



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20140114

细菌纤维素中羟基在仿生矿化中的作用

曾 威, 蔡志星, 梁安生, 熊 健, 孟 楠, 刘 霞
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 据仿生学原理, 室温下以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅先驱体, 以细菌纤维素 (BC) 及其改性产物为模板, 制备了纳米二氧化硅。借助扫描电子显微 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、红外吸收光谱 (IR) 等分析手段, 研究了羟基在矿化过程中的作用。结果表明: 细菌纤维素中的羟基对矿化反应起到至关重要的作用, 结构单元中的 3 个羟基一起与硅源发生协同效应, 使得硅源在模板表面进行均匀沉积, 最终将模板形貌完整地复制下来。

关键词: 细菌纤维素; SiO₂ 纳米管; 仿生矿化; 羟基

中图分类号: TQ050.4⁺21

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2015)02-0038-05

The Role of Hydroxyl Group of Bacterial Cellulose in Biomimetic Mineralization

ZENG Wei, CAI Zhixing, LIANG Ansheng, XIONG Jian, MENG Nan, LIU Xia
(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Biomimetic mineralization method was used to fabricate nano-silica utilizing tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the precursor and bacteria cellulose and its modified products as templates at room temperature. Effects of hydroxyl group on the mineralization process were studied by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and infrared spectroscopy (IR). The results showed that hydroxyl groups of bacterial cellulose played a crucial role in the mineralization reaction. Synergistic effects occurred with all the three hydroxyls in the structure units of polysaccharides and silica sources, which made silica precursor uniformly deposited on the template surfaces. The template morphology was completely copied.

Key words: bacteria cellulose; silica nanotube; biomimetic mineralization; hydroxyl

近年来, 二氧化硅纳米管因在光电器件方面的重要应用, 引起研究者的广泛关注。二氧化硅纳米管可通过多种方法合成, 如激光烧蚀法、溶胶凝胶法、化学气相沉积法 (CVD)、气-液-固法 (VLS) 等^[1]。伴随着对生物矿化探究的深入, 仿生合成二氧化硅纳米管的技术逐渐趋于成熟, 其中模板法因为具有自由调控纳米材料的形态和结构的特性, 所以拥有更好的发展前景^[2], 模板的选择与应用也趋于多样化^[3-8]。实验过程中的 pH、温度、反应时间、搅拌方式、模板性质等都会对二氧化硅纳米管的形貌产生影响。郑斌等^[9]以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, D, L-酒石酸铵为模板制

备了方形管状的二氧化硅纳米管; 曾威等^[10]以正硅酸乙酯为原料、细菌纤维素 (BC) 为模板制备了圆形管状的二氧化硅纳米管。因此, 不同的模板性质会直接影响硅源的吸附情况, 进而影响纳米管的形貌。

一般方法制备的二氧化硅纳米管多呈现颗粒状, 产率较低, 而且有着诸如长径比较小、尺寸不均等缺点, 从而大大限制了其在改性复合材料等方面的应用。因此, 研究具有高产率、大长径比、形貌均一的二氧化硅纳米管的制备方法, 并对其形成机理进行深入地探讨, 对纳米管增强复合材料的制备和各项性能研究等具有重要的学术研究和工程应用价值。前期的

收稿日期: 2014-08-28; 修回日期: 2014-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51102179); “大学生创新创业计划” 资助项目 (201310057056)

作者简介: 曾 威 (1976—), 男, 湖南长沙人, 副研究员, zengstone@sina.com.

研究工作^[10]发现,以细菌纤维素为模板的仿生矿化法有利于制备高得率的二氧化硅纳米管.同时,在基于二氧化硅纳米管的仿生矿化的大量研究中,以氨基化合物为模板的文献报道较多,但对于在矿化过程中同样有不可忽视影响的多糖化合物的研究相对较少.本文以多糖化合物——细菌纤维素为模板进行仿生矿化,通过对纤维素结构单元进行改性,研究纤维素结构单元中羟基在矿化过程中的作用,进一步探索硅源的矿化规律,为进一步大规模制备具有均一形貌的二氧化硅纳米管奠定基础.

1 材料与方法

1.1 实验原料

BC,自制,记为样品A;一氯乙酸、正硅酸乙酯,分析纯,天津市江天化工技术有限公司;乙醇,分析纯,天津市化学试剂一厂;磷酸氢二钠、氢氧化钠、浓硝酸、浓盐酸,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,北京化工厂;高碘酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

1.2 改性细菌纤维素的制备

磺化细菌纤维素(样品B)的制备:配制4.5 mol/L的 H_2SO_4 溶液,将用蒸馏水反复洗涤过的细菌纤维素放入其中浸泡24 h.

