

加壓下硝酸與木材各組成分之化學反應

吳金村*

【提要】本試驗摹擬製造組合板(如粒片板)之熱壓條件,以高壓式微差掃描式卡計儀並配合紅外線光譜儀,來分析木材各組成分與硝酸之化學反應。

在此表面活化膠合系統中,是以硝酸作為氧化劑。第一個放熱反應波幅主要是由硝酸之氧化與硝化作用所產生。對增加反應物之抗水性與尺寸安定性等原因,曾加闡釋。

The Chemical Reactions between Wood Components and Nitric Acid under Pressure

KING - TSUEN WU *

【Abstract】For simulating the hot press conditions used in forming composite products such as particleboard, high pressure Differential Scanning Calorimeter (DSC) associated with Infrared Spectrophotometer were applied to study the reactions between nitric acid and wood components.

In this surface activated bonding system (SABS), nitric acid was used as an oxidizing agent. The first exothermic peak of DSC curves was mainly due to oxidation and also nitration in case of lignin by nitric acid. The reasons for increasing their hydrophobic nature and dimensional stability of final products have been explained.

壹、前言

由於大徑木日益減少,未來的木材來源,大部份將屬於中小徑木;又戶外用膠合劑主要取自於石化工業之衍生物,自1973年全球石油危機以來,石油價格不斷上漲,導致這些衍生物之成本高昇,雖然目前國際間石油產量,有供過於求而削價求售之現象,但就以有限之天然資源作無限的利用而論,這種現象必將是短暫性的,因此尋求開發另一抗水性膠合系統,是有其必要性。

木材為一有機體,其主要成分是由碳水化合物(如纖維素、半纖維素)及酚化物(如木質素)所構成。這些有機成分可藉各種處理方法,生成各種官能基,然後各種官能基間再進行化學反應而形成共價鍵結合。這種無需藉助一般傳統性膠合劑而行膠合作用之新系統,係以各種氧化劑為主體,處理木材或纖維之表面,在適當之溫度與壓力下,賦予表面之活性化,使界面間產生某種化學作用而有極強之耐水性與膠合力(1),但其中種種可能之反應機構,尚有多處未盡明瞭,有待進一步探討。

△國立中興大學森林學系副教授

△ Associate Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

近年來熱分析 (thermal analysis) 已在化學分析領域上佔一重要角色，它是測定物質與溫度、時間之相關變化，其中以微差掃描式卡計儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 用途最廣，可用來定量物質隨溫度之變化而改變它化學結構或狀態之熱含量 (Enthalpy)；又該儀器可於高壓中操作，使一些對壓力較敏感且涉及產生揮發性物質的化學反應亦可應用。本研究摹擬製造粒片板之熱壓過程，藉高壓式微差掃描式卡計儀 (High pressure DSC) 來探討硝酸與木材各組成分間之一些可能化學反應機構 (reaction mechanisms)。

二、試驗材料

1. 硝酸：試藥一級，未再經純化處理。
2. 木粉 (wood flour)：60~80 篩網之白冷杉 (*Abies concolor* L.)，經萃取 (ASTM D 1105-56 標準法)，浸漬 5% EDTA 12 小時，然後充分洗滌並真空乾燥。
3. 微晶纖維素 (Microcrystalline Cellulose)：Commercial Sigmacell 38 型纖維素 (Sigma 化學公司出品)，未再經純化處理。
4. 無定形纖維素 (Amorphous cellulose)：將微晶纖維素溶解於銅銨溶液中，其過濾液加入過量稀硫酸使之沉澱，沉澱物經充分水洗、真空乾燥，然後研磨成 200 篩網粒子。
5. 木聚糖 (Xylan)：由落葉松分離之 No. x-3875 木聚糖 (Sigma 化學公司出品)，未再經純化處理。
6. 木質素 (Brown-rot lignin)：針葉樹為美洲肖楠 (*Libocedrus decurrens* T.) 及闊葉樹之香葉楊 (*Populus balsamifera* D.) 之褐色腐木質素 (100~200 篩網間) 及 95% 酒精萃取 8 小時後，水洗及真空乾燥。

三、試驗方法

1. 試料準備(2)

將各試驗材料於室溫下浸入等重量之硝酸溶液 (1 N) 中，廿分鐘後過濾，置於濾紙上氣乾 12 小時。

秤所製備之試料 2~4 毫克，置於純黃金製可密封式之試料載具 (hermetic sample holder) 上，輕微鎮壓，然後於其上放一已穿針孔 (直徑 0.05~0.065 公釐) 之蓋子而密閉之。

2. 微差掃描式卡計儀 (990 型，杜邦公司出品) 之操作條件(2)

加熱速度：20°C/min

壓力：800 psig (氮氣中)

氮氣流速：50 ml/min

敏感度：1~5 mcal/sec/inch

基準綫：635

3. 試料中硝酸含量之定量(3)

