

γ 射线辐照处理竹材化学组分及结晶度变化研究

孙丰波¹, 江泽慧¹, 费本华^{1*}, 陆方¹, 于子绚¹, 常祥祯²

1. 国际竹藤网络中心, 国家林业局竹藤科学与技术重点实验室, 北京 100102

2. 北京市林业工作总站, 北京 100029

摘要 利用核磁共振波谱仪和X射线衍射仪,对 γ 射线辐照处理前后的竹材进行CP/MAS ^{13}C -NMR图谱、XRD光谱分析,得出竹材细胞壁主要化学组分在辐照过程中结构和性质的变化规律。随着辐照剂量升高,竹材纤维素结晶度呈现先升高后降低的趋势,半纤维素发生降解,木质素由非酚型向酚型转变。

关键词 竹材; γ 射线; 辐照; 化学组分; 结晶度

中图分类号: TQ351 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)07-1922-03

引言

竹子生长周期较短,具有较强的可再生性,在生产和加工利用中对环境友好,是有效缓解木材供需矛盾的重要森林资源。近年来,竹材的广泛利用,在促进社会经济发展和生态环境保护等方面发挥了重要作用^[1]。竹材细胞壁主要由纤维素、半纤维素和木质素等高分子物交织而成,纤维素构成细胞壁的网状骨架,半纤维素和木质素则填充在纤维之间和微细纤维之间,发挥“黏合剂”和“填充剂”的作用,三者相互交织成多个薄层,构成竹材细胞壁^[2],它们的化学结构、性质以及相互关系,对于竹材的物理力学等性能具有决定性作用。然而三者交织混聚,较难分离提纯,不利于竹材细胞壁化学性质的分析表征。

固体核磁共振法是目前在分子和原子尺度上揭示木材等生物质材料化学特性的重要方法^[3-5]。不仅能克服混聚物化学组分分离困难的特点,且分析结果直观准确,操作高效便捷,原理科学。本文利用 Co^{60} γ 射线对实体竹材进行辐照处理,采用CP/MAS ^{13}C -NMR技术,测定辐照前后竹材主要化学组分的CP/MAS ^{13}C -NMR波谱,归属主要谱线,分析辐照过程中竹材化学组分的主要化学结构和性质变化,并可采用X射线衍射仪定量分析辐照前后竹材的结晶度变化,对于揭示竹材 γ 射线辐照效应、机理具有重要意义,并为 γ 射线辐照技术在生物质材料性能改良和加工利用领域中的应用

研究奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料及处理

本文采用产自浙江省杭州地区的4年生毛竹(*P. pubescens* Mazel ex H de Lehaie)为研究对象,选取颜色、密度相近的竹块试样进行 Co^{60} - γ 辐照处理,辐照剂量分别为20, 30, 50, 100, 300, 500和1 000 kGy,剂量率4.4 kGy $\cdot\text{h}^{-1}$ 。筛取60~80目之间的素材和辐照后的竹粉,并将其烘至绝干。

1.2 仪器与条件

(1) BURKER AV300核磁共振波谱仪,4 mm MAS探头,脉冲程序cp av,预扫延迟5sec,观测道采样频率、旋转频率、采样次数分别为:75.47 MHz,5 000 Hz,6 k,观测道脉冲宽度、功率分别为3 000 μsec ,1.2 dB,去偶道去偶功率定为-4.3 dB。

(2) X射线衍射仪结晶度测试,样品扫描范围为 $5^\circ\sim 55^\circ$ (2θ)角,采用Segala等的经验法,计算纤维素相对结晶度的数值,计算公式如下:

$$\text{Crl} = (I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002} \times 100\%$$

其中,Crl为相对结晶度百分率; I_{002} 为(002)晶格衍射角极大强度; I_{am} 与 I_{002} 代表 2θ 角近于 18° 时非结晶背景衍射的散射强度。

收稿日期: 2010-08-09, 修订日期: 2010-11-11

基金项目: 国家“十一五”科技支撑课题(2008BADA9B03)资助

作者简介: 孙丰波, 1982年生, 国际竹藤网络中心助理研究员 e-mail: sunfengbo@icbr.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: feibenhua@icbr.ac.cn