羧乙基化细菌纤维素(样品C)的制备:取一定量的细菌纤维素于质量分数15%的氢氧化钠溶液中,静置0.5 h,然后放在质量分数为20%的一氯乙酸的乙醇溶液中,先在0℃恒温1 h,然后改为40℃恒温2 h.产物用乙醇洗涤干净并冷冻干燥.

醛基化细菌纤维素(样品D)的制备:称取一定量

的细菌纤维素用蒸馏水充分洗涤至中性,真空冷冻干燥,研碎后备用.在棕色的三口烧瓶中加入一定量的去离子水和高碘酸钠,用硫酸调节pH为2,快速加入研碎的细菌纤维素,加热到35℃,恒温搅拌3.5 h,用乙二醇消耗掉未反应的高碘酸钠,过滤,滤饼用蒸馏水充分洗涤至 IO_3^- 消失,45℃真空干燥24 h.

1.3 矿化产物的制备

称取一定量处理好的模板至100 mL体积分数为30%的乙醇溶液中,浸泡超声处理10 min,用稀盐酸调节pH=5,在室温条件下加入4 mL正硅酸乙酯,超声处理10 min;静置24 h后加入0.2 mL的0.348 mmol/L的 Na_2HPO_4 溶液,超声处理10 min,静置24 h;所得产物用去离子水反复洗涤后,冷冻干燥,即得到 SiO_2 与模板的复合材料.置于500℃马弗炉中处理10 h,去除模板,即得到二氧化硅矿化灼烧后的产物.

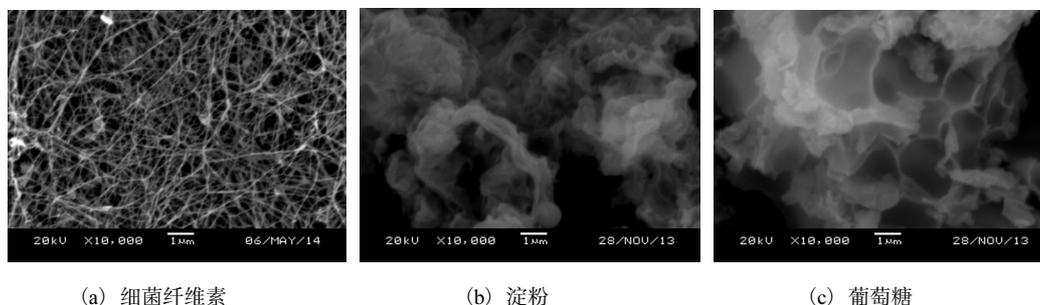
1.4 表征与测试

实验中,通过Vector 22型红外光谱仪测定改性模板的特征官能团;利用D/MAX-2500型X射线衍射仪表征不同模板的结晶结构;采用JSM-6380 LV型扫描电子显微镜观察矿化灼烧后产物的结构与形貌.

2 结果与讨论

2.1 模板结构对硅源矿化的影响

仿生合成技术为制备具有各种特殊物理、化学性能的无机材料提供了广阔的前景.其中模板在仿生合成技术中有着举足轻重的作用.以细菌纤维素、淀粉和葡萄糖为模板矿化灼烧后的扫描电镜照片如图1所示.



(a) 细菌纤维素

(b) 淀粉

(c) 葡萄糖

图1 不同模板矿化灼烧后产物的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM of calcinated samples mineralized with different templates

由图1中可以看出:以细菌纤维素为模板的产物(图1(a))呈纤维素丝状结构,以淀粉为模板的产物(图1(b))则是无规的团聚体,而以葡萄糖为模板的

产物(图1(c))则是呈现粉状形貌.研究证明,无机源与有机分子的相互作用将影响有机/无机复合材料的形貌,因此有机模板结构的不同将直接影响到产物的

形貌. 从化学结构上来说, 此 3 种模板具有相同的结构单元, 但是其中细菌纤维素结晶度高, 并且具有纤维网状结构, 因此所得到的产物形貌更精细, 可以看出鲜明的丝状结构; 而具有顺式结构的直链淀粉, 因其本身就为无规的, 所以所得到的产物就呈现出无规形态; 与细菌纤维素和淀粉不同, 葡萄糖是以小分子的形式存在的, 不能形成有序的聚集体, 因此所得到的产物形貌不规则.

