

半纤维素化学改性

任俊莉, 孙润仓, 刘传富

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 对近十年半纤维素的化学改性如: 醚化改性、酯化改性进行了综述, 主要从多相反应和均相反应两个方面进行了归纳说明, 最后提出了半纤维素改性的前景。

关键词: 半纤维素; 化学改性; 进展

引言

半纤维素在植物资源中含量仅次于占据第一位的纤维素, 因此半纤维是一种丰富的取之不尽、用之不竭的再生性的植物资源。半纤维素的含量在植物资源中大约占四分之一到三分之一, 在不同的植物种类中半纤维素的含量也会有所不同, 如玉米茎中半纤维素含量占 28.0%, 大麦草中占 34.9%, 麦草中占 38.8%, 稻草中占 35.8%, 黑麦草中占 36.9%^[1]。这种相对高的半纤维素含量使它们可以作为工业聚合物的新型原料来取代对环境有害的石化产品。科学家对木材半纤维素的研究比较早, 但主要以选择提取工艺和结构测定研究为主。但在后来的三十年中, 对半纤维素的研究甚少。直到十年前, 随着世界森林面积的急剧减少和木材价格的提高, 第一次掀起了研究和开发利用农林废弃物的高潮, 特别是对半纤维素方面的研究。在半纤维素的提取^[2~6]、改性^[8~10]及应用^[11,12]等方面的研究进展较快, 本文主要针对半纤维素化学改性的研究进展进行一下综述。

1 半纤维素结构特点

半纤维素是植物纤维原料主要化学组分之一。它们不同于纤维素, 仅有 D-葡萄糖基相互以 β -1 $\rightarrow$ 4 联接方式形成直链结构的均一聚糖的单一型式。半纤维素即可成均一聚糖也可成非均一聚糖, 它还可以由不同的单糖基以不同的联接方式联接成结构互不相同的多种结构的各种聚糖(见图 1), 并且被定义为除去果胶物质后的碱性可溶解的物质。这种定义比较笼统, 但目前还被大家所公认。然而, 在木材及非木材植物的细胞壁里半纤维素是最复杂的组分。它们通过氢键与纤维素联接, 与木素以共价键(主要是 α -苯甲基醚键)联接, 与乙酰基单元和羟基肉桂酸以酯键联接。另外, 半纤维素通过生物合成路径形成, 这不同于纤维素葡萄糖-UDP 生物合成路径。它们是低分子量的支链聚合物, 其聚合度是 80~200。公式为 $(C_5H_8O_4)_n$ 和 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 分别是戊聚糖和己聚糖。按照不同比例和不同取代基^[2], 半纤维素是由不同糖单元组成。这些糖是 D-木糖、L-阿拉伯糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸、D-半乳糖醛酸和少量的 L-鼠李糖、L-岩藻糖和不同的 O-甲基化的中性糖。这些结构单元在构成半纤维素时, 一般不是由一种结构单元构成一种均一的聚糖, 而是由 2~4 种结构单元构成的不均一聚糖。

2 半纤维素的化学改性

虽然半纤维素广泛分布于植物中, 但是因为结构的复杂性限制了它们在工业中的应用^[13]。例如, 大

基金项目: 国家自然科学基金(No. 30271061, 30430550), 广东省自然科学基金(No. 013034);

作者简介: 任俊莉(27岁), 女, 博士生, 主要从事植物资源化学的研究。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

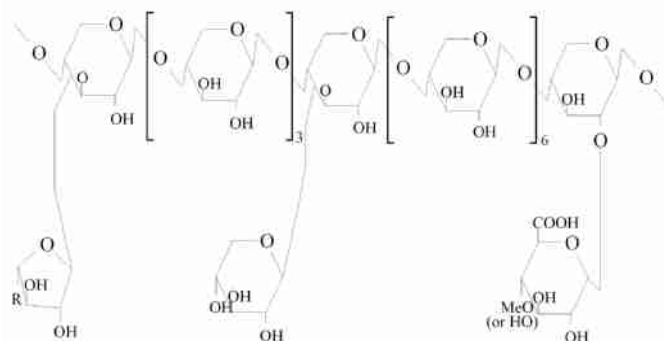


图 1 小麦秸秆中半纤维素的化学结构

Figure 1 A structure of wheat straw hemicelluloses

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 OH 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。然而, 这些缺点能够通过改性来克服, 如: 氧化、水解、还原、醚化、酯化及交联反应来完成^[14]。因此, 半纤维素改性及新型聚合物的特性成为半纤维素研究的重要组成部分。近十年来人们才致力于研究半纤维素, 尤其是半纤维素的化学改性, 为最大限度开发半纤维素的不为人知的宝贵特性提供必要条件, 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^[15]。

