

利用高碘酸钠氧化制备椰衣醛基纤维

赵斌, 黄广民*, 王政

海南大学食品学院, 海口 570228

摘要: 利用高碘酸钠作为氧化剂, 选择性地氧化椰衣纤维上的羟基, 使其转化为椰衣醛基纤维。椰衣纤维氧化过程中, 采用盐酸羟胺滴定法跟踪测定其醛基的浓度, 以考察椰衣纤维的氧化进程。结果表明: 当高碘酸钠溶液浓度为 0.7 mol/L, 氧化温度为 50 °C, 氧化时间为 3.5 h, 高碘酸钠溶液 pH 为 2.8 时, 氧化效果最佳, 椰衣纤维上醛基的量增加, 椰衣纤维的结构和功能也将发生了变化, 为下一步合成新的椰衣纤维高聚物提供有效的反应点位。

关键词: 盐酸羟胺; 高碘酸钠; 选择性氧化; 醛基椰衣纤维素

中图分类号: TQ352

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.8.013

Preparation of Aldehyde Coir Fiber Via Sodium Periodate Oxidation

ZHAO Bin, HUANG Guang-min*, WANG Zheng

The Food College of Hainan University, Haikou 570228, China

Abstract: In this study, sodium periodate was used as oxidant to oxidize the hydroxyl groups on the coir fiber selectively, and to make the coir fiber into a coir aldehyde fiber. During the process of coir fiber oxidation, the hydroxylamine hydrochloride titration was taken to determine the concentration of aldehyde. The results showed that when the concentration of sodium periodate solution was 0.7 mol/L, oxidation temperature was 50 °C, oxidation time was 3.5 h and the pH of sodium periodate solution was 2.8, the oxidation effect was best and the amount of aldehyde group in the coir fiber increased. In addition, the structure and function of coir fiber changed. The results of this study provided foundation for synthesis of new coir fiber polymer in future.

Key words: hydroxylamine hydrochloride; sodium periodate; selective oxidation; coir oxidized cellulose

椰子加工中将产生大量的椰衣, 椰衣纤维可通过椰衣浸解法或机械法加工得到^[1]。机械法制备的新鲜椰衣纤维外观呈淡黄色, 其结晶化的纤维素呈螺旋状嵌在不定型的木质素和半纤维素中, 椰衣纤维具有韧性强、防潮、透气、抑菌等优点, 是一种无公害、绿色环保的纯天然纤维。作为绿色天然高分子材料, 椰衣纤维以其可再生、反应性、通透性、生物可降解性、生物相容性、成本优势、用途广且符合可持续发展的要求而日益受到人们的重视^[2]。

作为纤维素的衍生物, 氧化纤维素具有良好的生物相容性、生物可降解性、环境友好和无毒等特点, 已经在很多行业得到广泛应用。例如在医学方面, 氧化纤维素可用来做止血纱布具有良好的止血作用。另外, 纤维素的选择性氧化是制备各种新产品和中间体的很好途径。纤维素葡萄糖残基中的

C2、C3、C6 位羟基的选择性氧化产物可用作荧光、储能、螯合剂及生物医用等功能高分子材料^[3,4]。同时, 选择性氧化可使纤维素单元上的羟基发生反应, 改变纤维素的结构, 并赋予纤维素许多新的功能, 大大拓展了纤维素的应用领域。因此, 选择性氧化纤维素已经成为纤维素科学与纤维素基新材料研究领域中的热点^[5]。

在很多工艺中, 如纸浆漂白过程中和粘胶纤维生产中。次氯酸钠、过氧化氢、过硫酸等一般氧化剂氧化纤维素单元的各个碳原子上的羟基产生无规氧化, 常使伯羟基和仲羟基同时发生变化, 可同时生成醛、酮、酸等基团, 也可以随外界条件而终止在某一阶段, 情况要比选择性氧化复杂得多。目前, 国内外用于选择性氧化纤维素仲羟基的氧化体系只有过碘酸和过碘酸盐两类, 而纤维素伯羟基的选择性氧化体系却很多。用过碘酸或过碘酸盐氧化纤维素时, 可使纤维素链单元的两个仲羟基氧化成醛基, 得到二醛基纤维素^[6]。

