

文章编号: 1000-4556(2009)01-0083-05

## 新疆长绒棉辐射效应的谱学研究

赵 新<sup>1,2\*</sup>, 邹 琴<sup>2</sup>, 孙万赋<sup>1</sup>, 唐 军<sup>1</sup>

(1. 新疆大学 理化测试中心, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2. 中国科学院 武汉物理与数学研究所, 湖北 武汉 430071)

**摘 要:** 用<sup>13</sup>C CP/MAS NMR 谱、ESR 谱和质子弛豫时间等方法, 研究了经  $\gamma$  射线在室温下辐照后新疆长绒棉纤维的辐射效应. 结果表明随着辐照剂量的增加, 长绒棉纤维内的自由基浓度明显的增大, 并产生了多种自由基的混合物. 由辐照前后的长绒棉纤维的<sup>13</sup>C CP/MAS NMR 谱可以得出, 随着辐射剂量的增加, C1 峰的谱宽趋向增宽, 表明了自由基存在的位置. 各类弛豫时间的改变则反映出长绒棉纤维内部聚集态结构和大分子链运动随辐射剂量的变化.

**关键词:** 核磁共振(NMR); 新疆长绒棉; <sup>13</sup>C CP/MAS NMR 谱; ESR 谱; 弛豫时间

**中图分类号:** O482. 53      **文献标识码:** A

## 引言

长绒棉纤维具有长、细、强的特性, 是纺高级棉纱和特纺工业的重要原料, 有特殊使用价值. 新疆独特的自然气候条件使之成为全国唯一的长绒棉生产基地, 因此开展对长绒棉纤维结构及其改性的研究, 对提高长绒棉纤维品质和扩大其应用范围都具有一定的意义. 常德华<sup>[1]</sup>等人用红外光谱法和 X 射线衍射法, 分别测定了经<sup>60</sup>Co  $\gamma$  射线辐射和高能电子辐射后精制棉纤维素的结晶度指数和相对结晶度, 证实当吸收剂量范围为  $2 \times 10^3$  Gy 到  $80 \times 10^3$  Gy 时, 辐射对棉纤维素的结晶度基本上没有影响, 同时比较了两种测定方法的优缺点; 张正国等人<sup>[2]</sup>则研究了在甲醇-水溶液体系中, 丙烯酸在棉纤维素上的预辐射接枝反应; S. Hassanpour<sup>[3]</sup>和 J. Borsa 等人<sup>[4]</sup>分别做过对纤维素的改性研究; 邹琴<sup>[5]</sup>等研究了罗布麻纤维在脱胶和  $\gamma$  射线辐照前后的表面形貌, 聚集态和微结构的变

收稿日期: 2008-09-26; 收修改稿日期: 2008-11-14

基金项目: 波谱与原子分子物理国家重点实验室资助课题(T152703).

作者简介: 赵新(1950-), 男, 新疆人, 教授, 从事聚合物辐射效应的研究, 电话: 0991-8582137, E-mail: zhaoxin@xju.edu.cn \* 通讯联系人.

化。为了进行长绒棉纤维的辐射接枝改性,则首先要考虑长绒棉纤维的辐射效应即自由基的生成及其辐射稳定性,为此我们采用 ESR 谱,固体高分辨 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 谱和质子弛豫时间等方法,研究了新疆长绒棉纤维的辐照效应。

## 1 实验部分

### 1.1 样品和辐照

普通棉和长绒棉纤维均采自新疆阿瓦提县棉麻公司当年产品,目测无杂质及异物。辐照源为本校物理科学与技术学院 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线源,强度为  $9.25 \times 10^7$  Bq,长绒棉封装在玻璃瓶中,置于源中心 20 cm 处在室温下进行辐照。

### 1.2 仪器设备及测试条件

$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 波谱测定:用 Varian Infinity-Plus 300 超导核磁共振仪,采用 CP/MAS 技术,质子共振频率 299.8 MHz,碳的共振频率为 75.4 MHz,谱宽为 20 kHz,转速为 6 k,为防止信号峰发生畸变,未采用 TOSS 去边带,以六甲基苯作外标,其甲基化学位移值为  $\delta_{\text{c}}$  17.35,脉冲宽度  $3.3 \mu\text{s}$ ,延迟时间 4.0 s。弛豫时间 $^1\text{H}$   $T_1$ 、 $^1\text{H}$   $T_{1\rho}$ 和 $^1\text{H}$   $T_2$ 的测定分别采用反转恢复、自旋锁定和自旋回波的方法。 $^1\text{H}$ 的  $90^\circ$ 脉宽是  $3.3 \mu\text{s}$ ,接触时间 1 s,脉冲延迟 4 s,转速 6 k。测试误差  $<5\%$ 。

