



金属离子对纤维二糖碱性降解性能的影响

汪珍珍, 李 群, 牛立平, 高艳红

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以纤维二糖作为纤维素的模型物, 分析探讨了纤维二糖的碱性降解性能. 从反应物和产物两方面进行探讨分析, 即在不同金属离子条件下, 纤维二糖的降解情况和产物葡萄糖的生成情况会有不同的表现. 结果发现: K^+ 促进纤维二糖的碱性降解; 而 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 抑制了纤维二糖的碱性降解.

关键词: 纤维二糖; 碱性降解; 金属离子; 外标法; 纤维素

中图分类号: TS71⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2012)01-0034-04

Effects of Metal Ions on Alkaline Degradation of Cellobiose

WANG Zhenzhen, LI Qun, NIU Liping, GAO Yanhong

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The alkaline degradation of cellobiose which was taken as a fiber model was analysed. How metal ions affect the alkaline degradation of cellobiose was discussed from two aspects: the reactant and product, namely the cellobiose degradation and glucose production. The results showed that K^+ promoted cellobiose's alkaline degradation, while Mg^{2+} and Ca^{2+} suppress cellobiose's alkaline degradation.

Key words: cellobiose; alkaline degradation; metal ions; external standard method; cellulose

在制浆造纸行业中, 碱法制浆是指在碱性条件下对植物纤维进行蒸煮处理. 纤维素是纸浆的主要成分, 是需要被保护的對象, 以便保证产品的质量和强度. 因此, 为了掌握植物纤维素在碱性条件的降解或者断裂方式, 从而更好地保护纤维素, 本文对纤维素碱性降解进行研究. 然而, 纤维素是大分子结构, 在碱性环境下的反应复杂而多变, 故选择纤维素的结构单元纤维二糖作为模型物, 分析探讨纤维二糖在碱性条件下的反应情况.

纤维二糖是由两个葡萄糖通过 β -1, 4-糖苷键连接而形成的, 又被称作 D-纤维二糖, 分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$, 摩尔质量为 342.3 g/mol, 呈白色针状.

纤维二糖是纤维素的降解产物, 也是纤维素的基本结构单元. 纤维二糖和纤维素都是由葡萄糖单元通过 β -1, 4-糖苷键连接而成, 而且两者都有还原性末端基即半缩醛羟基. 在碱性条件下, 纤维素有可能发生碱性降解即 β -1, 4-糖苷键发生断裂, 也有可能

发生剥皮反应即具有还原性末端基的葡萄糖基会逐个剥落. 根据杨淑惠^[1]和 Cocinero^[2]等对纤维素结构的研究, 本文通过研究纤维二糖在碱性条件下的降解, 探讨 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对纤维二糖碱性降解性能的影响, 旨在推断纤维素碱性条件下的降解方式.

1 材料与方 法

1.1 原料与仪器

纤维二糖取自国药集团化学试剂有限公司, 经由高效液相色谱仪测定其中不含葡萄糖, 可作为此次实验的原料. 常温下, 1 g 纤维二糖可溶于 8 mL 水 (125 mg/mL), 溶解度随着温度的升高而增大. 实验时, 将纤维二糖溶于水, 制成水溶液. NaOH、KCl、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$, 分析纯.

安捷伦 1200 型高效液相色谱仪 (HPLC)、电热恒温水浴锅、电热鼓风干燥箱、全玻璃微孔滤膜过

滤器。

1.2 实验方法

实验首先对 NaOH 浓度、反应时间和温度进行确定,然后讨论了 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对纤维二糖碱性降解性能的影响。另外,考虑到 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 会与 NaOH 反应生成沉淀,并且随着实验进行过程中 NaOH 的逐渐消耗,可逆反应 $Mg^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \downarrow$ 会向逆反应方向进行,故金属离子加入量为 2.5 mmol 不变。相应的,通过改变纤维二糖的浓度来改变金属离子/纤维二糖的相对浓度(以下简称相对浓度,定义符号为 C)。参考 Corazza 等^[3]对纤维二糖反应浓度的研究,实验中所用的纤维二糖质量浓度分别为 1、3、5 mg/mL,则相对浓度分别为 0.5、0.833、2.5 mmol·L/g。

在反应器皿加入一定浓度的纤维二糖和 NaOH,并加入相应的金属离子 2.5 mmol,最后加蒸馏水定容 50 mL,将反应液放入恒温水浴锅内,在确定的温度和时间条件下反应。