2 结果与讨论

2.1 γ 射线辐照处理竹材化学组分变化

2.1.1 竹材 CP/MAS ^{13}C -NMR 谱主要谱线归属

通过交叉极化方法(CP)和魔角旋转法(MAS),可获得固体高分辨率光谱-CP/MAS ^{13}C -NMR^[6,7]。根据不同的吸收信号对应不同状态的碳^[8-10],可获得木材细胞壁主要组分,如纤维素、半纤维素和木质素等的 CP/MAS ^{13}C -NMR 光谱^[11-13]。根据碳原子在典型 CP/MAS ^{13}C -NMR 谱中吸收信号的对应关系,以普通竹材的 CP/MAS ^{13}C -NMR 谱为例(图1),对主要谱线进行归属。对于纤维素分子, $\delta 104.5$ 为 C_1 的峰, $\delta 74$ 为 C_2 和 C_3 的峰, $\delta 88\sim\delta 83$ 为 C_4 的峰, $\delta 71$ 为 C_5 的峰, $\delta 64\sim\delta 61$ 为 C_6 的峰; $\delta 153$ 和 $\delta 147$ 分别对应非酚型和酚型紫丁香基木素的 C_3 和 C_5 , $\delta 22$ 和 $\delta 173$ 分别对应乙酰甲基碳、乙酰基羰基碳。

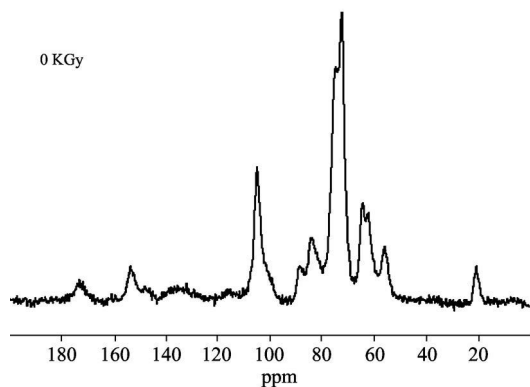


Fig 1 CP/MAS ^{13}C -NMR spectra of bamboo powder

2.1.2 辐照竹材 CP/MAS ^{13}C -NMR 谱分析

辐照前后竹材固态核磁共振 CP/MAS ^{13}C -NMR 图谱,如图2所示。 $\delta 74$ 对应纤维素、半纤维素分子中 C_2 和 C_3 的峰, $\delta 71$ 对应纤维素、半纤维素分子中 C_5 的峰。不同辐照处理下竹材的 ^{13}C -NMR 谱显示,当辐照剂量为20, 30, 50和100 kGy时,相比未辐照竹材, $\delta 74$ 和 $\delta 71$ 峰值表现愈加尖锐,且 $\delta 74$ 峰的增幅高于 $\delta 71$ 。表明在低剂量(100 kGy以下) γ 射线的辐照作用下,随着辐射剂量增加,竹材细胞壁内半纤维素和纤维素分子链的羟基逐渐增多,环上羟基增加数量更为显著;辐照剂量为300 kGy时, $\delta 74$ 和 $\delta 71$ 峰值渐弱,辐照剂量增至1000 kGy时, $\delta 74$ 和 $\delta 71$ 峰值极大减小, $\delta 74$ 峰几乎消失。可见,低剂量的辐照起到了一定的催化、活化作用,促进了羟基的形成,随着辐照剂量继续增加(高于100 kGy),降解作用更为突出,纤维素分子中环上羟基开始不断减少。

$\delta 22$ 和 $\delta 173$ 分别为半纤维素中乙酰基(CH_3-COO)、乙酰基碳(CH_3-COOR)的特征峰,未辐照竹材半纤维素含量相对较高,因此其 $\delta 22$ 和 $\delta 173$ 峰较为尖锐。辐照剂量为100 kGy时, $\delta 22$ 和 $\delta 173$ 峰明显减弱,峰顶渐趋平缓。辐照剂量增至300~1000 kGy时, $\delta 22$ 和 $\delta 173$ 峰减弱趋势更加显著。表明 γ 射线辐照竹材的过程中,半纤维素不断被降解或发生

