

细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料的 制备及性能

黄程博¹, 任学宏^{*1}, 张迎晨²

(1. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 2. 中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007)

摘要:为了制备细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料,探究过滤材料的性能,采用纯棉针织物作为过滤材料的基底,分别用 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 进行改性处理,再运用细菌纤维素进行外层包覆,制备出纳米级的超过滤水吸附材料。详细阐述了细菌纤维素超过滤水吸附材料的制备过程,并结合电镜观察和红外分析,探究新型材料的元素组成、纳米结构特征及过滤、杀菌机理,通过对比过滤实验分析各阶段产物及涂覆循环数对材料过滤效果的影响,说明制备的细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料具有优良的过滤性能,单次循环涂覆制备工艺已达到很好的过滤效果。

关键词: 细菌纤维素;超过滤;杀菌;纳米结构;涂覆

中图分类号: TH 145.23 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2018)04-0283-05

Preparation and Properties of Ultrafiltration and Sterilization Water Adsorbent Material with Bacterial Cellulose

HUANG Chengbo¹, REN Xuehong^{*1}, ZHANG Yingchen²

(1. School of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: In order to prepare bacterial cellulose ultrafiltration and sterilization water adsorbent material, the properties of the filter material were investigated. Cotton knitted fabric was used as the base of the filter material, with silica, aluminum hydroxide, and titanium dioxide modified treatment, respectively. And then bacterial cellulose was covered on above materials to obtain nano-grade ultra-absorbent material. Its filtration performance was also studied. In this paper, the preparation process of bacterial cellulose ultrafiltration water adsorbent material is described in detail. The elemental composition, nanostructure, filtration and sterilization mechanism are analyzed by electron microscopy and infrared spectroscopy. In addition, the effect of the product and the number of coating cycles on the filtration efficiency of the materials was also analyzed by comparing the filtration experiments. It showed that the prepared bactericidal cellulose had excellent filtration performance. The single cycle coating preparation process has achieved good filtration effect.

Key words: bacterial cellulose, ultrafiltration, sterilization, nano-structure, coating

目前,传统过滤材料或设备的净化、分离技术尚不完善,如活性炭、超滤、反渗透等当前流行的过滤方法,均通过吸附剂和活性炭进行过滤,但吸附剂受 pH 值的影响,活性炭不能吸附离子金属、细菌

病毒等,超滤的范围也仅限于微米级。随着时间的推移,过滤器易发生阻塞,造成过滤进程缓慢,甚至需要使用加压水泵;过滤材料也只能在酸性和中性环境中使用,并且过滤吸附剂一般不能完全将微生

收稿日期:2018-01-28; 修订日期:2018-04-06。

基金项目:中央高校基础研究经费项目(JUSRP51722B)。

作者简介:黄程博(1993—),女,硕士研究生。

* 通信作者:任学宏(1971—),男,教授,博士生导师。主要研究方向为功能纺织材料及抗菌纳米纤维。

Email:24375784@qq.com

物和噬菌体过滤干净^[1-2],具有局限性。

细菌纤维素是性能优异的新型天然生物纳米技术材料,具有独特的网络结构,并且因“纳米效应”,存在纳米孔隙从而具有高吸水、高保水、对液体和气体的高透过率、高湿态强度、湿态下可加工成型等特性^[3-5]。文中以纯棉针织物作为过滤材料的基底,分别用 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 进行改性处理,再结合细菌纤维素复杂网状结构作为外层结构模板,制备出纳米级的超过滤、杀菌水吸附材料,并对其结构特征进行表征,探讨实验中一个循环各个阶段的过滤效果及循环次数对其过滤性能的影响。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

1.1.1 织物 针织纯棉平纹,纱线密度 2.36 tex,横纵密分别为:48 纵行/dm,60 横行/dm。

1.1.2 药品 无水碳酸钠、纳米二氧化钛、纳米二氧化硅、阳离子改性剂、纳米氢氧化铝,均为国药集团化学试剂公司提供;细菌纤维素,北京鼎丰基业生物科技发展有限公司生产。

