

辐照纤维素材料结晶行为的研究

周瑞敏 向 群 宋 京
(上海大学嘉定校区 上海 201800)

摘要 对电子束辐照处理后的滤纸、木屑和稻草三种纤维素材料的 X 衍射行为进行了较为系统的研究。结果可见,这三种植物纤维素材料的相对结晶度都随辐照剂量的增加而减少。同时还发现它们的 X 衍射峰峰位都随辐照剂量增加而向小角方向位移,并呈线性关系。实验还发现木屑所含大量木质素并没有在电子束辐照场中对纤维素晶区起保护作用。

关键词 电子束辐照, 结晶度, 纤维素

采用电离辐射研究植物纤维素材料的目的因时代和当时的直接需要不同而不同。早在 20 年代,人们就已经观察到纸张暴露于阴极射线之下会放出 H₂、CO 和 CO₂ 的现象^[1]。并观察到纤维素经辐照后,木材的机械性能下降、吸湿性增加等^[2]。这些工作都是从电离辐射与物质的相互作用角度出发,研究了射线对纤维素材料性能的影响。到了 20-80 年代,人们对这种植物纤维素材料可再生资源的研究又掀起了一个高潮,其中利用电离辐射手段预处理植物纤维素材料是一个重要方面^[3-6]。

我们曾发现辐照滤纸纤维素材料的重结晶现象,并以这一发现结果解释了当时辐射化学界对辐照纤维素结晶度的两种相反结论的原因^[7]。在研究辐照纤维素结晶度的过程中,我们还发现滤纸经电离辐照处理后,其结晶度随辐照剂量增大而降低^[8]。我们还观察到了辐照滤纸的 X 衍射峰的峰位因辐照强度的增加而向小角方向位移^[9]。那么其它纤维素材料会出现这些现象吗?它们的规律又是怎样的呢?本文研究讨论了这方面的内容。

其他研究人员曾对植物纤维素的结晶性进行过非常仔细的实验、分析工作^[10,11]。他们是采用机械球磨法粉碎植物纤维材料,并研究了粉碎后纤维素结晶的各种行为。我们的研究工作说明,电离辐射预处理植物纤维素后,其结晶行为的变化情况,与机械粉碎处理后,纤维素结晶行为的变化有非常相似的一面。

1 实验方法

1.1 材料和仪器

辐照源为 1.5 MeV 电子静电加速器,上海先锋电机厂制造;X 衍射仪为日本理学公司 D/MAX-III A 型 X 衍射仪;滤纸采用杭州新华造纸厂生产的大张定性滤纸;木屑采用东北松木;稻草采用上海市嘉定的早稻草。

1.2 辐照样品的制备

- (1) 滤纸样品:把定性滤纸裁剪成 X 衍射试样标准大小,辐照,待测试
- (2) 木屑和稻草样品:先把东北松木和稻草分割成小颗粒,然后用粉碎机粉碎,选用

80– 120目部分, 压制成标准片样。辐照后待测试

1. 3 脱木质素方法

采用硝酸乙醇脱木质素法^[11]。样品木脱I (No. 1): 取 80– 120目的干木屑 20g, 加入 50mg硝酸乙醇液, 沸水加热回流 30min。样品木脱II (No. 2): 取相同木屑 20g, 每次加入硝酸乙醇液 50mg, 沸水加热回流 60min, 重复操作 2次。样品木脱III (No. 3): 取相同木屑 20g, 每次加入硝酸乙醇液 50mg, 沸水加热回流 60min, 重复 4次。回流后的各样品都用热水洗至滤液不呈酸性, 再用无水乙醇洗涤 2次, 在烘箱中烘至基本干燥, 再移入真空烘箱 105℃干燥 6h。最后压成标准片样, 辐照, 待测试

1. 4 相对结晶度的计算

我们采用 Segel^[12]法计算相对结晶度 Cr℅

$$Cr℅ = [(I_{002} - I_{AM}) / I_{002}] \times 100\%$$

(1)

式中, I_{002} 为纤维素 X 衍射峰峰强度 (由晶区引起), I_{AM} 为纤维素的 X 衍射峰谷强度 (由非晶区引起)

