

离子液体再生纤维素水凝胶的形成机理 及其在凝胶电泳中的应用*

吕晓文² 李 露¹ 林章碧² 崔树勋^{1**}

(¹西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室 成都 610031)

(²高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 以离子液体为溶剂,将天然纤维素溶解后,以水作为溶剂浴可再生出一种新型纤维素水凝胶.元素分析和红外光谱测试结果表明得到的纤维素水凝胶中只含有纤维素和水.纤维素水凝胶具有很高的透明度,2 mm厚的水凝胶在650 nm处的透光率可以达到80%.应力应变试验结果表明纤维素水凝胶具有可接受的力学强度,能满足一般的应用要求.凝胶电泳的初步实验结果表明纤维素水凝胶可用做凝胶电泳支持物,可成功分离染料甚至蛋白质等目标分子.讨论了再生纤维素水凝胶的形成机理.多种溶剂均可制备相应的纤维素凝胶.研究发现,溶剂的性质将决定相应的纤维素凝胶是否可以形成.如果溶剂分子能够与离子液体混溶,而且溶剂分子中含有活泼氢,则该溶剂将可能在溶剂/纤维素体系中通过氢键构筑出三维网络结构,从而有助于该溶剂纤维素凝胶的形成.

关键词 纤维素,水凝胶,电泳,离子液体

纤维素是自然界中最丰富的可再生资源,它可生物降解、无毒,有极其广泛的应用^[1,2].随着石油天然气资源的日益缺乏,纤维素作为一种绿色材料受到越来越多的关注.除天然纤维素及其衍生物外,溶剂再生纤维素也是纤维素应用的一个重要方面.纤维素溶解后可以用来制备薄膜、纤维甚至凝胶^[3,4].但由于纤维素自身聚集态结构的特点,难溶于一般溶剂,因而难以被直接利用.铜氨溶液、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)溶剂体系^[5]、氯化锂/二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)溶剂体系^[6]等均能有效地溶解纤维素.然而,这些溶剂存在不稳定、有毒、不易回收和价格昂贵等缺点.因此,开发低成本、环境友好的纤维素溶剂体系是这一领域的发展趋势^[7].

近年来,张俐娜等发现氢氧化钠/尿素体系、氢氧化钠/硫脲体系能在低温下溶解纤维素^[8],并得到性能良好的纤维素丝;闫立峰等发现PEG/NaOH体系也能很好的溶解纤维素^[9].它们都是绿色制备纤维素很有前途的溶剂.

室温离子液体是一种室温下的熔融盐,具有无毒、无蒸汽压、可重复使用等显著优点,是一类极具应用前景的环境友好型溶剂^[10-12].2002年

Swatloski等发现有些离子液体是天然纤维素的有效溶剂^[13],开辟了应用纤维素的新领域.此后张军等合成了一种新型离子液体——1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(1-allyl-3-methylimidazolium chloride, AMIMCl),并发现这种离子液体能更好的溶解纤维素^[14].一般在纤维素/离子液体溶液中加入水或者乙醇、异丙醇等有机溶剂能使纤维素沉淀出来,从而获得再生纤维素.再生纤维素在制膜、纺丝、生成无纺布等领域有广阔的应用前景^[15,16].

凝胶是高分子链间以化学键或物理作用力形成的具有交联结构的溶胀体,有复杂的空间网络结构.凝胶对外界条件的刺激能产生相应的体积相变,有良好的生物相容性.在工业、生物化学、医药等领域有许多用途^[17-20],特别是在生物技术领域广泛应用于凝胶电泳实验^[21].

凝胶电泳是分离和提纯蛋白质的一项重要技术.聚丙烯酰胺水凝胶是常用的电泳支持物^[22-24],具有分辨率高、样品在其中不易扩散、几乎无电渗作用等优点^[25].但是聚丙烯酰胺的单体丙烯酰胺是强致癌物质,期望有一种无毒材料能代替聚丙烯酰胺用于凝胶电泳.

