

doi: 10.3788/gzxb20124108.0893

# 紫外光下毛竹的自由基与光电子能谱分析

张文辉<sup>a</sup>, 陈琼<sup>b</sup>

(福建农林大学 a. 机电学院; b. 计算机与信息技术学院, 福州 350002)

**摘 要:**分析了紫外光照射下毛竹自由基的变化规律和表面化学组成及结构的变化. 利用电子自旋共振波谱和 X 射线光电子能谱技术, 分别测量紫外光辐照后毛竹颗粒的自由基波谱和 X 射线光电子能谱. 结果表明: 毛竹自由基的光谱分裂因子  $g=2.0033$ , 自由基的强度随着辐照时间按  $Y=1-e^{-bt}$  规律增加; 紫外光照 60 min 后毛竹表面 O/C 原子比稍有增加, C-C 和 C-H 含量增加, C-O 和 C=O 含量减少, -O-C=O 含量增加为原来的 3 倍左右, 说明毛竹表面生成了一些含氧官能团或碳的氧化态增高.

**关键词:**毛竹; 自由基; X 射线光电子能谱; 紫外光

**中图分类号:**S781.4

**文献标识码:**A

**文章编号:**1004-4213(2012)08-0893-5

## 0 引言

竹林是中国森林资源的重要组成部分, 全国每年可砍伐毛竹约 3.6 亿株, 相当于 600 余万立方米的木材量. 毛竹材的化学成分十分复杂, 组成竹材的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素, 其次是各种糖类、脂肪类和蛋白类物质. 此外, 还有少量的灰粉元素<sup>[1]</sup>. 在生物体中的某些原子、离子或分子中若出现一个或多个未配对的电子, 则这个带电基团就称为自由基. 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<sup>[2]</sup>. 在机械打磨时, 组成毛竹的纤维素、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<sup>[3-4]</sup>; 而采用紫外线(Ultraviolet rays, UV)辐照某些化学键也会裂解产生新的自由基. UV 辐射是短射程的, 基材所受的辐射损伤小, 在只需表面加工处理的毛竹改性领域足以达到目的, 而且可节约能源. 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, 增加毛竹表面自由基, 可以增加毛竹的表面自由能并使材料表面活化, 从而能进一步加成特定官能团, 达到改善材料表面特性的目的<sup>[5-8]</sup>.

X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)技术在木材科学领域已经得到了广泛应用, 诸多学者利用 XPS 技术, 在木质材料

表面分析等方面获得了重要的信息<sup>[9-10]</sup>. 用经济廉价的紫外光产生毛竹自由基<sup>[11]</sup>, 对其产生和衰变情况进行研究, 本文通过电子自旋共振波谱(Electron Spin Resonance, ESR)和 XPS 技术的分析证实紫外线辐照能活化毛竹表面, 为合理的开发利用毛竹材提供理论基础.

## 1 材料和方法

### 1.1 设备

电子自旋共振波谱仪(德国 Bruker 公司 EMX-10/12), X 射线光电子能谱仪(Thermo 公司 ESCALAB250), UV-B 型灯管的紫外灯; DGH-9030 型电热恒温干燥箱; KS-016 型分析天平(上海第二天平仪器厂).

### 1.2 材料

采自福建省的 3 年生毛竹, 取地上 1 到 1.5 m 的秆茎部分经过机械打磨成不同径粒的深褐色竹粉, 经过 60℃ 电热恒温干燥箱干燥至绝干, 避光封存备用.

### 1.3 方法

#### 1.3.1 毛竹自由基的测量

采用 1.2 节的材料, 用分析天平取 80 mg 的样品, 在紫外灯下连续辐照 60 min 的同时每隔 10 min, ESR 测一次样品的自由基的波谱. 毛竹自由基的测定用 X 波段 100 kHz 调制频率, 用  $5 \times 10^{14}$  自由旋数/g 的金刚石作内标换算毛竹试样的绝

基金项目: 国家自然科学基金(No. 31170535)和福建省教育厅科学基金(No. JA10122)资助

第一作者: 张文辉(1968—), 男, 副教授, 主要研究方向为材料物理. Email: wenhui\_zhang@163.com

收稿日期: 2011-10-19; 修回日期: 2012-06-03

对浓度. 由于研究要求试样受紫外光连续辐射 60 min, 所得的自由基数据要作对比分析, 因此, 要求毛竹颗粒的目数、辐射环境(温度、压力、紫外光的频率和强度)一致.

