毛竹材表面光化降解的 FTIR 和 XPS 分析

王小青,任海青*,赵荣军,程 强,陈勇平

中国林业科学研究院木材工业研究所,北京 100091

摘 要 竹材光变色和光化降解过程比较复杂。该文以我国资源丰富的毛竹为研究对象,利用氙光衰减仪 对竹材进行表面劣化处理,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)对竹材表面化学组 成和结构变化进行表征。XPS测试结果表明,竹材表面光劣化处理后O元素含量及氧碳比(O/C)明显增加; 从C原子结合形式来看,Cl(C)C)含量减少,C2(C)O)含量增加,C3(C=O)和C4(O-C=O)含量增 加明显,C的氧化态显著升高。FTIR分析表明,光劣化处理使得与木质素有关的吸收峰(如1604,1512及 1462 cm⁻¹)强度明显降低,木质素发生降解;同时1735 cm⁻¹处非共轭羰基吸收峰强度明显增强,表明有 新的羰基类物质生成,竹材表面发生光氧化反应。竹材表面的多糖物质(纤维素和半纤维素)受光劣化影响 较小,其相对含量在劣化处理后明显提高。

关键词 竹材;光化降解;木质素;傅里叶变换红外光谱;X射线光电子能谱 中图分类号:S78114 文献标识码:A DOI:1013964/ilissnl100020593(2009)0721864204

引 言

竹材或竹制品以其鲜亮的色泽及特殊的纹理深受人们喜 爱,然而当其暴露于室外环境,由于受太阳辐射、雨水淋溶、 温度变化等气候因子的作用,竹材表面逐渐失去光泽,甚至 变色,使其表面性状和品质劣化,丧失其原有吸引人的特 色,大大降低竹制品的价值。在诸多因素中,太阳辐射中的 紫外线是引起竹材降解的最重要因子。与木材类似,竹材主 要是由纤维素、半纤维素、木质素及各种抽提物组成,光照 过程中这些物质在光能的作用下发生非常复杂的物理、化学 变化。魏学智等^[1]研究了紫外线辐射过程中毛竹纤维及薄壁 组织细胞壁层超微结构的变化。最近,有学者针对竹材难以 胶合的特点,利用紫外线照射竹材表面以改善其润湿性和胶 合性能^[2]。然而有关竹材光变色和光化降解规律的研究,迄 今少见报道。

光化降解过程很大程度上受木质材料表面性质的影响^[3]。竹材的组织结构与木材有着较大的差异。竹材主要由基本组织和微管束(导管和厚壁纤维)组成;微管束在竹壁内分布不均匀,在竹壁外围部分微管束小而多,在竹壁内部微管束大而少;竹材节间细胞组织全部纵向排列,不像木材那样有径向分布的薄壁细胞和射线细胞。另外,竹材木聚糖及木质素的构造与木材有很大差异^[46]。这种组织结构及化学

组成的差别导致竹材表面构造、粗糙度、密度以及表面化学 成分与木材有较大的差异,进而使得竹材表面光化降解行为 与木材有所不同。因而木材相关研究结果不能简单地应用于 竹材,有必要针对竹材自身的材性特点开展研究。本文利用 模拟太阳辐射的氙光衰减仪对竹材表面进行劣化处理,采用 傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)技 术分析竹材表面劣化过程中化学成分的变化,探求竹材光变 色的内在机制,从而为竹材的变色防治和色泽保护,实现竹 材的高效利用提供理论依据。

1 实验部分

111 材料

毛竹(Phyllostachys pubescens Mazel)采自浙江富阳黄公 望公园。选用5年生毛竹3株。气干后,截取距根部3~4m 处的节间部分,将取好的竹筒劈制成宽25cm左右的竹条, 并用压刨将竹条表面刨平,最终加工成尺寸为100mm(L)@ 20mm(T)@3mm(R)的竹材试样。试样表面纹理和颜色尽 量相近,气干含水率为8%~10%。

