

γ 射线辐照对竹纤维素分子量及分子量分布的影响

杨革生 魏孟媛 邵惠丽 胡学超

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051)

摘要 采用 ^{60}Co γ 射线对造纸级竹纤维素浆粕进行辐照处理, 用粘度法及凝胶渗透色谱法表征了辐照处理后竹纤维素的分子量及分子量分布的变化规律, 并推出其辐射裂解的 $G(s)$ 值为 $0.94\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ 。结果表明, 竹纤维素是较易辐射裂解的聚合物, 竹纤维素的平均聚合度(或相对分子量)是吸收剂量的函数, 随着吸收剂量的增加, 竹纤维素分子量降低, 分子量分布变窄。

关键词 竹纤维素, γ 辐射, 分子量, 分子量分布, $G(s)$ 值

中图分类号 O644.23, O636.1+1, TQ352.62, TQ353.4+1

竹纤维素纤维是近年来开发的一种新型纤维素纤维, 具有明显不同于棉、木型纤维素纤维的独特风格, 耐磨性、吸湿性、悬垂性俱佳, 手感柔软, 穿着凉爽舒适, 染色性能优良, 光泽亮丽, 且有较好的天然抑菌效果, 此外还具有竹子的清香、负离子效应等特殊性能。目前, 再生竹纤维素纤维由两种工艺制备, 即传统的粘胶工艺以及绿色环保的 Lyocell 工艺, 但竹纤维素的聚合度不能过高, 否则不易溶解与纺丝。现有造纸级竹浆粕的平均聚合度都在 1000 以上, 且半纤维素含量过高, 一般不宜直接用于纺丝加工, 须经一系列变性处理制成纤维级竹浆粕, 才能用粘胶工艺生产再生竹纤维素纤维^[1,2]。处理成本较高, 且会产生大量废水, 不利于环境保护。

采用 Lyocell 工艺制造再生竹纤维素纤维, 克服了传统粘胶工艺污染严重、工艺流程长的缺点, 对竹纤维素浆粕中 α 纤维素含量的要求也不象粘胶法工艺那么高, 适量的半纤维素的存在反而有利于纺丝加工, 并可改善纤维的染色性能及抗原纤化性能等。而且, Lyocell 工艺只需对造纸级竹浆粕进行较为简单的预处理降低聚合度, 就可满足纺丝要求, 生产成本大大降低, 纤维性能也更优良。

纤维素降解的方法主要有酸水解降解、氧化降解、碱性降解及酶降解等, 这些方法的工艺条件控制复杂, 还产生大量废水。相比之下, 对聚合度较高的造纸级竹浆进行辐射降解处理, 工艺流程短, 生产费用低, 也不产生废水。为了获得可纺性较好的竹纤维素浆粕, 用 ^{60}Co γ 射线对高平均聚合度的

造纸级竹浆粕进行辐照处理, 用粘度法及凝胶渗透色谱法表征了辐照前后竹纤维素分子量及分子量分布的变化情况, 为选择合适的辐照条件提供依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验原料

造纸级竹纤维素浆粕, 慈竹, 硫酸盐法, 含水率约 10%, 四川中雅纸业有限公司; N, N-二甲基乙酰胺(N, N-Dimethylacetamide, DMAc), Fluka 公司, 高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)级; LiCl, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 甲醇, HPLC 级, 中国医药集团有限公司; 聚苯乙烯标样为: 13.0k、65.5k、185k、668k、1010k、2540k, (美国 Waters 公司)。

1.2 造纸级竹浆粕的辐照处理

钴源, 中国科学院上海应用物理研究所, 活度为 $8.1\times 10^{15}\text{Bq}$, 辐照条件: 静态, 空气气氛, 剂量率为 1.3kGy/h , 造纸级竹浆粕吸收剂量分别为 0、5、10、30 和 60kGy , 处理后的样品相应记为 1#、2#、3#、4#、5#。

1.3 分子量及其分子量分布的分析

1.3.1 粘度法^[3] 将一定量的竹纤维素浆粕溶解在铜氨溶液中, 在 25°C 的恒温水浴中, 用 0.6mm 的毛细管粘度计测定不同竹纤维素铜氨溶液流经毛细管所需时间, 然后采用下式计算溶液的增比粘度 η_r

