

^{60}Co γ 辐射引发的木材自由基

许洪林 张文辉

(福建林学院, 福建南平 353001)

摘要 木材经 γ 辐照后, 高聚物分子的共价键断裂而产生自由基。主谱 $g_0 = 2.0193$ 的自由基随辐射剂量 D 按指数率 $Y = 1 - e^{-aD}$ 规律增长, 最后趋于饱和。辐射引发自由基强度与树种有关。机械自由基强度大的木屑, 辐射引发自由基强度也大。

关键词 木材, 木屑, γ 辐射, 自由基

木材经机械创切、粉碎, 断裂面的细胞壁被破坏, 构成细胞壁的高聚物分子共价键断裂而产生自由基, 这种自由基被称为机械自由基^[1,2]。木材经光照, 由于光化反应, 产生光引发自由基。木材中的这些自由基强度较低, 稳定性较差^[3]。本研究试用高能 ^{60}Co γ 射线辐照木材, 引发木材的自由基。研究自由基随剂量的增长和衰变规律, 利用木材的表面自由基以提高木材的胶合质量。

1 材料与 方法

1.1 材料

以福建省下列 21 种常见树种的木材为研究对象:

樟树 *sassafras tsymi*、酸枣 *choerospondias axillaris*、泡桐 *paulownia foruinel*、乳源木莲 *manglietia yuyuanensis*、紫树 *nyssa sinensis*、南方红豆杉 *taxus mairei*、大叶锥 *quercus griffithii*、钩栗 *castanopsis tibetana*、福建青冈 *cyclobaanopsis chungii*、薯豆 *ciaecocarpus japonicus*、山槐 *albizzia kalkora*、拟赤杨 *alniphyllum fortunei*、细柄阿丁枫 *pltingin gracillpes*、罗木石楠 *photinia davidsoniae*、青冈栎 *cyclobaianopsis glauca*、木荷 *schima superba*、罗浮栲 *castanopsis fabri*、栲树 *castanopsis fargesii*、拉氏栲 *castanopsis lamontil*、马尾松 *pinus massoniana*、杉木 *cunninghamia lanceslata*。供试验树木每种各采一株, 在离根部 1.3 m 处向上锯取长 2 m 一段。原木制成 2 m 长方材, 从每种树种的方材的相同部位, 用木工电刨制取刨花, 然后制成 100 目木屑。每种树种均设辐射组与未辐射组。辐射用福建建瓯闽北辐照中心 $3.7 \times 10^{15} \text{Bq}$ 的 ^{60}Co 辐射源。分别以 3.0 kGy—2.02 MGy 不同剂量辐照, 以供 ESR 测试。

1.2 自由基的测定

木材机械自由基和辐射引发自由基的测定用 X 波段 ER-200 SRC 电子自旋共振波谱仪, 12.5 kc 调制频率, 用 $\text{Mn}^{2+}/\text{CaO}$ 标准样品做内标, 其 $\Delta H_{\text{S}-\text{S}} = 9.03 \text{ mT}$, $g_0 = 2.0361$, $g_0 = 1.9834$, 以此数值做标尺, 换算木材样品的位置, 监视测试条件的变化, 并用以校正测得的自由基强度。

福建省教委资助课题

收稿日期: 初稿 1993-10-03, 修改稿 1994-05-10

2 结果与讨论

2.1 木材试样的辐照

据文献报道, 用 10^2Gy 以下的低辐射剂量的 γ 辐照时, 高分子聚合物产生裂解。木材是一种天然高分子聚合物, 受低剂量的 γ 辐照时, 纤维素和木素会增加。纤维素增加, 增加了木材的拉伸强度; 木素增加, 增加了压缩强度。作者对马尾松木材作过 γ 辐照试验^[4], 发现当剂量为 $1.0 \times 10^6\text{Gy}$ 时, 用电子显微镜观察, 其细胞壁表面未见任何明显变化, 用 X 射线衍射测定纤维的相对结晶度为 62.1%, 与未辐射组相对结晶度 62.9% 相比较很接近, 这说明马尾松在 MGy 级剂量辐照下, 其主要材性无改变。用 MGy 以上的高辐射剂量的 γ 辐照马尾松时, 发现每增加一个辐射单位 ($2.5 \times 10^4\text{Gy}$), 纤维素大约损失原有的 1%, 木素平均有 10% 被分解, 失去相当数量的甲氧基。因此用高剂量 γ 辐照木材时, 其拉伸强度和压缩强度均会减弱^[8]。本研究在木材主要材性不受变坏的情况下引发自由基, 因此采用 MGy 以下的辐射剂量, 少数试样的辐射剂量超过 MGy。辐照系一次完成, 不间断。