半纤维素与低分子醇类相似, 半纤维素上的羟基可与酸反应生产半纤维素酯, 与烷基化试剂反应生产半纤维素醚。半纤维素的醚化与酯化是最重要的半纤维衍生化反应。下面主要针对近几年来半纤维素的酯化和醚化反应的研究进展进行综述。

2.1 半纤维素的酯化

在半纤维酯化反应中, 最为常见的是半纤维素的乙酰化反应。其代表反应式如图 2。通常, 这类反应可于多相介质或均相介质中完成, 生成相应的不同取代度的产物。

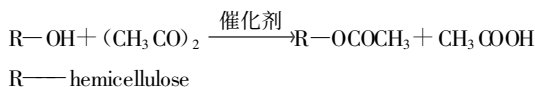


图 2 半纤维酯化反应式

Figure 2 Formula of hemicellulosic esterification

Thicbaud 等^[9] 比较了橡树木屑和小麦糠中的半纤维素与辛酰基氯的乙酰化反应, 分别比较了在无溶剂和吡啶溶剂条件下的酯化反应。发现在无溶剂的条件下, 纯的半纤维素反应活性较大, 更容易水解, 得到酯化的低聚糖和高取代度的聚合物, 并且有 48% 酯化的半纤维素是水溶性的。而吡啶的使用限制了聚糖链的酸水解, 因此也限制了它们的水溶性。发现在无溶剂的条件下, 木屑和小麦糠半纤维素的质量增加很小。而吡啶做溶剂时, 木屑和小麦糠半纤维素的质量增加较大, 因此, 说明了在吡啶中进行酯化反应效率是高效的。然而吡啶的使用存在有毒性问题, 需要洗涤抽提吡啶盐, 从而增加了程序的成本。

目前大部分化学改性在异相介质中进行, 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, 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, 反应速度可提高 5~10 倍, 且提高了产量, 降低了生产成本。近年来孙润仓教授一直致力于半纤维素的分离及其化学改性的研究, 尤其对半纤维素的酯化反应研究较多。孙教授首次提出了半纤维素均相改性技术^[17], 并首次将 *N*-溴丁二酰亚胺(NBS)用作半纤维素酯化反应的催化剂^[8], 代替了传统的价格昂贵的酯化催化剂二甲胺基吡啶, 为化学改性半纤维素制备新产品的工业化奠定了理论基础。

强的极性非质子溶剂, 如 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 能够阻止柔韧的半纤维素主链的聚集, 促进底

物和溶剂之间的相互作用。乙酰基比羟基更加疏水,因此半纤维素的乙酰化是一种改善聚合物疏水性能应用最广泛的方法。用乙酸酐对半纤维素进行乙酰化反应,能够增强半纤维素的抗水性能。半纤维素羟基基团的衍生化作用还可以减少半纤维素形成强氢键结合网络的倾向,能提高半纤维素膜的柔韧性,改性产物可用来生产可降解的食品包装膜。孙教授在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/氯化锂均相体系中,以 *N*-溴丁二酰亚胺(NBS)为催化剂对从蔗渣中分离的半纤维素进行了乙酰化^[8,18](见图 3)。并且比较了 NBS 与吡啶、4-二甲氨基吡啶、*N*-甲基吡咯烷、*N*-甲基吡咯烷酮及硫酸为催化剂对半纤维素乙酰化反应的影响。乙酰化反应一般采用酸酐或酰基氯在叔胺(如吡啶和 4-二甲氨基吡啶)催化剂存在的条件下进行。然而,乙酰化催化剂价格昂贵且容易吸水^[9]。发现 *N*-溴丁二酰亚胺(NBS)不仅是一种快速高效的乙酰化催化剂,可在几乎中性的温和反应条件下催化反应,而且 NBS 还具有价格便宜、容易获得等优点^[20]。通过热分析,发现乙酰化的半纤维素随着取代度 DS 的增加,热稳定性也增加。还发现使用 NBS 做催化剂得到的半纤维素乙酸酯取代度较低,一般在 0.41~0.82 范围内。低取代度的半纤维素通常适合于生产环境友好的热塑性材料^[21]。同时,孙教授还对麦草中提取的半纤维素进行了乙酰化,在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/氯化锂均相体系中,以 4-二甲氨基吡啶(DMAP)为酰化催化剂与乙酸酐进行反应,得到较高取代度的产物(0.59~1.25)^[1,17],同时还对乙酰化反应机理进行了研究。

