

## 杉木炭化前后化学成分变化的研究



ZHOU Jian-bin

周建斌<sup>1</sup>, 邓丛静<sup>1</sup>, 张齐生<sup>2\*</sup>

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037;

2. 南京林业大学 竹材工程研究中心, 江苏 南京 210037)

**摘 要:** 研究了杉木炭化前后化学成分的变化情况。分析了杉木经 160、190、220 °C 炭化后, 苯-醇抽提物、木质素、纤维素、综纤维素及 1% NaOH 提取物含量的变化。研究表明: 随着炭化温度的升高, 苯-醇抽提物、木质素含量呈现上升趋势; 纤维素含量总体上呈下降的趋势, 综纤维素的含量也呈现下降的趋势, 比纤维素的下降要明显; 1% NaOH 提取物的含量稍微上升。炭化温度较高时, 木材内部的营养成分破坏越严重, 木材的防腐性能越好, 但强度有所下降; 炭化温度较低时, 能够更好的保持木材的强度及性能, 因此应根据实际需要来选择木材的炭化温度。

**关键词:** 木材炭化; 化学成分; 杉木

中图分类号: TQ351.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2008)03-0105-03

## Study on Changes of Chemical Composition of Chinese Fir Wood before and after Carbonization

ZHOU Jian-bin<sup>1</sup>, DENG Cong-jing<sup>1</sup>, ZHANG Qi-sheng<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Bamboo Engineering Research Center, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Research on the change of chemical composition of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) wood before and after carbonization was carried out. The contents of alcohol-benzene solubles, lignin, cellulose, holocellulose and 1% NaOH extract of the wood after carbonization at 160, 190, 220 °C respectively were determined. Results showed: with the rise of carbonization temperature, contents of alcohol-benzene solubles and lignin showed a rising trend; cellulose content showed an overall downward trend. Holocellulose content also showed a downward trend, which is more significant than cellulose. One percent NaOH extract content slightly increased. the higher the temperature, the more serious was the damage of the nutritional substance in wood, the better was wood preservative property, but strength was declined. At lower carbonization temperature, the strength and properties of wood can be better maintained. It should be based on actual needs of the timber to choose temperature of carbonization.

**Key words:** carbonization of wood; chemistry composition; Chinese fir

杉木为常绿乔木, 树高可达 30 m 以上, 具有生长快、材质好、用途广、产量高等优点, 主要分布在我国南方广大地区<sup>[1]</sup>。目前, 全球木材资源正经历着从主要来自天然林到主要来自人工林的重大战略转变, 人工林木材性质研究已成为当今世界木材科学研究领域的热点。采用炭化技术处理木材是木材加工领域的新兴技术之一, 炭化能够提高木材的尺寸稳定<sup>[2]</sup>、阻燃性<sup>[3]</sup>、压缩密化<sup>[4]</sup>、耐腐蚀性<sup>[5]</sup>等方面的性质。木材主要化学成分包括木质素、纤维素、半纤维素及抽提物, 是木材材性鉴定的一个重要方面, 它影响着木材的物理力学性质、天然耐久性、材色和木材的加工利用<sup>[6]</sup>。本研究主要讨论了杉木炭化前后主要化学成分的变化情况。

收稿日期: 2007-09-29

基金项目: 国家林业局重点项目(2006-57)

作者简介: 周建斌(1965-), 男, 江西吉安人, 副教授, 博士, 从事木材热解及炭材料研究; E-mail: zhoujianbin@njfu.com.cn

\* 通讯作者: 张齐生, 教授, 中国工程院院士, 从事木材科学与技术研究。

## 1 实验

### 1.1 原料及试剂

原料:来自安徽某林场的杉木(*Cunninghamia lanceolata*)。高 13 m 左右,实验截取地面以上 1.3 m 的部分,取木材 A(1.3 ~ 3.3 m)、B(5.3 ~ 7.3 m)段加工成 680 mm × 95 mm × 28 mm 规格的板材,预先干燥至含水率约 10%。