本文用室温离子液体AMIMCl溶解纤维素制

* 庆祝沈家骢院士80华诞专稿;2010-12-10收稿,2011-01-30修稿;** 通讯联系人,E-mail:cuishuxun@swjtu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10353

备了纤维素水凝胶,测试了得到的纤维素水凝胶的各项基本性能.结果表明制得的纤维素水凝胶透明度高,机械性能良好,内部结构均匀,具有作为凝胶电泳支持物的潜力.此外我们还探讨了纤维素水凝胶的形成机理.

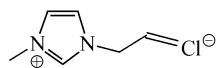
1 实验部分

1.1 原料

定量滤纸纤维素(杭州富阳特种纸厂,分子量约 10×10^4),纤维素粉末(Sigma 公司,分子量约 28000),去离子水(自制),烯丙基氯(分析纯,上海五联化工试剂厂),*N*-甲基咪唑,乙醚,乙二醇,甲醇,乙醇,正丙醇,正丁醇,异丁醇,仲丁醇,叔丁醇,二甲亚砜,*N,N*-二甲基甲酰胺,吡啶,丙酮,甲苯,溴酚蓝,二甲苯青,甘油,氨基黑,溶菌酶,牛血清白蛋白,鸡蛋清蛋白(来自普通鸡蛋),十二烷基硫酸钠(SDS)缓冲液,漂洗液,巴比妥钠缓冲液(pH 8.6,离子强度 0.06),12.5%聚丙烯酰胺凝胶(自制).未注明的试剂均购自成都科龙化工试剂厂.

1.2 离子液体合成

实验所用离子液体为 AMIMCl(分子结构见示意图 1),按照文献所述的方法合成^[14].



Scheme 1 Chemical structure of AMIMCl

1.3 纤维素水凝胶的制备

取一定量的纤维素溶于离子液体(纤维素含量在 1 wt% ~ 3 wt% 之间),搅拌下加热至 70℃,2 h 后得到透明的黏稠溶液.将溶液倒入模具冷却至室温后,将模具放入蒸馏水槽中,每 12 h 更换水槽中的水,更换 2 次,直到形成无色透明状凝胶.

1.4 纤维素水凝胶的基本性能表征

采用美国 Nicolet 公司的 Magna-IR 560 红外光谱仪对再生前后纤维素的红外谱图进行表征.采用意大利 Carlo Erba 公司的 1106 型元素分析仪定量测定风干后水凝胶的含氮量.采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 35 紫外-可见光谱仪对凝胶的透光率进行测试.采用美国 Instron 公司的 4302 型万能材料试验机测试水凝胶的力学性能.测试条件:压缩模式,横梁移动速度 5 mm/min,最大位移 6 mm,传感器为 500 N,水凝胶尺寸 10 mm × 10 mm × 10 mm.采用日本 Hitachi 公

司的扫描电子显微镜(S-4800 UHR FE-SEM)表征冷冻干燥后的纤维素水凝胶的表面形貌.

1.5 纤维素水凝胶的形成机理试验

将纤维素/离子液体溶液与各种不同的溶剂混合,观察现象,进行分析.

1.6 纤维素水凝胶用于凝胶电泳试验

1.6.1 纤维素水凝胶用于分离溴酚蓝和二甲苯青

用微量注射器将大约 10 μL 的 0.25% 溴酚蓝、0.25% 二甲苯青与 30% 甘油的混合水溶液加入到纤维素凝胶表面的点样孔中,然后将凝胶放入水平电泳仪的电泳槽中.之后开始通电,将电压调至 150 V,逐渐可以看到 2 条不同颜色的条带.25 min 后,观察到 2 条完全分开的条带,停止电泳,对出现的条带拍照.

