

轻度氧化处理纤维素生物降解性的初步研究

郎明芳

(浙江进出口商品检验局, 杭州, 310007)

吞海信雄 宫本武明

(日本京都大学化学研究所)

摘 要

以纤维素为原料, 通过二氧化氮和过碘酸化学氧化方法, 在不同的低取代度条件下, 有选择性地纤维素葡萄糖残基的不同碳原子部位导入特定的取代基(羧基和二醛基), 探讨不同的取代基对纤维素生物降解性能的影响; 并将处理后所得的纤维素试样, 通过土壤埋没, 利用土壤中的微生物自然降解, 然后测定分子量的变化, 定量分析纤维素在不同取代基、不同程度化学处理后, 其生物降解性能的变化。实验结果表明: (1) 在纤维素葡萄糖残基C₆位轻度导入一定量(3%)的羧基, 对纤维素的生物降解性能无不利影响, 进一步导入羧基(含量15%), 则其生物降解性能有明显提高; (2) 在葡萄糖残基C₂, C₃位导入适量(10%左右)的二醛基, 有利于纤维素生物降解性能的提高。

关键词: 纤维素, 轻度氧化处理, 生物降解性。

天然高分子的高度功能化研究很早以前就已开始了, 特别是热塑性生物可降解纤维素的研究近来十分活跃^[1-4]。自从合成高聚物(塑料、化纤等)问世以来, 合成高聚物产品已涉及到我们日常生活及工业生产的各个角落, 而此类制品一旦被废弃后, 在自然界很难腐烂而造成环境污染。因此, 对于高分子材料的生物降解性能研究已愈来愈引起人们的重视。纤维素经某些特定化学基团(羧基、二醛基)轻度改性处理后, 其生物降解性能的变化影响还未见报道。本研究以纤维素为初始材料, 经过特定化学基团轻度氧化处理, 观测其生物降解性能的变化, 并加以探讨分析。

1 实验部分

1.1 轻度氧化纤维素的制备

本实验所用纤维素是由英国 Whatman 公司制造的产品, 品名为 CF1。

1.1.1 二氧化氮氧化纤维素的制备

NO₂ 的制取: 先将硝酸铅Pb(NO₃)₂在350—400℃温度的砂浴器上加热, 所产生的气体由浸没在冰水混合液中的凝汽阀收集。其次, 在20℃温度下, 将氮气流经凝汽阀并通过装有P₂O₅的玻璃柱进行蒸馏。

纤维素的氧化实验: 将纤维素粉末5g放入2L玻璃容器内, 并用真空泵减压后, 分

别将 0.4ml (C₆-3) 及 0.8ml (C₆-15) NO₂ 气体吸入减压瓶中, 放置 5d. 另外, 氧化度较高的试样 (C₆-32) 是用 3g 纤维素粉末放入 1L 容器内, 然后用 1ml NO₂ 持续反应 10d, 氧化后的试样用蒸馏水及甲醇洗净、干燥回收.

经 NO₂ 氧化后试样的羧基含量采用 Nieuwenhuigen 测定法测定^[5]. 即将 0.5g 试样投入 10mL 5% NaCl 水溶液中, 再加入 20mL 0.2mol · l⁻¹ NaOH 水溶液, 将此混合液用 0.1 mol · l⁻¹ H₂SO₄ 溶液滴定, 从而求得羧基含量.

1.1.2 过碘酸氧化纤维素的制备

过碘酸处理纤维素的实验采用 Maekawa^[6]方法. 即: 调制不同浓度范围 (0.7—2.8%) 的过碘酸水溶液. 每 30g 纤维素分别加入不同浓度的过碘酸水溶液 1L, 反应时间分别从 6h 到 21h 不等. 反应消耗的 -IO₄⁻ 浓度由紫外分光光度仪在 290nm 波长的吸光度差值来决定. 由于 -IO₄⁻ 的消耗量与二醛基的生成量成正比, 故可推算出二醛基的含量. 二醛基含量还可用前面所述的 Nieuwenhuizen 方法滴定求得. 即将 0.5g 纤维素试样放入 20ml 蒸馏水和 10mL 0.25 mol · l⁻¹ NaOH 的混合液中, 80℃ 水浴加热 2min, 然后迅速冷却. 将此溶液用 0.05mol · l⁻¹ H₂SO₄ 滴定, 可测得二醛基浓度.