以紫外綫光譜儀 (Beckman ACTA III) 於波長 210 nm 測定並校正。

4. 氫離子指數之測定

滴入三滴蒸餾水 (三次蒸餾) 於試料載具中，攪拌，以探針 (MI-410, Microelectrodes,

Inc.) 連接氫離子指數測定儀 (Beckman Model 3560) 測定之。

5. 紅外線光譜

採溴化鉀圓片法，以紅外線光譜儀 (Perkin-Elmer Model 457) 測定之。

四、結果與討論

1. 微差掃描式卡計曲綫之研判

木材各組成分經與未經硝酸處理之微差掃描式卡計曲綫圖，列於圖 1~6，未經硝酸處理者，其曲綫圖與 Arima 氏(4)近似相同；經硝酸處理之試料則於 78~172°C 之間，產生一寬廣之放熱波幅。各試料之放熱波峯溫度各異，木粉最低 (78°C)，其次是褐色腐木質素 (84.5°C 和 91°C)、木聚糖 (131°C)、無定形纖維素 (159°C)，最高為微晶纖維素 (172°C)。由各波峯溫度顯示，木粉與木質素最易遭受硝酸之氧化侵襲，木質素易與硝酸作用而被去除之法，早為人所共知而應用於紙漿製造上。其他各波峯則與未經硝酸處理之試料，除溫度偏低外，大略一致，這是由於試料之化學結構經硝酸作用而改變所致，此結果與前人研究是一致的(5,6)。

於圖 1~6 中，第一個放熱波幅後緊隨著一個波肩 (Shoulder)，這可能由於試料中含有其他異質性物質存在而產生 (如潤葉樹 (香葉楊) 褐色腐木質素中含有 22% 非木質素成分；無定形纖維素中仍含有部份微晶纖維素；木粉中含有半纖維素或較高聚合度之木質素)。但木聚糖所呈現之波肩則較難以解說，它可能是木聚糖的分子鏈中具有部份結晶區所致，有些半纖維素之分子鏈中存有部份結晶區是已被證實的(7)。

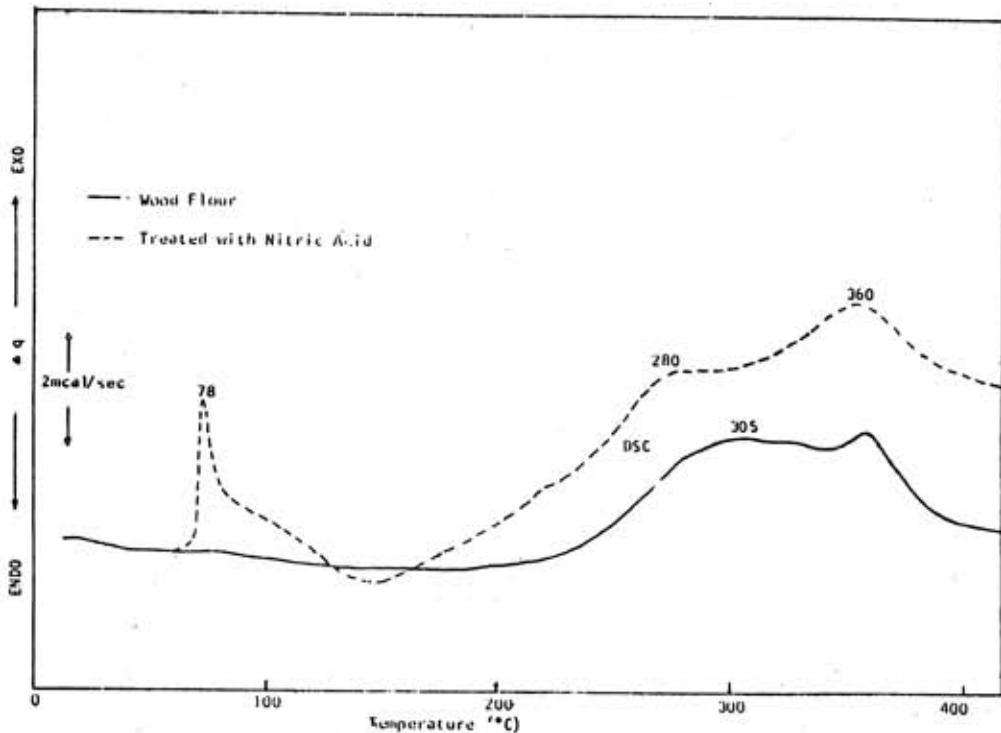


圖 1. 木粉經硝酸處理與未處理之微差掃描式卡計曲綫圖。

試料重量：1.72 mg (未處理)；1.85 mg (處理)

Figure 1. DSC cuves of wood flour treated with and without nitric acid.