ESR 波谱测定:用 Bruker ER200D-SRC 谱仪,扫描速度 90 G/min,5 G 微波过滤 5 mW。

## 2 结果与讨论

### 2.1 长绒棉纤维辐照前后 $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR 谱分析

固体 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 谱是解析不溶性天然产物结构的一个强有力的手段。图 1 为长绒棉纤维辐照前后的 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 局部扩展谱。

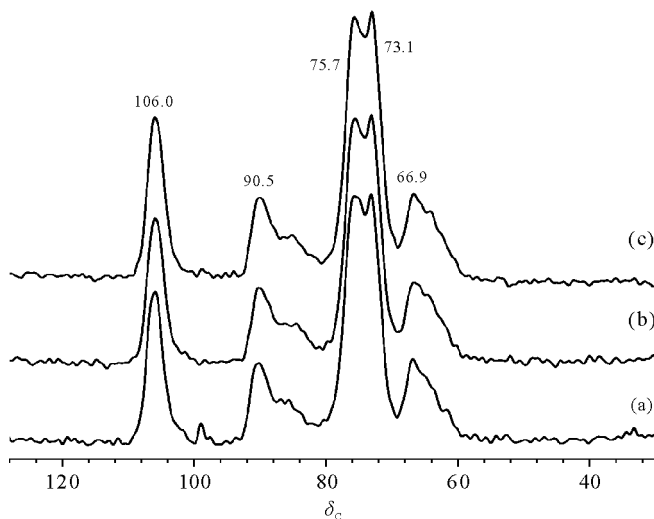
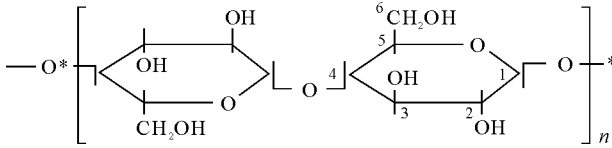


图 1 长绒棉纤维辐照前后 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 局部扩展谱

Fig. 1  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra of long-staple cotton fiber before and after irradiation

(a) 0 Gy; (b) 5 Gy; (c) 75 Gy

各类天然植物纤维的主要成分均为纤维素,长绒棉纤维也不例外.为方便各碳的归属,现给出纤维素的化学结构式:



由图 1 可见,长绒棉与普通棉纤维的 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 谱峰形极为接近,这反映了它们共同的纤维素结构.长绒棉纤维的 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 谱中包含着 6 个碳,从高场到低场各个碳的归属分别是: C6 为  $\delta$  66.9, C2、C3、C5 的峰在  $\delta$  73.1~ $\delta$  75.7 之间, C4 的化学位移位于  $\delta$  90.5, C1 的峰则位于  $\delta$  106.0. C4、C6 的峰都有一个明显向高场方向位移的侧翼峰,这也与 Atalla 和 Vander Hart 等人<sup>[5]</sup>研究的普通棉纤维相似,表明长绒棉纤维的聚集态结构呈无序状态.这种侧翼峰是因为纤维分子处在两种不同的化学环境中造成的,一种环境是纤维分子链固定在纤维素微纤的表面,另一种是排列比较有序分子链并不只处于二维平面中<sup>[6]</sup>.从图 1(c)中可看出, C4 和 C6 的侧翼峰强度比图 1(b)和图 1(a)中要稍强一些, C4 和 C6 峰强度较高,则表明纤维素分子结构更无序.所以这表明  $\gamma$  射线辐照使微纤表面的纤维素分子链松散(这些微纤结构原本是受分子构象的作用而较致密).分子构象的改变往往可以造成 C4 共振峰位移  $\delta$  6<sup>[4]</sup>,比较辐照前后的长绒棉纤维的 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 谱,可以看出,我们的 C4 共振峰位移并不明显,这是辐射剂量较小的缘故.另外随着辐射剂量的增加, C2, C3, C5 各峰的半高宽变化也不明显,均在 444.5~448.6 Hz 之间,而 C1 则从 217.8 增加至 230.5 Hz,半高宽略有增加.这表明长绒棉辐照产生的自由基主要位于其纤维素结构的 C1 原子上,而且随着辐射剂量的增加,长绒棉纤维内的自由基浓度也随着增加.自由基作为顺磁性物质,造成了谱线的增宽,分辨率的下降.由此我们可以推出推测,在小剂量  $\gamma$  射线辐照后,长绒棉纤维素的分子间部分氢键被破坏,其作用力相对减弱,对其纤维素结构破坏不大.

