

# 纖維素的高分子化学轉化及其变性的研究

## XV. 纖維素在高铈盐溶液中的氧化动力学和氧化部位\*

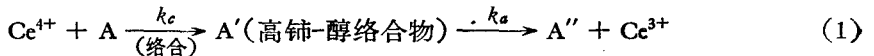
孙 桐 張安秋 金菊花 黄素琴 錢宝鈞

(华东纺织工学院纤维科学研究室)

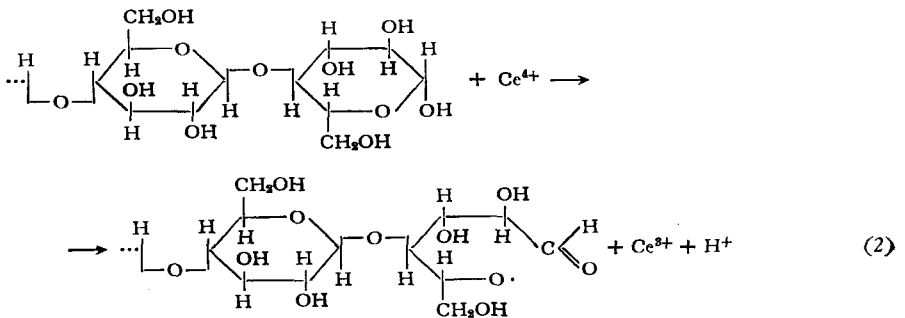
用高铈盐水溶液引发乙烯基型单体在纤维素巨分子上的接枝共聚已进行过不少工作<sup>[1-3]</sup>。在接聚方法上我们曾作了一定的改进<sup>[2]</sup>。在该系统中进行接聚首先要通过高铈盐对纤维素的氧化,并在其巨分子链上形成活化中心。因此,研究此反应中纤维素分子链上的氧化部位,即被氧化的官能团在链上的位置,及其相应的氧化速率,就有可能了解接聚物分子中支链和主链的键合位置以及主链的氧化情况。这对于在实践中控制接枝聚合物的链结构和性质,无疑是极端重要的。

文献上在这方面的研究报导极少,仅有寺崎等<sup>[4]</sup>首先接触到这个问题。

高铈盐对醇、乙二醇的氧化反应是通过中间络合物而发生的<sup>[5-8]</sup>:



寺崎等<sup>[4]</sup>研究了粘胶纤维在高铈盐水溶液中的氧化动力学,发现在纤维素巨分子上具有难反应和易反应的两个部位。其中,易反应部位位于巨分子末端呈半缩醛键的键合处:



另一反应部位的所在则沒有具体指清楚。

我们考虑到纤维素是具有多种能与高铈盐相作用的官能团的高聚物。要真正探明纤维素链上的可能氧化部位以及不同的氧化速率常数对不同氧化部位的归属,单纯依靠寺崎等所得到的动力学数据(仅仅是对粘胶纤维的氧化数据)显然是有困难的。而且,他们在实验中既沒有严格考虑该系统的光敏性质和粘胶纤维末端半缩醛键的可及度,也沒有利用纤维素氧化前后官能团变化的测定来交错验证自己所提出的反应部位的确切性。

\* 1965 年 7 月 20 日收到。1964 年应届毕业生郑淘玉、王青青参加了羧基和羰基测定工作。

因此,本文报告在寺崎等工作的基础上进行的下列各项工作:

1. 研究光对高铈盐水溶液分解速率的影响。
2. 研究纤维素及其一系列模型化合物的氧化动力学,并确定其氧化反应速率方程式。
3. 通过不同的纤维素模型化合物中不同官能团反应速率常数的比较,确定纤维素巨分子中不同官能团反应速率常数的归属问题,从而发现并肯定纤维素链上的氧化部位。
4. 通过纤维素氧化前后羧基及羰基的变化以及各官能团与高铈离子反应克分子数比值的测定,进一步验证氧化部位的确定性,并提出氧化反应方程式。

## 实 验 方 法

### 样品制备

(1) 漂白“标准纤维素”: 采用大野<sup>[9]</sup>改进过的 Corey 和 Gray<sup>[10]</sup> 的方法,将精梳新疆棉条纯化化为“标准纤维素”(“Standard Cellulose”)再以 0.1N 亚氯酸钠(AR 级)溶液于 20°C 处理 18 小时,以磷酸调至 pH 1.5;继以蒸馏水浸洗多次,低温干燥。

(2) 水解纤维素<sup>[11]</sup>: 将上述漂白“标准纤维素”置于 2.5N HCl (AR 级)溶液,浴比 1:30,于 105°C 水解 30 分钟,取出,以蒸馏水洗至中性,再以丙酮洗涤数次,抽干,室温下真空干燥。

(3) 二醛基纤维素<sup>[12]</sup>: 上法制得的水解纤维素在未干燥前,以稀硫酸酸化,置入盛有 0.1N 过碘酸钠(AR 级)溶液的棕色瓶中,浴比 1:35,间歇摇荡,19 小时后倾出,以 4 号熔结玻片漏斗抽滤,蒸馏水洗涤数次,丙酮洗涤多次,抽干,真空干燥。

(4) 葡萄糖的纯化<sup>[13]</sup>: CP 级葡萄糖以乙醇重结晶三次,75°C 真空干燥。

(5) 高铈盐-氧化纤维素(即以高铈盐水溶液氧化后的标准纤维素)的制备: 按上法制得的漂白标准纤维素 8 克放入 500 毫升 0.05M  $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$  (AR 级)溶液中, pH = 1.4, 在室温(20—25°C)下处理 44 小时,取出,水洗,以 0.5%  $H_2SO_3$  (CP 级)浸洗,再以 0.1N HCl 浸洗,最后水洗至中性,低温干燥。

