

γ 射线辐照后木荷粉自由基的 ESR 和 XPS 分析

张文辉¹ 陈琼²

¹ (福建农林大学机电学院 福州 350002)

² (福建农林大学计算机与信息学院 福州 350002)

摘要 利用电子自旋共振波谱(ESR)和X射线光电子能谱(XPS)技术分别测量 γ 射线辐照后木荷粉体的自由基波谱和X射线光电子能谱。分析木荷粉体在⁶⁰Co γ 射线辐照下自由基的变化规律、化学组成和结构变化。结果表明:木荷自由基的光谱分裂因子 $g=2.0033$,自由基的强度随吸收剂量按指数规律 $I=1-e^{-bD}$ 增加;经过200 kGy剂量的辐照后木荷表面O/C原子比稍有增加,C-C、C-H和C-O键含量增加,C=O双键含量减少,-O-C=O含量增加为原来的2.5倍,说明木材表面生成了一些含氧官能团,或碳的氧化态增高。

关键词 木荷, γ 射线,电子自旋共振波谱,X射线光电子能谱

中图分类号 S781.4

木荷为亚热带树种,常用于人造板和纤维板的制造。组成木荷的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,其次是各种脂肪类、蛋白类物质和灰粉^[1]。大多数自由基是通过各种物理与化学的方法把分子或基团中的共价键破坏,通过俘获或失去电子产生的^[2]。在机械打磨时,组成木材的纤维素、半纤维素和木质素分子在机械应力的作用下共价键受到破坏产生的自由基称为机械自由基^[3,4];木材经高能 γ 射线辐照后某些化学键也会裂解产生新的自由基。这些自由基有很高的表面活性,能与胶合物质或涂料分子产生一系列化学反应形成新的联结。因此,增加木材表面自由基,可以增加木材的表面自由能并使材料表面活化,从而可用于引进一些特定官能团,达到改善材料表面特性的目的^[5]。

许多学者利用XPS技术,对木质材料表面分析获得了重要的信息^[6,7]。本文利用XPS技术分析了经过 γ 射线辐照后木荷粉体表面化学组成和结构的变化。用高能 γ 射线产生木材自由基,对其产生和衰变情况进行研究,通过ESR和XPS技术的分析证实 γ 射线的辐照能活化木荷表面,为合理地开发利用木材提供一定的支持。

1 实验材料与方法

1.1 设备

电子自旋共振波谱仪(ESR),型号EMX-10/12,德国Bruker公司生产;X射线光电子能谱设备

(XPS),型号ESCALAB250,Thermo公司生产;钴-60辐照源,放射活度为 3.7×10^{16} Bq;电热恒温干燥箱,型号DGH-9030,南京科密仪器设备厂生产;分析天平,型号KS-016,上海第二天平仪器厂生产。

1.2 材料

福建省的木荷*Schima superba*,取地上1到2m的部分,用超微粉碎设备粉碎后筛分成20、100、500目的木粉,经过60℃的电热恒温干燥箱干燥至恒重后避光封存备用。

1.3 方法

1.3.1 木荷ESR的测量 在室温、空气气氛下,对不同尺寸的木荷样品进行照射,辐照吸收剂量为3-200 kGy。用分析天平称80 mg样品供ESR测试。木荷自由基的测定用x波段100 kHz调制频率,用 5×10^{14} 自旋数/克的金刚石样品自由基强度换算木材试样每克自旋数。由于本研究要求试样受不同剂量辐射,并作对比试验,因此,要求木荷粉体的目数、辐射环境(温度、压力、外加磁场)相同,辐射加工连续进行,不能间断;辐射结束后立即进行样品自由基强度的测试;80 mg的样品避光存放7 d后再次测量自由基强度,用于计算衰减系数 a_i 和 b_i 。

