

溶剂种类和组成对羧甲基纤维素取代基 沿分子链分布影响的研究*

程 发 李桂凤 李东立 张晓红 张镜吾

(天津大学化学系 天津 300072)

摘 要 用电位滴定法测定了在不同溶剂中生成的羧甲基纤维素(CMC)完全酶降解和酸水解后的还原端基数,计算出反映 CMC 一条分子链上取代基分布的参数,如取代及未取代葡萄糖单元(AGU)的链段长度、单取代及双取代百分数等,并考察了这些 CMC 耐酸性,表明溶剂种类与取代基沿 CMC 分子链的分布密切相关。研究了在异丙醇-水体系内生成的 CMC,醇和水的比例对取代基分布的影响,发现在异丙醇含量为 75~95% 范围内,随用量增大,CMC 取代度升高,取代基沿分子链分布更均一。

关键词 羧甲基纤维素,取代基分布,溶剂,葡萄糖单元,电位滴定

纤维素的羧甲基化反应一般是非均相的,往往一条分子链同时贯穿几个结晶区和无定形区。由于碱处理阶段和羧甲基化过程中不可能将纤维素结晶结构完全破坏掉,且不同结晶部分被溶胀和破坏程度有差别,所以引起羧甲基化反应程度不均匀。这种不均匀首先表现在不同分子链之间,处于结晶区的分子链取代程度低于无定形区的,可以用液相色谱法^[1,2]研究取代基在不同分子链间的分布。取代基的分布情况直接影响到 CMC 水溶性、溶液粘度^[3]、稳定性、抗酶降解性及其它应用性能^[4],因而很有必要进行研究。本文研究了 CMC 取代基分布的另一种表现形式,即在一条分子链上不同葡萄糖链段之间的分布。由于不同溶剂对纤维素结晶结构的溶胀和破坏程度不同^[5],因而可能影响分子链上取代和未取代 AGU 的平均长度及相对比例。为此,本文用不同溶剂合成一组 CMC,利用电位滴定法测定其完全酶降解和酸水解后还原值,研究溶剂种类对这种取代基分布均一性的影响,并以异丙醇为例,探讨了溶剂组成的影响。

1 实验部分

1.1 CMC 试样的合成

CMC 是按文献[5]合成的,平均取代度用灰化法^[6]测定。

1.2 酶降解的测定

CMC 和纤维素酶(美国进口产品,5.1U/mg)的浓度约为 2.0mg/mL,在 $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液(pH=4.5)中,放置 30h 后测还原值及不加 CMC 的空白还原值。再取一部分酶解液,加葡萄糖氧化酶(北京微生物所产品,300U/mL)、过氧化氢酶(250~330U/mL),在 $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{NaOH}$ 缓冲溶液(pH=7.2)中,室温下放置 30h 后测

* 1994-01-17 收稿; 1994-10-17 修稿

还原值。

1.3 酸水解的测定

取约 10mg CMC 加少量 10mol/L H_2SO_4 , 室温下作用 5h 后加水于 145℃ 再热压作用 1h, 调 pH=7.0。取一部分测还原值, 另一部分测加葡萄糖氧化酶后的还原值。

1.4 酸水解速率比较

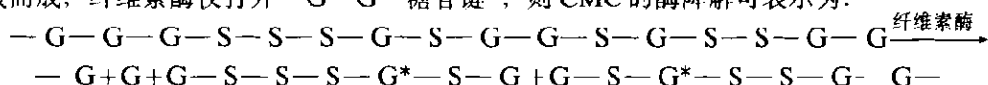
在 CMC 水溶液中加入 2mol/L H_2SO_4 , 于沸水浴中分别处理 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 11.0, 15.0, 24.0h, 冷至室温后测还原值。

1.5 还原值的电位滴定

用铁(III)氰化钾的碱性溶液, 在沸水浴中将 CMC 的缩醛基开环并氧化成羧基, 然后用 0.01mol/L 硫酸铈(IV)溶液滴定生成的 Fe^{2+} , 以 pt 电极作指示电极, 用 SPM-10 型 pH 计确定终点。

2 结果与讨论

CMC 分子一般是由取代和未取代 AGU(分别用 S 和 G 表示)通过 β -1,4 糖苷键连接而成, 纤维素酶仅打开—G—G—糖苷键^[7], 则 CMC 的酶降解可表示为:



