

文章编号: 1004-8405(2015)04-0037-06

DOI: 10.16561/j.cnki.xws.2015.04.01

细菌纤维素在氢氧化钠—尿素水溶液体系中的溶解性能研究

张海荣, 郭海军, 王 璨,
彭 芬, 熊 莲, 陈新德*

(中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;
中科院广州能源所盱眙凹土研发中心, 江苏 盱眙 211700)

摘 要: 纤维素经过活化、再生后可以溶解在氢氧化钠/尿素体系中。本文研究了乙二胺活化对细菌纤维素结晶度的影响规律, 得到最佳活化条件; 然后将活化后的细菌纤维素在 LiCl/DMAc 体系中溶解再生, 得到再生细菌纤维素。最后, 使用氢氧化钠/尿素溶液作为再生细菌纤维素的复合溶剂, 得到的细菌纤维素的水溶液。通过红外光谱、X 射线衍射仪、热重分析仪等分析了细菌纤维素不同处理阶段得到产物的性能。溶解与再生并没有发生化学变化, 纤维素的结构基本保持不变, 但结晶度有所降低, 热稳定性有所提高。

关键词: 细菌纤维素; 活化; 氢氧化钠—尿素溶液, 再生

中图分类号: O636.1

文献标识码: A

阳离子纤维素醚是一种溶于水的天然高分子功能材料, 具有独特的结构及对人体的皮肤、头发的角质层具有很好的修复和保护作用, 广泛用作护发素的调理添加剂、头发织物柔顺剂、血液抗凝结剂和抗血栓的生物材料、抗静电剂和絮凝剂等, 用途十分广泛^[1-2]。目前, 商业纤维素醚主要是通过溶剂中使纤维素的羟基发生衍生化反应, 从而引入阳离子基团来制备^[3]。常用的溶剂主要有 N-甲基吗啉水溶液 (NMMO)、氢氧化钠/尿素/水、LiCl/DMAc 等, 其中氢氧化钠/尿素/水溶液体系由于绿色、环保, 溶剂中的氢氧化钠可直接作后续纤维素醚化反应的催化剂而备受关注^[4-6]。

细菌纤维素 (BC) 是由小分子的碳水化合物经微生物发酵形成的纤维类物质^[7]。与传统的植物纤维素 (PC) 相比, 细菌纤维素不含有木质素和半纤维素等成分, 其纯度、聚合度和结晶度更高, 且具有高亲水性、高杨氏模量、高强度和更好的生物适应性, 在自然界中可直接降解。由于具有很强的分子内和分子间氢键作用以及高结晶度, BC 不能在水和大多数有机溶剂中溶解, 因此其应用受到较大限制。目前, 国内外对 BC 的溶解进行了大量的研究, 能用于直接溶解 BC 的溶剂主要有 NMMO、离子液体等^[7-9]。然而, 这些有机试剂的价格昂贵, 且对后续的醚化反应有不利影响。另外, 由于 BC 的聚合物较高, 也不能直接溶解于氢氧化钠/尿素/水溶解体系中, 故要将其溶于氢氧化钠/尿素体系中, 需要先进行活化处理, 本文以乙二胺作为活化剂, 对 BC 进行改性, 然后将活化后的 BC 在 LiCl/DMAc 体系中再生得到再生细菌纤维素, 最后将再生细菌纤维素溶于氢氧化钠/尿素水溶液中, 得到稳定的细菌纤维素水溶液。

收稿日期: 2015-07-16

基金项目: 广东省高新技术产业化项目-工业攻关 (2013B010403020); 江苏省科技支撑计划项目 (工业部分) (BE2013083, BE2014101)。

