

文章编号:1006-9941(2009)04-0408-04

## 细菌纤维素/黑索今复合材料的动态酶降解及表征

陈彦<sup>1</sup>, 杜艳芳<sup>1</sup>, 罗庆平<sup>1</sup>, 聂福德<sup>2</sup>, 裴重华<sup>1</sup>, 刘长波<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**采用正交试验设计法研究了细菌纤维素/黑索今(BC/RDX)复合材料动态酶降解及影响因素。对降解前后的材料利用扫描电镜、红外吸收光谱及 X 射线衍射光谱(XRD)进行了表征。结果发现:影响 BC/RDX 复合材料酶降解程度的因素大小依复合材料量、纤维素酶浓度和酶解温度顺次降低,但均未达到显著性的影响水平( $F < F_{0.05}$ );对 1.00 g BC/RDX 复合材料,其优化的动态酶降解工艺为:酶浓度 0.7%、温度 40 °C、pH 5.0、酶解时间 25 h。酶解可适度或完全破坏复合材料中细菌纤维素形态和结构,但对 BC/RDX 复合材料中黑索今的性质无影响。

**关键词:**高分子化学;复合材料;细菌纤维素;黑索今;动态酶解

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.008

### 1 引言

纳米复合含能材料是近年来较为热门的研究课题<sup>[1-11]</sup>。一般采用溶胶-凝胶法来制备,因其能精确控制复合物组成、密度、形貌及粒径分布而进一步提高其性能<sup>[1-8]</sup>,但该方法所使用的凝胶无法降解而难以进一步提高炸药含量。

Luo Qing-Ping 等<sup>[11]</sup>以可降解并具纳米网络结构的细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)生物质材料为载体制备出纳米结构的细菌纤维素/黑索今(BC/RDX)复合含能材料,若将复合材料中 BC 组分进行适度降解可望获得 RDX 含量更高的纳米结构复合含能材料。为此,杜艳芳等<sup>[12-13]</sup>以专一性强、条件温和且易于控制的酶法对 BC 材料及在外加炸药环境中的静态酶解进行了初步研究;目前未见针对 BC/RDX 复合含能材料动态酶解除去细菌纤维素及酶解对 RDX 影响的相关研究报导。因此,本文采用正交试验设计法研究了 BC/RDX 复合材料动态酶降解,并对降解前后的材料进行了表征,可为高 RDX 含量纳米复合炸药制备等提供参考。

### 2 材料与方法

#### 2.1 原料及试剂

自制 BC/RDX 复合含能材料(BC/RDX = 1/4)。

收稿日期:2008-08-07;修回日期:2008-10-20

基金项目:中国工程物理研究院化工材料研究所院外合作基金

作者简介:陈彦(1962-),男,副教授,主要从事生物质资源利用与环境友好材料研究。

通讯联系人:裴重华(1968-),男,教授。e-mail: peichonghua@swust.edu.cn

酶活度  $\geq 1.8 \times 10^4 \text{ u} \cdot \text{mL}^{-1}$  的纤维素酶(宁夏和氏璧生物技术有限公司)。

硫酸铜、酒石酸钾钠、氢氧化钠等均为分析纯。

#### 2.2 实验方法

动态酶解,参照文献[12-13]方法进行。

还原糖测定,采用费林试剂法<sup>[14]</sup>测定。

相对降解率,参照文献[15]的方法,以 BC/RDX 复合材料酶解最终产物还原糖量占酶解前复合材料中细菌纤维素量的百分率——相对降解率(relative degradation ratio, RDR)为指标考察降解情况,计算式为:

$$\text{相对降解度}(\%) = \frac{\text{酶解后还原糖总量}}{\text{复合材料中细菌纤维素总量}} \times 100$$

分别将 BC/RDX 复合材料及经降解离心分离的固体经洗涤冻干样(以下称降解样),以 25 kV 加速电压、20 fram/s 扫描速度在 TM-1000 扫描电镜仪上进行形貌分析;或分别以溴化钾压片后在 Nicolet570 红外光谱仪进行测试分析;或分别以 60 kV 电压、35 mA 电流、Cu-K $\alpha$  射线、8°/min 扫描速度、0.02° 步宽在 D/max-III A 型 X 光衍射仪上作 XRD 测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 正交实验

由文献[12-13]结果,采用  $L_9(3^4)$  正交试验设计<sup>[16]</sup>对 BC/RDX 复合材料以酶液浓度、酶解温度、复合材料量因素进行 pH 为 5.0、酶解时间为 25 h 的动态酶解优化试验,试验因素水平表见表 1,试验安排、结果及初步分析等见表 2,各试验因素对复合材料酶解程度影响的方差分析结果见表 3。