2.2 羟基对产物形貌的影响

有研究^[11]报道: 具有 3 个连续以上的一OH, 并且中间两个一OH 具有苏式结构的多元醇可以与硅酸盐水解液中的硅前体形成配合物, 从而产生吸附作用. 实验中发现, 细菌纤维素同样可以吸附硅前体. 将细菌纤维素置于硅前体溶液内, 在短时间内硅源浓度出现明显下降. 由图 2 中细菌纤维素的结构式可以看出细菌纤维素存在苏式结构, 但是不具有 3 个连续以上的一OH, 细菌纤维素却依然可以对硅前体进行有效吸附. 为了研究这 3 个一OH 在矿化过程中所起到的具体作用, 对细菌纤维素进行了改性.

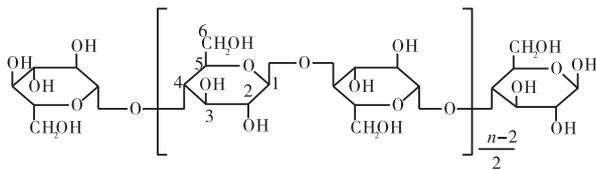


图 2 细菌纤维素的结构式
Fig. 2 Structural formula of BC

2.2.1 红外光谱分析

对细菌纤维素进行磺化、羧乙基化、醛基化改性, 改性前后的细菌纤维素的红外谱图如图 3 所示.

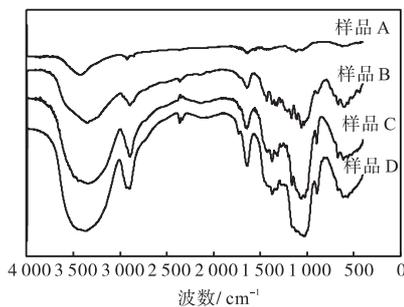


图 3 不同纤维素模板的红外谱图
Fig. 3 FTIR spectra of different cellulose templates

由图 3 可知: 磺化的细菌纤维素(图 4(a))在 1257 cm^{-1} 和 815 cm^{-1} 附近处出现了硫酸酯键 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰和 $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ 的对称伸缩振动吸收峰, 表明细菌纤维素发生了磺化反应; 与原细

菌纤维素相比, 羧乙基化(图 4(b))的细菌纤维素红外谱图在 1108 cm^{-1} 处出现新的峰— $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ —, 同时 2930 cm^{-1} 的亚甲基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)峰增强, 说明羧乙基基团已接到细菌纤维素链上^[12-14]; 醛基化的纤维素(图 4(c))在 1729 cm^{-1} 处有强度较小的醛基峰出现, 说明醛基不是以游离的形式存在, 而是以分子内及分子间的半缩醛的形式存在, 在 1028 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 说明羰基是以半缩醛或缩醛的形式存在的^[15]. 从对以上特征峰的分析可知, 已经将 BC 成功地改性成二醛基纤维素, 并具有二醛基纤维素的一些特性.

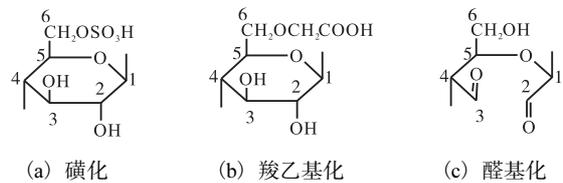


图 4 不同改性方法得到的纤维素结构单元
Fig. 4 Structure units of cellulose through different modification process

2.2.2 X 射线衍射分析

对改性前后的细菌纤维素进行了 X 射线衍射分析, 所得谱图如图 5 所示.

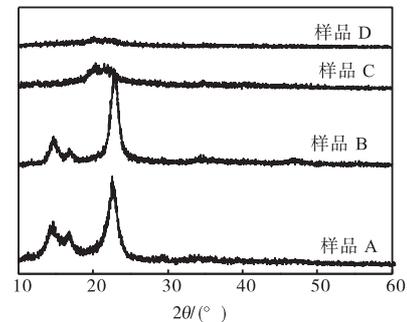


图 5 不同纤维素模板的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of different cellulose templates

