

·研究简报·

植物纤维表面光致黄化及其反应机理的研究*

吴宗华

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

陈少平

(福建师范大学化学系 福州 350007)

关键词 植物纤维, 变角 XPS, 木质素, 提取物, 光致黄化

我们通常使用的纸张大多是通过化学方法处理木材而制成的, 它只利用了木材的一半. 用含木质素植物纤维(即通过机械作用将木材磨成纤维, 造纸上称之为机械浆)来造纸时, 几乎百分之百利用木材. 因此, 努力发展机械浆造纸是充分利用我国有限的森林资源和保护环境的一条重要途径. 阻碍机械浆造纸发展的一个技术难题是光致黄化. 由于机械浆制得的纸, 如新闻纸遇光会迅速泛黄, 所以机械浆不能用于文化用纸等中、高档纸张中. 一百多年来, 特别是全球环境保护意识日益高涨的今天, 含木质素植物纤维光致黄化一直是世界各地研究者关注的课题^[1,2]. 前文^[3,4]报道了机械浆制造过程中, 木质素中形成大量的 α -羰基和环共轭双键结构的形成是光致黄化的根本原因之一. 本文利用变角 XPS 测定了人工光照过程中植物纤维表面化学组成的变化, 发现了提取物成分在纤维表面上的富集也是光致黄化的重要原因.

1 材料与样品

热磨机械浆(TMP)由日本中越造纸公司提供; 漂白机械浆(BTMP)用 H_2O_2 漂白 TMP 制得; 纤维素纯度为 99.0%, 由日本东洋滤纸公司提供; 硫酸盐木质素和木聚糖由日本王子造纸公司提供; 特级松香由清流化工厂提供.

TMP 和 BTMP 按标准抄纸法制成纸样, 然后置于一个 400W 的金属卤灯(东芝 DR400)下进行照射. 卤灯装在通风橱内, 纸样上方 25cm 处. 橱内通风冷却, 温度为 25℃, 纸表面温度约为 35℃, 在这样的条件下热致黄化可忽略不计. 照射一定时间后剪下纸样, 真空干燥备用. 纤维素、木

质素、木聚糖和松香用微量红外制片机压片后, 真空干燥备用.

2 仪器

XPS 测定是在英国 Kratos 公司 AXIS-HSi X-射线光电子能谱仪上进行. 使用单色 $AlK\alpha$ 靶, 功率为 150W(15kV $\times$ 10mA), 通能选用 10.0eV, 并用低能电子流中和样品表面, 本底真空优于 10^{-7} Pa, 掠射角为 15°、30°、60°和 90°, 数据采集和处理(平滑、归一化和曲线拟合)全部在随机的 Sun 工作站上完成. 白色度测定在 MINOLTA-200 型色彩色差计上进行.

3 植物纤维组成的 XPS 分析

图 1c 为光照射 24h 后 BTMP 的 XPS C_{1s} 谱图, 由 5 个峰组成 C_1 (C—C)、 C_2 (C—O)、 C_3 (O—C—O 或 C=O)、 C_4 (O=C—O)和 C_5 (芳香环 π 电子的跃移). 为了解析 XPS 图谱, 对植物纤维各组分的模型化合物进行了分析, 表 1 列出各化合物的 O/C 比和各峰面积的百分比. 纤维素的结构单元为 $C_6H_{12}O_6$, 故有大的 O/C 比(0.73)和 C_2 峰(70%); 松香(提取物的模型化合物)主要成份枞酸的分子式为 $C_{19}H_{29}COOH$, 所以 O/C 和 C_2 峰比

Table 1 The O/C atomic ratio and the relative amounts (%) of different carbon(C_{1s}) of the model compounds

Compound	O/C	C_1	C_2	C_3	C_4
Cellulose	0.73	9	70	10	1
Xylan	0.56	32	51	15	2
Kraft lignin	0.35	52	37	5	6
Rosin	0.13	92	4	0	4

