

· 研究简报 ·

辐照亚硫酸纸浆结晶度的研究*

周瑞敏[†] 向群 马瑞德

(上海科学技术大学, 上海)

关键词 辐照、纤维素、结晶度、亚硫酸纸浆

纤维素分子中含有大量的羟基, 易形成氢键, 是结晶性很高的聚合物, 无论在研究工作和工业生产中, 这一性质都受到高度重视。纤维素在辐照场中的结晶行为, 也是被研究的重点。从已发表的研究结果看, 辐照纤维素的结晶行为有很大的差别。据有关文章报道^[1-7], 在 γ 射线和电子束射线的辐照场中, 纤维素的结晶结构没有变化。例如, 美国 Kansas 州立大学的 Beardmore 在论文^[6]中指出, 亚硫酸纸浆经高达 5MGY 剂量的射线辐照, 结晶结构没有一点变化。另有一些文章报道了相反的结果^[8-13]。例如, Seaman 在论文中指出^[13], 木材纤维素经 0.5MGY 剂量的射线辐照, 结晶度参数没有变化, 但剂量在 0.8MGY 以上, 结晶度下降很快。我们用电子束射线辐照亚硫酸纸浆, 经 X 衍射仪表征, 观察到它的结晶衍射峰强度随辐照剂量增高而下降, 直至完全消失。本文就以上现象进行专门讨论。

实验和方法

(1) 测定结晶度的条件

采用日本理学公司生产的 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪测亚硫酸纸浆的结晶度。X 光为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波。

(2) 相对结晶度计算

我们采用 Segal 计算结晶指数的方法图 1, 计算公式如下:

$$C, I\% (\text{相对结晶度}) = \frac{I_{002} - I_{a.m}}{I_{002}} \times 100\%$$

其中 I_{002} 为 (002) 晶格衍射角的极大强度 (任意单位), $I_{a.m}$ 为非结晶背景衍射的散射强度 (单位与 I_{002} 相同)。

(3) 纤维素样品的制备方法

方法 1: 亚硫酸纸浆用压片机压制成适合于 X 衍射仪测试用的薄片形状, 经静电电子加速器辐照, 再测其结晶度。在这过程中, 样品如需保存, 一律保存在干燥瓶中。

方法 2: 亚硫酸纸浆先用静电电子加速器辐照, 然后用粉碎机粉碎, 经压机压制成适合 X 衍射仪测试用的薄片形状后, 再测其结晶度。在这过程中, 如样品需保存, 同样存放于干燥瓶中。