椰衣纤维素每个葡萄糖六元吡喃环均有 3 个羟基(-OH),分别位于第 2、第 3、第 6 位碳原子上,C-6 位上的羟基为伯醇羟基,C-2、C-3 上的羟基是仲醇邻羟基^[7,8]。利用高碘酸钠在酸性条件下可氧化椰衣表面纤维 C-2、C-3 上的邻羟基,使其纤维素分子上的葡萄糖六元吡喃环 C2-C3 化学键断裂,使这两个邻近的羟基氧化转化为两个醛基,得到 2,3-二醛基椰衣纤维素^[9]。椰衣纤维上的醛基是活性基团,能与某些端基如 α -氨基、 ε -氨基的高分子化合物发生 Schiff 反应,生成共价键合的椰衣纤维高聚物,对椰衣纤维进行改性。

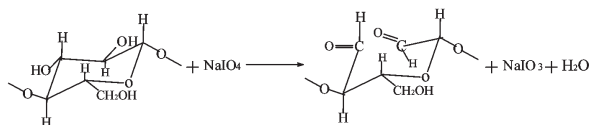


图 1 高碘酸钠氧化椰衣纤维的化学反应

Fig. 1 Chemical reaction of sodium periodate oxidation of coir fiber

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)、30 kV 扫描电子显微镜(日本日立公司,电子束加速电压为 10 kV、束流为 18 μ A)、pH 计(上海三信仪表厂)、恒温干燥箱、水浴锅、碱式滴定管及其它一批玻璃仪器。

高碘酸钠、浓硫酸、盐酸羟胺、溴酚蓝、氢氧化钠、乙二醇,所有试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 椰衣纤维的预处理

椰衣纤维从文昌会文生物工程有限公司购买。新鲜的椰衣纤维,表面粘附有一定量结构疏松的椰糠,其主要成分为半纤维素和戊聚糖类,不利于椰衣纤维的改性^[10],必须将其除去。预处理方法是:将新鲜的椰衣纤维切成 2~3 cm 小段,切段的目的是使椰衣全部浸没于稀硫酸溶液中。将切段的椰衣纤维装入三颈烧瓶,缓慢加入 100 mL 1.3 mol/L 稀硫酸溶液,置于恒温水浴箱中,装上回流冷凝管和温度计,缓慢加热至 95 $^{\circ}$ C,回流时间 2.0 h,使半纤维素和戊聚糖充分水解进入溶液,滤出稀硫酸溶液,用蒸馏水充分洗涤至中性,晒干或置于 60 $^{\circ}$ C 的烘箱里烘干,就可得到表面呈棕红色、光滑且富有光泽的椰衣纤维。

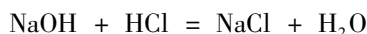
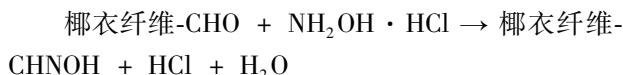
1.2.2 椰衣纤维的氧化基本方法

准确称取 0.1000 g 经稀硫酸溶液处理后表面光滑的椰衣纤维于 100 mL 小烧杯中,加入一定体积一定浓度的高碘酸钠溶液 10 mL,加入一定体积 0.2 mol/L 硫酸溶液调节 pH 至定值,使椰衣纤维全部浸没于高碘酸钠溶液中,将烧杯置于恒温水浴锅中,盖上表面皿,升温至一定温度,避光静置氧化一定时间后,加入 2.5 mL 0.2 mol/L 乙二醇溶液反应 30 min,除去多余的高碘酸钠,终止椰衣纤维的深度氧化,每组做三个平行。

1.3 性能测试

1.3.1 椰衣纤维中醛基浓度测定

椰衣纤维表面被高碘酸钠溶液氧化的程度与其醛基含量有关,为考察椰衣纤维的氧化进程,本文采用盐酸羟胺法测定椰衣纤维上醛基浓度^[11]:即称取一定量的椰衣醛基纤维,加入过量的盐酸羟胺溶液,使其与醛基发生反应生成西佛碱,释放出盐酸,释放出的盐酸用氢氧化钠溶液滴定,根据氢氧化钠消耗的体积,计算出椰衣纤维上的醛基的浓度。其反应式如下:



具体的操作方法是:将经高碘酸钠氧化的椰衣纤维用蒸馏水反复洗涤至中性,除去表面吸附的高碘酸钠,加入 25 mL 0.25 mol/L 盐酸羟胺溶液,使其与醛基反应释放出 HCl,用 pH 计跟踪检测溶液的酸度,反应停止后,以溴酚蓝作为指示剂,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液进行滴定,同时做空白试验,分别记录滴定所消耗的氢氧化钠溶液的体积,按下式计算椰衣纤维上醛基浓度:

$$\Delta V \times 0.001 \times n_{\text{NaOH}} = n_{\text{CHO}} \quad (1)$$

$$[\text{CHO}] = n_{\text{CHO}} / w_{\text{椰衣纤维}} \quad (2)$$

其中, ΔV 为滴定时所消耗的 NaOH 溶液体积, mL; n_{NaOH} 为 NaOH 的摩尔浓度, mol/L; n_{CHO} 为椰衣纤维表面醛基的摩尔数; $w_{\text{椰衣纤维}}$ 为椰衣纤维的质量, g。

1.3.2 傅里叶红外光谱法测定

样品的制备:将醛基椰衣纤维剪碎,加入一定量的溴化钾晶体于研钵中,在红外灯下搅拌均匀,研磨至粉末,取适量的椰衣纤维-溴化钾晶体混合物于专用压片装置中^[12],加压使其制成一定厚度椰衣纤维-溴化钾晶片,将其装入傅里叶变换红外光谱仪中,测定醛基椰衣纤维素的化学结构,见图 6。

1.3.3 扫描电子显微镜法测定

将双面胶粘在铜片上,将椰衣醛基纤维切成长度约 1 cm,均匀平整地粘在双面胶上,并用小镊子轻轻敲打,使样品牢牢地粘附在双面胶上^[13]。将粘附牢固的椰衣醛基纤维样品置于真空蒸发器中喷镀 50-300 埃厚的金属膜^[14],将镀膜的醛基椰衣纤维铜片装入 30 kV 扫描电子显微镜,分别观察椰衣纤维和椰衣醛基纤维的表面形态,其结果见图 7。

2 结果与讨论

2.1 高碘酸钠溶液浓度对椰衣醛基纤维上醛基浓度的影响

按照 1.2.2 椰衣纤维的氧化基本方法,在高碘酸钠浓度分别为 0.3 ~ 0.9 mol/L,浓度增序为 0.1 mol/L;溶液 pH 为 2.3;温度为 35 ℃;氧化时间为 3.5 h 的条件反应下。待反应结束后,按照 1.3.1 椰衣纤维中醛基浓度测定的具体操作测定并计算椰衣醛基纤维上醛基的浓度,其结果见图 2。

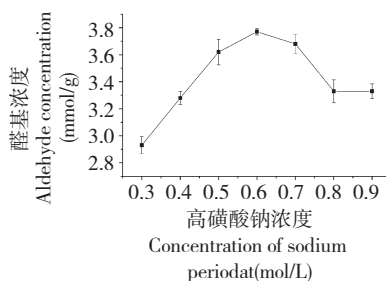


图 2 高碘酸钠浓度对椰衣纤维上醛基浓度的影响

Fig. 2 The effects of different concentrations of sodium periodate on the concentration of the aldehyde group on the coir fiber

本实验需要氧化型纤维素保持一定的机械强度,为后续合成椰衣纤维高聚物提供方便,需采用相对温和的条件,氧化椰衣纤维表面的羟基,因此高碘酸钠浓度的变化范围在 0.3 ~ 0.9 mol/L 之间。从图 2 可以看出,当高碘酸钠溶液浓度 < 0.6 mol/L 时,随着高碘酸钠溶液浓度的增大,椰衣纤维上醛基浓度逐渐增大;高碘酸钠溶液浓度为 0.6 mol/L 时,椰衣醛基纤维上醛基浓度达到最大值;当高碘酸钠溶液浓度 > 0.6 mol/L 时,随着高碘酸钠溶液浓度的增大,椰衣纤维上的醛基浓度反而逐渐减少。其原因在于结晶化的椰衣纤维素呈螺旋状嵌在结构紧密的不定型的木质素和半纤维素中,游离于椰衣纤维表面的邻羟基能被高碘酸钠溶液氧化,且随着高

碘酸钠溶液浓度的增大,其醛基被氧化为羧基。而隐藏在椰衣纤维束内部的邻羟基,因氢键和分子间力作用,结构稳定,不能被高碘酸钠溶液氧化。随着高碘酸钠溶液浓度的增大,椰衣醛基纤维上的醛基便逐渐减少。