表 1 正交试验的因素水平

**Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments**

levels	factors		
	A temperature /°C	B concentration of enzyme/%	C composite /g
1	40	0.70	0.50
2	45	1.10	1.00
3	50	1.50	1.50

表 2 试验安排与结果

**Table 2 Design and results of orthogonal experiments**

No.	A	B	C	RDR/%
1	40	0.70	0.50	30.6
2	40	1.10	1.00	23.7
3	40	1.50	1.50	21.5
4	45	1.10	1.50	20.0
5	45	1.50	0.50	36.2
6	45	0.70	1.00	24.6
7	50	1.50	1.00	30.2
8	50	0.70	1.50	17.1
9	50	1.10	0.50	43.9
$k_1$	25.27	24.10	36.90	
$k_2$	26.93	29.20	26.17	
$k_3$	30.40	29.30	19.53	
R	5.13	5.20	17.37	

表 3 试验因素影响相对降解率的显著性分析

**Table 3 Significance analysis of different effects of factors on the relative degradation ratio**

source	SS	df	MS	F	$F_{0.05}(2,2)$
temperature	41.15	2	20.58	1.38	19.00
concentration of enzyme	53.06	2	26.53	1.78	19.00
content of composite	460.81	2	230.41	15.46	19.00
error	29.79	2	14.9		

从表 2 结果看出,各试验因素对 BC/RDX 复合材料相对降解程度的影响不同,即复合材料酶解程度随酶解温度升高或复合材料量的增加而基本呈线性增大或降低趋势,但随酶液浓度增加呈先增大而后再不再增加。超过一定量的复合材料因其复合材料中 BC 降解产物累积或其中 RDX 量相对增加对其进一步酶降解具有一定的抑制作用<sup>[12-13, 17]</sup>。

由表 2 极差分析可知,复合料量的影响最大,再顺次为两者间差异较小的酶液量、酶解温度。

仅依上则  $A_3B_2C_1$  为优化工艺,即对 0.50 g 复合材料以 1.1% 酶浓度和 50 °C 温度进行动态酶解。但从表 3 可看出:在各试验因素中,复合材料量的影响最大,其次是酶液量和温度因素,这与表 2 结果相同,

但它们对酶解程度的影响均达不到显著性水平( $F < F_{0.05}$ )。因此,考虑既有利于酶解与安全,又能降低成本等,确定  $A_1B_1C_2$  即对 1.00 g BC/RDX 复合材料以 40 °C 的温度,0.7% 的酶浓度进行动态酶解为最佳工艺条件。

**3.2 微观形貌特征**

对 BC/RDX 复合材料不同酶解时间的扫描电镜观察结果如图 1 所示。

从图 1 可看出:经 5 h 酶解后细菌纤维素结构已受到一定程度破坏,经 25 h 酶解则破坏更重;不同酶解处理时间的黑素今形貌则没有变化。

**3.3 XRD 表征**

对 BC/RDX 复合材料及经不同酶浓度酶解处理后的 XRD 分析结果分别如图 2 和图 3 所示。

从图 2 和图 3 看到:复合材料在不同酶浓度降解下除有 RDX 衍射峰外,在  $2\theta$  为 22.8° 的位置还有较为清晰且峰高不同的细菌纤维素特征峰,即在 1.2% 与 3.6% 酶浓度条件下经 25 h 酶降解后样品中的 BC 结构因部分或完全降解而使其的不对称环向特征峰被不同程度地弱化。

**3.4 红外扫描图谱分析**

分别对 BC/RDX 复合材料降解前和降解 25 h 后进行红外扫描测试,结果如图 4 所示。

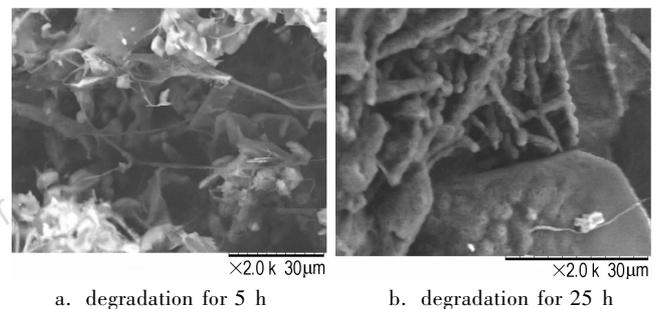


图 1 BC/RDX 复合材料不同降解时间的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of BC/RDX composite at different degradation time