作者简介: 张海荣 (1982~), 男, 博士, 副研究员; 研究方向: 生物质高值化利用。

* 通讯作者: 陈新德 (1967~), 男, 博士, 正高级工程师; 研究方向: 生物质高值化利用。cxd_cxd@hotmail.com

1 实验

1.1 材料

BC 购自海南亿德食品有限公司, 水洗至中性后, 经冷冻干燥、球磨后得到细菌纤维素粉末; 氯化锂 (LiCl)、二甲基乙酰胺 (DMAc)、氢氧化钠、尿素、乙二胺等均为分析纯, 均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 细菌纤维素的活化与再生

将烘至绝干的细菌纤维素 (10g) 加入已配好的乙二胺溶液中 (100 mL) 于一定温度下活化处理 90 min, 然后用大量的蒸馏水洗涤, 最后用无水乙醇冲洗 3 遍。将样品在 80°C 真空烘干 24 h, 得到活化细菌纤维素 (ABC)。

将一定量的 DMAc 和 LiCl 加入到三口烧瓶中, 升温至 90°C, 待 LiCl 完全溶解后, 加入质量分数为 5% 的活化细菌纤维素, 加热搅拌一定时间, 冷却至室温静置过夜, 然后再室温下高速搅拌 30 min 使其完全溶解, 通过减压蒸馏将溶剂回收、干燥、水洗, 晾干, 粉碎, 然后于 80°C 真空干燥 24 h, 得再生细菌纤维素 (RBC)。

1.3 细菌纤维素的氢氧化钠-尿素水溶液的制备

将 2 g 的再生细菌纤维素加入到 49 g 预冷至 0°C 的 7% (wt) 氢氧化钠溶液中, 高速搅拌 1 min 后, 加入 49 g 预冷至 0°C 的 12% (wt) 尿素溶液, 继续搅拌 2 min, 然后于 100°C 下离心 (2500 r/min) 10 min, 以除去不溶物质, 得到淡黄色细菌纤维素水溶液 (BC-S)。

1.4 分析测试

采用溴化钾压片法测试 BC 及其产物的红外光谱 (Nicolet 6700, ThermoFisher Scientific), 分辨率为 16 cm^{-1} , 扫描次数为 16 次; 采用 X 射线衍射仪 (X'Pert Pro MPD) 测试 BC 及其产物的结晶结构, Cu Ka 射线, Ni 片滤波、X 管电压 40 kV, 管电流 300 mA, 按照 Segal 法计算结晶度^[10]; 采用热重分析仪 (STA6000, PerkinElmer) 测试活化前后 BC 的热稳定性, 氮气流速 20 mL/min, 升温速率 10°C/min; BC 及其产物的表面形貌用 S-4800 场发射扫描电镜 (SEM, HITACHI) 进行分析, 高真空模式, 工作电压 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 活化条件对细菌纤维素溶解性能的影响

由于具有较高的结晶度和聚合度, BC 不溶于水和常规的有机溶剂, 为了提高 BC 的反应活性和可及度, 通常需对 BC 进行活化预处理。氢氧化钠和乙二胺是最常用的两种活化剂, 与氢氧化钠活化相比, 乙二胺预处理后纤维素的结晶度下降更大, 聚合度下降更小^[11-12]。因此, 乙二胺作为 BC 的活化剂具有明显的优势。当用乙二胺试剂活化 BC 时, BC 的基本反应单元是链片而不是单独的分子链。乙二胺在 BC 的链片之间渗透, 断开氢键 $[\text{O}_{(6)}\text{H}-\text{O}_{(3)}]$, 使 $\text{C}_{(6)}$ 和 $\text{C}_{(3)}$ 上的羟基暴露出来, 从而使得 BC 的结晶度下降, 反应可及度增加即 BC 的溶解性提高^[11]。

