

超声法制备 α -甲壳素纳米纤维及气凝胶

卢芸,肖少良,高汝楠,孙庆丰,李坚

东北林业大学材料科学与工程学院,教育部生物质材料科学与技术重点实验室,哈尔滨 150040

摘要 为高效利用海生节肢类废弃物,采用化学预处理结合超声法处理废弃蟹壳,从中分离制备 α -甲壳素纳米纤维(α -NCF),同时制备了甲壳素纳米纤维气凝胶(NCA)材料。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和BET比表面积测定,对制备的 α -NCF和NCA的形态特征、结晶特性、化学结构和比表面积进行了测试表征。结果表明,制备的 α -NCF为丝状交联结构,直径约为20 nm;FTIR表明化学预处理可有效脱除蟹壳中的蛋白质和矿物质;制备的 α -NCF的结晶度为85.4%,具有较好的结晶性;制备的NCA的比表面积为133 m²/g,且柔性可折叠。研究结果为高效开发利用海洋生物质资源提供了一定的研究思路和理论指导。

关键词 蟹壳;甲壳素;纳米纤维;超声法;气凝胶

中图分类号 TQ050.4*25

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.009

Preparation of α -Chitin Nanofiber and Chitin Aerogel via Ultrasonic Method

LU Yun, XIAO Shaoliang, GAO Runan, SUN Qingfeng, LI Jian

Key Laboratory of Bio-based Materials Science and Technology, Ministry of Education; Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract To efficiently utilize waste marine arthropod materials, α -chitin nanofibers (α -NCF) and α -chitin aerogel (NCA) were prepared from discarded crab shells via ultrasonic method combined with pre-chemical treatment. The morphological features, crystalline characteristics, chemical structures, and specific surface area of the as-prepared materials were characterized by field emission electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and BET method. The results showed that the diameter of the obtained chitin nanofibers was evenly about 20 nm with cross-linked thread-like structures. It was confirmed from FTIR spectra that the natural chitin/protein/mineral composites in the crab shells have been completely removed through the chemical treatment. The prepared α -NCF possess a high crystallinity of 85.4%. Meanwhile, the freezing-dried chitin aerogel has flexibility as well as a relatively high BET of 133 m²/g.

Keywords crab shell; chitin; nanofiber; ultrasonic method; aerogel

甲壳素是地球上第二大生物质资源,是线性氨基多聚糖聚合物,是由 β -(1 \rightarrow 4)连接的2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D葡萄糖单元,每个单元上有2个羟基和1个乙酰胺基,广泛存在于

海生节肢类动物如蟹壳、虾皮中,因具有原料可再生、低成本、生物相容性好、可降解、可循环利用等特点,被广泛应用于增强聚合物、医药、食品添加剂、化妆品等领域^[1-5]。随着纳

收稿日期:2013-12-16;修回日期:2014-01-20

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31270590);《科技导报》“博士生创新研究资助计划”项目(kjdb2012006);中国博士后科学基金资助项目(2013M540263)

作者简介:卢芸,博士研究生,研究方向为木材功能性改良及生物质基复合材料,电子信箱:luyun@nefu.edu.cn;李坚(通信作者),中国工程院院士,研究方向为木材功能性改良及生物质基复合材料,电子信箱:nefulijian@163.com

引用格式:卢芸,肖少良,高汝楠,等.超声法制备 α -甲壳素纳米纤维及气凝胶[J].科技导报,2014,32(4/5):61-64.

米科学技术在各个领域的渗入和发展,利用生物质材料从中提取分离生物质纳米纤维,并利用其制备功能制品和高值化产品,以提高生物质纳米材料的高附加值和利用效率,日渐受到人们的关注,已成为当今世界科学领域的研究热点^[6-8]。生物质纳米纤维具有纳米级精细尺度、高强度、高比表面积、高长径比等优点,但是主要存在于生物质原料内部,不能直接利用,因此,要充分开发利用生物质纳米纤维制备高性能、功能性制品,就需要采用相关手段将纳米纤维从生物质原料中分离出来,形成独立的纳米级单元,进而使得这种新的纳米材料能充分发挥其优点^[9-12]。