Sample weight: 1.72 mg (plain); 1.85 mg (treated)

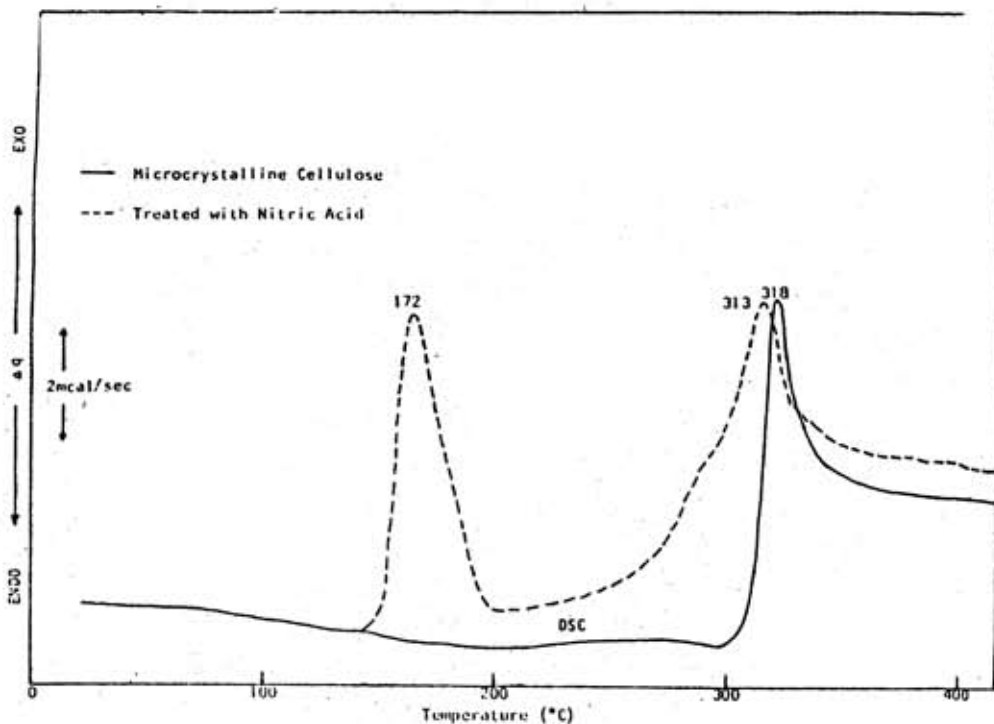


圖 2. 微晶纖維素經硝酸處理與未處理之微差掃描式卡計曲線圖。

試料重量：3.30 mg (未處理)；3.03 mg (處理)

Figure 2. DSC curves of microcrystalline cellulose treated with and without nitric acid. Sample weight: 3.30 mg (plain); 3.03 mg (treated)

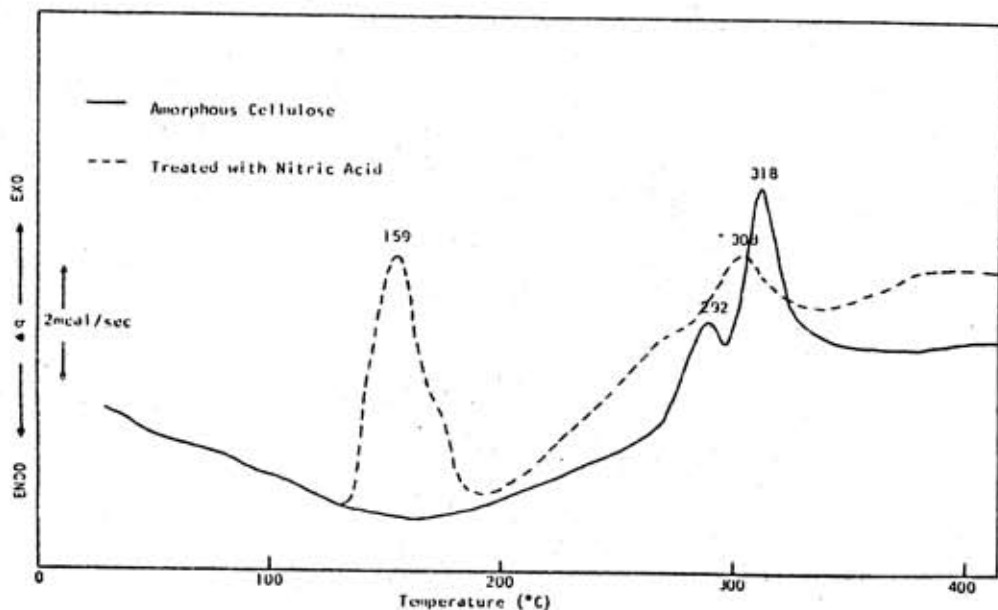


圖 3. 無定形纖維素經硝酸處理與未處理之微差掃描式卡計曲線圖

試料重量：2.54 mg (未處理)；2.16 mg (處理)