试剂:氢氧化钠、苯、乙醇、冰醋酸、硝酸、硫酸、氯化钡、亚氯酸钠均为 AR 级。

### 1.2 实验方法

将木材在炭化箱(THX-3)内加热到 90 °C 左右,然后以 5 °C/min 的升温速度加热,直到最高炭化温度,保温数小时,然后缓慢降温,炭化结束,分析炭化后木材的化学成分变化。

### 1.3 分析方法

苯-醇抽提物、木质素、纤维素、综纤维素、1% NaOH 抽提物分别按照 GB 2677.7 - 1981、GB 2677.8 - 1981、硝酸-乙醇法、GB 2677.10 - 1981、GB 2677.5 - 1981 进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭化前后苯-醇抽提物含量的变化

杉木不同部位炭化前后苯-醇抽提物的变化情况见表 1。木材抽提物主要包括萜烯类化合物、脂肪族化合物、酚类化合物 3 大类,广泛地存在于各种木材中,含量较高。苯-醇混合液能够提取木材中的树脂、脂肪、蜡、单宁等物质。

由表 1 可见,随着炭化温度的升高,苯-醇抽提物的含量升高,可能原因是:随着炭化温度的升高,木材中 3 大要素含量减少,所以苯-醇抽提物含量相对提高;再者就是纤维素、半纤维素的大分子断裂,生成了少量的小分子有机物,能够被苯-醇混合液提取出来,从而增加了苯-醇抽提物的含量。

### 2.2 炭化前后木质素含量的变化

木质素主要由苯基丙烷单元组成,它通过典型的化学键 C—C 结合,是木材组分中最难热解的。木质素只有当温度超过 200 °C 时才开始热解,此时  $\beta$ -芳基键开始断裂<sup>[7]</sup>。在炭化过程中,苯基丙烷单元之间的键部分断裂,愈创木基单元之间的芳键较不容易断裂。

杉木不同部位炭化前后木质素含量的变化情况亦见表 1。由表 1 可见,随着炭化温度的增加,木质素的含量逐渐增加,由于在 220 °C 之前纤维素和半纤维素的部分裂解,木质素的含量相对增加了,由于木质素碳水化合物复合体(LCC)的存在,半纤维素受到化学作用,溶解在溶液中,从而增加了溶液中酸溶木质素的含量,但这毕竟是少数,不影响酸不溶木质素的含量。不同生长高度的杉木炭化前后木质素含量变化不大。

### 2.3 炭化前后纤维素含量的变化

纤维素在炭化过程中主要经历水分的蒸发及干燥、葡萄糖基脱水、热裂解 3 个阶段。纤维素加热到 100 °C 时,就能发生一些物理性质的变化,主要发生纤维素所吸收的水分蒸发及干燥,纤维素大分子之间所形成的氢键断裂,以及纤维素热容量增加,但纤维素的化学性质不变。温度超过 150 °C 以后,纤维素大分子中的葡萄糖基开始发生脱水反应,纤维素的化学性质随之发生变化。

杉木不同部位炭化前后纤维素含量的变化情况见表 1。由表 1 可以看出,随着炭化温度的升高,纤维素含量明显降低,到 160 °C 时,下降的幅度较大,继续炭化到 220 °C,其变化较小。

### 2.4 炭化前后综纤维素含量的变化

综纤维素是构成木材结构的基本物质。在炭化过程中纤维素和半纤维素都要发生变化,半纤维素热稳定性最差,大多数的变化主要发生在含氧量高的半纤维素。

杉木不同部位炭化前后综纤维素含量的变化情况亦列入表 1。由表 1 看出,木材 B 部分的综纤维素含量低于 A 部分;当炭化温度为 160 °C 时,A 部分综纤维素含量明显下降,而 B 部分则在炭化温度

