

高碘酸钠催化微晶纤维素的氧化

陶芙蓉^{1,2}, 王丹君^{1,2}, 宋焕玲¹, 丑凌军^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 主要讨论了使用高碘酸钠(NaIO_4)溶液氧化微晶纤维素的过程及性能, 用红外光谱(IR)验证了氧化纤维素的生成; 通过扫描电镜(SEM)、热重分析(TG-DSC)以及X射线衍射(XRD)对比了反应前后纤维素的变化; 考察了氧化时间、氧化温度、氧化剂的浓度以及溶液的pH值对氧化纤维素的产率及醛基含量的影响; 结果表明, 反应前后纤维素的晶型和形貌基本没有变化, 随着氧化程度的加深, 氧化纤维素的热稳定性越来越差; 并且随着氧化温度的提高和氧化剂浓度的增大, 醛基含量相应提高, 而氧化时间和pH值对醛基含量存在相对最高值。

关 键 词: 纤维素; 氧化; 氧化纤维素; 高碘酸钠

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

生物质作为可转化为液体燃料的可再生资源而日益受到重视, 纤维素是自然界中存在量最丰富的生物质资源, 占地球生物总量的30%-50%, 每年仅陆生植物就可产生纤维素约500亿吨。目前, 纤维素材料已经在纤维、造纸、薄膜、聚合物、涂料等工业领域^[1,2]得到广泛应用。近年来, 随着石油、煤炭等不可再生的化石资源总量日益减少, 纤维素资源的重要性逐渐显著, 环境污染问题的日益恶化迫使人们把注意力集中到纤维素这一具有生物可降解性、环境协调性的可再生资源上来。

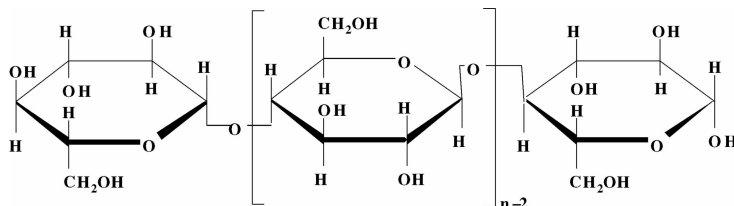
纤维素^[3]是由D-葡萄糖基本结构单元通过 β -1, 4糖苷键连接而成的高分子聚合物(如图示1), 纤维素中含有大量的氢键, 结构很稳定, 不溶于水、稀酸碱及有机溶剂, 但可以进行酸水解、碱降解、氧化降解、离子液体中降解等等^[4-9]。纤维素的超分子结构使其在水和普通溶剂中都不溶解^[10], 因此, 纤维素的生产加工过程非常复杂且污染问题严重。氧化纤维素作为纤维素衍生物的一种, 因其

具有良好的生物相容性、生物可降解性、环境友好和无毒等特点, 已被广泛用于不少行业^[11-12]; 另外, 纤维素的选择性氧化也是制备各种新产品和中间体的很好的一种途径^[13]。近年来, 国内外对氧化纤维素的研究比较活跃, 主要研究纤维素的氧化程度及氧化纤维素的应用^[14-18]。本文采用高碘酸钠为氧化剂对微晶纤维素进行了选择性氧化, 并对氧化后的纤维素失重率进行测试和分析, 在此基础上对氧化工艺条件进行了合理的优化。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

微晶纤维素(超纯, 平均粒径为90 μm), 百灵威有限责任公司; 百里酚蓝指示剂, 甲醇, 乙二醇, 氢氧化钠均为分析纯, 购于天津化学试剂有限公司; 盐酸羟胺, 高碘酸钠购于国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯; 其它试剂及溶剂为试剂纯, 未经处理直接使用。



图示1 纤维素结构

Scheme 1 Structure of cellulose

收稿日期: 2010-12-10; 修回日期: 2011-02-08.

作者简介: 陶芙蓉, 1984年出生, 女, 博士.