结果和讨论

* 1988 年 7 月 22 日收到。

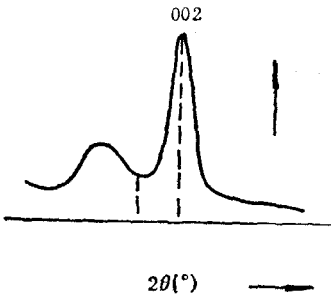


图 1 Segal 的纤维素结晶度经验算法

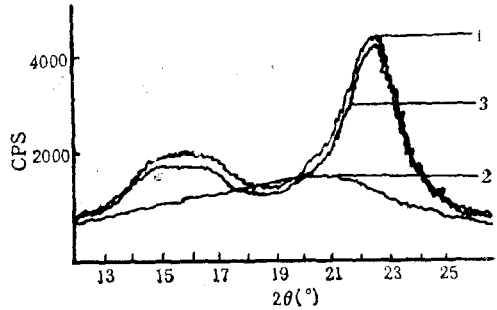


图 2 不同制样方法对辐照亚硫酸纸浆纤维素结晶度的影响

- (1) 未辐照样品;
- (2) 先粉碎后压片辐照的样品;
- (3) 先辐照后粉碎压片的样品。辐照剂量: 10MGY。

前言中已经讲到,辐照纤维素结晶度的测试结果有分歧,但至今没有一篇文章对此问题作进一步讨论和解释。我们对已发表的有关文章和报道中的实验和结果进行了分析和研究,设计了两种制备样品的方法,并作详细讨论图 2 中有三条 X 衍射谱图,曲线 1 是未经辐照的亚硫酸纸浆纤维素的谱图。这是天然纤维素典型的 X 衍射谱,其 002 峰 ($2\theta = 22^\circ$) 的峰强度代表了该样品的结晶强度,其相对结晶度为 71%。曲线 2 是由方法 1 所制得的辐照亚硫酸纸浆纤维素的 X 衍射谱,该样品经过 10 MGY 剂量的电子束射线辐照。曲线 2 与 1 比较,已发生了极大的变化,代表纤维素结晶强度的 002 峰从曲线 2 上消失,使得整个衍射曲线变得平滑,形成一条没峰没谷的弧线。该 X 衍射谱表明,亚硫酸纸浆纤维素的结晶结构已被电子束射线彻底破坏了。曲线 3 表示了由方法 2 所制得的样品的 X 衍射谱。尽管样品同样经过剂量为 10MGY 电子束射线的辐照,但所得的 X 衍射谱没有发生象曲线 2 那样的变化,而与曲线 1 重合。这结果表明,该样品的相对结晶度仍是 71%,与未辐照的亚硫酸纸浆纤维素的一样。

那么,为什么制样方法不同会导致实验结果的差异呢? 问题在纤维素本身的性质上,这是事物变化的内因。从 Blackwell 提出的海藻纤维素的单位晶胞模型看(图 3),纤维

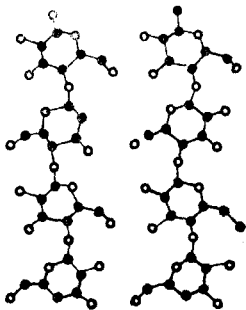


图 3 Blackwell 纤维素 1 平行链模型的投影——分子内外的氢键

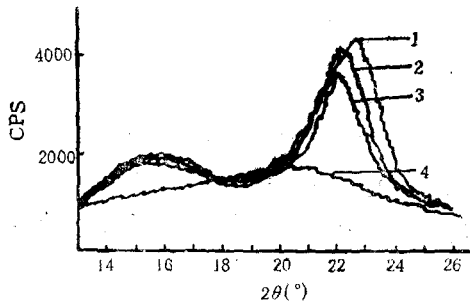


图 4 辐照剂量对亚硫酸纸浆纤维素结晶度的影响
(1)未辐照的样品;(2) 3 MGY; (3) 5MGY; (4) 10MGY

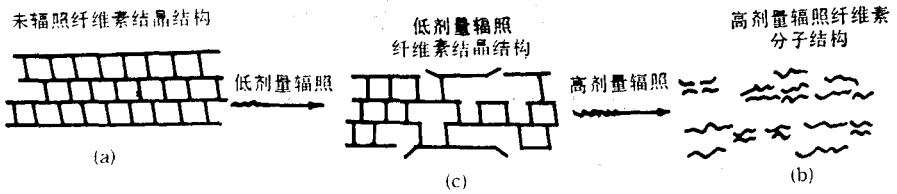


图 5 纤维素结晶结构在辐照场中的变化模型

素分子的构型和分子上大量羟基的存在,使纤维素极易形成分子内外氢键,造成纤维素分子高度结晶的状态。在辐照场中,纤维素分子和氢键因大剂量射线辐照而被破坏,引起结晶强度的下降,图 4 展示了亚硫酸纸浆纤维素结晶度在辐照场中的这一变化规律(采用方法 1 制备实验的样品)。曲线 1 是未辐照样品的谱图,相对结晶度为 71%。曲线 2 是经过 3MGY 剂量电子束辐照样品的谱图,其相对结晶度降至 64.6%。当辐照剂量为 5MGY 时,样品的相对结晶度只有 52.8%(曲线 3)。曲线 4 是样品经 10MGY 剂量电子束辐照后测得的谱图,表示纤维素结晶强度的 002 峰消失,结晶结构不复存在。2 纤维素在高剂量辐照场中,大分子大量被裂解成分子量较小的分子,但分子的结构和构型没有变。一旦条件成熟,非常容易结晶。方法 2 的制样工艺正好提供了这种条件。纤维素辐照后,质地变得疏松,分子间距变大,单位比表面积增加^[45]。在方法 2 中,辐照样品又用粉碎机粉碎,压机压片制样,强大的机械剪切力和压力,不仅大大加速了辐照纤维素分子的运动,也压缩了分子间的距离,促使分子内外氢键重新键合,分子排列又趋规整,结晶重新出现。这时,所测的辐照纤维素结晶强度参数只能象图 2 中曲线 3 那样的结果,纤维素结晶度在辐照场中的变化规律被纤维素重结晶现象掩盖了。