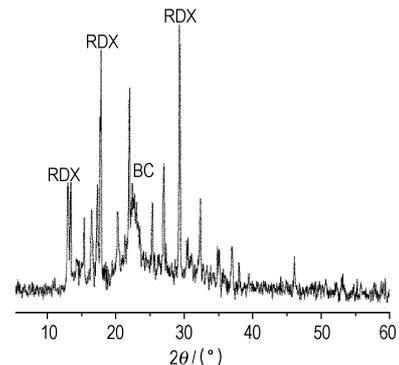


图 2 BC/RDX 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of BC/RDX composite

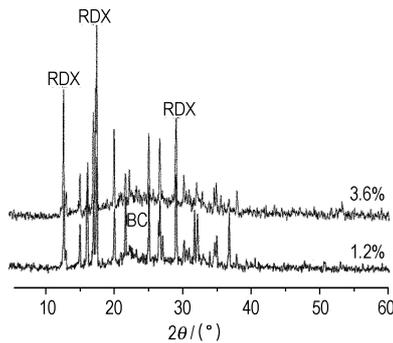


图3 BC/RDX 复合材料不同酶量酶解后的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD spectra of post-degradation of BC/RDX composite at different quantity of enzyme

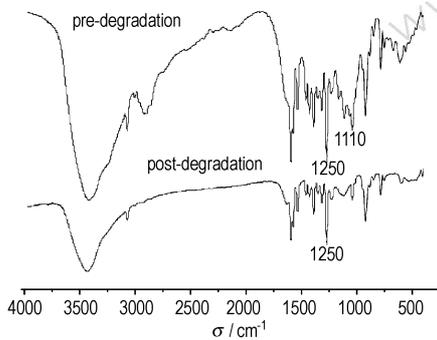


图4 BC/RDX 复合材料酶降解前后红外图谱  
Fig. 4 FTIR spectra of pre- and post-degradation for BC/RDX composite

从图4可知:BC/RDX 复合材料降解前后物质在  $1250\text{ cm}^{-1}$  均有强的硝胺特征峰,而在  $1110\text{ cm}^{-1}$  处 BC 的不对称环向内伸缩特征峰消失<sup>[18]</sup>。这表明 BC/RDX 复合材料中的 BC 结构可被降解破坏,但酶解对复合材料中 RDX 的结构无影响。

## 4 结论

BC/RDX 复合材料的酶解既不影响 RDX 性质,同时还能适度或完全破坏 BC 的结构和形态。

各试验因素对 BC/RDX 复合材料中 BC 组分降解的影响不同,但各因素作用均没达到显著性影响水平 ( $F < F_{0.05}$ )。

对 1.00 g BC/RDX 复合材料,其动态酶降解优化工艺条件是:酶浓度 0.7%、温度  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH 5.0,酶解 25 h。

### 参考文献:

[1] 郭秋霞, 聂福德, 杨光成, 等. 溶胶凝胶法制备 RDX/RF 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 268-271.  
GUO Qiu-xia, NIE Fu-de, YANG Guang-cheng, et al. Preparation of RDX/resorcinol-formaldehyde (RF) nano-composite energetic materials by sol-gel method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*

(*Hanneng Cailiao*), 2006, 14(4): 268-271.

- [2] 池钰, 黄辉, 李金山, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX/SiO<sub>2</sub> 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 16-18, 22.  
CHI Yu, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. Preparation of RDX/SiO<sub>2</sub> nanocomposite energetic materials by sol-gel method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 16-18, 22.
- [3] PEI Chong-hua, LI Zhao-qian, LUO Qing-ping, et al. Preparation and characterization of nano-structured HMX [J]. *Nanoscience*, 2006, 11(3): 234-237.
- [4] 杨毅, 刘红英, 李凤生. 纳米含能材料应用技术进展[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2005, 27(5A): 392-396.  
YANG Yi, LIU Hong-ying, LI Feng-sheng. Application of nanometer energetic materials [J]. *Journal of Yunnan University*, 2005, 27(5A): 392-396.
- [5] 王昕. 纳米含能材料研究进展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 29-30.  
WANG Xin. Advance in nanometric ingredients and nanocomposites of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 29-30.
- [6] 莫红军, 赵凤起. 纳米含能材料的概念与实践[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 79-82.  
MO Hong-jun, ZHAO Feng-qi. The concept and practice of energetic nanomaterials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 79-82.
- [7] 张晓宁, 徐更光, 徐军培, 等. 超细 HMX 和 RDX 撞击感度等研究 [J]. 火炸药学报, 1999(1): 33-36.  
ZHANG Xiao-ning, XU Geng-guang, XU Jun-pei, et al. A study about impact sensitivity of ultrafine HMX and RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999(1): 33-36.
- [8] 陈厚和, 孟庆刚, 曹虎, 等. 纳米 RDX 粉体的制备与撞击感度 [J]. 爆炸与冲击, 2004, 24(4): 382-384.  
CHEN Hou-he, MENG Qing-gang, CAO Hu, et al. Preparation and impact sensitivity of nanometer explosive powder of RDX [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(4): 382-384.
- [9] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1-3): 338-345.
- [10] Tillotson T M, Hrubesh L W, Simpson R L, et al. Sol-gel processing of energetic material [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 358-363.
- [11] LUO Qing-ping, PEI Chong-hua, NIE Fu-de, et al. Preparation and characterization of free-standing cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) films with a gelatin as matrix [J]. *Current Nanoscience*, 2007, 3(3): 255-258.
- [12] 杜艳芳, 陈彦, 裴重华. 细菌纤维素纳米支架材料生物酶解的初步研究 [J]. 化学与生物工程, 2007, 24(3): 52-54.  
DU Yan-fang, CHEN Yan, PEI Chong-hua. Enzymatic hydrolysis of bacterial cellulose for nanosize scaffold-materials [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2007, 24(3): 52-54.
- [13] 杜艳芳, 陈彦, 聂福德, 等. 细菌纤维素在炸药环境中的酶解研究