2.2 氧化温度对椰衣醛基纤维上醛基的量的影响

按照 1.2.2 椰衣纤维的氧化基本方法,在高碘酸钠浓度为 0.6 mol/L;溶液 pH 为 2.3;氧化温度分别为 35 ~ 65 ℃,温度增序为 5 ℃;氧化时间为 3.5 h 的条件反应下。待反应结束后,按照 1.3.1 椰衣纤维中醛基浓度测定的具体操作测定并计算椰衣醛基纤维上醛基的浓度,其结果见图 3。

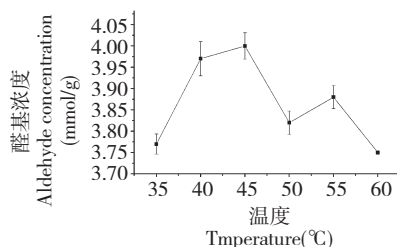


图 3 氧化温度对椰衣纤维上醛基浓度的影响

Fig. 3 The effects of oxidation temperature on the concentration of the aldehyde group on the coir fiber

本实验需要氧化型纤维素保持一定的机械强度,为后续合成椰衣纤维高聚物提供方便,需采用相对温和的条件,氧化椰衣纤维表面的羟基,因此氧化温度的变化范围在 35 ~ 65 ℃ 之间。从图 3 可以看出,氧化温度 < 45 ℃ 时,椰衣醛基纤维上醛基浓度随着氧化温度的升高而增大;氧化温度为 45 ℃ 时,椰衣醛基纤维上醛基的浓度达到最大值;当氧化温度 > 45 ℃ 时,随着氧化温度的升高,椰衣醛基纤维上的醛基浓度逐渐减少。其原因是温度的升高会加快整个反应进程,当温度 < 45 ℃ 时,仅是游离于椰衣纤维表面的邻羟基被高碘酸钠氧化,隐藏在椰衣纤维束内部的邻羟基,因氢键和分子间力作用,其结构稳定,不能被高碘酸钠氧化。随着氧化温度的继续升高,椰衣醛基纤维表面的部分醛基被氧化为羧基,椰衣纤维的醛基便逐渐减少。

2.3 氧化时间对椰衣醛基纤维上醛基浓度的影响

按照 1.2.2 椰衣纤维的氧化基本方法,在高碘酸钠浓度分别为 0.6 mol/L;溶液 pH 为 2.3;温度为 35 ℃;氧化时间分别为 1.5 ~ 7.5 h,时间增序为 1 h 的条件下反应。待反应结束后,按照 1.3.1 椰衣纤维中醛基浓度测定的具体操作测定并计算椰衣醛基

纤维上醛基的浓度,其结果见图4。

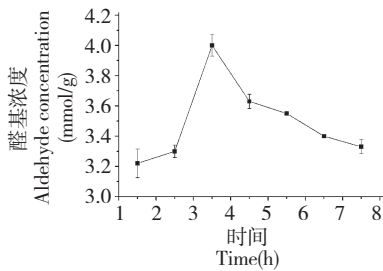


图4 氧化时间对椰衣纤维上醛基浓度的影响

Fig. 4 The effect of oxidation time on the concentration of the aldehyde group on the coir fiber

本实验需要氧化型纤维素保持一定的机械强度,为后续合成椰衣纤维高聚物提供方便,需采用相对温和的条件,氧化椰衣纤维表面的羟基,因此氧化时间的变化范围在1.5~8.5h之间。从图4可以看出,氧化时间<3.5h时,随着氧化时间的延长,椰衣醛基纤维上醛基的浓度逐渐增大;氧化时间为3.5h时,椰衣醛基纤维上的醛基浓度达到最大值;当氧化时间>3.5h时,随着氧化时间的延长,椰衣纤维上的醛基浓度逐渐减少,最后达到一恒定值。因为在时间<3.5h,游离于椰衣纤维表面的邻羟基能被高碘酸钠氧化,隐藏在椰衣纤维束内部的邻羟基,结构稳定,不能被高碘酸钠氧化。随着氧化时间的延长,部分醛基被氧化为羧基,椰衣醛基纤维上的醛基便逐渐减少,同时高碘酸钠也逐渐消耗殆尽,因此椰衣醛基纤维上醛基浓度最后达到一个定值。

2.4 高碘酸钠溶液的pH对椰衣醛基纤维上醛基浓度的影响

按照1.2.2椰衣纤维的氧化基本方法,在高碘酸钠浓度分别为0.6mol/L;pH范围为1.8~3.8,ΔpH的增序为0.5;温度为35℃;氧化时间为3.5h条件下反应。待反应结束后,按照1.3.1椰衣纤维中醛基浓度测定的具体操作测定并计算椰衣醛基纤维上醛基的浓度,其结果见图5。

