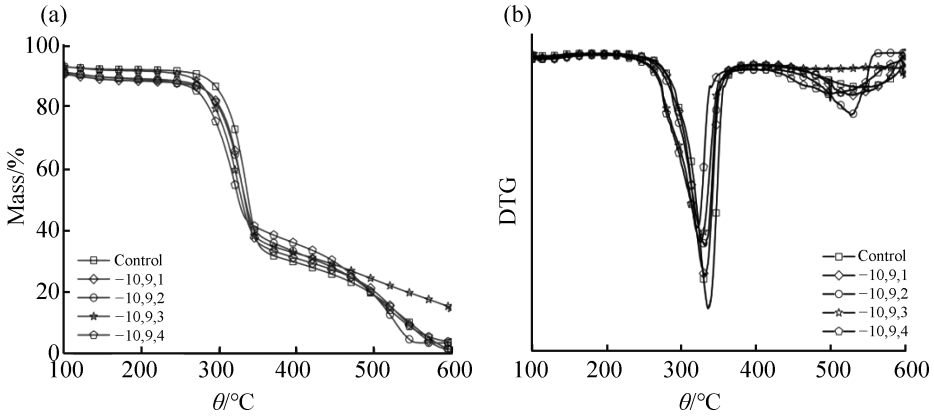


Fig. 5 (a) TGA and (b) DTG curves of cellulose membranes with different treatment times

2.4　纤维素膜的 FT-IR 分析

Fig.4(b)给出了不同循环次数的 BC 膜的红外光谱图。对照样在 3333 cm^{-1} 处呈现典型的纤维素Ⅰ-OH 伸缩振动峰。NaOH 处理后,在强碱作用下,糖苷键断裂,原有的氢键被破坏,在 3488 cm^{-1} 和 3445 cm^{-1} 处出现了 2 个新峰,表明经 NaOH 处理后纤维素Ⅰ转化为纤维素Ⅱ,与对照样相比,处理后的纤维在 1428 cm^{-1} 处的 CH_2 对称弯曲或剪切运动峰消失,而在 1418 cm^{-1} 处出现了 1 个新的峰。此外,NaOH 处理后,1106 cm^{-1} 处的峰变平,1029 cm^{-1} 处的峰移至 1016 cm^{-1},这是纤维素Ⅱ的典型结构。由于葡萄糖在糖苷键周围旋转,与 β-糖苷键相关的峰从 897 cm^{-1} 移动到 893 cm^{-1},可以证明,从纤维素Ⅰ过渡到了纤维素Ⅱ,XRD 结果进一步表明,经冷氢氧化钠处理后,纤维素晶体结构由纤维素Ⅰ转变为纤维素Ⅱ。

2.5　纤维素膜的热稳定性分析

Fig.5(a)和 Fig.5(b)为纤维素复合膜的 TGA 和 DTG 曲线。由图可知,所有薄膜都呈现出相似的热降解模式。从 TGA 曲线可以观察到,膜的初始降解温度在 288 ℃左右,表现出优异的热稳定性。

纤维素的热稳定性与结晶度成正相关,对于 BC 膜,热稳定性随处理次数的增加逐渐降低,这是由于结晶度降低,与 XRD 测试结果一致。DTG 曲线的峰值代表了纤维素的最大分解速率温度(T_{max}),从 Fig.5(b)可知,“−10,9,1”到“−10,9,4”膜的 T_{max} 从 344.04 ℃降至 343.24 ℃,340.27 ℃和 331.98 ℃。处理次数越多,样品的降解温度越低,这可归因于纤维尺寸越小,暴露的表面积越大,热稳定性越低。而这些样品的降解温度比其他由 TEMPO 氧化的纤维素纳米纤维制成的薄膜更高[29]。

2.6　纤维素膜的光学性能分析

Fig.6(a1 ~ a4)中 BC 膜置于彩色文本上方 0 mm,3 mm,8 mm 和 16 mm 距离处。与基片接触时,薄膜显示出高透光率,印刷内容细节清晰。当远离基材时变模糊,距离基材 16 mm 处时模糊不清,如 Fig.6(a4)所示,这是由于高雾度造成了光的散射。

