

落叶松木材干燥前后纤维素 相对结晶度变化的初步研究

陆 文 达

(东北林业大学)

摘 要

X射线衍射测定表明,兴安落叶松木材的纤维素相对结晶度以未成熟材最低,心材稍高,边材最高。经汽蒸高温干燥后,其相对结晶度均有所提高,未成熟材由54.3%增至55.1%,心材由57.5%增至59.5%,边材由59.6%增至60.1%。

试验还表明,木材吸湿性能除受纤维素结晶度的影响外,还由诸多因素促成,必须全面分析。

一、前 言

纤维素是木材的主要组成,约占木材组成的50%左右。纤维素在木材细胞壁中呈微丝状,在微丝中具有结晶区和无定型区。结晶区占纤维素整体的百分率称为纤维素的结晶度。纤维素的结晶度与木材的物理、力学及化学性质有着密切的关系。结晶度高,则木材的强度及尺寸稳定性也高,而吸湿性、润胀度及化学反应性能就低^[6]。众所周知,木材是一种天然高聚物,有着特殊的生物功能特性,即使同一树种不同部位的木材,其材质也有着相当大的变异性。例如,未成熟材、心材以及边材,它们在密度、干缩性、强度等物理指标及化学组成方面,均存在着显著的差别。查明这些差别将为合理利用木材,提供可靠的理论依据。而木材经人工干燥后,其微丝结晶度的变化,是研究干燥前后木材物理、力学性能和化学组成变化机理的一个重要组成部分,业已引起国外学者的重视^[7]。本课题选取兴安落叶松(*Larix*

gmelinii Rupr.)为研究对象,是鉴于其天然林蓄积量大,人工林后备资源丰富的特点。

X射线衍射法测定木材纤维素的相对结晶度是一种可靠而又实用的经验方法,能直接获取较精确的结晶度值。近年来,国内亦开展了这方面的研究^[1-4]。但着重研究原始木材试样,本试验的特点是进行干燥处理前后和不同部位木材结晶度变化的研究,以深化木材纤维素结晶构造方面的研究。

二、材料和试验方法

1. 材料

兴安落叶松样木4株,伐自黑龙江省大兴安岭地区塔河林业局绣峰林场塔樟公路3支线。自每株树胸高部位截取10厘米厚圆盘各1个,分开未成熟材(年轮在15轮以下)、心材和边材部位,分别去皮、除节、磨粉和

本文在葛明裕教授指导下完成,并承南京林业大学阮锡根副教授帮助,胡勤龙同志进行X射线衍射检测,符明如同志参与木材化学成分分析,在此一并致谢。

筛选,制得100—120目气干木粉。同时将相应部位木段锯解成 $2000 \times 150 \sim 120 \times 50$ 毫米板材,经汽蒸高温干燥(最高干球温度 $t_{\text{干}} = 106^{\circ}\text{C}$,汽蒸时间8—10小时,终含水率7—8%),而后按照同样步骤,分别制备干燥后未成熟材、心材和边材的木粉。木粉用作X射线衍射测定,测定前将木粉置于 104°C 烘箱中干燥8小时。

2. X射线衍射测定

试机为日本Rigaku公司的D/max—3 B型X射线衍射仪,X光管为铜靶,镍片滤波,电压40KV,电流40mA,狭缝装置为 $DS = 1^{\circ}$, $SS = 1^{\circ}$, $RS = 0.15\text{mm}$,测定装置为闪烁计数器。将样品木粉在室温下压成薄片,然后作 2θ 的强度曲线,样品扫描范围为 $3^{\circ} \sim 36^{\circ}$

(2θ)角。在扫描曲线上 $2\theta = 22^{\circ}$ 附近有(002)晶面衍射的极大峰值,在 $2\theta = 18^{\circ}$ 附近有波谷,是无定型区衍射强度的极大值。采用Segal^[3]等人的经验计算公式,得出了测定值。计算公式如下:

$$C_{r1} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\%$$

式中:

I_{002} —(002)晶面衍射强度,即最大强度;

I_{am} —为 2θ 角近于 18° 时,无定型区衍射强度。

图象处理采用Turley法,于 6° 和 32° 附近画一直线,与衍射强度最低两点相切,以除去背景影响,详见图1。

3. 吸湿性试验

木材是一种毛细管多孔有限膨胀胶体,具有极高的孔隙率和巨大的内表面。当木材与空气中水蒸汽相接触时,木材表面可自空气中吸附水分,并发生毛细管凝结水分的现象,通称木材吸湿性^[2]。木材吸着的水分只能进入纤维素微纤丝的无定型区,而进入无定型区的水分以氢键力和范德瓦耳力与纤维素大分子上的羟基结合。因而,样品吸湿性的大小,在某种程度上也反映出样品内部纤维