表 1 列出不同活化条件下得到的 ABC 在相同条件下 LiCl/DMAc 体系中的溶解度。由表 1 可以看出, 当乙二胺浓度为 15%~20% 时, 其溶解性较好, 当乙二胺的浓度太高或太低时, ABC 不能完全溶解于 LiCl/DMAc 体系中。当活化时间小于 90 min 时, ABC 在 LiCl/DMAc 体系中的溶解度较低, 当活化时间高于 90 min 时, ABC 能够完全溶解于 LiCl/DMAc 体系中。这主要是因为乙二胺渗透进入 BC 内部需要一定的时间, 活化 90 min 后, BC 已经充分溶胀了, 继续增加活化时间并不会使活化效果继续增加。此外, 在

乙二胺的用量为 15%，活化时间为 90 min 时，活化温度对 ABC 的溶解性能的影响较小，随着活化温度的升高，体系的颜色逐渐加深，由室温时的浅黄色逐渐变为 60℃ 时的棕黄色。

表 1 不同活化条件对细菌纤维素在 LiCl/DMAc 体系中溶解性能

序号	活化时间/min	活化温度/℃	胺含量/%	溶解性能
ABC-1	90	45	5	溶胀
ABC-2	90	45	10	部分溶解
ABC-3	90	45	15	溶解
ABC-4	90	45	20	溶解
ABC-5	90	45	25	部分溶解
ABC-6	90	25	15	溶解
ABC-7	90	35	15	溶解
ABC-8	90	55	15	溶解
ABC-9	90	60	15	溶解
ABC-10	30	45	15	溶胀
ABC-11	60	45	15	部分溶解
ABC-12	120	45	15	溶解

2.2 红外光谱分析

图 1 为 BC、ABC、RBC 和 BC-S 的红外光谱图。在 1652 cm^{-1} 处的吸收峰是由 C-H 的伸缩振动引起的， 1427 和 1315 cm^{-1} 处的吸收峰为 CH_2 的特征吸收峰。 1110 到 990 cm^{-1} 之间的一系列吸收峰为纤维素中醚键 C-O-C 伸缩振动峰。由图 1 可以看出，BC、ABC、RBC 和 BC-S 的特征吸收峰其本一致，说明活化及溶解并没有改变纤维素的化学结构。此外还可看出，再生得到的纤维素样品（RBC 和 BC-S）在 $3600\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处的 O-H 特征吸收峰的峰宽变窄或变的尖锐，同时在 $1100\sim 990\text{ cm}^{-1}$ 的峰面积有所降低，表明再生后 BC 分子结构中氢键作用力削弱^[12]。

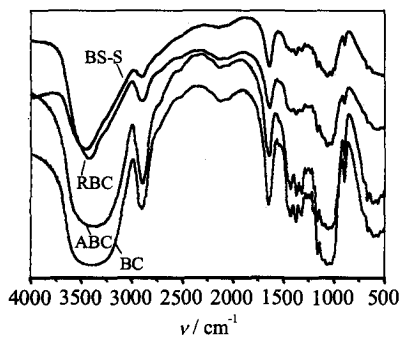


图1 BC、ABC、RBC和BC-S的红外光谱图

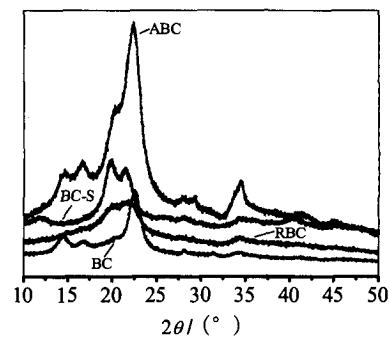


图2 BC、ABC、RBC和BC-S的X射线衍射图

2.3 X射线衍射分析

BC、ABC、RBC 和 BC-S 的 XRD 曲线如图 2 所示。BC 在 14.4° 、 16.7° 和 22.5° 的衍射信号分别对应于 101、10 $\bar{1}$ 和 002 面^[13]，这是典型的纤维素 I 结构。经过活化后，ABC 的结构发生了较大的改变，除了具有纤维素 I 的特征峰外，还在 $2\theta=20.4^\circ$ 处显示纤维素 III 的特征峰，这表明经过乙二胺活化后，ABC 能与胺类化合物形成纤维素 III 结构^[14-15]，此时 BC 的可及度和反应活性有了明显的提高，因此可以溶于 LiCl/DMAc 体系。当 ABC 经过再生后得到的 RBC 和 BC-S 除了具有纤维素 I 的特征峰外，还具有典型的