* 通讯联系人: Tel, +86 931 4968066; Fax, +86 931 4968129; E-mail: ljchou@licp.cas.cn.

pH 计, PHS-3C 型, 上海雷磁仪器厂; IR 测试在美国 Nicolet 公司生产的 Nexus 870 FT-IR 红外光谱仪上进行, 固体粉末用 KBr 压片法; XRD 测试在 X'Pert Pro multipurpose diffractometer (PANalytical, Inc.) 上进行, 靶材 Cu K α , 管压 40 KV, 管电流 40 mA, 扫描速度 2 °/min; SEM 使用 JSM-5600LV 扫描电镜仪; TG-DSC 分析使用 NETZSCH STA 449F3 型热重分析仪, 自室温加热至 600 °C, 加热速率为 10 °C /min。

1.2 实验步骤

称取一定质量的微晶纤维素(MCC), 置于 250 mL 圆底烧瓶中, 加入适量预设 pH 值和浓度的高碘酸钠溶液, 在一定温度下氧化一定时间, 得到氧化纤维素, 反应在避光条件下进行, 氧化效果用氧化后醛基含量的多少来表示, 将反应得到的氧化纤维素放入 0.1 mol/L 的乙二醇溶液中反应 0.5 ~ 1 h, 以除去未反应的高碘酸钠, 再以二次蒸馏水充分洗涤, 除去乙二醇, 干燥平衡后即得到氧化纤维素, 称其质量以计算纤维素失重率。失重率 = $(W_1 - W_0)/W_0 \times 100\%$, 其中, W_1 为氧化后纤维素的质量; W_0 为氧化前纤维素的质量。

1.3 氧化纤维素醛基含量的测定

氧化纤维素醛基含量(Nx)的测定具体步骤如下^[19-20]: 在一干净的 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 质量浓度为 20 g/L 的盐酸羟胺甲醇溶液和 8 滴百里酚蓝指示剂, 此时溶液应呈现黄色, 否则应用 0.03 mol/L 的氢氧化钠甲醇溶液滴至溶液颜色为黄色, 不计所用氢氧化钠溶液的体积。向锥形瓶中加入预先称量好的氧化纤维素样品, 同时开始计时, 震荡锥形瓶, 充分混合, 若样品中含有醛基, 溶液会立即变成温和的红色。反应大约 1 min 后, 立即用 0.03 mol/L 的氢氧化钠甲醇溶液滴定, 至溶液呈现黄色, 并且在 10 ~ 15 s 内不退回为粉红色, 否则应继续进行滴定。醛基含量的计算公式为 $N_x = 30v/m$, 其中, N_x 为氧化纤维素中醛基的含量(m mol/g); v 为滴定时所用 0.03 mol/L 的氢氧化钠甲醇溶液的体积(L); m 为称量氧化纤维素的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 氧化前后纤维素的红外光谱表征

红外光谱图 1 中曲线(a)和(b)分别代表未反应的纤维素和经过 0.03 mol/L 的 NaIO₄ 在 40 °C 下氧化 6 h 后得到的氧化纤维素。从图中可以看出,

与曲线(b)相比, 曲线(a)在 1 708 cm⁻¹处出现了醛基的特征吸收峰, 并且曲线(a)中的 1 157 cm⁻¹和 1 047 cm⁻¹处的吸收峰明显的减弱甚至消失, 此吸收峰属于纤维素的羟基特征吸收峰。因此, 从红外光谱分析中可以看出, 纤维素被成功的氧化为氧化纤维素。