1.6.2 纤维素水凝胶用于鸡卵清蛋白体系

用微量进样器取 5 μL 的蛋白质样品(新鲜鸡蛋清,用巴比妥钠缓冲液约稀释 3 倍),用振荡器混合均匀,加入到纤维素水凝胶上的点样孔中.立即接通电源,将电源电压调至 100 V,电泳时间为 70 min.实验结束后用氨基黑染色蛋白质,并用漂洗液浸泡去除凝胶的背景色,最后对凝胶上出现的蛋白质条带进行拍照.

1.6.3 纤维素水凝胶用于分离溶菌酶和牛血清蛋白

用微量进样器取 5 μL 的蛋白质溶液样品(2 mg 牛血清白蛋白 + 6 mg 溶菌酶,溶于 1 mL SDS 缓冲液中,混合均匀)加到纤维素凝胶上的点样孔中.样品加入后,迅速接通电泳槽的电源,将电泳电压设定为 200 V,电泳时间为 13 min.实验结束后用氨基黑来染色蛋白质,并用漂洗液浸泡去除凝胶的背景色,最后对凝胶上出现的蛋白质条带进行拍照.为了与聚丙烯酰胺凝胶比较,同时用 SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳分离溶菌酶和牛血清白蛋白.

2 结果与讨论

2.1 纤维素水凝胶的形成及其机理

对风干后的纤维素凝胶进行元素分析,没有检出 N 元素.由于体系中只有离子液体含有 N 元素,说明离子液体在纤维素凝胶中的残留量可以忽略不计.同时测得了离子液体再生前后纤维素的红外光谱图,如图 1 所示.

可以看出再生前后纤维素的红外谱图各峰位

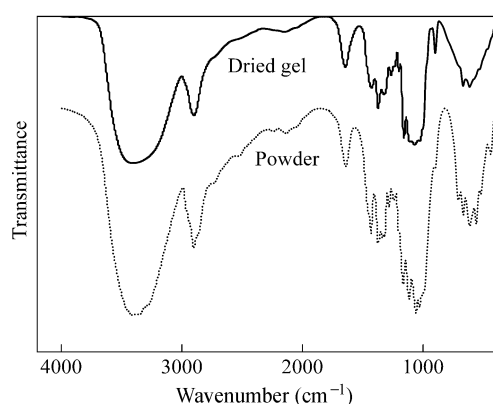


Fig. 1 FTIR spectra of original cellulose and regenerated cellulose from its IL solution

基本一样,且没有新的峰出现,说明纤维素在离子液体中的溶解是直接溶解,未发生衍生化反应。

纤维素在 NMMO-水溶液体系中的沉淀机理已经有一些研究^[2,26],这些研究主要从动力学角度研究凝固浴种类、温度、时间等对再生纤维素的影响。对纤维素在离子液体中的沉淀机理,相关研究还很少。这里我们从外界溶剂对纤维素凝胶形成影响的角度来探讨离子液体再生纤维素水凝胶的形成机理。

表 1 中列出了包括水在内的一些常见溶剂,标出了它们的溶解度参数和极性值 Z ^[27,28],同时给出了实验中离子液体与这些溶剂的混溶情况和纤维素离子液体溶液与溶剂混合后的现象。由表 1 可以看出溶剂的溶解度参数和极性值对溶剂与离子液体是否混溶有很大影响,溶解度参数大于 11、极性值大于 68 的溶剂均能与离子液体混溶。

Table 1 Cellulose ionic liquid solution in some common solvents

Solvent	δ	Z	Miscibility of ionic liquid and solvent (20℃)	Phenomenon of cellulose/ionic liquid solution in solvent (20℃)
H ₂ O	23.4	94.6	Miscible	○
Ethylene glycol	16.3	85.1	Miscible	○
Methanol	14.5	83.6	Miscible	○
Ethanol	12.9	79.6	Miscible	○
1-Propanol	11.9	78.1	Miscible	○
1-Butanol	11.4	77.7	Miscible	○
DMSO	12.9	70.2	Miscible	△
<i>N,N</i> -dimethylformamide	12.1	68.6	Miscible	△
Pyridine	10.9	64.0	Immiscible	×
Acetone	9.8	65.7	Immiscible	×
Toluene	8.9	55.7	Immiscible	×

