

# 硝化细菌纤维素的制备及表征

杨 强<sup>1</sup>, 彭碧辉<sup>1</sup>, 梁 岗<sup>2</sup>, 罗庆平<sup>1</sup>, 裴重华<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学, 四川省非金属复合与功能材料重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010; 2. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646003)

**摘 要:**以细菌纤维素为原料,用硝硫混酸法合成出硝化细菌纤维素(NBC)。结果表明,采用硝硫混酸法合成硝化细菌纤维素未造成细菌纤维素的网状结构明显断裂降解,且合成出的硝化细菌纤维素安定性能达到 A 级硝化纤维素标准。用差示扫描量热法对产物进行了表征,并计算出硝化细菌纤维素的热分解活化能为 212.53 kJ/mol,表明硝化细菌纤维素热的稳定性优于硝化棉。

**关键词:**应用化学;细菌纤维素;硝化细菌纤维素;安定性;活化能

中图分类号:TJ55;TQ341

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2012)03-0088-03

## Preparation and Characterization of Nitrated Bacterial Cellulose

YANG Qiang<sup>1</sup>, PENG Bi-hui<sup>1</sup>, LIANG Gang<sup>2</sup>, LUO Qing-ping<sup>1</sup>, PEI Chong-hua<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China;  
2. Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou Sichuan 646003, China)

**Abstract:** Nitrated bacterial cellulose (NBC) was synthesized from bacterial cellulose (BC) by nitric-sulfuric acid method. The results showed that the network structure of BC were not obviously degraded by this method and the stability of nitrated bacterial cellulose reached the standard for A degree of nitrocellulose. The thermal decomposition activation energy calculated by differential scanning calorimetry results is 212.53 kJ/mol, and the thermal stability of nitrated bacterial cellulose is better than nitrocellulose.

**Key words:** applied chemistry; bacterial cellulose; nitrated bacterial cellulose; stability; activation energy

## 引 言

细菌纤维素为空间网状多孔结构,强度高,含有活性羟基基团,易进行衍生化反应。除了具有独特的纳米纤维结构外<sup>[1]</sup>,细菌纤维素还具有纯度高、生物相容性好、可生物降解等特点。传统的硝化纤维素生产中,人们常常以棉花、木浆等作为原料,生产出的硝化纤维素称为硝化棉。虽然这些植物纤维中纤维素的含量很高<sup>[2]</sup>,但其中仍然含有少量的木质素、半纤维素、蛋白质、蜡质、脂肪等<sup>[3]</sup>,需要酸碱漂洗、细断处理制成精制棉,但这些工序降低了硝化棉的力学强度。

硝化棉在双基发射药中常作为基体材料,起着骨架支撑作用,可提高发射药的力学性能,但硝化

棉为线性分子,其对增强发射药整体力学性能的作用有限。因此,寻找既不降低发射药能量,又能改善发射药力学性能的新材料具有重要的现实意义。本课题组在 2009 年合成出硝化细菌纤维素,孙东平等<sup>[4]</sup>也有相关报道。本研究通过硝硫混酸法合成硝化细菌纤维素,并对其性能进行了表征。

## 1 实 验

### 1.1 材料与仪器

细菌纤维素,自制;硫酸(质量分数 96%),成都市科龙化工试剂厂;发烟硝酸(质量分数 95%),成都市科龙化工试剂厂。

X-射线衍射仪, PANalytical 公司; Nicolet-5700 型 FT-IR 红外吸收光谱仪,美国尼高力仪器公

收稿日期:2011-04-26; 修回日期:2011-12-01

作者简介:杨强(1985—),男,硕士研究生,从事复合材料研究。

司; STA 449C 型综合热分析仪, 德国耐驰仪器公司; Netzsch 204HP 型高压型差示扫描量热仪, 德国耐驰仪器公司; RI-410 型凝胶渗透色谱仪, 英国马尔文仪器有限公司。

## 1.2 硝化细菌纤维素的制备

先在通风橱中配置硝硫混酸, 放入水浴中恒温, 然后缓缓加入细菌纤维素粉末进行硝酸酯化反应。反应完后过滤、洗涤、干燥, 得到硝化细菌纤维素。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

用 FT-IR 对细菌纤维素(BC)和硝化细菌纤维素(NBC)进行表征, 结果如图 1 所示。

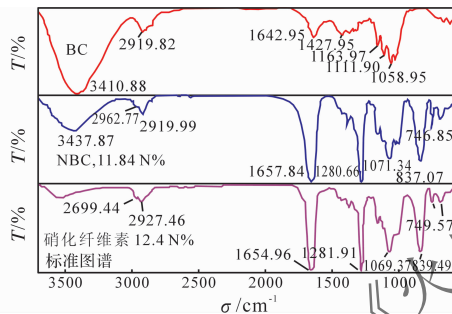


图 1 BC、NBC 和 NC 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of BC, NBC and NC.

