

热处理对人工林杉木尺寸稳定性的影响

邓邵平, 杨文斌, 饶久平, 黄彪
(福建农林大学材料工程学院, 福州 350002)

摘要:以人工林杉木为试材,对分别用热油和热空气为介质,在温度为180℃、200℃和220℃分别热处理1 h、3 h和5 h后试件的抗吸水率、抗胀率和表面接触角进行了测定,并用化学法分析了处理材主要成分的变化。结果表明:热处理后试件的尺寸稳定性能均显著高于未处理对照材($P < 0.05$),且随温度的升高、处理时间的延长,木材的尺寸稳定性明显增加;在隔氧的油介质中进行热处理,试件的尺寸稳定性明显高于热空气处理材。对处理材主要化学成分的分析表明热处理使木材尺寸稳定的机理是处理过程中木材细胞壁组分尤其是半纤维素和少量的纤维素发生了化学降解。

关键词:人工林杉木;热处理;加热介质;尺寸稳定性

中图分类号:S781.7 文献标识码:A

Effects of the Heating Treatment on the Dimensional Stability of Chinese Fir Wood from Plantation

Deng Shaoping, Yang Wenbin, Rao Jiuping, Huang Biao

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002)

Abstract: This paper deals with the water absorption of planted Chinese fir treated by hot air and hot vegetable oil respectively for different processing times and temperatures were reported, the water repellence efficiencies (RWE)、anti-shrink efficiencies(ASE) and surface contact angles of samples which were treated by heating treatment were determined, and changing rules of main components of heat treated samples were investigated by using chemical analyzing method. The results showed that heat-treatment evidently decreased the water absorption of treated samples compared to the reference samples, the higher the temperature and longer the heat-treating times, the higher the RWE and ASE, in addition, the effect of heat medium on the dimensional stability of samples were obvious, the dimensional stability of the samples when the treatment in hot oil appeared to be slightly higher than that of samples when the treatment in hot air under the same conditions for processing temperatures and times. The chemical analysis of wood component indicated the mechanisms of heat treatment on improving dimensional stability of wood mainly be attributed to chemical changes of wood cell wall components such as the degradation of the most hemicelluloses and less cellulose during heat treatment.

Key words: Chinese fir plantation, heat treatment, heat medium, dimensional stability

随着人们环保意识的不断增强,采用化学方法改性的木材其应用领域受到限制,而环境友好产品的研制与开发越来越受到关注,这将推进木材工业朝着环保、安全的方向发展。热处理木材正是符合这一发展要求的绿色材料,其特点是无需使用化学药剂,在温度

接近或高于200℃^[1]时可利用空气、水蒸气或植物油等为介质来加热木材,处理后的木材因化学组成发生变化而使其尺寸稳定性、耐久性能提高^[2],因此是一种纯物理改性木材的技术。

关于热处理对木材尺寸稳定性影响的研究,国外

基金项目:福建省自然科学基金资助项目“植物炭化物中微晶质碳的性质和微结构研究”(2007J0143);福建省教育厅资助项目“高温热处理人工林木材的耐腐性研究”(JA08057)。

第一作者简介:邓邵平,女,1964年出生,福建邵武人,副教授,主要从事木材性能改良和木材保护的研究和教学工作。通信地址:350002 福建农林大学材料工程学院, E-mail: fjdsp@126.com。

收稿日期:2008-12-25,修回日期:2009-02-23。

有较多的报道,早在1937年,Stamm等^[3]就以不同气体为介质对热处理木材的干缩湿胀性进行了研究,发现在热处理条件相同时氧化性气体介质中处理木材的吸水性比还原性气体介质中降低的更多,若提高处理温度,则在后一种气体介质中处理木材的吸水性的降低量与前者相同;Tjeerdsma等^[4]采用红外光谱法对不同阶段热处理木材的分析发现,热处理过程中羟基的酯化作用导致羟基数减少,木材的吸水性降低而使木材的尺寸稳定性得到改善;Wang等^[5]研究了分别在3种油介质中经不同条件热处理后白云杉木材的吸水性,与未处理木材相比,3种油类热处理能不同程度地降低木材的吸水性,经220℃热处理4h后,木材的MEE和ASE都达50%以上。而国内在这方面的研究所占的比重较小,且主要集中于热处理对压缩木材的固定与蠕变的影响^[6-7]以及使实木地板尺寸稳定化这一实用技术的开发方面^[8-9],有关热处理对木材尺寸稳定性影响规律的探讨较少见报道。