δ : solubility parameter; Z : solvent polarity; ○: form gels; △: neither form gel nor precipitate, but cellulose ionic liquid solution is miscible with solvent; ×: neither form gel nor precipitate, cellulose ionic liquid solution immiscible with solvent

纤维素离子液体溶液在溶剂中的情况比较复杂,出现了 3 种现象:(1) 形成凝胶;(2) 不形成凝胶也不沉淀,纤维素离子液体溶液与溶剂混溶;(3) 不形成凝胶也不沉淀,纤维素离子液体溶液与溶剂不混溶。对应离子液体与溶剂的混溶情况来看,现象(3)很好理解,因为纤维素凝胶的形成是通过溶剂交换形成的,离子液体不与溶剂混溶,则不能进行溶剂交换,因此也就不能形成凝胶。现象(1)形成纤维素凝胶,现象(2)没有形成纤维素水凝胶。仔细分析现象(1)和现象(2)所用的溶剂,它们都能和离子液体混溶。但(1)中的溶剂水、甲醇、乙二醇等都含有极性较高的羟基,不仅能形成溶剂和纤维素分子间氢键,且溶剂分子间也能形成氢键。而(2)中的溶剂 *N,N* 二甲基甲酰胺和二甲基砜中均没有活泼氢原子,与同种分子不能形成分子间氢键。又凝胶本身是一种复杂的三维网络结构,由此我们推测要形成纤维素凝胶,不仅需要溶剂能与离子液体混溶,且需要溶剂分子中有活泼氢,能在溶剂、纤维素体系中通过氢键构筑出三维网络结构。

既然氢键对形成纤维素凝胶有重要意义,那么关于溶剂分子形成氢键的难易程度是否对纤维素水凝胶的形成有影响这一问题,我们选择了正丁醇、仲丁醇、叔丁醇来进行验证。由于取代基的诱导效应和空间位阻的影响,它们的羟基的酸性不同,这使得它们形成氢键的能力和强度也不同,其顺序为正丁醇 > 仲丁醇 > 叔丁醇。表 2 给出了这 3 种醇的 pK_a 值、离子液体与溶剂的混溶情况和纤维素离子液体溶液在溶剂中的现象。

Table 2 Cellulose ionic liquid solution in a variety of butanol

Solvent	pK _a	Miscibility of ionic liquid and solvent (20℃)	Phenomenon of cellulose/ionic liquid solution in solvent (20℃)
1-Butanol	17.1	Miscible	Transparent gel
2-Butyl alcohol	17.6	Miscible	Gel particles
Tert-butyl alcohol	19.2	Miscible	White flocculent precipitate

由表 2 可知,3 种丁醇产生了 3 种不同的实验结果.在酸性最强的正丁醇中,纤维素可以形成大块透明的凝胶;在酸性居中的仲丁醇中,虽然也形成凝胶,但是凝胶呈颗粒状;而在酸性最弱的叔丁醇中,纤维素只能形成白色絮状沉淀.实验结果表明,为形成纤维素凝胶,外界溶剂需要足够的形成氢键的能力.外界溶剂的酸性(pK_a)存在一个临界值,其值可能介于 17.1 和 17.6 之间.当 pK_a 小于该临界值时,可形成纤维素凝胶.