112 表面劣化处理

为了模拟实际太阳光辐射情况,本试验利用日本产 X25F型氙光衰减仪(Xenon fade meter)对竹材表面进行光劣 化处理。竹材试样的竹青面朝向光源,即处理竹青一侧。处

收稿日期: 200&11228, 修订日期: 200@0520

基金项目:国家自然科学基金重点项目(30730076)和国家/十一五0科技支撑计划项目(2008BADA9B03)资助 作者简介:王小青,1979年生,中国林业科学研究院木材工业研究所助理研究员 @mail: wangxq@cafl acl cn * 通讯联系人 理仪器参数设定为: 辐照强度 42 W # m⁻², 温度 63 e, 相对 湿度 50%。将制备好的试样置于仪器试样架上, 劣化处理 160 h 后取出。

113 分析表征

XPS 分析采用英国 Kratos 公司的 AXIS Ultra 型多功能 表面光电子能谱分析仪。将劣化处理和未处理试样表面加工 成尺寸为 5 mm(L) @5 mm(T) @1 mm(R) 的小试样,用于能 谱分析。使用带单色器的铝靶 X 射线源(Al KA, hM= 1 486 71 eV),功率约 225 W(工作电压 15 kV,发射电流 15 mA)。污染碳(内标)284 8 eV;最小能量分辨率 0 48 eV Ag (3d₅₂),最小 XPS 分析面积 15 Lm;数据处理使用 Vision (PR2 11 3)和 CasaXPS(2 3 12Dev7)。

红外光谱仪为美国 Nicolet 公司的 Impact 410 型傅里叶 变换红外光谱仪。利用锋利的刀片分别从劣化处理和未处理 的试样表面,刮取一层粉末,采用溴化钾(KBr)压片法采集 光谱。光谱扫描范围为 4 000~ 400 cm⁻¹的中红外区,扫描次 数为 64、光谱分辨率 8 cm⁻¹。

2 结果与分析

211 XPS 分析

X射线光电子能谱(XPS)分析是获得材料表面化学与结构信息的一种实用性很强的表面分析方法。竹材的化学成分主要由纤维素、半纤维素和木质素三种天然高分子化合物以及少量的抽提物组成,其主要元素是碳(C)、氢(H)、氧(O)。从竹材光电子能谱全谱图(图 1)可以看出,竹材表面主要含有C和O以及少量的硅(Si)元素,而H元素 XPS 检测不出来。





C元素的结合方式及状态在很大程度上决定了竹材组分的结构和性质。竹材表面 C元素的 C(1s) 层的电子结合能与所结合的原子或基团有关,因此可以根据 C(1s) 峰的化学位移推断其周围的化学环境,以得到竹材表面化学结构的信息。图 2 是未处理竹材表面 C(1s) 峰的高分辨率 XPS 谱图,通过曲线拟合分峰,可以拟合出 4 个峰,说明有四种状态的 C: 1 仅与 C 原子或 H 原子连接的 C 原子,即 C1() C) H,)C)C),其电子结合能较低,为 2841 8 eV; °仅与一个非羰基类 O 原子连接的 C 原子,即 C2()C)O),其电子结合能相应增大,为 286 6 eV; » 与一个羰基类 O 原子或两个

非羰基类 O 原子连接的 C 原子,即 C3() O) C) O) 或 --C=O),其电子结合能较高,为 288 1 eV; ½ 与一个碳 基类 O 原子及一个非羰基类 O 原子连接的 C 原子,即 C4 (-O-C=O),其电子结合能更高,为 289 2 eV^[79]。