热处理可以改善木材的尺寸稳定性、耐久性等,但改善的程度与木材树种和热处理条件有关。笔者选择福建省重要的速生树种人工林杉木(*Cunninghamia lanceolata*)为试材,对分别以空气和菜籽油为介质,在温度为180℃、200℃和220℃分别热处理1h、3h和5h试材的吸水性和抗胀率进行了测定,并用接触角测定仪、傅立叶变换红外光谱仪和扫描电镜分别对热处理前后试材表面接触角的变化、微观结构进行进一步的研究,以探讨不同介质、不同条件热处理对木材尺寸稳定性的影响及其机理,为热处理技术用于人工林杉木的改性提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验时间、地点

试验地为福建省生物质材料工程中心福建农林大学校内,试验时间为2007年5月—2008年7月。

1.2 试验材料

人工林杉木取自福建农林大学南平西芹教学林场,样本株数为5株。原木径级为140~160mm,树龄在16~18年之间。每株在胸高部位以上截取1m长的试材,按GB 1929.43-91将试材加工成20mm×20mm×20mm和30mm×20mm×20mm两种规格的试件,试件均等取自各段试材横截面边材均匀分布处,从中选取无瑕疵的供试验用,试件的含水率为12%左右。

1.3 试验方法

1.3.1 试件的热处理 热处理前先将制作好的试件按规格分别依次编号,然后按GB 1931-91测出20mm×20mm×20mm各试件的绝干质量和绝干尺寸(弦、径、

纵向),分别精确到0.001g和0.002mm,将这些试件浸没在装有蒸馏水,水温为(20±3)℃的密闭容器中进行吸水试验,25天后取出并用滤纸轻轻拭去试件表面的水分再称质量和测量各向尺寸,得到未处理试件的吸水率,将试件气干到含水率为12%左右。

分别以菜籽油和空气为介质,将上述已气干的试件和另一规格的试件(各留出一组不处理作为对照用)分批在180℃、200℃和220℃的温度下分别热处理1h、3h和5h。20mm×20mm×20mm试件每处理为10重复,另一规格试件每处理为6重复。处理时,试件均于室温时放入电热恒温干燥箱或没入油浴中,然后开始升温到目标温度并按要求保温相应的时间后取出。

将所有热处理后规格为20mm×20mm×20mm的试件再按要求烘到恒质量,称质量并测量各向尺寸;30mm×20mm×20mm的试件热处理后供表面接触角的测定、化学组成分析等。

1.3.2 试件抗吸水率(RWE)和抗胀率(ASE)的测定 将所有测量尺寸后的热处理试件再进行吸水试验,方法同未处理试件,25天后取出并用滤纸轻轻拭去试件表面的水分再称质量和测量各向尺寸,得到各处理试件的吸水率和体积膨胀率,最后按下式计算各试件的抗吸水率RWE和抗胀率ASE。

$$\text{吸水率}(W) = [(M - M_0) / M_0] \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

(1)式中: *M*—试件吸水后的质量, *M*₀—试件的绝干质量;

$$\text{体积膨胀率}(S) = [(V - V_0) / V_0] \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)式中: *V*—试件吸水后的体积, *V*₀—试件的绝干体积;

$$\text{RWE}(\%) = [(W_c - W_t) / W_t] \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3)式中: *W*_c—未处理材的吸水率, *W*_t—处理材的吸水率;

$$\text{ASE}(\%) = [(S_c - S_t) / S_t] \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4)式中: *S*_c—未处理材的体积膨胀率, *S*_t—处理材的体积膨胀率。

