

文章编号:0253-9721(2006)11-0001-05

选择性氧化棉纤维的聚集态结构

许云辉, 林红, 陈宇岳

(苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要 为了进一步拓展氧化纤维素的应用领域,采用高碘酸钠对棉纤维进行选择性氧化,制备了二醛基纤维素棉纤维,用红外光谱、X衍射等手段分析了氧化棉纤维的聚集态结构。结果表明:轻度氧化棉纤维的结晶度略有提高,而深度氧化棉纤维的结晶度降低;氧化棉纤维的断裂强度和断裂伸长率随氧化程度的提高不断降低。

关键词 选择性氧化;高碘酸钠;氧化棉纤维;聚集态结构

中图分类号:TS101.921.1 文献标识码:A

Aggregated structure of cotton fiber oxidised selectively with sodium periodate

XU Yun-hui, LIN Hong, CHEN Yu-yue

(School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract For developing further the application domain of oxidised cellulose, the 2,3-dialdehyde cellulose was prepared by selective oxidation of cotton fiber with sodium periodate, and the aggregated structure of the oxidized cotton fiber was analyzed by means of FT-IR and X-Ray, etc. The results showed that the crystallinity of cotton fiber increased after being slightly oxidised, but decreased after being severely oxidised. The breaking strength and elongation decreased as the degree of oxidation of cotton fiber increased.

Key words selective oxidation; sodium periodate; oxidised cotton fiber; aggregated structure

纤维素是自然界中丰富的可再生资源,其应用涉及纺织、化工、国防、食品、医药、环境保护、石油等领域;随着石油、煤炭等能源的日益紧张和生态环境污染的加剧,进一步有效地利用纤维素资源,开拓纤维素在新技术、新材料和新能源中的应用,成为国内外科学家竞相开展的研究课题^[1,2]。纤维素与高碘酸盐发生选择性氧化反应生成 2,3-二醛基纤维素。二醛基纤维素是纤维素衍生物的一种,具有良好的生物相容性、生物可降解性及环境友好和无毒等特点,已被广泛应用于各行业。二醛基纤维素也是制备不含葡萄糖环骨架新型纤维素衍生物的原料,利用醛基的反应活性还可获得具有荧光、储能、螯合及生物医用等功能的高分子材料^[3,4]。目前国外研究主要集中在纤维素的氧化深度、氧化机制及氧化纤维素的应用等方面,而对高碘酸盐氧化引起的纤维结构变化及其与纤维性能之间关系的研究还不充

分;国内对这方面的研究也很少。

本文采用高碘酸钠对棉纤维 C₂ 和 C₃ 位上的仲羟基进行了选择性氧化,研究了氧化棉纤维的内部结构和力学性能等方面的变化特征,为扩大氧化纤维素的应用提供理论依据。

1 实验

1.1 材料

经过煮练和漂白的棉纱线;高碘酸钠(AR级);盐酸羟胺(AR级);百里酚蓝,指示剂;氢氧化钠、甲醇、盐酸等,均为 AR 级。

1.2 仪器

BS210S 型全自动光电天平;Magna 型红外光谱仪;2027 型 X 射线衍射仪;CDR-4 型差动热分析仪;

收稿日期:2006-02-27 修回日期:2006-06-07

作者简介:许云辉(1976-),男,博士生。主要研究方向为纤维资源开发利用及改性技术。

YG020A型电子单纱强力仪。

1.3 氧化棉纤维的制备

称取一定质量的棉纤维,置于棕色锥形瓶中,将一定浓度的高碘酸钠溶液加入瓶内,在一定温度下搅拌并氧化一定时间,得到氧化棉纤维。整个反应在避光条件下进行。将氧化棉纤维用去离子水充分洗涤,再放到去离子水中浸泡24 h,除去氧化剂。干燥平衡后封袋保存,备用。

