

用电子自旋共振技术研究三种紫外光 光源照射真丝绸产生的自由基

刘瑞芹¹ 姚思德² 谢雷东² 盛康龙²

¹ (上海交通大学核科学与工程学院 上海 200240)

² (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 为了了解真丝绸光表面接枝共聚改性方法的可行性,采用电子自旋共振技术对三种紫外光光源照射真丝绸产生的自由基进行了研究,分析比较了不同气氛条件下产生的各种自由基的电子自旋共振(Electron-spin resonance, ESR)谱。通过 ESR 图谱分析发现,紫外光照射真丝绸能在其表面产生自由基,并且氧气可以改变自由基类别和浓度。从理论上解释真丝绸在无引发剂或光敏剂条件下利用紫外光实现真丝绸表面光接枝共聚方法的可行性。

关键词 电子自旋共振,真丝绸,自由基,光表面接枝

中图分类号 TS195.5⁺21

真丝绸的 γ 射线辐照接枝改性有很多成功的报道。近年来人们越来越重视聚合物光表面接枝共聚改性研究,并取得很多成果,研究表明光表面接枝具有很多 γ 射线辐照接枝共聚所不具备的优点,但是真丝绸的光接枝表面改性研究比较少,尤其是在无引发剂或光敏剂条件下实现乙烯基单体在真丝绸上的光表面接枝的研究鲜有报道。在我们的其他研究中证实了这种方法的可行性,为了便于理解该方法的理论基础,本工作采用了电子自旋共振技术(Electron-spin resonance, ESR)对三种不同紫外光光源照射真丝绸产生的自由基进行了研究。

电子自旋共振又称电子顺磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR),是直接检测和研究具有未成对电子的顺磁性物质的现代分析方法。在丝素分子中,C、H、O、N、S、P等组成原子是通过化学键连接起来的,每一个键由一对电子组成,在这些键中每个电子有磁自旋运动,与其成对的另一个电子的磁自旋运动相等而且方向相反,因此一对电子的静磁矩等于零。辐射作用后产生的自由基中带有不成对电子,由于不成对电子的磁自旋运动没有被中和掉,因此这个电子的磁矩作用可用电子自旋共振谱测定出来。

研究表明^[1-3], γ 射线辐照可以使真丝绸产生大量的自由基。紫外线是一种高能量的电磁波,由于UV和物质相互作用的选择性,很多聚合物在进行光表面接枝共聚时需要光引发剂或光敏剂,但是真

丝绸无需引发剂或光敏剂,也可以使被照射的蚕丝产生自由基,引起各种反应。

本文对三种不同紫外光源辐照真丝绸产生的自由基进行了 ESR 谱学研究,证实了紫外光辐照真丝绸能在其表面产生自由基,并且发现不同光照气氛对自由基结构有较大的影响,所以从理论上就可以解释真丝绸在无引发剂或光敏剂条件下,利用紫外光照射实现表面光接枝共聚方法的可行性。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

真丝绸(02 练白双绉)使用前用甲醇抽提 12h,以去除表面的少许油污和杂质。

1.2 实验仪器

Varian E X-band ESR 测试仪;3kW 碘镓灯,发射光谱范围主要在 270~420nm;四根 20W 的低压汞灯并行排列作为光源,发射光波长主要是 185nm 和 254nm;500W 氙灯;石英细管,内径 2mm,外径 4mm。

1.3 实验方法

将真丝织物剪成一定大小,(1)卷成柱状体,用真丝纤维扎紧后,置于石英细管中,或充氮气后密封,或直接密封(限氧)后,置于光源中照射一定

第一作者:刘瑞芹,女,1976年8月出生,2004年毕业于中国科学院上海应用物理研究所,博士学位,无机化学专业,现在上海交通大学核科学与工程学院,讲师

通讯联系人:盛康龙

收稿日期:初稿 2007-07-06,修回 2007-09-17

的时间,取出;(2)在光源下平铺照射一定的时间,立即卷成柱状体,用真丝纤维扎紧后,在 ESR 测试仪上进行测试。

2 实验结果和讨论

2.1 3kW 碘镓灯照射真丝绸产生的自由基的 ESR 谱

图 1 为 24.8mg 真丝绸在 N_2 氛围中距离碘镓灯 30cm 处光照 50min 后的 ESR 谱,由较强的双重吸收峰组成。真丝蛋白主要由甘氨酸和丙氨酸组成,其分子式通常可表示为 $[-XG-AGAG-]_n$,推测该双重峰可能是在紫外线作用下甘氨酸中的 α -碳上失去一个氢原子,形成次甲基自由基的 ESR 谱^[3-5]:

