



竹浆粕在漂白流程中的 XPS 分析

何建新^{1,2}, 章伟¹, 李克兢¹, 崔世忠¹, 王善元²

(1. 中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007; 2. 东华大学 纺织学院, 上海 201620)

摘要 利用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了竹浆粕在制备过程中其表面化学组成随漂白流程的变化。在漂白流程中除了漂白阶段以外,其他各阶段竹浆表面的 O/C 比值均增加,表明除了漂白阶段以外木质素和抽提物在竹浆表面的浓度是降低的,表面木质素和抽提物含量的计算结果表明,漂白阶段竹浆 O/C 比的降低主要是由于抽提物从内部迁移到表面,当终漂浆粕进一步抽提, O/C 比值接近纤维素的理论值。通过分析 C1s 峰 C1~C4 的相对含量得出,竹浆的主要化学成分随漂白流程的变化而变化,证明了木聚糖酶和 DMD 处理具有相同的效应,即有效地脱除了半纤维素和木质素。

关键词 竹溶解浆粕; X 射线光电子能谱; 化学组成; 漂白

中图分类号: TS 182 文献标志码: A

XPS analysis of bamboo dissolving pulp in bleaching process

HE Jianxin^{1,2}, ZHANG Wei¹, LI Kejing¹, CUI Shizhong¹, WANG Shanyuan²

(1. College of Textile, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450007, China;

2. College of Textile, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract The change of surface chemical composition of bamboo pulp at bleaching stage during its preparation was analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The ratio of O/C increased during bleaching process except bleaching stage, indicating the surface concentrations of lignin and extractive were reduced except bleaching stage. The calculation of lignin and extractive contents on the surface of bamboo pulp showed that the decrease of O/C in the stage of H₂O₂ bleaching was primarily due to the transition of extractives from internal to surface. When further extraction was performed at the end of bleaching, the ratio of O/C approached to the theoretical value of cellulose. The contents of C1—C4 in C1s peaks for bamboo pulp obtained in various bleaching stage were analyzed, and how the chemical composition of bamboo pulp varies with the bleaching progressing was disclosed. The results also demonstrated that there was the same effect for xylanase and DMD treatments, that is, hemicellulose and lignin were removed effectively.

Key words bamboo dissolving pulp; XPS; chemical composition; bleaching

用于制备醋酸纤维、Lyocell 纤维的浆粕与粘胶浆粕、造纸浆粕的差别在于浆粕纤维的化学组成。由于浆粕中非纤维素成分如木质素、半纤维素的溶解性能与纤维素不同,过高的非纤维素成分会导致溶液混浊,过滤性能差,为醋酸纤维和 Lyocell 纤维的纺丝带来困难,因而检测竹浆在制浆过程中化学组成的变化非常重要。XPS 是分析材料表面性能的最有效方法,已广泛用于木浆纤维的表面成分分析。但是竹纤维的结构、形态和化学成分与木纤维存在差

别,到目前为止尚没有将 XPS 用于竹浆纤维表面成分分析的报道。本文利用 XPS 研究了竹浆粕制备过程中其表面成分随漂白流程的变化。

1 实验部分

1.1 材料

竹浆制备过程不同阶段采集的样品。蒸煮、木聚糖酶处理、一漂、DMD 处理、碱抽提和终漂阶段的

收稿日期 2008-10-22 修回日期 2009-02-17

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(20080430079);河南省教育厅自然科学研究计划项目(2008A540005)

作者简介:何建新(1977—),男,副教授,博士。主要从事生物纺织材料的研究与开发。E-mail:hejianxin771117@163.com。

样品分别用 C、X、H₁、D、E、H₃ 表示。

1.2 红外光谱测试

傅里叶红外光谱用尼高力 NEXUS670 红外光谱仪测定,分辨率为 2 cm^{-1} ,每个样品扫描 100 次。将 5.0 mg 的干燥样品粉末与 200 mg 的 KBr 混合制作压片。