1.2 轻度氧化纤维素的土壤埋没试验及分子量测定

土壤埋没试验: 将轻度氧化纤维素粉末各 1g, 置于直径 4cm 的圆筒内, 用压缩机在 200kg · cm⁻² 压力作用下制成薄膜, 制成的薄膜厚度约 1mm, 将此薄膜深埋没于 30cm 以下的土壤中, 分别经 1 个月及 2 个月后取出, 去除泥土, 用蒸馏水及甲醇洗净.

分子量测定: 氧化纤维素的分子量测定采用凝胶渗透色谱 (GPC) 法. 由于氧化处理后的纤维素在通常的有机溶剂中不溶解, 故做 GPC 测定前, 先用苯氨基醛预处理, 然后溶于四氢呋喃溶液中进行 GPC 测定. 苯氨基醛预处理的方法是: 将 0.5g 试样溶于 50ml 二甲基亚砷溶液中, 于 70℃ 下膨润 2h, 然后加进 10ml 苯氨基醛, 持续反应 24h, 反应结束后, 将反应液投入大量蒸馏水中沉淀, 并精制回收.

2 结果与讨论

2.1 纤维素经 NO₂ 轻度氧化处理

在纤维素葡萄糖残基 (M=162) C₆ 位导入羧基, 所得测试结果如表 1 所示.

表 1 纤维素葡萄糖残基中羧基含量

Table 1 Reaction condition and -COOH content per glucose of cellulose partially by NO₂

样品代号	纤维素/NO ₂ :g/ml	容器样品/l	时间/d	回收率/%	羧基含量* /%
C ₆ -3	5/0.4	2	5	88.8	2.64(1/38)
C ₆ -15	5/0.8	2	5	89.2	15.4(1/65)
C ₆ -32	3/1.0	1	10	92.3	32.1(1/3.1)

* 羧基含量测定: 括号内分母的数值是指一个羧基所对应的葡萄糖残基的个数.

纤维素经 NO₂ 氧化处理的同时, 也伴随着分子链的断裂, 经苯氨基醛预处理后的 C₆.

位氧化纤维素的分子量分布状况如图 1 所示. 由聚乙烯校准曲线算得的分子量 (数均分子量: M_n ; 重均分子量: M_w) 如表 2 所示.

由表 2 可以看出纤维素氧化的同时, 的确伴随着分子链的部分断裂, 从而引起分子量的下降, 不过下降的程度非常小.

另外, 氧化程度最高的 C₆-32 号试样, 由于其在二甲基亚砷溶剂中经苯氨基脲预处理后, 不溶于四氢呋喃溶液. 因此, 溶剂改用吡啶 (C₅H₅O), 并加入少量 (C₄H₉)₂Sn (CO₂C₁₁H₂₃)₂. 考虑到反应溶剂可能对纤维素分子量的降低有影响, 故又作如下对比试验: 即用氧化纤维素试样, 分别用二甲基亚砷 (C₆-3) 及吡啶 (C₅-15) 作溶剂进行对比试验, 并比较各自测得的 GPC 曲线. 如图 2 所示, 两者的差异显著. 即用吡啶作溶剂的反应, 对纤维素分子链的断裂破坏影响显著, 因此, 氧化纤维素在进行苯氨基脲预处理时, 全部用二甲基亚砷作溶剂.

表 2 纤维素经 NO₂ 氧化后分子量的变化
Table 2 Testing results mean molecular weight of cellulose partially oxidized NO₂ (pretreated with phenylcarbamoyl)

代号	$M_n (\times 10^{-5})$	$M_w (\times 10^{-5})$	M_w/M_n
Cell	0.79	1.47	1.86
C ₆ -3	0.71	1.59	2.23
C ₆ -15	0.45	1.56	3.45

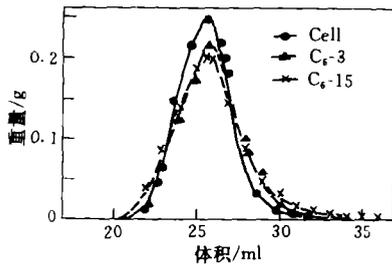


图 1 纤维素经 NO₂ 氧化处理后残基的 GPC 曲线

Fig. 1 GPC curves of partially oxidized cellulose by NO₂ (pretreated with phenylcarbamoyl)