1.4 测试方法

1.4.1 氧化棉纤维醛基含量测定

醛基含量大小直接反映了棉纤维的氧化程度。醛基含量的测定:采用盐酸羟胺溶液与氧化棉纤维中醛基的定量反应,生成席夫碱,释放出的盐酸用NaOH溶液滴定^[5]。醛基含量(mmol/g)计算公式为:

$$\text{醛基含量} = 30 V / W$$

式中:V为滴定时消耗0.03 mol/L NaOH 甲醇标准溶液的体积(mL);W为氧化棉纤维的质量(g)。

1.4.2 氧化棉纤维失重率测试

氧化棉纤维的失重率是表示棉纤维氧化降解程度的重要指标,它对纤维的结构及性能有重要影响。失重率 = $|W_1 - W_0| / W_0 \times 100\%$, W_0 为氧化前样品质量, W_1 为氧化后样品质量。

1.4.3 红外光谱分析

采用KBr压片法。测试条件:恒温20℃,相对湿度65%。

1.4.4 X射线衍射分析

测试条件:管电压为40 kV,管电流为30 mA,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$, 2θ 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 。

1.4.5 热分析

测试条件:升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,扫描温度范围从室温至 600°C ,氮气流量为 $120\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.4.6 棉纤维力学性能测试

测试条件:工作长度为250 mm,预加张力为 0.05 cN/dtex ,拉伸速度为 $60\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 氧化棉纤维的失重率与醛基含量

高碘酸钠氧化纤维素,可切断纤维素葡萄糖环上的 $C_2 - C_3$ 化学键,选择性地将 C_2 和 C_3 位上2个邻近的羟基氧化为醛基,得到2,3-二醛基纤维素^[6,7],选择性氧化反应方程式如图1所示。

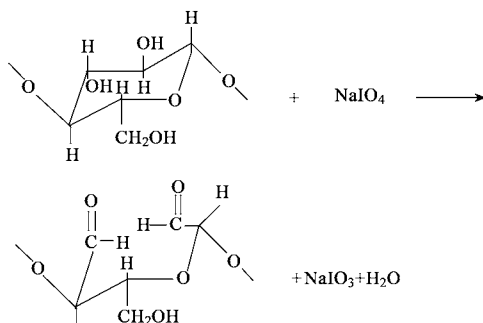


图1 高碘酸钠选择性氧化棉纤维的反应方程

高碘酸盐氧化棉纤维生成二醛基纤维素的反应是由纤维的无定形区向结晶区逐步进行的,因此,提高氧化剂浓度和延长反应时间均有利于高碘酸盐向纤维结晶区内部进行渗透、扩散及反应。表1为处理时间和高碘酸钠溶液浓度与氧化棉纤维失重率的关系。可见,棉纤维经高碘酸盐氧化后均出现失重,随着反应时间和氧化剂浓度的提高,氧化棉纤维的失重率增大。例如棉纤维在 42.80 g/L 的高碘酸钠溶液中氧化10 h后的失重率可达11.700%。在氧化反应过程中,棉纤维的外观发生改变,特别是在剧烈氧化条件下,棉纤维开始泛黄,发脆,变得硬挺,纤维紧紧收缩成一团。随氧化剂浓度增加,棉纤维的质量降低更快,说明高碘酸盐对棉纤维素具有较强的解聚作用。实际上高碘酸盐氧化棉纤维素时,除主链在 C_2 、 C_3 处断裂外,纤维素分子链中还原性末端失水葡萄糖环也可以发生“过度氧化”反应,这一副反应导致纤维素分子链上的失水葡萄糖单元的还原性末端逐步脱落,所以棉纤维长时间浸入过量的高碘酸盐水溶液中会使其完全降解而溶解。由于氧化降解等副反应的发生,高碘酸盐对棉纤维具有一定的侵蚀与剥离作用,使棉纤维产生失重,因此,氧化棉纤维的失重率可以定性表示氧化反应中棉纤维的降解程度。