1.3.2 毛竹 XPS 的测量

提供给 XPS 分析的是 500 mesh 的经过紫外 60 min 辐照的和未辐照的毛竹作为对照样品, XPS 测试时采用 Al 作阳极靶, 真空度小于  $2.0 \times 10^{-9}$  Pa, C1s、O1s 拟合采用非对称的 Gaussian 和 Lorentzian 曲线.

2 结果与讨论

2.1 毛竹自由基的波谱与紫外辐照时间的关系

毛竹粉体(20、200、500 mesh)经过 60 min 紫外光的连续辐照的同时, 每隔 10 min 测一次 ESR 波谱, 20 mesh 的样品波谱如图 1. 紫外光产生的毛竹自由基的 ESR 波谱分析:

1) 辐射时间为 0, 即为未辐射的毛竹颗粒, 在 ESR 波谱图上可看到自由基信号, 这部分自由基称为机械自由基.

2) 毛竹经紫外光的连续辐照以后, 其波谱与机

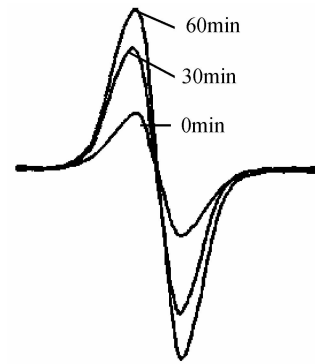


图 1 紫外光下毛竹的 ESR 波谱图

Fig. 1 ESR spectra of moso bamboo with UV-B irradiation 机械自由基波谱相比较, 线宽、线型未发生变化, 峰高随辐照时间的增加而增加, 光谱分裂因子  $g = 2.0033$  与机械自由基相同, 在外磁场下, 毛竹分子的自旋角动量起主导作用, 轨道角动量没有起作用; 紫外辐照以后的自由基强度比机械自由基明显增加.

2.2 毛竹自由基的强度与紫外辐照时间的关系

不同尺寸毛竹颗粒自由基的绝对浓度随辐射能量的增加而快速增加, 随时间的延长而缓慢的衰减, 其关系如表 1.

表 1 紫外光辐照前后毛竹自由基的绝对浓度 ( $10^{14}$  自由旋数/g) 与衰变系数

Table 1 Moso bamboo free radical absolute intensities ( $10^{14}$  free rotations per gram) and decay coefficient before and after UV-B irradiation

Sample size/mesh	Irradiation time with UV/min								$b_i$ ( $J^{-1}$ )	$a_i$ ( $min^{-1}$ )
	0	10	20	30	40	50	60			
20	4.277	4.935	5.429	6.580	6.909	8.225	9.212	0.270	0.090	
200	5.005	5.922	6.580	7.567	9.212	9.870	9.870	0.243	0.081	
500	6.251	7.896	8.225	8.883	9.870	10.528	10.528	0.279	0.093	
Average	5.178	6.251	6.745	7.677	8.664	9.541	9.870	0.264	0.088	

注: 紫外灯的辐照功率  $P = 0.333 J/min$ ,  $a_i$  为  $i$  种自由基随时间的衰变系数,  $b_i$  为  $i$  种自由基随能量的衰变系数.

1) 毛竹机械自由基与比表面积有关, 20 mesh 的最小, 500 mesh 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, 所以它的机械自由基的数量就大.

2) 当毛竹颗粒所受紫外线辐照时间小于 50 min 时, 自由基强度随辐照能量的增加而增加, 当辐照时间大于 50 min 时, 自由基趋于饱和, 此时的自由基强度是机械自由基的 2 倍左右. 机械自由基强度大的 500 mesh 毛竹颗粒, 受紫外光辐照相同时间和能量所产生的自由基强度也大.