2 结果与讨论

2. 1 纤维素结晶度在电子束辐照场中的行为

我们发现滤纸经电子束射线处理后, 其结晶度随辐照剂量的增加而下降, 结果见图 1

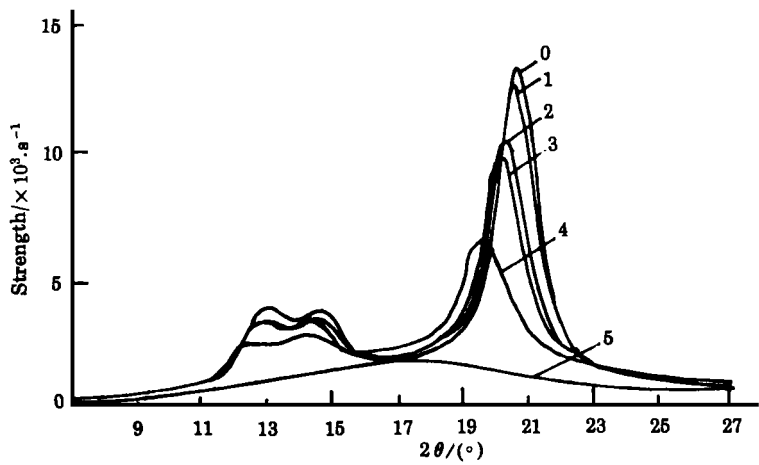


图 1 辐照滤纸的 X 光衍射谱图与辐照剂量的关系

Fig. 1 The X- ray diffraction spectra of irradiated filter papers with irradiation dose

1. 1. 08M Gy, 2. 3. 24M Gy, 3. 6. 48M Gy, 4. 10. 15M Gy, 5. 20. 99M Gy

从图 1可见, 未辐照样品与经 10. 15M Gy剂量辐照的样品相比, 后者的峰高值下降了 60%。在高剂量范围内, 结晶度变化较为明显, 当辐照剂量达 20. 99M Gy时, 滤纸的结晶性完全消失, 只显示出散射线。图 2 (a) 和图 2 (b) 分别是辐照木屑和稻草纤维素材料的 X 衍射图谱。图 2的曲线充分说明, 这两种植物纤维素材料的结晶度也象滤纸材料一样, 随辐照剂量的增加结晶度下降。图 3是我们用滤纸、木屑和稻草的 X 衍射 002峰峰强分别对辐照剂量作图。从图 3可看到, 这三种植物纤维素材料经电子束射线处理后, 其峰强随辐照剂量的增加而下降, 并呈良好的线性关系; 还可看出, 滤纸和木屑的 002峰峰强随辐照剂量增加而产生的变化程度

有所不同。我们知道电离辐射在纤维素材料中的作用是无规的，那么其效果应与结晶区域的大小成正比，样品的结晶度高，结晶区域所占比例大，接受射线能量的比例就大，则 002 峰峰强下降的比率也大；反之，002 峰峰强下降的比率就小。滤纸的起始结晶度大于木屑，所以滤纸的直线斜率大于木屑的直线斜率。图 4 是辐照滤纸、木屑和稻草的相对结