1.3.2 木荷XPS的测量 用XPS分析500目的经过200 kGy剂量辐照的和未辐照的木荷粉体样品,

国家自然科学基金(31170535)、福建省教育厅科学基金(JA10122)资助

第一作者:张文辉,男,1968年1月出生,1989年毕业于福建师范大学,主要从事材料物理的研究,副教授

收稿日期:初稿2012-01-16,修回2012-04-28

测试时采用铝作阳极靶, 真空度小于 2.0×10^{-9} Pa, C1s、O1s 拟合采用非对称的 Gaussian 和 Lorentzian 曲线。

2 结果与讨论

2.1 木荷自由基的 ESR 波谱图分析

木荷粉体经不同剂量的 γ 射线辐照后, 用 ESR 测量自由基信号, 其 20 目的波谱如图 1 所示。

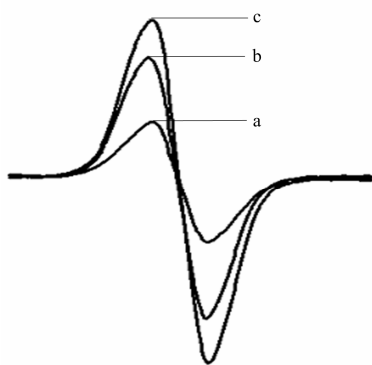


Fig.1 ESR spectra of schima superba by γ -rays, a. 0 kGy; b. 4 kGy; c. 100 kGy

由图 1 可知, 吸收剂量为 0 kGy, 即未经辐照的木材, 在波谱图上也看到自由基信号, 这部分是

机械加工产生的自由基。经 γ 射线辐照以后, 波谱的线形和线宽都没有变化, 光谱分裂因子 $g=2.0033$, 说明木荷粉经 γ 射线辐照后产生的自由基与机械作用产生自由基相同, 但峰高随吸收剂量增加。

2.2 木荷机械产生自由基和辐射产生自由基的规律

不同粒径木荷粉体自由基的绝对浓度随吸收剂量增加, 随着时间的延续而缓慢地衰减, γ 射线辐照前后的木荷自由基的绝对浓度与衰变系数如表 1 所示。

2.2.1 木荷粉机械自由基与比表面积相关 机械自由基浓度与木荷粉的比表面积正相关。本实验中, 20 目的最小, 500 目的最大。因为比表面积大的单位质量的样品表面高聚物分子的共价键断裂数多, 所以它的机械产生自由基的数量就大。

2.2.2 木荷粉体自由基强度与 γ 射线吸收剂量相关 当吸收剂量小于 100 kGy 时, 自由基强度随吸收剂量增加; 当吸收剂量大于 100 kGy 时, 自由基趋于饱和, 此时的自由基强度是机械作用产生自由基的 50 倍左右。机械产生自由基强度大的 500 目木材粉体受相同剂量 γ 射线辐照所产生的自由基强度也大。

Table1 Schima superba free radical absolute intensities (10^{14} free rotations per gram) and decay coefficient before and after γ -rays irradiation

Sample size /mesh	Dose / kGy						b_i / kGy^{-1}	$a_i / 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
	0	4.0	12.9	41.6	100.0	200.0		
20	3.32	80.65	113.45	150.72	178.60	170.50	0.2291	0.1336
100	3.81	85.72	120.01	172.56	222.63	201.79	0.1767	0.1030
500	4.52	91.13	126.70	183.84	231.05	228.12	0.1177	0.0686
Mean value	3.88	85.83	120.05	135.71	210.76	200.14	0.1745	0.1017

Note: Mean dose rate: $\dot{D} = 35 \text{ Gy/min}$

2.2.3 木材经 γ 射线辐照后产生自由基规律的理论知识 在 ^{60}Co γ 射线辐照下, 木材表面在产生新的自由基的同时, 还伴随着自由基的衰变。因此, 某个尺寸的木材粉体自由基的瞬时值 N_i 随时间的变化关系可用下列微分方程表示:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{\eta_i \dot{D} m}{\varepsilon_i} - a_i N_i \quad (1)$$

式中, $\dot{D}$ 为剂量率; m 为木材试样质量; η_i 为产生 i 种自由基的剂量份额; ε_i 为产生 1 个 i 种自由基所需剂量; a_i 为 i 种自由基随时间的衰变系数。式(1)左边为任一时刻任意 i 种自由基变化率; 右边第一项为新自由基的产生率, 第二项为该种自由基的衰变率, 设衰变率与该种自由基数成正比。