为高效利用海生节肢类废弃物蟹壳,本研究采用化学预处理结合超声法对其处理,从中分离制备了 α -甲壳素纳米纤维(α -NCF),制备出的 α -NCF具有直径分布均匀、结晶纯度高等特点,该材料在增强聚合物、医用材料、药物缓释、柔性屏幕基底等方面具有广泛应用。与此同时,对含有 α -NCF的水溶液冷冻处理后,采用冷冻干燥技术直接制备了含有 α -NCF的气凝胶,该气凝胶具有高比表面积和柔性可折叠等特点。

1 材料与方法

1.1 实验材料

废弃蟹壳购自哈尔滨哈安市场,买回后将其清洗干净后置于60℃烘箱烘干,烘干后的蟹壳经粉碎并过60目筛,收集过筛后的粉末作为制备 α -甲壳素纳米纤维的原料。所用化学试剂无水乙醇、95%乙醇、亚氯酸钠、醋酸、氢氧化钾、盐酸、叔丁醇均由哈尔滨中远化玻贸易公司提供,均为分析纯,实验过程中均使用去离子水。

1.2 α -NCF和甲壳素纳米纤维气凝胶的制备

将蟹粉放入95%乙醇中,采用回流冷凝法脱除脱脂类物质;将上述处理干燥后的蟹粉放入pH约为2.0的1.5%(质量分数)亚氯酸钠溶液,一定温度下处理一定时间后用去离子水清洗干净,随后将产物用5%氢氧化钾和5%盐酸溶液分别在不同温度下依次处理,重复此过程3~4次,即可得到纯化的 α -甲壳素。为制备 α -NCF,将制备的 α -甲壳素配制成质量分数为0.5%的水溶液,然后放入超声波细胞破碎仪(JY99-IIID,宁波新芝生物科技股份有限公司)处理(超声功率为800 W)1 h,处理后的溶液经8000 r/min离心10 min后收集上清液,将上清液冷冻后干燥即得 α -NCF,具体实验流程如图1所示。为制备甲壳素纳米纤维气凝胶(NCA),将上述得到的上清液经无水乙醇和叔丁醇置换,将置换后的产物冷冻成型,经干燥后即得NCA。

1.3 表征方法

使用美国FEI公司的NoVaTM Nano SEM 430型场发射扫描电镜观察制备的 α -NCF的微观形貌特征;采用日本理学的D/MAX220型X射线衍射仪(XRD)测试 α -NCF的结晶特性,扫描角度(2θ)范围为5°~40°,扫描速度为4(°)/min,管电压为40 kV,管电流为30 mA,使用PeakFit®分析XRD谱图