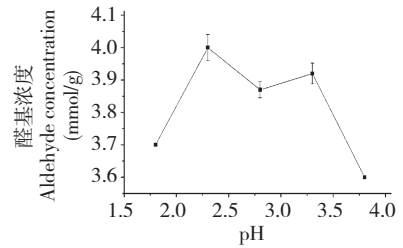


图5 高碘酸钠溶液pH对椰衣纤维上醛基浓度的影响
Fig. 5 The effects of pH of sodium periodate solution on the concentration of the aldehyde group on the coir fiber

本实验需要氧化型纤维素保持一定的机械强度,为后续合成椰衣纤维高聚物提供方便,需采用相对温和的条件,氧化椰衣纤维表面的羟基,因此高碘酸钠溶液的pH的变化范围在1.8~3.8之间。高碘酸钠氧化能力与溶液的pH有关,从图5可以看出,高碘酸钠溶液pH<2.3时,随着pH的增加,高碘酸钠氧化能力逐渐增强,椰衣醛基纤维上的醛基浓度缓慢增大;当高碘酸钠溶液pH>2.3时,随着pH的增大,高碘酸钠氧化能力逐渐减弱,椰衣醛基纤维上的醛基浓度逐渐减少。

2.5 正交试验结果及分析

在椰衣纤维的氧化试验中,高碘酸钠浓度、氧化温度、氧化时间及高碘酸钠溶液pH值,都是随机设定的,仅反映某一因素对椰衣醛基纤维表面醛基浓度的影响,忽视其它因素彼此的交互作用。然而,椰衣纤维的氧化是一个非常复杂的化学过程,每一因素都可能影响椰衣醛基纤维上醛基的浓度。本文借助于正交表,根据上述的单因素试验,选择高碘酸钠浓度、氧化温度、氧化时间及高碘酸钠溶液的pH值等为试验参数,确定若干个代表性较强的试验条件,再对试验结果进行综合比较、统计分析,探求它们的最佳组合。本文以椰衣醛基纤维表面的醛基浓度为考察指标,选择 $L_9(3^4)$ 正交表,试验设计见表1,具体操作方法如下:

表1 椰衣纤维氧化因素水平表

Table 1 Factors and levels of oxidation of coir fiber

水平 Level	(A)高碘酸钠浓度 Concentration of sodium periodate (mol/L)	(B)温度 Temperature (℃)	(C)时间 Time (h)	(D) pH
1	0.5	40	2.5	1.8
2	0.6	45	3.5	2.3
3	0.7	50	4.5	2.8

准确称取 0.1000 g 椰衣纤维于 100 mL 烧杯中,严格按正交表设定的参数,加入高碘酸钠溶液 10 mL,用 0.2 mol/L 稀硫酸溶液调节 pH 至定值,设定好氧化温度,避光静置氧化一定时间,加入 2.5 mL 0.2 mol/L 的乙二醇溶液,终止高碘酸钠的深度氧化,反应时间为 30 min,滤去水分,将氧化的椰衣纤维反复用蒸馏水洗涤至中性,滤干,转入 250 mL

三角锥形瓶,加入 25 mL 0.25 mol/L 盐酸羟胺溶液,使其与椰衣醛基纤维上的醛基反应,用 pH 计跟踪检测溶液的酸度,待反应停止后,以溴酚蓝作为指示剂,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定,记录所消耗的氢氧化钠溶液的体积,同时做空白试验,按 1.3.1 椰衣醛基纤维中醛基浓度测定的计算公式,分别计算椰衣醛基纤维上醛基的浓度,见表 2。

表 2 椰衣纤维氧化正交试验结果与分析表

Table 2 Orthogonal experiment results of coir fiber oxidation

因素 Level	高碘酸钠浓度 Concentration of sodium periodate (mol/L)	温度 Temperature (°C)	时间 Time (h)	pH	醛基浓度 Aldehyde concentration (mmol/g)
1	0.5	40	2.5	1.8	2.90
2	0.5	45	3.5	2.3	3.27
3	0.5	50	4.5	2.8	3.60
4	0.6	40	3.5	2.8	3.63
5	0.6	45	4.5	1.8	3.23
6	0.6	50	2.5	2.3	3.53
7	0.7	40	4.5	2.3	3.53
8	0.7	45	2.5	2.8	3.68
9	0.7	50	3.5	1.8	3.53
k ₁	3.26	3.53	3.37	3.22	
k ₂	3.46	3.39	3.47	3.44	
k ₃	3.58	3.55	3.45	3.63	
R	0.32	0.16	0.08	0.41	
影响程度 Degree of influence	2	3	4	1	