反应。辐照剂量高于100 kGy后,半纤维素降解速度加剧,部分降解产物重新发生化学反应,使得半纤维素的相对量逐渐减少。

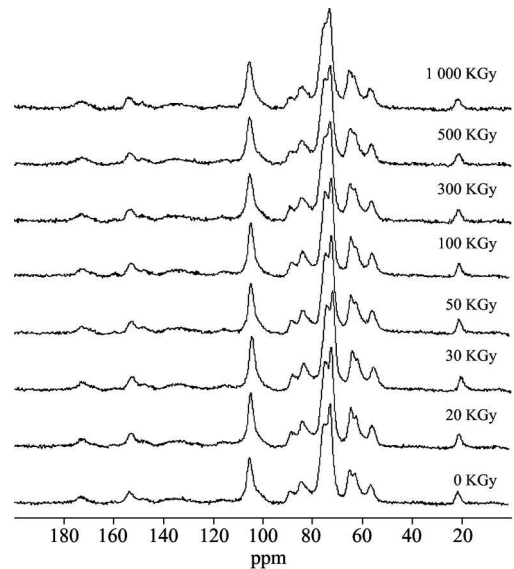


Fig 2 CP/MAS ^{13}C -NMR spectra of bamboo powder under different irradiation dose

$\delta 55$ 为木质素中甲氧基碳 $-\text{OCH}_3$ 的特征峰, $\delta 153$ 和 $\delta 147$ 分别为非酚型、酚型紫丁香基木素中 C_3 和 C_5 的特征峰。图2中,普通竹材 $\delta 153$, $\delta 147$ 和 $\delta 55$ 峰较为尖锐,当辐照剂量从20 kGy增加至100 kGy时, $\delta 55$ 峰变化不明显;辐照剂量为300~1000 kGy时, $\delta 55$ 峰值明显减小,且出现平头峰。 $\delta 153$ 和 $\delta 147$ 峰则随着剂量增加分别呈现渐弱和渐强的趋势。辐照剂量增至1000 kGy时, $\delta 147$ 峰更为尖锐。表明随着辐照剂量的增大,木质素发生了缩合反应,并且其化学结构由非酚型向酚型转变。

2.2 γ 射线辐照处理竹材结晶度变化

图2中纤维素分子链的 C_4 和 C_6 峰均分裂为高场、低场两个峰,其中 C_4 的结晶和非结晶组分特征峰分别为 $\delta 88$ 和 $\delta 83$, C_6 的结晶和非结晶组分的特征峰分别为 $\delta 64$ 和 $\delta 61$ 。研究表明,结晶区纤维素分子链为完全规整的定向排列,无定形区纤维素分子链则排列无序,结合松散,不构成晶格分子^[14]。当辐照剂量由20 kGy增至100 kGy时, $\delta 64$ 峰逐渐尖锐,表明纤维素的结晶度有所升高;当辐照剂量从300 kGy增至1000 kGy时, $\delta 64$ 峰转而变弱,表明竹材的纤维素结晶度在此辐照程度下开始降低,并且随着辐照剂量的增高,纤维素结晶度降低愈加明显。对于 C_4 峰,当辐照剂量从20 kGy逐渐增加到100 kGy时,辐照竹材的 $\delta 88$ 峰值更加尖锐。当辐照剂量大于300 kGy时, $\delta 88$ 峰呈现渐弱趋势,当辐照剂量继续增大至1000 kGy时, $\delta 88$ 峰明显变弱。可见当辐照剂量低于100 kGy时,竹材相对结晶度略有升高;当辐照剂量高于100 kGy时,随着辐照剂量升高,竹材相对结晶度逐渐降低,且降幅加大。

利用X射线衍射法,对辐照过程中竹材相对结晶度进行定量分析,结果如图3所示。未辐照竹材的纤维素结晶度约

为 55.24%，随着辐照剂量从 20 kGy 递增，竹材结晶度呈现先升高后降低的趋势。较低辐照剂量(100 kGy)下，竹材结晶度略微升高；当辐照剂量从 300 kGy 增至 1 000 kGy 时，结晶度呈现降低趋势，此结果与核磁共振的表现一致。随着