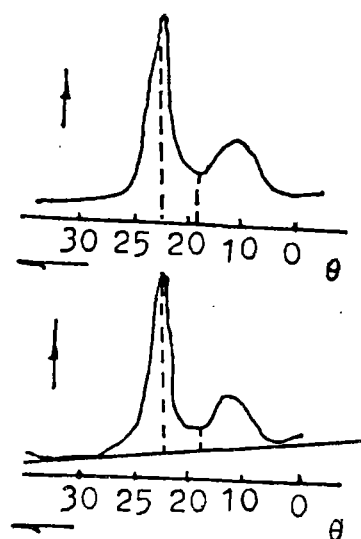


图1 Turley法除去背景

素结晶度的高低。本试验将干燥前后不同部位木粉,经 104°C 烘箱烘至恒重后,称取等量木粉置于同容量称量瓶内,敞盖置于定湿干燥器中(干燥器底部盛有浓度为35.8%硫酸溶液,保证干燥器内相对湿度恒定为 $\phi = 65\%$),室温 $15 \pm 2^{\circ}\text{C}$;定时称重,直至恒定,绘出干燥前后不同部位木材吸湿性曲线。

三、结果和讨论

1. 干燥前后不同部位木材的相对结晶度

干燥前后不同部位木材的木粉,其X射线衍射图谱见图2,计算结果见表1。由图2、表1可见,干燥前的试样中,不同部位木材的相对结晶度不同。未成熟材最低,为54.3%;心材较高,为57.5%;边材最高,为59.6%。测定结果与日本学者渡边治人的结论:“在针叶树材树干的横断面上,未成熟材的结晶度最低,向外逐渐增高,在成熟材部份大体保持一定。”十分一致。

干燥后的试样,无论哪个部位,其相对结晶度均有不同程度的提高,未成熟材由54.3%增为55.1%,心材由57.5增为59.5,边材由59.6%增为60.1%,而以心材部位结晶度的增加最为显著。由图2可见,干燥后相应部

表1 兴安落叶松干燥前后不同部位木材
纤维素结晶度

试 样	C _{r1} (%)	备 注
干燥前边材	59.6	二次测试平均值
干燥前心材	57.5	
干燥前未成熟材	54.3	
干燥后边材	60.1	
干燥后心材	59.5	
干燥后未成熟材	55.1	

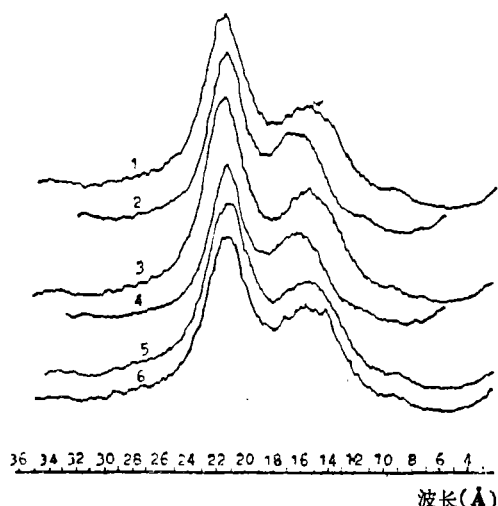


图2 干燥处理前后不同部位木粉X射线
衍射图谱

1.干燥处理后边材部位木粉; 2.原始边材部位木粉; 3.干燥处理后心材部位木粉; 4.原始心材部位木粉; 5.干燥处理后未成熟材部位木粉; 6.干燥处理前未成熟材部位木粉。

位木材试样的(002)晶面峰值有所增大,在18°附近的无定型区衍射强度值有所降低。其中,以干燥后心材部位试样的峰值变化最为明显。

木材纤维素纤维超分子结构研究表明,

结晶区和无定型区无明显的界面,在二者之间有亚晶区存在,彼此之间的过渡是渐变的^[3]。木材经受较长时间的高温干燥,随着纤维素无定型区和亚晶区中纤维素大分子羟基上吸附的结合水逐步向外扩散、蒸发,遂使纤维素大分子之间距离缩小,新游离的羟基相互靠近,为氢键的形成创造了有利条件,原来较有序的亚晶区,由于其氢键力的增大,大分子之间结合更为牢固,排列更为有序,逐步转变为结晶区,其转变程度随原始试样中纤维素的结晶构造而异。结果是干燥后不同部位木材的结晶度均有所增大。日本学者鸫见博史也认为:“木材高温干燥过程中,随着部份半纤维素和纤维素的热降解,无定型区部份的纤维素发生了重结晶化,使得木材纤维素结晶度有所提高”^[7]。