文献报道负离子为 Cl⁻ 离子液体能很好的溶解纤维素,而负离子为 BF₄⁻ 或 PF₆⁻ 的离子液体则不能,这可以解释为 Cl⁻ 离子能与纤维素分子链上的羟基形成氢键,使纤维素链间和链内的氢键作用减弱^[11,12].往纤维素/离子液溶液中加入能与离子液体混溶的溶剂,由于溶剂的量远远大于离子液体的量,所以基本可以将离子液体从纤维素溶液中置换出来.当溶剂中没有活泼氢时,由于无法在纤维素和溶剂分子中构筑三维网络结构,此时纤维素离子液体溶液仅仅与溶剂混溶,而没有其他的效应,相当于稀释了纤维素的溶液.当溶剂中含有活泼氢能构筑三维网络结构时,溶剂—OH 和纤维素—OH 存在竞争性的氢键作用:当溶剂氢键强度不够时,大量纤维素链间和链内氢键重新形成,纤维素在溶液中沉淀下来;当溶剂氢键有一定强度时,纤维素链间和链内氢键的形成和其与溶剂间氢键的形成动态竞争的情形,通过溶剂分子间、溶剂和纤维素分子间、纤维素链间和链内氢键的相互作用形成复杂的三维网络结构,即纤维素凝胶.

2.2 再生纤维素水凝胶的透光性

纤维素凝胶是一种透明水凝胶,采用紫外-可见光谱仪对凝胶的透光率进行测试,并与琼脂糖凝胶对比.

由图 2(a) 可以看到,在浓度一定的情况下,纤维素的透光率随波长的增加单调增加.浓度对纤维素凝胶的透光率影响不大,低浓度时透光率稍好.相同浓度下,纤维素凝胶的透光率稍高于琼脂糖凝胶.总的来说纤维素水凝胶有良好的透光

性,特别是在长波区,20 mg/mL 纤维素凝胶在 650 nm 处的透光率能达到 80% 以上.图 2(b) 给出了纤维素水凝胶的照片.由于凝胶透明度比较高,我们将其边缘染色以便观察.

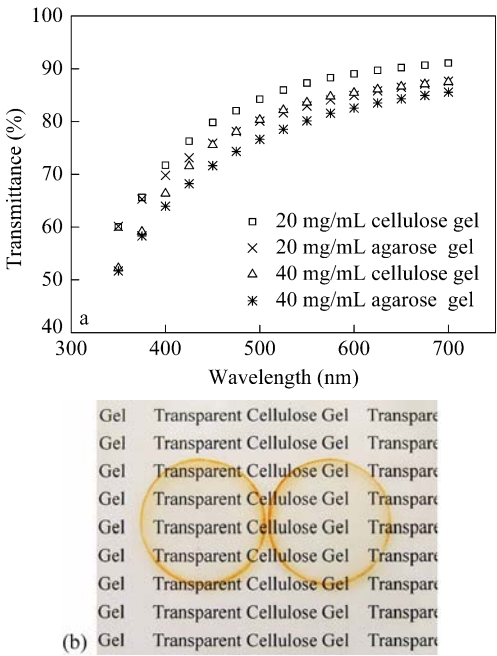


Fig. 2 (a) Transmittance of the cellulose gel, agarose gel is used as a reference; (b) Photograph of cellulose hydrogel (The rim of the gel is stained).

2.3 再生纤维素水凝胶的力学性能

力学性能是检测材料可应用性的一个重要标准.这里将滤纸纤维素溶解于 AMIMCl 中,分别制备 10, 15, 20 和 30 mg/mL 的离子液体再生纤维素水凝胶,每种浓度做 3 个样,依次测试纤维素水凝胶的压缩强度.图 3(a) 是得到的纤维素水凝胶的应力-应变曲线.

可以看到,在低应变区,形变与受力大小基本成正比,当应变达到一定程度(约 15%)后,应力—应变不再呈线性关系.随着纤维素含量的增加,在相同形变下的应力也相应增大.当形变大于 50% 时,凝胶还没有被压破,说明凝胶有较好的韧性.取凝胶应力-应变曲线的直线部分,求出对应的斜率,即为凝胶的抗压模量.由抗压模量—浓度曲线(图 3(b))可以看出抗压模量随纤维素含量

的增加几乎成比例增加. 这样通过改变水凝胶中纤维素的含量, 就可以方便的调节水凝胶的机械强度, 适应不同的应用需要.