G 和 S 的相对比例和排列顺序与反应条件有关, 因此 CMC 分子链在酶作用下被分解成若干短链及未取代 AGU。用 GSnG 代表取代链段, 链段中间可能夹杂 G, 记为 G*。从酶解液中测出 G 和 GSnG 的数目 E_G 、 E_{GSnG} , 可计算取代链段的平均长度 $\bar{L}_{Sn}$ ^[4]

$$\bar{L}_{Sn} = (W / M_{AGU} - E_G) / E_{GSnG} - 2 \quad (1)$$

其中 $M_{AGU} = 162 + 80DS$, W 为试样重, (1) 式中正扣除 GSnG 中两端的 G, 而未取代链段的平均长度 $\bar{L}_{Gm}$ 为:

$$\bar{L}_{Gm} = E_G / E_{GSnG} + 2 \quad (2)$$

CMC 的酸解没有选择性, 只是水解—G—G—间糖苷键较容易, 由酸解后终产物测出 G 和 S 的数目 F_G 、 F_S , 可计算出取代 AGU 百分数 AS

$$AS = F_S / F = 1 - F_G / F \quad (3)$$

对 $DS < 1.0$ 的 CMC, 若 $AS = DS$, 应为单取代; 若 $AS < DS$, 说明 AGU 上存在多取代, 可假设 $DS < 1.0$ 时不存在三取代, 设单取代 AGU 百分率为 X , 二取代为 Y , 则有下式

$$X + Y = AS \quad (4)$$

$$X + 2Y = DS \quad (5)$$

由此可得出 X 、 Y 。若在取代链段—Sn—中不含 G*, 那么

$$AS = \frac{\bar{L}_{Sn}}{(\bar{L}_{Sn} + \bar{L}_{Gm})} \quad (6)$$

2.1 溶液种类对 CMC 取代基分布的影响

固定碱处理和羧甲基化反应其它条件, 分别用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、丙酮、二氧六环、二甲亚砜(DMSO)及 N,N'-二甲基甲酰胺

(DMF)作溶剂, 将生成的 CMC 试样作上述分析, 结果列于表 1. 由表 1 可以看出, 溶剂不同, 取代链段长度 $\bar{L}_{Sn}$ 及 AS 变化幅度较大, 而 $\bar{L}_{Gm}$ 的变化一般在一个 AGU 范围内 (除甲醇、乙醇和 DMF 外), 说明这些有机溶剂都能较好溶胀或破坏纤维素, 在相邻两个取代链段— Sn — 之间一般仅有一个 G , 或者只是— $G—Sn—G—G—Sn—G—$ 的结构.

Tab.1 The effect of the different solvents on parameters relating to the distribution of substitution along CMC chain, determined experimentally

Kinds of the solvent	DS	M_{AGU}	$\bar{L}_{Sn}$	$\bar{L}_{Gm}$	$\frac{\bar{L}_{Sn}}{(\bar{L}_{Sn} + \bar{L}_{Gm})}$	AS	$X(\%)$	$Y(\%)$	$B(\%)$	G^*
Methanol	0.104	170.3	1.00	3.90	0.204	0.095	8.6	0.9	53.5	0.535
Ethanol	0.528	205.8	4.48	4.09	0.523	0.528	50.8	2.0	0	0
n-Butanol	0.676	216.1	23.89	2.86	0.893	0.667	65.8	0.9	25.3	6.05
t-Butanol	0.720	219.6	31.69	2.80	0.919	0.714	70.8	0.6	22.3	7.06
S-Butanol	0.680	216.4	29.59	2.76	0.917	0.660	63.6	2.2	27.8	8.23
n-Propanol	0.840	229.2	25.04	2.57	0.907	0.828	81.6	1.2	8.7	2.18
i-Propanol	0.860	230.8	27.27	2.61	0.913	0.833	80.6	2.7	8.7	2.38
Acetone	0.736	220.9	29.50	2.84	0.912	0.713	69.0	2.3	21.9	6.45
Dioxane	0.768	223.4	26.09	2.79	0.903	0.691	61.3	7.6	23.5	6.13
DMSO	0.866	231.3	33.51	2.82	0.922	0.847	82.8	1.9	8.2	2.74
DMF	0.09	169.2	0.34	3.70	0.084	0.087	8.4	0.3	0	0

$$G^* = (\bar{L}_{Sn} + \bar{L}_{Gm})(1 - AS) - \bar{L}_{Gm} = \bar{L}_{Sn} - AS(\bar{L}_{Sn} + \bar{L}_{Gm}) \quad (7)$$

$$B = G^* / \bar{L}_{Sn} \quad (8)$$

由表 1 发现, 多数样品的 $\bar{L}_{Sn} / (\bar{L}_{Sn} + \bar{L}_{Gm})$ 大于其 AS 值, 说明在取代 AGU 链段中夹杂未取代的 G^* , 本实验情况下可求出 G^* 的具体值及在 Sn 中占的百分率 B , 也列于表 1 中. 在乙醇和 DMF 中生成的 CMC, 几乎不含 G^* , $\bar{L}_{Sn} / (\bar{L}_{Sn} + \bar{L}_{Gm})$ 与 AS 基本相等, 符合式 (6) 的推断. 以甲醇、丁醇系列、丙醇和二氧六环作溶剂, G^* 数目较多.