采用带积分球和不带积分球的紫外-可见分光光度计对不同循环次数的 BC 膜透光率进行测试,定量研究其光学性能,结果如 Fig.6(b)和 Fig.6(c)所示。结果表明,透光率随处理次数增加而增加,这与处理次数增加后纤维尺寸减小是相对应的。这是由于较小的纤维素组成的薄膜具有更致密的结构,能有效减少光散射,使薄膜的光透过率更高。具体来

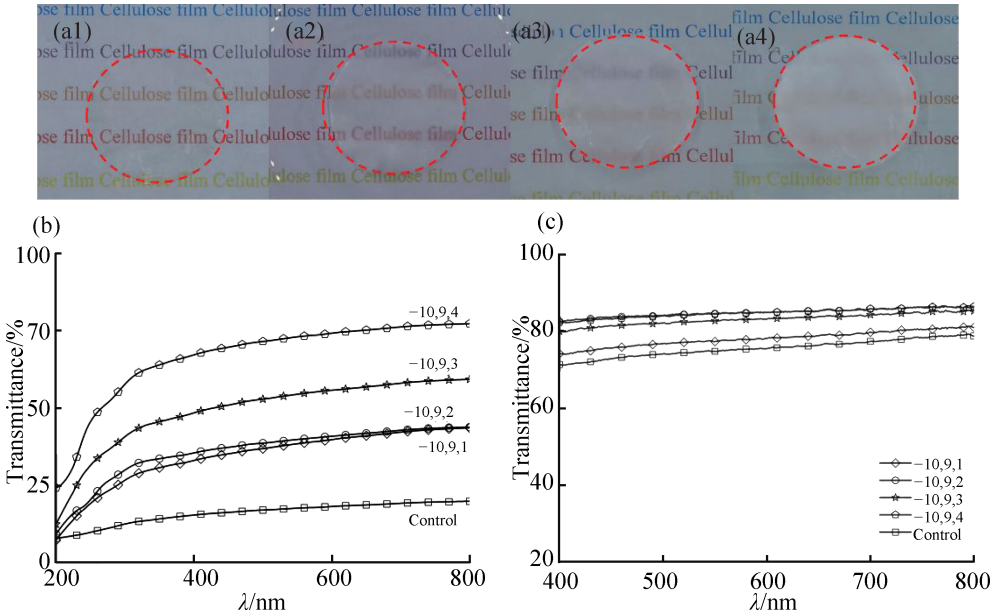


Fig. 6　Cellulose film (−10, 9, 4) and color printed text displayed at different distances in transparency ((a1)0 mm; (a2)3 mm; (a3)8 mm; (a4)16 mm); light transmittance of the cellulose films tested by UV-vis spectrophotometer with different cycles: (b) without integrating sphere; (c) with integrating sphere

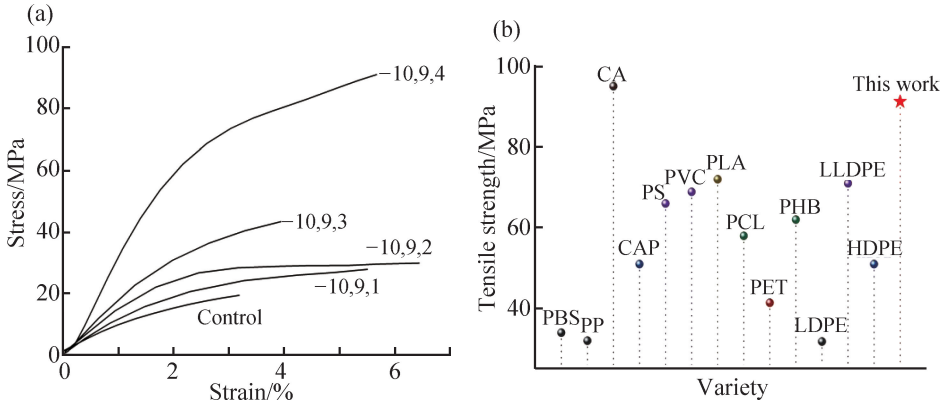


Fig. 7 (a) Stress-strain curves of BC films with different cycles; (b) comparison of tensile strength between BC film and common plastics[24]