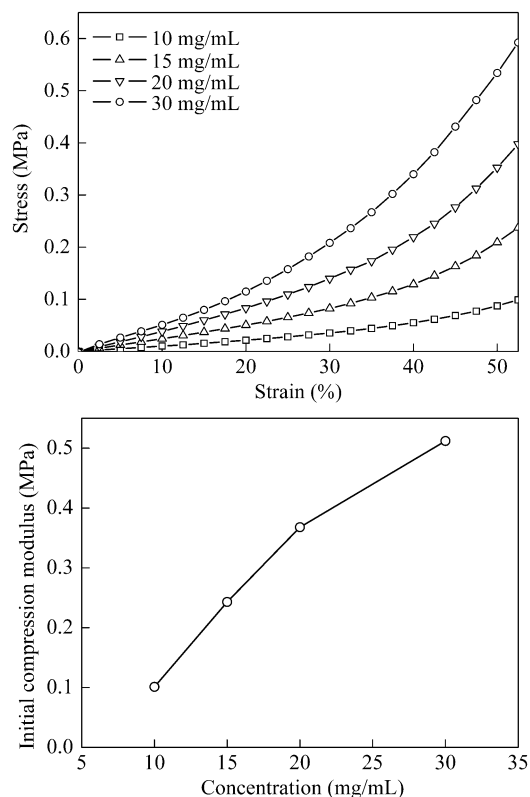


Fig. 3 (a) Stress-strain curves of cellulose gels with different cellulose contents; (b) Initial compression modulus of cellulose gel with different cellulose contents

2.4 纤维素水凝胶的微观结构分析

为观察纤维素水凝胶的微观结构, 我们对冷冻干燥后的纤维素水凝胶的表面进行了 SEM 扫描分析, 见图 4. 可以看出, 凝胶表面呈现致密的多孔结构, 这些孔洞大小一般在 20 ~ 60 nm 之间. 纤维素水凝胶中的纳米孔洞预示着其可用做纳米分离材料.

在对纤维素水凝胶化学结构、透光性和力学性能分析的基础上, 接下来主要讨论纤维素水凝胶在凝胶电泳方面的应用.

2.5 纤维素水凝胶用作电泳支持物的研究

图 5 给出了纤维素水凝胶作为电泳支持物分离溴酚蓝和二甲苯青、鸡蛋清蛋白体系、牛血清蛋白和溶菌酶的试验结果. 为方便比较, 同时给出 SDS-聚丙烯酰胺实验分离溶菌酶和牛血清白蛋白的结果.

图 5 中 (a) 是纤维素水凝胶用于凝胶电泳分离溴酚蓝和二甲苯青的照片, (b) 是纤维素凝胶

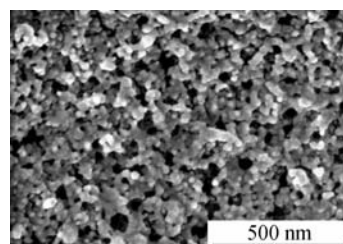


Fig. 4 SEM image of the 15 mg/mL lyophilized cellulose gel (surface)

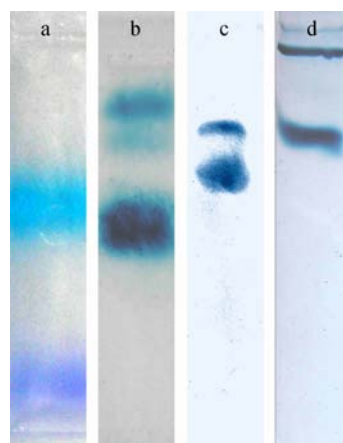


Fig. 5 (a) Cellulose gel electrophoresis separating bromphenol blue and xylene cyanol; (b) Cellulose gel electrophoresis separating egg protein system; (c) Cellulose gel electrophoresis separating bovine serum albumin and lysozyme; (d) SDS-PAGE separating bovine serum albumin and lysozyme

电泳分离鸡蛋清蛋白质体系的条带图, (c) 和 (d) 分别是纤维素水凝胶和聚丙烯酰胺凝胶分离溶菌酶和牛血清蛋白体系的条带.