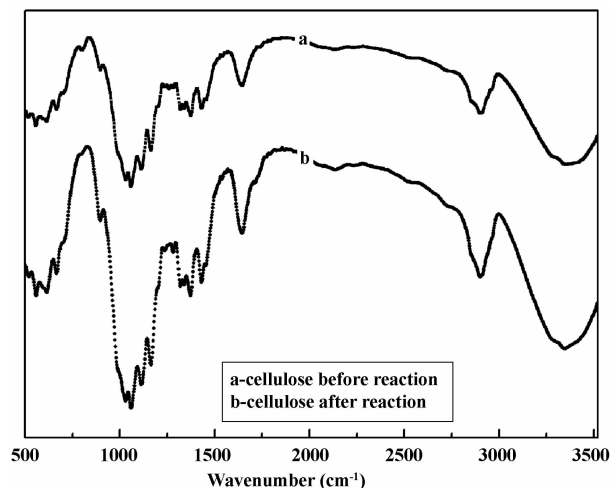


图 1 反应前后纤维素的红外图谱

Fig. 1 IR spectra of cellulose before and after oxidation reaction

2.2 氧化剂溶液 pH 值的影响

图 2 是氧化纤维素产率随氧化剂溶液 pH 值变化的曲线, 由图中可知, 随着氧化剂溶液 pH 值的增大, 氧化纤维素的产率在 pH = 6 时基本达到最大值 83.3%, 当氧化剂溶液的 pH 值继续增大, 氧化纤维素的产率明显的下降; 这可能是由于在碱性环境下, 纤维素在氧化剂作用下比较容易发生裂解, 并且 pH 值越大, 反应时间越长, 裂解程度越大, 造成氧化纤维素收率越小。

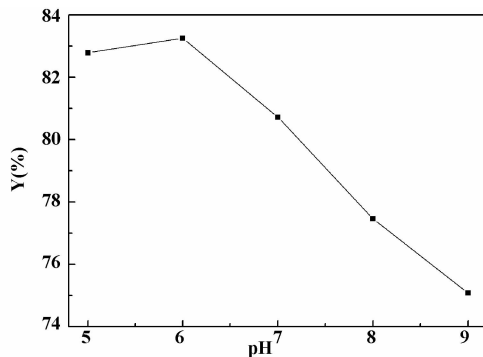


图 2 pH 对氧化纤维素产率的影响

Fig. 2 Influence of pH on the yield of the oxycellulose.

Reaction conditions: $m(\text{NaIO}_4) = 1.5 \text{ g}$; $m(\text{MCC}) = 2.0 \text{ g}$;
 $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 6 \text{ h}$; $v(\text{H}_2\text{O}) = 150 \text{ mL}$

在相同的反应条件下，由表 1 可以明显的看出，随着 pH 的增大，氧化纤维素醛基含量同样在 pH =6 时达到最大值，当 pH 大于 6 时，醛基含量有下降趋势。一般来讲，纤维素碱降解越剧烈，醛基含量理论上应该越高，而实验结果与之相违背。我们发现，当氧化体系在碱性环境下时，反应进行到 15 min 左右，溶液中即出现了白色絮状物质，我们认为高碘酸钠在此环境下发生了变化，从而使氧化剂的氧化能力下降甚至消失，致使醛基含量明显下降。综上所述，氧化剂溶液的 pH 值不仅对氧化纤维素的产率有很大的影响，而且对氧化纤维素中醛基的含量影响也很大。

表 1 pH 值对氧化纤维素醛基含量的影响

Table 1 Influence of pH on content of aldehyde group in the oxycellulose

pH	5	6	7	8	9
Nx (mmol/g)	0.1768	0.2174	0.1732	0.1442	0.1147

2.3 氧化温度和时间对氧化纤维素产率和醛基含量的影响

图 3 表示氧化温度对氧化纤维素产率及醛基含量的影响，从图中可以明显的看出，当氧化时间一定，随着氧化温度的升高，氧化纤维素的醛基含量逐渐的增加，而氧化纤维素的回收率下降，当氧化时间为 5 h，氧化温度为 45 ℃ 时，氧化纤维素的回收率为 79.2%，醛基含量达到 0.2133 m mol/g。虽然氧化温度越高，氧化纤维素的醛基含量增大，但是氧化温度不宜过高，实验发现，当温度高于 45 ℃ 时，反应体系中有大量的气泡产生，并且溶液的颜色发生变化，我们认为有副反应发生，可能是高碘酸钠继续氧化得到的醛基，进而生成二氧化碳和单质的碘所致。