Figure 3. DSC curves of amorphous cellulose treated with and without nitric acid. Sample weight: 2.54 mg (plain); 2.16 mg (treated)

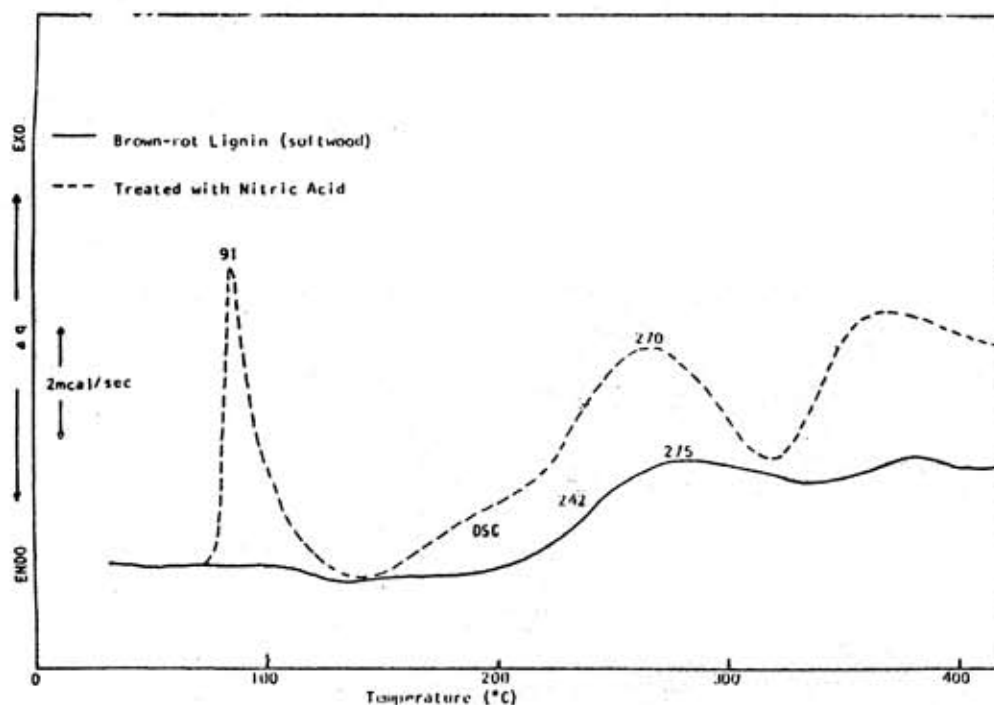


圖 4. 針葉樹褐腐木質素經硝酸處理與未處理之微差掃描式卡計曲綫圖。

試料重量：2.12 mg (未處理)；2.27 mg (處理)

Figure 4. DSC curves of Brown-rot lignin of hardwood treated with and without nitric acid. Sample weight: 2.12 mg (plain); 1.85 mg (treated)

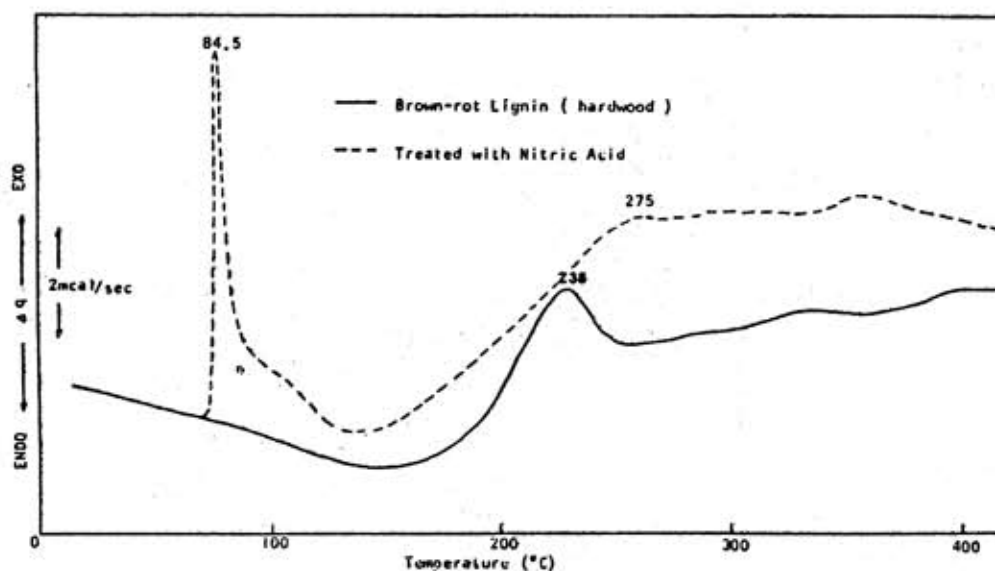


圖 5. 闊葉樹褐腐木質素經硝酸處理與未處理之微差掃描式卡計曲綫圖。

試料重量：1.70 mg (未處理)；1.85 mg (處理)