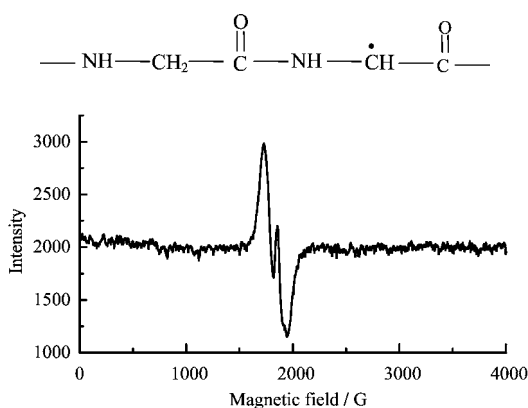


Fig.1 ESR spectra of the silk fabric(SF) sample irradiated for 50min in N_2 with a 3kW iodine-gallium lamp and measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 25000

图 2 为 24.5mg 真丝绸在限氧条件下距离 3kW 碘镓灯 30cm 处光照 50min 后的 ESR 谱,也是由双峰组成,但是和图 1 比较,第二个峰的强度远低于第一个峰。

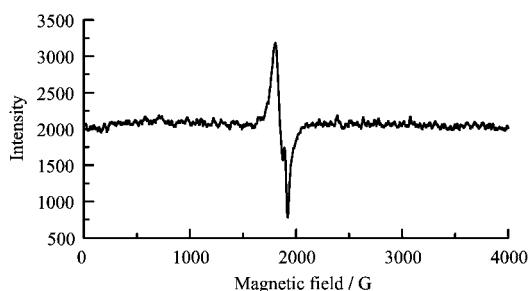


Fig.2 ESR spectra of the SF sample irradiated for 50min in limited oxygen with a 3kW iodine-gallium lamp and measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 30000

图 3 则是图 2 的真丝样品开管后在有氧条件下放置 3d 后,测量得到的 ESR 谱,该图已经由图 2 中的双峰转化为单峰,其中无量纲 Lande 因子

$g=2.0052$,该值和我们过去研究的真丝绸在空气中经 γ 射线辐照后产生的过氧自由基的 g 值 ($g=2.0057$) 相差无几^[4],所以推测该单峰是次甲基自由基和氧气反应生成的过氧自由基谱:

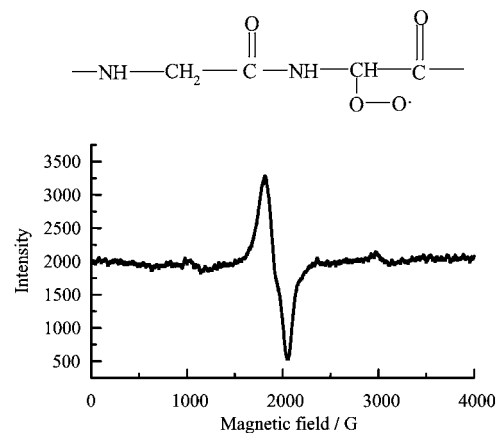


Fig.3 ESR spectra of the SF sample irradiated in limited oxygen with a 3kW iodine-gallium lamp and let the sample opened to air for three days after the irradiation and then measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 40000

从图 1、图 2 和图 3 中自由基的 ESR 谱形的逐步变化可以看出,氧气对自由基有很大影响,存在的氧气渗透到真丝绸中和次甲基自由基反应生成了过氧自由基,导致自由基类型的变化,而且将图 2 和图 3 中峰的强度与图 1 相比,次甲基自由基的含量减少了许多。无论是次甲基自由基还是过氧自由基的 ESR 谱都和以前测定的 γ 射线辐照后产生的自由基的 ESR 谱相似,推测两者自由基结构基本相同。

