



杜仲半纤维素乙酰化的研究

郑 娥, 刘廷志, 查瑞涛, 胡惠仁

(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: 杜仲枝材经粉碎成粉后,用体积比为 2:1 的苯-乙醇溶液抽提,去除有机溶剂抽出物;在酸性条件下采用亚氯酸钠法分离综纤维素;在 20 °C 用质量分数为 10% 的氢氧化钠处理 10 h,从综纤维素中提取半纤维素,用体积分数 95% 的乙醇沉淀析出,并用 70% 的乙醇洗涤半纤维素;在均相的 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)/氯化锂 (LiCl) 体系中,以吡啶为催化剂用乙酸酐对半纤维素进行改性. 实验条件下所得的改性半纤维素的取代度在 0.51~1.17 之间,采用红外光谱对改性前后的半纤维素进行了表征.

关键词: 杜仲; 半纤维素; 乙酰化; 均相体系

中图分类号: O63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2009)02-0032-03

Study on Acetylation of Hemicellulose from *Eucommia ulmoides* Oliver

ZHENG E, LIU Ting-zhi, CHA Rui-tao, HU Hui-ren

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin300457, China)

Abstract: The *Eucommia ulmoides* Oliver material was pretreated, then with the benzene-ethylalcohol extraction *Eucommia* powder, was removed the organic solvent to extracts. The hemicellulose were then obtained from the holocellulose by extraction with 10% sodium hydroxide for 10 h at 20 °C, precipitated with 95% ethanol, and then washed by 70% ethanol. The acetylation of hemicellulose was carried out in a homogeneous *N,N*-dimethylformamide and lithium chloride system with acetic anhydride using pyridine as a catalyst. The degree of substitution of hemicellulose acetates ranged between 0.51 and 1.17 as a function of experimental conditions. And infrared analysis was applied in acetylated hemicellulose.

Keywords: *Eucommia ulmoides* Oliver; hemicellulose; acetylation; homogeneous system.

杜仲是我国农林废弃物之一,每年国内有大量杜仲残余,除一部分用作家具、工艺品及制浆造纸外,仍有大部分杜仲未能得到充分利用,造成了资源的很大浪费. 杜仲中半纤维素含量占 20%~30%,可以作为工业聚合物的新型原料来取代石化产品.

虽然半纤维素在植物资源中含量仅次于纤维素^[1],但是因其结构复杂,限制了它们在工业中的应用^[2]. 例如,大多数半纤维具有很强的氢键,因此在水中是不溶的半纤维素具有独特的化学结构,比如分枝、无定形组成的几种不同类型的单糖(杂多糖)和不同类型的官能团(例如羟基、乙酰基、羧基、甲氧基等),与纤维素和淀粉比较,这些不同类型的聚糖具有

不同的化学行为,这些也将限制它们的利用. 为了克服半纤维素的缺点,需要对其进行化学改性,使其可广泛应用. 早在 20 世纪 60 年代,就有人研究对半纤维素(主要是木聚糖)进行改性,目的是利用木聚糖溶剂测定相对分子质量^[3]. 半纤维素的改性为最大限度开发半纤维素提供了必要条件,为其成为一种新型的可降解聚合物提供了很大的应用空间^[4].

目前大部分化学改性半纤维素在异相介质中进行,且未对半纤维素进行预活化处理,因而改性反应的产率低、成本高,限制了工业应用. 研究发现^[5-6],在均相系统对半纤维素进行改性,可以获得满意的得率和减少半纤维素主链的解聚,反应速度也可提高

5~10倍,降低了生产成本.本文以杜仲提取的半纤维素为原料,在均相条件下(*N,N*-二甲基甲酰胺/氯化锂均相体系中)以吡啶作为催化剂与乙酸酐反应,并采用红外光谱分析改性前后半纤维素的结构.

1 实验部分

1.1 原料、主要药品及仪器

杜仲,采自西北农林科技大学实验园,人工切成小木段,然后粉碎成40~60目的杜仲粉,在烘箱中60℃烘24h,贮存备用.

苯、体积分数95%的乙醇溶液、亚氯酸钠、冰醋酸;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),AR,上海博蕴生物科技有限公司;吡啶,AR,上海元吉化工有限公司;乙酸酐、丙酮,AR,天大科威公司;无水氯化锂,AR,上海诺泰化工有限公司,使用前在130℃干燥2h.

FIWE6 综纤维素测定仪,意大利 WELP 公司; SJ-5 酸度计,上海雷磁; RE52-4 旋转蒸发器,沪西仪器; Thermo Nicolet 370 傅里叶红外光谱仪.

1.2 原料预处理

1.2.1 苯醇抽提^[7]

取杜仲粉适量用定量滤纸包好放入250 mL 索氏抽提器中,加入不少于150 mL 体积比为2:1的苯-乙醇溶液,每小时抽提不少于4次.抽提6h后,将滤纸包取出风干,然后在60℃烘箱中干燥12h,备用.