2.2 γ 引发的木材自由基波谱

木屑经 γ 辐照后, 用 ESR 均观察到自由基讯号。图 1 所示为罗木石楠、福建青冈和紫树的木屑, 经 0 kGy、3 kGy 和 101 kGy 3 个不同剂量辐照后所观察到的 ESR 波谱。

从图 1 可以看到:

(1) 辐射剂量为 0, 即未辐射组木屑, 也存在自由基讯号。这部分自由基是由木材经机械粉碎过程中产生的自由基, 即机械自由基。

(2) 木材经 γ 辐照以后, 其 ESR 波谱与机械自由基波谱比较, 在线宽、线型上都发生了变化。这种变化是在木材机械自由基单一谱线基础上发生的, 波谱变得复杂。但主谱的位置与机械自由基相同, g_0 为 2.0193。强度为辐射引发自由基与机械自由基的叠加。

(3) 木材经 γ 辐照以后, 图谱出现四个小峰, 有可能是某一类自由基的超精细分裂线, 也有可能是除主谱 g_0 以外, 还产生 $g_1 = 2.029$; $g_2 = 2.027$; $g_3 = 2.016$ 和 $g_4 = 1.999$ 等四种自由基。主谱和上面四种自由基的 g 值很接近自由电子的 $g_e = 2.0013$ ^[7]。

(4) 木材 γ 引发的自由基的主谱强度, 在木材表面积相同情况下, 与所受辐射剂量及树种有关。当辐射剂量为 101 kGy 时, 罗浮栲的自由基强度最大, 其相对强度为 $7.6277\text{mm} \cdot \text{mg}^{-1}$, 扣

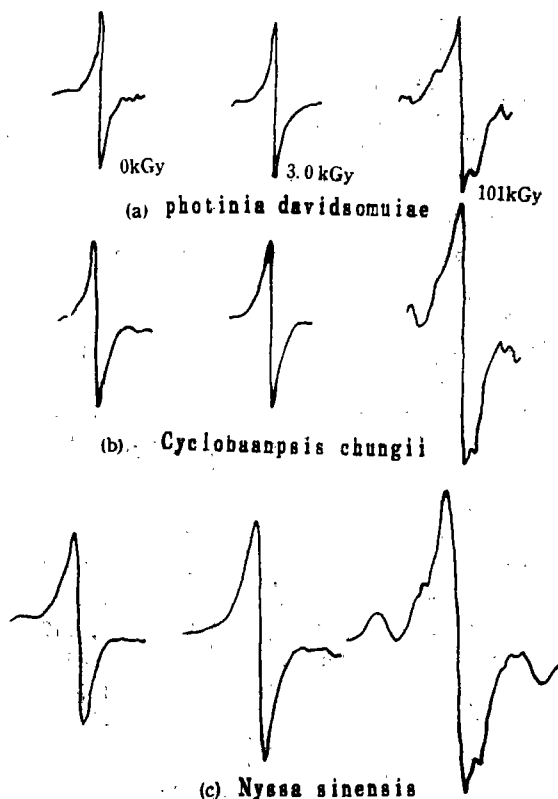


Fig 1. Wood free radical spectrum induced by γ -radiation

除机械自由基相对强度后， γ 引发的自由基强度为 $4.585 \text{ mm}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。自由基强度最小的是钩栗，其相对强度为 $1.2762 \text{ mm}\cdot\text{mg}^{-1}$ ，扣除机械自由基强度后， γ 引发的自由基强度为 $0.998 \text{ mm}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

(5) g_1 、 g_2 、 g_3 、 g_4 等自由基也与剂量及树种有关。当剂量达到 101 kGy 以上时，这些自由基的增长变得明显， g_2 、 g_3 这两种自由基由于波谱位置靠主谱较近，与主谱严重重叠。但这些自由基均弱于主谱。