2.2 四根 20W 低压汞灯阵列照射真丝绸产生的自由基的 ESR 谱

用四根 20W 低压汞灯阵列作为紫外光源,真丝绸在 N_2 氛围中距低压汞灯 5cm 处光照 20min 产生自由基的 ESR 谱如图 4 所示,图 5 和图 6 则分别为真丝样品在限氧和空气中平铺光照后的自由基 ESR 谱。随着光照时氧气量的增加,其自由基 ESR 谱由图 4 的强双重峰,逐渐变化为图 6 的单峰。图 6 中 ESR 的 Lande 因子 $g=2.0050$ 。图 7 是限氧条件下照射真丝绸样品后开管 24h 测得的 ESR 谱,其 Lande 因子 $g=2.0053$ 。

两种光源照射真丝绸产生的自由基相同,但与碘镓灯光照相比较,低压汞灯的功率虽小、照射时间短,产生的自由基峰强却和碘镓灯相差不多。其原因为波长范围 300nm 以下的紫外光能作用于蛋白质产生自由基。碘镓灯发射光的主要波长范围为 270~420nm,波长小于 300nm 以下的紫外光部分

强度比较低，而低压汞灯发射光的主要波长是 254nm 和 185nm，后者属于真空紫外光，一般条件下得不到利用，254nm 波长的光直接对真丝蛋白质起作用，使其产生自由基。

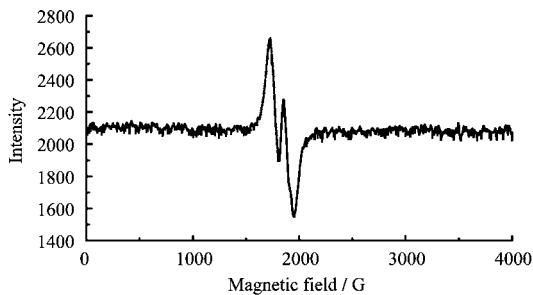


Fig.4 ESR spectra of the SF sample irradiated for 20min in N_2 with an array of four 20W mercury lamps with low pressure and measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 12500

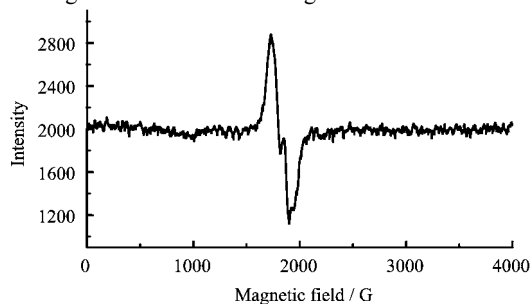


Fig.5 ESR spectra of the SF sample irradiated for 20min in limited O_2 with an array of four 20W mercury lamps with low pressure and measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 30000

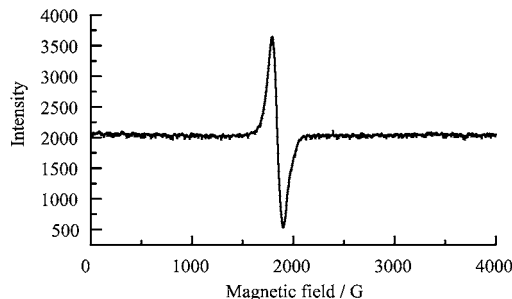


Fig.6 ESR spectra of the SF sample irradiated for 20min in O_2 with an array of four 20W mercury lamps with low pressure and measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 35000

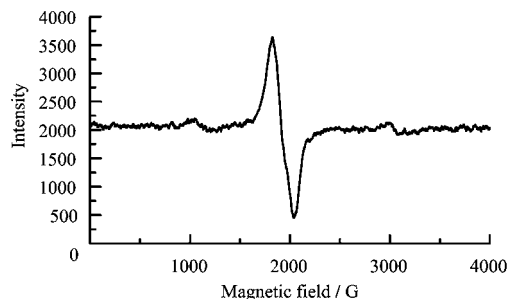


Fig.7 ESR spectra of the SF sample irradiated for 20min in limited O_2 with an array of four 20W mercury lamps with low pressure, and let the sample opened to air for 24h after the irradiation and then measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 40000

2.3 500W 氙灯照射真丝绸产生的自由基的 ESR 谱

氙灯发射的光经透镜聚焦照射到真丝织物上，然后用 ESR 测试仪测定自由基谱，如图 8 和图 9。其自由基浓度较低，ESR 谱噪音比自由基信号要高得多。一方面是因为氙灯功率比较低；另一方面氙灯在紫外~可见光范围内的发射光谱是较平滑的连续光谱，波长在 300nm 以下的光所占比例较小。此外，氙灯发射的平行光经聚焦透镜时，照射角度比较小，使得可利用的光量太少所致。于是，氙灯照射真丝绸产生的自由基数目很少，作为真丝绸光表面接枝共聚的光源，效率偏低。