3) 紫外光下毛竹自由基产生的理论分析

在紫外光辐照下, 毛竹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, 某个尺寸的毛竹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

$$dN_i/dt = \eta_i P / \epsilon_i - a_i N_i \tag{1}$$

式中  $P$  为紫外灯的功率;  $\eta_i$  为产生  $i$  种自由基的能量份额;  $\epsilon_i$  为产生 1 个  $i$  种自由基所需能量;  $a_i$  为  $i$  种自由基的衰变系数.

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

$$N_i = \eta_i P (1 - e^{-a_i t}) / \epsilon_i a_i \tag{2}$$

毛竹样品吸收的能量可表示为:  $W = Pt$ , 代入式(2), 得

$$N_i = \eta_i P (1 - e^{-a_i t}) / \epsilon_i a_i = N_{0i} (1 - e^{-a_i t}) = N_{0i} (1 - e^{-b_i W}) \tag{3}$$

式中  $b_i = a_i / P$ ,  $N_{0i} = \eta_i P / \epsilon_i a_i = \eta_i / \epsilon_i b_i$ ;  $N_i$  和  $N_{0i}$  分别为  $i$  种自由基的瞬时值和最大值.

紫外光产生毛竹自由基的总和  $N$  为

$$N = \sum_{i=1}^n N_{0i} (1 - e^{-a_i t}) \tag{4}$$

从式(3)、(4)可知,紫外光产生毛竹的某种自由基  $N_i$  按指数关系增长,但总自由基  $N$  一般不遵守这个规律.把式(3)归一化,得

$$Y = N_i / N_{0i} = 1 - e^{-a_i t} = 1 - e^{-b_i P t} \quad (5)$$

当紫外光辐照的时间和总能量达到一定数量时,式(5)归 1,即自由基趋于饱和.

#### 4)理论与实验数据的拟合

不同尺寸的毛竹颗粒紫外光辐照产生的自由基

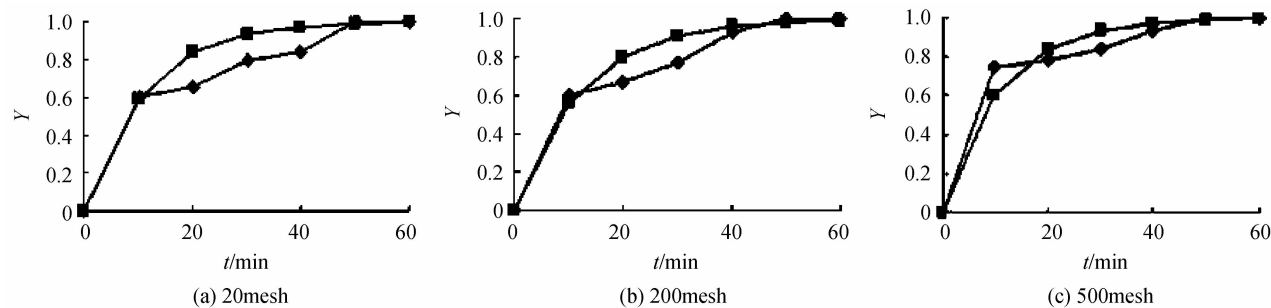


图 2 毛竹紫外光产生自由基强度随辐照时间变化的理论(◆)与实验(■)曲线

Fig.2 Theoretical(◆) and experimental(■) curves showing the variation moso bamboo free radical after UV-B irradiation

### 2.3 紫外光下毛竹自由基的产生、衰变和稳定机理

紫外辐照毛竹自由基浓度增加,这是由于高聚物分子的主价键 C-O 和 C-C 键发生机械断裂并产生新的含氧官能团,这两种键的键能分别为 3.7 和 3.6 eV. 研究采用 302 nm 的紫外光,一个光子的能量是 3.84 eV,它有足够的能量使高聚物分子键断裂而产生自由基.