实验中使用高效液相色谱仪,通过峰面积和外标法^[4]对反应液中纤维二糖和葡萄糖含量进行测定^[5],评定分析温度对纤维二糖碱性降解性能的影响。纤维二糖降解率和葡萄糖生成率的定义(仅限于本文)如下,实验从反应物纤维二糖的降解率和产物葡萄糖的生成率两方面进行讨论。

$$\text{纤维二糖降解率} = \frac{1 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\%$$

$$\text{葡萄糖生成率} = \frac{\rho_2}{2\rho_0} \times 100\%$$

式中: ρ_0 为反应前纤维二糖的质量浓度; ρ_1 为反应后纤维二糖的质量浓度; ρ_2 为反应后葡萄糖的质量浓度。

表 2 时间与温度对纤维二糖碱性降解的影响

Tab.2 Effects of time and temperature on alkaline degradation of cellobiose

温度/°C	葡萄糖质量浓度/(mg·mL ⁻¹)			纤维二糖质量浓度/(mg·mL ⁻¹)		
	30 min	90 min	150 min	30 min	90 min	150 min
30	0.121 6	0.150 5	0.177 7	0.939 9	0.917 0	0.898 3
50	0.530 0	0.545 9	0.536 6	0.725 7	0.713 4	0.703 5
70	1.430 2	1.439 0	1.432 9	0.183 5	0.175 8	0.179 3
90	1.446 3	1.454 4	1.449 2	0.168 3	0.165 9	0.167 8

从表 2 中可以看出,当反应温度较低(30 °C)时,纤维二糖的降解产物葡萄糖含量很小,随着反应温度的上升,降解产物葡萄糖的质量浓度快速增大,温度升高到 70 °C 以后,葡萄糖的浓度基本保持不变。温度较低时纤维二糖的降解量很少,温度升高到 50 °C

实验所用色谱柱为糖柱(5 μm , 4.6 mm \times 150 mm);流动相:乙腈与水混合液, $m_{\text{乙腈}}:m_{\text{水}}=75:25$;流量 1.0 mL/min;柱温 35 °C;示差检测器 RID;光学部件温度 35 °C;进样量 10 μL 。

2 结果与讨论

2.1 主要实验条件的确定

2.1.1 NaOH 浓度的确定

实验中的碱性环境由 NaOH 提供。通常,NaOH 的浓度越高,纤维二糖的降解程度越大。但是,考虑到成本问题,实验需要确定的是纤维二糖降解程度最大化下的最低 NaOH 浓度。分别在纤维二糖质量浓度为 1、3、5 mg/mL 时加入不同浓度的 NaOH(定容 50 mL),反应完全时测定溶液中的 pH,结果见表 1。

表 1 不同 NaOH 浓度反应体系在反应完全后的 pH

Tab.1 pH value of different NaOH concentration reaction system

NaOH 质量浓度/(g·L ⁻¹)	反应后 pH		
	1 mg·mL ⁻¹	3 mg·mL ⁻¹	5 mg·mL ⁻¹
2	12.69	9.18	7.58
4	13.77	13.75	13.70

从表 1 可以看出,对于给定的纤维二糖浓度,NaOH 质量浓度 2 g/L 时,可以提供反应体系所需的碱性条件。

2.1.2 反应时间和反应温度的确定

纤维二糖的降解程度会随着反应时间和反应温度的变化而呈现一定的规律;在 NaOH 质量浓度 2 g/L 和纤维二糖质量浓度 1 mg/mL 的反应条件下进行实验,在不同的温度下反应不同时间,结果见表 2。

以后,纤维二糖急速降解,剩余浓度直线下降,大约 70 °C 时纤维二糖基本完成降解。

从反应物纤维二糖的降解量和产物葡萄糖的生成量两方面来看,反应温度都起了很大的作用,而时间对反应的影响效果甚微。鉴于此,为了使纤维二糖

能够最大程度降解. 确定后续实验的反应温度为 80 °C, 反应时间 120 min.

2.2 金属离子的影响

实验在 NaOH 质量浓度为 2 g/L, 反应温度 80 °C 和反应时间 120 min 的条件下, 考察 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对纤维二糖碱性降解性能的影响. 由于实验的独特性, 本次实验通过改变反应前纤维二糖的质量浓度,

即改变金属离子/纤维二糖的相对浓度, 间接反映不同金属离子用量对反应的影响.