## 2.2 长绒棉辐射前后的 ESR 谱

图 2 是长绒棉纤维辐射前后的 ESR 谱.由图 2 可见,长绒棉辐射前后的 ESR 的峰形和强度均有一些变化,相对而言当辐射剂量达 75 Gy 时信号强度最大.这表明随着辐照剂量的增加,长绒棉纤维内的自由基浓度明显的增大了.这也佐证了长绒棉纤维的 $^{13}\text{C}$  NMR 谱谱线的增宽,分辨率下降的原因.另外,在图 2 的 ESR 谱中,其自旋共振峰的峰形不完全对称,并出现了不止一个峰,这表明棉纤维的自由基是多种自由基的混合物,或者与这些自由基的各向异性有关.棉纤维内自由基的稳定存在,正是进行长绒棉辐射接枝的基础.

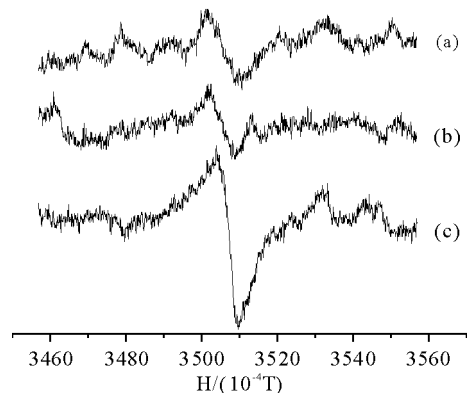


图 2 长绒棉辐射前后的 ESR 谱

Fig. 2 ESR spectra of long-staple cotton before and after irradiation

(a) 0 Gy; (b) 5 Gy; (c) 75 Gy

### 2.3 长绒棉纤维各质子的分子运动

弛豫时间是表征大分子链运动的有力工具,不同的弛豫时间反映了大分子链在不同范围内的运动状态.表 1 为长绒棉纤维在不同辐照剂量下各质子的弛豫时间.

表 1 长绒棉在辐照前后各碳质子的弛豫时间值

Table 1  $^1\text{H}$  relaxation time of long-staple cotton after different irradiation doses

Dose/Gy		0	5	75
$^1\text{H } T_1/\text{s}$	C6	1.43	3.73	1.15
	C2, 3, 5	1.36	3.56	1.17
	C4	1.42	3.83	1.15
	C1	1.37	3.60	1.20
$^1\text{H } T_{1\rho}/\text{ms}$	C6	14.7	14.9	14.4
	C2, 3, 5	13.5	13.7	14.4
	C4	11.8	20.4	20.7
	C1	11.8	16.6	15.4
$^1\text{H } T_2/\mu\text{s}$	C6	17.4	10.7	13.0
	C2, 3, 5	17.8	13.9	13.9
	C4	17.1	9.6	13.4
	C1	18.6	11.7	13.7