细菌纤维素在生长过程中由于范德华力、分子内氢键的作用, 多条分子链平行排列并形成有序结构, 即结晶结构. 由图 5 可知: 细菌纤维素的结晶度非常高, 细菌纤维素在衍射角为 22.27° 处有一个明显的主峰, 在 $14^\circ \sim 17^\circ$ 间出现一对双峰, 这是细菌纤维素典型的结晶峰; 细菌纤维素磺化后, 其结构单元中 6 位上的一OH 中的 H 被 $-\text{SO}_3\text{H}$ 取代, 同时少量无定形部分会被硫酸溶解, 使得产物的结晶度有所提高, 反映到 XRD 谱图中, 衍射峰强度有所增加; 而细菌纤维素羧乙基化后, 引入的羧基与原有结构单元中的羟基距离增加, 削弱了分子内的氢键作用, 细菌纤维素

醛基化后则直接将 2、3 位上的羟基变为了醛基,也使得分子内的氢键减弱,所以这两种改性纤维素的结晶度下降明显,结晶衍射峰强度明显降低。

2.2.3 扫描电镜分析

对改性后的细菌纤维素进行仿生矿化,通过扫描电镜对灼烧得到的产物进行观察,结果如图 6 所示。由图 6 可以发现除细菌纤维素模板外,使用改性后纤维素均无法得到形貌规整的纳米二氧化硅网状结构。以细菌纤维素为模板得到的矿化物为丝状的结构,且外表面光滑,直径粗细均匀,这表明细菌纤维素表面的羟基与硅源有较好的相互作用,从而使硅源可以在纤维素模板表面进行均匀的沉降反应,将细菌纤维素的形貌复制下来。醛基化的纤维素矿化后得到的是片状产物,并没有得到明显纤维状结构,并且在矿化时,如同葡萄糖一样需要延长矿化的时间才能得到极少的矿化产物。这说明改性模板五碳糖结构单元上的失去相邻两个—OH 对硅源沉积的影响很大,醛基会使硅源与模板之间的作用力减弱,尽管硅源可以进入到模板内部,但与模板分子间作用力不

佳,不能在模板纤丝表面进行沉积,因此不会得到形貌很好的产物;同时实验中还发现,这两个—OH 的缺失使矿化反应的速率降低。经一氯乙酸改性的羧乙基化细菌纤维素得到的矿化产物总体呈片状,具有少量的纤维状结构,这同样可能是游离在纤维素丝之间的硅源自身的相互反应占主导,而并不是模板与硅源发生强作用的结果,说明细菌纤维素结构单元中 6 位上的—OH 对硅源与模板之间的作用也有很大影响,羧乙基化后引入的羧基可以起到羟基的作用,但功能基团之间的距离被改变了,说明硅源之所以能够对模板进行完全包覆是 3 个羟基共同作用的结果。利用磺化后的纤维素模板得到的矿化产物不具备特殊的形貌,由 XRD 分析可知,磺化纤维素结晶度更高,分子间氢键作用强,硅源不能克服分子间作用力进入到模板内部,而是沉积在模板表面完成了整体包覆,因此矿化产物灼烧后为块状结构。这说明由于模板结晶结构完善,硅源没有进入到模板内部,而其他几种情况中,硅源都深入到了凝胶体系中,即模板本身结晶度的高低也会影响矿化产物的形貌。

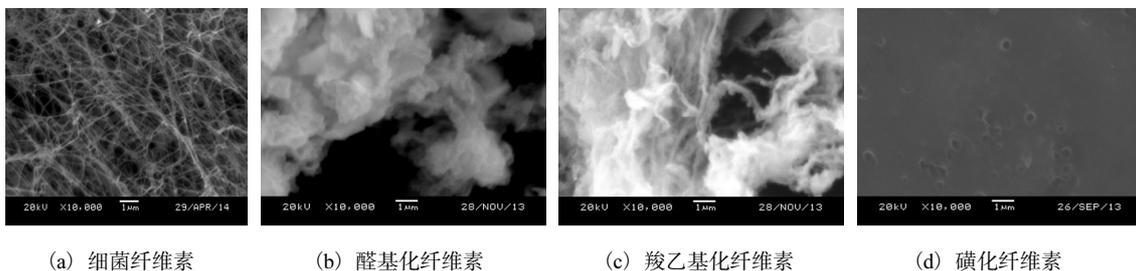


图 6 采用不同模板进行矿化灼烧后产物的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM images of calcinated samples mineralized with different templates