1.3.3 试件表面接触角的测定 将用于表面接触角测定的各热处理试件及对照试件(每一条件2个重复)的弦面加工成2.5mm×5mm×2mm(长、宽、厚)的规格,然后分别放入JC2000A型静滴接触角/界面张力测量仪的样品池中,将大小为3μl的蒸馏水液滴滴在试件的表面,测定水滴与试件表面的接触角。每个试件的测量重复2次,取平均值作为测定值。

1.3.4 扫描电子显微镜观察 选取油介质和空气介质中200℃热处理5h的试件(30mm×20mm×20mm),用单面刀片切下体积约为3mm³的径切面,经脱水、放在

喷镀仪中进行导电处理后,在日本产的SM-5310LV型扫描电子显微镜下观察,放大倍数为1000倍。

1.3.5 试样主要化学组成分析 将其余的30 mm×20 mm×20 mm各组热处理试件和未处理试件用植物粉碎机粉碎、过筛,取40~60目(0.630~0.245 mm)之间的粉末。除纤维素含量用硝酸-乙醇法测定外,其它指标按照GB/T 2677.8~9-1994进行,每次平行测定3次,取平均值作为测定结果。

1.3.6 试样纤维素结晶度指数的测定 选取分别在空气和油介质中,用180 °C、200 °C和220 °C分别热处理1 h和3 h的试样以及未处理试样粉末,称取相同质量的各种木粉样品,采用KBr压片法,用美国产Nicolet-380型傅立叶变换红外光谱仪分别进行扫描。然后用Nelson and O'connor^[10]结晶度指数(NO'KI)法测定纤维素的相对结晶度,其计算公式为:

$$NO'KI = A_1/A_2$$

式中:NO'KI为结晶度指数; A_1 为1372 cm^{-1} 谱带的吸收强度; A_2 为2900 cm^{-1} 谱带的吸收强度。

1.4 数据处理

试验数据采用Excel 2003进行计算和分析,采用DPS进行差异显著性检验。

2 结果与分析

2.1 不同条件热处理试件抗吸水率的变化

图1所示的是分别在2种介质中经不同条件热处理的试件与未处理试件的抗吸水率比较。可以看出,与未处理试件相比,无论是空气热处理还是油热处理,随着温度的升高,处理时间的延长,试件的抗吸水率均显著增大。当处理温度相同时,随时间的延长,RWE逐渐增加;而当处理时间相同时,随处理温度的升高,RWE亦呈明显增加的趋势,说明高温热处理均使木材的吸水性降低,相比而言,温度的影响更显著。试件在空气介质中于180 °C热处理1 h、3 h和5 h后的RWE分别为30.37%、44.04%和48.72%,200 °C时,经1 h和5 h热处理后,试件的RWE由49.69%增加到57.16%,而在220 °C热处理5 h后,试件的RWE达65%以上,与对照差异达到极显著水平($P<0.01$)。油介质中处理试件的RWE具有类似的变化规律,但在处理温度和时间相同的条件下,油介质处理试件的RWE均比空气介质处理试件的高,油介质中200 °C热处理1 h与空气介质中220 °C热处理1 h的试件有相近的抗吸水性能,两介质处理差异达到了显著水平($P<0.05$)。