从表 2 中的极差 R 分析可知, $R_D > R_A > R_B > R_C$, 利用高碘酸钠对椰衣纤维氧化,高碘酸钠溶液的 pH 是首要的因素,其次是高碘酸钠溶液浓度,接着是氧化温度,影响最小的是氧化时间。根据正交试验结果分析表和单因素条件分析,最佳椰衣纤维氧化组合为 $A_3B_3C_2D_3$,即高碘酸钠溶液浓度为 0.7 mol/L、氧化温度为 50 °C、氧化时间为 3.5 h、高碘酸钠溶液 pH 为 2.8。由于该组合并不在正交表中,因此按照此最佳组合条件,再次进行验证性试验,得到椰衣醛基纤维表面醛基的浓度最高,高达 3.85 mmol/g,优于其它组合,这与最后试验结果完全相符。

2.6 椰衣醛基纤维红外光谱测定

在红外光谱中,习惯上将近红外区划分为近红外短波(780 ~ 1100 nm)和近红外长波(1100 ~ 2526 nm)两个区域^[15]。近红外谱区的信息主要是分子内部原子间振动的倍频与合频的信息,几乎包括有机物中所有含氢基团(如 C-H、O-H、N-H 和 C=O 等)的信息,信息量极为丰富。1300 cm^{-1} 以上的特

征官能团区的振动谱带,这些特征谱带大多源于键的伸缩振动吸收,容易推认其归属。醛羰基伸缩振动吸收峰在 1725 cm^{-1} 附近,共轭作用使吸收峰向低波数方向移动。醇分子中也具有 C-O 伸缩振动,其振动频率在 1200 ~ 1000 cm^{-1} 之间^[16]。

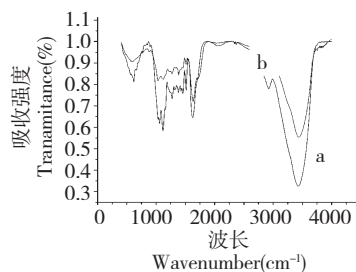


图 6 椰衣纤维(a)及氧化型椰衣纤维(b)的红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of coir fiber (a) and oxidative coir fiber (b)

图 6 为未经氧化的椰衣纤维和氧化型椰衣纤维红外光谱对照图。从图 6 可以看出氧化型椰衣纤维在 1719.33 cm^{-1} 处有醛基峰出现;通过比较未经氧

化的椰衣纤维红外光谱图和氧化型椰衣纤维的红外光谱图,可以看到未经氧化的椰衣纤维中醇分子的C-O在 1159.02 cm^{-1} 和 1068.61 cm^{-1} 两处伸缩振动峰消失。这两处变化表明利用高碘酸钠在酸性条件下可以将椰衣表面纤维C-2、C-3上的邻羟基氧化为醛基。因此,本试验选择高碘酸钠作为氧化剂,能够将天然椰衣纤维氧化为椰衣醛基纤维。

2.7 椰衣纤维和醛基椰衣纤维的扫描电子电镜图

扫描电镜主要用于观察椰衣纤维与醛基椰衣纤维的表面形貌^[17],天然椰衣纤维经稀硫酸脱半纤维素,高碘酸钠的氧化,椰衣纤维的表面形貌和结构已发生了明显的变化。从结构上影响纤维素反应性能的因素,主要是稀硫酸和高碘酸钠对椰衣纤维的可及程度,而可及度取决于椰衣纤维素的活性表面和孔状结构(形状、分布、总体积等)。通过稀硫酸和高碘酸钠氧化分别对椰衣纤维进行预处理以增加其