把式(1)积分, 并令 $t=0$ 时, $N_i=0$, 则:

$$N_i = \frac{\eta_i \dot{D} m}{\varepsilon_i a_i} (1 - e^{-a_i t}) \quad (2)$$

木材的吸收剂量可写成:

$$D = \dot{D} t \quad (3)$$

代入式(2), 得:

$$N_i = \frac{\eta_i m}{\varepsilon_i b_i} (1 - e^{-b_i D}) = N_{0i} (1 - e^{-b_i D}) \quad (4)$$

式中, $b_i = a_i / \dot{D}$; $N_{0i} = \eta_i m / \varepsilon_i b_i$; N_i 和 N_{0i} 分别为 i 种自由基的瞬时值和最大值, b_i 为 i 种自由基随能量的衰变系数。

γ 射线产生木材自由基的总和 N 为:

$$N = \sum_{i=1}^n N_{0i}(1 - e^{-b_i D}) \quad (5)$$

由式(4、5)可知, γ 射线产生木材的某种自由基 N_i 按指数关系增长, 但总自由基 N 一般不遵守这个规律。

把式(4)归一化, 得:

$$I = \frac{N_i}{N_{0i}} = 1 - e^{-b_i D} \quad (6)$$

当吸收剂量达到一定数量时, 上式归为 1, 即自由基趋于饱和。

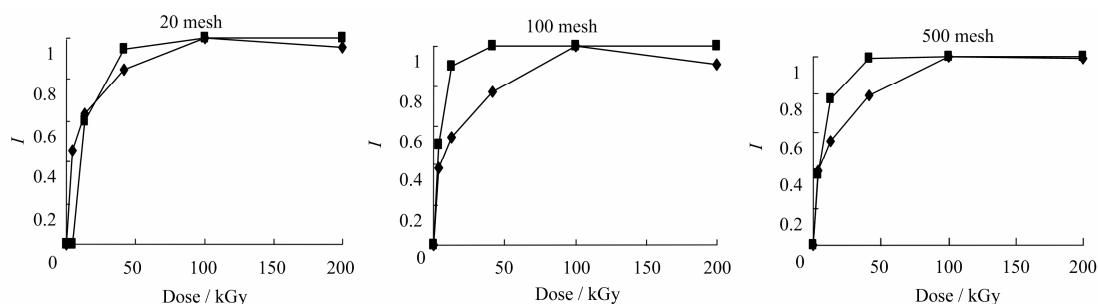


Fig.2 Theoretical (■) and experimental (◆) curves showing the variation schima superba free radical strength caused by γ irradiation

2.3 木荷经 γ 射线辐照后自由基的产生、衰减和稳定的机理

2.3.1 木荷经 γ 射线辐照后自由基的产生 木材高聚物分子受 γ 射线辐照, 在其分子内部主要产生光电效应、康普顿效应和电子对效应, 由此导致聚合物分子间形成化学键——交联, 主键的断裂——裂解及其它化学和物理的变化。木材高聚物分子中存在大量的 C—O 和 C—C 键等, 这两种键的键能分别为 3.7 和 3.6 eV。 ^{60}Co γ 辐射源每次衰变发射两个能量相近 (1.17 与 1.33 MeV) 的 γ 光子, 对于能量为 1—4 MeV 的 γ 射线, 康普顿效应占主要地位^[8], 并有足够的能量使高聚物分子键断裂而产生自由基。而且 γ 射线对木材有较大的穿透本领, 它不仅在试样表面产生自由基, 在木材粉体内部同样可以产生自由基。 γ 射线辐照后产生的自由基主要取决于吸收剂量。

2.3.2 木荷经 γ 射线辐照后自由基的衰减和稳定 由式(1)解得 γ 射线辐照产生的自由基在辐照停止以后的衰变规律为:

$$N_i = N_{0i} e^{-a_i t} \quad (7)$$

由表 1 知衰变系数 a_i 很小 ($< 1.336 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$), 说明自由基的稳定性很好。在辐照过程中木荷的 C—C 和 C—O 键能相对较小, 易于断裂, 产生苯基自由基和羰基自由基。在这两个自由基中, 未配对电

2.2.4 理论与实验数据的拟合 不同尺寸的木材粉体经 γ 射线辐照产生的自由基用式(6)进行回归, 并作拟合曲线。20 目、100 目及 500 目的木材自由基浓度归一化后的理论和实验曲线如图 2 所示。