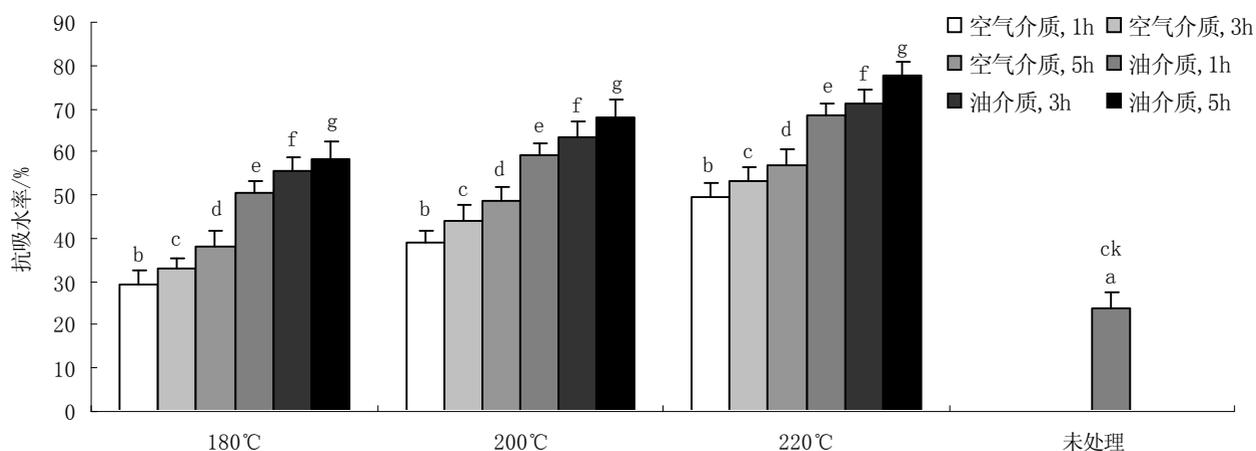


图1 不同条件热处理试件的抗吸水率(RWE)

注:不同字母表示各处理间差异显著($\alpha=0.05$)。

2.2 不同条件热处理试件的抗胀率变化

由不同条件热处理的试件与未处理试件的抗胀率比较(图2)可见,当温度为180 °C时,在空气介质中热处理1 h、3 h和5 h后试件的抗胀率与未处理试件相比,分别增加了5.46%、9.28%和14.19%(油介质中分别增加26.45%、31.56%和34.27%),而在200 °C分别处理相应的时间后,试件的ASE分别增加15.25%、20.14%和24.88%(油介质中分别增加35.45%、39.31%和44.26%),220 °C热处理1 h、3 h和5 h后试件的ASE分别增加25.52%、29.55%和32.92%(油介

质中则分别增加44.34%、47.27%和53.57%)。试件抗胀率的变化规律与抗吸水率的变化相一致,即在同一介质中处理时,试件的抗胀率主要取决于处理温度和时间,而温度的影响更大;处理过程中,温度越高,试件的抗胀率也越大,即尺寸越稳定;当处理温度和时间相同时,热油处理试件的抗胀率均高于热空气处理试件,前者在180 °C处理1 h后的ASE就略高于后者在220 °C处理1 h的ASE值,分别为50.31%和49.38%,两介质处理的差异达到了显著水平($P<0.05$)。

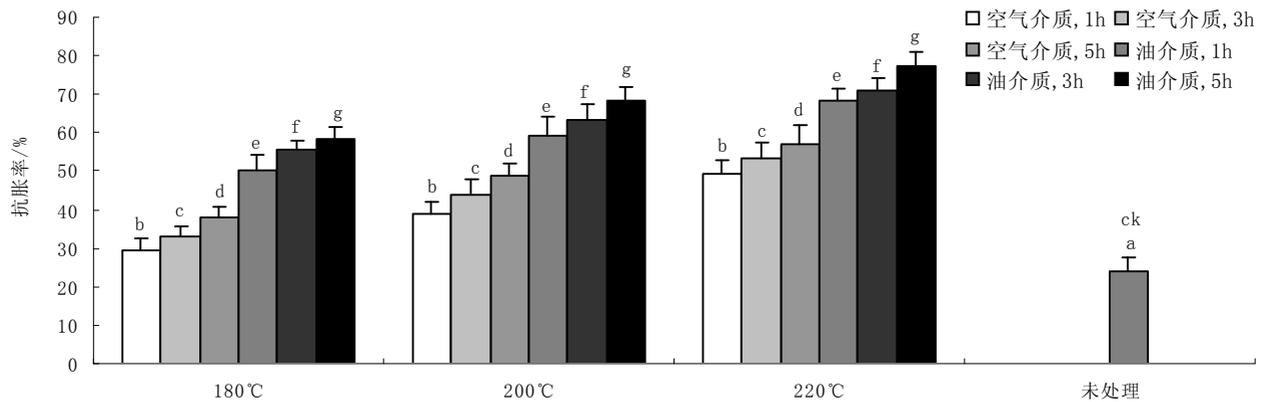


图2 不同条件热处理试件的抗胀率(ASE)