2.2.1 金属离子对葡萄糖生成率的影响

葡萄糖是纤维二糖碱性降解过程中的一种重要产物, 反应后葡萄糖的得率可以在一定程度上体现金属离子对纤维二糖碱性降解的影响方式. 金属离子对葡萄糖浓度及其生成率的影响见表 3.

表 3 金属离子对葡萄糖浓度及其生成率的影响

Tab.3 Effect of metal ions on glucose concentration and rate of producing glucose

C/(mmol·L·g ⁻¹)	葡萄糖质量浓度/(mg·mL ⁻¹)			葡萄糖生成率/%		
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
0.500	4.274 0	3.224 7	4.426 2	42.74	32.25	44.26
0.833	3.419 7	2.159 1	1.489 1	57.00	35.98	24.82
2.500	1.504 0	1.167 3	0.342 4	75.20	58.37	17.12

从表 3 可以看出, 在温度以及时间相同的条件下, 不管是钾离子体系、镁离子体系还是钙离子体系, 随着相对浓度的增大, 产物葡萄糖的浓度整体呈减小的趋势.

从表 3 还可以看出, 在温度和时间相同的条件下, 不同金属离子对纤维素二糖碱性降解程度的影响均不相同. K^+ 和 Mg^{2+} 反应体系中, 随着相对浓度增大, 葡萄糖生成率增大. 也就是说 K^+ 和 Mg^{2+} 促进了纤维二糖降解生成葡萄糖, 而且 K^+ 的促进作用较 Mg^{2+} 要强. 在 Ca^{2+} 反应体系中, 随着相对浓度增大,

葡萄糖生成率减小. 也就是说 Ca^{2+} 阻碍了纤维二糖降解生成葡萄糖.

可见, 在纤维二糖碱性降解反应实验中, 葡萄糖生成率的大小代表了金属离子对葡萄糖生成的阻碍或者促进作用, 而反应后葡萄糖的浓度并不能完全说明这个问题.

2.2.2 金属离子对纤维二糖降解率的影响

降解率直接体现了纤维二糖的碱性降解程度. 金属离子对反应后剩余纤维二糖浓度及降解率的影响见表 4.

表 4 金属离子对反应后剩余纤维二糖浓度及降解率的影响

Tab.4 Effect of metal ions on concentration and degradation rate of cellobiose

C/(mmol·L·g ⁻¹)	纤维二糖质量浓度/(mg·mL ⁻¹)			纤维二糖降解率/%		
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
0.500	2.757 8	2.767 9	3.449 9	44.84	44.64	31.00
0.833	0.906 6	1.304 1	2.238 5	69.78	56.53	25.38
2.500	0.284 6	0.852 7	0.864 6	71.54	14.73	13.54

从表 4 可以看出, 在各金属离子加入量、温度以及时间相同的条件下, 不同金属离子对纤维素二糖碱性降解程度的影响均不相同. 在三种金属离子反应体系中, 随着相对浓度的增加, 反应后剩余纤维二糖浓度逐渐减小. 在 K^+ 反应体系中, 随着相对浓度的增大, 纤维二糖的降解率随之增大. 可见在纤维二糖碱性降解反应中, K^+ 是促进纤维二糖反应的. 在 Mg^{2+} 的反应体系中, 虽然个别数据有所反常, 但是将相对浓度较小和较大地两组数据进行对比, 可以认为 Mg^{2+} 抑制了纤维二糖的碱性降解. 在 Ca^{2+} 的反应体系中, 随着相对浓度的增大, 纤维二糖的降解率呈减小的趋势. 所以 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 抑制了纤维二糖在碱性

条件下的反应.

结合表 3 和表 4, 从葡萄糖的生成率和纤维二糖降解率两方面来说, K^+ 都是促进反应的进行; Mg^{2+} 抑制了纤维二糖在碱性条件下的反应, 但是促进了纤维二糖降解转化生成葡萄糖; 而 Ca^{2+} 在这两方面都是阻碍反应的进行的. 究其原因, 钾离子是一价碱金属离子, 而 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 是二价碱土离子, 也就是说金属离子的化学价态对碱性条件下的 β -1, 4-糖苷键产生了不同的化学作用. 再结合反应前纤维二糖浓度与反应后纤维二糖和葡萄糖浓度的具体数据, 可以肯定, 在纤维二糖碱性降解反应中, 纤维二糖不仅降解生成葡萄糖, 还有可能反应生成了其他物质.