纤维素 II 特征峰 ($2\theta=11.6$ 和 20.1°)^[16]。通常, 纤维素 I 为一种片状交错结构, 大量羟基被包裹在晶胞中, 且存在大量的氢键, 结构十分致密, 反应活性和可及度较低, 溶解性能较差^[15]。纤维素 II 为反平行链堆砌结构, 与纤维素 I 相比, 氢键周期增加了两倍, 使其结构变得比较松散, 对溶剂的位阻减小, 溶解性能较好。纤维素 III 也称胺纤维素, 具有一种单斜晶结构, 分子链为平行堆砌结构, 因此可及度和反应活性增加, 溶解速度加快^[15]。

表 2 BC、ABC、RBC 和 BC-S 的结晶度

序号	晶型	结晶度/%
BC	I	89.20
ABC	I + III	81.15
RBC	I + II	75.18
BC-S	I + II	76.06

通常, 结晶度一般用来表示纤维素中结晶区的相对含量, 表 2 列出了 BC、ABC、RBC 和 BC-S 的结晶度。由表 2 可以看出, BC 原料的结晶度高达 89.20%, 远大于一般的植物纤维素。经过乙二胺活化后, 纤维素的结晶度由 89.2% 降低到 81.15%, 说明 BC 的部分晶胞发生了一定程度的溶胀和拆散。通常, 用胺类溶剂处理纤维素时, 胺溶剂会渗透进纤维的结晶区中, 从而使结晶区发生溶胀, 形成一种纤维素 I-胺结构, 当胺溶剂除去后, 溶胀后的纤维素会发生收缩, 从而转变为纤维素 III 结构^[15]。由表还可以看出经过 LiCl/DMAc 和氢氧化钠/尿素水溶解再生得到的两种再生纤维素 (RBC 和 BC-S) 的结晶度基本相差不大。但与 ABC 相比, 结晶度有一定程度的降低。

2.4 热重分析

图 3 为 BC、ABC、RBC 和 BC-S 的热重曲线图。100℃ 左右主要是样品中水分的挥发。BC 的主要失重温度区间在 250~383℃, DTG 曲线是一个尖锐的失重速率曲线, 在 323℃ 左右失重速率达到最大值, 失重率约为 98%; 与 BC 相比, ABC 在 900℃ 时最大失重率接近 100%, 其失重范围更窄 (270~370℃), 在 344℃ 时失重速率达到最大值; BC 经过溶解再生后得到的 RBC 和 BC-S 最大失重率有所降解, 约为 90%, 这是由于与纤维素 I 相比, 纤维素 II 和纤维素 III 更难发生构象翻转, 故更易进行脱水和脱羧反应, 生成炭残渣^[17]。RBC 和 BC-S 的失重范围与 ABC 基本一致, RBC 的最大失重速率温度为 316℃, BC-S 的最大失重速率温度为 343℃。与 BC 相比, ABC、RBC 和 BC-S 的最大失重温度均有所提高, 表明经活化、再生后得到的细菌纤维素的热稳定性有所提高, 这可能是由于其中存在的纤维素 II 和纤维素 III 所导致^[18]。

