

伽玛射线辐照接枝对杨树木材力学性能的影响

王传贵 陈美玲 张双燕 武恒 董宏敢 王翔 裴韵文

(安徽农业大学林学与园林学院 合肥 230036)

摘要 常温常压下用甲基丙烯酸甲酯(MMA)对速生杨树木材进行浸渍处理,采用 ^{60}Co γ 射线对其进行辐照接枝改性,考察浸渍时间和吸收剂量对杨树木材主要力学性能的影响,并采用扫描电镜观察接枝前后试材切面的变化。试验结果表明:当浸渍时间为48 h,吸收剂量为20 kGy时,其顺纹抗压强度、抗弯强度和抗弯弹性模量较素材分别提高了72.3%、72%和42.5%。经过辐照处理后的杨树木材细胞壁被大量聚合物填充,并形成了明显的颗粒状聚合物,其力学性能有较大程度提高。

关键词 γ 射线,辐照接枝,杨树木材,甲基丙烯酸甲酯,力学性能

中图分类号 TL99

木材辐照接枝技术研究始于70年代,美国、日本等国采用 γ 辐射法研究木塑复合材料取得了极好的进展^[1]。我国曾经在接枝技术、浸渍液配方和木材品种的辐射接枝等方面做了一些试验研究,发现高能射线对木材结构和性能影响很大,经过 γ 射线辐照后的天然木材的硬度、稳定性、耐火性和耐磨性等均得到改善,尤其硬度明显提高^[2]。因此把有机单体浸渍到木材中,进行辐照接枝处理,诱导有机单体与木材细胞壁的主要成分纤维素之间产生交联,进而增强木材的机械性能。

杨树是我国最重要的速生树种之一,杨树木材(下称杨木)生长周期短,但是其材质松软、强度低,在使用范围上受到了一定的限制。本试验选用杨木为试验材料,采用 γ 射线辐照的方法接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA),比较处理材力学性能,研究不同浸渍时间和吸收剂量对杨木力学性能的影响,为合理开发利用木材提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

10年生杂交杨树木材(*Populus spp.*)采自合肥市包河区,制成规格为800 mm×90 mm×20 mm的试材。甲基丙烯酸甲酯购于市场,分子量100.12。

1.2 试验方法

试材气干后(含水率为15%左右),将其置于装有甲基丙烯酸甲酯的浸渍罐内,使试样完全浸没,拧紧罐盖在常温常压下分别浸渍8 h、24 h和48 h。甲基丙烯酸甲酯的百分比浓度为99.9%。

试材于合肥(国家)林业辐照中心 ^{60}Co γ 射线辐照场中进行辐照,在同一剂量率条件下,通过改变辐照时间来控制剂量,吸收剂量采用化学剂量计测量和理论计算得出。剂量设定为15 kGy、20 kGy和25 kGy, ^{60}Co 辐射源放射性活度为3.22 PBq。辐照接枝后,试材经过苯反复抽提后,原则上可以清除单体均聚物^[1]。

1.3 试验测试

按照GB/T 1935-2009《木材顺纹抗压极限应力的测定》^[3]、GB/T 1936.1-2009《木材抗弯强度试验方法》^[4]和GB/T 1936.2-2009《木材抗弯弹性模量试验方法》^[5]对处理材进行测试。

2 结果与分析

2.1 杨树木材的接枝率和密度

通过常温常压浸渍MMA,再接受 γ 射线辐照处理后,单体接枝于杨木中,其接枝率(α ,%)为:

基金项目:国家林业局948项目速生木材热压-高温热处理关键技术引进(2011-4-12)资助

第一作者:王传贵,男,1963年7月出生,2011年于安徽农业大学获博士学位,现为安徽农业大学林学与园林学院林产工程系主任,副教授,木材科学与技术专业

通讯作者:张双燕,博士,讲师,E-mail: zsyhj_2006@163.com

收稿日期:初稿2013-05-21,修回2013-06-26

$$a = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中, m 为处理后杨木的质量, m_0 为处理前杨木的质量。杨木接枝率见表 1。当吸收剂量相同时,

杨木的接枝率均随着时间的增大呈现先上升后下降的趋势。

浸渍 MMA 后, 杨木的基本密度同步增加, 具体见表 1。

表 1 吸收剂量对杨木的接枝率和密度的影响
Table 1 Effects of absorbed dose on graft ratio and density of polar wood