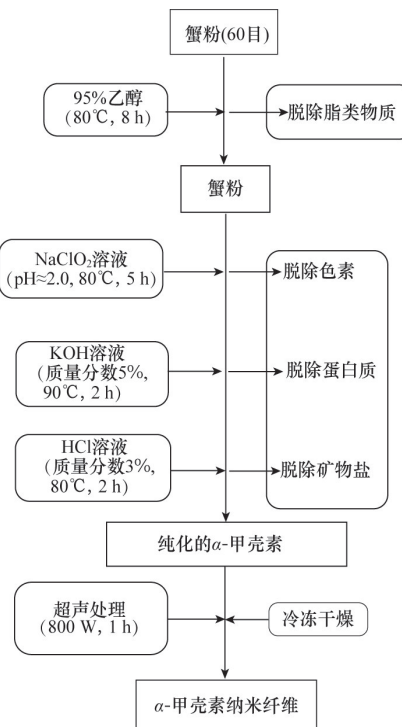


图1 α -NCF的制备工艺流程

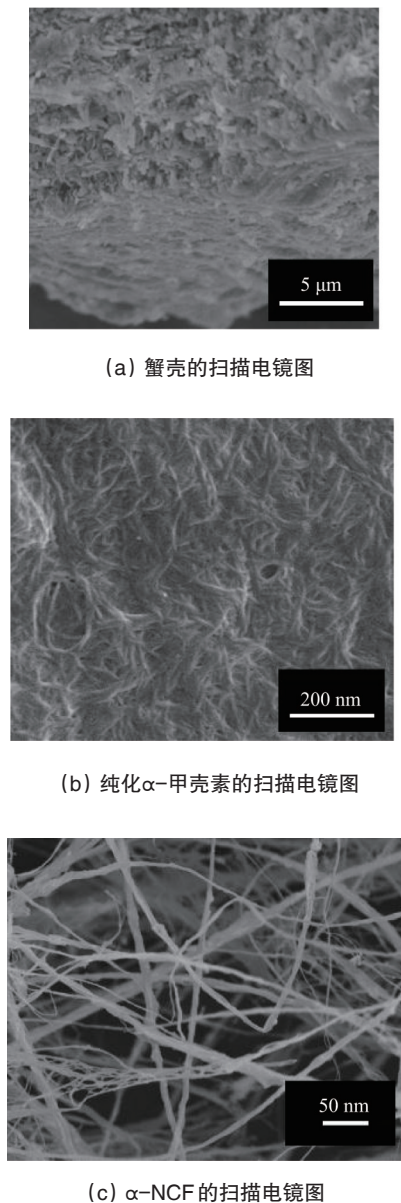
Fig. 1 Flow diagram for preparation of α -chitin nanofibers

并计算结晶度;采用美国热电 Nicolet Magna 560型傅里叶变换红外光谱仪对样品的化学特征进行测试,测试范围4000~400 cm^{-1} ;使用美国Tristar II 3020吸附仪对NCA的吸附特性进行测试。

2 结果与讨论

2.1 α -NCF的形态特征

图2给出了 α -NCF制备过程中不同阶段的场发射扫描电镜(FE-SEM)图。图2(a)是蟹壳经FE-SEM观察得到的微观图,从图中可以看出,蟹壳是多层级结构,基本组分是结晶的甲壳素纳米纤维和不同种蛋白质和矿物质,最低的层级是甲壳素分子本身,也就是乙酰基葡萄糖胺单体,约18~25个甲壳素分子反平行排列后形成了斜方晶的 α -甲壳素晶体,这种晶体纤维的直径仅有3 nm;这些结晶的甲壳素纳米纤维被包裹在蛋白质层中,形成直径为5~50 nm的甲壳素-蛋白质纳米纤维;甲壳素-蛋白质纳米纤维又聚集成簇,形成了直径50~300 nm的纤维;这种纤维在平面内形成织状后,层间在180°内螺旋扭曲形成胶合板结构^[1,9-15]。经化学提纯后,在高倍FE-SEM下可以观察到蟹壳中的颗粒状物质已经除去,甲壳素纳米纤维相互堆砌交联,此时未经超声并不能将其分开,仍是纳米纤维的团聚体(图2(b))。经高强度超声后,堆砌交联的纤维被分开,呈丝状,直径约为20 nm,长度可达几百微米甚至毫米,纳米纤维的表面非常光滑,没有缺陷,长径比大于10000(图2(c))。

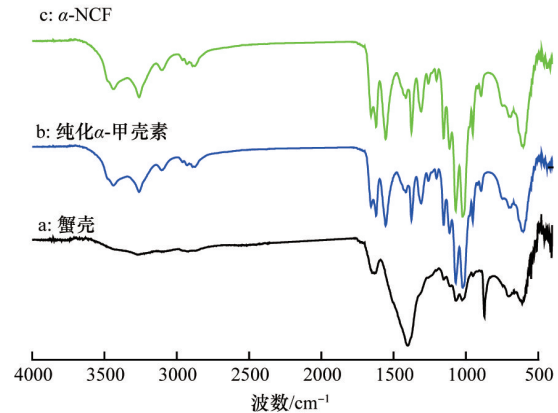
图2 α -NCF制备过程中的形态特征变化Fig. 2 Morphological features of α -NCF in different stages

