

# 用红外光谱分析刨花蒸汽处理后成分的变化\*

蔡力平 邓卫平 刘志群

(东北林业大学 哈尔滨150040)

**摘要** 用红外光谱法分析了云杉和白桦刨花蒸汽处理后成分的变化。红外谱图示出了蒸汽处理后刨花中的半纤维素和羟基比未处理的减少了,这是蒸汽处理改善刨花板尺寸稳定性的主要原因。红外谱图还示出了在同样的蒸汽处理条件下,白桦中半纤维素和羟基的减少程度大于云杉的减少程度,因此蒸汽处理后白桦刨花板尺寸稳定性的改善程度大于云杉刨花板的改善程度。

**关键词** 红外光谱;半纤维素;羟基;蒸汽处理

## 1 引言

用高压饱和蒸汽对木刨花进行短时间处理后再压制成刨花板,其尺寸稳定性大为改善<sup>[1]</sup>。为探索其原因,对蒸汽处理后木刨花成分的变化进行了分析。

W.E.Hillis<sup>[1]</sup>在1984年就讨论了高温处理对木材稳定性的化学影响。他认为当木材被加热时其成分有变化,能改善它们的吸水性、稳定性、扩散性和渗透性。控制好木材的加热过程,能达到既减少半纤维素的含量又不损失强度的目的,从而提高木材的尺寸稳定性。把红松材在干球温度130℃(湿球90℃)的条件下加热7小时,戊聚糖含量从11.0%减至9.1%,使稳定性提高。

1988年W.E.Shu等<sup>[2]</sup>用压力为1.55 MPa的饱和蒸汽处理杨木和松木刨花,然后用常规的化学抽提方法进行分析研究蒸汽处理后化学成分的变化。结果表明,松木和杨木的水溶性抽提物的数量随着蒸汽处理时间的增加(1到5分钟)而增加。木材成分中木素和纤维素均未发生变化,主要的变化是半纤维素的溶解作用。在蒸汽处理过的杨木

的水溶性抽提物中含有少量的木糖,在松木的水溶性抽提物中仅含有少量的阿拉伯糖。这表明,在蒸汽预处理过程中仅有部分半纤维素水解形成低分子化合物。还发现,松木中的水不溶性木聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖总含量及杨木中的木聚糖含量随着蒸汽处理时间的增加而减少。由于半纤维素的部分水解提高了木刨花的可压缩性能,减少了在压制刨花板时产生应力的趋势,降低了压缩刨花板的回弹性。

柳顺熙等<sup>[3]</sup>用红外光谱法测定了红松的木素含量,并用常规的化学提取方法进行验证,认为红外光谱法可以作为测定红松木素含量的微量分析方法。

本研究用红外光谱法分析云杉和白桦刨花经高压饱和蒸汽处理后化学成分的变化。

## 2 红外光谱测定和定性分析

试验采用云杉和白桦两种树种的木材,用实验室的削片机和刨片机制成刨花。分直接干燥和用高压饱和蒸汽处理后干燥两种,干燥都是在 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱里完成。然后

\*收稿日期 1991-12-29,修改稿收到日期 1992-03-26

本研究的分析过程承吴保国、刘贵生老师帮助,在此致谢。

用微量振动研磨器研磨成木粉，木粉试样与KBr的比例约为1:150。用岛津IR-408型红外光谱仪测定木粉KBr压片的红外光谱。打出的红外谱如图1,图2所示。B0和B5分别为云杉刨花未经蒸汽处理和蒸汽处理5分钟的谱图；H0、H5和H12分别为白桦刨花未经蒸汽处理、蒸汽处理5分钟和12分钟的谱图。蒸汽压力均为1.275N/mm<sup>2</sup> (190.7℃)。