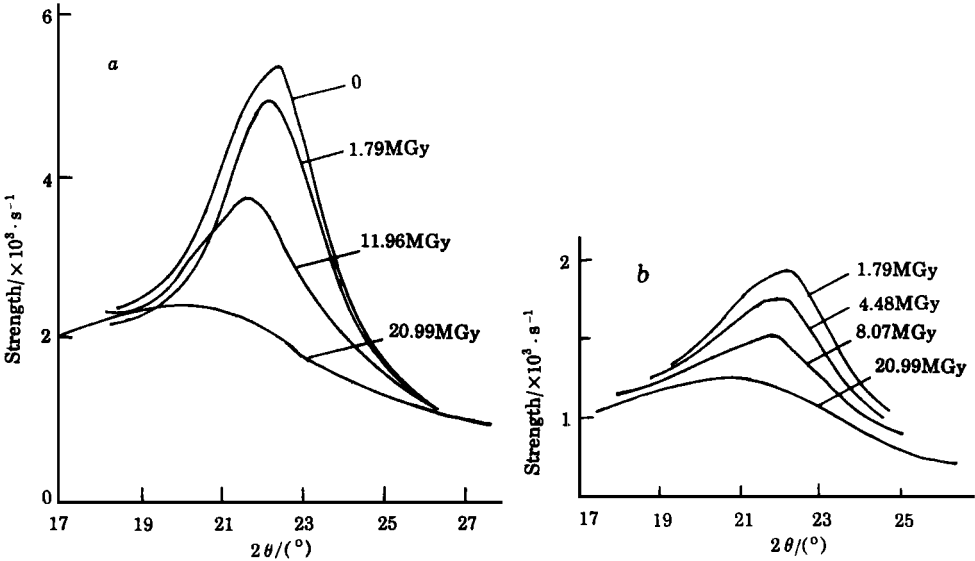


图 2 辐照木屑 *a* 和稻草 *b* 的 X 光衍射谱图
Fig. 2 The X- ray diffraction spectra of irradiated saw dust *a* and rice straw *b*

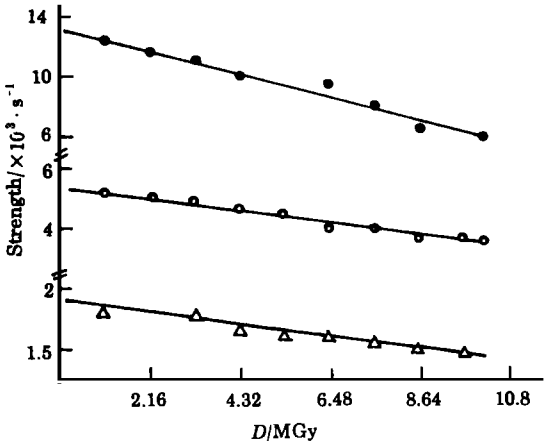


图 3 002 峰强与辐照剂量间的关系
● 滤纸, ○ 木屑, ▲ 稻草

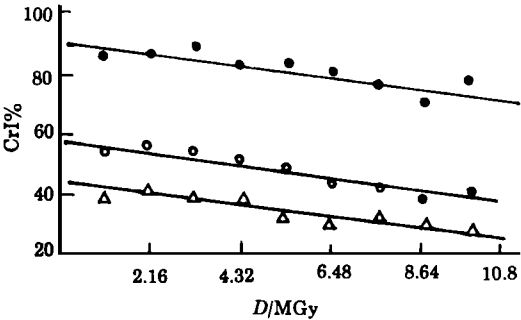


图 4 结晶度 (Segel 法) 与辐照剂量间的关系
● 滤纸, ○ 木屑, ▲ 稻草

晶度 $Cr\%$ 与辐照剂量的关系, 这一现象也基本符合直线变化规律。从滤纸、木屑和稻草三种材料的结果看, 虽然它们的起始结晶度不同, 但结晶度下降基本相同。这三条直线的斜率基本相同, 是这个结果的最好说明。由于我们采用 Segel 法的相对结晶度计算中, $2\theta = 18^\circ$

左右的峰谷强度被认为由非晶区引起的散射强度, 那么 $Cr\%$ 值就与结晶区域大小和非结晶区域大小的比值有关。所以, 尽管各种纤维素材料的晶区接受的总能量和引起的总效应不同(见图 3), 但在百分率上却是相同的。这就体现在图 4 中三条直线的斜率基本一致。

以上实验数据说明, 不仅滤纸纤维素材料的结晶度受电子束射线辐照后会下降, 并与剂量呈线性关系, 而且木屑和稻草纤维素结晶度在辐照场中也有相同的规律。从图 4 可看出, 滤纸的数据最为离散, 稻草样品的数据最好。我们以后者的数据为基数, 求出了稻草的相对结晶度与辐照剂量的近似函数关系式

$$y= ax+ b$$

式中, y 是辐照稻草结晶度; a 为直线的斜率, 这里指粒度为 80- 120 目粉末稻草的样品, 其值为 $- 1. 61 \times 10^{-2}$; x 是辐照剂量, 单位为 kGy ; b 是直线的截距, 为稻草样品的起始相对结晶度 $44. 9kGy$ 对不同的纤维素材料, 因其起始相对结晶度不同, b 值就不同。在我们的实验中, 木屑和稻草都是取 80- 120 目的粉末材料为样品, 所以这些参数只适合于该条件下的纤维素。对于同一种纤维素, 因处理情况不同, b 值也将不同。所以用纤维素相对结晶度对辐照剂量关系函数进行计算时, 一定要说明实验条件。