1.3 XPS 分析

竹浆的 XPS 实验在英国 VG 公司的 MKII 型 X 射线光电子能谱仪上进行,操作条件为:功率 98.4 W,通过能 50 eV,真空度 1×10^{-9} 。利用高斯曲线对 C1s 信号峰进行拟合,各个基团相对于 Cl(C—C)位置的化学位移分别为:Cl(C—O), $(1.73 \pm 0.02)\text{ eV}$; C3(O—C—O 或 C=O), $(3.20 \pm 0.10)\text{ eV}$; C4(O—C=O), $(4.40 \pm 0.02)\text{ eV}$ 。灵敏度因子 $\alpha_{\text{Cl}_1\text{s}}$ 为 0.20, $\alpha_{\text{O}_1\text{s}}$ 为 0.61。

1.4 抽提物和木质素覆盖率的计算

利用二氯甲烷对蒸煮后的浆粕和终漂后的样品进行抽提,抽提后的样品分别用 E_c 和 E_f 表示。浆粕表面木质素和抽提物的含量用他们的覆盖率表示。利用 Ström 和 Carlsson 提供的式(1)(2),竹浆抽提物和木质素的覆盖率通过 XPS 谱的 O/C 原子比计算^[1]:

$$\varphi_{\text{抽提物}} = \frac{(O/C)_{\text{抽提前}} - (O/C)_{\text{抽提后}}}{(O/C)_{\text{抽提物}} - (O/C)_{\text{抽提后}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{木质素}} = \frac{(O/C)_{\text{抽提后}} - (O/C)_{\text{纯浆粕}}}{(O/C)_{\text{木质素}} - (O/C)_{\text{纯浆粕}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\varphi_{\text{抽提物}}$ 为抽提物的覆盖率; $\varphi_{\text{木质素}}$ 为木质素的覆盖率; $(O/C)_{\text{抽提物}}$ 为抽提物的 O/C 原子比,取 0.12; $(O/C)_{\text{木质素}}$ 为木质素的 O/C 原子比,取 0.33; $(O/C)_{\text{抽提前}}$ 、 $(O/C)_{\text{抽提后}}$ 分别为抽提前、后竹浆样品的 O/C 原子比; $(O/C)_{\text{纯浆粕}}$ 为纯浆粕的 O/C 原子比,取纤维素的 O/C 原子比为 0.83。

竹浆木质素含量和抽提物含量分别根据 GB/T 2677.8—1994 和 GB/T 2677.6—1944 进行测定^[2],木质素总量为不溶于酸的 Klason 木质素和溶于酸的木质素之和。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

漂白过程各阶段竹浆的红外光谱如图 1 所示。

由图 1 可见,木聚糖酶处理后红外光谱的特征峰没有发生大的变化,但仔细观察发现 $2\,920\text{ cm}^{-1}$

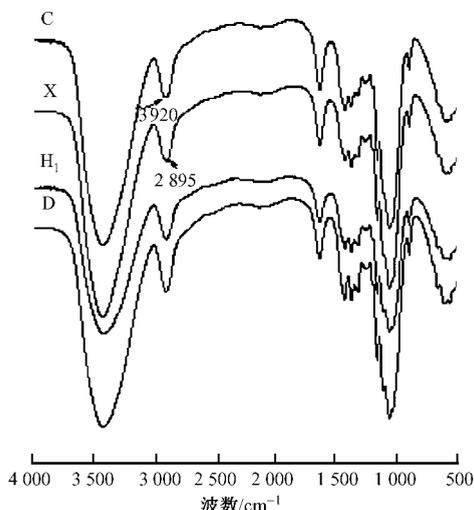


图 1 漂白流程各阶段竹浆的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of bamboo pulps at various bleaching stages

处为半纤维素的 C—H 不对称伸缩振动特征峰明显减弱,而 $1\,282$ 、 $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 2 个肩峰,分别为纤维素 C—H 弯曲振动和 C6 位置 C—O 伸缩振动。这证明了木聚糖酶对竹浆中半纤维素(木聚糖)的水解作用,一些被半纤维素掩盖的纤维素吸收峰开始显现。接下来的一漂样品中,羟基伸缩振动在 $2\,895\text{ cm}^{-1}$ 处呈现单一波峰; $1\,334$ 、 $1\,319.1\text{ cm}^{-1}$ 处分别为纤维素 C—OH 弯曲振动和 CH_2 摇摆振动的吸收峰明显增强; $1\,282$ 、 $1\,261$ 、 $1\,247$ 、 $1\,236\text{ cm}^{-1}$ 处的四重峰能够分辨,而漂前只在 $1\,261$ 、 $1\,238\text{ cm}^{-1}$ 处显示不明显的两重峰; $1\,112$ 、 $1\,031.7\text{ cm}^{-1}$ 处分别为纤维素环伸缩振动和 C6 位置 C—O 伸缩振动的吸收峰增强。这些振动吸收的变化证明了一漂中半纤维素和木质素的脱除以及竹浆纤维素含量的增强。与一漂浆粕的红外光谱相比, DMD 处理后的红外光谱并没有差异。根据木质素的含量 TRLC 与卡伯值 K 的关系式为^[3]