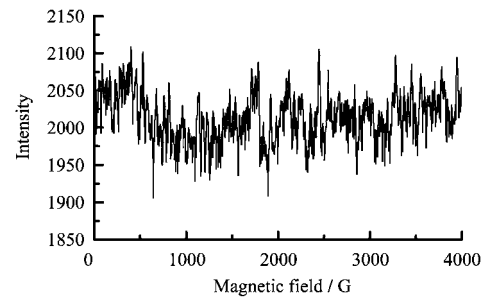


Fig.8 ESR spectra of the SF sample irradiated for 50 min in N_2 with a 500W xenon lamp and measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 50000

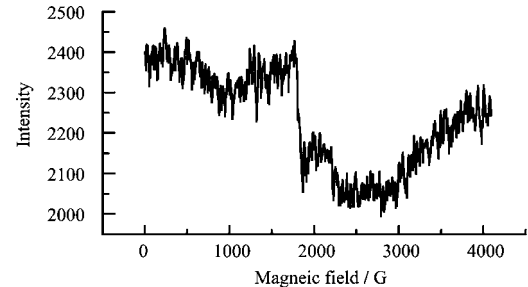


Fig.9 ESR spectra of the SF sample irradiated for 50 min in atmosphere with a 500W xenon lamp and measured at room temperatures with scan range of 500G and receiver gain of 50000

3 结论

(1) 真丝绸经三种 UV 光源照射后，产生不同强度的自由基。表明在无任何光引发剂或光敏剂条件下可引发单体与真丝绸发生接枝共聚。

(2) 紫外光照射真丝绸产生的自由基，在无氧条件下照射，产生次甲基自由基；有氧条件下照射，次甲基自由基转化为过氧自由基；次甲基自由基在氧气中，也会与氧气反应生成过氧自由基，该过氧自由基能被紫外光分解成为真丝绸自由基和氧气，前者也可引发单体的接枝反应。

(3) 就三种 UV 光源照射真丝绸产生的自由基

的 ESR 谱的强度和效率而言, 低压汞灯是一种比较理想的实现真丝绸表面光接枝共聚的光源, 而氙灯不适合用于真丝绸表面光接枝共聚。

参考文献

- 1 Mamedov Sh V, Aktas B, Cantürk M, *et al.* *Biomaterials*, 2002, **23**(16): 3405-3412
- 2 胡盼盼, 吴嘉麟, 张丽艳. 印染, 1999, **25**(11): 5-6,9
HU Panpan, WU Jialin, ZHANG Liyan. *Dyeing and Finishing*, 1999, **25**(11): 5-6,9
- 3 Hisashi Yoshioka, Naoto Koide, Fukuji Higashide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1974, **47**(10): 2629-2630
- 4 LIU Ruiqin, XIE Leidong, TU Tiechen, *et al.* *Nuclear Science and Techniques (in Chinese)*, 2002, **13**(2): 110-114
- 5 Stela Baltova, Violeta Vassileva, Eva Valtcheva. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **60**(1): 53-60

Electron-spin resonance studies of radicals produced on silk fabrics irradiated by three kinds of UV light sources

LIU Ruiqin¹ YAO Side² XIE Leidong² SHENG Kanglong²

¹ (*Shanghai Communication University, Shanghai 200240, China*)

² (*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

ABSTRACT In order to explore the possibility of modifying the surface of silk fabrics with graft process by use of UV light irradiation, Electron-spin resonance (ESR) studies were carried out to detect the radicals induced on the surface of silk fabrics exposed to three kinds of UV light sources at room temperature. And similar ESR signals were observed. The results indicate that UV-rays can produce free radicals on the surface of silk fibers without external additives or co-additives and oxygen might affect the radical spectra and concentration. From the analysis of ESR spectra, it is found that UV-light may be a tool to improve the surface properties of silk fabrics by grafting monomers onto the silk polymer chains.

KEYWORDS Electron-spin resonance (ESR), Silk, Free radical, UV-ray induced graft-copolymeriazation

CLC TS195.5⁺21