说,对于“−10,9,4”薄膜,在 650 nm 波长处透光率增加到 75%(无积分球)和 85%(积分球)。这表明,通过简单的冷碱和机械处理可以获得高度透明和雾度的薄膜,与其他更复杂的化学预处理方法制备的膜相比具有相似的透光率,如高锰酸钾氧化-均质制备纤维素纳米纤维膜(88% T)[30]、TTEMPO 氧化-球墨制备纳米纤维素膜(80% T)[31]、甲酸水解和微流化纤维素纳米纤维(75% T)[32]。然而,本文使用的化学物质更少,而且 NaOH 可以回收。

2.7 纤维素膜的力学性能分析

通过拉伸试验对所制备的纤维素膜进行评价,如 Fig.7(a)所示,对照组的 BC 膜呈现出较低的应力-应变值,与纸张类似,经冷碱-共混处理后应力显著增加,这一趋势随着循环周期的增加而持续增大,当条件达到“−10,9,4”时薄膜的拉伸强度最大(91.19 MPa);氢氧化钠和高速混合处理,由扫描电镜图像证实,可以导致纤维素纤维之间更强的相互作用。充分的高速混合可促进微颤增加纸浆纤维的比表面积。在抽滤时,膨胀的纤维会被压实融合,氢键重建。再生过程中 NaOH 的去除进一步强化了网络结构。对照组显示相对较弱的力学性能,因为其粗纤维形态的界面相互作用较弱。

Fig.7(b)为 BC 膜与其它石油基薄膜的拉伸强度对比图,BC 膜明显高于其他常见的聚合物,表明其在代替塑料应用领域具有广阔的前景。

2.8 复合膜在不同 pH 值缓冲液中的颜色响应

Cur 作为一种天然指示剂,其颜色会随着环境 pH 值的变化而发生变化。Fig.8(a)为 Cur 在不同 pH 值的颜色变化图。在 pH 范围 1~7 内,pH<1 时,Cur 以 H_4A^+的形式存在于溶液中,是一种具有 3 个不稳定质子的弱碱性酸。随着 pH 值增加,H_4A^+依次失去质子,如 Fig.8(b)所示,由带 1 个正电荷变为带 3 个负电荷,此阶段姜黄素呈黄色,水溶性很低。在中性或碱性条件下,姜黄素由于失去酚基的质子而迅速分解,烯醇形式占主导地位。当 pH 调整为碱性时,姜黄素被破坏,主要降解产物为反式 6-(4-羟

Tab. 1 Color response of BC-Cur film at different pH values

Parameters	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10
L^*	85.12	84.96	84.80	84.11	80.08	77.35	68.19	55.93
a^*	−6.77	−6.05	−5.93	−4.45	2.93	7.60	22.37	35.24
b^*	94.56	92.98	92.79	92.63	91.64	78.77	78.67	62.22
ΔE	94.46	92.85	92.67	92.48	91.90	79.97	84.77	79.88