(6) 木材 γ 引发自由基线谱属 *gauss* 线型，同线型的两条谱线可用微分谱幅度表示相对强度，本文采用此法。

2.3 木材 γ 引发自由基的增长规律

2.3.1 木材 γ 引发的自由基的强度与辐射剂量的关系 从表 1 可以看出，当木材试样所受剂量小于 100 kGy 时， γ 引发的木材自由基强度随辐射剂量增加而增强。但当剂量超过 100 kGy 时，自由基趋于饱和。

Tab 1. Relative intensity of radiation induced radicals in wood/ $\text{mm}\cdot\text{mg}^{-1}$

Sample	Dose/kGy						
	0	3.0	12.0	41.4	101	5.19×10^2	2.02×10^2
Sassafras tsymi	0.688	1.2297	1.5468	2.1514	2.2426	2.6749	
Choerospondias axillaris	0.953	2.2321	2.3562	2.6253	3.2446	3.4559	
Paulownia foruinel	0.757	1.8477	1.8389	1.8090	2.2055	2.7891	
Manglietia yuyuanensis	0.775	1.3816	1.4530	2.3186	2.4236	2.4601	
Nyssa sinensis	1.318	2.7647	2.9490	3.9656	4.3084	3.5424	
Taxus mairei	0.527	1.0000	0.9694	1.3657	1.8423	1.6115	1.2840
Quercus griffithii	0.537	1.2871	1.5337	1.7150	1.9391	1.9118	1.6547
Castanopsis tibetana	0.278	0.7417	0.9035	1.2842	1.6210	1.8305	
Cyclobaanopssi chungii	1.205	2.6385	2.7647	2.9753	3.7537	3.5294	
Elaeocarpus japonicus	0.839	1.7786	1.9091	2.6652	3.4482	2.944	
Albizia kalkora	0.606	1.1336	1.6409	1.9047	2.8571	2.1429	
Alniphyllum fortunei	1.000	2.4703	2.5335	2.5175	3.4445	2.9651	2.0565
Platycodon grandiflorus	0.755	1.5639	2.1575	2.2183	2.6329	2.4898	
Photinia davidsoniae	0.943	1.7044	1.8857	2.4079	2.9234	2.9264	
Cyclobaianopsis glauca	1.815	4.3440	5.0291	4.8169	5.2882	5.1980	
Schima superba	0.626	1.4286	2.0002	2.8760	3.7105	2.4631	
Castanopsis fabri	3.243	7.2674	7.5528	6.9013	7.6277	7.4157	
Castanopsis fargesii	0.311	1.2496	1.1491	1.3078	2.1987	2.3059	
Castanopsis lamontii	0.498	1.2057	1.2776	1.4286	1.6946	2.0213	
Pinus massoniana	0.682	1.1840	1.7268	1.8402	2.8490	2.6012	2.4172
Cunninghamia lanceolata	0.875	1.8610	2.1155	2.2391	2.6487	2.8906	2.0859
Mean value	0.916	2.0128	2.2616	2.5397	3.0578	2.9614	

Sample collect land: Nanning Siqin, collect time: May 1985, Moisture content: 13%

木材在 γ 辐照下，产生新的自由基的同时，还有自由基的衰变。因此木材中某种自由基随时间的变化关系可用下列微分方程表示：

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{\eta_a \dot{D} m}{\epsilon_a} - \lambda_a N_a$$

(1)

(1) 式左边为任一时刻任意 *a* 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。式中 $\dot{D}$ 为吸收剂量率，*m* 为木材试样的质

量, η_a 为产生 a 种自由基的剂量份额, ϵ_a 为产生一个 a 种自由基所需辐射剂量, λ_a 为 a 种自由基对时间的衰变系数。

把(1)式积分, 并令 $t=0$ 时, $N_a=0$, 则

$$N_a = \frac{\eta_a \dot{D} m}{\epsilon_a \lambda_a} (1 - e^{-\lambda_a t}) \quad (2)$$

由于辐照时间一般不会很长, 木材的吸收剂量可写成:

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

代入(2)式, 得

$$N_a = \frac{\eta_a m}{\epsilon_a \partial_a} (1 - e^{-\partial_a D}) = N_{0a} (1 - e^{-\partial_a D}) \quad (4)$$

式中 $D_a = \lambda_a / \dot{D}$, $N_{0a} = \eta_a m / \epsilon_a \partial_a$, ∂_a 为对于剂量的自由基衰变系数。 ∂_a 与剂量率 $\dot{D}$ 有关。木材 γ 引发的总自由基