2.2 木质素在纤维素结晶辐射破坏中的影响

极大多数天然纤维素材料中都不同程度地含有木质素, 它是一种非水溶性成分, 为复杂的多芳环化合物。无论是在造纸或水解工业中, 它都需要除去, 特别是在酶解反应中, 它对纤维素起着一种保护作用, 阻碍纤维素解酶与底物大分子的接触, 使反应变得异常困难。所以除去木质素的能力是纤维素材料预处理方法好坏的标准之一。

由于芳环化合物大 π 电子云的共轭性, 使接受的射线能量得以分散, 所以往往对射线对纤维素材料的破坏起到保护作用。图 5 为木质素含量不同的木屑相对结晶度与辐照剂量的关系。结果表明, 对不同程度脱木质素的木屑, 它们的相对结晶率随着除木质素的程度增加而增加。但是, 在射线作用下, 它们的相对结晶率都以同样的斜率变化, 并没有因为木质素存在量的多少而有所改变。显然木质素的存在对纤维素结晶区的辐射效应无甚影响。这是因为木质素只存在于纤维素材料的非晶区, 它所接受的电子束能量是到达非晶区的那一部分; 此外, 射线在样品中的作用是无规的, 无选择性, 所以辐照纤维素的结晶行为应只与晶区及晶区和非晶区界面所受的辐照剂量有关。

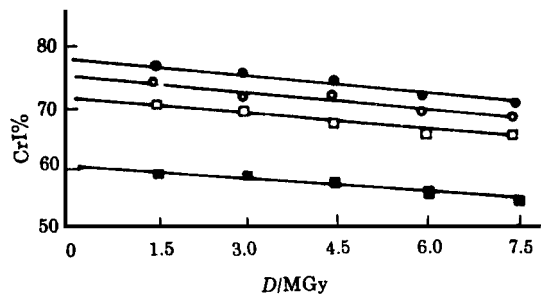


图 5 木质素含量不同的木屑相对结晶度与辐照剂量的关系

■ 未脱木质素的木屑, □ 木脱 1
○ 木脱 2, ● 木脱 3

Fig. 5 The relationship between irradiation dose and $Cr\%$ of saw dust samples containing different xylene
■ Without removing xylene, □ No. 1, ○ No. 2, ● No. 3

参 考 文 献

1 Shoepfle S, Cannell L H. Ind Eng Chem, 1929; 21 529
2 Sawton E J, Bellamy W D, Hurgate R E, et al. Sci, 1951; 113 380
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

- 3 Klimentov A S, Fedrov A L, Kotelnikova N E, *et al.* *Ih Prike Khim*, 1981; **54** 3
- 4 Fan L T, Lee Y H. 1981; **18** (1- 2): 343
- 5 Beardmore D H, Fan L T, Lee Y H. *Biotechnology Letter*, 1980; **2** (40): 435
- 6 周瑞敏, 向 群, 马瑞德. *高分子学报*, 1990; **3** 345
- 7 马瑞德, 周瑞敏, 宋 京. *上海科技大学学报*, 1986; **4** 16
- 8 Ma Zueteh, Zhou Ruimin. *Radiat Phys Chem*, 1985; **25** (4- 6): 893
- 9 孙成志, 谢国恩, 阮锡根, 等. 马尾松木材纤维素相对结晶度的研究. 第二届全国植物纤维素原料水解学术讨论会, 1983
- 10 Nishimura H, Kano T O, Asano I. *Mokuzai Gakkaishi*, 1981; **27** (10): 709
- 11 张永惠, 陈 骅. *造纸化学分析*. 北京: 轻工业出版社, 1961
- 12 Segel L, Greely J J, Martin A E Jr, *et al.* *Text Res J*, 1959; **29** 768

A study on crystalline property of irradiated cellulose

Zhou Ruimin Xiang Qun Song Jing

(*Shanghai University, Jiading Campus, Shanghai 201800*)

Abstract

The X- ray diffraction spectra of filter paper, saw dust and rice straw were studied after they were irradiated with electron beam. The results show that the relative crystalline degrees of these three celluloses decrease linearly and the position of their X- ray diffraction peak shifts towards smaller angles with the increasing irradiation dose. It is also shown that xylose in saw dust cannot protect the crystalline structure of cellulose against the electron beam exposure.

Key words Electron beam irradiation, Crystalline degree, Cellulose