仅为 0.13% 和 4%，但松香的 C_1 峰很大(92%)，
羰基 C_4 峰面积较纤维素的大 4 倍。半纤维素的模
型化合物木聚糖和木质素的 O/C 比和各峰面积

的百分比介于纤维素和松香的之间。所以通过比
较这些值的变化，可以知道不同处理后植物纤维
表面各组成的变化。

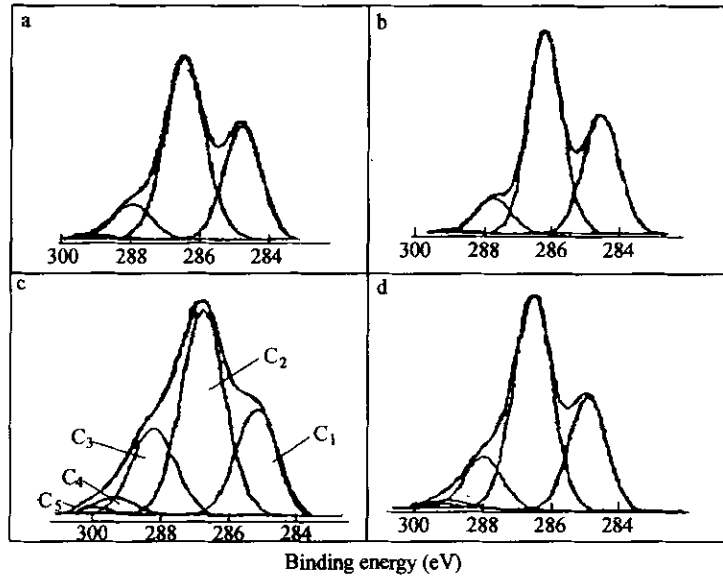


Fig. 1 XPS C_{1s} spectra of BTMP before irradiation at the angle 15° (a) and 90° (b) of emission, and after irradiation for 24h at 15° (c) and 90° (d)

4 光致黄化与 C_{1s} 的变化

植物纤维 BTMP 的白度随光照射时间增加而减小的趋势示于图 2。照射 3h 后，白度减少 9 个百分点；24h 照射后，BTMP 的白度仅为起始的 65%，说明 BTMP 光致黄化的趋势非常大。在 CIE $L^*a^*b^*$ 系统上，光照射 24h 的 BTMP 的亮度 L^* 从照射前的 92 减少到 88；红色度 a^* 从 -0.78 增加到 0.5，变化较小。但黄色度 b^* 从 13 倍增为 26，说明 BTMP 的光致白度下降主要是由于黄色度增加。

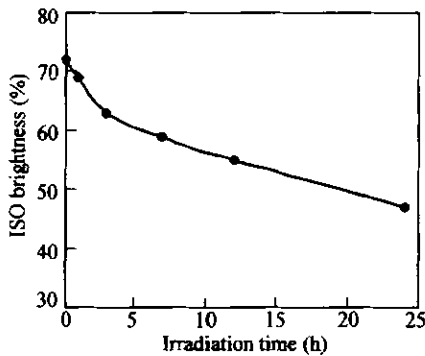


Fig.2 Decrease in ISO brightnesses of BTMP with increasing irradiation times

图 1 显示了光照射前后 BTMP 的 C_{1s} 光电子能谱图。O/C 比和各碳峰面积的百分比列于表 2。从图 1 和表 2，可以看到照射 24h 后， C_{1s} 谱图(图 1c 和图 1d)上出现 C_5 峰，它归属芳香环 π 电子的跃移，表明光照后植物纤维表面上形成新的芳环共轭结构。