由图 1 看出, 对于 BC,  $3410.88\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是分子间氢键引起 O—H 伸缩振动;  $2919.82\text{ cm}^{-1}$  出现的小峰则归因于  $\text{CH}_2$  的不对称伸缩振动, 右边的弱峰反映出  $\text{CH}_2$  的对称伸缩振动; 由于干燥后的细菌纤维素中仍含有微量水分, 因此在  $1642.95\text{ cm}^{-1}$  处出现 H—O—H 的变形振动吸收峰;  $1427.96\text{ cm}^{-1}$  处的峰值是由  $\text{CH}_2$  的面内弯曲引起;  $1163.97$ 、 $1111.90$  和  $1058.95\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则是细菌纤维素分子结构单元中氧桥和环的不对称和对称伸缩振动引起。

与图 1 中 NBC 和 NC 曲线相比可发现, 酯化产物与硝化纤维素具有相同的红外吸收特征。其中 NBC 在  $3437.87\text{ cm}^{-1}$  处依旧为 O—H 伸缩振动吸收峰, 其吸收强度比 BC 减弱。 $2962.77$  和  $2919.99\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}$  伸缩振动吸收峰;  $1657.84\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰由  $-\text{NO}_2$  的不对称伸缩振动引起;  $1280.66\text{ cm}^{-1}$  处的强峰则为  $-\text{NO}_2$  的对称伸缩振动吸收峰;  $837.07$ 、 $746.85$  和  $687.24\text{ cm}^{-1}$  分别为 O— $\text{NO}_2$  的伸缩振动和扭曲振动吸收峰;  $-\text{NO}_2$  和 O— $\text{NO}_2$  的这几个吸收峰正是

硝酸酯的典型特征峰; 在  $1071.34\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰同细菌纤维素一样是细菌纤维素分子结构单元中氧桥和环的不对称和对称伸缩振动引起的, 是纤维素分子的特征峰。通过以上分析可证明产物中具有纤维素分子链特征且含有硝酸酯基团, 与硝化纤维素的标准图谱相吻合, 可证实细菌纤维素反应生成的产物为硝化细菌纤维素。

### 2.2 相对分子质量的测定

由于细菌纤维素不溶于常用的有机溶剂, 仅溶于 LiCl/DMAc、铜氨溶液、NMMO 和部分离子溶液, 而且溶解之前必须经过活化处理, 破坏纤维素分子间氢键, 使得溶剂能渗入细菌纤维素结晶区域, 从而达到溶解效果。细菌纤维素的这些特性给其相对分子质量测定带来很大难度。本研究采用黏度法测得细菌纤维素的黏均相对分子质量为 244 296, 换算成细菌纤维素的聚合度为 1508。

硝化纤维素可以溶于丙酮、四氢呋喃等常用溶剂, 大大方便了相对分子质量的测定。凝胶渗透色谱(GPC)法能准确地测定高分子相对分子质量, 直观地给出相对分子质量分布, 因此可采用 GPC 测定硝化细菌纤维素的相对分子质量。测试条件为: 柱温  $30^\circ\text{C}$ ; 流动相, THF; 流速,  $0.35\text{ mL/min}$ ; 对照品, 聚苯乙烯。

经测定, 硝化细菌纤维素的重均相对分子质量为 451000, 换算成聚合度为 1689; 而数均相对分子质量为 61600, 换算成聚合度为 231。

根据高分子相对分子质量的定义可以知道, 一般情况下, 数均相对分子质量 < 黏均相对分子质量 < 重均相对分子质量 < Z 均相对分子质量。所以通过两种方法分别测得的细菌纤维素的相对分子质量和硝化细菌纤维素的相对分子质量在误差范围内, 比较合理。此结果表明, 在硝酸酯化过程中, 没有对细菌纤维素的分子聚合度造成明显改变, 即硝硫混酸法合成硝化细菌纤维素未造成细菌纤维素的网状结构发生明显断裂降解。

### 2.3 安定性的测定

参照贝克曼-荣克法<sup>[5]</sup>测定硝化细菌纤维素的安定性。测试结果为  $1.37\text{ mL/g}$ , 表明硝化细菌纤维素安定性达到 A 级硝化纤维素标准 ( $\leq 2.5\text{ mL/g}$ )。

残酸和杂质在反应中生成的不稳定硝酸酯是影响硝化纤维素安定性的主要因素。而细菌纤维素是一种纯纤维素, 聚合时没有掺杂其他多糖, 是细菌在体内通过酶的作用把葡萄糖聚合而成, 结晶度高, 结构均一, 因此酯化产物中除硝化细菌纤维素外几乎不含杂质。另外, 细菌纤维素没有棉花的