Figure 5. DSC curves of Brown-rot lignin of hardwood treated with and without nitric acid. Sample weight: 1.70 mg (plain); 1.85 mg (treated)

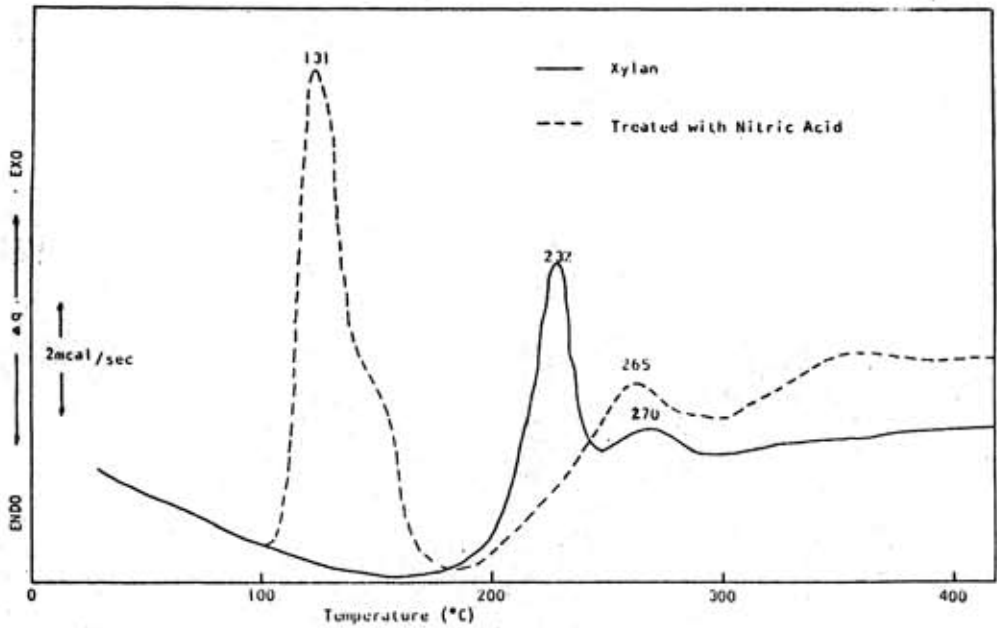


圖 6. 木聚糖經硝酸處理與未處理之微差掃描式卡計曲線圖。

試料重量：1.42 mg (未處理)；2.20 mg (處理)

Figure 6. DSC curves of Xylan treated with and without nitric acid.

Sample weight: 1.42 mg (plain); 2.20 mg (treated)

2. 紅外線光譜分析

經硝酸處理與未處理之試料，於完成第一個放熱反應波峯溫度時，立刻自試料載具中取出，以紅外線光譜分析之，波數介於 $2000 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 之間的吸收光譜，分別列於圖7~10。經硝酸處理之微晶纖維素、無定形纖維素與木聚糖，各具有明顯的 1740 和 1765 cm^{-1} 兩吸收帶，其吸收強度以無定形纖維素較大。依 Major 氏試驗結果(8)，纖維素於氮氣中加熱 (170°C) 96 小時，其羧基與羰基均無增加，因此這一範圍之吸收帶，主要是由硝酸氧化作用所產生。

1740 和 1765 cm^{-1} 兩吸收帶，分別屬於飽和酯或六環內酯類及五環內酯類。五環內酯類的生成，可能是由於纖維素第六碳上羥基被氧化成爲羧基，然後與第三碳上羥基行分子內內酯化作用 (Intramolecular lactonization) 而成，至於 1740 cm^{-1} 吸收帶，可能由於分子間內酯化作用而成。Zhbakov 氏(9)以硝酸及氧化氮類氧化棉花纖維素，其紅外線光譜並無呈現 1765 cm^{-1} 吸收帶，這個不同可能是由於本試驗是在較高溫度、壓力與低含水率之條件下，酯化與內酯化作用較易發生。木聚糖爲五碳糖而不具第六碳，但經硝酸處理亦呈現上述二吸收帶，其原因可能有三：(1)木聚糖中存在有五環糖；(2)第二碳與第三碳鍵被氧化斷裂，生成之羧基行內酯化作用；(3)木聚糖鏈經水解斷裂，生成醛基，經氧化生成羧基，再行內酯化作用。

硝酸對纖維素羥基之氧化作用，具有選擇性，首先將纖維素第六碳上之羥基氧化成羧基(10,11)。Ermolenko 氏等人(12)探討 monocarboxylcellulose (MCC) 之熱分解反應機構得知，第六碳上羧基含量愈高，其熱解產物(糠醛化合物)之量愈多，Kato 氏等人(13)亦曾提出相同之熱解過程。本試驗雖無直接證據顯示糠醛類之生成(糠醛類之吸收帶爲 $1665 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$)，但根據上述之推理，亦不能排除其生成之可能性，對此有待進一步去試驗證實。