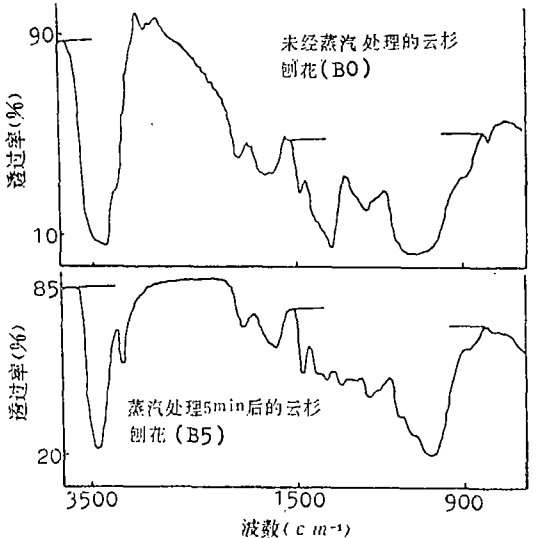


图1 未经蒸汽处理或经处理后的云杉刨花红外谱图

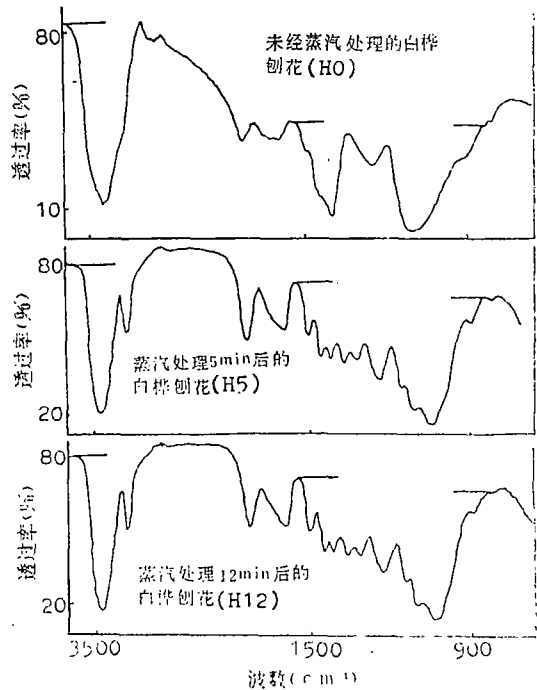


图2 未经蒸汽处理或经处理后白桦刨花红外谱图

从红外光谱图上看，高压蒸汽处理前后，云杉和白桦刨花的变化是相似的。由于有大量的羟基存在，使得甲基和亚甲基的 $\nu_{C-H}$ 峰被羟基的 $\nu_{O-H}$ 峰所覆盖；半纤维素中含有很多的乙酰基 ( $CH_3-C(=O)-$ )，因而在1400cm<sup>-1</sup>附近出现了很强的吸收峰。在高压蒸汽处理下，半纤维素上的乙酰基部分被水解生成乙酸，而乙酸又促进了半纤维素在高压蒸汽下的水解，生成溶于水的低碳糖随着水从刨花中流出，从而减少了羟基和碳水化合物含量。所以，经高压蒸汽处理后，在谱图上就能看到甲基和亚甲基的 $\nu_{C-H}$ 峰，而1400cm<sup>-1</sup>附近的强峰消失了。另外，由于白桦的木素除与云杉的一样含有愈疮木基外，还含有较多的紫丁香基，所以，白桦刨花的红外光谱图上在1325cm<sup>-1</sup>附近有一吸收峰。

### 3 分析刨花中半纤维素的变化

利用红外光谱法作微量测定时，有外标法和内标法两种可供选用。卡尔克林等<sup>[3,4]</sup>曾用亚铁氰化钾作为外标，研究桦木和云杉的红外光谱。用外标法测定时，需要准确地称量KBr，否则会影响测定的精度。而内标法只需利用试样本身的特征吸收率，只要基线选取合理，就能保证一定的精度<sup>[5]</sup>。

本研究首先探讨刨花在蒸汽处理之后，内部碳水化合物的变化情况。因为是属于前后变化量的比较，所以采取了相当于内标法来处理。

分别选取木素和碳水化合物的特征吸收带，并假定在进行分析的波数下碳水化合物各组分都有同样的消光系数，且木素的消光系数在试样处理过程中变化很小。根据Lambert-Beer定律，碳水化合物的特征吸收带i和木素的特征吸收带j的相对吸光度 $A_{i/j}$ 与这两种组分的含量比 $C_{\text{糖类}}/C_{\text{木素}}$ 成正比。

$$A_{i/j} = A_i / A_j = K \cdot (C_{\text{糖类}} / C_{\text{木素}}) \cdots (1)$$

式中:  $C_{\text{糖类}}$ ——碳水化合物的含量;