表1 不同条件下氧化棉纤维的失重率 %

| 时间/h | 高碘酸钠溶液质量浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | | | |
|------|---|-------|-------|-------|-------|--------|
| | 0.60 | 1.00 | 2.00 | 6.00 | 12.84 | 42.80 |
| 1 | 0.227 | 0.308 | 0.322 | 0.523 | 0.695 | 1.086 |
| 5 | 0.477 | 0.786 | 0.869 | 1.176 | 2.552 | 3.987 |
| 10 | 0.680 | 0.880 | 1.290 | 2.523 | 5.180 | 11.700 |

采用半微量盐酸羟胺法对不同氧化时间和高碘酸钠浓度下氧化棉纤维的醛基含量进行测定,结果如表2所示。从表中可知,棉纤维在 1.00 g/L 的高碘酸钠溶液中处理10 h后其醛基含量为 0.155 mmol/g ,

而在 6.00 g/L 的高碘酸钠溶液中氧化 5 h 后的醛基含量变为 0.444 mmol/g, 在 12.84 g/L 的高碘酸钠溶液中氧化 5 h 的棉纤维醛基含量是 1.187 mmol/g, 它与在 42.8 g/L 的高碘酸钠溶液中处理 1 h 的醛基含量基本相同。由此可见:在不同高碘酸钠浓度下,随着氧化时间的延长,氧化棉纤维的醛基含量增加;棉纤维要达到同一氧化程度时,使用的氧化剂浓度越高,所需要的氧化时间就越短。非均相高碘酸盐氧化纤维素的反应速率主要取决于 IO_4^- 离子渗透到纤维素非晶区和晶区表面可及的 $-\text{OH}$ 上的速率,对反应试剂渗透、扩散起决定作用的是纤维素分子链中直径在 5 nm 的微孔数目及晶区尺寸;氧化反应进行中,由于氧化棉纤维的醛基与纤维素分子链上羟基发生缩合,使可供反应试剂渗透扩散的微孔数目减少, IO_4^- 离子更难向未反应的纤维素分子链内部再次渗透与扩散,致使氧化反应速率降低,所以,适当延长氧化时间和提高氧化剂浓度均有利于增加反应试剂向未反应的纤维素分子链内部渗透、扩散的速率,从而提高棉纤维的氧化程度。

表 2 不同条件下氧化棉纤维的醛基含量 mmol/g

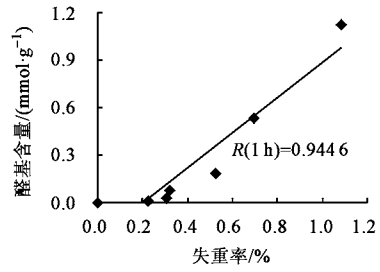
| 时间/h | 高碘酸钠溶液质量浓度/(g·L ⁻¹) | | | | | |
|------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.60 | 1.00 | 2.00 | 6.00 | 12.84 | 42.80 |
| 1 | 0.012 | 0.029 | 0.077 | 0.182 | 0.533 | 1.120 |
| 5 | 0.044 | 0.092 | 0.215 | 0.444 | 1.187 | 4.023 |
| 10 | 0.050 | 0.155 | 0.296 | 0.579 | 1.682 | 5.676 |

图 2 是氧化时间分别为 1、10 h 时棉纤维失重率与其相应的醛基含量关系图。从图可知,氧化时间分别为 1、10 h 时,氧化棉纤维的失重率与其醛基含量均有高度显著的正相关关系 ($R(10\text{ h}) > R(1\text{ h}) > R(5\text{ h})_{0.01} = 0.8745$)。这说明在高碘酸钠选择性氧化棉纤维的过程中始终伴随着纤维的降解,延长反应时间,棉纤维的氧化程度提高,纤维的解聚作用也越明显。