(6) 以高铈盐溶液氧化而得到的水解纤维素: 取 5 克上述的水解纤维素,浸入 300 毫升 0.05M  $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$  溶液中, pH = 1.21, 于 20—25°C 间歇摇荡,处理 45 小时。洗涤同上。

### 高铈盐对纤维素(或其模型化合物)的氧化速率测定

(1) 高铈盐水溶液的  $[Ce^{4+}]$ - $t$  关系曲线的测定: 容有 pH 1.5 的硝酸铈铵(AR 级)溶液的三口烧瓶置于  $30 \pm 0.1^\circ C$  恒温槽中,在达到恒温后,每隔一定时间以亚铁盐法测定高铈盐浓度。

(2) 纤维素模型化合物参与反应时,  $[Ce^{4+}]$ - $t$  关系曲线的测定: 测定法基本与上法相似。高铈盐溶液达恒温后测定浓度,投入一定量的水解纤维素(或其他纤维素模型化合物)时开始计时。所投入模型化合物若不溶于高铈盐溶液,则吸出溶液需离心分离后再能测定浓度。

### 纤维素巨分子中羧基及羰基的测定

Wennerblom<sup>[14]</sup> 法经改良<sup>[15]</sup> 后用以测定羰基。羧基则采用亚甲兰法<sup>[16]</sup>。

## 实验结果及讨论

### 1. 光对高铈盐水溶液的影响

一般接聚反应中,为引发纤维素巨分子自由基所用硝酸铈铵溶液 pH 为 1.0—1.5,浓度为  $10^{-4}$ — $5 \times 10^{-2}N$ 。我们发现,这样的溶液受光照后,高铈盐浓度即随时间而降低。实验结果见表 1 及图 1。

表 1 温度对高铈盐-水二元系统的影响

15 ± 0.1°C		30 ± 0.1°C		45 ± 0.1°C	
时 间, 分	lg [Ce <sup>4+</sup> ] × 10 <sup>4</sup>	时 间, 分	lg [Ce <sup>4+</sup> ] × 10 <sup>4</sup>	时 间, 分	lg [Ce <sup>4+</sup> ] × 10 <sup>4</sup>
0.0	1.200	0.0	1.200	0.0	1.200
54.0	1.182	45.0	1.143	7.0	1.185
115.5	1.158	86.0	1.080	17.5	1.163
184.5	1.137	126.0	1.033	48.0	1.090
232.0	1.116	161.0	0.974	76.5	1.046
298.0	1.096	204.0	0.916	103.0	0.982
		242.0	0.859	141.0	0.886
		290.0	0.793	184.5	0.806
				203.0	0.759

溶液的 pH 值为 1.0 ± 0.05, 反应在无直接阳光照射的室内漫射日光中进行。本文所用高铈盐均为硝酸铈铵。

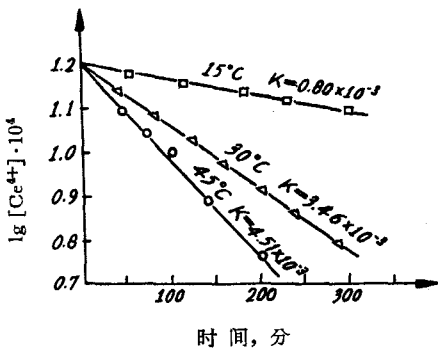


图 1 高铈盐-水二元系统中  $\lg[\text{Ce}^{4+}] - t$  曲线

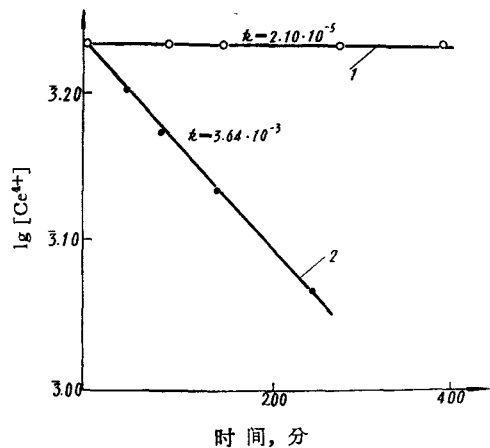


图 2 光对高铈盐-水二元系统的影响  
曲线 1——无光; 曲线 2——有光。

由此可见,光能加速高铈盐对水分子的作用,产生  $\cdot\text{OH}$  自由基,这是和以往的一系列工作一致的<sup>[1,2,17]</sup>。

这里的反应条件为有光的无光的两种,分别测定其高铈盐浓度的降低速率。由表 2 及图 2 所列结果可知,在无光时,一定时间内,高铈盐浓度的降低是不明显的,可以忽略。以后在研究高铈盐对纤维素及其模型化合物的氧化中均在无光条件下测定反应速率。

表 2 光对高铈盐-水二元体系的影响

	pH	温度, °C	$k \times 10^8$	$[Ce^{4+}]_0 \times 10^{**}$
有 光	1.0	30	3.46	2.00
无 光	1.5	30	0.0210	2.00

\*  $[Ce^{4+}]_0$  为高铈盐溶液初始浓度.

## 2. 水解纤维素及纤维素二糖在高铈盐溶液中的氧化速率

实验结果见表 3、图 3 及表 4、图 4, 所用水解纤维素的平均聚合度由端基法(即羧基测定)测得为 176.