未处理竹材表面的C1,C2,C3,C4峰面积比例分别为 48 3%, 42 8%, 61 7%, 2 3% (表 1)。C1 主要来自竹材木 质素以及脂肪酸、脂肪和蜡等抽提物的结构贡献, C2 主要来 自纤维素以及半纤维素的羟基() OH), C3 主要来自半纤维 素以及木质素中的羰基(--C==O), C4 主要来自半纤维素 以及抽提物中的酯基、羧基等。这说明竹材表面化学成分主 要由纤维素、半纤维素和木质素组成。一般而言、木质材料 表面的木质素及抽提物含量越高,其 Cl 含量以及氧碳比 (O/C) 也越高^[10]。纤维素的 O/C 值比较高(0 83), 而木质素 和抽提物 O/C 值比较低, 分别只有 Q 33 和 Q 10^[1]。从本研 究竹材表面 Cl 含量(48 3%)以及氧碳比(O/C, 0 40)分析, 竹材表面木质素和抽提物含量不高。竹材表面形成的条件和 方法很大程度上影响纤维素、半纤维素和木质素在竹材表面 的组成和分布,另外周围环境的变化、抽提物的表面迁移以 及可能遇到的污染物都会对竹材的表面化学成分发生影响, 因而竹材的表面化学性质是处于动态变化中。

竹材经过 160 h 劣化处理后,其表面元素组成发生明显 变化,C元素含量有所减少,O元素含量有所增加(表1)。从 C原子结合形式来看,C1含量显著减少,C2含量稍有增加, C3和C4含量均明显增加(图3)。劣化处理后竹材表面O含 量增加,C的氧化态显著升高,尤其是C3和C4含量增加明 显,这表明竹材表面的羟基、羰基和羧基数量的增加使得其



Fig. 2 XPS C(1s) spectra of untreated bamboo surface



氧化态增高,竹材表面发生光氧化反应。竹材化学组分中, 具有芳香族结构的木质素的光稳定性最差,因而首先被氧 化。竹材木质素主要由愈疮木基(G)、紫丁香基(S)及对羟基 苯基(H)结构单元组成,易于吸收紫外光产生自由基并发生 光氧化反应,形成羰基或羧基类物质,导致竹材表面发生光 化降解和变色,这一点与木材的光劣化的研究结果相类 似^[12]5]。劣化处理后,竹材表面的O/C值由040增加到 054,这也说明随着木质素的减少,竹材表面的化学状态趋 向于对紫外光相对稳定的多糖(纤维素和半纤维素)。

Table 1 Changes in the elemental composition of bamboo surface due to light irradiation

Sample	O(1s)	C(1s)	O/ C	C1/ %	C2/ %	C3/ %	C4/ %
Control	2718	6910	01 40	481 3	421 8	617	21 3
Treated(160 h)	3319	6313	01 54	341 9	441 9	1119	81 4

212 FTIR 分析

为了更深入地了解竹材劣化过程中化学组成的变化,本研究对处理前后的竹材表面进行了FTIR分析,其红外光谱如图4所示。劣化处理使得竹材的红外谱图中位于800~2000 cm⁻¹波段的指纹区吸收峰发生了明显变化。其中位于1604,1512和1462 cm⁻¹处表征木质素苯环结构的吸收峰强度明显减弱,表明木质素发生了光化降解,其含量明显减少;另外位于1423 cm⁻¹(木质素C)H面内弯曲振动)、1331 cm⁻¹(木质素C)O伸缩振动)、1242 cm⁻¹(苯环2氧键伸缩振动)的吸收峰强度的降低进一步证明木质素发生降解。另外从红外谱图中可以看出,在木质素发生降解的同时,位



于1735 cm⁻¹处的非共轭羰基 C=O 伸缩振动吸收增强, 羰基含量明显增加。这与 XPS 分析结果一致,光劣化处理使 得竹材表面 C3(C=O)、C4(O-C=O)含量明显增加, 碳的氧化态显著升高,竹材表面发生光氧化发应。光劣化处 理前后,位于1161和1049 cm⁻¹以及 898 cm⁻¹处的多糖 (纤维素和半纤维素)吸收峰强度变化不明显,表明竹材中的 多糖成分受光劣化影响较小。这样劣化处理后竹材表面的主 要成分即成为对紫外光相对稳定的多糖(纤维素和半纤维 素)。