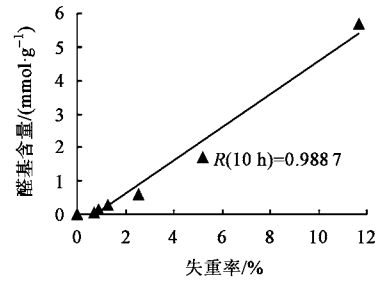
2.2 氧化棉纤维的聚集态结构

2.2.1 X 射线衍射分析

图 3 为氧化前后棉纤维的 X 射线衍射曲线图。由曲线 a 和 b 可知,2 条 X 射线衍射曲线形状相似,且 2 条曲线中各衍射峰的衍射角 2θ 基本相同,均为纤维素 I 的特征衍射峰,其 X 衍射特征峰 1、2 的衍射角分别为 14.66° 、 14.74° 和 16.68° 、 16.56° , 衍射特征峰 3 的衍射角分别为 22.74° 、 22.84° 。说明高碘酸钠轻度氧化不会引起棉纤维内部微细结构本质上的改变。同时,比较 a 和 b 衍射



(a) 氧化时间为 1 h

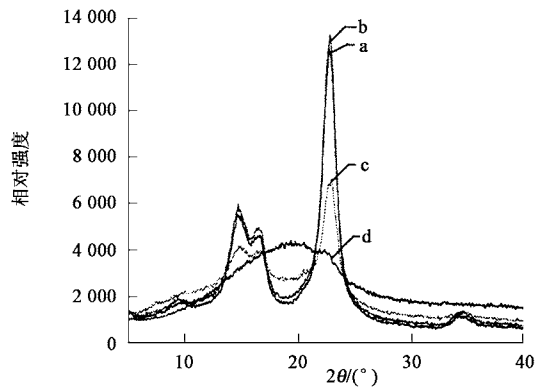


(b) 氧化时间为 10 h

图 2 棉纤维降解程度与氧化程度关系

曲线的强度,发现氧化后棉纤维的 X 衍射强度比未处理棉纤维略有增加,根据 X 射线强度曲线计算纤维结晶度的方法,可以知道轻度氧化后的棉纤维结晶度稍有提高。这是由于高碘酸盐选择性氧化棉纤维的反应是由棉纤维的非晶区向结晶区逐步进行的,在低氧化剂浓度和较短氧化时间条件下,氧化反应主要集中在棉纤维的无定形区进行,导致无定形区部分纤维素发生氧化降解反应而溶出,使棉纤维的非结晶区缩小,从而提高了棉纤维的结晶度。

从图 3 中曲线 c 和 d 可以看出,随着棉纤维氧化程度的提高,其 X 衍射曲线的强度比未处理棉纤维有了很大的下降,特别是曲线 d 中的尖锐特征吸



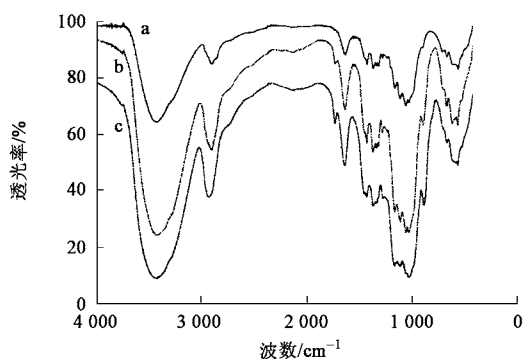
注:a—未处理棉纤维;b—氧化棉纤维(高碘酸钠 1.00 g/L, 时间 1 h);c—氧化棉纤维(高碘酸钠 42.80 g/L, 时间 3 h);d—氧化棉纤维(高碘酸钠 42.80 g/L, 时间 8 h)。

图 3 氧化前后棉纤维的 X 射线衍射图谱

收峰消失,转变成较弱的宽峰。可以推断棉纤维经深度氧化后结晶度大大降低,氧化反应已经发生在纤维的结晶区内部。随着氧化程度的提高,被打开的失水葡萄糖环数目增加,破坏了棉纤维素分子中大量氢键的结合,使纤维素分子从高度有序排列变成无序排列,从而降低了棉纤维的结晶度。