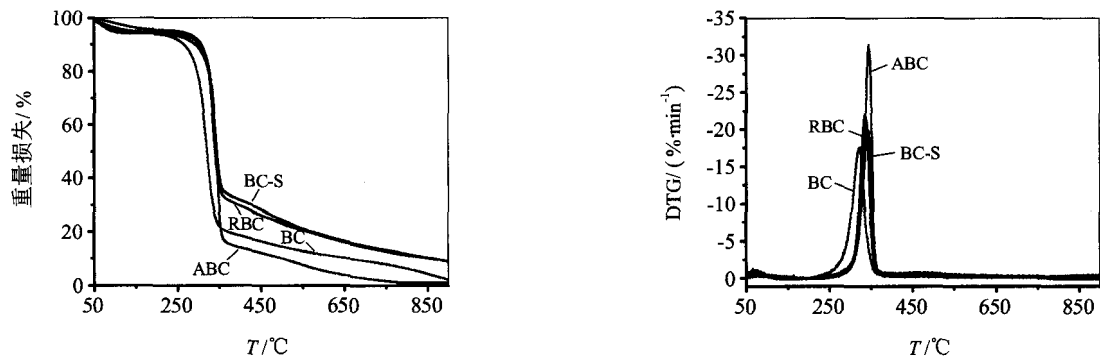


图 3 BC、ABC、RBC 和 BC-S 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

2.5 形貌分析

BC、ABC、RBC 和 BC-S 的微观形貌如图 4 所示。由图 4a 可以看出, BC 中存在大量的撕裂纤维, 这些纤维相互叠加聚集在一起形成微晶束, 溶剂不易渗透进纤维内部。经过乙二胺活化后, 这些撕裂纤维的堆积密度有所降低(图 4b), 撕裂纤维之间的缝隙有所扩大, 使得溶剂较易渗透进行纤维内部。与 BC 和 ABC 相比, 溶解再生后得到的 RBC(图 4c)和 BC-S(图 4d)中的微晶束已经基本解离, 虽然其结晶度还是较高, 但是已经可以看到单根的纤维素。

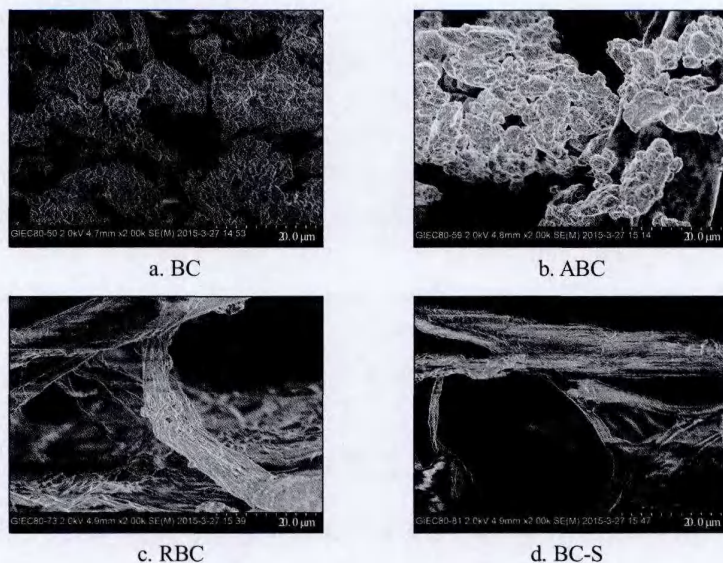


图 4 BC、ABC、RBC 和 BC-S 的扫描电镜照片

3 结论

1) BC 经过乙二胺活化后能够完全溶解于 DMAc/LiCl 体系中。BC 的较佳的活化条件为: 乙二胺用量为 15%, 活化温度 45°C, 活化时间 90 min。经过活化后, ABC 与 BC 的结构基本保持一致, 但结晶度下降了 9%, ABC 中存在纤维素 I 和纤维素 III 的混合体。

2) 将 BC/DMAc/LiCl 进行再生, 得到 RBC, 溶解与再生并没有发生化学变化, 纤维素的结构基本保持不变, 但结晶度有所降低。再生纤维素中主要存在纤维素 I 和纤维素 II 的混合体, 细菌纤维素经过活化和再生后, 其热稳定性均有所提高。