纤维腔,易于洗涤除去残酸。这些因素决定了硝化细菌纤维素具有优良的安定性能。

#### 2.4 热性能及热分解动力学参数

图 2 是硝化细菌纤维素的 TG-DSC 曲线。从图 2 可以看出,在 180℃ 之前硝化细菌纤维素随着温度的升高,质量会微量减少;超过 180℃ 后,硝化细菌纤维素质量急剧下降,在 280℃ 时质量损失接近 100%,样品完全分解成气体逸出;在 200℃ 时出现了一个尖锐的放热峰,这是由样品剧烈的燃烧分解造成的。根据文献<sup>[6-7]</sup>可以推测,当硝化细菌纤维素受热分解时,首先发生 O—NO<sub>2</sub> 键的断裂生成 NO<sub>2</sub>,而 NO<sub>2</sub> 大量滞留在样品内部,可进一步催化其分解,最后发生分子链骨架的断裂,生成 CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO、HCOOH 等小分子气体逸出,造成质量急剧减少。

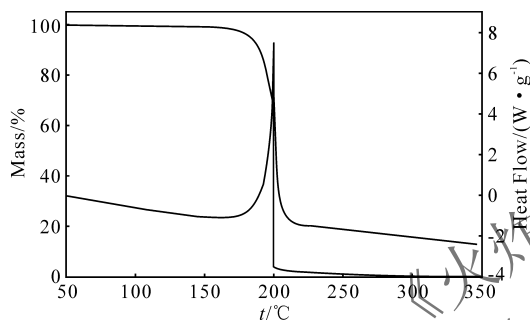


图 2 硝化细菌纤维素的 TG-DSC 曲线  
( $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$ )

Fig. 2 TG-DSC curves of NBC at the heating rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$

采用 Kissinger 方程计算热分解动力学中的重要参数  $A$  和  $E$ <sup>[8]</sup>。

假设  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中:  $T_p$  为峰值处热力学温度;  $\beta$  为升温速率;  $A$  为指前因子;  $E_a$  为活化能;  $R$  为摩尔气体常量;  $T_p$  为峰值温度。

按式(1)进行  $\ln(\frac{\beta}{T_p^2})$  对  $\frac{1}{T_p}$  的线性回归分析即获得活化能  $E$  和  $\ln A$  的值。

为了计算出硝化细菌纤维素的热分解动力学参数值,在升温速率分别为 2.5、5、10、20℃/min 进行 DSC 测试,结果如图 3 所示。选取 DSC 曲线峰值温度,采用 Kissinger 方程计算出动力学参数  $E_a=212.53\text{ kJ/mol}$ ,  $\ln A=52.91$ 。文献<sup>[6]</sup>报道了硝化棉的表观活化能  $E_a$  通常为 42~222 kJ/mol,本研究计算出硝化细菌纤维素的  $E_a$  为 212.53 kJ/mol,说明分子不

易被活化,产品不易分解。

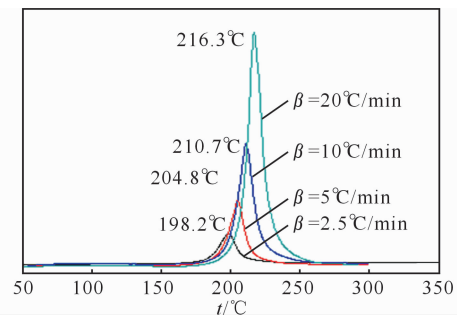


图 3 不同升温速率下硝化细菌纤维素的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of NBC under different heating rates

### 3 结 论

(1) 硝硫混酸法合成的硝化细菌纤维素不会造成原料剧烈降解。细菌纤维素的聚合度为 1508,硝化细菌纤维素的聚合度为 1689,反应前后聚合度没有发生明显改变。

(2) 硝化细菌纤维素达到 A 级硝化纤维素标准,具有优异的安定性能。采用 Kissinger 方程计算的热分解活化能为 212.53 kJ/mol,文献报道的硝化棉的为 42~222 kJ/mol,说明在相同温度下,硝化细菌纤维素的安定性要优于硝化棉。

**致谢:** 热分解动力学测试由西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室的徐司雨老师协助完成,红外光谱、凝胶渗透色谱在西南科技大学分析测试中心完成,在此表示感谢。

#### 参考文献:

- [1] Yamanaka S, Ishihara M, Sugiyama J. Structural Modification of bacterial cellulose[J]. Cellulose, 2000, 7: 213-225.
- [2] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [3] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [4] Sun Dong-Ping, Ma Bo, Zhu Chun-Lin, et al. Novel Nitrocellulose made from bacterial cellulose[J]. Journal of Energetic Materials, 2010(28): 85-97.
- [5] 扎柯申柯夫 A. П. . 硝化纤维素[M]. 北京: 国防工业出版社, 1956.
- [6] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [7] 汪渊, 刘蓉, 宁斌科, 等. 硝化棉的热分解机理[J]. 含能材料, 1998, 6(4): 157-168.
- [8] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.