190 ℃ 时下降较明显,这主要是由于木材经过炭化后,半纤维素含量下降。由此易产生真菌的物质也随之减少,这也是炭化材具有耐腐性的一个原因。另外,炭化材的吸水性羟基数量减少并且尺寸稳定性提高。

## 2.5 炭化前后 1 % NaOH 提取物含量的变化

杉木不同部位炭化前后含量的变化情况亦见表 1。由表 1 可以看出,1 % NaOH 提取物的含量增加,可能是由于高温破坏了碳氢化合物结构,生成了部分小分子的化合物,能够溶解在碱液中。木材不同部位 1 % NaOH 提取物的含量差异不大,含量相对较稳定。

表 1 杉木不同部位炭化前后主要化学成分的变化<sup>1)</sup>

Table 1 Changes of chemical compositions of different parts of Chinese fir wood before and after carbonization

炭化温度 <sup>2)</sup> /℃ carbonization temperature	苯-醇抽提物/% benzene-alcohol solubles		木质素/% lignin		纤维素/% cellulose		综纤维素/% holocellulose		1 % NaOH 提取物/% 1 % NaOH extract	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	1.03	1.59	35.10	32.40	49.95	48.51	80.84	75.56	17.43	16.91
160	2.07	2.83	35.97	37.42	47.77	47.80	74.87	74.93	21.37	19.21
190	2.41	3.64	36.86	38.33	47.34	47.53	72.79	72.26	21.23	21.75
220	3.12	4.25	38.78	39.87	47.21	47.80	70.43	70.98	20.22	21.03

1) A. 杉木地上 1.3 ~ 3.3 m 1.3 ~ 3.3 m from ground; B. 杉木地上 5.3 ~ 7.3 m 5.3 ~ 7.3 m from ground; 2) 炭化时间均为 2 h Carbonization time are all 2 h.

## 3 结论

**3.1** 杉木炭化过程中,木材中木质素、纤维素、半纤维素发生较复杂的化学反应,随着炭化温度的升高,苯-醇抽提物的含量升高,杉木地上 1.3 ~ 3.3 m (A) 部分由原材料的 1.03 % 增加到 3.12 %,杉木地上 5.3 ~ 7.3 m (B) 部分由原材料的 1.59 % 增加到 4.29 %;木质素的含量逐渐增加,A 部分由原材料的 35.10 % 增加到 38.78 %,B 部分由原材料的 32.40 % 增加到 39.87 %;纤维素含量明显降低,且在炭化温度 160 ℃ 时,下降的幅度较大;1 % NaOH 提取物的含量增加,可能是由于高温破坏了碳氢化合物结构,生成了部分小分子的化合物,能够溶解在碱液中,木材不同部位 1 % NaOH 提取物的含量差异不大,含量相对较稳定。

**3.2** 木材经过炭化后,木质素、纤维素、综纤维素含量的变化,说明其结构受到较大的破坏,炭化材的密度会有所降低,从而提高了其防腐性能。

### 参考文献:

- [1] 王宗德,范国荣,黄敏,等. 杉木木材纤维素及其开发利用的研究[J]. 江西林业科技, 2003(5):1-3.
- [2] 杨小军. 木地板尺寸稳定化热处理的研究[J]. 西部林业科学, 2004,2(33):81-83.
- [3] 翟冰云. 木材的热处理及蒸汽处理[J]. 国外林业, 1995,25(4):38-41.
- [4] 王洁瑛,赵广杰,杨琴玲,等. 饱和和气干状态杉木的压缩成型及其热处理永久固定[J]. 北京林业大学学报, 2000,22(1):72-75.
- [5] WELZBACHER C R, RAPP A O. Comparison of thermally modified wood originating from four industrial scale processes-durability[C]// The 33th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation. Wales; Cardiff, 2002.
- [6] 成俊卿. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社, 1985:186-203, 309-312.
- [7] 贺近恪,李启基. 林产化学工业全书[M]. 北京:中国林业出版社, 2001.