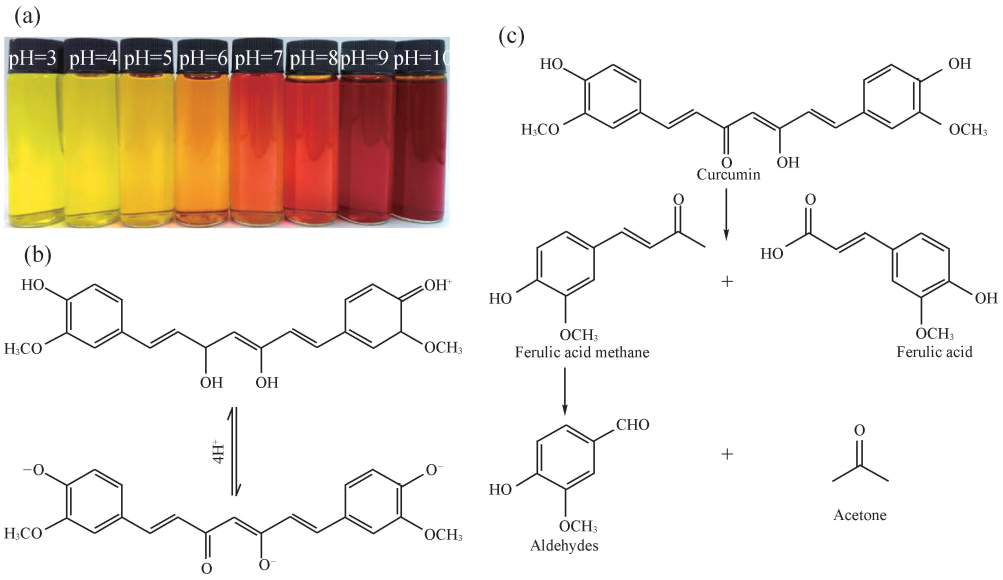


Fig. 8　(a) Cur solution at different pH values; (b) Cur deprotonation; (c) Cur degrades

基-3-甲氧基苯基)-2,4-二氧基-5-己烯醛,次要降解产物为阿魏酰甲烷、阿魏酸、香兰素,颜色明显变红[33],如 Fig.8(c)所示。

通过便携式色差仪测试评价膜的 pH 响应性能,将 BC-Cur 浸入 pH 为 3.0~10.0 的缓冲溶液中,得到的颜色参数见 Tab.1(附图:相应的视觉图像)。当 pH 值为 3.0~7.0 时,膜呈黄色(L^* 和 b^* 值较高)。当 pH 值从 8 增加到 9 时,a^* 的值从 7.60 突然变化到 22.37,表明在碱性条件下发生了强烈的红移。而且,随着碱度增加,红色增强,因此,酚羟基很容易与 OH^- 反应形成苯氧阴离子,引起颜色变化。Musso 等[34]对不同 pH 值下的颜色变化也观察到了类似的现象。

2.9　复合膜的生物降解性能分析

通过埋地进行生物降解实验探索复合膜的生物降解性能,结果如 Fig.9 所示。纤维素受到微生物影响,10 d 后薄膜出现孔洞和细碎的断裂小块,20 d 后仅剩下一小块残破的薄膜,因此可以预见,在随后的几天内,薄膜将完全被生物降解,这是由于土壤中存在的细菌、放线菌、真菌、微生物菌群及某些病毒能够将 BC-Cur 膜降解为纤维二糖和葡萄糖等小分子还原物后融入自然生态环境中,最终完全矿化,宏观上观察到纤维素膜降解消失。如 Fig.10 所示,微观行为是一系列微生物分泌酶的协同作用,内切葡聚糖酶和外切葡聚糖酶将纤维素链切割成短链和纤维二糖、纤维寡糖,β-葡萄糖苷酶将纤维二糖水解为葡萄糖,土壤表层微生物的呼吸/发酵作用又将葡萄糖彻底氧化生成 CO_2 和 H_2O[35,36];另外,CurA 与 CurH 2 种酶能够将姜黄素初步降解为酚类物质阿魏酸和香草醛[37],Li[38] 和 Bai[39] 等论述了微生物分泌双加氧酶降解酚类物质的能力,最终姜黄素在多酶的协同作用下降解。