表 3 水解纤维素在高铈盐水溶液中的氧化速率

试 样	样品重克	$\alpha_0^*$	$k' \cdot 10^8$	$k'/[M]_0^{**}$	$k'_I/[M]_0$	$k'_{II}/[M]_0$	$k'_{III}/[M]_0$
1	0.6097	19.73	3.09	29.1	13.4	10.3	5.4
2	0.8083	17.00	6.30	44.7	22.4	9.65	12.6
3	0.9872	15.60	6.76	39.3	15.3	8.90	15.1
4	1.2522	10.85	9.20	42.2	20.0	8.40	13.8
平均值				38.8	17.8	9.31	11.7

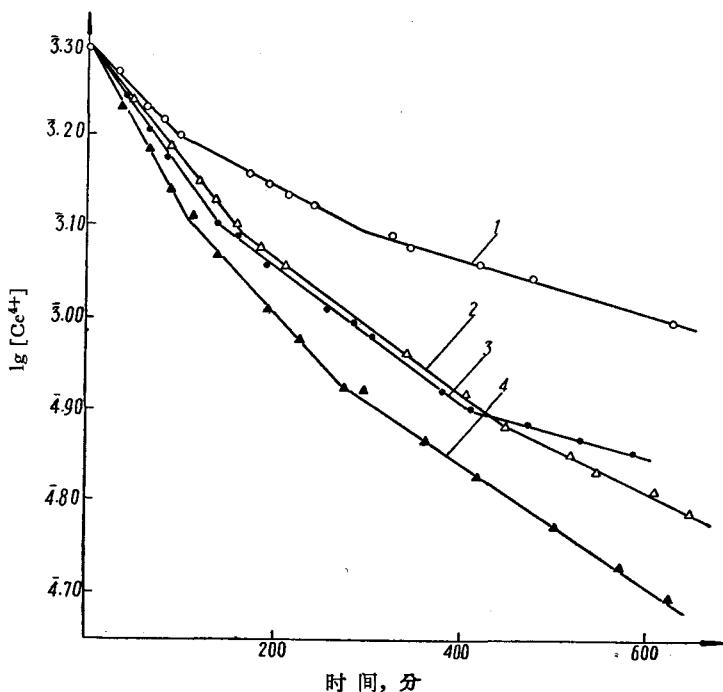
\*  $\alpha_0$  为高铈盐对试样的初始克分子比.\*\*  $[M]_0$  为试样的初始浓度.

图 3 水解纤维素在高铈盐水溶液中的氧化速率

样品重量: 曲线 1(○) 0.6097 克 曲线 2(△) 0.8083 克 曲线 3(●) 0.9872 克  
曲线 4(▲) 1.2522 克

反应条件: pH 1.5 ± 0.1 30 ± 0.1°C

表 4 纤维素二糖在高铈盐溶液中的氧化速率

试 样	样 品 重 克	$\alpha_0$	$k' \cdot 10^3$	$k'/[M]_0$	$k'_I/[M]_0$	$k'_{II}/[M]_0$
1	0.0056	28.2	2.12	26.3	19.6	6.7
2	0.0056	24.8	1.82	22.5	15.2	7.3
3	0.0084	18.7	2.98	28.1	22.0	6.1
平 均 值				25.6	18.9	6.7

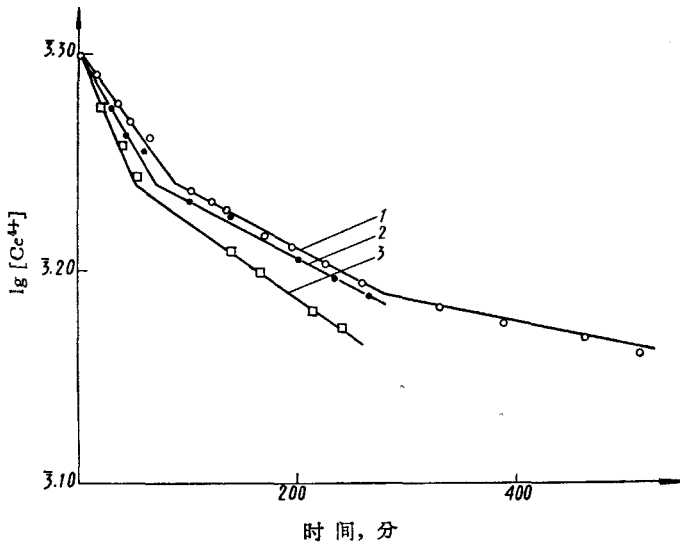


图 4 纤维素二糖在高铈盐溶液中的氧化速率

样品重量: 曲线 1(○) 0.0056 克      反应条件: pH  $1.5 \pm 0.1$   
 曲线 2(●) 0.0056 克       $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$   
 曲线 3(□) 0.0084 克

在图 3 和图 4 中,  $[Ce^{4+}] \rightarrow t$  关系为折线。折线中的每一直线段在其相应的时间间隔内, 表观上是对  $[Ce^{4+}]$  的一级反应。反应速率方程可写为:

$$-\frac{d[Ce^{4+}]}{dt} = k'[Ce^{4+}] \quad (3)$$

这里,  $k'$  为总表观反应速率常数。

折线的转折点是表观反应速率常数由高至低的突跃点。该点出现的位置和  $[Ce^{4+}]$  无关, 而仅和水解纤维素或纤维素二糖加入量有关。由此可确定转折点即水解纤维素或纤维素二糖分子中某一反应官能团被耗尽的终点。该点前后速率常数的差值即该官能团被高铈盐氧化的反应速率常数。图中每一折线均具有二个转折点, 说明水解纤维素或纤维素二糖分子中至少有三种官能团参与反应。因此, (3) 式可写为:

$$\frac{d[Ce^{4+}]}{dt} = (k'_I + k'_{II} + k'_{III}) [Ce^{4+}] \quad (4)$$

其中,  $k'_I$ 、 $k'_{II}$  和  $k'_{III}$  分别表示官能团 I、II 和 III 的表观反应速率常数。

### 3. 水解纤维素及纤维素二糖的初始浓度\*对表观反应速率常数的影响

由表 5 可知,无论是水解纤维素或是纤维素二糖,其总表观反应速率常数  $k'$  均正比于相应的初始克分子浓度。而且,无论是水解纤维素或是纤维素二糖的第 1、2 反应官能团的表