吸收剂量 / kGy Absorbed dose	浸渍时间 / h Impregnation time	接枝率 / % Graft ratio	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ Density
0	0	-	0.45
15	8	28.00	0.58
	24	93.56	0.94
	48	66.22	0.75
	8	65.11	0.74
20	24	131.33	1.04
	48	119.78	0.99
	8	77.78	0.80
25	24	144.00	1.10
	48	108.44	0.94

2.2 浸渍时间和吸收剂量对杨木力学性能的方差分析

将测得数据输入 SPSS 软件, 采用双因素方差分析法, 考察浸渍时间和吸收剂量对处理后杨木顺纹抗压强度, 抗弯强度和抗弯弹性模量进行分析。表 2 中方差分析显示, 不同浸渍时间和吸收剂量在 $p < 0.05$ 水平上对杨木顺纹抗压强度均有显著影响。

表 3 中方差分析显示: 不同浸渍时间在 $p < 0.01$ 水平上对杨木抗弯强度 (Modulus of rupture, MOR) 有显著影响; 不同吸收剂量在 $p < 0.05$ 水平上对杨木抗弯强度有显著影响, 浸渍时间为主效应。表 4 中方差分析显示, 不同浸渍时间和吸收剂量在 $p < 0.05$ 水平上对杨木弹性模量 (Modulus of elasticity, MOE) 均有显著影响。

表 2 吸收剂量对杨木顺纹抗压强度的方差分析
Table 2 Variance analysis of arrange grain compressive strength of polar wood vs. absorbed dose

源 Source	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	组方差值 F	显著性 Significance
校正模型 Corrected model	4	40.716	8.910	*
截距 Intercept	1	15775.360	3452.291	***
浸渍时间 / h Impregnation time	2	40.444	8.851	*
吸收剂量 / kGy Absorbed dose	2	40.987	8.970	*
误差 Error	4	4.570	-	-
总计 Total	9	-	-	-
校正总计 Corrected total	8	-	-	-

注: ***, 在 0.001 水平显著; *, 在 0.05 水平显著。

Note: ***, significant at the level of 0.001; *, significant at 0.05.

表 3 吸收剂量对杨木抗弯强度的方差分析
Table 3 Variance analysis of MOR of polar wood vs. absorbed dose

源 Source	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	组方差值 F	显著性 Significance
校正模型 Corrected model	4	1406.271	19.817	**
截矩 Intercept	1	147743.116	2081.965	***
浸渍时间 Impregnation time / h	2	2099.267	29.582	**
吸收剂量 Absorbed dose / kGy	2	713.276	10.051	*
误差 Error	4	70.963	-	-
总计 Total	9	-	-	-
校正总计 Corrected total	8	-	-	-

注：***，在 0.001 水平显著；**，在 0.01 水平显著；*，在 0.05 水平显著。
Note: ***, significant at the level of 0.001; **, significant at 0.01; *, significant at 0.05.

表 4 吸收剂量对杨木抗弯弹性模量的方差分析
Table 4 Variance analysis of MOE of polar wood vs. absorbed dose

源 Source	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	组方差值 F	显著性 Significance
校正模型 Corrected model	4	14168124.619	11.937	*
截矩 Intercept	1	9.239×10 ⁸	778.384	***
浸渍时间 Impregnation time / h	2	8767638.118	7.387	*
吸收剂量 Absorbed dose / kGy	2	19568611.120	16.487	*
误差 Error	4	1186937.711	-	-
总计 Total	9	-	-	-
校正总计 Corrected total	8	-	-	-

注：***，在 0.001 水平显著；*，在 0.05 水平显著。
Note: ***, significant at the level of 0.001; *, significant at 0.05.

2.3 辐照处理对杨木顺纹抗压强度的影响

图 1 是不同浸渍时间和吸收剂量处理对杨木顺纹抗压强度的影响。从图 1 可以看出，当吸收剂量相同时，随着浸渍时间的增加，处理材的顺纹抗压强度呈现上升的趋势。木材的顺纹抗压强度主要取决于细胞中的木质素，充实细胞并将木材粘合在一起。随着浸渍时间的延长，浸渍单体量逐渐增加，通过辐照，形成分子链更长的纤维素聚合物。而形成的纤维素聚合物的链愈长，聚合度愈高，单个细胞的强度愈大，木材的强度也就愈大，从而其顺纹抗压强度也得到提高。当处理时间相同时，随着辐照剂量的增加，处理材的顺纹抗压强度呈现先增大后减小的趋势。在接受辐照后，内部某些结构遭到破坏，当超过一定剂量辐照后，辐照所导致的内部结构破坏愈加严重，枝接共聚对抗弯强度的贡献弥补不了辐照所损失的顺纹抗压强度，从而降低了其顺纹抗压强度^[1]。结果显示，当浸渍时间为 48 h，