2.2.2 红外光谱分析

图4为氧化前后棉纤维的红外光谱曲线。由图可知,氧化前后棉纤维的红外光谱变化较大。曲线b、c与曲线a相比,在 1730 cm^{-1} 处均出现了醛基的特征吸收峰,随着氧化程度的增加,这一峰值从小的肩峰b逐步转变成明显的吸收峰c;同时,红外曲线b和c在 885 cm^{-1} 处形成的半缩醛振动峰吸收率逐渐增强,可见棉纤维已被氧化成二醛基纤维素。氧化棉纤维的红外光谱曲线c中 -OH 伸缩振动特征峰的波数由氧化前的 3419.17 cm^{-1} 变为 3430.74 cm^{-1} ,向高波数方向移动,该吸收峰代表了纤维素大分子链中羟基形成氢键的特征,说明氧化后的棉纤维分子间氢键结合作用减弱,分子排列的规整度降低,这也解释了深度氧化处理后棉纤维结晶度下降的原因。并且红外光谱曲线c中 1164.79 cm^{-1} 处的不对称桥链 C-O-C 伸缩振动吸收峰和 1116.58 cm^{-1} 处的不对称环向内伸缩振动峰强度均减弱,在 1338.78 cm^{-1} , 1058.73 cm^{-1} 和 663.88 cm^{-1} 处的羟基振动峰也明显减弱,表明在棉纤维氧化过程中发生了较大程度的降解。



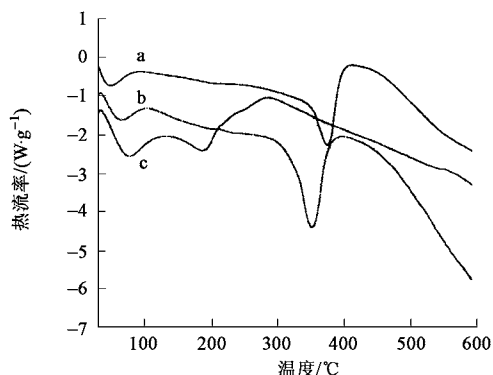
注:a—未处理棉纤维;b—氧化棉纤维(高碘酸钠 12.84 g/L ,时间 10 h);c—氧化棉纤维(高碘酸钠 42.80 g/L ,时间 5 h)。

图4 氧化前后棉纤维的红外光谱图

2.2.3 热分析

图5为氧化前后棉纤维的DSC曲线。由图5可知,未处理棉纤维(曲线a)的热分解吸热峰在 $377.53\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,而氧化棉纤维(曲线b和c)的热分解吸热峰分别在 $352.38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $193.87\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,表明随

着氧化程度的增大,棉纤维的热分解吸热峰值温度呈明显下降趋势,且深度氧化棉纤维(曲线c)的热分解曲线变得更加复杂。同时,由曲线c可以看出,氧化程度高的棉纤维热分解吸热峰起伏较平缓,凹槽部分的面积减小,说明棉纤维经深度氧化后大部分已降解成低聚物,结晶度下降,热稳定性降低,因而只需较少的能量就可使其热分解,这一结论也与X射线衍射结论相一致,所以可以判明结晶度是影响氧化棉纤维热性能的重要因素。



注:a—未处理棉纤维;b—氧化棉纤维(高碘酸钠 12.84 g/L ,时间 5 h);c—氧化棉纤维(高碘酸钠 42.80 g/L ,时间 10 h)。

图5 氧化前后棉纤维的DSC曲线

2.3 氧化棉纤维的力学性能

氧化时间为 1 h ,反应温度为 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,氧化剂浓度对氧化棉纤维断裂强度和断裂伸长率的影响关系见图6、7。可以看出,随着高碘酸钠浓度的增加,氧化程度提高,氧化棉纤维的断裂强度和断裂伸长率均呈下降趋势。在氧化剂质量浓度低于 2 g/L 时,棉纤维的强度和伸长率保持率在 70% 以上,当氧化剂质量浓度超过 2 g/L 时,纤维强度和伸长率保持率已不到 60% ,显著降低。这是由于在低氧化剂浓度下,氧化反应主要发生在棉纤维的无定形区,对纤维的内部晶态结构影响不大,故不会引起纤维力学性能的明显损伤。随着氧化程度的增大,