表 5 水解纤维素及纤维素二糖样品浓度对表观反应速率的影响

试 样	样品重量 克	$[M]_0 \times 10^4$	$k' \times 10^8$	$k'_I \times 10^8$	$k'_{II} \times 10^8$
水解纤维素 1	0.6097	1.06	3.09	1.42	1.09
水解纤维素 2	0.8083	1.41	6.30	3.16	1.36
水解纤维素 3	0.9872	1.72	6.76	2.64	1.53
水解纤维素 4	1.2522	2.18	9.20	4.36	1.83
纤维素二糖 1	0.0056	$8.06 \times 10^{-2}$	0.212	0.158	0.0540
纤维素二糖 2	0.0056	$8.06 \times 10^{-2}$	0.182	0.123	0.0588
纤维素二糖 3	0.0084	$12.1 \times 10^{-2}$	0.340	0.266	0.0738

观反应速率常数  $k'_I$  和  $k'_{II}$  也正比于相应的初始克分子浓度,即:

$$k'/[M] = k \quad (5)$$

$$k'_I/[M] = k_I \quad (6)$$

$$k'_{II}/[M] = k_{II} \quad (7)$$

上面三式表明表观反应速率常数 ( $k'$ 、 $k'_I$  和  $k'_{II}$ ) 为反应速率常数 ( $k$ 、 $k_I$  和  $k_{II}$ ) 与纤维素或其模型化合物初始克分子浓度的乘积。寺崎等<sup>[4]</sup>也曾证明过这一点。考虑到第 1、2 反应官能团初始克分子浓度  $[I]$ 、 $[II]$  均正比于样品的初始克分子浓度  $[M]$ , 故(6)、(7) 两式中分别以  $[I]$ 、 $[II]$  代替  $[M]$ 。

如上所述,既然某一纤维素模型化合物的一组  $k'_I/[M]$  或  $k'_{II}/[M]$  各值是常数,这就说明反应官能团 I 和 II 的数量和模型化合物的分子数有关。以后,我们还将不止一次地证明,官能团 I 和 II 都位于纤维素或其模型化合物的含醛基末端基环上。

从表 5 还可以看出,水解纤维素的  $k'_I/[M]$  平均值和  $k'_{II}/[M]$  平均值分别与纤维素二糖的相应值相接近。这说明,在这二种化合物中,官能团 I 应归属于相同的一种官能团。当然,官能团 II 也是如此。值得注意的是,与纤维素二糖不同,水解纤维素不溶于反应系统。但是,它们相同官能团的反应速率常数却是相同的。这说明,水解纤维素的官能团 I 和 II 是完全裸露于微晶体表面的(样品为极限水解纤维素),因而速率常数才和扩散无关。我们曾论证过极限水解纤维素的末端基环是裸露的<sup>[15]</sup>。上述事实进一步证明官能团 I 和 II 确实位于末端基环上。

### 4. 二醛基纤维素在高铈盐溶液中的氧化速率

实验结果见表 6 和图 5。和水解纤维素及纤维素二糖相似,由图 5 可知,二醛基纤维素的反应也表现了阶段性;并且,尽管样品重量不同,但  $\frac{k}{[CHO]_0}$  值几乎不变。

\* 高铈-水解纤维素是多相体系,应采用溶比作为水解纤维素量的表示,但为了和均相的高铈-纤维素二糖体系对照和统一,以便于讨论,故对于水解纤维素也采用“浓度”这个量的概念。

表 6 二醛基纤维素在高铈盐水溶液中的氧化速率

样 品	样品重量 克	$k'/[M]_0$	$k'_I/[M]_0$	$k'_{II}/[M]_0$	$k'/[CHO]_0^*$	$k'_I/[CHO]_0$	$k'_{II}/[CHO]_0$
1	0.0146	78.7	49.3	12.8	15.8	9.9	2.57
2	0.0180	116	57.3	21.7	23.2	11.5	4.35
3	0.0106	135	79.7	29.9	27.0	16.0	6.00
4	0.0108	100	58.0	25.1	20.5	11.7	5.03
5	0.0158	98.2	55.8	29.0	19.7	11.2	5.81
平均值		106	60.1	23.7	21.2	12.1	4.75

\*  $[CHO]_0$  为初始总醛基(含在样品中的)浓度。

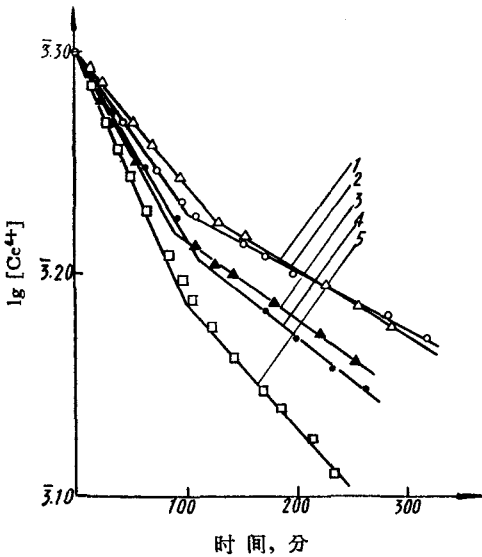


图 5 二醛基纤维素在高铈盐溶液中的氧化速率

样品重量: 曲线 1( $\Delta$ ) 0.0108 克      反应条件:  
 曲线 2( $\circ$ ) 0.0146 克              pH  $1.5 \pm 0.1$   
 曲线 3( $\blacktriangle$ ) 0.0150 克           $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$   
 曲线 4( $\bullet$ ) 0.0106 克  
 曲线 5( $\square$ ) 0.0158 克