由式(1)解得紫外光照产生的自由基在光照停止以后的衰变规律为

$$N_i = N_{0i} e^{-a_i t} \quad (6)$$

从表 1 可见衰变系数  $a_i$  很小,说明自由基的稳定性很好,由于紫外线的辐射是短射程的,在加工过程中只在毛竹样品的表面产生自由基,所以材料内部不会受辐射损伤<sup>[12]</sup>.毛竹在辐射交联与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,断链后被稳定下来.这是毛竹受紫外光辐照后,产生比机械自由基大且稳定性好的自由基的机理.

### 2.4 紫外辐照毛竹表面的 XPS 分析

#### 2.4.1 辐照前后毛竹表面元素的构成分析

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数有关,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

用式(5)进行回归,并作拟合曲线.20 mesh、200 mesh及 500 mesh 的自由基浓度归一化后的理论和实验曲线如图 2.  $Y = 1 - e^{-b_i P t}$  该公式所得的 Y 值是理论推导值,  $Y = N_i / N_{0i}$  该公式所得的 Y 值是实验值.图 2 表明,理论和实验曲线基本吻合,说明理论分析真实可信,不同尺寸的毛竹颗粒经紫外光辐照后产生的自由基按式(3)或(5)的规律增长.

方法,可以进行元素的定量分析<sup>[13]</sup>.因此,可以利用每个元素的特征结合能来鉴定毛竹表面的化学成分,图 3 是紫外光照前后毛竹表面的 XPS 宽扫描图谱,表 2 是各个元素含量的百分比.

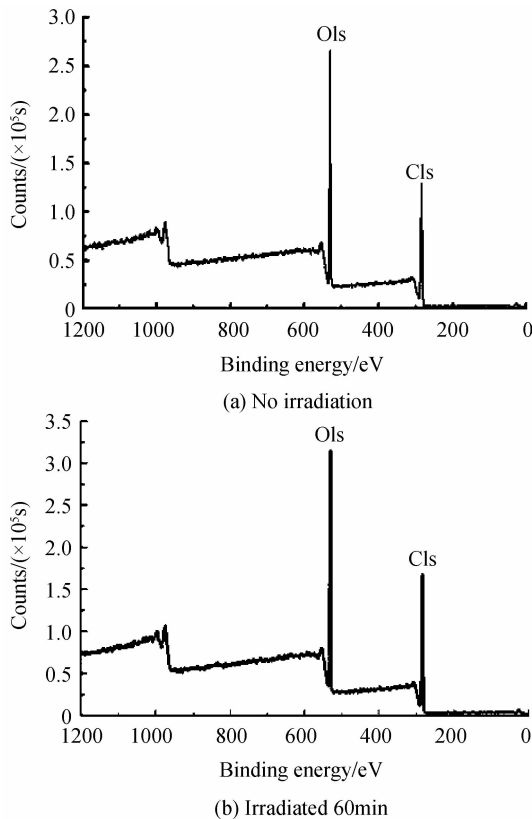


图 3 毛竹表面的 XPS 宽扫描图谱

Fig.3 Wide-scan XPS spectra of moso bamboo surface

表 2 紫外光照前后毛竹表面元素的基本组成  
Table 2 Elemental composition of moso bamboo surface before and after UV-B

Sample irradiation time/min	Element constitution/(%)		O/C/(%)
	O	C	
0	35.11	64.89	54.11
60	38.31	61.96	62.1

图 3 中,在结合能为 283~287 eV 和 527~547 eV 附近有强吸收峰,分别是 500 mesh 毛竹表面化学组成中的 C 和 O 元素.从表 2 可以看出,光照 0 和 60 min 的毛竹材的 O/C 比分别是 54.11% 和 62.10%,说明经紫外光照 60 min 后表面氧含量略有增加,表面新生成了一些含氧官能团.

2.4.2 紫外光照前后毛竹表面的 C1s 谱图分析

电子结合能与所结合的原子或原子团有关,用毛竹材料表面 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毛竹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,甚至许多研究报道中根本不考虑 O1s 峰.因此,本研究只对 C1s 进行分析.图 4 是紫外光照前后毛竹表面 C1s 谱图,表 3 是光照前后毛竹表面 C1s 谱峰的结合能、相对位置及峰面积.