3 结论

以多糖化合物——细菌纤维素作为模板进行仿生矿化,在适宜的反应条件下,硅源可以将模板的纤维网状结构完整地复制下来,从而得到具有复杂精细结构的二氧化硅材料,多糖分子结构单元中的羟基对硅源的沉积过程影响较大,是 2、3、6 位上的 3 个羟基协同作用的结果。表面的羟基对矿化反应起到至关重要的作用,它是矿化反应的主要基团。而且细菌纤维素并不是各羟基单一的与硅源结合,3 个羟基对硅源的矿化都有较大的影响,并且是相互作用、相互影响。

参考文献:

- [1] 徐灿,曹娟,朱莉芳,等. 二氧化硅纳米管的稳定性及尺寸效应[J]. 物理化学学报,2006,22(4):445-450.
- [2] 李小青,袁建军,程时远. 基于模板法的纳米结构二氧化硅仿生合成研究进展[J]. 胶体与聚合物,2009,27(1):41-44.
- [3] 史家远,姚奇志,周根陶. 硅藻细胞壁硅化过程中有机质-矿物的相互作用[J]. 高校地质学报,2011,17(1):76-85.
- [4] 李坚,邱坚. 生物矿化原理与木材纳米结构复合材料[J]. 林业科学,2005,41(1):189-193.
- [5] 王荔军,郭中满,李铁津. 生物矿化纳米结构材料与植物硅营养[J]. 化学进展,1999,11(2):119-128.
- [6] 陈林丽. 生物矿化与仿生合成概述[J]. 产业与科技论

- 坛, 2011, 10(2): 61-62.
- [7] 于源华, 刘美湘, 杜柏权, 等. 生物矿化合成纳米管状 SiO₂ [J]. 无机化学学报, 2007, 23(11): 1924-1928.
- [8] 薛中会, 武超, 戴树玺, 等. 生物矿化研究进展[J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2003, 33(3): 21-25.
- [9] 郑斌, 李元庆, 朱路平, 等. 模板法制备二氧化硅纳米管及其表征[J]. 化工学报, 2007, 58(10): 2641-2646.
- [10] 曾威, 王俊影, 董彬, 等. 基于细菌纤维素模板制备二氧化硅纳米管[J]. 天津科技大学学报, 2011, 26(1): 31-35.
- [11] Kinrade S D, Del Nin J W, Schach A S, et al. Stable five- and six-coordinated silicate anions in aqueous solution[J]. Science, 1999, 285(5433): 1542-1545.
- [12] 张燕兴, 叶君, 熊捷. 红外光谱测定羧甲基纤维素钠的羧基含量[J]. 造纸科学与技术, 2010, 29(1): 71-74.
- [13] 李永振, 贺继东, 李佰发. 羧甲基纤维素纳米二氧化硅复合物制备及其结晶行为[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(1): 49-51.
- [14] 田大昕, 陈喜清, 郭苗苗, 等. 羧甲基纤维素钠/TiO₂ 纳米复合物的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(12): 188-190.
- [15] 王献玲, 方桂珍, 戴晓峰, 等. 二醛基纤维素的制备及其对尿素的吸附性能[J]. 林业科学, 2011, 47(4): 141-146.

责任编辑: 周建军

(上接第 28 页)

- Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(9): 3939-3944.
- [4] Winking L, Nielsen J H. The influence of oxidation on proteolysis in raw milk[J]. Journal of Dairy Research, 2004, 71(2): 196-200.
- [5] Srinivasan S, Hultin H O. Chemical, physical, and functional properties of cod proteins modified by a non-enzymic free-radical-generating system[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(2): 310-320.
- [6] Huang Y R, Hua Y F, Qiu A Y. Soybean protein aggregation induced by lipoxygenase catalyzed linoleic acid oxidation[J]. Food Research International, 2006, 39(2): 240-249.
- [7] 郭建. 大豆蛋白热聚集行为控制及其结构表征的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [8] 蒋将. pH 偏移处理诱导熔球态大豆蛋白的结构变化及功能性质的改善[D]. 无锡: 江南大学, 2011.

责任编辑: 周建军

(上接第 37 页)

- [11] Antal M J J, Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(3): 703-717.
- [12] 杨海平, 陈汉平, 杜胜磊, 等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 70-75.
- [13] 廖艳芳, 王树荣, 骆仲泱, 等. 氯化钙催化纤维素热裂解动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(6): 692-697.
- [14] Yang H, Yan R, Chen H, et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(1): 388-393.
- [15] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12): 1781-1788.

责任编辑: 周建军