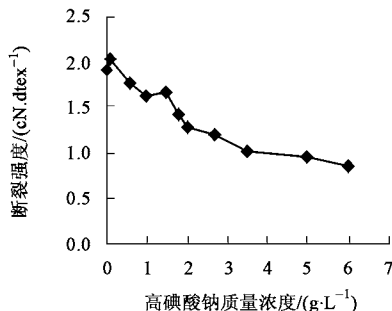


图6 高碘酸钠浓度对棉纤维强度的影响

一方面氧化反应逐步向纤维晶区表面和内部进行,改变了棉纤维分子原有的排列与堆砌,使纤维分子间结合力削弱;另一方面棉纤维氧化降解反应的逐步加剧,导致纤维分子链内和分子链间氢键、范德华力等次价键结合作用变弱,从而破坏了棉纤维的内部晶体结构,造成纤维强伸度下降。

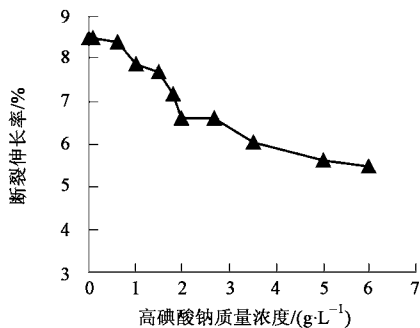


图 7 高碘酸钠浓度对棉纤维伸长率的影响

3 结 论

1) 增加高碘酸钠浓度和延长氧化时间,会使棉纤维氧化程度提高,纤维降解程度加深,失重率增大,且氧化棉纤维的失重率与其醛基含量具有高度显著的线性相关关系。

2) 氧化时间为 1 h、反应温度为 55 ℃ 条件下,氧化剂质量浓度低于 2 g/L 时,氧化棉纤维的断裂强度

和断裂伸长率的保持率均在 70 % 以上;当氧化剂质量浓度超过 2 g/L 时,氧化棉纤维的强度和伸长率下降明显。

3) 轻度氧化的棉纤维结晶度略有提高,而深度氧化的棉纤维结晶度降低。 FZXB

参考文献:

- [1] 孙宾,武利顺,梁伯润. 医用可吸收氧化纤维素及其氧化体系研究进展[J]. 中国纺织大学学报, 2000, 26 (4) : 110 - 114 .
- [2] Lenz J, Schurz J. Fibrillar structure and deformation behavior of regenerated cellulose fibers [J]. Cellulose Chemistry and Technology, 1990, (24) : 3 - 21 .
- [3] 熊健,叶君,何小维,等. 改进非均相高碘酸氧化纤维素反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3) : 172 - 175 .
- [4] Rahn K, Heinze. Cellulosic polymers by subsequent modification of 2, 3- dialdehyde cellulose [J]. Cellulose Chemistry and Technology, 1998, 32(3) : 173 - 183 .
- [5] 钱军民,李旭祥. 高碘酸钠氧化纤维素的研究[J]. 现代化工, 2001, 21(7) : 27 - 30 .
- [6] Silvia Vicini, Elisabetta Princi. Thermal analysis and characterisation of cellulose oxidised with sodium metaperiodate[J]. Thermochimica Acta, 2004, (418) : 123 - 130 .
- [7] Fabiana Sussich, Attilio Cesaro. The kinetics of periodate oxidation of carbohydrates: a calorimetric approach[J]. Carbohydrate Research, 2000, (329) : 87 - 95 .