木質素經硝酸氧化之吸收光譜列於圖 9， 1725 和 1625 cm^{-1} 是屬於酮基與羧基的⁽⁴⁾吸收帶。 1725 cm^{-1} 吸收帶表示反應中有酯基、酮基與脫水作用產生， 1625 cm^{-1} 吸收帶則表示有硝化酯類生成，除此於圖 9. 中尚有兩吸收帶，分別在 1520 和 1350 cm^{-1} ，這兩吸收帶是屬於硝基之吸收帶，由此可知，硝酸對木質素的作用，除氧化作用外尚有硝化作用。

木粉經硝酸處理與未處理之吸收光譜相近略同，兩者之吸收光譜中並無碳水化合物所呈現之 1765 和 1740 cm^{-1} 吸收帶，這結果明顯地指出，木粉中所含之木質素是首先被硝酸攻擊的對象。

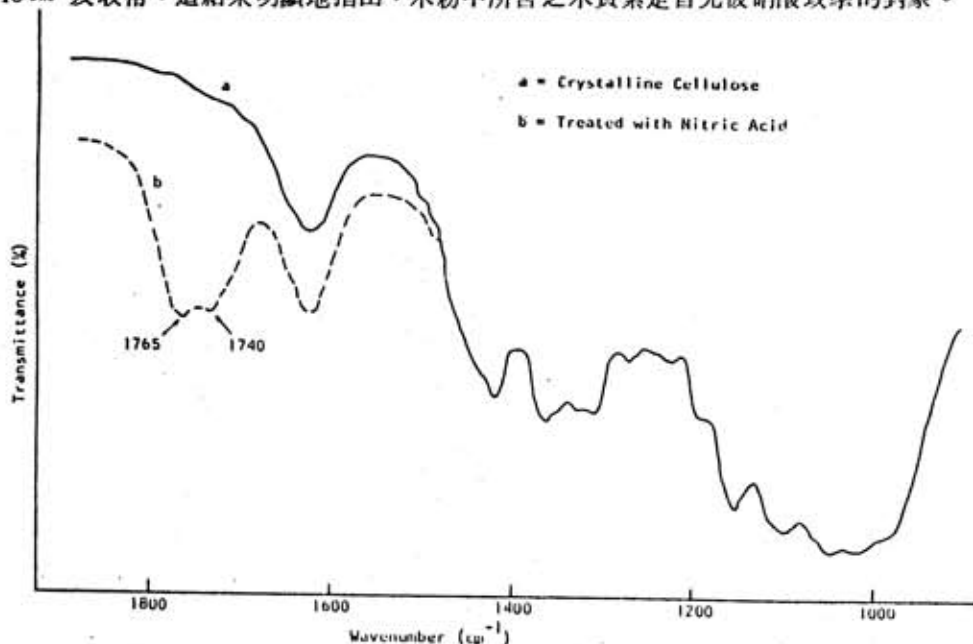


圖 7. 微晶纖維素經硝酸處理與未處理之紅外線吸收光譜

Figure 7. The i.r. spectra of microcrystalline cellulose treated with and without nitric acid.

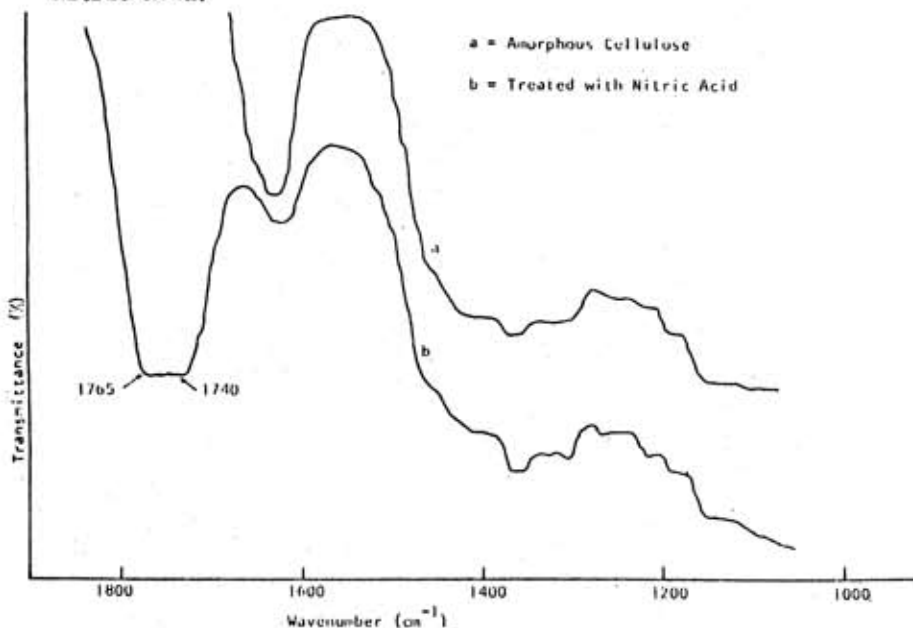


圖 8. 無定形纖維素經硝酸處理與未處理之紅外線吸收光譜

Figure 8. The i.r. spectra of amorphous cellulose treated with and without nitric acid.