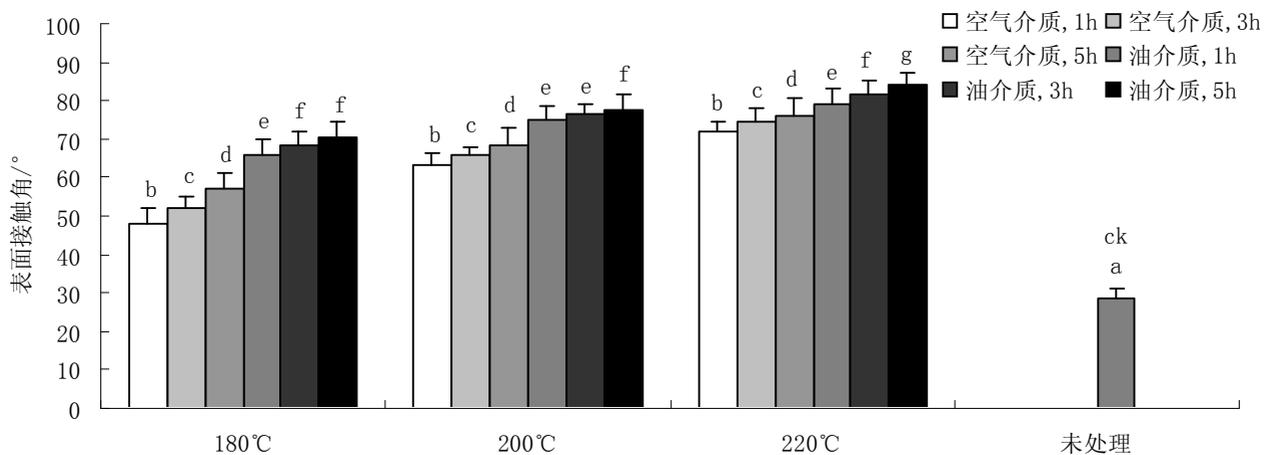


图3 不同条件热处理试件的表面接触角

2.3 热处理试件与未处理试件的接触角

图3所示的是各热处理试件与未处理试件表面接触角的比较。试验发现,各热处理试件接触角的变化与RWE、ASE的变化趋势是一致的。即在2种介质中随处理温度的升高、时间的延长,试件的接触角增大,即表面润湿性降低;而在相同的处理条件下,热油处理试件的接触角均比热空气处理试件的大。润湿是物质间的一种相互作用,相互作用大就说明润湿性好,反之则润湿性不好^[1],一般情况下,接触角的大小是判断润湿性好坏的依据,它的变化可用于表征一种液体对固体的润湿性能。因此,木材的尺寸稳定性也可以用木材表面与液体(水)的接触角变化表征。而从热处理试件表面接触角的变化,进一步证实了高温热处理对木材尺寸稳定性影响的变化规律。

3 尺寸稳定性机理分析

3.1 热处理试样主要化学组成的变化分析

由不同条件热处理试件和未处理试件的主要化学组成的分析结果(表1)可以看出,人工林杉木试件的尺寸稳定性随处理条件表现出上述的变化规律,是热

处理过程中木材细胞壁成分尤其是半纤维素和少量纤维素发生了化学变化所致,而且其变化与处理温度、时间和氧气等因素有关。空气介质中,180 °C热处理时,试样的聚戊糖含量有少量降低,此时易吸湿的半纤维素已出现降解,但纤维素未发生变化;200 °C下随处理时间延长,聚戊糖含量明显降低,纤维素稍有变化;220 °C时,试材各组分含量发生了明显的变化,这些变化导致木材的吸水性降低而使木材的尺寸稳定性提高。当处理温度和时间相同时,油介质处理材的抗吸水率和抗胀率均高于空气介质处理材,其原因一方面 是木材在高温作用下其化学组成发生了变化;另一方面,由图4可见,在相同处理条件(200 °C处理5 h)下,热空气处理试件径面壁上可见明显的纹孔口(a),而热油处理试件径面壁上的纹孔口有的被油封闭(b),说明油热处理过程中有少量的油进入到木材内,它在木材内起着阻碍木材周围的水分向木材内部扩散的作用,从而进一步抑制了木材对水分的吸着,使油介质处理材的吸水性比空气介质处理材低,即木材表现出更高的尺寸稳定性。

