

Synthesis and Solution Properties of Carboxymethylated Bacterial Cellulose

Chang-jiang Yu, Xue-qiong Yin**, Li Ji, Guo-xin Yong, Qiang Lin

Ministry of Education Key Laboratory of Application Technology of Hainan Superior Resources Chemical Materials, Hainan university,
Haikou 570228, PR China
Email: yinxq7584@yahoo.com.cn

Abstract: Carboxymethylated Bacterial Cellulose (CMC) was synthesized through carboxymethylation with chloroacetic acid, using bacterial cellulose (BC) as the starting material. It was found that the optimal conditions to obtain high degree of substitution (DS) were as follows: alkalination for 40 min under ultrasonic wave treatment, the mole ratio of chloroacetic acid to BC being 4.5:1, first etherification lasting 30 min at 50°C, and second etherification lasting 90 min at 60°C. DS 48.04% CMC was synthesized at above conditions. All CMCs with DS 32-48% are soluble in water, insoluble in DMSO. Aqueous solution of CMC expresses polyelectrolyte effect, which could be eliminated by NaCl with proper concentration.

Keywords: Carboxymethylated bacterial cellulose, modification, degree of substitution, solution properties

羧甲基细菌纤维素的制备及溶液性质

于长江, 尹学琼**, 吉立, 雍国新, 林强

海南大学海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室, 海口, 海南 570228

Email: yinxq7584@yahoo.com.cn

摘要: 本文以细菌纤维素为原料, 通过一氯乙酸醚化反应制备了羧甲基细菌纤维素, 较高取代度细菌纤维素羧甲基化的适宜制备条件是超声波中碱化 40 min, 一氯乙酸与细菌纤维素用量摩尔比别为 4.5:1, 醚化 I 阶段 30 min、50°C, 醚化 II 阶段 90 min、60°C, 所得羧甲基细菌纤维素取代度可达 48.04%。羧甲基细菌纤维素钠具有良好水溶解性, 取代度 32-48% 的羧甲基细菌纤维素钠均可溶于水。羧甲基细菌纤维素钠水溶液具有明显聚电解质效应。

关键词: 羧甲基细菌纤维素, 改性, 取代度, 溶液性质

1 引言

羧甲基纤维素 (CMC) 是纤维素的水溶性醚, 具有粘合、增稠、乳化、保水、悬浮等作用, 近年来被广泛应用于烟草、洗涤、纺织印染、石油钻井、造纸、食品、涂料、医药、日化等行业, CMC 是产销量最大的一类纤维素醚产品, 2011 年中国 CMC 需求量将达 12 万-13 万吨^[1-2]。粘度是羧甲基纤维素的重要性质, 对其应用范围起着决定性作用, 高粘度 CMC 在石油钻井、造纸、食品领域有着广泛应用。纤维素原料对 CMC 粘度和纯度有着极大影响, 选择高纯度高聚合度的纤维素原料有利于得到高纯高粘度 CMC。

细菌纤维素 (BC) 属于细菌胞外多糖, 可由多种细菌 (如 *Acetobacter*、*Agrobacterium* 等) 在含糖分的椰子水、菠萝汁、桔子汁等果汁中合成。天然细菌纤维素具有纯度高 (含量 > 95%)、吸水持水率高 (吸水量

可达自身重量 60-700 倍)、聚合度高 (DP 2000-8000)、呈超细 (纤维束直径 (< 50 nm, 约为植物纤维的 1%) 纳米纤维三维网状结构、高比表面积 (200 倍于植物纤维) 等优点, 是制备高纯度高粘度 CMC 的理想原料^[3]。本文以 BC 为原料制备羧甲基纤维素, 探索碱化条件、醚化反应条件对反应的影响, 并对羧甲基细菌纤维素溶解性及粘度进行了测定。

2 实验部分

2.1 实验原料及仪器设备

无水乙醇 (国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠 (广州化学试剂厂), 氯乙酸 (天津市福晨化学试剂厂), 盐酸 (广州东红化学试剂厂)。粉碎机 (A11basic, IKA), 真空干燥箱 (D-78532, BINDER), 冷冻干燥机 (FD-1E, 北京德天佑科技发展有限公司), 循环水式真空泵 (SHZ-D(III), 巩义市予华仪器有限

*基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50863002); 海南省自然科学基金资助项目 (20803)

责任公司), 极热式恒温搅拌器 (DF-101S, 郑州长城科工贸有限公司)。

2.2 细菌纤维素的纯化^[4]