3 结 论

本文采用 XPS 和 FT IR 测试方法从不同角度对竹材光 化降解过程进行了表征和分析。XPS 分析表明, 竹材表面光 劣化处理后其氧元素含量及氧碳比(O/C)增加, 并且碳的氧 化态显著升高, 竹材表面碳基和羧基含量明显增加。FT IR 分析表明, 劣化处理使得木质素发生显著降解, 并生成新的 羰基类物质, 竹材表面发生光氧化反应。竹材中的多糖物质 (纤维素和半纤维素)受光劣化影响较小。本研究表明, 木质 素是竹材发生光化降解和光变色的主要成分和根源所在, 因 此需要从抑制木质素反应的角度来控制竹材的光变色。XPS 和 FTIR 技术可以结合起来对竹材表面化学组成和结构及其 变化进行分析。

参考文献

- [1] WEI Xu2zhi, HE Xin2qiang, HU Yu2xi, et al(魏学智, 贺新强, 胡玉熹, 等). Scientia Silvae Sinicae(林业科学), 2003, 39(2): 137.
- [2] Lu K T, Fan S Y. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108: 2037.
- [3] Rowell R M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [4] Fengel D, Shao X. Wood Science and Technology, 1984, 18: 103.
- [5] Fengel D, Shao X. Wood Science and Technology, 1985, 19: 131.
- [6] JIANG Z@hui(江泽慧). Bamboo and Rattan in the World(世界竹藤). Shenyang: Liaoning Science and Technology Publishing House(沈阳: 辽宁科学技术出版社), 2002.
- [7] Hon D N S. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29: 2777.
- [8] Sernek M, Kamke F A, Glasser W G. Holzforschung, 2004, 58: 22.
- [9] LI Jian(李 坚). Wood Spectroscopy(木材波谱学). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2003.
- [10] Sinn G, Gindl M, Reiterer A, et al. Holzforschung, 2004, 58: 246.
- [11] Barry A O, Koran Z, Kaliaguine S. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39: 31.
- [12] WANG Xiao2qing, FEI Ben2hua, REN Hai2qing(王小青, 费本华, 任海青). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),

2009, 29(5): 1272.

- [13] Pandey K K. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90: 9.
- [14] Temiz A, Terziev N, Eikenes M, et al. Applied Surface Science, 2007, 253: 5355.

[15] M ller U, Ratzsch M, Schwanninger M et al. Journal of Photochemistry and Photobiology B. Biology, 2003, 69: 97.

FTIR and XPS Spectroscopic Studies of Photodegradation of Moso Bamboo (Phyllostachys Pubescens Mazel)

WANG Xia&qing, REN Ha2qing^{*}, ZHAO Rong2jun, CHENG Qiang, CHEN Yong2ping Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

Abstract The photodegradation process of bamboo involves very complex chemical reactions. In the present study, surface dete2 rioration of Moso bamboo (Phyllosta chys pubescens Mazel) was carried out by a xenon fade meter which can simulate sunlight it2 radiation, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X2ray photoelectron spectroscopic (XPS) techniques were used to characterize the resulting changes in the chemical structure and composition of bamboo surface. XPS results showed that light irradiation resulted in significant increases in oxygen (O) content and O/C ratio. Besides, changes were also identified from the detailed C(1s) spectra, with a remarkable decrease in C1 component (C) C) and simultaneous increases in the components of C2(C) O), C3(C=O) and C4(O=C=O), suggesting that the carbon atoms at bamboo surface were highly oxidized. FT2 IR results showed that lignin was susceptible to light irradiation and was significant degraded after treatment, as indicated by re2 markable decreases in the intensity of lignin associated bands (e. g. 1 604, 1 512 and 1 462 cm⁻¹). This was accompanied by the formation of new carbonyl compounds as shown by an obvious increase in the intensity of non2conjugated carbonyl group at 1 735 cm⁻¹, which further indicated the phot 2 oxidation of bamboo surface. The polysaccharides (cellulose and hemicellulose) compo2 nents, however, were less influenced by light irradiation, and their relative content at bamboo surface increased significantly due to lignin degradation.

Keywords Bamboo; Photodegradation; Lignin; FTIR; XPS

(Received Nov. 28, 2008; accepted May 20, 2009)

* Corresponding author