表1 热处理试样与未处理试样的化学组成

处理温度 /℃	处理时间 /h	空气介质			油介质		
		纤维素/%	Klason木质素/%	聚戊糖/%	纤维素/%	Klason木质素/%	聚戊糖/%
180	1	43.68a	32.78a	9.48b	44.03a	33.02a	9.81a
180	3	44.11a	34.54b	8.77c	44.47a	34.86b	8.86b
180	5	43.99a	37.63c	7.64d	43.56a	36.00c	7.97c
200	1	43.86a	35.84b	8.43c	44.19a	34.04b	8.78b
200	3	42.92a	37.77c	7.54d	42.96b	37.21c	7.69c
200	5	41.84b	40.21d	6.19e	43.01a	40.36d	6.58d
220	1	43.03a	39.68d	6.82e	43.90a	38.30c	7.02b
220	3	42.81b	45.32e	5.01f	42.02b	42.52e	6.14d
220	5	39.06c	53.06f	3.63g	40.33b	47.97f	5.11e
	CK	44.36a	31.94a	10.07a	44.36a	31.94a	10.07a-

注: 同列不同字母表示差异显著($P < 0.05$)下同。

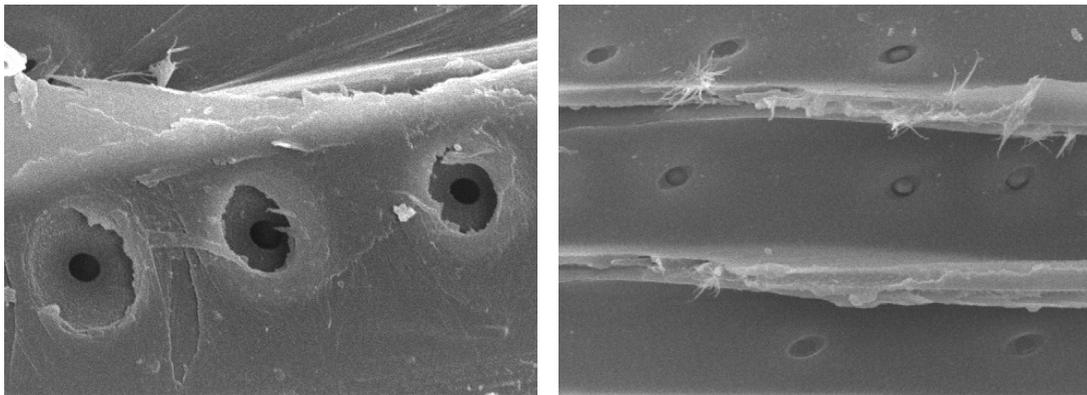


图4 经200℃热处理5 h后试件径切面的SEM照片

注: a为空气介质中热处理; b为油介质中热处理

表2 热处理试样与未处理试样纤维素的结晶度指数

处理温度/ ℃	处理时间/ h	NO' KI	
		空气介质	油介质*
180	1	0.72b	0.54b
180	3	0.89c	0.79c
200	1	0.87c	0.83c
200	3	0.70b	1.01d
220	1	0.61b	0.90c
220	3	0.63b	0.85c
	CK	0.43a	0.43a -

3.2 试样纤维素结晶度指数的变化分析

表2是用红外光谱法对分别以空气和油为介质, 在180℃、200℃和220℃分别热处理1h和3h的试样以及未处理试样纤维素的结晶度指数的测定结果(红外谱图略)。所谓木材纤维素的结晶度, 是指木材中纤维素构成的结晶区占纤维素整体的百分率^[12], 表示木材纤维素聚集态形成结晶的程度。因此结晶度与木材的内部结构、化学组成等紧密相关, 并对木材的强度、