1.1.3 仪器 FTIR1500 红外光谱仪,布鲁克(北京)科技有限公司制造;JSM-6010LA 扫描电子显微镜,基恩士(中国)有限公司制造;Agilent Cary 300 紫外可见近红外分光光度计,安捷伦科技(中国)有限公司公司制造;真空抽滤器,上海远怀化工科技有限公司制造。

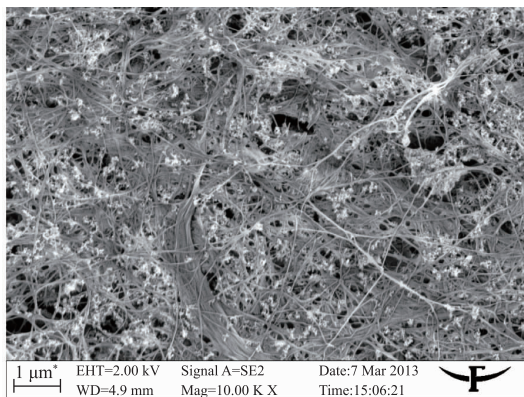
1.2 方法

1.2.1 原料的配置 实验方案:用 2 g 阳离子改性剂配置 1 000 mL 的溶液,用无水 Na_2CO_3 调节 pH 值,若干块 10 cm × 10 cm 的针织布(80 s,80 g/m²),质量分数 0.6% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,质量分数 0.6% 的 SiO_2 (硅酸乙酯悬液),质量分数 0.6% 的 TiO_2 溶液,500 mL 的细菌纤维素原液。

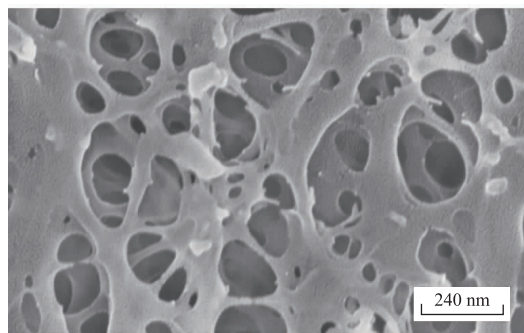
实验制备的细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料是以棉纤维针织物为支撑基底,分别利用 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 进行处理后,再借用细菌纤维素的三维网状致密结构进行外层包覆,制备出超强的吸附、杀菌、过滤材料。

纯棉针织布是借用针织线圈之间串套构成的良好空间结构,其孔隙规整、吸湿性强、透气性好,是非常好的过滤基材;棉纤维具有独特亲水性的多孔效应,这有利于污染物的过滤与吸附;棉纤维经过阳离子改性处理,可消除纤维素对阴离子基团的电性斥力,显著提高棉对带负电荷的吸附性能,从而加强棉纤维对污染液中阴离子的附着^[6]。纳米

固体中的原子排列是一种介于固体和分子间的亚稳中间态,既不同于长程有序的晶体,也不同于长程无序、短程有序的“气体状”固体结构。纳米材料这种特殊的结构,使之产生 4 大效应,即表面效应、界面效应、小尺寸效应和量子效应。 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 的堆积涂覆,能够在棉纱纤维表面形成非常好的纳米空间网状结构,增加比表面积,减小线圈孔隙、增加孔隙率,还提高了吸附活性^[7-12]。电镜下的细菌纤维素膜如图 1 所示。细菌纤维素作为外层包覆材料,充分利用了细菌纤维的纳米级空间结构。细菌纤维素纤维宽度为 3 ~ 8 nm,长度为 30 ~ 100 nm,且纤维之间相互交织形成不规则的多层网状结构,具有孔隙大、比表面积大、孔隙率高的优点,作为外层包覆材料,能减小基材布面的孔隙,提高孔隙率,为纳米固体的吸附提供多层通道,显著提高过滤精度,还可有效过滤微生物和噬菌体。



(a)微米级细菌纤维素膜



(b)纳米级细菌纤维素膜

图 1 电镜下的细菌纤维素膜

Fig. 1 SEM images of bacterial cellulose membrane

1.2.2 细菌纤维素超过滤杀菌水吸附材料的制备

1) 阳离子改性处理。用无水 Na_2CO_3 调节稀释好的 500 mL 阳离子改性剂至 pH 值为 7。将准备好的针织布放置其中,放于 40 °C 恒温水浴锅中不断搅拌处理 30 min,使针织布充分浸渍,获得改性过的针织布 A。