1.2.2 综纤维素的提取^[7]

称取一定量已烘干的无抽提物的杜仲粉,加入65 mL 蒸馏水,0.5 mL 冰醋酸,0.6 g 亚氯酸钠,摇匀,于75℃恒温水浴1h.然后,加入0.5 mL 冰醋酸及0.6 g 亚氯酸钠,摇匀,75℃恒温水浴1h.如此重复进行,直至试样变白为止.冷却,抽提过滤,洗涤至滤液不呈酸性,最后用丙酮洗涤3次,于(105±2)℃烘箱中烘至恒重,得到综纤维素.

1.3 半纤维素的分离

脱木素样品(综纤维素)用质量分数为10%的NaOH溶液在液比1:20(g:mL),温度20℃的条件下处理10h,残渣为纤维素,滤液用6 mol/L 盐酸中和至pH=6.0,然后用3倍体积的95%乙醇(体积分数,下同)沉淀,过滤.滤饼用70%乙醇洗涤并真空干燥至恒重,即得到半纤维素.

1.4 半纤维素的乙酰化

取0.66 g 杜仲半纤维素粉在10 mL 蒸馏水中不断搅拌(温度为80℃)10 min,再加入10 mL DMF,搅拌5 min.在50℃重复进行减压蒸馏以去除润胀凝

胶体系中的水分.向混合物中加入0.10 g 无水氯化锂、10 mL DMF,15 mL 乙酸酐和一定量的催化剂.不断搅拌均相反应混合物,于不同反应温度下,分别反应2、4和6h.反应完成后,冷却至室温,添加4倍体积的95%乙醇使产物沉淀出来,用95%的乙醇洗涤2次,丙酮洗涤1次.反应产物风干12h后在50℃的烘箱中进一步干燥16h.杜仲半纤维素乙酰化反应如图1所示.

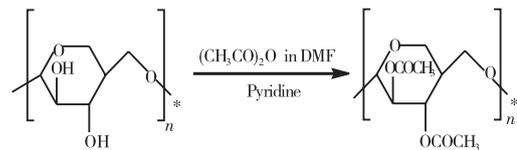


图1 杜仲半纤维素的乙酰化反应

Fig.1 Acetylation of hemicellulose of *Eucommia ulmoides* Oliver

2 结果与讨论

2.1 综纤维素含量测定

用公式 $w = m_1/m_0 \times 100\%$ 计算已脱木素杜仲粉综纤维素质量分数.式中: w 为杜仲粉中综纤维素质量分数; m_1 为烘干后综纤维素质量; m_0 为绝干试样质量.测定结果如表1所示.通过测定发现,杜仲粉中综纤维素含量平均为78.38%.所得综纤维素混合作为下一步实验样品.

表1 综纤维素含量

Tab.1 Content of holocellulose

序号	杜仲粉质量/g	脱木素样品/g	综纤维素质量分数/%
1	2.002 8	1.569 2	78.35
2	1.876 4	1.460 4	77.83
3	1.957 9	1.537 3	78.52
4	1.985 1	1.537 8	77.47
5	4.001 0	3.141 4	78.52
6	4.001 4	3.098 6	77.44
7	4.001 0	3.144 1	78.58
8	4.004 1	3.153 9	78.77
9	2.016 8	1.616 0	80.13
10	4.051 5	3.167 3	78.18
平均			78.38

2.2 半纤维素测定

提取出的综纤维素样品进行半纤维素提取,可得到半纤维素样品.半纤维素得率见表2.半纤维素质量占到了综纤维素质量的29.17%.所以在杜仲原料中半纤维素含量为22.86%.

表2 半纤维素含量
Tab.2 Content of hemicellulose

序号	综纤维素样品/g	半纤维素质量/g	得率/%
1	10.082	2.689	26.66
2	13.592	4.261	31.35
3	11.082	3.089	27.87
4	10.582	3.260	30.81
平均			29.17

2.3 乙酰化半纤维素的产率及取代度的计算

所得的半纤维素进行乙酰化半纤维研究. 假定所有的半纤维素都转化为半纤维素二乙酸酯, 以此为基准, 计算乙酰化半纤维素的产率, 产率为 100%. 半纤维素酯的取代度 (DS) 定义为, 半纤维素聚合物 D-吡喃式木糖结构单元上的羟基取代数, 每个单元上有 2 个羟基, 即理论的最高取代度为 2. 反应混合物中未反应的乙酸酐通过溶解在 95%乙醇和丙酮中分离出来.