上海市“重中之重”学科资助、东华大学校基金(04012)资助

第一作者: 杨革生, 男, 1967 年 7 月出生, 1999 年毕业于东华大学获工学硕士学位, 目前为东华大学在职博士研究生, 材料学专业

收稿日期: 初稿 2006-12-19, 修回 2007-02-07

和竹纤维素样品的平均聚合度 $\overline{DP}_v$:

$$\eta_r = (t_i - t_0)/t_0 \quad (1)$$

$$\overline{DP}_v = 2000\eta_r/C \times (1 + 0.29\eta_r) \quad (2)$$

式中, t_0 和 t_i 分别是铜氨空白溶液和纤维素铜氨溶液流经毛细管的时间; C 是纤维素铜氨溶液中纤维素的质量百分数。

1.3.2 凝胶渗透色谱 (Gel permeation chromatography, GPC) 法^[4-6] 主要实验仪器: Waters 1525 二元高压梯度泵、Waters 2410 示差折光检测器、柱温箱。

1.3.3 竹纤维素的溶解 称取 10mg 粉碎的竹纤维素原料放入 10mL 的离心管中, 加入 5mL 蒸馏水, 让竹纤维素在水中完全溶胀, 放置过夜, 然后将样品以 4000 r/min 离心 15min, 去除上层清液, 加入 5mL 甲醇, 搅拌 15min, 静置 30min, 离心并去除清液。将上述置换过程重复 3 次, 再用 DMAc 重复置换 3 次, 最后加入 8% LiCl/DMAc (w/v) 溶液 1.25mL, 搅拌 60s, 放置 48h 以完全溶解竹纤维素样品。最后, 用 DMAc 稀释至 20mL, 配成浓度为 0.05% 的竹纤维素溶液, 用装有 0.45 μ m 过滤膜的针

头式过滤器过滤后注入样品瓶待测。

1.3.4 流动相的配制 将 LiCl 在 110 $^{\circ}$ C 下干燥数小时, 放入装有 P₂O₅ 的干燥器内冷却, 防止吸湿。配制 0.5% LiCl/DMAc (w/v) 溶液时, 先将 1000mL DMAc 溶液加热到 100 $^{\circ}$ C, 再加入 5g 干燥后的 LiCl, 搅拌直至 LiCl 溶解, 然后用 0.45 μ m 的膜过滤后作为流动相使用。

1.3.5 GPC 分析条件 色谱柱为三根串联的 Waters 原装 Styragel HR3、HR4 与 HR5 凝胶色谱柱 (7.8 $\times$ 300mm 不锈钢柱, 柱内填充高性能、全孔、高度交联的苯乙烯-二乙烯苯共聚物粒子); 流动相为 0.5% w/v LiCl/DMAc 溶液, 流速为 1mL/min; 柱温和示差折光检测器检测温度为 50 $^{\circ}$ C; 进样体积 200 μ L; 运行时间 45min; 数据采用 Waters 公司 Breeze 软件处理。

1.3.6 校正 以窄分布的聚苯乙烯为标样, 通过其流出体积对其相对分子质量作图, 得到一次校准方程。

2 结果和讨论

2.1 辐照对竹纤维素平均聚合度的影响

采用铜氨粘度法测定了不同吸收剂量辐照处理后的竹纤维素浆粕的平均聚合度, 结果见表 1。

Table 1 Effect of γ -radiation on the molecular weight of bamboo cellulose

Sample No.	Absorbed dose /kGy	Degree of polymerization
1#	0	1168
2#	5	693
3#	10	529
4#	30	335
5#	60	173

随着吸收剂量的增加, 竹纤维素的平均聚合度即平均分子量降低, 将表 1 中平均聚合度的倒数 ($1/\overline{DP}_v$) 对吸收剂量 (D) 作图 (见图 1), 发现 $1/\overline{DP}_v$ 与 D 有较好的线性关系。据文献[7]报道, 对于典型的辐射裂解型聚合物, 只有当分子量趋于无规分布时, 平均聚合度的倒数与吸收剂量之间才有线性关系。因此可认为, 原始竹纤维素的分子量分布接近于无规分布。