辐照剂量为 20 kGy 时，处理材的顺纹抗压强度达到最大，为 49.83 MPa，与未处理材相比提高了 72.3%。

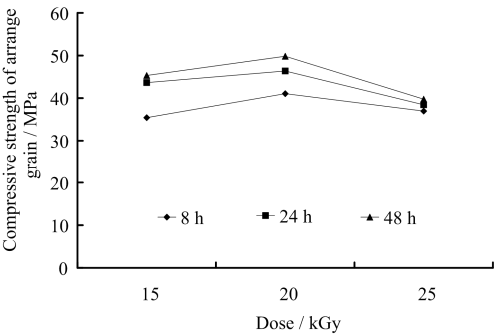


图 1 吸收剂量对杨木顺纹抗压强度的影响
Fig.1 Arrange grain compressive strength of polar wood vs. absorbed doses

2.4 辐照处理对杨木抗弯强度的影响

图 2 是不同浸渍时间和吸收剂量处理对杨木抗弯强度的影响。从图 2 可以看出，当吸收剂量相同时，随着浸渍时间的增加，处理材的抗弯强度呈现上升的趋势。当处理时间相同时，随着吸收剂量的

增加,处理材的抗弯强度呈现先增大后减小的趋势。处理材抗弯强度的增加反应了木材在外界应力作用下抵抗变形的能力的增大。对木材而言,这种变形可能产生在结晶区纤维素晶界之间的相对滑动,或产生于无定形区链段之间的相对位移。而处理后的杨木木材缝隙被高聚物填充,同时高聚物与木材纤维素接枝的反应,能够起到阻碍晶界相对滑动,控制链段相对位移作用的因素^[6],进而提高了其抗弯强度。

结果显示,当浸渍时间 48 h,吸收剂量 20 kGy 时,处理材抗弯强度达到 170.78 MPa,与未处理材相比提高了 72%。

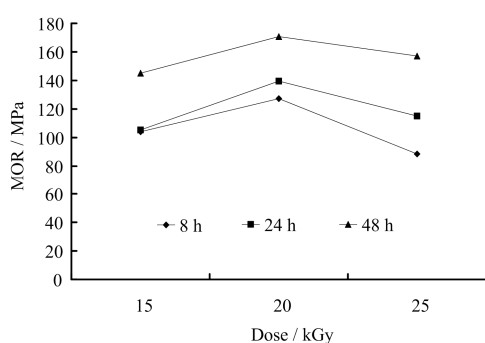


图2 吸收剂量对杨木抗弯强度的影响
Fig.2 MOR of polar vs. absorbed doses

2.5 辐照处理对杨木抗弯弹性模量的影响

图 3 是不同浸渍时间和吸收剂量处理对杨木抗弯弹性模量的影响。由图 3 可知,吸收剂量为 15 kGy 和 20 kGy 时,随着浸渍时间的增加,处理材的弹性模量呈现上升的趋势。当吸收剂量为 25 kGy 时,随着浸渍时间的增加,处理材的抗弯弹性模量呈现先增大后减小的趋势。当处理时间相同时,随着吸收剂量的增加,处理材的弹性模量呈现先增大后减小的趋势。

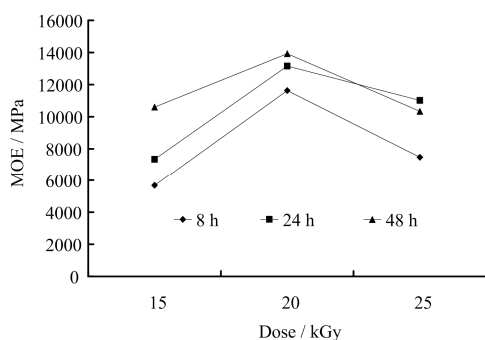


图3 吸收剂量对杨木抗弯弹性模量的影响
Fig.3 MOE of polar vs. absorbed doses

结果表明,浸渍时间为 48 h,吸收剂量为 20 kGy 时,处理材抗弯弹性模量达到 13925.86 MPa,与未处理材相比提高了 42.5%。

2.6 辐照处理前后杨树木材显微结构变化

通过场发射环境扫描电子显微镜(FEI-ESEM X L-30)观察处理前后的杨木试件,比较未经辐照处理材横切面(图 4)和处理材横切面(图 5),图片显示处理后的木材导管内被大量的高聚物浸渍。与未经辐照处理材弦切面(图 6)相比,处理材弦切面(图 7)中的纹孔内部不仅被大量 MMA 填充,而且高聚物还与木材纤维素发生接枝反应。从处理材弦切面(图 8)可以看到,处理后的杨树木材已形成明显的颗粒状聚合物。通过对 SEM 的图像分析可知,由于浸入木材的高聚物填充了杨树木材细胞间的缝隙,并且与杨树木材的纤维素发生接枝共聚反应,才使得处理后杨树木材主要力学性能得到不同程度的提高。