2.干燥前后不同部位木材的吸湿性

干燥前后不同部位木材的木粉的吸湿性试验数据,由表2和图3可见,干燥前原始试样中,不同部位木材的木粉,其吸湿性能与“木材纤维素结晶度低,无定型区比例大,吸湿性必然要大”的经典结论不一致,结晶度最低的未成熟材部位木粉的吸湿性最低,边材稍高,心材最高。有关的研究表明,影响木材吸湿性的因素较多,其中有:组成木材细胞壁的化学组成,纤维素的结晶度,细胞壁胞壁率,抽提物的含量……等。化学组成中,半纤维素的吸湿性最大,纤维素次之,木素最小^[8]。而高含量的憎水性抽提物,会阻碍木材内纤维素大分子或半纤维

表2 兴安落叶松不同部位木粉,干燥前后吸湿性试验数据

结 果 放置时间(昼夜) 试 样	吸 湿 率 (%)										备 注
	0.5	1.0	1.5	2	3	4	5	6	7	8	
原始未成熟材	7.45	9.34	10.46	10.90	11.30	11.74	11.82	11.90	11.96	11.98	放置条件 φ=65% t=15±2℃ 木粉粒度: 100—120目
原始心材	8.01	10.01	11.80	12.15	12.42	12.70	12.84	12.94	13.02	13.05	
原始边材	7.49	9.82	11.09	11.60	11.99	12.39	12.49	12.57	12.66	12.68	
干燥后未成熟材	6.84	8.76	9.93	10.38	10.88	11.16	11.24	11.30	11.34	11.35	
干燥后心材	7.34	9.26	10.43	10.89	11.39	11.65	11.73	11.77	11.78	11.82	
干燥后边材	7.03	8.84	9.94	10.38	10.70	11.09	11.18	11.25	11.29	11.30	

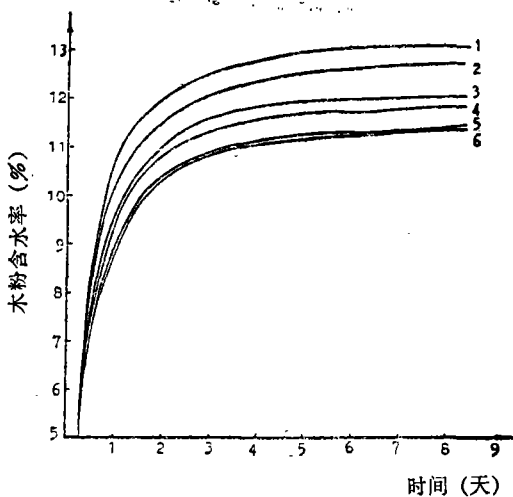


图3 干燥处理前后不同部位木粉吸湿性曲线

- (1) 原始心材部位木粉 (4) 干燥后心材部位木粉
(2) 原始边材部位木粉 (5) 干燥后未成熟材部位木粉
(3) 原始未成熟材部位木粉 (6) 干燥后边材部位木粉

表3 兴安落叶松干燥前后不同部位木材化学组成

试 样	水 分 (%)	综纤维素 (%)	纤维素 (%)	戊聚糖 (%)	苯-醇抽 提物(%)	木 素 (%)	备 注
干燥前边材	6.19	70.03	46.86	12.10	1.66	27.23	①综纤维素是遵照国标“酸性亚氯酸钠”测定,亚氯酸钠加入次数为5次。 ②纤维素是遵照部标“硝酸-乙醇法测定”。 ③表列数据为二次平行测试结果的平均值。
干燥前心材	6.63	70.22	45.75	8.71	1.32	27.01	
干燥前未成熟材	6.15	59.75	45.05	11.55	1.83	29.32	
干燥后边材	5.61	64.77	46.99	10.53	1.04	28.20	
干燥后心材	9.79	63.97	46.21	7.07	1.18	28.07	
干燥后未成熟材	6.12	58.39	45.78	10.07	1.11	30.02	

同一部位木材的木粉,干燥后的吸湿性能,明显低于干燥前,这是由于木材经汽蒸高温干燥后,木材内的部分憎水性苯醇抽提物被汽蒸除去,少量低聚合度的半纤维素降解排出,以及木材纤维素中无定型区和亚晶区的重结晶化,致使干燥后木材吸湿性能降低,试验表明,木材的吸湿性能,是木材内物理结构、化学组成……等诸因素叠加反映的总和,应予全面、综合分析考虑。