将细菌纤维素用搅拌机打碎, 并用自来水连续浸泡冲洗 60 小时, 除去浸泡用的醋酸和残留细菌, 再用质量分数为 1% 的氢氧化钠溶液煮沸细菌纤维素 12 小时, 蒸馏水洗至中性, 用乙醇浸泡过夜, 蒸馏水洗涤多次, 冻干燥 24 小时, 再用 100℃ 真空干燥 2 小时, 用粉碎机将细菌纤维素打碎呈粉末状, 过 30 目筛子备用。

2.3 羧甲基细菌纤维素的制备

在三口烧瓶中加入 25 mL 乙醇, 再加入 2.5 mL 30% 的 NaOH, 搅拌下将 1 g 的细菌纤维素加入上述液体中, 室温下超声波中处理 40 min 得碱化细菌纤维素。向上述碱化细菌纤维素加入 1.5 mL 50% NaOH 溶液, 在超声波中振荡混匀后取出放入 40℃ 油浴, 加入 1.758 g 一氯乙酸(溶解于 2 mL 无水乙醇中), 40℃ 继续反应 30 min (醚化 I 段)。将反应体系升温至 60℃ 反应 1 h (醚化 II 段) 后, 将 0.5 mL 含 0.4 g NaOH 的溶液加入到上述体系, 升温到 75℃, 继续反应 1 h, 再用 10% HCl 中和反应产物至约 pH 7.5~9, 75% 乙醇反复洗涤, 50℃ 真空干燥, 得到白色产物。

2.4 取代度的测定

采用酸碱滴定法测量产物的取代度, 操作步骤如下: 取 110℃ 真空干燥后羧甲基细菌纤维素 0.1g, 溶于 40 mL 水, 加入 30 mL 浓度 0.105 mol/L HCl 溶液, 放置半个小时, 加入 1-2 滴酚酞, 用 0.095 mol/L NaOH 溶液滴定至淡红色, 消耗体积为 V, 利用公式(1)、(2)计算 CMC 取代度:

$$DS = 162B/m - 58B \quad (1)$$

$$B = (0.095 \times V - 0.105 \times 30) \times 10^{-3} \quad (2)$$

m: 羧甲基细菌纤维素的质量 (g)

2.5 溶解性测试结果

取少量的产物分别放入小离心管内, 分别加入 1.5 mL (水、DMSO), 放置一天后观察。

2.6 红外光谱测定

采用 KBr 压片法用 Paragon 1000 傅里叶红外光谱仪测定了原料及产物的红外光谱, 扫描范围为 4000-400 cm⁻¹。

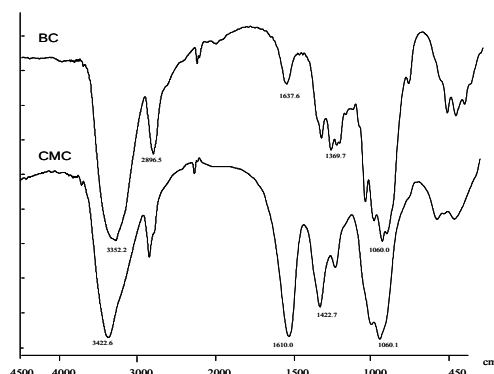


Figure 1 FTIR spectra of Bacterial Cellulose and Carboxymethylated Bacterial Cellulose

图 1 细菌纤维素 (BC) 与羧甲基细菌纤维素 (CMC) 的红外光谱图

3 结果与讨论

3.1 红外分析

本文采用 KBr 压片法, 测试了细菌纤维素、羧甲基细菌纤维素的红外光谱图, 结果如图 1 所示。在图 1 中, 原料细菌纤维素在 3352、1060 cm⁻¹ 处有 O-H 和 C-O 特征伸缩振动峰, 2896 cm⁻¹ 处为 CH₂ 特征峰, 1637 cm⁻¹ 处为纤维素吸附水的吸收峰。改性后, CMC 在 1610 和 1422 cm⁻¹ 出现羧酸根负离子 (COO⁻) 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰, 证明产物分子中存在羧酸盐结构。

3.2 反应条件对反应的影响

在溶媒法制备 CMC 生产过程中, 一般流程有碱化、醚化两个阶段, 原料配比、碱化时间、醚化时间、碱化温度和醚化温度等因素对 CMC 结构性质均有较大影响, 本文对氯乙酸用量、碱化条件、醚化条件进行了考察, 研究反应条件对 CMC 取代度和 CMC 溶解性能的影响。

3.2.1 氯乙酸用量对反应的影响

将氢氧化钠和一氯乙酸摩尔比定为 2: 1, 超声波碱化 40 min; 醚化 I 阶段 30 min, 40℃; II 阶段 1 h, 60℃, 考察了一氯乙酸用量对产物取代度的影响, 结果如表 1。