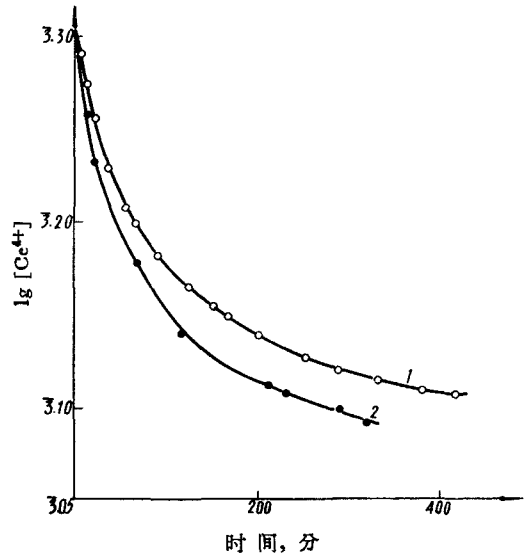


图 6 葡萄糖在高铈盐中的氧化速率

样品重量: 曲线 1 0.003030 克      反应条件:  
 曲线 2 0.004545 克              pH  $1.5 \pm 0.1$   
 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

5. 葡萄糖在高铈盐溶液中的氧化速率

实验结果见图 6 及表 7。聚乙烯醇在高铈盐中氧化<sup>[18]</sup>时,其乙二醇单元的氧化速率大于醇单元 100 倍以上。现将该数据列于表 7 以资比较。

表 7 葡萄糖在高铈盐水溶液中的氧化速率

样 品	样品重量 (克)	$k' \times 10^3$	$k'/[M]_0$	$k/[M_1]^*$	$k/[M_2]**$
葡 萄 糖 1	0.003030	4.58	55.5		
葡 萄 糖 2	0.004545	5.52	44.5		
醇*		27.9		0.049	
乙 二 醇**		134			23

\* 数据来自 Mino 的工作,  $[M_1]$  为醇单元克分子浓度。

\*\* 数据来自 Mino 的工作,  $[M_2]$  为乙二醇单元克分子浓度。

### 6. 葡萄糖甲基甙在高铈盐溶液中的氧化速率

实验结果见图 7,  $\lg [Ce^{4+}] - t$  关系为直线。可算出  $k/[M]$  值为 0.825, 为葡萄糖相应值  $k/[M]$  等于 50 的 1/60, 大于醇单元的, 而小于乙二醇单元的相应值(它们分别为 0.049 及 23)。

综合上述实验结果, 可作如下推断:

1. 在所研究的条件下, 纤维素巨分子的端基环是易反应的部位。证明如下:

葡萄糖和葡萄糖甲基甙可以分别看作纤维素巨分子的端基环和非端基环的模型。由图 6 和图 7 计算的二者的  $k/[M]$  值, 葡萄糖的为葡萄糖甲基甙的 60 倍。说明纤维素巨分子非端基环被高铈盐溶液氧化的反应速率和端基环相比较是极为缓慢的。

表观反应速率常数是正比于反应物或反应官能团的初始浓度的。由表 8 可见, 水解纤维素的  $k'_I/[OH]_0$ 、 $k'_I/[\text{非端基环}]_0$ 、 $k'_{II}/[OH]_0$ 、 $k'_{II}/[\text{非端基环}]_0$  各值和纤维素二糖的各相应值都相差 100 倍左右。证明赋予  $k'_I$ 、 $k'_{II}$  这样的速率的不是 OH 基, 也不是非端基环上任何官能团。但  $k'_I/[\text{端基环}]_0$ 、 $k'_{II}/[\text{端基环}]_0$  各值则相应地很接近。这证明纤维素巨分子端基环是易反应的部位。并且, 第 1、2 反应官能团位于巨分子的端基环上。这由葡萄糖-葡萄糖甲基甙实验结果所得推论一致。

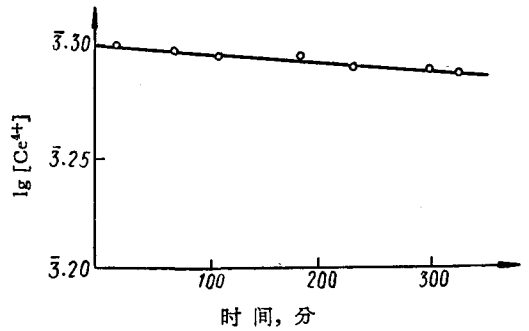


图 7 葡萄糖甲基甙在高铈盐水溶液中的氧化速率  
样品重量: 0.00486 克 反应条件: pH  $1.5 \pm 0.1$   
温度  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

表 8 水解纤维素及纤维素二糖氧化速率常数的不同计算

试 样	$\frac{k'_I}{[OH]_0^*}$	$\frac{k'_I}{[\text{非端基环}]_0^{**}}$	$\frac{k'_I}{[\text{端基环}]_0}$	$\frac{k'_{II}}{[OH]_0}$	$\frac{k'_{II}}{[\text{非端基环}]_0}$	$\frac{k'_{II}}{[\text{端基环}]_0}$
纤维素二糖(平均值)	2.70	9.45	18.9	0.96	3.35	6.70
水解纤维素(平均值)	0.028	0.084	17.8	0.014	0.041	9.31

\*  $[OH]_0$  为样品的初始 OH 基克分子浓度,  $[OH]_0 = \frac{\text{纤维重(克)} \times 3 \times 1000}{162 \times \text{溶液体积(毫升)}}$ .

\*\*  $[\text{非端基环}]_0$  为样品的初始非端基环克分子浓度,  $[\text{非端基环}]_0 = \frac{\text{纤维重(克)} \times 1000}{162 \times \text{溶液体积(毫升)}}$ .