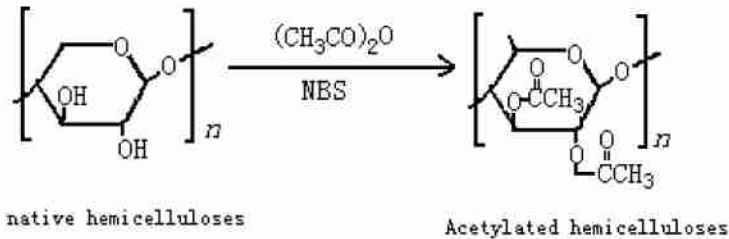


图 3 半纤维素的乙酰化反应
Figure 3 Acetylation of hemicelluloses

孙教授还从速生杨^[25]和麦草^[21,23]中提取的半纤维素与各种酰氯(C_3-C_{18})在 4-二甲氨基丙胺(DMAP)作催化剂、三乙胺(TEA)作中和剂的均相系统 DMF/氯化锂中的酯化反应进行研究。还对从蔗渣提取的半纤维素与油酰氯的酯化反应进行了研究^[24],实验使用 NBS 做催化剂在 DMF/氯化锂均相体系中与油酰氯进行了反应。发现油酰氯与半纤维素的摩尔比为 3:1 时最为适合。通过热分析检测,酯化的半纤维素热稳定性降低,但是下降的不是很明显。

一般,半纤维素与长链酰氯类酯化剂反应赋予半纤维抗水性能。相反,半纤维素与丁二酸反应赋予半纤维素亲水性能。另外,半纤维素侧链高密度的羧基能够表现出优良的性能,如金属螯合作用。孙教授研究了从麦草中提取的半纤维素与丁二酸酐的酯化反应。通常,丁二酰化反应在碱存在条件下进行,如用吡啶、4-二甲胺吡啶(DMAP)共同催化进行化学改性半纤维素,但是这些催化剂价格昂贵,限制了在工业上应用。利用 *N*-溴丁二酰亚胺(NBS,价格是 DMAP 的 1/170)作为半纤维素酯化催化剂^[8,25,26]。半纤维素与丁二酸酐的酯化反应见图 4 所示。改性后的半纤维素羧基含量明显增加。由于在侧链上产生了大量的羧基,改性后的半纤维素亲水性增强,而且具有良好的金属螯合能力^[27,11],这为工业化利用半纤维素提供了理论基础。

简言之,通过半纤维素羟基的酯化来增加疏水性是一种增加半纤维素抗水能力的方法。半纤维素的羟基基团衍生作用,可以减少半纤维素形成氢键结合的网络并且增加薄膜的柔韧性。疏水性的增加能提高酯化半纤维素在塑料生产中的应用潜力,特别是用于生产食品工业中的生物降解塑料和环境降解塑料、树脂、薄膜等,还可以作为金属螯合剂和除油剂等。