$$\text{TRLC} = \frac{K}{6.546} \times 100\% \quad (3)$$

一漂后竹浆的卡伯值为 5.10,此时木质素含量仅为 0.78%。这表明一漂后竹浆的木质素和半纤维素含量已经很低,利用红外光谱已不能进一步分辨。因而引入 XPS 来探测竹浆纤维表面化学成分的变化。

2.2 XPS 谱的氧碳比分析

图 2 为竹浆粕全谱扫描的 XPS 谱。正如预期,除了蒸煮后的样品有少量的 Ca 元素,探测到的竹浆元素主要是 O 和 C。XPS 检测极限为 0.1%,利用元素的灵敏度因子,计算各种竹浆样品表面的氧碳原

子比(O/C),其随流程的变化如图3所示。已知纤维素的理论O/C值为0.83,半纤维素(木聚糖)为0.81,木质素为0.33,抽提物为0.03(谷甾醇)~0.12(油酸,硬脂酸)^[4]。由这些理论值可以看出,纤维素的O/C值要明显高于木质素和抽提物,图3中除H₁和H₃段以外,其他各段竹浆表面的O/C值均增加,因而除了H₁和H₃段以外,木质素和抽提物在竹浆表面的浓度是降低的。

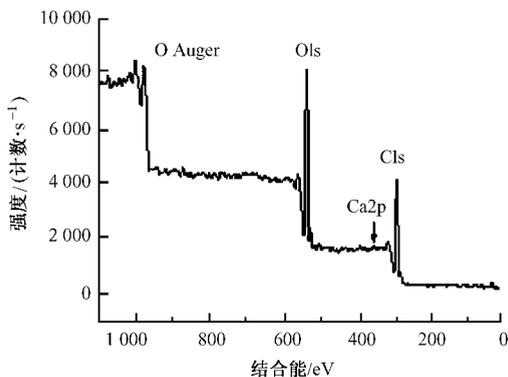


图2 蒸煮后浆粕样品表面的宽扫描 XPS 谱

Fig.2 Wide scan XPS spectrum of bamboo pulp after cooking

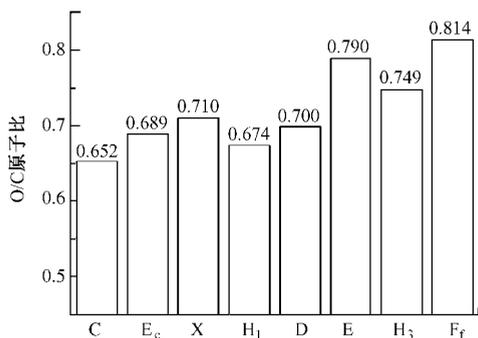


图3 竹浆表面的O/C原子比随漂白流程的变化

Fig.3 Change of O/C in bamboo pulp surface with bleaching process

计算结果表明,竹浆表面木质素和抽提物的含量均高于他们的总含量。对于松木和云杉硫酸盐浆,Gustafsson和Laine等人^[5-6]也观察到了类似的结果。蒸煮后竹浆粕的抽提物覆盖率为6.4%,而竹材原料的总抽提物含量仅为2.57%;蒸煮后竹浆的木质素覆盖率为28.26%,而根据式(3)计算的总木质素含量仅为1.82%。终漂浆粕的抽提物和木质素的覆盖率分别为9.35%和3.2%,总含量分别为0.08%和0.14%。相比蒸煮后的浆粕,终漂浆粕的抽提物覆盖率明显高于木质素的覆盖率,这说明漂白阶段竹浆O/C比的降低主要是由抽提物导致的而不是木质素,可能是因为漂白过程中更多的抽提