比表面积,有助于助剂的吸附,提高椰衣纤维素的反应性^[18]。从图9中A、B中可直观看出,原椰衣纤维束直径大,表面粗糙;经过稀硫酸处理和高碘酸钠氧化的椰衣纤维束,纤维直径明显变小,其原因可能是椰衣纤维经过稀硫酸处理和高碘酸钠氧化后,构成椰衣纤维骨架的半纤维素和木质素发生水解,使原来嵌在半纤维素和木质素之间的纤维素发生收缩,致使椰衣纤维的直径减小。图9的C、D两幅图可以更加清晰的看出,经过氧化的椰衣纤维,纤维束明显变细,纤维束表面细孔和棱痕更加清晰,且细孔夹在棱痕中间并整齐排列,比表面积增大,但整个纤维束状结构没有发生明显变化。这表明,经高碘酸钠氧化的椰衣纤维不仅表面杂质减小,而且纤维结构也出现明显变化,以增加其比表面积,有助于助剂的吸附,提高椰衣纤维素的反应性,这些孔结构也有利于椰衣纤维高分子化合物的合成。

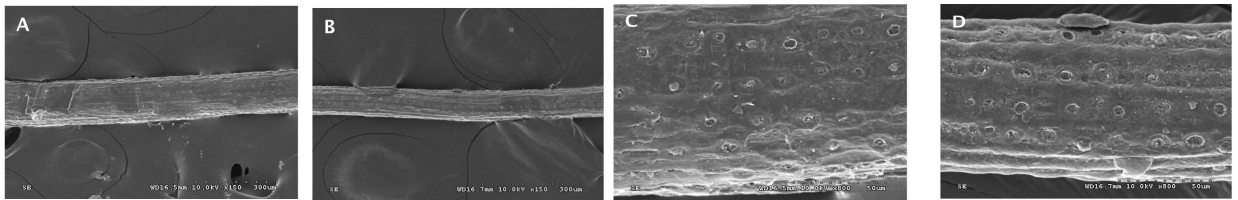


图7 椰衣纤维氧化前($\times 150$,A; $\times 800$,C)、后($\times 150$,B; $\times 800$,D)电镜图比较

Fig. 7 SEM graphs coir fiber before ($\times 150$,A; $\times 800$,C) and after ($\times 150$,B; $\times 800$,D) oxidation

3 结论

用高碘酸钠溶液能够氧化天然椰衣纤维素上C2和3位上邻羟基,使其转化为椰衣醛基纤维。为考察椰衣纤维氧化程度,采用盐酸羟胺测定法测定椰衣纤维表面醛基的浓度。经正交试验和验证性试验表明:(1)天然椰衣纤维,选择高碘酸钠溶液浓度 0.7 mol/L 、pH 2.8、氧化温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氧化时间3.5 h,椰衣纤维表面醛基的浓度为 3.85 mmol/g 。(2)对比天然椰衣纤维与氧化后的椰衣醛基纤维红外光谱图,醛基特征峰清晰可见。(3)通过扫描电镜图观察,经稀硫酸处理和高碘酸钠溶液氧化的椰衣纤维杂质减小,纤维结构变化明显,比表面明显增加,利于助剂的吸附,提高反应性能,为后续合成新的椰衣纤维高聚物提供了可能。

参考文献

1 Xia QY(夏秋瑜),Li R(李瑞),Zhao SL(赵松林),*et al.* Coconut use value and comprehensive processing technology.

China Tropic Agric (中国热带农业),2007,3(3):37-38.
 2 Xia DS(许冬生). Cellulose derivatives(纤维素衍生物). Beijing:Chemical Industry Press,2001.1-4.
 3 Sun B(孙宾),Wu LS(武利顺),Liang BR(梁伯润). Development of medical absorbable oxidized cellulose and its oxidation systems. *J China Textile Univ* (中国纺织大学学报),2000,26:110-114.
 4 Rahn K,Heinze. Cellulosic polymers by subsequent modification of 2,3-dialdehyde cellulose. *Cell Chem Technol*,1998,32:173-183.
 5 Zhao B(赵兵),Lin H(林红),Chen YY(陈宇岳). Research progress of cellulose selectively oxidized by sodium periodate. *Advanced Textile Technol*,2013,26(2):58-61.
 6 Xu YH(许云辉),Chen YY(陈宇岳),Lin H(林红). The research development and trend of oxidized cellulose. *J Soochow Univ(Eng Sci)*,2006,26(2):1-6.
 7 Nishiyama Y,Langan P,Chanzy H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc*,2002,124:9074-9082.
 8 Qian XH,Dng SY,Mark R,*et al.* Atomic and electronic