相比之下,聚乙烯薄膜在相同的埋置时间没有任何变化(如 Fig.9 所示),这源于 PE 膜优异的稳定

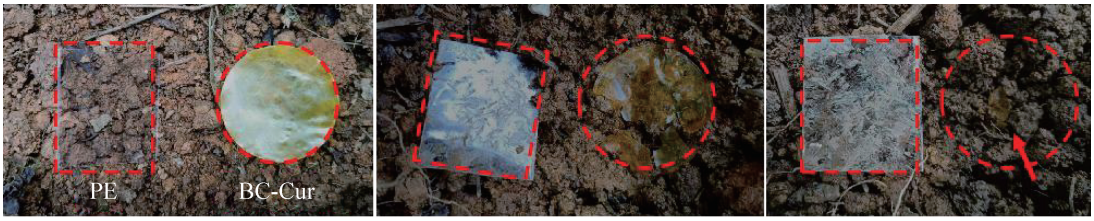


Fig. 9　Biodegradation experiment of PE film and BC-Cur film

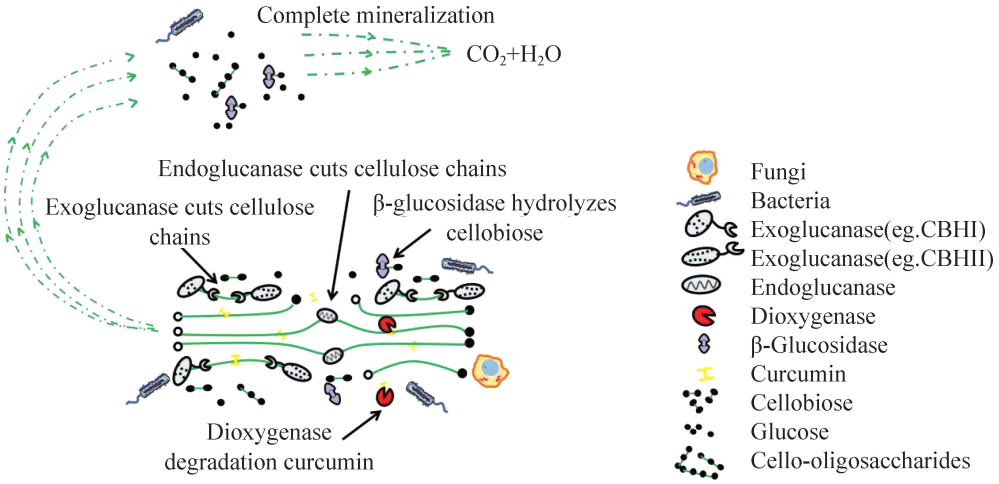


Fig. 10 Biodegradation mechanism of BC-Cur film

性和耐久性,而复合膜具备生物降解性,且复合膜自身的力学等性能良好,据此判断,该复合膜对环境友好,不会造成白色污染,在替代塑料方面有广阔的应用前景。

3 结论

本文通过球磨预处理结合低温 NaOH/尿素溶剂体系溶解竹纤维素,并引入高速混合循环处理,显著降低了纤维尺寸,提升了悬浮液分散稳定性。采用真空抽滤-热压工艺,成功制备出结构致密、表面光滑的 BC 基膜。研究结果表明,优化后的 BC 膜透明度达 75%,拉伸强度高达 91.14 MPa,且热稳定性良好。进一步复合姜黄素(Cur)制得的 BC-Cur 智能膜,在 pH 3~10 范围内呈现由黄至红的显著颜色变化,表现出灵敏的 pH 响应特性。此外,该复合膜在埋地 20 d 后基本完全降解,显示出优异的生物降解性。综上,本文开发了一种工艺绿色、操作简便的成膜方法,所制得的 pH 响应纤维素膜兼具高力学强度、良好光学性能、灵敏的 pH 响应性与完全生物降解能力,在智能活性包装领域具有广阔的应用潜力。

参考文献:

[1] Thi H Y N, Kim S, Nguyen B T D, *et al*. Closing the sustainable life cycle loop of membrane technology via a cellulose biomass platform[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 2532-2544.

[2] Xia Q, Chen C, Yao Y, *et al*. A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic[J]. Nature Sustainability, 2021, 4: 627-635.

[3] 汤树海, 许溪, 杨明聪, 等. 纤维素和木质素在先进功能性包装材料的应用综述[J]. 包装工程, 2025, 46(15): 72-85.
Tang S H, Xu X, Yang M C, *et al*. Review on the application of cellulose and lignin in advanced functional packaging materials[J]. Packaging Engineering, 2025, 46(15): 72-85.

[4] Zhou M, Chen D Z, Chen Q Q, *et al*. Reversible surface engineering of cellulose elementary fibrils: from ultralong nanocelluloses to advanced cellulosic materials[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2312220.

[5] Yang Y, Lu Y T, Zeng K, *et al*. Recent progress on cellulose-based ionic compounds for biomaterials[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 41-45.

[6] Davidson G F. 12-The dissolution of chemically modified cotton cellulose in alkaline solutions. part I: in solutions of sodium hydroxide, particularly at temperatures below the normal[J]. Journal of the Textile Institute Transactions, 1934, 25: T174-T196.

[7] Saija V, Rubina A, Michael A, *et al*. Cellulose dissolution in aqueous NaOH-ZnO: cellulose reactivity and the role of ZnO[J]. Cellulose, 2021, 28: 1267-1281.

[8] Zhang L N, Ruan D, Zhou J P. Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40: 5923-5928.