物从内部迁移到表面。进一步抽提终漂浆粕时,O/C值接近纤维素的理论值(0.83)。

2.3 XPS 谱的 C1s 峰分析

为了更好地了解漂白各阶段浆粕表面化学组成的变化,需要对窄区扫描得到的C1s区域的高分辨率XPS谱进行详细地分析。Dorris等^[7]在1978年首先发表了有关机械浆和化学浆的XPS研究,他们将木材中的碳原子划分为4种结合形式,分别记为C1、C2、C3、C4,这4种形式的结构特征和化学位移如下:C1—仅与其他碳原子或氢原子相结合。这主要来自木素苯基丙烷和脂肪酸、脂肪和蜡等,其电子结合能较低,约为285 eV。C2—与1个非羰基氧结合。纤维素和半纤维素分子中均有大量碳原子与羟基(-OH)相连,尤其是纤维素羟基具有极性,电负性大,故电子结合能相应增加,约为286.5~287.0 eV。C3—与2个非羰基氧或与1个羰基氧结合。是木材表面化学组分被氧化的结构特征,这种结合碳的氧化态较高,表现为较高的电子结合能,约为288.0~288.5 eV。C4—同时与1个羰基氧和1个非羰基氧结合。这实际上源于羧酸根,这种结合碳的氧化态最高,电子结合能在289.0~289.5 eV以上。

利用高斯曲线对平滑后的C1s峰进行拟合,蒸煮后浆粕样品的C1s峰及其拟合结果如图4所示。

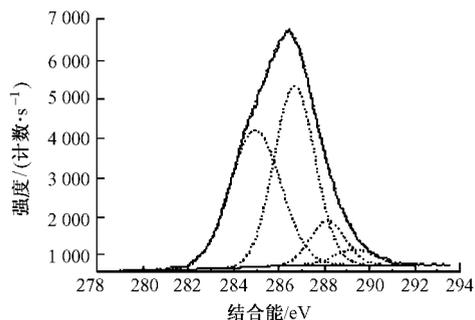


图4 蒸煮后浆粕表面C1s区高分辨率的XPS谱及其拟合结果

Fig.4 A fitting of high-resolution XPS spectrum of C1s peak of bamboo pulp after cooking

图4中4个峰分别对应4种状态的C原子C1~C4,这4种C原子的相对面积可代表他们的相对含量。漂白过程不同阶段采集的竹浆样品其C1~C4的相对含量随流程的变化如图5所示。为了对比,竹浆粕主要化学成分C1~C4理论上的相对含量如表1所示。可以发现,每种化学成分至少由2种C原子组成,而且没有1种化学成分具有完全相同的

C 原子组合。

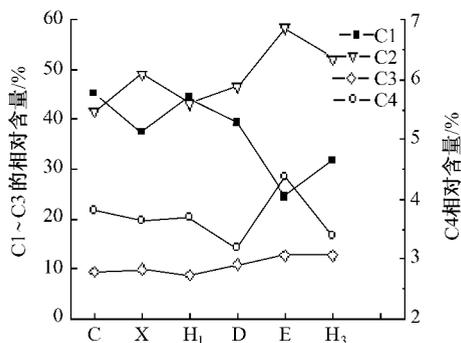


图 5 C1s 谱图 C1~C4 相对含量随漂白流程的变化

Fig.5 Change of relative content of C1—C4 with bleaching process

表 1 竹材主要成分的 O/C 原子比的理论值以及 C1s 中各种 C 原子的相对含量

Tab.1 Theoretical O/C atomic ratios and relative content of C1—C4 peak of deconvoluted C1s emission line as calculated from chemical composition of bamboo

化学成分	O/C	C1/%	C2/%	C3/%	C4/%
抽提物					
树脂酸	0.11	94	—	—	6
硬脂酸	0.12	94	—	—	6
油酸	0.12	94	—	—	6
木质素	0.33	49	49	2	—
木聚糖	0.83	—	78	19	3
纤维素	0.83	—	83	17	—

一般来说, C1 含量的变化与 O/C 原子比的变化是有关联的(见图 6)。随着 O/C 原子比的增加, C1 的百分比降低, 表面木质素和抽提物下降。对于抽提过的样品, 分析更为简单, C1 含量的变化直接与表面木质素的变化有关^[8]。随着漂白过程中脱木质素的进行, C1 含量减小, 而 O/C 原子比增加, 但 X→H₁ 和 E→H₃ 漂白阶段例外(见图 5)。