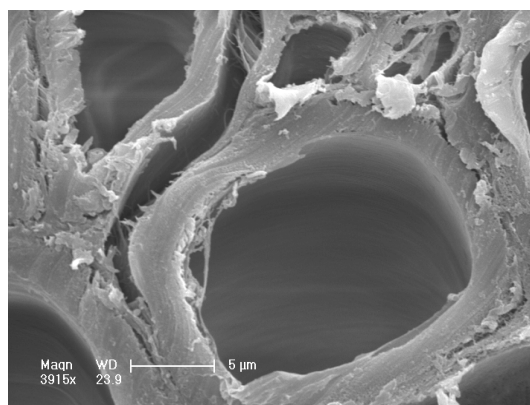


图4 未辐照处理材横切面
Fig.4 Transverse section of untreated material

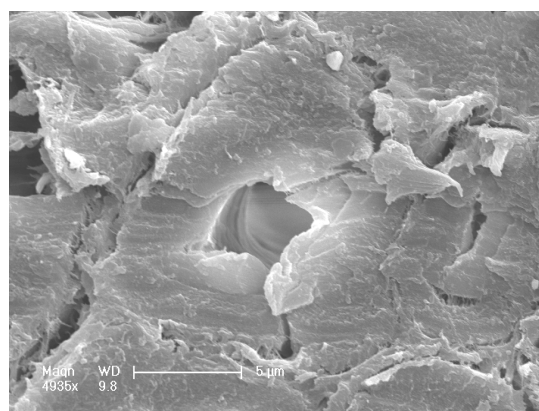


图5 辐照处理材横切面
Fig.5 Transverse section of treated material

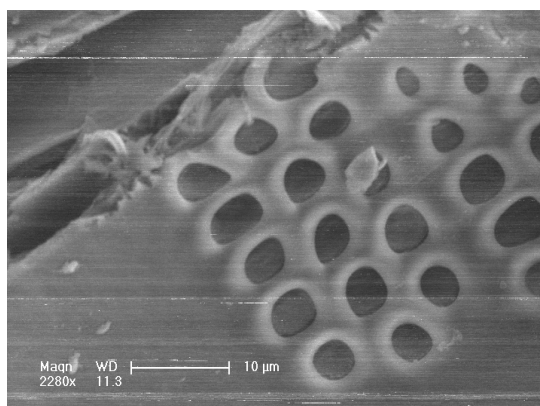


图6 未辐照处理材弦切面
Fig.6 Tangential section of untreated material

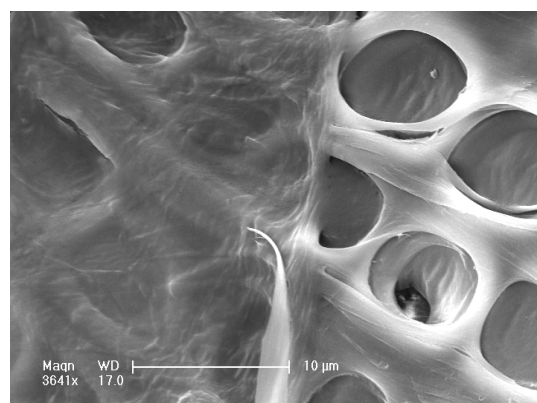


图7 辐照处理材弦切面
Fig.7 Tangential section of treated material

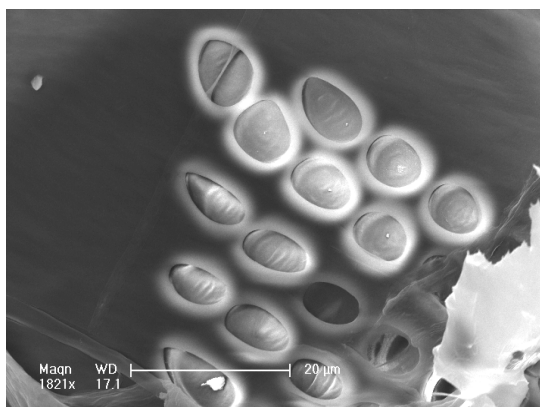


图8 辐照处理材弦切面
Fig.8 Tangential section of treated material

3 结论

(1)浸渍时间和吸收剂量对杨木主要力学性能都有显著提高。(2)杨木浸渍甲基丙烯酸甲酯(MMA) 48 h后经 20 kGy 剂量的辐照处理,其主要力学性能达到最优。相比原材,其顺纹抗压提高了 72.3%,达到 49.83 MPa,抗弯强度提高了 72%,达到 170.78 MPa,抗弯弹性模量提高了 42.5%,达