Table 2 XPS C_{1s} peak analysis of BTMP irradiated by light for 24h

Emission angle(°)	O/C	Peak area(%)				
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Irradiation (0 h)						
15	0.49	35	54	10	1	
30	0.51	34	55	10	1	
60	0.52	33	56	10	1	
90	0.52	33	57	9	1	
Irradiation(24 h)						
15	0.56	33	44	18	3	1.4
30	0.57	32	46	19	3	1.4
60	0.59	31	52	14	2	1.0
90	0.59	31	54	13	2	0.7

照射前后 BTMP 的 O/C 比随变角 XPS 的掠射角增大而减小。由于 XPS 的取样深度与掠射角成反比，以及植物纤维中木素质 and 提取物的 O/C

比较纤维素小的多,上述结果意味着植物纤维的最外层表面较内层含更多的木质素和提取物.随光照射时间从 0 增加到 24h,掠射角为 10° 的 XPS 谱图显示 O/C 比由 0.49 增至 0.56,表明植物表面进行的是吸氧光化学反应.

随着光照时间的增加, C_1 和 C_4 峰不断增大, C_2 峰比例则不断减小.由表 1 可知, C_1 和 C_4 峰面积的增大表示植物纤维表面木质素和提取物的含量增大; C_2 峰面积减小反映了纤维素的含量的减少.由于木质素是具有三维结构的大分子,在光照中不能迁移,因此光照引起的 C_1 和 C_4 峰面积的增大表明提取物组分由植物纤维内部向最外表面移动.

表 2 中随 XPS 掠射角的减小, C_1 和 C_4 峰面积增大的事实也与上述现象一致.佑渡等^[5]报道

了 105°C 下加热处理植物纤维引起提取物成分在纤维表面富集.表 2 的 XPS 分析结果则首次揭示了光照射也导致提取物成分在植物纤维表面富集.由于提取物能使植物纤维的颜色变暗^[6],因此提取物在植物纤维表面的富集也是光致黄化的主要原因.

表 2 中的数据还指出随着光照时间的延长, C_3 和 C_5 的峰面积增大;且在同一照射时间下,随着 XPS 取样深度的减少, C_3 和 C_5 峰面积变大. C_3 归属于 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 或 $\text{C}=\text{O}$ 结构,其面积与 C_5 峰一起增大意味着植物纤维表面醌类结构的形成.过去的研究推论出醌类结构的形成是导致了植物纤维光致黄化的主要原因之一^[4,7].这里的分析结果支持上述推论,并且证实这些结构仅在植物纤维的极浅表面处形成.

REFERENCES

- 1 Heitner C, Schmidt J A. Proceeding of 6th International Symposium of Wood and Pulp Chemistry. Paris: TAPPI Press, 1993. 131~149
- 2 Gellerstedt G, Zhang L. J Wood Chem Technol, 1992, 12: 387~412
- 3 Wu Z H, Sumimoto M, Tanaka H. Holzforschung, 1994, 48: 400~404
- 4 Wu Z H, Sumimoto M, Tanaka H. J Wood Chem Technol, 1994, 15(1): 27~42
- 5 Ohno N, Sawatari A, Yoshimoto I. Japan Tappi, 1992, 46(10): 81~98
- 6 Bergman J. Svensk Papperstidning, 1965, 9(15): 339~347
- 7 Agarwal P M, Atalla R H, Forsskahl I. Holzforschung, 1995, 49(4): 300~312

STUDY ON MECHANISMS OF LIGHT-INDUCED DISCOLORATION ON SURFACES OF PLANT FIBERS

WU Zonghua

(Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

CHEN Shaoping

(Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract Surface analysis of a H_2O_2 -bleached thermomechanical pulp (BTMP) exposed to light irradiation were carried out by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to characterize the photochemical reactions on surfaces of the pulps. The XPS analysis revealed that the formation of the quinonoid structures and the richment of extractives onto the outermost surface of the pulps were responsible for the discoloration. The photochemical reactions mainly occurred on the outermost surfaces (less than 10nm) of the plant fibers.

Key words Mechanical pulp, Light-induced discoloration, XPS, Lignin, Extractives