2.2 半纤维素醚化

半纤维素的羟基可与烷基化试剂反应生产半纤维素醚。半纤维素的醚化反应,则是根据不同醚化产品,使用各种醚化剂,如卤代物、环氧化合物以及烯类单体与半纤维素反应而成。

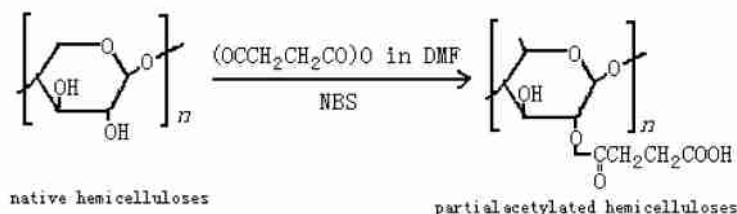


图 4 蔗渣半纤维素的部分丁二酰化反应

Figure 4 Partial acetylation of sugarcane bassage hemicelluloses

羧甲基半纤维素的合成一直是人们热衷研究的重点。半纤维素是一种杂多糖,一般由 2~4 种单糖组成,主要成分是多聚木糖以 $\beta(1-4)$ 苷键连接。将半纤维素羧甲基化便可得到羧甲基变性半纤维素(carboxymethyl modified hemicellulose, CMMH)。制备方法类似于 CMS,把半纤维素悬浮在碱性乙醇溶液中,再加入醚化剂,反应毕,过滤出产物,用乙醇洗至无氯离子^[28]。国内全金英等^[12]研究了从麦草碱制浆黑液中提取的变性半纤维素的改性,通过羧甲基化反应,制备了羧甲基变性半纤维素。可以通过一氯醋酸和氢氧化钠的用量控制反应产物的取代度。为使产品 DS 达到 0.3~0.6 的要求,一氯醋酸的用量为 5~10 mol/mol 糖基,氢氧化钠的用量为一氯醋酸的 2 倍(摩尔),经多方药理验证,产品具有提高免疫功能的作用,在制药行业具有广阔的前景。

Ebringerová 等^[29]研究了山毛榉树木聚糖和对-羧基甲基苯溴的醚化反应。在碱性条件下,木聚糖与对-羧基甲基苯溴发生醚化反应,在较缓和的条件下,能够得到取代度达到 0.25 的水溶性的聚木糖衍生物。改产物具有适度的表面活性。通过 HPGPC 检测发现当温度在 40℃时,聚木糖链没有发生降解。苯甲基醚是有效的多羟基化合物的取代基团,在酸碱性条件下较稳定。Vincendon 等^[30]也研究了木聚糖与苯甲基溴的醚化反应,木聚糖在碱性条件下(KOH),使用冠醚做催化剂,与苯甲基溴反应,利用两步法合成出了木聚糖-2,3-双(苯甲基醚),由于木聚糖两个羟基发生反应,使得它的物理性能得到很大改变,如溶解性和热性能等。热分析检测结果表明,在 205 到 225℃之间无聚合物链的降解,这些衍生物可以作为热塑性原料用于工业生产。

改性对于增加或改进基团的功能是很有用的。季铵化的半纤维素能够增加它们的水溶性、得率及其阳离子性或两性离子性等,并且具有较高的取代度和阳离子聚合物和两性聚合物相似的化学特性。因此,有许多学者对半纤维素的季铵化产生很大兴趣^[31, 32]。孙教授对半纤维素的醚化也进行了初步研究,尤其对半纤维素的季铵化。本人在孙教授的指导下,使用 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵对从蔗渣提取的半纤维素进行了醚化。分别以水和乙醇溶剂为反应体系进行了详细研究,并分别讨论了反应条件及其醚化剂与半纤维素的摩尔比、NaOH 和醚化剂之间的摩尔比对取代度的影响。这种醚化反应方案是遵循其它阳离子型聚糖^[31]的合成路线而定,通过碱来活化半纤维素,以便发生亲核反应,增加聚糖超微结构的可及度,尤其对水不溶的半纤维。对半纤维的预处理即(在热水中预溶胀)是为了快速使得聚木糖转变成更加均一的凝胶。如果没有预处理,仅仅聚木糖颗粒外层高度溶胀,直接与加入的碱接触,因此,反应物进入到聚木糖颗粒内部将会延缓。同样的,当其它聚木糖衍生物以凝胶状进行反应时,将会得到均一、高取代度的聚合物。