- [J]. 含能材料, 2007, 15(6): 583-586.
- DU Yan-fang, CHEN Yan, NIE Fu-de, et al. Enzymatic hydrolysis of bacteria cellulose under RDX circumstance [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 583-586.
- [14] GB/T15038-2006, 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
- [15] 陈彦, 王明蓉, 沈洁. 低值鱼蛋白的酸酶复合水解工艺研究[J]. 食品科学, 2006, 27(8): 200-204.
- CHEN Yan, WANG Ming-rong, SHEN Jie. Acidic and enzymatic multi-hydrolysis process optimization of low value fish protein [J]. *Food Science*, 2006, 27(8): 200-204.
- [16] 李春喜, 王志和, 王文林, 等. 生物统计学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 149-156.
- [17] 段新源, 辛玮, 张为灿, 等. 纤维二糖在纤维素生物降解中调控作用的探讨[J]. 微生物学通报, 2003, 30(5): 94-98.
- DUAN Xin-yuan, XIN Wei, ZHANG Wei-can, et al. The role of cellobiose in cellulose biological degradation [J]. *Microbiology*, 2003, 30(5): 94-98.
- [18] 朱明华. 仪器分析(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 300-302.

## Dynamic Enzyme Degradation and Characterization of Bacterial Cellulose/RDX Composite

CHEN Yan<sup>1</sup>, DU Yan-fang<sup>1</sup>, LUO Qing-ping<sup>1</sup>, NIE Fu-de<sup>2</sup>, PEI Chong-hua<sup>1</sup>, LIU Chang-bo<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The factors affecting dynamic enzyme degradation of bacterial cellulose/RDX (BC/RDX) composite were investigated and the optimum conditions were obtained by orthogonal experiments. The pre- and post-degradation materials were characterized by SEM, FTIR and XRD. The results show that the degradation of the composite subsequently decreases with the content of the composite, the concentration of enzyme and temperature, but the influences of all the factors are not significant ( $F < F_{0.05}$ ). For 1.00 g BC/RDX composite, the optimum conditions for dynamic enzyme degradation are 0.7% of enzyme degradation concentration at 40 °C and 5.0 of pH value for 25 h. The morphology and structure of BC in the composite are decomposed partly or completely by enzyme, but the degradation of the composite has no any influence on the property of RDX in the composite.

**Key words:** polymer chemistry; composite; bacterial cellulose; RDX; dynamic enzyme degradation



### 《含能材料》编辑部开通远程稿件处理系统

本刊自2009年1月起正式开通远程稿件处理系统,欢迎大家登陆本刊网站([www.energetic-materials.org.cn](http://www.energetic-materials.org.cn))进行在线投稿,今后本刊将不再接受纸版打印稿和E-mail电子版投稿。对于2008年尚未发表的稿件本刊将继续采用电子邮件的方式与作者联系。

目前,系统还处于试运行阶段,如您在投稿或审稿过程中遇到任何问题请及时与编辑部联系(E-mail: [hnc101@caep.ac.cn](mailto:hnc101@caep.ac.cn); Tel: 0816-2485362),以便系统更好地为您提供服务。本刊同时欢迎广大作者、读者注册后通过系统的互动管理或电子邮件、电话对本系统提出意见与建议。