2. 在所研究的条件下, 纤维素巨分子端基环上易反应官能团之一是潜醛基(也包括由过碘酸氧化而在非端基环引入的醛基)。证明如下:

如果  $k'_I$  是端基环上官能团的速率常数, 则纤维素二糖和水解纤维素的  $k'_I$  分别除以相应的端基环浓度(可以巨分子端基环的克分子浓度表示)所得的商应该一致。事实上, 从我们实验数据所得计算结果是符合的( $k'_I/[\text{端基环}]_0$  分别为 18.9 和 17.8)。但二醛基纤维素的  $k'_I$  (或  $k'_{II}$ ) 值除以相应的巨分子克分子浓度所得的商为 106 (见表 6), 这就远大于上述两纤维素模型的相应值。如将二醛基纤维素的  $k'_I$  除以相应的总醛基克分子浓度, 则所得的商为 12.1 (见表 6), 此值和水解纤维素及纤维素二糖的相应值就很接近。证明了醛基对  $k'_I$  有贡献, 并且证明了醛基确实是纤维素巨分子上最易反应的官能团。

3. 在所研究的条件下, 纤维素巨分子端基环上第 5、6 位碳原子组成的乙二醇单元是易反应的官能团。证明如下:

推断 1. 中也证明了纤维素端基环上有二个易反应官能团, 而端基环不同于非端基环的除含有醛基外, 仅有的差别是尚含有 5、6-乙二醇单元。这就证明了 5、6-乙二醇单元也是易反应官能团\*。

既然 5、6-乙二醇单元具有较高的反应速率, 为何非端基环上的 2、3-乙二醇单元不具有如此的反应速率呢? 我们认为这两种乙二醇单元具有不同的空间构型。而顺、反式乙二醇单元具有不同反应速率早为 Schwarz<sup>[19]</sup> 所证明。

4. 在所研究的条件下, 纤维素巨分子中非端基环的羟基以较小的速率和高铈盐反应。这可由以下事实看到:

葡萄糖甲甙分子内和葡萄糖同样具有 2、3-仲羟基(乙二醇单元)和 6-伯羟基(醇单元), 但其  $k'/[M]$  值却为葡萄糖的 1/60, 这就说明了葡萄糖与高铈盐的总反应中, 2、3-乙二醇单元和 6-醇单元的反应所占比重是极小的, 亦即非端基环的羟基的反应速率极为缓慢。

5. 在所研究的条件下, 纤维素非端基环的反应速率虽小, 但数量(在纤维素巨分子中应考虑可及性因素)远大于端基环。因此, 非端基环的反应不容忽视。

水解纤维素的实验数据中,  $k'_{III}/[M]_0$  和  $k'_{II}/[M]_0$  数值接近, 分别为 11.7 和 9.31 (见表 3),  $k'_{III}$  很可能是非端基环上官能团的表观速率常数。考虑到所用水解纤维素样品是极限水解产物, 实际是纤维素的晶粒, 因而处于晶格内的纤维素巨分子非端基环的可及性较小。可以推想, 由于粘胶纤维的可及性大, 其巨分子非端基环的总反应速率常数还将更大得多。

6. 关于甙键在所研究的条件下的稳定性。葡萄糖甲甙在氧化过程中若发生甙键断裂, 则产生葡萄糖分子, 随着葡萄糖分子数量的增加, 将表现出葡萄糖较高的反应速率。但实验数据表明, 葡萄糖甲甙的  $k$  值始终稳定不变, 证实甙键不发生断裂。

寺崎等<sup>[4]</sup>发现, 粘胶纤维经高铈盐氧化后, 聚合度稍有下降, 但未能肯定, 聚合度的下降发生在高铈盐氧化过程中, 还是聚合度的测定过程中。

我们测定了经高铈盐溶液氧化前后粘胶纤维的强度, 从表 9 可见, 变化是不显著的。这也说明了, 在所研究的条件下, 纤维素巨分子中甙键断裂是不显著的。和一般纤维素接

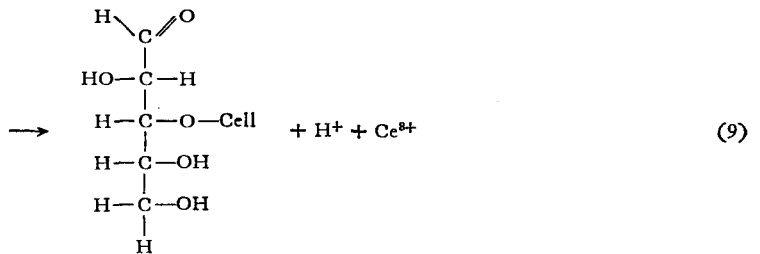
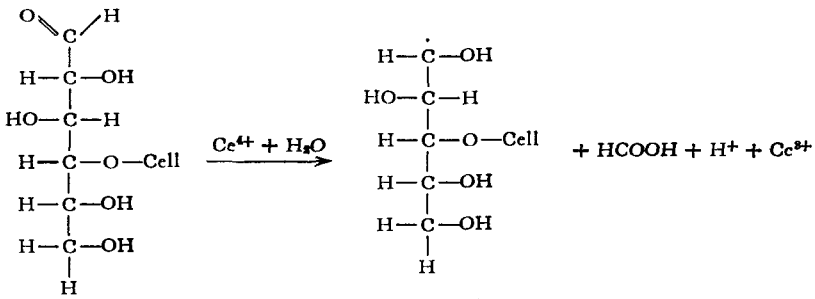
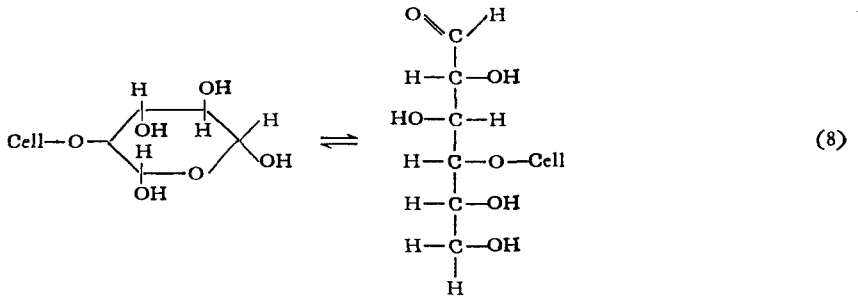
表 9 粘胶纤维氧化前后强度的变化