取代度影响了聚合物的物理和化学性质,对聚合物物理性能影响较大,如:水溶性、溶胀性等。取代度的均一性主要在于半纤维素链上的等同的衍生化反应。羟基的相对反应活性主要在于空间因子和反应的均一性。均相体系醚化反应提供了反应的均一性和比多相反应产生更为均匀分布的产物,可以获得满意的得率和减少半纤维素主链的解聚。在均相体系中,半纤维素的羟基与试剂接触机会是均等的。为了实现这个目的,半纤维素的甲基化反应可以在均相体系中实现。英国 Fowler 教授^[34]对从麦草提取的半纤维素进行均相醚化反应的研究,用 NaH 做催化剂在二甲基亚砷体系中与甲基碘进行醚化反应,生成甲基化的半纤维素(见图 5)。通过热分析发现麦草半纤维素醚通过甲基化后热稳定性增加。Fowler 教授还探讨了甲基化的反应机理(见图 6)。反应机理包括甲基亚砷酰离子从半纤维素上羟基吸收一个质子使

其半纤维素变成醇盐, 然后与甲基碘反应生产甲基化的半纤维素。这将为半纤维素均相醚化改性提供了理论基础, 并为半纤维素醚化反应开创了新天地。

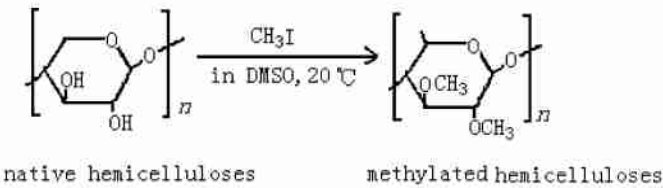


图 5 半纤维素甲基化反应
Figure 5 Methylation of hemicelluloses

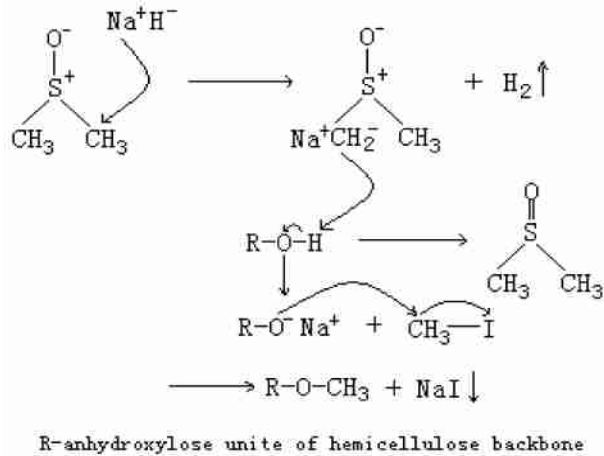


图 6 半纤维素均相体系甲基化反应机理
Figure 6 Mechanism of methylation of hemicelluloses in homogenous phase

总之, 通过半纤维素羟基的醚化反应来增加半纤维素的水溶性、阳电性、疏水性、表面活性等特性, 将在制药、污水处理、造纸助剂、热塑性材料、食品添加剂方面具有很大的应用潜力。

结束语

化学改性的或衍生的聚合物为进一步开发利用半纤维素的性质提供了新的机会。从半纤维素的化学改性转化成新型化工材料的研究开发现状看, 由于半纤维素是非均一性聚糖, 其结构及连接方式不同都使得反应体系、反应机理、结构之间的关系变得甚为复杂。当前, 由于半纤维素化学改性的反应机理、溶解机理、结构与性能的关系等基础理论尚缺少研究, 许多现象尚未能阐明, 研究工作多处于试探和实验性阶段, 从性能或成本方面与工业应用均有距离。为了开发更多具有工业应用价值的技术和产品, 尚需进行许多基础性和应用性研究。只是目前我国投入的人力和费用尚有限, 极需从人力、物力等方面再加大力度组织这一领域的研究开发, 以期获得突破性的进展, 并为工业化利用农林废弃物等植物资源开创一条新路子。

参考文献:

[1] Fang J M, Sun R C, Tomkinson J, et al. Carbohydr Polym. 2000, 41: 379 ~ 387.
[2] Sun R C, Mark L J, Banks W B. Industrial Crops and Products, 1998, 7(2-3): 121 ~ 128.
[3] Kitayama T, Morimoto M, Takatani M, et al. Carbohydr Res. 2000, 325(3): 230 ~ 232.
[4] Sun R C, Sun X F. Carbohydr Polym. 2002, 49(4): 415 ~ 423.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- [5] Jacobs A, Palm M, Zacchi G, Dahlman O. Carbohydr Res. 2003, 338(18): 1869 ~ 1876.
- [6] Geng Z G, Sun R C, Lu Q, Sun X F. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80: 315 ~ 325.
- [7] Sun J X, Sun X F, Sun R C, Sun Y Q. Carbohydr Polym, 2004, 56(2): 195 ~ 204.
- [8] Sun X F, Sun R C, Tomkinson J, Baird M S. Carbohydr Polym, 2003, 53: 483 ~ 495.
- [9] Sun J X, Sun R C, Zhao C L, Sun X F. J. Appl Polym Sci. 2004, 92(1): 53 ~ 61.
- [10] Fang J M, Fowler P, Tomkinson J, Hill C A S. Carbohydr Polym, 2002, 47: 285 ~ 293.
- [11] Sun R C, Tomkinson J. A poster paper in Conference of Polymers in the Third Millennium, 2—6 September 2001, Montpellier, France.
- [12] 全金英, 王佩卿. 林产化学与工业, 1997, 7(4): 25 ~ 31.
- [13] Aspinall G O. The Polysaccharides Academic Press Orlando FL, 1983, 2: 412.
- [14] Sun R C, Sun X F, Tomkinson J. ACS Symposium Series 864. Hemicelluloses: Science and Technology, 2004, pp2.
- [15] Ebringerová O, Heinze T. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 542 ~ 556.
- [16] Thiebaud S, Borredon M E. Bioresource Technology, 1998, 63: 139 ~ 145.
- [17] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, Jones G L. Industrial Crops and Products, 1999, 10: 209 ~ 218.
- [18] Xu F, Sun R C. Int Polym Anal Charact, 2004, 9: 1 ~ 16.
- [19] Chavan S P, Anand R, Pasupathy K, Rao B S. Green Chem, 2001, 3: 320 ~ 322.
- [20] Karimi B, Seradj H. Synlett, 2001, 4: 519 ~ 520.
- [21] Fang J M, Sun R C, Fowler P, Tomkinson J, Hill C A S. J Appl Polym Sci, 1999, 47: 2301 ~ 2311.
- [22] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, et al. Carbohydr Polym, 2001, 44: 29 ~ 39.
- [23] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J. Polym Degrad Stab, 2000, 67: 345 ~ 353.
- [24] Sun X F, Sun R C, Sun J X. J Sci of Food and Agr, 2004, 84: 800 ~ 810.
- [25] Sun R C, Sun X F, Zhang F Y. Polym Int, 2001, 50: 803 ~ 811.
- [26] Sun R C, Sun X F, Bing X. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 757 ~ 766.
- [27] Sun R C, Tomkinson J. Manchester Conference Centre, 15—16 October 2001.
- [28] Lukanoff B, Khlim Drew. 1991, 4: 45 ~ 47.
- [29] Ebringerová A, Znovotná Z, Machová E, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1043 ~ 1047.
- [30] Vincendon M. J Appl Polym Sci, 1998, 67: 455 ~ 460.
- [31] Antal M, Ebringerová A. Das Papier, 1991, 45: 232 ~ 245.
- [32] Ebringerová A, Z Hronádková M, Kačuráková M, Antal M. Carbohydr Polym, 1994, 24: 301 ~ 308.
- [33] Haack V, Heinze T, Oelmeyer G, Kulicke W M. Macromol Mater Eng, 2002, 287: 495 ~ 502.
- [34] Fang J M, Fowler P, Tomkinson J, Hill C A S. Carbohydr Polym, 2002, 47: 285 ~ 293.

A Review on New Progress in the Studies of Chemical Modification of Hemicellulose

REN Jun-li, SUN Run-cang, LIU Chuan-fu

(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In recent progress in chemical modification of hemicelluloses has been reviewed in this article, including esterification and etherification. The chemical modification of hemicellulose was introduced in the aspects of the heterogeneous phase and homogeneous phase. In the end, the new progress of chemical modification of hemicellulose was mentioned.

Key words: Hemicelluloses; Chemical modification; Progress