$I = 1 - e^{-b_i D}$, 该公式所得的 I 值是理论推导值; $I = N_i / N_{0i}$, 该公式所得的 I 值是实验值。图 2 表明, 理论和实验曲线基本吻合, 说明木材经 γ 射线辐照后产生自由基规律的理论分析真实可信, 不同尺寸的木荷粉体经 γ 射线辐照后产生的自由基按式(4)或(6)的规律增长。

子的电荷均可以通过共轭效应分散到苯环碳原子上, 因此有一定的安定性。产生的不稳定的自由基可以通过碎裂和重排、偶联和歧化、氧化和还原、取代与加成等继后反应而衰减, 使表面化学结构变化。有些高分子自由基和空气中的氧发生反应, 生成稳定性更好的过氧自由基。聚合物受辐照后最重要的反应是辐射交联与辐射降解, 同时引起聚合物性能的显著变化。本研究的木材纤维素属于辐射降解型聚合物。木材在辐射降解的过程中生成大分子自由基, 空阻效应使大分子自由基比较稳定, 它们难以在分子链内迁移也不易进行分子间双基复合反应, 它们的主要反应趋势是重排或歧化反应, 主链断裂后被稳定下来^[9]。这是木材受 γ 射线辐照后, 产生稳定性较好的自由基的机理。

2.4 γ 射线辐照木荷表面的 XPS 分析

2.4.1 辐照前后木荷表面元素的构成分析 XPS 的宽扫描图可以给出除 H 和 He 以外的所有元素的内层电子的结合能与原子所处的化学环境的关系, 并可利用每个元素的特征结合能及灵敏度因子测量木荷表面的化学成分及相对含量。木材主要元素组成为 C、H、O, 各个元素都有各自特征电子结合能, XPS 就是根据这个道理进行材料表面元素的定性分析。光电子峰强度与许多因素有关, 但在

一定的条件下, 谱峰强度与其含量成正比关系, 采用与标准相比较的方法, 可以进行元素的定量分析^[10]。因此, 可以利用每个元素的特征结合能来鉴定木材表面的化学成分, 图 3 是 γ 射线辐照前后木荷表面的 XPS 宽扫描图谱, 表 2 是各个元素含量的百分比。

图 3 中, 在结合能为 283–287 eV 和 529–533 eV

附近有强吸收峰, 分别是 500 目木荷表面化学组成中的 C 和 O 元素。从表 2 可以看出, 经过 0 kGy 和 200 kGy 剂量辐照的木荷的 O/C 比分别是 45.33% 和 55.69%, 说明木材经 200 kGy 剂量辐照后表面氧含量有增加, 表面新生成了一些含氧官能团或者是过氧自由基。

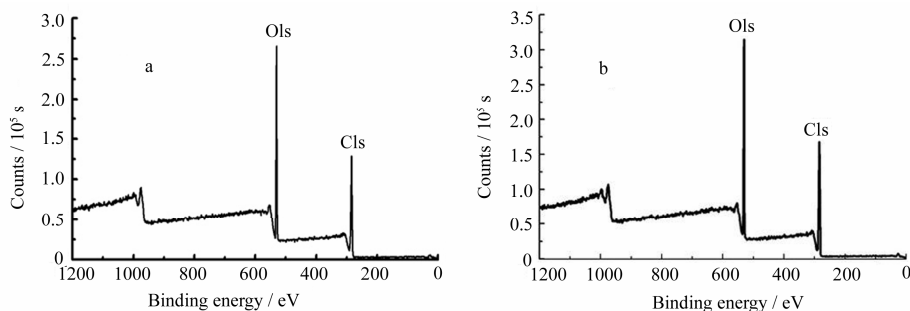


Fig.3 Wide-scan XPS spectra of schima superba surface: a. 0 kGy; b. 200 kGy

Table 2 Elemental composition of schima superba surface before and after γ -rays irradiation

Sample absorbed dosage / kGy	Element constitution / %		(O/C) / %
	O	C	
0	31.19	68.81	45.33
200	35.77	64.23	55.69