图 4 表示氧化剂浓度为 0.03 mol/L，氧化温度为 40 ℃，pH 为 6 时醛基含量及氧化纤维素产率随氧化时间变化的趋势图。从图中可以看出，当氧化时间小于 7 h，氧化纤维素的醛基含量随氧化时间的增长而提高，而氧化纤维素的产率明显下降；继续延长氧化时间多于 7 h，醛基含量有所下降，我们认为原因在于氧化纤维素上的醛基与纤维素分子链上的羟基发生了缩合反应，消耗了一部分醛基，同时使可供反应试剂渗透、扩散的微孔数目减少。反应过程中肉眼可以看到，随着反应时间的延长，

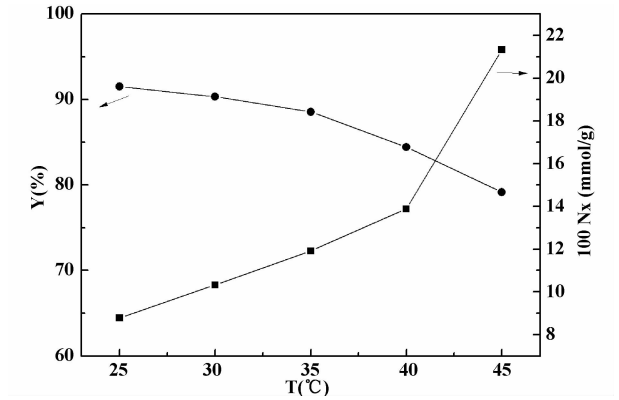


图 3 氧化温度对氧化纤维素产率及醛基含量的影响
Fig.3 Influence of reaction temperature on the yield and aldehyde group in the oxycellulose.
Reaction conditions: m(NaIO₄) = 1.0 g; m(MCC) = 2.0 g; t = 5 h; pH = 6; v(H₂O) = 150 mL

纤维素在溶液中渐渐的缩成一团，高碘酸钠更难向未反应的纤维素分子扩散，反应速率降低，反应时间延长，氧化剂的消耗量增大。

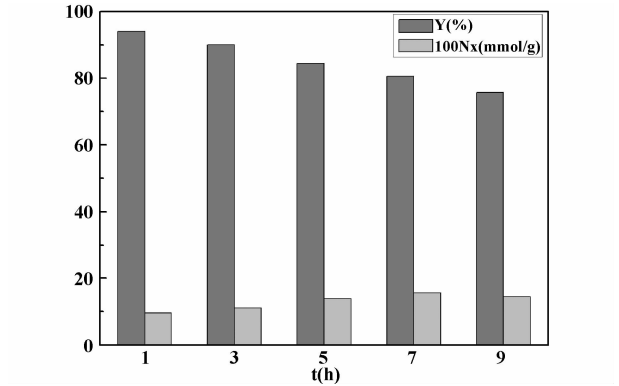


图 4 氧化时间对氧化纤维素产率及醛基含量的影响
Fig.4 Influence of reaction time on the yield and aldehyde group in the oxycellulose.
Reaction conditions: m(NaIO₄) = 1.0 g; m(MCC) = 2.0 g; T = 40 ℃; pH = 6; v(H₂O) = 150 mL

2.4 氧化剂浓度对氧化纤维素产率和醛基含量的影响

氧化温度为 40 ℃，氧化时间为 6 h，pH 为 6 时，氧化剂浓度对纤维素氧化反应的影响如表 2 所示。从表中可以看出，随着氧化剂浓度的增加，氧化纤维素的醛基含量逐渐升高，失重率逐渐增加，相应的氧化纤维素的回收率则逐渐下降。综合时间的影响，当氧化剂的浓度一定(0.03 mol/L)，氧化时间为 7 h 时醛基含量出现最大值；我们认为这是纤维素的氧化反应和副反应羟基-醛基缩合反应综

合作用的结果，无论是氧化时间的延长，还是氧化剂浓度的增加，都会促进微晶纤维素的降解。

表 2 氧化剂浓度对氧化纤维素产率和醛基含量的影响

Table 2 Influnce of oxidant content on the yield and aldehyde group in the oxycellulose.			
(Reaction conditions: m(MCC) = 2.0 g; T = 40 ℃; t = 5 h; pH = 6; v(H ₂ O) = 150 mL)			
C (oxidant)	Weightlessness ratio (%)	Y (%)	Nx (mmol/g)
0.015	7.66	92.34	0.09526
0.03	16.41	83.59	0.1503
0.045	19.28	80.72	0.1732
0.06	21.86	78.14	0.1987
0.075	24.39	75.61	0.2221