到 13925.86 MPa。(3)经过辐照处理后的杨树木材细胞壁被大量聚合物填充,并形成了明显的颗粒状聚合物。

参考文献

- 张浩, 周亮, 刘盛全, 等. ^{60}Co 辐照接枝甲基丙烯酸甲酯对竹材力学性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2011, 29(5): 285-289
ZHANG Hao, ZHOU Liang, LIU Shengquan, *et al.* Effect of ^{60}Co radiation-induced grafting of methyl methacrylate on mechanical properties of bamboo[J]. J Radiat Res Radiat Process, 2011, 29(5): 285-289
- 张贵. 不同浸渍时间对辐照后杨木的气干密度、24H 吸水率的影响 [J]. 安徽农学通报, 2009, 15(9):186-187
ZHANG Gui. The effects of a different dipping time to air-dry density and 24-hour water absorption by irradiation MMA into Poplar [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2009, 15(9):186-187
- 全国木材标准化技术委员会. GB/T 1935-2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
The National Standardization Technical Committee. GB/T 1936.1-2009 [S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2009
- 全国木材标准化技术委员会. GB/T 1936.1-2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
The National Standardization Technical Committee. GB/T 1936.1-2009 [S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2009
- 全国木材标准化技术委员会. GB/T 1936.2-2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
The National Standardization Technical Committee. GB/T 1936.1-2009 [S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2009
- 张贵. 辐照技术制备高性能杨木实木地板工艺的研究 [D]. 合肥. 安徽农业大学. 2009
ZHANG Gui. Study on techniques of high performance poplar wood floor by X-ray irradiation. Hefei. Anhui Agriculture University. 2009
- Anthologize of conference data in 1979 [M]. Radiation Chemistry, Beijing: Atomic Energy Press, 1977: 80-86
- WANG Jieying, ZHAO Guangjie. Fixation and creep of compressed wood of Chinese fir irradiated with gamma

- rays [J]. For Stud China, 2001, **3**(1): 58-65
- 9 Ishiguro Tetsukazu, Hirai Nobuyuki, Takemura Tomio, *et al.* The changes of fine structure and physical properties of wood treated by means of radiant ray [J]. Wood Ind, 1973, **28**(12): 559-563
- 10 王洁瑛, 赵广杰. γ 射线辐射对木材构造和材性的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2001, **23**(5): 52-56
WANG Jieying, ZHAO Guangjie. Effect of γ -Ray Irradiation on Structure and Properties of Wood [J]. J Beijing For Univ, 2001, **23**(5): 52-56
- 11 史建君, 方崇荣, 傅俊杰, 等. 木材辐照接枝 MMA 改性研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, **18**(1): 30-33
SHI Jianjun, FANG Chongrong, FU Junjie, *et al.* Modification Studies by Irradiation on Grafting MMA into Timber [J]. J Radiat Res Radiat Process, 2000, **18**(1): 30-33
- 12 LIU Honghai, WANG Qingwen, YANG Lin, *et al.* Modification of Larch Wood by Intensive Microwave Irradiation [J]. J For Res, 2005, **16**(3): 237-240

Effects of gamma-ray irradiation graft on mechanical properties of polar wood

WANG Chuangui CHEN Meiling ZHANG Shuangyan WU Heng
DONG Honggan WANG Xiang PEI Yunwen

(School of Forestry and Landscape Architecture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

ABSTRACT The polar wood impregnated with monomer MMA at room temperature and atmospheric pressure was irradiated by ^{60}Co γ -rays. The effects of impregnation time and absorbed dose on mechanical properties of polar wood were investigated, and the changes of wood section before and after irradiation were characterized by ESEM. The results showed that the compressive strength of arrange grain, MOR and MOE increased by 72.3%, 72%, and 42.5%, respectively, when the impregnation time was 48 h and the absorbed dose 20 kGy. The polar cell wall is full of polymer and forms obvious granular polymer after irradiation and the mechanical properties are improved greatly.

KEYWORDS γ -ray, Irradiation graft, Polar wood, MMA, Mechanical properties

CLC TL99