溴酚蓝和二甲苯青所带电荷量不同, 从图 5 (a) 中可以清楚地看到两种染料被完全分开, 下面的为溴酚蓝的条带, 上面的则为二甲苯青的条带, 两条带都没有发生弯曲或变形现象. 这说明纤维素凝胶内部的“通道”是均匀的, 用它作为分离材料是可行的.

鸡蛋清的主要蛋白质成分是卵清蛋白、伴清蛋白、卵类黏蛋白、溶菌酶和卵黏蛋白等. 从图 5 (b) 能明显看到两条分开的条带, 远离点样孔的一端出现了两条连在一起的宽条带, 还没有完全分开. 纤维素水凝胶用于分离鸡卵清蛋白体系的实验结果不是特别理想, 不过随着纤维素水凝胶作为电泳支持物的条件不断优化, 预期在不久的将来能得到更好的结果.

由图 5(c), (d)可以看出纤维素作为电泳支持物也能很好的将两种蛋白质分开,虽然效果不如聚丙烯酰胺的好,但是用纤维素凝胶作支持物能明显缩短电泳时间(实验中纤维素凝胶的电泳时间为 13 min,而聚丙烯酰胺的为 50 min)。

上述系列实验结果表明纤维素凝胶是可接受的凝胶电泳支持物。

3 结论

本文制备了一种新型的纤维素水凝胶,并探讨了其形成机理,同时尝试将形成的纤维素水凝胶用于凝胶电泳实验。结果表明离子液体对纤维素的溶解是直接溶解未发生衍生化反应,得到的

纤维素水凝胶透明、内部结构均匀,力学性能良好。

凝胶电泳的初步实验结果表明纤维素水凝胶可用做凝胶电泳支持物,可成功分离染料甚至蛋白质等目标分子。作为一种无毒材料,其有望取代聚丙烯酰胺成为新型凝胶电泳支持物。多种溶剂均可制备相应的纤维素凝胶。研究发现,溶剂的性质将决定相应的纤维素凝胶是否可以形成。如果溶剂分子能够与离子液体混溶,而且溶剂分子中含有活泼氢,则该溶剂将可能在溶剂/纤维素体系中通过氢键构筑出三维网络结构,从而有助于该溶剂纤维素凝胶的形成。