3 结 论

在碱性条件下,纤维二糖的降解产物有葡萄糖还有其他物质.制浆造纸工业中经常遇见的 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对纤维二糖碱性降解性能的影响各有不同. K^+ 促进纤维二糖在碱性条件下发生降解,并促使其降解成葡萄糖; Mg^{2+} 抑制了纤维二糖的碱性降解反应,但是促使纤维二糖降解成葡萄糖; Ca^{2+} 抑制了纤维二糖的碱性降解反应,同时也抑制了纤维二糖降解生成葡萄糖.

参考文献:

[1] 杨淑惠.植物纤维化学[M].北京:中国轻工业出版社,2006.

- [2] Cocinero E J, Gamblin D P, Davis B G, et al. The building blocks of cellulose: The intrinsic conformational structures of cellobiose, its epimer, lactose, and their singly hydrated complexes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131 (31): 11117-11123
- [3] Corazza F C, Calsavara L P V, Moraes F F, et al. Determination of inhibition in the enzymatic hydrolysis of cellobiose using hybrid neural modeling [J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2005, 20 (1): 19-29.
- [4] 张庆和. 高效液相色谱使用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [5] 王文辉,杨俊,刘川. 高效液相色谱法测定雪莲果等昆明市售 18 种水果中果糖、葡萄糖、蔗糖的含量[J]. 云南大学学报:自然科学版,2008,30(S1):348-350.

责任编辑:周建军

(上接第 33 页)

表 6 不同样品的力学性能

Tab.6 Mechanical properties of different samples

样品编号	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa
F-0	5.47	121.51
F-5	3.78	100.19
F-10	4.06	78.09
F-15	3.16	86.31
F-20	3.34	69.58
F-25	3.71	75.28
F-30	3.72	84.61

3 结 论

以 DBTF 为第三单体,通过低温溶液缩聚反应制备出一系列新型含氟聚芳酰胺.实验得出较好的聚合反应条件是:初始聚合温度为 $-5^{\circ}C$ 、IPC 过量 2%、单体浓度为 1 mol/L、反应时间为 80 min;在此条件下合成得到的含氟单体用量为 0~30%的系列含氟聚芳酰胺的比浓对数黏度为 0.81~1.43 dL/g.红外光谱和核磁共振氢谱结果说明合成的产物为含氟聚芳酰胺.

参考文献:

[1] 陈蕾,胡祖明,刘兆峰.芳纶 1313 纤维制备技术进展[J].高分子通报,2004(6):1-8.

[2] 钱伯章.芳纶的发展现状与市场[J].新材料产业,

2009(1):40-44.

- [3] Oki Yasuyuki, Koike Hironobu. Heat resistant catalyst sheet and process for producing same: US, 6465389 [P]. 2002-10-15.
- [4] Ghosh L, Fadhilah M H, Kinoshita H, et al. Synergistic effect of hyperthermal atomic oxygen beam and vacuum ultraviolet radiation exposures on the mechanical degradation of high-modulus aramid fibers [J]. Polymer, 2006, 47 (19): 6836-6842.
- [5] Xie K, Liu J G, Zhou H W, et al. Soluble fluoropolyimides derived from 1, 3-bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy) benzene and dianhydrides [J]. Polymer, 2001, 42 (17): 7267-7274.
- [6] Zhou H W, Liu J G, Qian Z G, et al. Soluble fluorinated polyimides derived from 1, 4-(4'-aminophenoxy)-2-(3'-trifluoromethylphenyl) benzene and aromatic dianhydrides [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39 (14): 2404-2413.
- [7] 杨小玲,应磊,汪称意,等.含氟聚芳酰胺合成化学研究进展[J].材料导报,2006,20(5):396-403.
- [8] 李寒,刘金刚.新型含氟二胺及可溶性聚酰亚胺的合成与性能[J].绝缘材料,2006,39(3):5-8.
- [9] 李楠,唐旭东,陈晓婷.3,5-二氨基三氟甲苯的合成与表征[J].天津科技大学学报,2010,25(5):10-12.

责任编辑:周建军