试 样	溶液 pH 值	延 伸, %	断 裂 强 度 克/袋	断裂强度对未经氧化纤维强度, %
1. 未经氧化的纤维	—	16	3.92	100
2. 经 0.05N 高铈盐溶液在 20~25°C, 氧化 2.5 小时的纤维	1.0	30	4.14	100
3. 经 0.5N 高铈盐溶液在 20~25°C, 氧化 2.5 小时的纤维	0.32	33	3.37	86

\* 端醛基和 5、6-乙二醇单元的反应速率常数分别是  $k'_I$  和  $k'_{II}$  二者之一, 这是肯定的。但  $k'_I$  是否一定是醛基的反应速率常数, 或两个官能团的反应速率常数以何者为大, 尚不能作出定论。

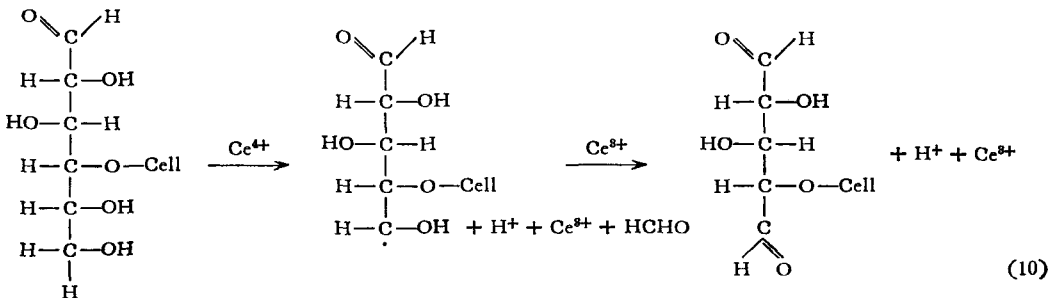
聚方法不同,此种接聚方法使纤维素蒙受的损伤最小。

由上述推断,可写出纤维素巨分子端醛基和高铈盐的反应式如下:



Smith 等<sup>[20]</sup>证实,在较激烈的反应条件下,葡萄糖经高铈盐充分氧化后,每克分子葡萄糖消耗 12 克分子高铈盐,最后得到 6 克分子甲酸。我们在实验中,将氧化时间增至 50 小时左右,测得每克分子葡萄糖消耗 11.4 克分子的高铈盐(此时反应尚未完全结束)。因此反应式(8)和(9)是有根据的。即纤维素巨分子端醛基经高铈盐氧化,形成一个甲酸分子而脱落,在端基环第二碳原子上生成一个新醛基。

由上述推断还可写出纤维素巨分子端基环上的 5、6-乙二醇单元和高铈盐的反应式:



乙二醇经高铈盐氧化后发生C—C键断裂,生成二个醛基是 Mino<sup>[21]</sup>证实的。(10)式就是参照 Mino 的结论而写出的,即纤维素巨分子端基环上的5、6-乙二醇单元受高铈盐氧化时,C—C键断裂,脱落一分子甲醛,而在5位碳原子上生成一个醛基。

为进一步提供上述方程(8)、(9)和(10)的实验依据,兹设 $\alpha_1$ 为每消耗一克分子纤维素巨分子端醛基所需的高铈盐克分子数; $\alpha_2$ 为每消耗一克分子端基环上乙二醇单元所需的高铈盐克分子数。如方程(8)、(9)和(10)属实,则 $\alpha_1$ 和 $\alpha_2$ 都应等于2。表10由图3及图5计算而得,可看到我们测得的 $\alpha_1$ 和 $\alpha_2$ 确实都接近于2。

表10  $\alpha_1, \alpha_2$ 值计算结果

	$\alpha_1$	$\alpha_2$
水解纤维素	2.48	2.35
二醛基纤维素	2.34	2.46
纤维素二糖	2.53	

还可以设想,如方程(8)、(9)和(10)属实,则水解纤维素及经漂白后的标准纤维素受高铈盐氧化后,仅端基环上的醛基有所增加(即仅5位碳原子上增加了醛基);醛基总量的增加是很小的,而羧基含量基本不变。表11所列实验结果也恰恰证实了这一点。

表11 纤维素经高铈盐氧化前后羧、羧基的变化

试 样	羧基 毫克当量/162克纤维素	羧基 毫克当量/162克纤维素	氧化条件
水解纤维素 1	5.71	—	—
水解纤维素 2	5.67	—	—
水解纤维素 3	5.73	—	—
平 均	5.70	—	—
氧化后的水解纤维素 1	7.52	1.86	0.05N 高铈盐溶液 pH 1.2—1.4
氧化后的水解纤维素 2	7.57	1.32	
氧化后的水解纤维素 3	7.13	—	
平 均	7.41	1.59	
漂白标准纤维素 1	0	1.77	—
漂白标准纤维素 2	0	1.77	—
平 均	0	1.77	—
氧化后的漂白标准纤维素 1	2.36	1.87	0.05N 高铈盐溶液 pH 1.2—1.4
氧化后的漂白标准纤维素 2	2.27	1.88	
平 均	2.32	1.88	

## 摘 要

从高铈盐水溶液分解动力学角度进一步确定了反应体系的光敏性质。

从水解纤维素、纤素二糖、二醛基纤维素、葡萄糖、葡萄糖甲甙等纤维素模型化合物在高铈盐溶液中的氧化动力学, 确定了作为含有多种官能团的高聚物纤维素的氧化动力学方程式是:

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = (k_I[\text{I}]_0 + k_{II}[\text{II}]_0 + k_{III}[\text{III}]_0 + \dots)[\text{Ce}^{4+}]$$