[9] 黄丽浈. 纤维素的溶解再生与接枝改性[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
Huang L Z. Dissolution, regeneration and graft modification of cellulose[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.

[10] Isogai A, Atalla R H. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions[J]. Cellulose, 1998, 5: 309-319.

[11] Kamide K, Okajima K, Matsui T, *et al*. Study on the solubility of cellulose in aqueous alkali solution by deuteration IR and ^{13}C-NMR[J]. Polymer Journal, 1984, 16: 857-866.

[12] Stepanik T M, Rajagopal S, Ewing D, *et al*. Electron-processing technology: a promising application for the viscose industry[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1998, 52: 505-509.

[13] Nevra P C, Kosar Z G V, Nelisa T L. Fabrication of bacterial cellulose/PVP nanofiber composites by electrospinning[J]. Biopolymers, 2024, 115: e23606.

[14] Wang Q Y, Cai J, Zhang L N, *et al*. A bioplastic with high strength constructed from a cellulose hydrogel by changing the aggregated structure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 6678-6686.

[15] Chen Q Q, Zhou M, Yuan J, *et al*. High-strength and recyclable hydroplastic films from hydrophobic cellulose nanofibers produced via deep eutectic solvents[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146771.

[16] Yang J, Li M Z, Fang S L, *et al*. Water-induced strong isotropic MXene-bridged graphene sheets for electrochemical energy storage[J]. Science, 2024, 383: 771-777.

[17] 赵美云, 蒋婧. 纸质秸秆复合纤维板热压成型工艺研究[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 2020, 21(4): 23-26.
Zhao M Y, Jiang J. The research on hot-pressing process of paper straw composite fiberboard[J]. Journal of Changchun Institute of Technology(Natural Science Edition), 2020, 21(4): 23-26.

[18] Juncu G. The influence of the non-linear diffusion on the mass transfer of a packaging contaminant into foodstuffs[J]. Analele Stiintifice ale Universitatii Ovidius Constanta: Seria Matematica, 2018, 26: 135-144.

[19] Bhattacharya T, Ahmed S. Nanotechnology in intelligent food packaging[M]. Scrivener Publishing LLC, 2022: 383-417.

[20] Fan Z X, Hao Y B, Wang Y D, *et al*. Characterisation of hyaluronic acid-curcumin-cellulose nanofibre composite film and application in egg preservation[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2023, 58: 6263-6271.

[21] Wu C H, Sun J S, Chen M Y, *et al*. Effect of oxidized chitin nanocrystals and curcumin into chitosan films for seafood freshness monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 308-317.

[22] Liu J R, Wang H L, Wang P F, *et al*. Films based on k-carrageenan incorporated with curcumin for freshness monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 134-142.

[23] Segal L, Creely J J, Martin A E, *et al*. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959, 29: 786-794.

[24] Tian S B, Jiang J G, Zhu P G, *et al*. Fabrication of a transparent and biodegradable cellulose film from kraft pulp via cold alkaline swelling and mechanical blending[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 10560-10569.

[25] Koga H, Saito T, Kitaoka T, *et al*. Transparent, conductive, and printable composites consisting of TEMPO-oxidized nanocellulose and carbon nanotube[J]. Biomacromolecules, 2013, 14: 1160-1165.

[26] Jiang F, Kondo T, Hsieh Y L. Rice straw cellulose nanofibrils via aqueous counter collision and differential centrifugation and their self-assembled structures[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4: 1697-1706.

[27] 蒋志伟. 纤维素在 NaOH/尿素(或硫脲)水溶剂中的氢键作用及其包合物结构[D]. 武汉: 武汉大学, 2014.
Jiang Z W. The hydrogen bonding interaction and inclusive complex structure of cellulose in NaOH/urea(thiourea) aqueous system[D]. Wuhan: Wuhan University, 2014.

[28] 林珊, 李诗, 汪东, 等. 再生竹纤维素中空纤维膜的制备及性能[J]. 中国造纸, 2022, 41(9): 19-25.
Lin S, Li S, Wang D, *et al*. Preparation and properties of the regenerated bamboo cellulose hollow fiber membranes[J]. China Pulp & Paper, 2022, 41(9): 19-25.