从表 1 还可看出, 以 DMSO 和丙醇作溶剂, DS 最高, $\bar{L}_{Sn}$ 、 AS 都较大且 G^* 数目较少, 再仔细比较 DMSO 和异丙醇, CMC 样品的取代度很接近, 但是 $\bar{L}_{Sn}$ 、 AS 及 X 、 Y 都有一定差别, 说明在同一取代级别上, 取代基分布情况与溶剂种类密切相关, 这可能是由于不同溶剂对纤维素非晶区和结晶区破坏程度不同造成的, X-射线衍射证明了这一点^[9].

为进一步说明溶剂对取代基沿分子链分布的影响, 本文观察了这些 CMC 样品酸水解程度与放置时间的关系, 结果见图 1. 酸水解一般仅限于— $G—G—$ 和— $G—S—$ 间的糖苷键, 而— $S—S—$ 间的键有很强稳定性, 在 $2\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 下不会水解断裂. 从图 1 可见, 甲醇和乙醇中生成的 CMC, 其链段在 24h 内仍达不到水解平衡, 而用其它溶剂, 4h 后链段几乎不发生水解 (尤其以丙醇为溶剂, 水解平衡很快建立), CMC 耐酸性很好, 说明 CMC 分子链上— $S—S—$ 部分较多, 结构较均一, 与表 1 分析结果相

符. 本文还用酸解程度 C 来表示 CMC 耐酸性, 其定义

$$C = \frac{\text{水解后生成的还原端基数}}{W / M_{AGU}} \tag{9}$$

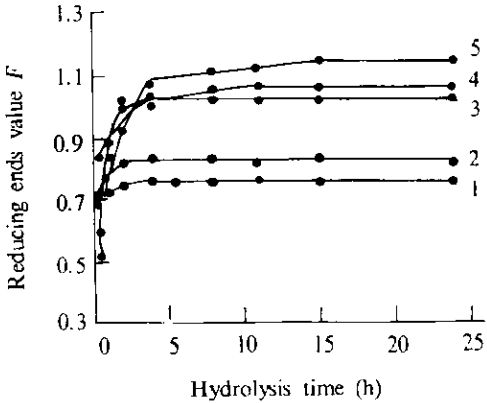
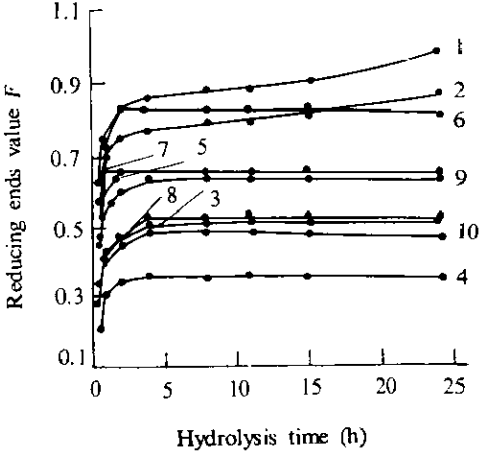


Fig.1 Progress of acid hydrolysis of CMC produced in the different solvents:

Fig.2 Progress of acid hydrolysis of CMC produced in the different proportions of i -propanol / water:

1: methanol, $C=0.343$; 2: ethanol, $C=0.364$; 3: n -butanol, $C=0.233$; 4: i -butanol, $C=0.161$; 5: s -butanol, $C=0.290$; 6: propanol, $C=0.387$; 7: i -propanol, $C=0.310$; 8: acetone, $C=0.238$; 9: dioane, $C=0.291$; 10: DMSO, $C=0.226$

1: 95 / 5, $C=0.354$; 2: 90 / 10, $C=0.377$; 3: 85 / 15, $C=0.443$; 4: 80 / 20, $C=0.441$; 5: 75 / 25, $C=0.457$

C 的数值也列于图 1. 可以看出, 用叔丁醇、DMSO、丙酮和二氧六环作溶剂, 水解程度较低.

2.2 溶剂组成对 CMC 取代基分布的影响

以异丙醇(w_1 g) - 水(w_2 g)体系为溶剂, NaOH 用量一定, 分析生成的 CMC 样品取代基分布情况, 结果见表 2.