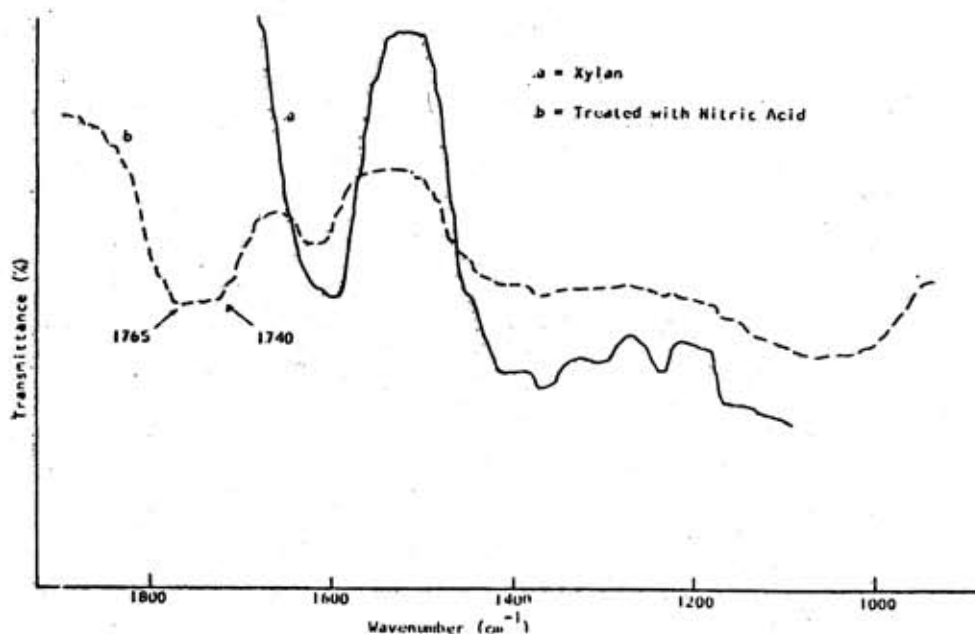


圖 9. 木聚糖經硝酸處理與未處理之紅外線吸收光譜

Figure 9. The i.r. spectra of Xylan treated with and without nitric acid.

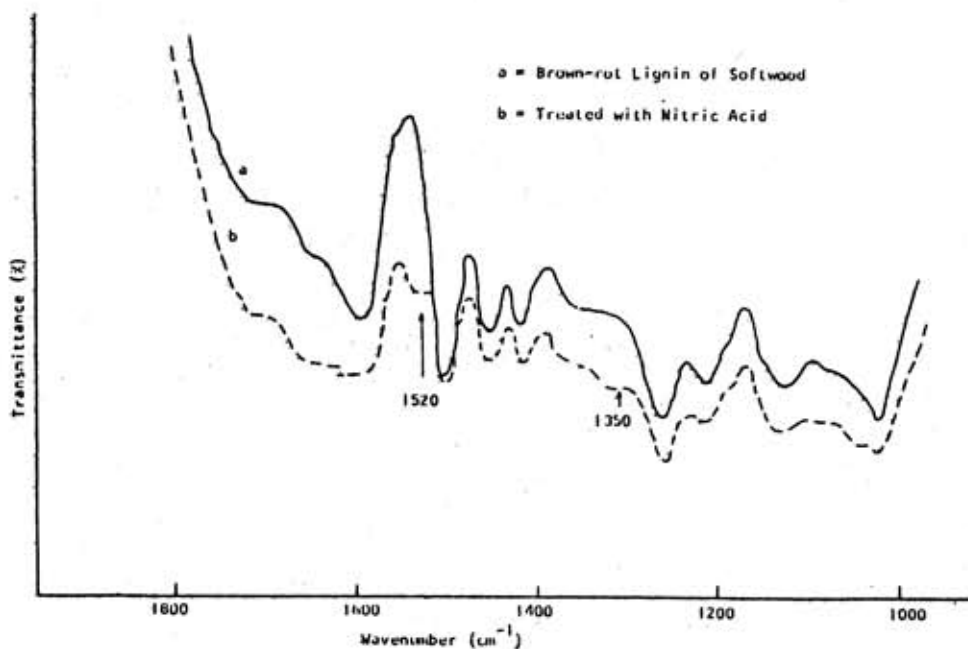


圖 10. 針葉樹褐腐木質素經硝酸處理與未處理之紅外線吸收光譜

Figure 10. The i.r. spectra of brown-rot lignin of softwood treated with and without nitric acid.