$C_{\text{木素}}$ ——木素的含量。

根据W.E.Hsu<sup>[2]</sup>用高压蒸汽处理了几分钟后刨花中木素的含量不变,那么式(1)可写成:

$$R = (A_{i/j}) / K = C_{\text{糖类}} / C_{\text{木素}} \cdots \cdots (2)$$

从式(2)可知,若 $C_{\text{木素}}$ 不变,则R的变化即代表碳水化合物含量的变化。

由碳水化合物和木素的红外谱解析及试验证实<sup>[6]</sup>,在碳水化合物的吸收带中,1160 $\text{cm}^{-1}$ 吸收带受木素的1190 $\text{cm}^{-1}$ 强吸收带干扰,1316 $\text{cm}^{-1}$ 吸收带受木素的1330 $\text{cm}^{-1}$ 强吸收带干扰,而895 $\text{cm}^{-1}$ 附近没有强的木素吸收带,受影响较小,故本研究就以895 $\text{cm}^{-1}$ 吸收带作为碳水化合物的特征吸收带。在木素的1510 $\text{cm}^{-1}$ 和1600 $\text{cm}^{-1}$ 两个特征吸收带中,1510 $\text{cm}^{-1}$ 吸收带受干扰较少,而1600 $\text{cm}^{-1}$ 吸收带易受水分和纤维素的1630 $\text{cm}^{-1}$ 强吸收带干扰。因此本研究以1510 $\text{cm}^{-1}$ 作为木素的特征吸收带。

选取基线时<sup>[7]</sup>,因考虑到分析峰受到近旁峰的干扰,故作单点水平线为基线(图1,2)。

根据上述方法和式(2),结果如表1所示。

表1 碳水化合物的变化表

| 试样编号 | 吸光度<br>(895 $\text{cm}^{-1}$ ) | 吸光度<br>(1510 $\text{cm}^{-1}$ ) | R值     | 减少程度<br>(%) |
|------|--------------------------------|---------------------------------|--------|-------------|
| B0   | 24.5                           | 32                              | 0.7656 | —           |
| B5   | 13.5                           | 37.5                            | 0.36   | 53          |
| H0   | 17                             | 14                              | 1.2143 | —           |
| H5   | 15.5                           | 30                              | 0.5167 | 57.45       |
| H12  | 13                             | 32.5                            | 0.4    | 67.06       |

从表1可见,刨花经1.275N/ $\text{mm}^2$ 的高压饱和蒸汽处理几分钟后,碳水化合物的含量减少了许多。当处理时间一定(5min)时,白桦中的碳水化合物的减少量比云杉的多,这使得白桦刨花经蒸汽处理之后压板,其尺寸稳定性的改善程度大于云杉刨花蒸汽处理后压板的改善程度。根据成俊卿等<sup>[8]</sup>,云杉中含克-贝纤维素59.85%,木素28.58%,

戊聚糖10.28%;白桦中含克-贝纤维素60%,木素20.37%,戊聚糖30.37%。白桦中的戊聚糖含量是云杉的三倍,蒸汽处理后桦木中戊聚糖减少量显然大于云杉的减少量,这使桦木刨花板的稳定性改善程度优于云杉的改善程度。从表1中还可见,当把桦木刨花的处理时间增加至12min时,其碳水化合物的减少速度减慢。

W.E.Hsu<sup>[2]</sup>认为用高压蒸汽处理刨花时,当把蒸汽压力控制在1.5N/ $\text{mm}^2$ 以下,在短短的几分钟内刨花中的纤维素是不会变化的。杨之礼等<sup>[9]</sup>认为纤维素在280~300℃时才发生剧烈的裂解。本试验中处理刨花的蒸汽压力为1.275N/ $\text{mm}^2$ (190.7℃),处理时间在12min中以内,因此可以认为刨花中的纤维素含量基本不变,那么碳水化合物的变化主要是半纤维素的变化。所以,刨花经蒸汽处理后半纤维素的含量就减少了。

#### 4 分析羟基的变化

木刨花中羟基的多少是影响刨花板吸水性能和尺寸稳定性的一个重要因素。

根据红外谱图1,2,用常规的吸光度计算方法<sup>[7]</sup>:  $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ ,算得各分析峰的