Tab.2 The effect of composition of the solvent on the distribution of substitution along CMC chain

Composition of the solvent $w_1 + w_2$ (g)	DS	M_{AGU}	L_{Sn}	L_{Gm}	$\frac{L_{Sn}}{(L_{Sn} + L_{Gm})}$	AS	$X(\%)$	$Y(\%)$	$B(\%)$	G^*
95 + 5	0.806	226.5	20.2	2.77	0.879	0.779	75.2	2.7	2.31	11.4
90 + 10	0.735	220.8	14.9	2.92	0.836	0.729	72.3	0.6	1.91	12.8
85 + 15	0.620	211.6	9.49	2.95	0.763	0.617	0.614	0.3	1.81	19.1
80 + 20	0.510	202.8	6.36	3.00	0.679	0.511	0.511	0.0	1.58	24.8
75 + 25	0.417	195.4	4.87	2.86	0.630	0.418	0.418	2.0	1.64	33.7

从表 2 中看出, 随异丙醇用量增大, 取代度升高, $\overline{L}_{Sn}$ 、 AS 都增大, $\overline{L}_{Gm}$ 变短, 这说明高异丙醇含量下, NaOH 水溶液浓度大, 水合 Na^+ 向纤维素内渗透速率及程度增大, 结晶区溶胀效果好, 使得反应活性中心在葡萄糖链段间分布均匀. 从表 2 还发现,

异丙醇含量在 75 ~ 95% 范围内变化时, $\bar{L}_{Gm}$ 变化不大(最大偏差不超过 8%), 取代度基本不影响 $\bar{L}_{Gm}$ 的长度, 这证明异丙醇能完全破坏纤维素的结晶结构^[8], 使水合 Na^+ 均匀分布于纤维素分子链上, 可估计到相邻两个 S_n 链段间一般仅有 2 ~ 3 个 $G(\bar{L}_{Gm}$ 最大为 3)。

在所讨论的异丙醇含量范围内, 取代链段 S_n 中都存在未取代的 G^* , $\bar{L}_{S_n}$ 越长, G^* 越多, 但 B 值却降低, 说明高异丙醇含量时, CMC 分子链上—S—S—S—的成分要比—S—S— G^* —S—成分多。

图 2 是不同溶剂组成下生成的 CMC 酸水解速率曲线。由图可见, 随异丙醇含量升高, 所测还原端基数降低, 水解平衡更易建立, C 值减小, 表明 CMC 耐酸性增强, 说明分子链上—G—G—或 G—S—成分随之减低, 取代基分布均一, 与表 2 分析结果相符, 高异丙醇含量下生成的 CMC 取代度高, —S—S—链段在分子链上分布很广。

参 考 文 献

- [1] K Laus N, Eero S. *Carbohydr Res*, 1988, **180**(1): 43
- [2] K Laus N, Eero S. *Polym Commun*, 1989, **30**(8): 254
- [3] Kenji K, Kurihiko O, Keisuke K, et al. *Polym J*, 1985, **17**(8): 909
- [4] 马志艺, 张维邦, 李卓美. 石油学报, 1990, **11**(1): 81
- [5] 张镜吾, 程 发, 李东立等. 高分子学报, 1994, (3): 359
- [6] 张镜吾, 赵桂英, 时雨荃等. 天津化工, 1989, (4): 53
- [7] M G Wirick. *J Polym Sci: Part A-1*, 1968, **6**: 1705
- [8] 张镜吾, 程 发, 李东立等. 天津大学学报, 1994, **27**(5): 616

THE STUDIES OF EFFECT OF THE DIFFERENT SOLVENTS AND COMPOSITIONS ON THE DISTRIBUTION OF SUBSTITUENT ALONG CARBOXYMETHYL- LCELLULOSE CHAIN

CHENG Fa, LI Guifeng, LI Dongli, ZHANG Xiaohong, ZHANG Jingwu

(Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The number of reducing end of carboxymethylcellulose (CMC) produced in the different solvents has been experimentally determined by potentiometry after complete enzymic degradation, or acid hydrolysis. Parameters relating to the distribution of substituent along CMC chain, such as the average length of substituted or unsubstituted anhydroglucose units (AGU), the percentage of monosubstituted or disubstituted units, etc. have been calculated, and the resistance to acid of these CMC was studied. It shows that the solvents are closely related to this distribution of substituent. Also, the effect of different compositions of i-propanol /water on the distribution of substitution of CMC has been studied. When the content of i-propanol changed from 75% to 95%, it was found that the degree of substitution of CMC increases, and that the uniformity of the distribution of substitution is better with the increasing concentration of i-propanol.

Key words Carboxymethyl cellulose (CMC), Distribution of substituent, Solvent, Anhydroglucose unit (AGU), Potentiometry