2.4.2 γ 射线辐照前后木荷表面的 C1s 谱图分析
在进行 XPS 光谱测定时, 一个多电子体系存在着复杂的相互作用 (荷电效应、轨道角动量、自旋角动量等的偶合作用), 使所得谱图的谱峰重叠, 形成合成谱峰。为了分析体表面的化学变化就需要依据各特征谱峰参数, 将原子的光电子能谱的原始谱线进行非对称的 Gussian 和 Lorentzian 曲线拟合而成。电子结合能与所结合的原子或原子团有关, 用木材材料表面 C 元素的 C1s 峰的结合能和化学位移来分析其周围的化学环境可以得到木材表面化学结构的信息。O1s 峰在材料表面化学组成的研究中, 重要性远低于 C1s 峰, 因此, 本研究只对 C1s 进行分析。图 4 是 γ 射线辐照前后木荷表面 C1s 谱图, 表 3 是 γ 射线辐照前后木荷表面 C1s 谱峰的结合能、相对位置及峰面积。

γ 射线辐照前的木材的 C1s 峰由 4 个不同的峰组成, 结合能分别为 282.29、283.96、285.83 和 287.83 eV, 按其结合能的位置分别归属于 C-H 或 C-C、C-O、C=O 和 -O-C=O, 峰面积分别占据 31.89%、41.98%、22.22% 和 4.85%, 说明未经辐照的木材主要由 C-O 组成, 其次是 C-H 或 C-C 和 C=O, 含量最少的是 -O-C=O, 这实际上源于羧基和酯基, 这种结合碳的氧化态更高, 电子结合能在 287 eV 以上。从表 3 和图 4 可以看出, 经过 200 kGy 剂量的 γ 射线辐照后, 木材表面碳的结合形式产生了变化, 即 C-C、C-H 和 C-O 含量增加, C=O 含量减少, -O-C=O 含量增加为原来的 2.5 倍, 增加最为明显。木质素分子中具有共轭结构的苯氧自由基和苄基自由基产生后迅速与相邻分子发生链传递和氧化反应, 形成过氧化物和氧化物^[11]。

Table 3 Binding energy, C1s peak area ratio of schima superba surface before and after γ -rays irradiation

C1s constitution	Before γ -rays irradiation			After γ -rays irradiation		
	Binding energy / eV	Relative site / eV	Peak area / %	Binding energy / eV	Relative site / eV	Peak area / %
C-H, C-C	282.29	0	31.89	284.65	0	33.29
C-O	283.96	1.67	41.98	286.29	1.64	42.55
C=O	285.83	3.54	22.22	287.66	3.01	13.73
O-C=O	287.83	5.54	4.85	289.05	4.40	10.43

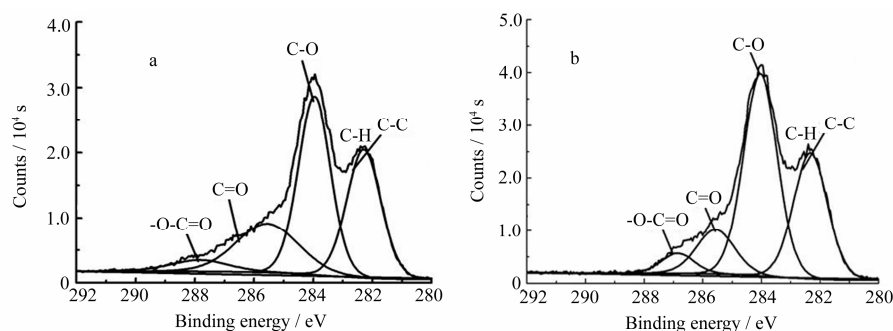


Fig.4 XPS C1s spectra of schima superba surface: a. 0 kGy; b. 200 kGy

3 结论

(1) 木荷干粉经 γ 射线辐照后, 以康普顿效应为主, 物质结构产生较大变化。经 γ 射线辐照以后木材自由基的 ESR 波谱与机械自由基波谱比较, 线形和线宽没有变化, 光谱分裂因子 $g=2.0033$, 与机械自由基相同, 峰高随吸收剂量增加。木荷机械产生的自由基与辐照产生的自由基强度与颗粒的比表面积有关, 比表面积大的机械产生自由基的强度就大, 受相同时间 γ 射线辐照所产生的自由基强度也大。(2) 当木荷粉体所受 γ 射线的吸收剂量小于 100 kGy 时, 自由基强度随剂量的增加而增加, 当剂量大于 100 kGy 时, 自由基趋于饱和, 自由基强度是机械自由基的 50 倍左右。辐射产生的自由基强度随吸收剂量按指数规律 $I=1-e^{-bD}$ 增加, 在辐射停止以后的衰变规律可用 $N_i=N_{0i}e^{-a_i t}$ 表示。(3) 经过 200 kGy 剂量的 γ 射线辐照后, 500 目木荷粉体表面化学组成和结构发生变化, O/C 原子比稍有增加, C-C、C-H 和 C-O 含量增加, C=O 含量减少, -O-C=O 含量增加明显, 说明木材经 γ 射线辐照后产生的自由基迅速与相邻分子发生链传递和终止反应, 形成过氧化物, 因此, 木材表面生成了更多含氧官能团。