REFERENCES

- 1 Chan K C, Gross R, Kalra B. *Science*, 2002, 297(5582): 803 ~ 807
- 2 Zhang Jinming(张金明), Zhang Jun(张军). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (12): 1376 ~ 1398
- 3 Gavillon R, Budtova T. *Biomacromolecules*, 2007, 8(2): 424 ~ 432
- 4 Chang C, Zhang L. *Carbohydr Polym*, 2011, 84(1): 40 ~ 53
- 5 Rosenau T, Hofinger A, Potthast A, Kosma P. *Polymer*, 2003, 44(20): 6153 ~ 6158
- 6 Tsygankova N, Grinshpan D, Koren A. *Cellul Chem Technol*, 1996, 30(5-6): 353 ~ 357
- 7 Ren Qiang(任强), Wu Jin(武进), Zhang Jun(张军), He Jiasong(何嘉松), Guo Meili(过梅丽). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003, (3): 448 ~ 451
- 8 Cai J, Zhang L, Zhou J, Qi H, Chen H, Kondo T, Chen X, Chu B. *Adv Mater*, 2007, 10(6): 821 ~ 825
- 9 Yan L, Gao Z. *Cellulose*, 2008, 15(6): 789 ~ 796
- 10 Blanchard L, Hancu D, Beckman E, Brennecke J. *Nature*, 1999, 399(6731): 28 ~ 29
- 11 Welton T. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 2071 ~ 2084
- 12 Chen Y, Zhang Y, Ke F, Zhou J, Wang H, Liang D. *Polymer*, 2011, 52(2): 481 ~ 488
- 13 Swatloski R, Spear S, Holbrey J, Rogers R. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(18): 4974 ~ 4975
- 14 Zhang H, Wu J, Zhang J, He J. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8272 ~ 8277
- 15 Viswanathan G, Murugesan S, Pushparaj V, Nalamasu O, Ajayan P, Linhardt R. *Biomacromolecules*, 2006, 7(2): 415 ~ 418
- 16 Cao Y, Li H, Zhang Y, Zhang J, He J. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116(1): 547 ~ 554
- 17 Hu X, Hu K, Zeng L, Zhao M, Huang H. *Carbohydr Polym*, 2010, 82(1): 62 ~ 68
- 18 Wichterle O, Lim D. *Nature*, 1960, (185): 117 ~ 118
- 19 Feng L, Jia Y, Chen X, Li X, An L. *J Chem Phys*, 2010, 133(11): 114904
- 20 Drury J, Mooney D. *Biomaterials*, 2003, 24(24): 4337 ~ 4351
- 21 Weber K, Osborn M. *J Biol Chem*, 1969, 244(16): 4406
- 22 Gupta R, Shepherd K. *Theor Appl Genet*, 1990, 80(1): 65 ~ 74
- 23 Carfin D E. *Gel Electrophoresis of Proteins*, Vol 1. Oxford University: Oxford University Press, 2003. 197 ~ 268
- 24 Yang G, Winberg G, Ren H, Zhang S. *Protein Express Purif*, 2011, 75(2): 165 ~ 171
- 25 Guerin-Dubiard C, Pasco M, Molle D, Desert C, Croguennec T, Nau F. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(11): 3901 ~ 3910
- 26 Kim D, Lee W, Jo S, Lee Y, Kim B. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83(5): 981 ~ 989
- 27 Kosower E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(13): 3253 ~ 3260
- 28 Griffiths T, Pugh D. *J Solution Chem*, 1979, 8(3): 247 ~ 258

FORMATION MECHANISM OF IONIC LIQUID-RECONSTITUTED CELLULOSE HYDROGELS AND THEIR APPLICATION IN GEL ELECTROPHORESIS

LÜ Xiaowen², LI Lu², LIN Zhangbi¹, CUI Shuxun¹

(¹ Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education), Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

(² State Key Lab of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A novel cellulose hydrogel was prepared by regenerating cellulose from its ionic liquid (IL) 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AMIMCl) solution. The results from elemental analysis and FTIR spectroscopy indicate that the cellulose hydrogel was composed of only natural cellulose and water. Therefore, the hydrogel is non-toxic and can be a promising material in bioengineering. UV-Vis spectra demonstrate that the cellulose hydrogel has a good transparency, especially in the larger wavelength region. For instance, a 2 mm-thick hydrogel can reach 80% transmittance at 650 nm. The results of compression test show that the cellulose hydrogel has an acceptable mechanical property. All the cellulose gels (the cellulose content differs from 1% to 3%) can bear a strain more than 50% upon compression without failure, which allows normal handle in applications. Numerous nano-pores with size of 20 ~ 60 nm can be observed from the SEM images of the cellulose hydrogel, indicating that the hydrogel may be utilized in separating nano-sized objects. In this study, we find that cellulose hydrogels reconstituted from its IL solution can be used as the diffusion matrix in gel electrophoresis (GE), and our preliminary results show that dyes and even proteins can be successfully separated. As a green material, the cellulose gel is expected to overcome the disadvantages of the polyacrylamide gel, which is traditionally used in GE. The mechanism of the formation of cellulose hydrogel from its IL solution was also discussed. It is observed that several kinds of solvents can prepare cellulose hydrogel from its IL solution. The experiment results suggest that the properties of a certain solvent determine whether cellulose gel can be prepared in the solvent bath. If the solvent is miscible with the IL, and the molecule of the solvent has one or more active H atom, then the solvent may form a H-bonding network with the IL solution, which is helpful for the formation of the cellulose gel.

Keywords Cellulose, Hydrogel, Gel electrophoresis, Formation mechanism