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

从(4)及(5)式可知木材 γ 引发的某种自由基按指数关系增长, 但总自由基一般不遵守这个规律。

由于木材中自由基的主谱远强于其他自由基, 故主要研究其主谱强度。对于 γ 引发的木材自由基的主谱强度, 按(4)式的指数关系发生变化。

把(4)式归一化

$$Y = \frac{N_a}{N_{0a}} = 1 - e^{-\partial_a D} \quad (6)$$

当辐射剂量达到一定数量时, 上式归一, 即自由基趋于饱和。

21个树种木屑试样 γ 辐射引发的自由基强度均用(6)式进行回归。图2所示为罗浮栲、马尾松、杉木自由基强度值的拟合曲线。表2列出21个树种木屑 γ 辐射引发自由基的衰变系数 α_a , 剩余标准误差 δ 和相关系数 r 及对时间的衰变系数 λ_a 。

从表2可看出, 除拟赤杨相关系数 0.7074 外, 21个树种有 20个树种木屑试样的相关系数 r 在 0.8 以上。平均值的相关系数达到 0.91。从图2可见, 用 ^{60}Co γ 引发木材自由基时, 每一个树种均有一个引发自由基的饱和值。但不同树种自由基的增长速度稍有不同。一般当辐射剂量增加到 10^2 kGy 时, 自由基的强度趋于饱和。这是一个动态平衡值, 即 γ 引发的自由基数与不稳定自由基消失数之间趋于动态平衡。这证实了(6)式揭示的 γ 引发的木材自由基随剂量按指数率增长的规律。

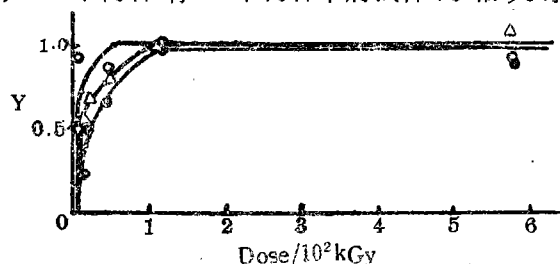


Fig 2. Relation of free radicals induced by γ -radiation with radiation dose
(○) *Castanopsis fabri*
(●) *Pinus massoniana*
(△) *Cunninghamia lanceolata*

2.3.2 样品的机械自由基及强度 表3列出了罗浮栲等10个树种木屑试样机械自由基及它们在 3.0 kGy — 519 kGy 不同剂量 γ 射线辐照引发的自由基强度的平均值。从表3可以看出, 机械自由基强度大的木屑, 受相同剂量 γ 辐照, 所引发的自由基强度也大, 反之亦然。这是木材的一种很重要的自然特性。

Tab 2. Decay coefficient of wood free radicals induced by γ -radiation

Sample	α_n/kGy^{-1}	δ	r	$\lambda_n/\times 10^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
Sassafras tsyrni	0.060	0.1683	0.9479	0.0772
Choerospondias axillaris	0.120	0.2037	0.8833	0.1544
Paulounia foruinel	0.180	0.3036	0.8054	0.2316
Manglietia yuyuanensis	0.055	0.1159	0.9695	0.0708
Nyssa sinensis	0.078	0.1942	0.8738	0.1003
Taxus mairei	0.040	0.1756	0.9027	0.0515
Quercus griffithii	0.092	0.1639	0.9024	0.1184
Castanopsis tibetana	0.040	0.1493	0.9510	0.0515
Cyclobaanopsis chungii	0.140	0.2168	0.8354	0.1801
Elaeocarpus japonicus	0.053	0.1668	0.9119	0.0682
Albizia kalkora	0.030	0.2048	0.8517	0.0386
Alniphyllum fortunei	0.150	0.2650	0.7074	0.1930
Platycodon grandiflorus	0.120	0.1307	0.9495	0.1544
Photinia davidsoniae	0.065	0.1461	0.9423	0.0836
Cyclobaanopsis glauca	0.200	0.1549	0.9309	0.2573
Schima superba	0.045	0.2256	0.8189	0.0579
Castanopsis fabri	0.300	0.1838	0.9054	0.3860
Castanopsis fargesii	0.032	0.2384	0.8389	0.0412
Castanopsis lamontii	0.150	0.2286	0.8800	0.1930
Pinus massoniana	0.048	0.1820	0.9089	0.0618
Cunninghamia lanceolata	0.150	0.1780	0.9160	0.1930
Mean value	0.130	0.1734	0.9056	0.1672