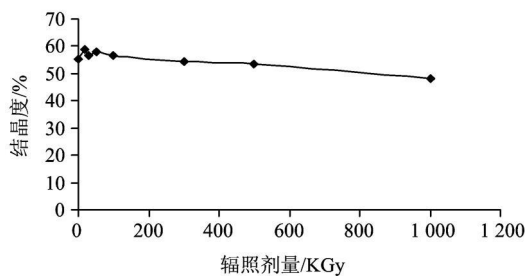


Fig 3 Crystallinity change of moso bamboo culm under different irradiation dose

辐照剂量增大， γ 射线对纤维素的降解作用增强，一些大分子链的解聚作用加剧，使结晶区的部分分子链发生断裂，逐渐趋于无定形。

3 结 论

(1) 当辐照剂量低于 100 kGy 时， γ 射线辐照使竹材相对结晶度有所升高，竹材半纤维素、纤维素分子链中羟基增多，并且环上羟基增加的更为明显。

(2) 当辐照剂量达到 100 kGy 以上时，竹材纤维素结晶度开始降低，且随着辐照剂量的增加，降低幅度越发明显，纤维素分子中环上羟基不断减少。

(3) 辐照过程中， γ 射线辐照使竹材内半纤维素不断被降解，木质素由非酚型向酚型转变。

References

- [1] Jiang Zehui. Bamboo and Rattan in the World. Shenyang: Liao Ning Science and Technology Publishing House, 2002.
- [2] Xu Youming. Wood Science. Beijing: China Forestry Publishing House, 2006.
- [3] LIU Chuan-fu, SUN Run-cang, YE Jun. Transactions of China Pulp and Paper, 2005, 120(2): 184.
- [4] Lahaye M, Rondeau-Mouro C, Deniaud E. Carbohydr. Res., 2003, 338(15): 1559.
- [5] Xie Y M, Yasuda S, Wu H. Wood Sci., 2000, 46(2): 130.
- [6] Lin Hao, Zhen Weijun. Journal of Xinjiang Petroleum Institute, 2000, 12(4): 32.
- [7] Fang Guizhen, Li Jian, Cui Yongzhi. Journal of Sichuan Agricultural University, 1998, 16(1): 170.
- [8] Bardet M, Foray M F, Tran Q K. Anal Chem., 2002, 74: 4386.
- [9] Chang S T, Chang H T. Polym. Degrad Stabil, 2001, 71: 261.
- [10] Gilardi G, Abis L, Cass A E G. Enzyme. Microb. Tech., 1995, 17: 268.
- [11] Sun X F, Sun R C, Sun J X. J. Mater. Sci., 2003, 38: 3915.
- [12] Fang Guizhen, Li Jian, Kong Man, et al.. Scientia Silvae Sinicae, 2001, 37(2): 108.
- [13] Davis M F, Schroeder H A, Maciel G E. Holzforschung, 1994, 48(3): 186.
- [14] Maunu S, Lütia T, Kauliomaki S. Cellulose, 2000, 7(2): 147.

Study on Chemical Compositions and Crystallinity Changes of Bamboo Treated with γ Rays

SUN Feng-bo¹, JIANG Ze-hui¹, FEI Ben-hua^{1*}, LU Fang¹, YU Zi-xuan¹, CHANG Xiang-zhen²

1. The International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China

2. Beijing Forestry Station, Beijing 100029, China

Abstract The structures and qualities of main chemical compositions in cell wall of bamboo treated with γ rays were tested by nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR) and X-ray Diffraction (XRD). The result indicated that the bamboo crystallinity increased at the beginning of irradiation process, while the crystallinity reduced when the irradiation dose was raised to about 100 kGy. During the whole irradiation process, hemicellulose degraded, and with the irradiation doses increased the non-phenolic lignin changed to the phenolic.

Keywords Bamboo; γ rays; Irradiation; Chemical compositions; Crystallinity

(Received Aug. 9, 2010; accepted Nov. 11, 2010)

* Corresponding author