3) RBC 可溶解于氢氧化钠/尿素溶液形成稳定的纤维素水溶液, 经过溶解之后可进行更好的衍生反应。

参考文献:

- [1] Heinze T, Liebert T. Unconventional methods in cellulose functionalization[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(9): 1689-1762.
- [2] 施文健, 张元璋, 秦琴, 等. 新型功能材料阳离子纤维素的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 80-83.
- [3] Prado H J, Matulewicz M C. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications[J]. European Polymer Journal, 2014, 52(1): 53-75.
- [4] Hebeish A, Higazy A, El-Shafei A, *et al.* Synthesis of carboxymethyl cellulose (CMC) and starch-based hybrids and their applications in flocculation and sizing[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(1): 60-69.
- [5] Qi H, Yang Q, Zhang L, *et al.* The dissolution of cellulose in NaOH-based aqueous system by two-step process[J]. Cellulose, 2011, 18(2): 237-245.

- [6] Song Y B, Sun Y X, Zhang X Z, *et al.* Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(8): 2259-2264.
- [7] Shah N, Ul-Islam M, Khattak W A, *et al.* Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(2): 1585-1598.
- [8] Gao Q, Shen X, Lu X. Regenerated bacterial cellulose fibers prepared by the NMMO·H₂O process[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(3): 1253-1256.
- [9] Lu X, Shen X. Solubility of bacteria cellulose in zinc chloride aqueous solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1): 239-244.
- [10] Segal L, Creely J, Martin J, *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(10): 786-794.
- [11] 邵自强, 门爽, 朱怡超. 不同预处理条件下纤维素的结构变化及其在 DMAc/LiCl 中的溶解[J]. *应用化工*, 2006, 35(8): 587-600.
- [12] 王蛟, 王怀芳, 张传杰, 等. 活化细菌纤维素的结构与性能[J]. *功能材料*, 2012, 43(14): 1945-1949.
- [13] Ouajai S, Shanks R A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89(2): 327-335.
- [14] Wada M, Nishiyama Y, Langan P. X-ray structure of ammonia-cellulose I : New insights into the conversion of cellulose I to cellulose III₁ [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(8): 2947-2952.
- [15] Wada M, Kwon G J, Nishiyama Y. Structure and thermal behavior of a cellulose I-ethylenediamine complex[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(10): 2898-2904.
- [16] Zhang J, Luo J, Tong D, *et al.* The dependence of pyrolysis behavior on the crystal state of cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1): 164-169.
- [17] 徐琪, 张传杰, 刘广, 等. 细菌纤维素在室温离子液体中的溶解性能[J]. *功能高分子学报*, 2009, 22(4): 349-355.
- [18] George J, Ramana K V, Sabapathy S N, *et al.* Characterization of chemically treated bacterial (acetobacter xylinum) biopolymer: Some thermo-mechanical properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2005, 37(4): 189-194.

Dissolution Properties of Bacterial Cellulose in NaOH/urea Solutions

ZHANG Hai-rong, GUO Hai-jun, WANG Can,
PENG Fen, XIONG Lian, CHEN Xin-de*

(Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510640, China;

R&D Center of Xuyi Attapulgit Applied Technology, Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Xuyi 211700, China)

Abstract: BC was activated by ethylenediamine, and then the resulting product (ABC) was dissolved in lithium chloride/N, N-dimethylacetamide aqueous solutions. The regenerated BC (RBC) was prepared by the solution cast method. Then RBC was dissolved in NaOH/urea aqueous solutions and the regenerated BC (BC-S) was prepared. Structure and properties of the BC and its products were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform spectroscopy, scanning electron microscopy and thermo-gravimetric analysis. The results showed that there was no significant difference between the structures of BC, ABC, RBC and BC-S. The crystallinity of the BC was decreased after the activated and regenerated while the thermal stability was increased.

Key words: bacterial cellulose; activate; NaOH/urea aqueous solution; regenerate