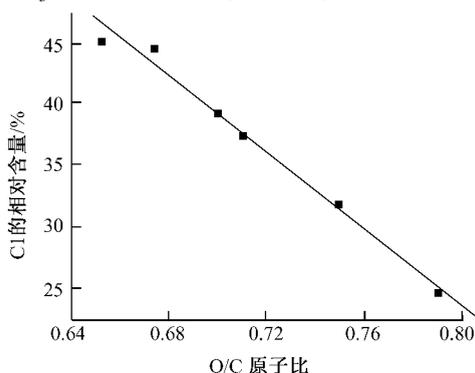


图 6 C1 相对含量与 O/C 原子比的关系曲线

Fig.6 A plot of dependence of O/C atomic ratio on relative content of C1 component for bamboo pulp samples

在 X→H₁ 阶段, C2 和 C3 的降低表明竹浆表面纤维素和半纤维素降低, 这与该阶段 O/C 原子比降低一致。在过氧化氢漂白阶段, 木质素的含量应该不会增加, 否则与 C3 相比, C2 的降低要更小。因而 C1 和 C4 的增加应该归属于竹浆表面抽提物浓度的增加。

在 E→H₃ 阶段, 木质素同样会降低, 因为如果木质素增加, C2 的增加要比 C3 更显著, 所以 C1 增加是由于抽提物的增加, 但此时 C4 是降低的, 这是由半纤维素的降低所致。C2 降低而 C3 基本不变, 表明既有半纤维素的降低, 又有纤维素的少量增加。

在 C→X 阶段, C1—C4 的变化正好与 X→H₁ 阶段的变化相反。C2、C3 的增加意味着竹浆表面纤维素或半纤维素含量增加, 这从 O/C 原子比也能看出。木质素表面浓度应该不会显著增加, 否则 C1 将会增加。同样, 木聚糖处理后半纤维素的含量也会降低, 否则 C4 将会增加。故 C2、C3 的增加主要是由于纤维素暴露在表面。此外, 木质素应该没有显著降低, 否则 C1 和 C2 会同时降低。故 C1 与 C4 同时降低是由于表面抽提物含量的降低引起的。

在 H₁→D 阶段, 显示了与 C→X 阶段相同的行为, 木质素和抽提物降低, 而纤维素增加, 半纤维素没有明显增加, 因此 C3 和 C4 没有同时增加。因而木聚糖酶处理和 DMD 脱木质素处理具有相同的效应, 即有效地脱除浆粕的半纤维素和木质素, 增加纤维素的含量。

在 D→E 阶段, Allen 等的研究表明, 在碱抽提阶段由于硬脂酸和油酸等抽提物的溶解性, 抽提物的含量会降低^[9], 导致浆粕的 O/C 原子比显著增加。C1 降低以及 C2、C3 同时增加表明, 竹浆表面木质素含量下降, 纤维素含量增加, 不过半纤维素含量也增加, 因为 C2 和 C3 的增加超过 H₁→D 阶段, 而且 C4 也增加。

3 结 论

1) 红外光谱证实了木聚糖酶对竹浆中半纤维素的水解作用和一漂阶段非纤维素成分的脱除, 但是一漂后红外光谱不能进一步分辨竹浆表面化学组成的变化。

2) XPS 分析结果表明, 竹浆表面木质素和抽提物的含量高于他们的总含量, 终漂后浆粕的抽提物表面覆盖率要明显高于木质素的表面覆盖率。

3)竹浆表面的 O/C 原子比在漂白各阶段逐步增加,但是在 H_2O_2 漂白阶段 O/C 原子比降低,而 C1 含量会减小,这主要是由于 H_2O_2 漂白过程中更多的抽提物从内部迁移到表面。

4)通过分析 C1 ~ C4 的相对含量随漂白流程的变化得出, H_2O_2 漂白阶段抽提物含量增加;同时证明了木聚糖酶处理和 DMD 脱木素处理具有相同的效应,即有效地脱除浆粕的半纤维素和木质素,确定了竹浆表面的化学成分纤维素、木质素、半纤维素和抽提物在漂白各阶段的相对变化。 FZXB

参考文献:

- [1] STRÖM G, CARLSSON G. Wettability of kraft pulps-effect of surface composition and oxygen plasma treatment [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1992(6): 745 - 753.
- [2] 何建新,唐予远,王善元. 竹纤维的结构分析 [J]. *纺织学报*, 2008, 29(2): 20 - 24.
HE Jianxin, TANG Yuyuan, WANG Shanyuan. Analysis on the structure of bamboo fiber [J]. *Journal of Textile Research*, 2008, 29(2): 20 - 24.
- [3] LAINE J, STENIUS P. Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA [J]. *Cellulose*,
- (上接第 12 页)
- [6] 张军,武进,张昊,等. 纤维素在咪唑醋酸盐离子液体中的溶解与均相乙酰化 [C]//2007 全国高分子学术论文报告会论文摘要集:下册. 成都:四川大学, 2007: 626.
ZHANG Jun, WU Jin, ZHANG Hao, et al. The dissolution and homogeneous acetylation of cellulose in imidazole acetate ionic liquid [C]//Abstracts of 2007 Polymer Symp of China: II. Chengdu Sichuan University 2007 626.
- [7] 罗慧谋,李毅群,周长忍. 功能化离子液体对纤维素的溶解性能研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(2): 234 - 235.
LUO Huimou, LI Yiqun, ZHOU Changren. Study on the dissolubility of the cellulose in the functionalized ionic liquid [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005 21(2): 234 - 235.
- [8] 蔡涛,张慧慧,郭清华,等. 离子液体法新型纤维素纤维的结构与性能的研究 [C]//2007 全国高分子学术论文报告会论文摘要集:下册. 成都:四川大学, 2007: 644.
CAI Tao, ZHANG Huihui, GUO Qinghua, et al. Study on the

1994(1): 145 - 160.

- [4] 崔兆玉,安显慧,惠岚峰. 氧脱木素桦木硫酸盐浆的臭氧漂白 ESCA 分析 [J]. *东北林业大学学报*, 2002, 30(1): 78 - 80.
CUI Zhaoyu, AN Xianhui, HUI Lanfeng. ESCA analysis of ozone bleaching for oxygen-delignified birch kraft pulp [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2002, 30(1): 78 - 80.
- [5] JOHANNA Gustafsson, LAURA Ciovica, JOUKO Peltonen. The ultrastructure of spruce kraft pulps studied by atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Polymer*, 2003, 44: 661 - 670.
- [6] LAINE J, STENIUS P. Effect of ECF and TCF bleaching on the surface chemical composition of kraft pulp as determined by ESCA [J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1996(3): 201 - 207.
- [7] DORRIS G M, GRAY D G. The surface analysis of paper and wood fiber by ESCA. 1. application to cellulose and lignin [J]. *Cellulose Chemistry Technology*, 1978(12): 9 - 23.
- [8] JOHANSSON L S, CAMPBELL J M, KOLJONEN K, et al. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 144: 92 - 95.
- [9] ALLEN L H, LAPOINTE C L. Physical distribution of resin in bleached kraft pulp mills [C]// 73rd Annual Meeting CPPA. Montreal: Techn Sec Preprints, 1987: 331 - 339.
- structure and properties of new cellulose fiber by using ionic liquid as solvent [C]//Abstracts of 2007 Polymer Symp of China: II. Chengdu Sichuan University 2007 644.
- [9] 任强,武进,张军,等. 1-烯丙基-3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究 [J]. *高分子学报*, 2003(3): 448 - 451.
REN Qiang, WU Jin, ZHANG Jun, et al. Synthesis of 1-allyl, 3-methylimidazolium-based room-temperature ionic liquid and preliminary study of its dissolving cellulose [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2003(3): 448 - 451.
- [10] 董纪震,罗鸿烈,王庆瑞,等. 合成纤维生产工艺学: [M]. 2 版. 北京:纺织工业出版社, 1993: 93 - 160.
DONG Jizhen, LUO Honglie, WANG Qingrui, et al. *Synthetic Fiber Production Technology*: [M]. 2nd ed. Beijing: Textile Industry Press, 1993: 93 - 160.
- [11] 邹国铭,李光. 高分子材料加工工艺学 [M]. 北京:中国纺织出版社, 2000: 232 - 239.
WU Guoming, LI Guang. *Polymer Materials Processing Technology* [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2000: 232 - 239.