2.5 反应前后纤维素的 XRD 谱图分析及热重分析

X 射线衍射光谱图 5 中曲线(a)和(b)分别代表氧化温度为 40 ℃，氧化时间为 6 h，pH 为 6 时未反应的纤维素和经过 0.045 mol/L 的 NaIO₄在 40 ℃下氧化 6 h 后得到的氧化纤维素。从图中可以明显的看出，氧化前后纤维素的晶型基本没有发生变化，只是氧化后的纤维素与之前相比结晶度有所降低。同时，我们做了反应前后纤维素的 SEM 电镜分析(未给)，从扫描电镜上可以看出反应前后纤维素基本没有发生变化，反应后的纤维素有轻微的团聚现象。

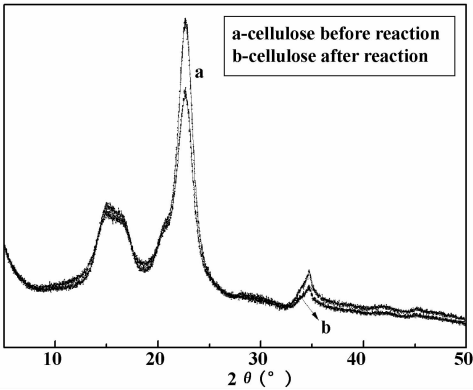


图 5 反应前后纤维素的 XRD 图谱
Fig.5 XRD spectra of cellulose before and after oxidation reaction

图 6 表示氧化温度为 40 ℃，氧化时间为 6 h，pH 为 6 时反应前后纤维素的热重分析，其中(a)

(b)(c)分别表示反应前纤维素、0.015 mol/L 的 NaIO₄氧化后和 0.075 mol/L 的 NaIO₄氧化后的 TG-DSC 热重分析，从图中可以明显的看出，与反应前的纤维素相比，反应后纤维素的热稳定性明显的降低；并且，随着氧化程度的加深，氧化纤维素的稳定性越来越差。当氧化剂浓度达到一定程度，继续延长氧化时间或者提高氧化温度，最终纤维素将全部被氧化，溶液中不再有固体存在，此时溶液颜色变为棕黄色。因此，控制反应条件对氧化纤维素的生成有非常重要的意义。

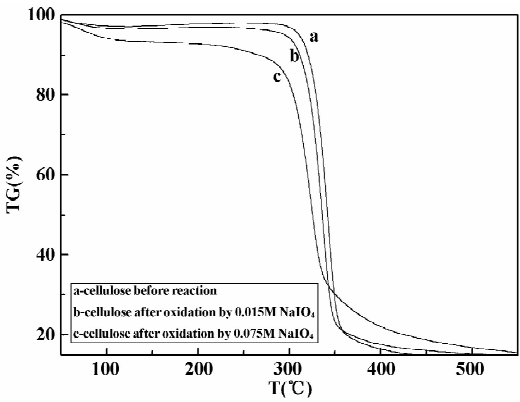


图 6 反应前后纤维素的热重分析
Fig.6 TG-DSC analysis of cellulose before and after reaction

3 结 论

随着高碘酸钠氧化剂浓度的增大，氧化时间的延长，氧化温度的提高和 PH 值的升高，纤维素的降解程度越来越大，其回收率越低；随着氧化温度的提高和氧化剂浓度的增大，醛基含量相应提高，而氧化时间和 pH 值对醛基含量有相对最高值；另外，高碘酸钠氧化纤维素时，除了纤维素主链上 C2、C3 处断裂外，纤维素分子还原性末端的失水葡萄糖环也可以发生氧化反应，甚至是过度氧化，这一副反应的发生，使得纤维素分子末端分子链上的失水葡萄糖单元逐渐脱落；所以，当纤维素长时间的浸入过量的高碘酸钠水溶液中时，最终会完全降解，达到溶解。

参考文献：

[1] Kroschwitz J I, Howe-Grant M, Kirk-Othmer Encyclopedi-a of Chemical Technology [M], 4th ed. NY: Wiley, 1993. 476
[2] Edgar K J, Buchanan C M, Debenham J S, et al. Prog.