$\dot{D}=77.19\text{ Gy/min}$

2.3.3 γ 引发自由基的稳定性很好 用101 kGy 剂量辐照的一组试样，放置一年以后重测一次，发现仍有自由基讯号存在。

Tab 3. Comparison of radicals intensity of radiation radicals and mechanic radicals

Sample	Radical intensity	
	Mechanical radicals	Radiation radicals
Castanopsis fabri	3.243	7.3530
Cyclobaiaopsis glauca	1.815	4.9352
Nyssa sinensis	1.318	3.5059
Cyclobaanopsis chungii	1.205	3.3123
Alniphyllum fortunei	1.000	2.7862
Castanopsis tibetana	0.278	1.2762
Castanopsis fargesii	0.311	1.6422
Castanopsis lamontii	0.498	1.5116
Taxus mairei	0.527	1.3578
Quercus griffithii	0.537	1.6773

2.4 γ 射线引发木材自由基的机理

(1) 木材高聚物分子受 γ 辐照，在其分子内部产生电离和激发，由此导致聚合物分子的化学变化。而且 γ 射线具有对木材较大的穿透本领，它不仅在试样表面引发自由基，在木屑内部同样有引发自由基存在。 γ 射线引发的自由基强度与木屑比表面无一定关系，主要决定于辐射剂量。

(2) 聚合物在辐射分解过程中生成的自由基，由于位阻的困难，不能进行重结合反应，而是通过重排或歧化反应，断链后被稳定下来。木材的纤维素和木素在 γ 照射下均产生自由基。木素辐解所产生的部分自由基更为稳定。这是木素分子的三维网状结构所构成的空

间障碍和苯环 π 电子的诱导效应,使木素分子的自由基具有较大稳定性的缘故。由于 γ 引发的木素自由基强度大，稳定性好，因此木屑试样蔽光存放一年，其自由基仍具有一定强度。这是木材受

γ 辐照后, 产生强度大, 稳定好的自由基的机理。

3 结 论

(1) 木材经 γ 辐照后, 产生 g 值为 2.0193、2.029、2.027、2.016 和 1.999 的五种自由基。但主谱 $g_0 = 2.0193$ 自由基的位置与机械自由基相同, 强度为 γ 引发自由基与机械自由基的叠加。

(2) 主谱 $g_0 = 2.0193$ 的自由基强度随辐射剂量按 $Y = 1 - e^{-\alpha D}$ 的规律增长, 一般当辐射剂量达到 10^2 kGy 时趋于饱和。

(3) γ 引发的木材自由基强度与树种有关, 一般机械自由基强度大的树种木屑, 在相同辐射剂量下, 其 γ 引发自由基强度也大。

(4) γ 引发的木材自由基, 由于位阻, 断链后被稳定下来。因此强度大, 稳定性好。

参 考 文 献

- 1 Rex R W, Nature, 1960, 188(4757), 1185
- 2 许洪林等. 南京林业大学学报, 1993, 17(1), 69
- 3 欧年华等. 林业科学, 1984, 20(1), 50
- 4 许洪林等. 辐射研究与辐射工艺学报论文集, 上海医科大学出版社, 1990: 59
- 5 许洪林等. 中国核科技报告 CNIC-00102 1987
- 6 渡边治人. 木材应用基础, 上海科技出版社, 1986: 284
- 7 裘祖文. 电子自旋共振波谱, 科技出版社, 1980: 20

FREE RADICALS IN WOOD INDUCED BY γ -RADIATION

Xu Honglin Zhang Wenhui

(Fujian College of Forestry, Nanping 353001)

ABSTRACT The free radicals in wood induced by γ -radiation were studied by electron spin resonance. the fine structure of the ESR signal from sawdust samples irradiated could be resolved into various radicals. These free radicals have a very long lifetime. The major spectrum for the free radicals will exponentially increased along with the radiation dose according to $Y = 1 - \text{Exp}(-\alpha_d D)$. The intensity of radiation radicals is dependent on tree species. The stronger the intensity of mechanic free radicals is the stronger the intensity of radiation free radicals is.

KEYWORDS Wood Sawdust, γ -irradiation, Free radical