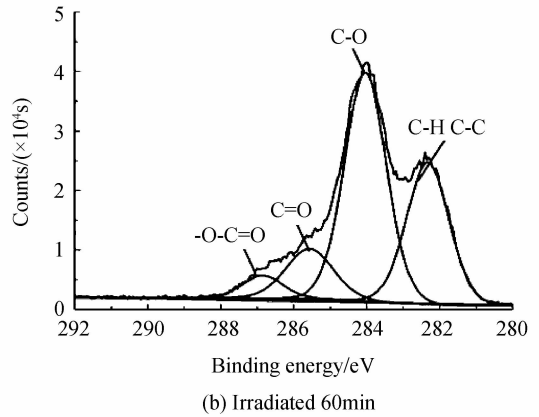
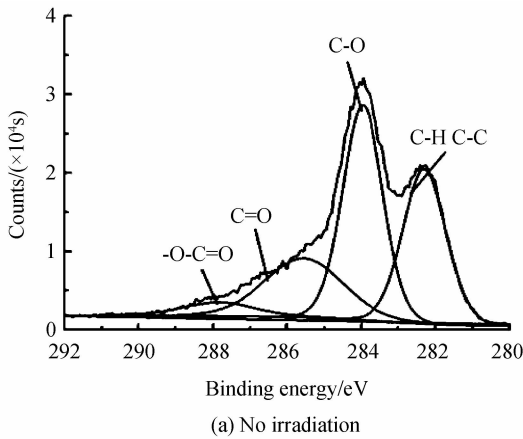


图 4 毛竹表面 C1s 的 XPS 图谱  
Fig. 4 XPS C1s spectra of moso bamboo surface

紫外光辐照前毛竹的 C1s 峰由 4 个不同的峰组成,结合能分别为 284.57、286.24、287.86 和 289.43 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 31.53%、48.10%、17.24% 和 3.12%,说明未经辐照的毛竹主要由 C-O 组成,其次是 C-H 或 C-C 和 C=O,含量最少的是 -O-C=O,-O-C=O 表明碳原子同时与 1 个羰基氧和 1 个非羰基氧结合,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 289 eV 以上.从图 4 和表 3 可以看出,紫外光照 60 min 后,毛竹表面碳的结合形式产生了变化,即 C-C 和 C-H 含量增加,C-O 和 C=O 含量减少,-O-C=O 含量增加为原来的 2.87 倍,增加最为明显.毛竹中各组分吸收光能产生自由基的能力并不相同,纤维素和半纤维素在紫外区吸收能力较弱,产生自由基的数量较少;在光降解反应中,木质素发生大量的降解氧化反应, $\pi-\pi$ 、 $P-\pi$  共轭体系导致其在紫外区产生强烈光吸收产生自由基,尤其是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<sup>[14]</sup>.因此紫外光照后毛竹表面碳的氧化态增高.

表 3 紫外光照前后毛竹表面的 C1s 峰检测数据

Table 3 Binding energy, C1s peak area ratio of moso bamboo surface before and after UV-B

Sample C1s constitution	Moso bamboo before UV-B			Moso bamboo after UV-B		
	Binding energy/eV	Relative site/eV	Peak area/(%)	Binding energy/eV	Relative site/eV	Peak area/(%)
C-H or C-C	284.57	0	31.53	284.61	0	33.32
C-O	286.24	1.67	48.10	286.26	1.65	44.70
C=O	287.86	3.29	17.24	287.73	3.12	13.09
-O-C=O	289.43	4.86	3.12	289.10	4.49	8.86

3 结论

1)毛竹是一种高分子聚合物,绝干颗粒在紫外光照射下产生自由基的同时化学组成和结构也发生了变化,经紫外光的辐照以后毛竹自由基的 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,峰高随辐照时间的增加而增加.

2)毛竹机械自由基的强度与颗粒的比表面积有关,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,它的机械自由基的强度就大,受相同时间紫外线辐照所产生的自由基强度也大.

3)当毛竹颗粒所受紫外光照小于 50 min 时,自由基强度随时间的增加而增加,当时间大于 50 min 时,自由基趋于饱和,自由基强度是机械自由基的 2 倍左右. 辐射产生的自由基强度随辐照时间按  $Y = 1 - e^{-b_i P t}$  规律增加.