下面试以模型说明纤维素结晶结构在辐照场中的变化规律和辐照纤维素重结晶的现象。图 5 中的 a 模型表示未辐照纤维素结晶区分子的结构,分子排列得非常规整。b 模型表示纤维素在辐照场中分子主链和氢键已有部分断裂,但仍保持较完整的结构。c 模型表示纤维素经高剂量电子束射线辐照,大分子已经裂解成许多分子量较小的分子,分子排列紊乱。图 6 中 a 模型表示高剂量射线辐照的纤维素分子结构。b 模型表示辐照纤维素经外力作用后,分子间的氢键重新键合,结晶结构恢复的情况。

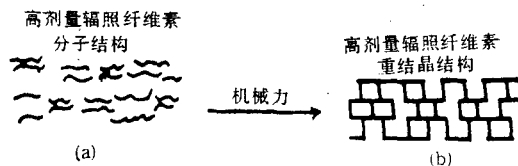


图 6 辐照纤维素重新结晶模型

综上所述,得出以下几点: 1. 辐照纤维素样品的制备方法能影响 X 衍射法测定结晶度的结果; 2. 纤维素结晶度随辐照剂量增加而逐渐下降,直至完全消失; 3. 方法 1 可以避免辐照纤维素的重结晶,完整地保持亚硫酸纸浆纤维素辐照后的原始状态,客观地反映了亚硫酸纸浆纤维素结晶度在辐照场中的变化规律; 4. 方法 2 造成了辐照亚硫酸纸浆纤维素的重结晶,向我们揭示了在外力作用下纤维素的重结晶性。

参 考 文 献

- [1] Takamuku, S., Miyamoto, Y. and Hachibama, Y., *WOOD RES*, 1961, 63, 1043.
[2] Hirai, N., Date, M. and Fakada, E., *Mokuzai Gakkaishi*, 1968, 14, 252.
[3] Murayama, T., *Mokuzai Kohgyo*, 1963, 18, 69.
[4] 砂田毅,木下商策,原子力工业,1977,441.
[5] 叶良华,梅周蕾,核技术,1981,4.
[6] Beardmore, D. H., Fan, L. T. and Lee, Y. H., *Biotechnol Letter*, 1980, 2(40), 435.
[7] Arthur, J. C., Blouin, F. A. and Demint, R. J., *American Dyesorff*, 1960, 49, 21.
[8] Han, Y. W., Catano, E. D. and Ciegler, A. J., *Are Food Chen in Press*, 1982.
[9] Seifert, Holz als Roh-und Werk Stoff 1964, 22, 267.
[10] Ishiguro, T., Hirai, N., Takamura, T. and Asano, M., *Mokuzai Kohgyo*, 1973, 28, 449.
[11] Gote, T., Harada, H. and Saiki, H., *Bull Kyoto Univ. Forest*, 1974, 46, 153.
[12] Aoki, T., Normoto, M. and Yamada, T., *Wood Res*, 1977, 62, 19.
[13] Saeman, J. F., Millett, M. A. and Lawton, E. J., *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 2848.
[14] 马瑞德,周瑞敏,陈驹声,工业微生物,1986,16,1.
[15] Delides, C. G., Panagotatidis, C. I. and Ligapanagiofalidis, O. C., *Textile Research*, 1981, 5, 311—313.

EFFECT OF IRRADIATION ON THE CRYSTALLINITY OF
SULPHITE CELLULOSE

ZHOU Ruimin XIANG Qun and MA Ruide

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

ABSTRACT

The effect of electron beam on the crystallinity of irradiated sulphite cellulose have been investigated by X-diffraction. When two methods of making the X-ray diffraction samples were used, contradictory results were obtained. It is thought that at high dose, the crystallinity of cellulose might be destroyed by radiation and decreased with increasing the radiation dose. Our experiments have proved that when the irradiated cellulose is pressed by mechanical force in procedure of making the X-ray diffraction sample, the crystallinity of irradiated cellulose will be recovered because of its recrystallization. The aforementioned phenomenon could be explained with models. A method to determine the crystallinities of irradiated cellulose was suggested.

Key words Irradiation, Cellulose, Crystallinity, Sulphite cellulose