2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浸渍处理。将针织布 A 取出,用蒸

馏水反复洗涤干净,放置于 500 mL 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液中,在 40 ℃ 恒温水浴锅中不断搅拌处理 10 min,待离子充分附着后取出,获得针织布 B。

3) SiO_2 浸渍处理。将针织布 B 置于阳离子改性剂中,在 30 ℃ 恒温水浴锅中不断搅拌处理 30 min,使针织布充分浸渍;之后将针织布取出,用蒸馏水洗涤后,放置于 500 mL 的 SiO_2 溶液中,在 30 ℃ 恒温水浴锅中不断搅拌处理 10 min;待离子充分附着后取出,蒸馏水冲洗获得针织布 C。

4) TiO_2 浸渍处理。将针织布 C 放置于阳离子改性剂中,在 40 ℃ 恒温水浴锅中不断搅拌 30 min,使针织布充分浸渍;而后将针织布取出,用蒸馏水反复洗涤干净,放置于 500 mL 的 TiO_2 溶液中,加入质量分数 20% 的无水 Na_2CO_3 ,在 40 ℃ 恒温水浴锅中不断搅拌处理 10 min;待离子充分附着后取出,蒸馏水洗涤获得针织布 D。

5) 细菌纤维素浸渍处理。将针织布 D 放置于 500 mL 的细菌纤维素浆液中充分浸渍,在 40 ℃ 恒温水浴锅中不断搅拌处理 10 min;待细菌纤维素充分附着后取出,蒸馏水洗涤获得针织布 E(细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料)。

细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料的制备是在对纯棉针织基底进行阳离子改性的同时,使用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 SiO_2 、 TiO_2 涂覆,最后再运用细菌纤维素做整体的包覆。多层纳米基材涂覆,目的是增大纤维表面的比表面积,增加上下层之间的过滤空间,减小布面、纱线之间的孔洞,增大孔隙率,确保过滤的精度和材料的使用寿命。

2 结果与分析

2.1 红外光谱结果与分析

为准确分析细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料的成份,将样品放入带有 ATR 附件的 NEXUS670 型傅里叶变换红外拉曼光谱仪中,以空气为背景测得样品的红外光谱图^[13],分别将改性后的针织布、镀 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 SiO_2 、 TiO_2 纳米管以及镀有细菌纤维素的针织布与纯棉针织布的数据求差值,借助 Origin 软件将所得到的差值做出图谱,具体如图 2 所示。

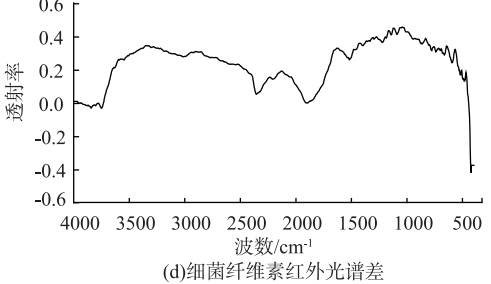
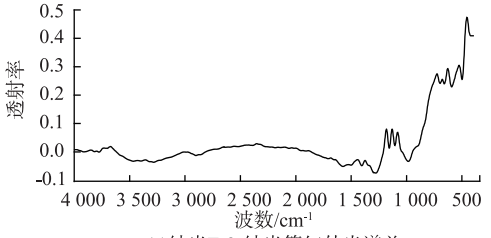
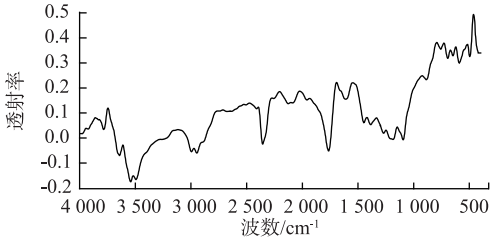
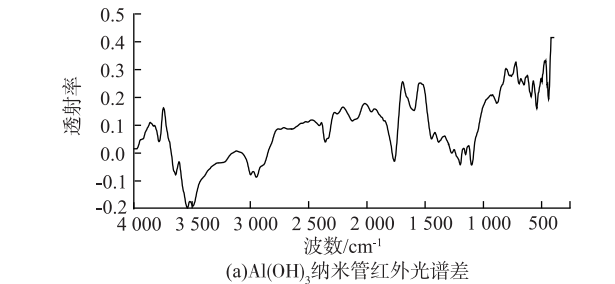