4)毛竹紫外光产生的自由基在辐射停止以后的衰变规律可用  $N_i = N_{0i} e^{-a_i t}$  表示. 由于  $a_i$  很小,因此有较好的稳定性,空阻效应使大分子自由基比较稳定,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. 因此产生的自由基强度大,稳定性好.

5)紫外光照 60 min 后毛竹表面 O/C 原子比稍有增加,C-C 和 C-H 含量增加,C-O 和 C=O 含量减少,-O-C=O 含量增加明显,说明紫外光照后毛竹表面生成了一些含氧官能团或碳的氧化态增高.

#### 参考文献

- [1] 张齐生. 中国竹材工业化利用[M]. 北京:中国林业出版社,1995:39.
- [2] 庞小峰. 生物物理学[M]. 成都:电子科技大学出版社,2007:53.
- [3] REX R W. Electron paramoneuc resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acide[J]. *Nature*, 1960, **188**(4): 1185-1186.
- [4] XU Hong-lin, ZHANG Wen-hui. Wood surface mechanical free radical research [J]. *Journal of Nanjing Forestry University*, 1993, **17**(1): 69.
- [5] 李坚. 木材科学[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社,1994:133.
- [6] KRIROGUZ Y M, PESETSKII S S, JURKOWSKI B. Grafting of itaconic acid onto LDPE by the reactive extrusion: effect of neutralizing agents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**(3): 828-836.
- [7] LI Ying, XIE Xu-ming, GUO Bao-hua. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene[J]. *Polymer*, 2001, **42**(1): 3419-3425.
- [8] KIM B K, SHON K H, JEONG H M. Modification of polystyrene by reactive extrusion with peroxide and trimethylolpropane triacrylate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **92**(3): 1672-1679.
- [9] DU Guan-ben, YANG Zhong, QIU Jian, *et al.* Microwave plasma processing southwest Kay wood surface ESR and XPS analysis[J]. *Forestry Science*, 2004, **40**(2): 148.  
杜官本,杨忠,邱坚,等.微波等离子体处理西南桉木表面的 ESR 和 XPS 分析[J]. *林业科学*,2004,**40**(2):148.
- [10] 李坚,邱坚. 新型木材-无机纳米复合材料[M]. 北京:科学出版社,2005:131.
- [11] 郑有飞,吴荣军. 紫外辐射变化及其作物响应[M]. 北京:气象出版社出版,2009:1.
- [12] 翟茂林,伊敏,哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展[M]. 北京:化学工业出版社,2004:49.
- [13] 赵藻潘,周性尧,张悟铭,等. 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社,1997:207-211.
- [14] 张壁光,于志明,赵广杰,等. 木材科学与技术研究进展[M]. 北京:中国环境科学出版社,2004:157.

## Free Radical and X-ray Photoelectron Spectroscopy of Moso Bamboo After UV-B Irradiation

ZHANG Wen-hui<sup>a</sup>, CHEN Qiong<sup>b</sup>

(a. College of Mechanical and Electrical Engineering; b. College of Material Engineering, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

**Abstract:** Changes of the free radical and chemical components and structures of the moso bamboo irradiated with UV-B are analyzed. Electron spin resonance (ESR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are used to measure the spectrum of the free radicals and the X-ray photoelectron spectroscopy of the UV-B-irradiated bamboo powder. The testing results reveal that when the spectral splitting factor of the bamboo free radicals ( $g$ ) is 2.0033, the intensity of free radicals increases with the irradiation time according to the law:  $Y = 1 - e^{-b_i P t}$ ; after 60 mins of irradiation with UV-B, the O/C atomic ratio in the surface bamboo increases slightly; C-C and C-H contents increase; C-O and C=O contents decrease; -O-C=O contents increase to about 3 times than the original one, which indicate in the moso bamboo surface some oxygen-containing functional groups occur and carbon oxidation state increased.

**Key words:** Moso bamboo; Free radical; XPS; UV-B