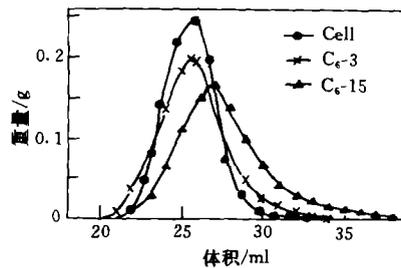


图 2 不同溶剂中经苯氨基脲预处理后氧化纤维素的 GPC 曲线

Fig. 2 GPC curves of oxidized cellulose treated with phenylcarbamoyl in the different solvents

2.2 纤维素经高碘酸氧化处理

在纤维素葡萄糖残基 C₂, C₃ 位导入二醛基, 所得测试结果如表 3 所示. 根据 NaIO₄ 的消耗量求得葡萄糖残基 (M=162) 所对应的二醛基含量, 与用滴定法求得的二醛基含量二者符合性很好.

苯氨基脲化试样的 GPC 测定结果如图 3 所示. 由聚乙烯校准曲线算得的分子量 (数均分子量: M_n ; 重均分子量: M_w), 如表 4 所示.

表3 纤维素葡萄糖残基中二醛基含量

Table 3 Reaction condition and dialdehyde content per glucose residue of partially oxidized cellulose by $-\text{IO}_4^-$

样品代号	纤维素/ NaIO_4 : g/g	时间/h	NaIO_4 消耗 [*] /%	回收率/%	二醛基含量 ^{**} /%
$\text{C}_{2,3-5}$	30/7.00	3.0	5.1 (1/20)	93.0	3.2
$\text{C}_{2,3-10}$	30/13.9	6.0	10.8 (1/9)	92.3	8.5
$\text{C}_{2,3-20}$	30/13.9	14.5	20.4 (1/5)	90.0	13.5
$\text{C}_{2,3-30}$	30/27.7	9.5	32.6 (1/3)	91.2	32.8
$\text{C}_{2,3-50}$	30/27.7	21.0	50.3 (1/2)	84.9	43.2

* 溶液: 1L; ** 滴定法.

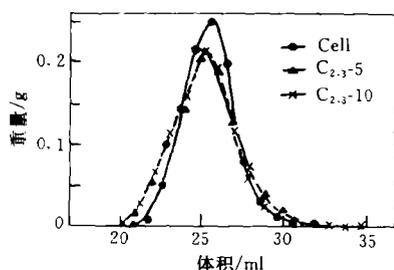


图3 纤维素经高碘酸氧化处理后残基的 GPC 曲线

Fig. 3 GPC curves of partially oxidized cellulose by $-\text{IO}_4^-$ (pretreated with phenylcarbonyl)

表4 纤维素经高碘酸氧化后分子量的变化

Table 4 Testing results mean molecular weight of cellulose partially oxidized $-\text{IO}_4^-$ (pretreated with phenylcarbonyl)

代号	M_n ($\times 10^{-5}$)	M_w ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n
Cell	0.79	1.47	1.86
$\text{C}_{2,3-5}$	0.58	1.83	3.16
$\text{C}_{2,3-10}$	0.77	1.96	2.53
$\text{C}_{2,3-20}$	0.55	1.67	3.01

从图3可以看出,氧化纤维素的分子量与未氧化纤维素相比, GPC 曲线的峰值位置几乎无变化,只是高、低两侧分子量分布有所变宽,且氧化度从5%到20%变化时,其 GPC 曲线形态未有变化,也就是说高碘酸氧化处理纤维素对其分子量变化无影响.

2.3 轻度氧化纤维素经土壤埋没处理

GPC 测定结果如表5所示.表5中经土壤埋没处理的 $\text{C}_{2,3-20}$ 试样,经苯氨基醛预处理后不溶于四氢呋喃溶剂,故无法进行 GPC 测定.

图4为轻度氧化纤维素土壤埋没处理前、后的分子量相对变化值.为便于比较,原未经氧化处理纤维素(即原料 CF1)的 GPC 曲线也附于图中.