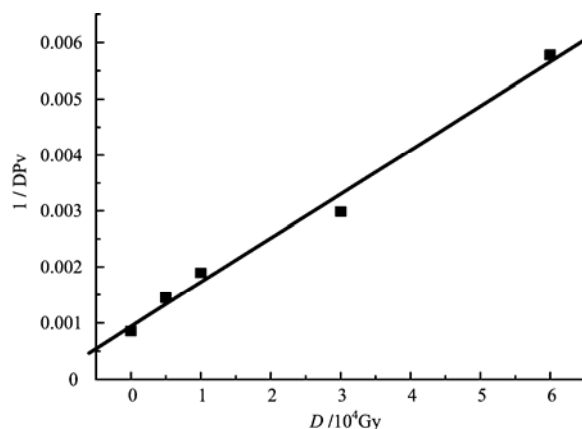


Fig.1 Relationship between $1/\overline{DP}_v$ and absorbed dose D

由图 1 得到的 $1/\overline{DP}_v$ 与 D 的线性方程为:

$$\frac{1}{\overline{DP}_v} = 9.38 \times 10^{-4} + 7.87 \times 10^{-4} D \quad (\text{相关系数 } R \text{ 为 } 0.99) \quad (3)$$

纤维素大分子的重复单元的分子量为 162, 因此, 式 (3) 可转化为:

$$\frac{10^5}{\overline{M}_v} = 0.58 + 0.49 D \quad (4)$$

式中, 吸收剂量 D 的单位为 10kGy, $\overline{M}_v$ 为粘均分子量。

式 (3) 和式 (4) 表明, 在 ^{60}Co γ 射线辐照下, 竹纤维素的平均聚合度或相对分子量是吸收剂量的函数, 通过吸收剂量控制可方便地获得预期平均聚合度或相对分子量的竹纤维素样品。

2.2 竹纤维素辐射裂解 $G(s)$ 值

聚合物辐射裂解的难易通常用裂解的 $G(s)$ 值来表征, $G(s)$ 定义为聚合物每吸收 100eV 的能量所引起的分子链的断裂数。假设聚合物的起始数均分子量为 $\overline{M}_n^0$, 经过剂量 D 辐照后数均分子量为 $\overline{M}_n$, 则 $G(s)$ 与 $\overline{M}_n$ 有如下关系^[8]:

$$N_A/\overline{M}_n = N_A/\overline{M}_n^0 + G(s)D \times 6.25 \times 10^{17} \quad (5)$$

式中, N_A 为阿伏加德罗 (Avogadro) 常数, 取为 6.02×10^{23} 。当聚合物的分子量分布为无规分布时, 数均分子量 $\overline{M}_n$ 与粘均分子量 $\overline{M}_v$ 之间的关系可用一个 γ 函数 $\Gamma(\alpha+1)$ 表示^[9,10], 即:

$$\overline{M}_v/\overline{M}_n = [(1+\alpha)\Gamma(\alpha+1)]^{1/\alpha} \quad (6)$$

式中, α 为 Mark-Houwink 方程式中的指数常数, 本实验条件下 $\alpha=0.81$ ^[11]。由前述, 竹纤维素的分子量分布近似无规分布, 故由式 (6) 可求得 $\overline{M}_v/\overline{M}_n=1.91$, 代入式 (4) 得:

$$\frac{10^5}{\overline{M}_n} = 1.11 + 0.94 D \quad (7)$$

比较式 (7) 和式 (5), 便可得到竹纤维素辐射裂解的 $G(s)$ 值为 9.05 分子数/100eV, 换算成国际单位 (SI) 应为 $0.94 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ 。由此看出, 竹纤维素是较易辐射降解的聚合物, 采用辐照方法处理竹纤维素经济可行。

2.3 辐照对竹纤维素分子量分布的影响

纤维素结构复杂, 难以用溶剂直接溶解, 须在溶解前将其活化以削弱分子间的作用力、破坏纤维素的微细结构, 使纤维素溶于 LiCl/DMAc 体系中^[12]。活化纤维素有很多方法^[13,14], 本实验采用的是用水活化纤维素, 然后再用溶剂甲醇及 DMAc 置换。