通过 α -NCF在制备过程中不同阶段的形态特征分析可知,化学预处理结合超声法是从废弃蟹壳中制备 α -NCF的一种有效方法。

2.2 α -NCF的化学结构

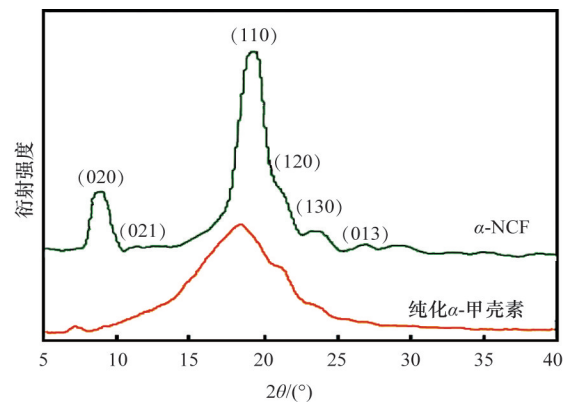
为揭示 α -NCF的化学结构特性,图3给出了蟹壳、纯化 α -甲壳素和 α -NCF的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图。从图3可以看出,蟹壳的FTIR谱图与其他样品的谱图有很大不同,主要原因是因为未经提纯的蟹壳中含有无机质、蛋白质、脂类、色素等组分,但化学提纯后的 α -甲壳素和经超声制备的 α -NCF的化学结构基本相同,一方面说明化学提纯可将蟹壳中除甲壳素纤维外的其他基质除去,另一方面也说明超声过程只是将团聚的 α -NCF机械分开,并未改变其化学结构,这样可很好地保持天然甲壳素纤维的优点。对比3种材料的

FTIR谱图可知,1398 cm^{-1} 处的蛋白质吸收峰消失证明蟹壳中的蛋白质和矿物质被脱除;3436 cm^{-1} 处的OH伸缩振动、3255 cm^{-1} 处的NH伸缩振动、1656和1620 cm^{-1} 处的酰胺基振动吸收峰均为甲壳素的特征吸收峰,这些特征吸收峰在纯化 α -甲壳素和 α -NCF的FTIR谱图中均明显出现,说明经超声处理并未破坏 α -NCF的化学结构。

图3 蟹壳、纯化 α -甲壳素和 α -NCF的FTIR谱图Fig. 3 FTIR spectra of crab shells, purified α -chitin, and α -NCF

2.3 α -NCF的结晶特性

采用X射线衍射技术对纯化的 α -甲壳素和制备的 α -NCF的结晶特性进行表征分析(图4)。从图4可以看出, α -甲壳素和 α -NCF的XRD谱图中在29.6°均没有碳酸钙的X射线衍射特征峰,说明化学预处理可有效脱除蟹壳中的矿物组份。 α -NCF在9.3°,12.8°,19.3°,20.9°,23.4°和26.2°的衍射峰分别对应 α -甲壳素(020),(101),(110),(120),(130)和(013)晶面,经计算可得 α -NCF的结晶度约为85.4%,较纯化 α -甲壳素的结晶度高出31.6%,高结晶度的 α -NCF在增强聚合物、医用材料、药物缓释、柔性屏幕基底等领域具有较大应用潜力。

图4 纯化 α -甲壳素和 α -NCF的XRD谱图Fig. 4 XRD patterns of purified α -chitin and α -NCF

2.4 α -甲壳素气凝胶

将含有 α -NCF的水溶液经无水乙醇和叔丁醇置换,将置换后的产物冷冻成型,经干燥后即得 α -甲壳素气凝胶(NCA)。

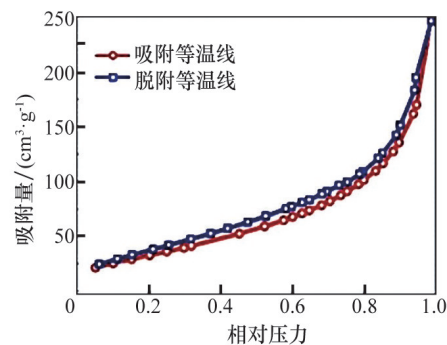
图5(a)显示这种白色超轻泡沫的密度只有 3.12 mg/cm^3 ,可反复揉折而不破坏结构的完整性,具有良好的可折叠性



(a) α -NCF气凝胶



(b) 柔性可折叠 α -NCF气凝胶



(c) N_2 吸附-脱附等温线

图5 NCA及其柔性可折叠的宏观照片及其 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 5 Macroscopic images of NCA and its flexible foldability, and N_2 adsorption-desorption isotherms