[29] 戴磊. TEMPO 氧化法纳米纤维素及其复合膜[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
Dai L. Preparation and investigation of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and their composite films[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.

[30] 张素风, 邓婷婷, 李楠, 等. 阔叶木浆高锰酸钾氧化制备纤维素纳米纤维[J]. 中国造纸学报, 2024, 39(3): 78-86.
Zhang S F, Deng T T, Li N, *et al*. Preparation of cellulose nanofibrils by oxidation of potassium permanganate from hardwood pulp[J]. China Pulp & Paper, 2024, 39(3): 78-86.

[31] 吕天艺. TEMPO 氧化调控纳米纤维素结构、理化性质及应用[D]. 重庆: 西南大学, 2023.
Lü T Y. TEMPO oxidation regulating the structure and physicochemical properties of nanocellulose and its application[D]. Chongqing: Southwest University, 2023.

[32] Du H S, Parit M, Liu K, *et al*. Engineering cellulose nanopaper with water resistant, antibacterial, and improved barrier properties by impregnation of chitosan and the followed halogenation[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 270: 118372.

[33] Wang Y J, Pan M H, Cheng A L, *et al*. Stability of curcumin in buffer solutions and characterization of its degradation products[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1997, 15: 1867-1876.

[34] Musso Y S, Salgado P R, Mauri A N. Smart edible films based on gelatin and curcumin[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 66: 8-

15.

[35] 邓磊. 秸秆降解菌高效降解功能基因解析与工程菌株构建[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2025.
Deng L. Functional gene analysis and construction of engineered strains for efficient degradation of straw degrading bacteria[D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2025.

[36] 张俊, 许超, 张宇, 等. 纤维素酶降解机理的研究进展[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2019, 47(9): 121-130.
Zhang J, Xu C, Zhang Y, *et al*. Research progress on the degradation mechanism of cellulase[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2019, 47(9): 121-130.

[37] Hashimot Y, Ishigami K, Hassaninasab A, *et al*. Curcumin degradation in a soil microorganism: screening and characterization of a β-diketone hydrolase[J]. Journal of Biological Chemistry, 2024, 300: 107647.

[38] Li Q, Chen Y L, Tang H, *et al*. Unveiling superior phenol detoxification and degradation ability in Candida tropicalis SHC-03: a comparative study with Saccharomyces cerevisiae BY4742[J]. Frontiers in Microbiology, 2024, 15: 1442235.

[39] Bai X R, Nie M Q, Diwu Z J, *et al*. Enhanced degradation and mineralization of phenol by combining two highly efficient strains with divergent ring-cleavage pathways[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 39: 101743.

Preparation and Properties of pH-Responsive Cellulose Membranes

Hairong Gao[1], Li Zhang[2], Yanru Shan[2], Shuhao Qin[1], Chengtao Gao[2]

(*1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;*
2. Guizhou Material Industrial Technology Institute (National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials), Guiyang 550014, China)

ABSTRACT: To address the environmental pollution caused by plastic films, this study was based on the concept of "replacing plastic with bamboo" and used bamboo cellulose (BC) as the substrate and curcumin (Cur) as the pH-responsive agent. The aim is to develop a pH-responsive intelligent packaging film with excellent performance and biodegradability. In this research, the ball milling pretreatment combined with a NaOH/urea aqueous solvent system was used to dissolve and disperse BC, and then the filtration-drying-pressing process was used to prepare BC films. Further, Cur was added to prepare BC-Cur composite films. The microstructure, transparency, mechanical properties, thermal stability, pH response characteristics, and biodegradability of the films were systematically investigated. The results show that the transparency of the obtained BC film is 75%, the structure is regular and dense, the tensile strength can reach up to 91.14 MPa, and its initial thermal decomposition temperature is 288 ℃, with strong thermal stability. The BC-Cur composite film shows reversible color changes in acidic to alkaline environments, demonstrating obvious pH response behavior. Moreover, the BC-Cur film is basically completely degraded after being buried for 20 d, showing good biodegradability. This study provides feasible ideas and methods for the development of environmentally friendly intelligent packaging materials.

Keywords: bamboo cellulose; NaOH/ure aqueous solvent system; curcumin; pH-responsiveness