Ekmanis^[15]分析了 LiCl 浓度对纤维素 GPC 测试的影响, 认为 0.5% LiCl/DMAc 作流动相最佳, 所以目前国外大都采用 0.5% LiCl/DMAc 作流动相测试纤维素 MWD。而在溶解纤维素时, LiCl/DMAc 溶剂中的 LiCl 的最佳浓度在 5%—9% 范围内, 具体取决于纤维素的浓度以及浆粕来源, 通常将纤维素溶解在 8% LiCl/DMAc 溶液中, 再稀释成 0.5% LiCl/DMAc 以进行 GPC 测试。

对于 GPC 法, 校准是非常重要的。由于缺乏窄分布的纤维素标样, 通常用聚苯乙烯或聚麦芽三糖标样来校准^[16]。尽管获得的数据是相对的, 但仍可用来比较竹纤维素的相对分子质量及其分布的差异。本文以聚苯乙烯为标准样品, 对流出体积 V_e 和相对分子质量作图, 得到图 2 所示的校准曲线, 校准方程为 $\log M_w = 10.05536 - 0.21803 V_e$, 相关系数 $R^2 = 0.99524$ 。

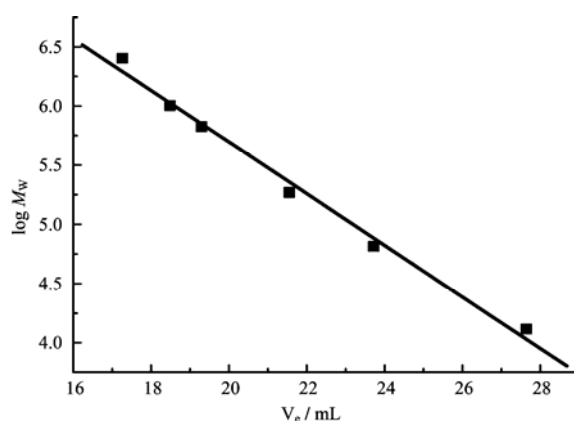


Fig.2 GPC calibration curve obtained by using polystyrene as the standard

根据图 2 的校准曲线, 采用 Breeze 软件对实验测定的竹纤维素样品的 GPC 谱图进行计算, 可以得

到其平均相对分子质量和相对分子质量分布(见表 2 及图 3)。表 2 列出了辐照竹纤维素的 GPC 测定结果(包括数均相对分子质量、重均相对分子质量、峰值相对分子质量和多分散指数 D),并与用铜氨法测得的纤维素的聚合度进行了对比。由表 2 可见, GPC 法与铜氨法测得的结果有些不同,但是纤维素相对分子质量的大小顺序是相同的,即随着吸收剂

量的增加,竹纤维素的平均聚合度或相对平均分子量降低。由图 3 及表 2 还可看出,辐照竹纤维素的分子量分布与辐照前相比变窄。原因是竹纤维素的辐射裂解属无规裂解, ^{60}Co γ 射线对竹纤维素分子的非晶区和结晶区并无选择性。分子量大的竹纤维素分子链单元多,其辐射降解的几率也大,纤维素分子量分布变窄。

Table 2 Comparison between the results obtained by GPC and cuprammonium hydroxide solution method

Samples	Dose /kGy	GPC method				Cuprammonium hydroxide Solution method	
		$\overline{M}_n/\times 10^4$	$\overline{M}_w/\times 10^4$	$M_p/\times 10^4$	$D=\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{DP}_v$	$\overline{M}_v/\times 10^4$
1#	0	25.20	152.53	278.52	6.05	1168	18.92
2#	5	20.97	112.02	179.95	5.34	693	11.23
3#	10	18.78	86.53	71.55	4.61	529	8.57
4#	30	16.19	51.15	47.79	3.16	335	5.43
5#	60	11.64	26.86	27.53	2.31	173	2.80

* $\overline{M}_v$ is the average viscosimetric molecular weight determined by the cuprammonium hydroxide solution method