其中,  $[\text{I}]_0$ 、 $[\text{II}]_0$  和  $[\text{III}]_0$  分别为纤维素中第 1、2 和 3 官能团的初始浓度。  $k_I$ 、 $k_{II}$  和  $k_{III}$  分别为它们的反应速率常数。

不同模型化合物中相同官能团速率常数的对比, 确定了速率常数的归属。  $k_I$ 、 $k_{II}$  分别为巨分子端基环上的潜醛基和 5、6-乙二醇单元的反应速率常数。 证明在纤维素巨分子中至少有三个氧化反应部位。

纤维素巨分子经高铈盐氧化时, 每个潜醛基或 5、6-乙二醇单元各消耗二个高铈离子, 最后都转变为醛基。 在消耗一个高铈离子时, 可以生成中间络合物——巨分子自由基。 自由基位于末端基环的第 2 位和第 5 位碳原子上。

第三反应部位位于中间基环上, 其反应速率常数虽小, 但由于含量很多, 故其反应速率不容忽视。 第三反应部位的精确位置现尚无法肯定。

用高铈引发所得共聚物主链没有明显的裂解, 自由基的可能位置表明它可能是接枝-嵌段复合共聚物。

### 参 考 文 献

- [1] 周 欽、杨文琳、张安秋、胡建中, 化学通报 1962, 687.
- [2] 孙 桐、周涵新、郭曼丽、张淑焕, 高分子通讯 6, 130 (1964).
- [3] 孙 桐, 纺织技术 No. 8, 16 (1964).
- [4] 寺崎巖、松木雍夫, 纤维学会志(日本) 18, 147(1962).
- [5] F. R. Duke, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 201 (1940).
- [6] B. A. Ardon, J. Chem. Soc. 1811 (1957).
- [7] F. R. Duke, A. A. Forist, J. Am. Chem. Soc. 71, 2790 (1949).
- [8] F. R. Duke, R. F. Bremer, J. Am. Chem. Soc. 73, 5179 (1951).
- [9] 大野泰雄, “高分子实验讲座 12: 高分子物质の精制と化学反应”, p. 5.
- [10] A. B. Corey, H. L. Gray, Ind. Eng. Chem. 16, 853, 1130 (1924).
- [11] O. A. Battista, Ind. Eng. Chem. 42, 502 (1950).
- [12] R. L. Whistler, “Methods in Carbohydrate Chem. I”, Academic Press, New York, 1963, p. 165.
- [13] R. L. Whistler, “Methods in Carbohydrate Chem. III” Academic Press, New York, 1963, p. 75.
- [14] A. Wennerblom, Svensk Paperst. 64, 519 (1961).
- [15] 孙 桐、张安秋、吴紫如, 化纤译丛, No. 1, 21 (1964).
- [16] G. F. Davidson, J. Textile Inst. 38, T408 (1947).
- [17] J. Weiss, D. Porret, Nature 139, 1019 (1937).
- [18] G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci. 39, 523 (1959).
- [19] J. C. P. Schwarz, J. Chem. Soc. 276 (1957).
- [20] G. F. Smith, F. R. Duke, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 120 (1943).
- [21] G. Mino, J. Am. Chem. Soc. 81, 1494 (1959).

## STUDIES ON THE CHEMICAL MODIFICATION OF CELLULOSE

### XV. MECHANISM OF CELLULOSE OXIDATION AND REACTION SITES ON THE CELLULOSE MACROMOLECULAR CHAIN IN THE Ce<sup>4+</sup>-H<sub>2</sub>O-CELLULOSE SYSTEM

SUN TONG, CHANG AN-CHIOU, JIN JYU-HUA, HUANG SU-CHIN  
AND TSIEN PAO-CHUN

(*Research Laboratory of Fiber Science, East China Institute of Textile Technology*)

#### ABSTRACT

In relation to the graft copolymerization of cellulose using Ce<sup>4+</sup> as catalyst, the mechanism of cellulose oxidation and the reaction sites on the cellulose macromolecular chain in Ce<sup>4+</sup>-H<sub>2</sub>O-cellulose system were studied.

From the experimental data concerning the rate of reduction of Ce<sup>4+</sup> to Ce<sup>3+</sup> in aqueous solution, the photosensitive character of this system has been confirmed.

From the rates of oxidation of cellulose and its related model compounds, such as hydrocellulose, cellobiose, dialdehydecellulose, glucose and methylglucoside, as determined in ceric salt solution, the kinetics of cellulose oxidation may be represented by the following equation:

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = (k_I[\text{I}]_0 + k_{II}[\text{II}]_0 + k_{III}[\text{III}]_0 + \dots)[\text{Ce}^{4+}]$$

where [I]<sub>0</sub>, [II]<sub>0</sub> and [III]<sub>0</sub> are the initial concentrations of the functional groups of type I, II and III, and *k<sub>I</sub>*, *k<sub>II</sub>* and *k<sub>III</sub>* are their reaction rate constants respectively.

By determining and comparing the rate constants of the same type but of different cellulose model compounds, it was found that the values of *k* for the same functional group are approximately equal irrespective of the model compounds to which the particular type of functional group is attached. It was also confirmed that there are at least three oxidation sites on a cellulose macromolecular chain. The sites of greater and medium reactivity are the aldehyde group and 5,6-glycol unit of the terminal anhydroglucose unit respectively. The least reactive site is the hydroxyl groups attached to the third position of the rest of anhydroglucose rings. Though the value of *k<sub>III</sub>* is very small, nevertheless, the reaction of third position should not be neglected for the number of such hydroxyl groups is great.

When cellulose is oxidized by ceric salt, it was found that one mole of terminal aldehyde group or 5,6-glycol unit consumes two moles of ceric salt and was finally converted into new aldehyde group. Cellulose free radical formed as an intermediate product initiates the graft copolymerization. Hence, it may be assumed that the copolymer of cellulose obtained by Ce<sup>4+</sup> initiation is possibly a graft-block complex copolymer.