图 2 各阶段涂覆处理后的红外光谱差
Fig. 2 FT-IR spectra of difference diagram after coating treatment at each stage

图 2(a)是纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 附着后与前几步得出的红外光谱差,放大后可以看见 3 500 cm^{-1} 左右是羟基的伸缩振动;740,570 cm^{-1} 左右对应的吸收峰是 $\text{Al}-\text{O}$ 的伸缩振动,说明纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 确实已经附着到针织物上。图 2(b)为附着 SiO_2 纳米管后与附着 SiO_2 纳米管之前的针织物红外光谱差,同样可以看到在 1 098,778 cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动峰,800 cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{O}$ 键对称伸缩振动峰,475 cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{O}$ 键对称弯曲振动峰,3 500 cm^{-1} 左右的宽峰是结构水的 $-\text{OH}$ 反对称伸缩振动峰,1 058 cm^{-1} 左右的峰为 $\text{Si}-\text{OH}$ 缔合羟基弯曲振动吸收峰,由此比较明显地看出 SiO_2 已经附着在棉型针织物上面且附着效果良好。图 2(c)是附着 TiO_2 纳米管后与附着之前的针织物红外光谱差,可以看出,750 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}$ 键的振动峰,500 cm^{-1} 处是 $\text{Ti}-\text{O}$ 键或 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 的伸缩振动峰,也是 TiO_2 的特征振动峰。从 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的吸收峰可以看出, TiO_2 纳米管在整个过程中已经附着在针织物上。图 2(d)是附着纳米细菌纤维素的红外光谱差,在反应前后,波谱发生了明显的变化,峰值变化比较明显,说明纳米细菌纤维素已经很好地附着到了针织物表面。

2.2 电镜结果与分析

为了进一步研究制备的超过滤、杀菌水吸附材料结构特征,运用扫描电子显微镜对各实验阶段样品的表面形貌、截面厚度以及晶粒大小进行观察分析,得到各阶段产物的电镜图,具体如图 3 所示。