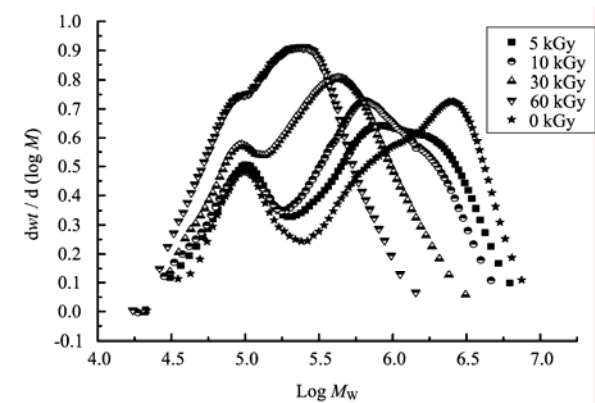


Fig.3 MWDs of bamboo cellulose samples irradiated to different doses

3 结论

(1) 竹纤维素是一种易辐射裂解的聚合物,其辐射裂解的 $G(s)$ 值为 $0.94\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$, 其平均聚合度或相对分子量与吸收剂量存在函数关系,通过吸收剂量控制可方便地获得预期平均聚合度或相对分子量的竹纤维素。

(2) 竹纤维素的平均聚合度随吸收剂量的增加而减小,分子量分布变窄。

参考文献

1

朱长生, 郑书华, 赵建芬, 等. 中国专利, ZL00135021.8, 2002

ZHU Changsheng, ZHENG Shuhua, ZHAO Jianfen, *et al.*

2

沈望浩, 郑明伟, 孙金莲, 等. 中国专利, ZL02112175.3, 2004

SHEN Wanghao, ZHENG Mingwei, SUN Jinlian, *et al.*

3

孔行权. 中华人民共和国纺织工业部部颁标准, FJ517-82, 1985

KONG Xingquan. China Textile Industry Ministry Standard, FJ517-82, 1985

4

Silva Arene A, Laver Murry L. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Journal, 1997, 8(6): 173-180

5

Jerosch H, Lavedrine B, Cherton J C. J Chromatography A, 2001, 927(1): 31-38

6

张慧慧. 东华大学博士论文, 2004. 26-40

ZHANG Huihui. Doctoral dissertation, Donghua University, 2004. 26-40

7

M Dole. The Radiation Chemistry of Macromolecules. NY: Academic Press, 1972. 28-42

8

翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞编著. 高分子材料辐射加工技术及进展. 北京: 化学工业出版社, 2004. 26-49

ZHAI Maolin, YI Min, HA Hongfei. Radiation processing technology and progress in polymer materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 26-49

9

赵文伟, 于黎, 钟晓光, 等. 功能高分子学报, 1994, 7(1): 42-46

ZHAO Wenwei, YU Li, ZHONG Xiaoguang, *et al.*

J

- Funct Polym, 1994, 7(1): 42-46
- 10 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953. 311-313
- 11 刘仁庆编著. 纤维素化学基础. 北京: 科学出版社, 1985. 86-91
- LIU Renqing. The Basic Chemistry of Cellulose. Beijing: Science Press, 1985. 86-91
- 12 Röder T, Morgenstern B, Schelosky N. Polymer, 2001, 42(16): 6765-6773
- 13 Cuculo J A, Hudson S M, Wilson A V. International Fiber Journal, 1993, 8(3): 50-57
- 14 Dawsey T R, McCormick C L. J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys, 1990, C30(384): 405-440
- 15 Ekmanis J L. Proceedings of the Conference on GPC Analysis of Cellulose. Pittsburgh, Atlanta City, NJ, 1986. 251-252
- 16 Bikova T, Treimanis A. Carbohydr Polym, 2002, 48(1): 23-28

Effect of γ -ray radiation on the molecular weight and its distribution of bamboo cellulose

YANG Gesheng WEI Mengyuan SHAO Huili HU Xuechao

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 200051)

ABSTRACT Bamboo cellulose pulp was irradiated in air by ^{60}Co γ -rays. Effects of γ -ray irradiation on the molecular weight and its distribution of bamboo cellulose were investigated by viscosimetry and gel permeation chromatography. The $G(s)$ value was estimated at $0.94\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$. The results showed that molecular weight of irradiated bamboo cellulose decreased and the molecular weight distribution narrowed with increasing dose.

KEYWORDS Bamboo cellulose, Irradiation, Molecular weight, Molecular weight distribution, $G(s)$ value

CLC O644.23, O636.1+1, TQ352.62, TQ353.4+1