质子  $T_1$  值对大分子的长程和低频运动较为敏感,长绒棉纤维各碳原子上的质子  $T_1$  值随着辐射剂量的增加呈先增加后减小的趋势.当辐射剂量较小时,辐射能量一方面促使纤维长程排列有序,从而阻止降低整个分子链的运动.另一方面,辐射使高分子具有一定的能量,高分子就可以进行分子间的滑移,最终导致高分子体系氢键的数目大大增加,所以使高分子在运动过程的  $T_1$  明显延长.而在较大的辐射剂量下,自由基的浓度增加同时辐射破坏了纤维大分子间的氢键,使分子链表现出比较松散的状况,从而使大分子链运动加剧.由于固态大分子中质子间强烈的自旋扩散效应,各个碳原子上质子的  $T_1$  值基本相同. $^1\text{H } T_{1\rho}$  值对结晶态的运动较为敏感,长绒棉纤维的多糖吡喃环结构中碳原子上各质子的  $T_{1\rho}$  值不尽相同,对位碳原子质子较其它位质子的  $T_{1\rho}$  值略小一些,这是由于对位碳质子受相邻基团空间效应的影响,其弛豫行为发生了变化.随着辐照剂量的增加,在多糖的吡喃环结构中,C6、C2、C3 和 C5 质子的  $T_{1\rho}$  值变化不大,而对位碳质子(C1 和 C4)的  $T_{1\rho}$  值呈增加的趋势,这表明辐照对长绒棉纤维的作用主要是在吡喃环与环的连接处.长绒棉纤维辐照前后的碳原子上各质子的  $T_2$  值均有所减小,这是由于辐射产生的自由基具有顺磁性,从而影响了各碳质子的弛豫行为.换言之,各质子的弛豫时间的变化,正是辐射棉纤维内自由基存在的证明.

### 3 结论

长绒棉纤维辐射前后的 ESR 谱表明,在棉纤维中存在着多种自由基的混合物.随着辐射剂量的增加,长绒棉纤维内的自由基浓度也随着增加.其辐照前后的  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 谱的半高宽略有增加,进一步表明长绒棉辐照产生的自由基主要位于其纤维素结

构的 C1 原子上, 长绒棉纤维在不同辐照剂量下各质子弛豫时间的变化, 则反映了大分子内结构的变化及其对大分子运动的影响.

### 参考文献:

- [1] Chang De-hua(常德华), Gong Ning-rui(宫宁瑞), Liu Ji-hua(刘继华), *et al.* The effect of radiation on crystallinity of cotton cellulose(辐射对棉纤维素结晶度的影响)[J]. Journal of Beijing Institute of Technology (北京理工大学学报), 1997, 17(5): 579–583.
- [2] Zhang Zheng-guo(张正国), Ha Hong-fei(哈鸿飞). Study on preirradiation grafting of acrylic acid to cotton cellulose(棉纤维素预辐射接枝丙烯酸的研究)[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing (辐射研究与辐射工艺学报), 1994, 12(4): 220–223.
- [3] Hassanpour S. Radiation grafting of styrene and acrylonitrile to cellulose and polyethylene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1999, 55: 41–45.
- [4] Borsa J, Tóth T, Takács E. Radiation modification of swollen and chemically modified cellulose[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2003, 67: 509–512.
- [5] Atolla R H, Vandertart D L. The role of solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy in studies of the native celluloses [J]. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 1999, 15: 1–19.
- [6] Zou Qin, Zhao Xin, Song Wan-fu, *et al.* Radiation effect of apocynum fiber[J]. Nuclear Science and Techniques, 2006, 17(1): 38–42.

## Radiation Effects on Xinjiang Long-staple Cotton Fiber Studied by Magnetic Resonance Techniques

ZHAO Xin<sup>1,2\*</sup>, ZOU Qin<sup>2</sup>, SUN Wan-fu<sup>1</sup>, TANG Jun<sup>1</sup>

(1. Analysis and Research Center, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Wuhan Institute of Physics and Mathematics, the Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

**Abstract:** The irradiation effects on the aggregate state and microstructure of Xinjiang long-staple cotton fiber were studied by solid state  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR,  $^1\text{H}$  relaxation time measurements and ESR spectroscopy. The results showed that the microstructure of the long-staple cotton fiber were not altered after 5 Gy  $\gamma$  irradiation, while the crystallization state of the cotton fiber changed significantly under 75 Gy  $\gamma$  irradiation. It was also shown that  $\gamma$  irradiation induced production of different types of free radicals whose concentrations increased with the irradiation dose. The results of  $^1\text{H}$  NMR relaxation time measurements suggested that  $\gamma$  irradiation could cause changes of molecular motions in the Xinjiang long-staple cotton fiber.

**Key words:** NMR, long-staple cotton fiber,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra, ESR, relaxation time

\* Corresponding author; Zhao Xin, Tel: 0991-8582137, E-mail: zhaoxin@xju.edu.cn.