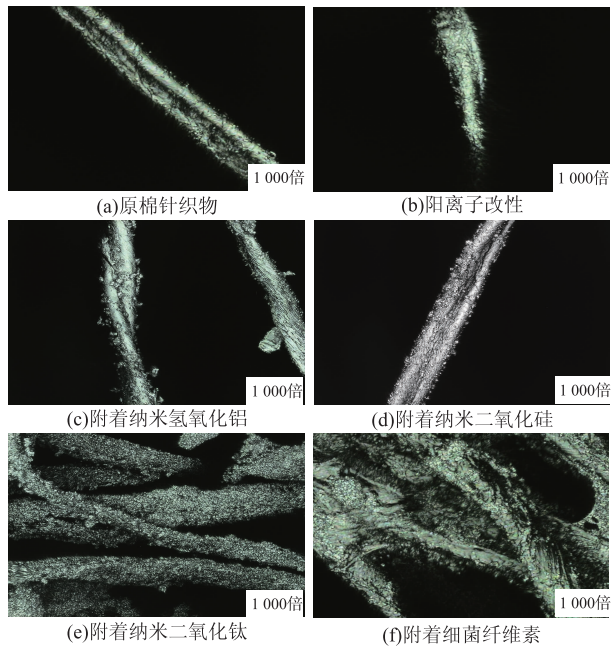


图 3 电镜下的各个阶段产物
Fig.3 SEM images of each stage

由图 3(a)、图 3(b) 可以看出,通过电镜的观察,未改性前的棉纤维表面较为光滑平整,改性处理后纤维有些化学损伤存在,说明有阳离子改性处理过;图 3(c)、图 3(d)、图 3(e) 说明随着 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 的逐渐附着,纤维表面由较为光滑平整,逐渐变得凹凸不平、比表面积增大,由此也可以进一步确定实验过程中有东西附着在纤维表面;图 3(f) 是利用细菌纤维素包覆后的产物,可以观察到附着细菌纤维素后,在织物表面形成一层膜,而且可以清晰看到细菌纤维素的三维网状结构分布在孔隙间,明显减小了孔隙,增大了孔隙率,同时还可以看到纳米颗粒的存在。所以由图 3(c) ~ 图 3(f) 可以看出,针织纤维的表面基本都被包覆了纳米结构,结合综合红外光谱差图,说明各种物质已经附着到针织物的内部,纤维与纤维之间的孔隙进一步减小。由图 3 也可以看出,细菌纤维素的附着不太均匀,这可能是由于实验过程中细菌纤维素原液不均匀导致的。

2.3 过滤测试与分析

为研究制得的细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料的过滤性能,实验测试了一个制备循环中各阶段产物的过滤效果。实验配置一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶

液,过滤前测定 Fe^{3+} 质量浓度为 41.6 mg/L、吸光度为 3.25。实验将制备循环中各个阶段针织布依次放入真空抽滤器,缓慢引流 500 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 原液,然后进行过滤,待滤液全部滤下后,再重新测定滤液中 Fe^{3+} 浓度以及溶液的吸光度,测试结果见表 1。

表 1 各阶段实验产物的过滤效果
Tab.1 Filtering effect of experimental products at each stage

变 量	Fe^{3+} 质量浓度/(mg/L)		吸光度
	过滤前	过滤后	
原液	41.6		3.257 6
针织原布	41.6	34.23	2.509 1
改性	41.6	29.85	2.382 3
涂覆氢氧化铝	41.6	24.35	1.972 1
涂覆二氧化硅	41.6	24.31	1.953 2
涂覆二氧化钛	41.6	24.06	1.940 1
涂覆细菌纤维素	41.6	23.04	1.874 2

由表 1 可以看出:随着实验的进一步进行,过滤后溶液中的 Fe^{3+} 浓度大体上呈下降趋势。由此说明制备循环各阶段产物的过滤效果在逐步提高,纳米纤维的涂覆增加了比表面积、孔隙率和静电吸附作用,所以最后得到的细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料会有最好的过滤性能。

在制备细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料的过程中,采用多层涂覆方法在纯棉针织布纤维表面实现纳米结构的附着,从而实现多层的纳米空间网状结构。为进一步探究涂覆循环数对过滤效果的影响,实验设计了多次循环涂覆(2,4,6,8 次)制备细菌纤维素超过滤、杀菌水吸附材料,进行过滤对比实验。实验结果见表 2。

表 2 不同涂覆循环的过滤效果
Tab.2 Filtering effect of different coating cycles

变 量	Fe^{3+} 质量浓度/(mg/L)		吸光度
	过滤前	过滤后	
原液	41.6		3.257 6
针织原布	41.6	34.23	2.509 1
1 次循环	41.6	23.04	1.874 2
2 次循环	41.6	23.69	1.922 3
4 次循环	41.6	22.63	1.843 6
6 次循环	41.6	22.99	1.870 1
8 次循环	41.6	22.72	1.853 2

理论上多次循环涂覆制备成的材料更富空间层次感,在纯棉针织物基材的纤维表面形成多层三维网状结构。因为多层纳米材料的融入不仅会增大比表面积及上下层之间的空间层次感,而且在细菌纤维素的表面也会有大量 $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , TiO_2 涂覆的附着,使之对离子的吸附更好。由实验结果可

以看出,随着涂覆循环数增加,过滤效果有所增强,但增强并不明显(增强比例在0.02%以内),说明一次循环的涂覆已经可以保证过滤的需要。这可能是由于如果多次循环涂覆,会造成层与层之间的孔隙交联,比表面积增大,但层与层之间的孔隙率会有所减少,导致过滤效果增强不明显。

3 结 语

1) 利用棉针织物作为过滤基底,分别用 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 进行涂覆,最后用细菌纤维素复杂网状结构作为外层模板,制备出纳米级的超过滤、杀菌吸附材料。运用电镜观察和红外分析,得出纳米粒子很好地附着在针织物表面,而且在织物表面形成很好的三维网状结构,大大增加了比表面积,增大了孔隙率。