由表 1 可见, 一氯乙酸用量为 4.5 倍时取代度最高。随着醚化剂用量增加, 与细菌纤维素反应的醚化剂增大, 产物取代度增加, 但醚化剂用量过多时, 一方面会造成局部反应加剧, 阻止醚化剂进一步向纤维素分子链上扩散导致产物取代度下降[5]。

Table 1 Effect of chloroacetic acid amount on the reaction**表 1 一氯乙酸用量对反应的影响**

样品	一氯乙酸用量	取代度/%	溶解性	
			水	DMSO
SJX-1	3:1	32.54	溶	不溶
SJX-2	4.5:1	43.62	溶	不溶
SJX-3	6:1	38.81	溶	不溶

Table 2 Effect of alkalized conditions on reaction**表 2 碱化条件对反应的影响**

样品	碱化条件	取代度/%	溶解性	
			水	DMSO
SJX-1	超声波室温 60 min	47.05	溶	不溶
SJX-2	超声波室温 40 min	46.88	溶	不溶
SJX-3	室温搅拌 60 min	46.32	溶	不溶

在醚化 I 段 45min、50℃，醚化 II 段 1.5 h、75℃，一氯乙酸用量为 4.5:1 条件下，考察了超声波碱化和搅拌碱化下反应情况，结果如表 2。由表 2 可见，在室温反应 60 min，超声波比搅拌条件碱化后 CMC 的取代度略高，将碱化时间由 40 min 延长到 60 min，CMC 取代变化微小，因此后续反应均采用室温下，超声波辅助碱化 40 min。

3.2.3 醚化条件对反应的影响

醚化过和中，在醚化初期，主要是醚化剂与游离碱的中和反应和醚化剂在碱纤维素中扩散、渗透，中和反应放出热量，温度宜稍低以控制反应匀速进行，醚化中后期需调高温度以促进羧甲基反应进行^[6]，因此，本文进行醚化 I 阶段和醚化 II 阶段两段反应，分别考察了反应条件的影响。

醚化 I 阶段:

以超声波碱化 40 min；醚化 II 阶段 1 h，60℃；一氯乙酸用量为 4.5:1，考察醚化 I 阶段反应时间、温度对产物取代度的影响，结果如表 3。由表 3 可见，醚化 I 阶段 30 min、50℃ 时取代度最高。

醚化 II 阶段:

设置超声波碱化时间 40 min；一氯乙酸用量为 4.5:1，醚化 I 段 30 min、50℃，考察醚化 II 阶段反应时间、温度对产物取代度的影响。

由表 4 可见，醚化 II 阶段 90 min、60℃ 时取代度最高。在醚化过程中，氯乙酸形成正碳离子，与碱

Table 3 Effects of first etherification on the reaction**表 3 醚化 I 阶段反应条件对反应的影响**

样品	醚化 I 阶段	取代度/%	溶解性	
			水	DMSO
SJX-6	30 min, 40℃	38.01	溶	不溶
SJX-7	45 min, 50℃	35.25	溶	不溶
SJX-8	30 min, 50℃	46.20	溶	不溶

Table 4 Influence of second etherification on reaction**表 4 醚化 II 阶段反应条件对反应的影响**

样品	醚化 II 阶段	取代度/%	溶解性	
			水	DMSO
SJX-8	60 min, 60℃	46.20	溶	不溶
SJX-9	60 min, 75℃	44.08	溶	不溶
SJX-10	90 min, 60℃	48.04	溶	不溶
SJX-11	90 min, 75℃	47.05	溶	不溶

化细菌纤维素的氧负离子发生亲电取代反应，升高温度有利于该反应进行，但过高温度和过长反应时间会导致溶剂挥发损失和纤维素链断裂，影响产物品质^[7]。因此，醚化条件取醚化 I 段 30 min、50℃，醚化 II 段 90 min，60℃ 较合适得到高取代度高粘度羧甲基细菌纤维素。

3.3 羧甲基细菌纤维素的溶液性质

如表 1-4 所示，羧甲基细菌纤维素均有较好的水溶性，但不溶于 DMSO。取 110℃ 冷冻干燥后 SJX-9、SJX-10，分别配制浓度为 0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%、0.06% 的溶液，用乌式粘度计测定粘度，用 η_{sp}/c 与浓度作图（如图 2）。