- structure of molecular crystalline cellulose β . a first Principles investigation. *Macromolecules*, 2005, 38: 10580-10589.
- 9 Sussich F, Cesaro A. The kinetics of periodate oxidation of carbohydrates: a calorimetric approach. *Carbohydr Res*, 2000, 329: 87-95.
 - 10 Liao SQ(廖双泉), Ma FG(马凤国), Shao ZQ(邵自强), et al. Studies in steam explosion of coir fiber. *Chin J Tropic Crops*(热带作物学报), 2003, 3(1): 18-20.
 - 11 Reeser RJ, Medler RT, Billington SJ, et al. Characterization of *Campylobacter jejuni* Biofilms under defined growth conditions. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73: 1908-1913.
 - 12 Gu CJ(顾春菊), Ma JH(马敬红), Li L(李兰). Fourier transform infrared spectroscopy quantitative analysis of carboxyl group content of oxidized cellulose. *Anal Instru*(分析仪器), 2005, 3: 39-41.
 - 13 Yang RL(杨瑞林), Yang YP(杨艳萍). The preparation of powder sample for SEM observation. *J Shanxi Teach Univ* (山西师范大学学报: 自科版), 2002, 16(4): 44-46.
 - 14 Tu YF(屠一锋). Modern Instrumental Analysis(现代仪器分析). Beijing Science Press, 2011. 335-336.
 - 15 Gao RQ(高荣强), Fan SF(范世福). Principle and application of modern technology near infrared spectroscopy. *Anal Instru*(分析仪器), 2002, 3: 9-12.
 - 16 Du JX(杜进祥), Xiang D(向东). Fourier Transform Infrared Spectroscopy(傅里叶变换红外光谱). Beijing: Chemical Industry Press, 2010. 3, 308-309.
 - 17 Yuan CG(袁存光), Zhu YZ(祝优珍), Tian J(田晶), et al. Modern Instrumental Analysis(现代仪器分析). Beijing: Chemical Industry Press, 2012. 8, 380-386.
 - 18 Su MY(苏茂尧), You LL(由利丽). The effect of liquid ammonia pretreatment on the accessibility and carboxymethylation on reactivity of cotton Inter cellulose. *J Cell Sci Technol*(纤维素科学与技术), 1998, 6(3): 44-51.
-
- (上接第 1243 页)
- 17 Liu XP(刘小攀), Tian CL(田春莲), Yao SF(姚姝凤), et al. Optimization of extraction of polysaccharide from *Lycoris aurea* by response surface methodology and comparison of polysaccharide content in genus *Lycoris*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2015, 27: 1576-1581.
 - 18 Yang Y(杨郁), Huang SX(黄胜雄), Zhao YM(赵毅民), et al. Flavonoids from *Lycoris aurea*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17: 539-541.
 - 19 Hu J(胡娟), Zhang L(张莉), Min YJ(闵运江), et al. Study of the extracting technology of alkaloid from *Lycoris radiata*. *Forest By-Product Special China*(中国林副特产), 2007, 4: 8-12.
 - 20 Liu K(刘坤). Studies on photosynthetic characteristics, cytology and content of total alkaloids of the genus *Lycoris* from Anhui province. Wuhu: Anhui normal university(安徽师范大学), PhD. 2010, 60-69.
 - 21 Zhu T(朱拓), Chen GQ(陈国庆), Yu RP(虞锐鹏), et al. An experiment study of methanol absorption and fluorescent spectra induced by UV-light. *Laser Technol* (激光技术), 2005, 29: 470-472.
 - 22 Sun CS(孙长生), Zhu H(朱虹), Peng ZJ(彭志金). Study on the content of galanthamine from *Lycoris* by HPLC. *Chin Med Res Prac* (现代中药研究与实践), 2011, 25(6): 30-31.
 - 23 Wang YS(王玉霜), Quan MH(全妙华), Zhao BW(赵博文), et al. Determination of lycorine and galantamine contents in *Lycoris aurea* from different altitudes in Xuefeng Mountain by HPLC. *Chin J Ethnomed Ethnopharm*(中国民族医药杂志), 2013, 9: 56-59.
 - 24 Quan MH(全妙华), She CW(佘朝文), Ou LJ(欧立军), et al. Effect of shading on contents of lycorine and galantamine in the bulb of *Lycoris aurea*. *J China Agric Univ*(中国农业大学学报), 2012, 17(4): 58-61.
 - 25 Quan MH(全妙华), Xia WJ(夏伟健). Monthly dynamic change of total alkaloids in bulb of *Lycoris aurea*. *J Spectrosc Lab* (光谱实验室), 2012, 29: 1800-1803.