由表5及图4可看出:纤维素经 NO_2 轻度氧化处理,在纤维素葡萄糖残基 C_6 位导入羧基,当单位葡萄糖残基所含有的羧基含量为3% (即大约每33个葡萄糖残基含有一个羧基)时,其生物降解性能与原纤维素相比无明显下降趋势;当羧基含量达15% (即大约每7个葡萄糖残基含有一个羧基)时,其生物降解性能与原纤维素相比有明显提高.纤维素经 $-\text{IO}_4^-$ 轻度氧化处理,在纤维素葡萄糖残基 $\text{C}_{2,3}$ 位导入二醛基,经土壤埋没试验发现,二醛基含量在5.1% ($\text{C}_{2,3-5}$ 号试样)及10.8% ($\text{C}_{2,3-10}$ 号试样)时,其生物降解性能均较原纤维素明显提高,故导入二醛基有助于纤维素生物降解性能的提高.

表 5 轻度氧化纤维素经土壤埋没处理后分子量的变化

Table 5 Testing results of mean molecular weight of cellulose and partially oxidized cellulose before soil burial and after soil burial

代号	在土壤下埋没时间/d								
	0			30			60		
	M_n ($\times 10^{-5}$)	M_w ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n	M_n ($\times 10^{-5}$)	M_w ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n	M_n ($\times 10^{-5}$)	M_w ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n
Cell	0.79	1.47	1.86	0.46	1.15	2.47	0.30	1.06	3.16
C ₆ -3	0.71	1.59	2.23	0.52	1.27	2.44	0.43	1.15	2.67
C ₆ -15	0.45	1.56	3.45	0.51	1.02	2.00	0.35	0.95	2.71
C _{2,3} -5	0.58	1.83	3.16	0.49	1.55	3.13	0.33	1.00	3.04
C _{2,3} -10	0.77	1.96	2.53	0.42	1.65	3.93	0.47	1.05	2.23
C _{2,3} -20	0.53	1.67	3.15	—	—	—	—	—	—

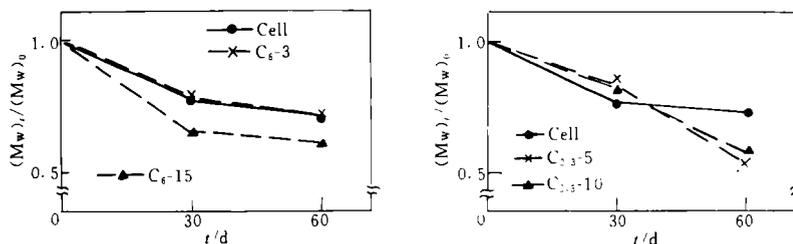


图 4 轻度氧化纤维素土壤埋没前后分子量的相对变化

左：土壤埋没前；右：土壤埋没后

Fig. 4 Relation between t (burying under the soil) and $(M_w)_t / (M_w)_0$ of cellulose and partially oxidized cellulose

参 考 文 献

- [1] 本宮達也，ニコ-纖維の世界（日），日刊工業新聞社，1988，1
- [2] 宮本武明，本宮達也，新纖維材料入門（日），日刊工業新聞社，1993，189
- [3] 中村 敏，*Bio Industry*，1987，4：632
- [4] 中村 雄，土肥養治，纖維学会志（日），日本纖維学会，1991，47：115
- [5] Nieuwenhuizen M S et al.，*Statech.*，1985，37：192
- [6] Maekawa E, Koshijima T, *J. Appl. Polym. Sci.*，1984，29：2289

1995年11月24日收到。

PRELIMINARY STUDY ON BIODEGRADABILITY OF PARTIALLY OXIDIZED CELLULOSE

Lang Mingfang

(Zhejiang Import & Export Commodity Inspection Bureau, Hangzhou, 310007)

Donkai N Miyamoto T

(Kyoto University, Japan)

ABSTRACT

Cellulose powder as original material was treated by two different chemical oxidation processing with NO_2 and periodic acid, at different low DS (degree of substitution), and special substituent groups could be added into different carbons in cellulosic glucose residue selectively. In this way, the influence of different substituent groups on cellulosic biodegradability was studied. The oxidized cellulose was buried in soil, and molecular weight was then measured, The change of biodegradability was analysed quantitatively for the oxidized cellulose with different DS and different substituent groups, The experimental results show: (1) in the C_6 of cellulosic glucose residue, a few number of $-\text{COOH}$ (about 3%) was introduced, no influence on cellulosic biodegradability was observed, when $-\text{COOH}$ were substituted more (below 15%), the biodegradability was increased. (2) in the C_2 and C_3 of cellulose glucose residue, dialdehyde group was added suitably (about 10%), the biodegradability of cellulose was enhanced.

Keywords: cellulose, partially oxidized, biodegradability.