- Polym. Sci.* [J], 2001, **26**: 1 605 – 1 688
- [3] Ye Dai-yong(叶代勇), Huang Hong(黄 洪), Fu He-qing(傅和青), *et al.* *Journal of Chemical Industry and Engineering*(化学工业与工程) [J], 2006, **57**(8): 1 782 – 1 791
- [4] Jiang Feng(姜 锋), Ma Ding(马 丁), Bao Xin-he(包信和), *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报) [J], 2009, **30**(4): 279 – 283
- [5] Stöcker M. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2008, **47**: 9 200 – 9 211
- [6] Mascal M, Nikitin E B, *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2008, **47**: 7 924 – 7 926
- [7] Fukuoka A, Dhepe P L, *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **47**: 5160 – 5 163
- [8] Kumar S, Gupta R B, *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2008, **47**: 9 321 – 9 329
- [9] Tao F R, Song H L, Chou L J, *Chemsuschem*[J], 2010, **3**: 1 298 – 1 303
- [10] Salmon S, Hudson S M, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* [J], 1997, **C37**: 199 – 276
- [11] Meng Shu-xian(孟舒献), Feng Ya-qing(冯亚青), Liang Zu-pei(梁足培), *et al.* *Fine Chemicals*(精细化工) [J], 2005, **22**(2): 85 – 88
- [12] Stephen M B, John G, Andrew D T. *J Mater Chem.* [J], 1998, **8**: 2 677 – 2 683
- [13] Li Lin(李 琳), Zhao Shuai(赵 帅), Hu Hong-qi(胡红旗), *Journal of Cellulose Science and Technology*(纤维素科学与技术) [J], 2009, **17**(3): 59 – 63
- [14] Camy S, Montanari S, Rattaz A, *et al.* *The Journal of Supercritical Fluids* [J], 2009, **51**: 188 – 196.
- [15] Hassan R M, Ahmed S M, Fawzy A, *et al.*, *Catalysis communication* [J], 2010, **11**: 611 – 615
- [16] Xu F, Ding H S, Tejirian A, *Enzyme and Microbial Technology* [J], 2009, **45**: 203 – 209
- [17] Sirvio J, Hyvakkio U, Liimatainen H, *et al.*, *Carbohydrate Polymers* [J], 2011, **83**: 1 293 – 1 297
- [18] Varma A J, Kulkarni M P, *Polymer Degradation and Stability* [J], 2002, **77**: 25 – 27
- [19] Marte R L, Owens M L, *Anal. Chem.* [J], 1956, **28**: 1 312 – 1 314
- [20] Liu Yan(刘 燕), Feng Ya-qing(冯亚青), Li Xi-feng(李熙凤), *Chemical Engineering*(化学工程) [J], 2002, **30**(6): 54 – 58

Oxidation of Microcrystalline Cellulose to Oxycellulose by Sodium Periodate

TAO Fu-rong^{1,2}, WANG Dun-jun^{1,2}, SONG Huan-ling¹, CHOU Ling-jun^{1*}

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The oxidation of cellulose to oxycellulose by sodium periodate was studied. The generation of oxycellulose was confirmed with Fourier transform infrared spectra (FTIR) analysis; the contrasts of cellulose structure before and after reaction were conducted by Scanning electron microscope (SEM), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and X-ray diffractometer (XRD). The effects of reaction conditions such as oxidation time, temperature, oxidant concentration and pH value of solution on the yield and content of aldehyde group in the oxycellulose were investigated in detail. The results indicated that the crystalline form and surface morphology of cellulose had almost no change before and after reaction; the thermal stability of oxycellulose became weaker when the oxidation degree was deeper; and that when NaIO₄ concentration and oxidation temperature increased, the aldehyde group content increased also; whereas it could reach higher value at optimum pH value and oxidation time.

Key words: cellulose; oxidation; oxycellulose; sodium periodate