乙酰化的半纤维素产率和取代度如表 3 所示. 表中数据表明, 与不加吡啶催化剂相比, 吡啶显著加快了反应速度. 使用 1.0%吡啶 (100 mL 溶剂中含有 1.0 g 吡啶) 作催化剂, 产率增加 9.6%, DS 增加 0.49. 吡啶浓度从 0.5% (样品 7) 增加到 1.0% (样品 8), 则产率从 79.4%增加到 81.6%, DS 从 0.94 增加到 1.06. 继续增加吡啶浓度, 当达到 2.0%时, 产率达到最大值. 吡啶浓度超过 2.0%, 产物的产率和 DS 值没有进一步增加. 本实验以 2.0%的吡啶浓度作为最佳条件.

从表 3 中还可以看出, 不同催化剂对产率和取代度有不同的影响. 与 0.5% H_2SO_4 催化剂相比, 在 80 °C、0.5%的吡啶催化效果好. 表 3 给出了反应温度和反应时间对乙酰化作用的影响结果. 随着反应温度和反应时间的增加, 产物的产率与 DS 也增加. 在 35 °C 条件下, 产率和 DS 分别为 73.7%和 0.65 (样品 4), 而在 70 °C 和 80 °C 时, 产率和 DS 分别为 78.7%和 0.91 (样品 3)、81.6%和 1.06 (样品 8). 产率和 DS 随着反应温度升高而增加, 其原因可能是反应温度的提高对半纤维素和反应试剂的分子活动都产生了有利的影响. 而温度由 80 °C (样品 8) 升高到 100 °C (样品 2), 产率和 DS 轻微减少, 这可能是半纤维素的降解及半纤维素乙酸酯产物的水解引起的. 类似地, 随着反应时间从 2 h 延长到 4 h, 产物产率和 DS 增加, 分别从 73.7%和 0.65 (样品 4) 增加到 77.2%和 0.83 (样品 5). 随着反应时间延长, 产率和 DS 增加, 这是由于形成乙酸-吡啶媒介, 增加了乙酸酐与半纤维素之间的碰撞速度和碰撞时间. 在非常温和的反应条件

下 (20 °C, 6 h) 即可获得较高的产率 (72.1%) 和 DS (0.57). 这说明吡啶可以在温和的条件下催化此反应, 是一种高效催化剂.

表3 乙酰化半纤维素产率及取代度
Tab.3 Yield and degree of substitution of acetylated hemic ellulose

序号	反应温度/°C	反应时间/h	催化剂用量/%	产率/%	DS
1	100	2.0	0	70.9	0.51
2	100	2.0	1.0*	80.5	1.00
3	70	4.0	1.0	78.7	0.91
4	35	2.0	1.0	73.7	0.65
5	35	4.0	1.0	77.2	0.83
6	20	6.0	1.0	72.1	0.57
7	80	2.0	0.5	79.4	0.94
8	80	2.0	1.0	81.6	1.06
9	80	2.0	1.5	82.7	1.11
10	80	2.0	2.0	83.9	1.17
11	80	2.0	2.5	83.9	1.17
12	80	2.0	3.0	80.1	0.98
13	80	2.0	0.5**	78.0	0.87

注: *1.0%吡啶为每 100 mL 反应溶剂中含有 1.0 g 吡啶, 下同;
**催化剂为硫酸.

2.4 红外光谱分析

图 2(a) 为未改性的半纤维素的光谱图, 谱上 1 617.02、1 419.03、1 041.11、894.99 cm^{-1} 的吸收峰来自未改性的天然半纤维素. 894.99 cm^{-1} 尖的吸收峰是糖单元之间 β -糖苷键的特征峰, 这证实了木糖单元通过 β 键形成了杜仲半纤维素的主链. 图 2(d) 为乙酰化的半纤维素红外光谱图, 在 1 735.39 ($C=O$), 1 380.82 ($-C-CH_3$) 和 1 247.38 cm^{-1} ($-C-O-$) 处 3 个重要酯吸收峰的存在, 证明发生了乙酰化反应; 2 931.51 cm^{-1} 处谱带吸收峰强度较强, 是乙酰化半纤维素中甲基的 $C-H$ 伸展振动产生的. 3 422.81 cm^{-1} 吸收峰显著降低, 表明未改性半纤维素在乙酰化后羟基减少; 1 048.78 cm^{-1} 处另一强的吸收峰谱带是 $C-O-C$ 联接中的 $C-O$ 伸展振动产生的. 在 1 638.36 cm^{-1} 后有 2 个小的吸收峰是吸收的水及糖单元之间的 β -糖苷键产生的. 在 1 840~1 760 cm^{-1} 无羧基吸收峰存在, 表明产物中不存在副产物乙酸.

图 2(b)、图 2(c) 是不同吡啶浓度获得的乙酰化半纤维素样品 8 (1.0%吡啶, 8 号) 和样品 9 (1.5%吡啶, 9 号). 从图 2(b, c, d) 中的 3 422.65 cm^{-1} 、3 423.10 cm^{-1} 、3 422.81 cm^{-1} 羟基的吸收峰中可看出, 随吡啶用量增加, 峰强度降低.

(下转第 46 页)