2) 在制备过滤、杀菌吸附材料过程中, SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 以及细菌纤维素逐层涂覆,每一层的涂覆都相当于独立的一层“染座”。随着“染座”层的附着,纯棉针织布对 Fe^{3+} 溶液的过滤效果越来越好;但随着循环涂覆次数的增加,过滤效果并没有明显增多。

3) 文中实验对于多次循环涂覆制备出的纳米级超过滤、杀菌吸附材料的过滤效果以及单次循环制备效果的改变均不大,只是单纯针对 Fe^{3+} 溶液而言。接下来有待对其他物质及除菌效果进行进一步研究,确保实验的准确性。

参考文献:

- [1] 周岳溪,孔欣,王晓松,等.一种新型水与废水吸附过滤技术的研究[J].环境科学研究,1994,7(4):7-11.
ZHOU Yuexi, KONG Xin, WANG Xiaosong, et al. Studies on a new adsorptive filtration technology for water and wastewater[J]. Research of Environmental Sciences, 1994,7(4):7-11. (in Chinese)
- [2] 袁吉青.高精超滤净水器及其净水方法:102139936A [P].2011-08-03.
- [3] 余冰,周红丽.细菌纤维素的研究进展[J].生物技术通报,2007(2):87-89.
YU Bing, ZHOU Hongli. Progress in reserch of bacterial cellulose[J]. Biotechnology Bulletin, 2007(2):87-89. (in Chinese)
- [4] 王敏.细菌纤维素的溶解、成形工艺与性能研究[D].青岛:青岛大学,2009:15-28.
- [5] 王平平.以细菌纤维素为模板制备 ZnO 和 CaCO_3 纳米

材料的研究[D].天津:天津大学,2009:21-33.

- [6] 踪文争,宋春燕,刘建平,等.棉纤维阳离子改性及应用探究[J].染整技术,2011,33(12):13-16.
ZONG Wenzheng, SONG Chunyan, LIU Jianping, et al. Modification of cotton fiber cation and its application[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2011, 33(12):13-16. (in Chinese)
- [7] 陈月辉,赵光贤.纳米材料的特性和制备方法及应用[J].橡胶工业,2004,51(3):182-188.
CHEN Yuehui, ZHAO Guangxian. Properties, preparation methods and applications of nano materials[J]. China Rubber Industry, 2004, 51(3):182-188. (in Chinese)
- [8] 张建军,纪全,谭立文,等.海藻酸钙/纳米氢氧化铝纤维的制备与性能研究[J].功能材料,2011,42(5):820-822.
ZHANG Jianjun, JI Quan, TAN Liwen, et al. Preparation and properties of nano-aluminum hydroxide/calcium alginate fibers[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(5):820-822. (in Chinese)
- [9] 吴大雄,鞠孜锐.液体石蜡乳液中制备纳米氢氧化铝[J].山东陶瓷,2010,33(2):8-10.
WU Daxiong, JU Zirui. Synthesis of nano-alumina hydroxide from liquid paraffin microemulsion [J]. Shandong Ceramics, 2010, 33(2):8-10. (in Chinese)
- [10] 殷明志,姚熹,吴小清.纳米多孔二氧化硅薄膜的制备及性能[J].材料研究学报,2003,17(2):220-224.
YIN Mingzhi, YAO Xi, WU Xiaoping. Fabrication and characterization of nanoporous silica film [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(2):220-224. (in Chinese)
- [11] 祝万山,祝成振.高温烟气过滤材料后整理使用的含二氧化硅的涂层液:101624777A[P].2010-01-13.
- [12] 许颖琦,颜婷婷,朱苏康.棉织物的纳米 TiO_2 和 ZnO 紫外屏蔽整理[J].东华大学学报(自然科学版),2008,38(4):387-390.
XU Yingqi, YAN Tingting, ZHU Sukang. UV-shield finishing of cotton fabrics by nano- TiO_2 and nano- ZnO [J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2008, 38(4):387-390. (in Chinese)
- [13] 陈和生,孙振亚,邵景昌.八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J].硅酸盐通报,2011,30(4):934-937.
CHEN Hesheng, SUN Zhenya, SHAO Jingchang. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2 [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(4):934-937. (in Chinese)

(责任编辑:沈天琦,邢宝妹)