图 2 是羧甲基细菌纤维素在水和不同浓度 NaCl 中的粘度曲线，在水中 CMC 粘度曲线呈现上弯现象。CMC 属于阴离子型聚电解质，溶解在水中电离成为一个聚阴离子 CMC⁻和很多反离子 Na⁺，CMC⁻离子处于 Na⁺的静电场中，受静电场作用，聚电解质水溶液的性质呈现聚解质效应，聚电解质在无盐的水溶液中比浓粘度 η_{sp}/c 与其浓度 c 不成线性关系，比浓粘度随着稀释而增加，反离子对聚离子的中和作用减弱，使链伸展，粘度增大，向溶液中添加盐溶液可以增加聚离子周围的静电场，使高分子链呈无规卷曲状^[8]，添加适

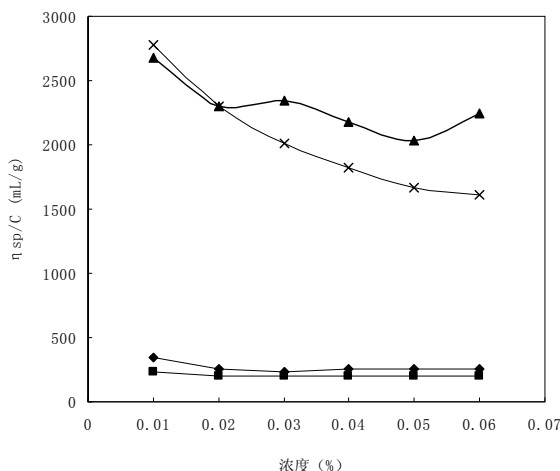


Figure 2 The viscosity curve of Carboxymethylated Bacterial Cellulose (H₂O: ▲ SJX-9, × SJX-10; ◆ SJX-9 in 0.5 mol/L NaCl, ■ SJX-10 in 1 mol/L NaCl)

图 2 羧甲基细菌纤维素的粘度曲线

当浓度盐甚至可使得 η_{sp}/c 呈现线性关系,如图 2 所示,在 NaCl 溶液中, SJX-9 和 SJX-10 上弯现象被克服,但 SJX-10 在 1 mol/L 的氯化钠中相对 SJX-9 在 0.5 mol/L 的氯化钠溶液中 η_{sp}/c 与浓度更接近直线关系,表明 NaCl 浓度对克服聚电解质效应存在影响,需选择合适 NaCl 浓度以获得最佳线性粘度曲线

4. 结论

本文以细菌纤维素为原料,通过一氯乙酸醚化反应制备了羧甲基细菌纤维素,发现较高取代度细菌纤

维素羧甲基化的适宜制备条件是超声波中碱化 40 min,一氯乙酸与细菌纤维素用量摩尔比别为 4.5:1,醚化 I 阶段 30 min、50°C,醚化 II 阶段 90 min、60°C,所得羧甲基细菌纤维素取代度可达 48.04%。细菌纤维素是一种由细菌发酵制备的高纯度高聚合度纤维素,具有特殊高级结构及物理化学性质,生产及纯化工艺简单,是制备高纯高粘度羧甲基纤维素的理想原料,应用开发前景广阔。

References (参考文献)

- [1] Thomas Heinze, Koschella A. Carboxymethylethers of cellulose and starch—a review [J]. Macromolecular Symposium. 2005, 223 (1): 13-40
- [2] Pu X. P.. Market Situation and Forecast of Cellulose Ether [J]. Chemical Industry. 2008, 26(3): 51-60
- [3] Backdahl H, Helenius G, Bodin A, Nannmark U, Johansson BR, Risberg B, Gatenholm P. Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells [J]. Biomaterials. 2006, 27: 2141-2149
- [4] Wang Y, Luo Q, Peng B, Pei Ch. A novel thermotropic liquid crystalline -benzoylated bacterial cellulose [J]. Carbohydrate Polymer. 2008, 74: 875-879
- [5] Liu X. Preparation of carboxymethyl cellulose with high viscosity [J]. Journal of Anhui University of Technology. 2001, 18(2): 114-116
- [6] Yang Y., Chen H. Zh. Preparation of carboxymethylcellulose from steam exploded crop straw [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China). 2009, 60(7): 1843-1849
- [7] Guo J., Song X. F., Bai J. Sh., Li X. F. Study on reaction technologic condition for carboxymethyl cellulose [J]. China Adhesives. 2009, 18(9): 38-41
- [8] V. Okatova, P.N. Lavrenko, H. Dautzenberg, B.N. Filipp, V.N. Tsvetkov. Polyelectrolyte effects in diffusion and viscosity phenomena in water-cadoxene solutions of carboxymethylcellulose [J]. Polymer Science U.S.S.R..1990, 32(3): 533-539.