吸光度,仍然认定木素含量在此蒸汽处理过程中不变。基线的选取仍用单点水平切线法<sup>[7]</sup>。结果如表2所示。

表2 羟基的变化

| 试样编号 | $A_1$  | $A_2$  | $A_1/A_2$ | 减少程度<br>(%) |
|------|--------|--------|-----------|-------------|
| B0   | 0.2564 | 1.0414 | 4.0616    | —           |
| B5   | 0.1724 | 0.5757 | 3.3393    | 17.78       |
| H0   | 0.1158 | 0.7959 | 6.8731    | —           |
| H5   | 0.1461 | 0.5709 | 3.9076    | 43.15       |

注:  $A_1$ 为木素分析峰的吸光度;  $A_2$ 为羟基分析峰(3500 $\text{cm}^{-1}$ )的吸光度;各试样编号的意义与表1相同。

从表2可见,刨花经蒸汽处理之后,羟基减少了。这就使得刨花的吸水性降低,提高了刨花板的尺寸稳定性。从表2还可见,在同样的蒸汽压力和处理时间的条件下,白

桦刨花羟基的减少程度大于云杉刨花的, 所以使得白桦刨花处理后制板的尺寸稳定性改善程度大于云杉刨花板的改善程度。

## 5 结论

通过以上的试验和图谱分析, 得出以下几点结论:

①刨花经用压力为 $1.275\text{N/mm}^2$ 的饱和蒸汽处理后, 半纤维素的含量减少了。当处理时间一定(5min)时, 白桦刨花中半纤维素的减少程度大于云杉刨花的减少程度。当把白桦刨花的处理时间增加至12min时, 半纤维素的减小速度减慢。

②刨花经用压力为 $1.275\text{N/mm}^2$ 的饱和蒸汽处理后, 羟基减少了。同结论5.1, 白桦刨花的羟基减少程度大于云杉刨花的。

由于木刨花在蒸汽处理后, 其半纤维素、羟基的成分减少了, 故使其被压制刨花板后的吸水性能降低, 使刨花板的尺寸稳定性得以改善。由于蒸汽处理后, 白桦中半纤维素、羟基的减少程度大于云杉的, 所以白桦刨花板尺寸稳定性的改善程度大于云杉

刨花板的改善程度。

## 6 参考文献

- 1 Hillis W E. High temperature and chemical effects on wood stability. *Wood Sci. Technol.*, 1984, 281~293
- 2 Hsu W E. Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites. *Wood Sci. Technol.*, 1988, 281~289
- 3 卡尔克林 B Б, 特来曼尼斯 A И, 格罗莫夫 B C. 木材及主要成分的红外光谱学 VII. 用红外光谱测定硫酸盐纸浆中的木素含量. *木材化学*, 1975 (2): 45~52
- 4 卡尔克林 B Б, 艾杜斯 Я А, 克来德贝格 З Н. 木材中木素光谱化学的对应关系及其分析的附录. *木材化学*, 1977 (4): 86~90
- 5 柳顺熙等. 红外光谱法测定红松的木素含量. *东北林业大学学报*, 1988, 16 (2): 64~69
- 6 陆仁书等. 刨花蒸汽处理提高刨花板的尺寸稳定性. *木材工业*, 1992 (2): 7~12
- 7 董庆年. 红外光谱法. 化学工业出版社, 1979.
- 8 成俊卿等. 木材学. 中国林业出版社, 1985.
- 9 杨之礼等. 纤维素和粘胶纤维. 纺织工业出版社, 1985.

## Analysing the changes of the components of steam treated wood chips by infrared

Cai Liping Deng Weiping Liu Zhiqun

(Northeast Forestry University)

**Abstract** Highly dimensionally stable particleboards were experimentally made from chips treated with saturated steam at elevated pressure. The changes of the components of steam treated wood chips of spruce and birch were analysed by infrared in this paper. Infrared spectra demonstrated that the hemicelluloses and hydroxy in steam-treated chips were less than that in untreated chips. This is the main reasons why steam treatment could improve particleboard stability. And also the infrared spectra showed that the reduction of the hemicelluloses and hydroxy in birch chip was more than that in spruce chip under the same condition of steam treatment. Therefore, the stability improvement of steam treated birch particleboard was much greater than that of spruce.

**Keywords** Infrared spectra; Hemicellulose; Hydroxy; Steam treatment