3 结论

1) 采用化学预处理结合超声法从废弃蟹壳中制备了直径约为 20 nm 的均一 α -甲壳素纳米纤维。

2) 制备的 α -甲壳素纳米纤维虽经化学和机械处理,但其化学结构完整,同时,该纳米纤维具有高结晶度特性,在增强聚合物、医用材料、药物缓释、柔性屏幕基底等领域具有较大应用潜力。

3) α -甲壳素纳米纤维气凝胶的密度为 3.12 mg/cm^3 ,具有高比表面积、高柔性、低密度等特征。

参考文献(References)

[1] Ifuku S, Saimoto H. Chitin nanofibers: Preparations, modifications, and applications[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(11): 3308-3318.

[2] Pillai C, Paul W, Sharma C P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(7): 641-678.

[3] 施晓文, 李晓霞, 杜予民. 甲壳素基新材料研究进展[J]. *高分子学报*, 2011(1): 1-11.
Shi Xiaowen, Li Xiaoxia, Du Yumin. Recent progress of chitin-based materials[J]. *Acta Polymeric Sinica*, 2011(1): 1-11.

[4] 王爱勤. 甲壳素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
Wang Aiqin. Chitin chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2008.

[5] 张俐娜. 基于生物质的环境友好材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Zhang Lina. Environmentally friendly materials based on biomaterials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

[6] 卢芸, 孙庆丰, 李坚. 高频超声法纳米纤维化纤维素的制备与表征[J]. *科技导报*, 2013, 31(15): 17-22.
Lu Yun, Sun Qingfeng, Li Jian. Preparation and characterization of

(图5(b))。图5(c)为该气凝胶的 N_2 脱附-吸附等温线图,可以看出,其吸附脱附曲线为IV型曲线,含有大量介孔,其比表面积高达 $133 \text{ m}^2/\text{g}$,是名符其实的介孔气凝胶材料,该高柔性低密度纯甲壳素纳米纤维气凝胶材料具有广泛的应用空间,可应用在伤口敷料、药物载体、组织工程支架、过滤材料、污水净化材料和包装材料等领域中。

nanofiber films and foams based on ultrasonic nanofibrillated cellulose from wood[J]. *Science & Technology Review*, 2013, 31(15): 17-22.

[7] 汪梓翔, 张俐娜. 天然高分子材料研究进展[J]. *高分子通报*, 2008(7): 66-76.
Wang Yixiang, Zhang Lina. Recent developments of materials in natural polymers[J]. *Polymer Bulletin*, 2008(7): 66-76.

[8] 严俊. 甲壳素的化学和应用[J]. *化学通报*, 1984, 11(27): 26-31.
Yan Jun. Chemistry and applications of chitin[J]. *Chemistry*, 1984, 11(27): 26-31.

[9] Chen C, Li D, Shao X. High-performance nanocomposite films: Reinforced with chitosan nanofiber extracted from prawn shells[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(3): 1215-1221.

[10] Fan Y, Saito T, Isogai A. Preparation of chitin nanofibers from squid pen β -chitin by simple mechanical treatment under acid conditions[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7): 1919-1923.

[11] Hassanzadeh P, Kharaziha M, Nikkhal M, et al. Chitin nanofiber micropatterned flexible substrates for tissue engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(34): 4217-4224.

[12] Ifuku S, Nogi M, Abe K, et al. Simple preparation method of chitin nanofibers with a uniform width of $10 - 20 \text{ nm}$ from prawn shell under neutral conditions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(2): 762-764.

[13] Lu Y, Sun Q, She X, et al. Fabrication and characterisation of α -chitin nanofibers and highly transparent chitin films by pulsed ultrasonication[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(2): 1497-1504.

[14] Shams M I, Ifuku S, Nogi M, et al. Fabrication of optically transparent chitin nanocomposites[J]. *Applied Physics A*, 2011, 102(2): 325-331.

[15] Tang H, Zhou W, Zhang L. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209: 218-225.

(责任编辑 王媛媛)