参考文献

- 张齐生. 中国竹材工业化利用. 北京: 中国林业出版社, 1995: 39
ZHANG Qisheng. Industrial utilization of bamboo in Chinese. Beijing: China Forestry Press, 1995: 39
- 庞小峰. 生物物理学[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2007: 53
PANG Xiaofeng. biophysics[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 2007: 53
- Rex R W. Electron paramoneuc resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acide, Nature, 1960, 188(4757): 1185-1186
- 许洪林, 张文辉. 木材表面机械自由基的研究[J]. 南京林业大学学报, 1993, 17(1): 69-71
XU Honglin, ZHANG Wenhui. Wood surface mechanical free radical research[J]. Journal of Nanjing Forestry University, 1993, 17(1): 69-71
- 李坚. 木材科学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994: 133-134
LI Jian. Wood science[M]. Harbin: Northeast Forestry University Press, 1994: 133-134
- 杜官本, 杨忠, 邱坚. 微波等离子体处理西南桉木表面的 ESR 和 XPS 分析. 林业科学, 2004, 40(2): 148-151
DU Guan, YANG Zhong, QIU Jian. Microwave plasma processing southwest Kay wood surface ESR and XPS analysis. Forestry science, 2004, 40(2): 148-151
- 李坚, 邱坚. 新型木材-无机纳米复合材. 北京: 科学出版社, 2005: 131-133
LI Jian, Qiu Jian. New wood inorganic nano composite material. Beijing: Science Press, 2005: 131-133
- 丁富荣, 班勇, 夏宗璜. 辐射物理[M]. 北京: 北京大学出版社, 2004: 79
DING Furong, BAN Yong, XIA Zonghuang. Radiation physics[M]. Beijing: Beijing University Press, 2004: 79
- 翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展. 北京: 化学工业出版社, 2004: 49-51
ZHAI Maolin, YI Min, HA Hongfei. Radiation processing technology and development of polymer materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 49-51
- 赵藻潘, 周性尧, 张悟铭, 等. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1997: 207-211
ZHAO Zaopan, ZHOU Xingyao, ZHANG Wuming. instrumental analysis. Beijing: Higher Education Press, 1997: 207-211
- 张璧光, 于志明, 赵广杰, 等. 木材科学与技术研究进

展. 北京: 中国环境科学出版社, 2004: 157-159

ZHANG Biguang, YU Zhiming, ZHAO Guangjie. Wood

science and technology research, Beijing: China Environmental Science Press, 2004: 157-159

ESR and XPS analysis of schima superba powder after γ -rays irradiation

ZHANG Wenhui¹ CHEN Qiong²

¹(College of Mechanical and Electrical Engineering, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

²(College of Computer and Information Science, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT Electron spin resonance (ESR) and X-rays photoelectron spectroscopy (XPS) techniques were used to study the variation of the free radical, the chemical structure and components of the schima superba powder irradiated by ^{60}Co γ -rays. The results show that the intensity of free radicals increases with the absorbed doses according to the exponential law of $I = 1 - e^{-gD}$ when the spectral splitting factor of the free radicals (g) is 2.0033. The O/C atomic ratio in the schima superba powder surface increases slightly after 200 kGy dose irradiation. At the same time, the contents of the C-C, C-H and C-O increase, and the C=O content decreases. The content of the -O-C=O increases to 2.5 times of the original. These phenomena may indicate that some oxygen-containing functional groups occurred on the schima superba surface and the structure of organic carbon has been changed.

KEYWORDS Schima superba, γ -rays, ESR, XPS

CLC S781.4