3. 反應熱與氫離子指數之分析

各試料之第一個放熱反應波幅，為硝酸之氧化作用所致，已於上段解說。此一氧化放熱反應之反

應熱及其反應前後氫離子指數之變化列於表 1。

表 1. 木材各組成分與硝酸作用之各種反應性質

Table 1. Reaction Properties of wood components treated with nitric acid.

Material	pH			First Exothermic Peak Temperature (°C)	Heat of Reaction at First Exothermic Peak (Kcal/g of NO ₃)
	Before 1st Peak	At 1st Peak	After 1st Peak		
Wood Flour	1.34	2.32	2.83	78	1.216
Microcrystalline Cellulose	1.15	2.40	2.81	172	1.853
Amorphous Cellulose	1.32	2.21	2.54	159	1.812
Brown-rot Lignin of Softwood	1.40	2.81	2.99	91	1.276
Brown-rot Lignin of Hardwood	1.24	2.19	2.65	84.5	1.096
Xylan	0.91	1.85	2.13	131	1.852

碳水化合物（如纖維素）之反應熱較酚化物（木質素）為高，木粉之反應熱與木質素略等而低於纖維素，此結果再次說明，木材各組成份中以木質素優先與硝酸反應。各碳水化合物之反應熱大致相同，但是彼此間之結晶度，以微晶纖維素最高，相同地其易達性（accessibility）最低，這種不合理的現象是無法解釋的。

各試料反應後之氫離子指數為反應前之兩倍多，然酸解作用是不會改變試料反應前後之氫離子指數，因此在此反應系統中，酸解作用是不佔重要角色，而主要為氧化與硝化作用，因為兩者一來消耗硝酸含量；二來所生成之各弱酸性官能基，其溶水性低，對氫離子濃度之增加不大。

五、結 論

根據以上試驗與分析，其結果歸納如下：

1. 由紅外線光譜分析，硝酸與木材各組成份之第一個放熱反應波幅，為除了氧化作用外，尚有硝化作用，特別是木質素。
2. 反應後之氫離子指數較反應前增加兩倍以上，顯示酸解作用在此反應系統中不佔重要角色。
3. 氧化作用結果所生成之羧基或羰基，可能與同分子之羥基行酯化作用，增加反應物之疏水性；或與他分子之羥基行酯鍵結合，增加反應物之尺寸安定性。
4. 由反應熱來判斷，硝酸對木材各組成份之反應次序，木質素是優先與硝酸反應的。

六、參考文獻

1. Stofko, J. 1974. "The Autohesion of Wood". Ph.D. Dissertation, Univ. of Calif., Berkeley.
2. Wu, K.T. and E. Zavarin. 1982. Influence of certain parameters on DSC measurement in the reactions between lignocellulosic materials and nitrates. Proc. Natl. Sci. Coun. ROC. Part A, 6(2): 102-106
3. Bastian, R., R. Weberling and F. Palilla. 1957. Ultraviolet spectrophotometric deter-

- mination of nitrate.- Application to analysis of alkaline earth carbonates. Anal. Chem., 29, 1795-1797
4. Arima, T. 1973. Differential Scanning Calorimetry of wood and wood components. II. Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry of wood components. Mokuzai Gakkaishi 19(9): 443-450
 5. Varju, E. M. 1974. "Thermal analysis" Vol. 2, proc. 4th ICTA, Budapast, p. 245
 6. Cabradilla, K.E. and S.H. Zeronian. 1976. "Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins", Shafizadeh, F. et al. eds., Academic Press, New York.
 7. Timell, T.E. "Advances in carbohydrate chemistry", Wolfrom, M.C. ed., Academic Press, New York, 19, 247(1964); 20,409(1965)
 8. Major, W.D. 1958. The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperatures. Tappi 41, 530-537
 9. Zbankov, R.G. "Infrared spectra of cellulose and its derivatives", Consultants Bureau, New York
 10. Heuser, E. 1944. "The chemistry of cellulose" John Wiley & sons, Inc. New York p. 427
 11. Ba, H.V., A. Ishizu and J. Nakano. 1980. Study on nitric acid pulping II. Model experiment on behavior of carbohydrates. Mokuzai Gakkaishi 26(11): 738-742
 12. Ermolenko, I.N., N.V. Gulko, I.P. Lyubliner and N.G. Rafalskii. 1976. The mechanism of the thermal degradation of monocarboxylcellulose, Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk, no.4:32-35.
 13. Kato, K. and H. Komarita. 1968. Pyrolysis of cellulose. V. Isolation and Identification of 3-Deoxyglycosones produced from D-glucose, D-xylose and α -cellulose by heating. Agr. Biol. Chem. 32(6):715-720
 14. Tong, M.M. and R. Bacon. 1964. Carbonization of cellulose fibers. I. Low temperature pyrolysis, Carbon 2, 211-220