密度、尺寸稳定性能等产生重要影响^[13]。结晶度越高, 木材的吸水性、湿胀性就越低。由表2可见, 经热处理后, 试样的纤维素结晶度指数明显高于未处理试样, 总的变化趋势是随处理温度的升高、时间的延长表现为先增加而后降低。空气介质中, 在180℃时, 随处理时间的延长, 结晶度指数增加, 200℃以上处理, 结晶度指数开始降低。很明显, 结晶度指数随处理条件的变化而发生的变化与其化学组成的变化是一致的。这是因为180℃时, 在半纤维素发生少量分解的同时, 随着木材内吸着水的脱除, 纤维素非结晶区的分子链重新定向排列形成新的结晶区使得木材的结晶度增加^[14], 因此, 木材的尺寸稳定性也随之提高; 当温度高于200℃时, 纤维素开始出现分解, 且随温度的升高, 热分解增大, 致使纤维素的结晶结构受破坏程度增大, 导致结晶度指数降低, 而此时, 木材的尺寸稳定性能并未降低的原因主要与吸湿性高的半纤维素的剧烈降解有关。油介质中因油的隔氧作用, 各成分随温度、时间的变化低于空气处理试样, 因而结晶度指数在增加后又

开始降低的温度高于空气介质,为220℃。

4 小结与讨论

与未处理试件相比,人工林杉木试件在空气介质和油介质中经180℃、200℃和220℃分别热处理1h、3h和5h后,其抗吸水率和抗胀率均有明显增加,即木材的尺寸稳定性得到明显改善,且随着处理温度的升高和时间的延长,两者均逐渐增大,但以温度的影响更显著。

空气介质中热处理和油介质中热处理相比,在处理温度和时间相同时,油介质中处理后试件的吸水性更低,抗胀率更大,即尺寸更稳定。油介质中,180℃处理试件的抗吸水率与空气介质中220℃处理试件的抗吸水率相近,200℃处理试件的抗胀率则与空气介质中220℃处理试件的抗胀率相近。

通过对各处理试件与未处理试件表面接触角的测定比较,进一步证实了高温热处理对人工林杉木尺寸稳定性影响的变化规律。

热处理使木材尺寸稳定的因素是木材细胞壁成分尤其是半纤维素和少量的纤维素发生了化学变化,但也导致热处理后木材变脆,强度下降。因此,今后还应在尺寸稳定性改善与力学性能降低之间进行优化试验,以确定出较理想的热处理工艺。

参考文献

- [1] 周永东,姜笑梅,刘君良.木材超高温热处理技术的研究及应用进展[J].木材工业,2006,20(5):1-3.
- [2] 李坚.木材保护学[M].哈尔滨:东北林业大学出版社,1998:137-138.
- [3] Stamm A.J., Hansen L. A. Minimizing wood shrinkage and swelling [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1937, 7:831-833
- [4] Tjeerdsma B.F., Militz H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood [J].Holz als Roh-und Werkstoff, 2005, 63: 102-111.
- [5] Wang J. Y., Cooper P.A. Effect of oil type, temperature and time on moisture properties of hot oil-treated wood[J].Holz als Roh-und Werkstoff, 2005,63:417-422.
- [6] 李坚,刘一星,刘君良.加热、水蒸气处理对木材横纹压缩变形的固定作用[J].东北林业大学学报,2000,28(4):4-8.
- [7] 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.
- [8] 顾炼百,李涛,涂登云,等.超高温热处理实木地板的工艺及应用[J].木材工业,2007,21(3):4-7.
- [9] 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, 33(2):81-83.
- [10] Nelson M. L., O'connor R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystal lattice type [J].Journal of Applied Polymer Science, 1964,8:1311-1324,1325-1341.
- [11] 天津大学物理化学教研室编.物理化学.3版[M].北京:高等教育出版社,1993:164-169.
- [12] 江泽慧,费本华,杨忠.光谱预处理对近红外光谱预测木材纤维素结晶度的影响[J].光谱学与光谱分析,2007,27(3):435-438.
- [13] 孙成志,谢国恩,阮锡根,等.马尾松木材纤维素相对结晶度的研究[J].林业科学,1984,20(3):290-298.
- [14] 陆文达,李坚.木材改性工艺学[M].哈尔滨:东北林业大学出版社, 1993:19-20.