四、结 论

1. X射线衍射检测表明:

兴安落叶松不同部位木材中,纤维素相对结晶度不同,未成熟材最低,心材稍高,边材最高。

经汽蒸高温干燥后,纤维素相对结晶度

素大分子中的游离羟基对水份的吸着,使木材的吸湿性降低^[6]。由干燥前后不同部位木材的化学分析结果(详见表3)可以看出,尽管未成熟材纤维素结晶度低于相应的心材和边材,但化学组成中憎水性的木素和苯醇抽提物含量都高于相应的心材和边材。而综纤维素是木材除去木素后所残留的全部碳水化合物,即纤维素和半纤维素的总和。干燥前原始试样中,未成熟材、心材和边材的纤维素含量相近,但综纤维素含量,未成熟材仅为59.75%,远低于心材的70.22%和边材的70.03%,表明未成熟材中半纤维素含量远低于心材和边材。因而,化学组份的影响超过了物理结构的影响,未成熟材的吸湿性能最低。同样的理由,原始心材试样,其吸湿性要高于原始边材试样。

均有不同程度提高,未成熟材由54.3%增达55.1%,心材由57.5%增达59.5%,边材由59.6%增达60.1%。

2.木材纤维素结晶度的大小,是影响木材吸湿性的重要因素,但木材吸湿性能的变化,是由诸多因素促成,必需全面分析、综合考虑。

参 考 文 献

- (1)孙成志,谢国恩等,1984,马尾松木材纤维素相对结晶度的研究,林业科学, Vol.20, (3): 290—298。
- (2)成俊卿,1985,木材学,中国林业出版社, P.395。
- (3)杨之礼,1980,纤维素与粘胶纤维(上册),纺织工业出版社, P.114。
- (4)梁永信、马永轩、王德洪,1986, x射线衍射法测定木材纤维结晶度,东北林业大学学报。

14, 增刊.

(5) 葛明裕, 1985, 木材加工化学, 东北林业大学出版社, p.27.

(6) 渡边治人著, 张勤丽, 张齐生, 张彬渊译, 1986, 木材应用基础, 上海科学技术出版社, P.117.

(7) 鹭见博史, 1978, *High Temperature Drying of Wood I, Effect of heating conditions on some mechanical Properties and Color of Western Hemlock*, 木材学会志 Vol.24, (6): 391—369.

Preliminary Studies on the Variability of Relative Crystallinity in the Wood Cellulose of *Larix gmelinii* Rupr. before and after Drying

Lu Wenda

(Northeast Forestry University)

Abstract

By means of X-ray diffraction and adsorptional test, The degree of relative crystallinity ($C_{r1}\%$) of the wood cellulose in the stem of *Larix gmelinii* Rupr. was determined. The results of the experiments are given as follows:

1. There are differences of the $C_{r1}\%$ in different parts in larch cross section. The immature wood is the lowest, the heart wood is the medium and the sapwood is the highest. After steaming high-temperature drying, the $C_{r1}\%$ of the three parts have been increased respectively. The $C_{r1}\%$ of the immature wood is from 54.3% to 55.1%, the heart wood is from 57.5% to 59.5% and the sapwood is from 59.6% to 60.1%.

2. The adsorption of wood is a very important physical property and the effective factors are too many. So when the adsorption of wood is studied, we must consider the various factors, such as the chemical components and anatomical structure of wood.

欢迎订阅1989年《林产工业》(双月刊)

《林产工业》(双月刊)是一种专业技术性刊物。主要介绍制材、木材干燥、胶合板、纤维板、碎料板、定向碎料板、大片碎料板(又名华夫板)、单板贴面的碎料(纤维)复合板、水泥碎料(纤维)板、各类人造板饰面、胶料、家具制造和林产化学等方面的生产经验、科研和设计成果,报道生产和科研设计方面的新技术、新设备和新工艺,综合论述国内外林产工业现状、水平及其发展趋势。此外,本刊还开辟有综述、专题讨论、技术咨询、专业讲座、国外技术、国外期刊题录和知识信息等专栏。

《林产工业》为双月刊。单月中旬出版。16开48页。定价1.00元。本刊由中国林业出版社出版,全国邮局发行。本刊代号:2—141。

为加强信息传递,介绍新设备、新工艺和新技术,活跃经济,更好地为“四化”服务,本刊专为用户开辟有刊登广告专栏,为您提供方便。

《林产工业》编辑部