

影响热处理木材力学性能的主要工艺因素

编者按:永港伟方(北京)科技股份有限公司,是专业从事于林产工业化学品的研发、生产和销售的高新技术企业,其技术产品涵盖了人造板、木工胶黏剂、木材改性与保护等领域,拳头产品为“环保人造板生产技术系统解决方案及产品”。本专栏系本刊与永港伟方公司共同策划,围绕热点,结合实际,全面探讨,旨在促进我国人造板行业的技术提升与可持续发展。

龙超,郝丙业,刘文斌,雷得定

(永港伟方(北京)科技股份有限公司,北京 100080)

摘要: 分析热处理木材力学性能发生改变的原因及其与热处理工艺条件的关系。通过对桦木热处理工艺的研究,获得优化的工艺参数,即在180℃时,处理时间不宜超过2.5 h;200℃时处理时间不宜超过1 h;应用硼酸钠缓冲溶液浸注木材,可减缓木材热降解程度。

关键词: 木材热处理;力学性能;影响因素

中图分类号:TS6

文献标识码:B

文章编号:1001-8654(2008)01-0043-03

Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of Wood

LONG Chao, ZHANG Zhi-guo, LIU Wen-bin, LEI De-ding

(Everfirst Wisefund Science & Technology Stock(Beijing)Co., Ltd, Beijing 100080, China)

热处理可以改善木材尺寸稳定性、耐久性,并使其呈现热带珍贵木材的色彩和光泽,对于扩大木材在建筑和户外应用至关重要。但在改善上述性能的同时,木材的化学结构也发生变化,导致热处理后的木材变脆、强度下降^[1]。为解决这一问题,本文通过理论分析与试验验证,探讨桦木板材的热处理工艺对其性能的影响,以期获得优化的热处理工艺参数。

1 热处理木材力学性能变化机理

纤维素、半纤维素和木素是组成木材细胞壁的主要成分,木材的强度性能与纤维素分子之间的结合状况有关。热处理各阶段的温度不同,木材纤维素的结晶度会随之发生变化。在180~260℃的热处理过程中,半纤维素的分子量较低,呈支链结构,最先降解,因而增大了纤维素在180~200℃时的结晶指数;但超过200℃时,纤维素的结晶指数下降。由于纤维素的结晶指数与木材强度密切相关,在热处理过程中,

木材强度表现为初期升高,而后降低。

利用FTIR光谱分析发现,在常压、不同热处理温度(120、150、180℃)和时间(6、10 h)的组合条件下,欧洲赤松结晶程度均增加,结晶细胞由单斜晶系结构,转变为三斜晶系结构,但仍以单斜晶系为主^[2]。

在试验室和工业化生产中,研究人员在对桦木进行180℃热处理时发现,热处理过程中释放出的乙酸,可现催化碳水化合物和木素降解的现象。纤维素平均分子量减少了近50%;而在pH 10的缓冲溶液浸注处理试验中发现,释放出的乙酸对于平均分子量的影响甚微,可以忽略^[3]。

2 热处理工艺对木材力学性能的影响

目前,国际上实现了工业化生产的几种热处理工艺的基本参数范围和产品性能概况列于表1^[4]。

从表1可见,采用不同热处理工艺,产品的ASE和MOR下降率有所不同,主要影响因素有:

1) 温度 采用Thermo Wood工艺进行桦木热处理时发现:①当缓慢加热时,存在干燥和放热反应2个阶段。当加热速度提高到一定程度时,2个阶段

收稿日期:2007-12-04;修改日期:2007-12-21

作者简介:龙超(1978—),女,永港伟方(北京)科技股份有限公司研发助理,博士。

表 1 不同热处理工艺与产品性能
Tab. 1 Comparison among various heat-treatment processes and product performance

工艺名称	加热 介质	原材料	工艺参数			产品性能	
			O ₂ 含 量/%	温度/ ℃	处理时间	抗胀率 ASE /%	MOR 下 降率/%
芬兰 Thermo Wood	蒸汽	气干材	≤3.5	t ₁ =100~130	T ₁ =18 h	20~40	30
				t ₂ =130~185	T ₂ =6 h		
				t ₃ =185~215	T ₃ = 2~3 h		
				t ₄ =80~90	T ₄ =9 h		
荷兰 Plato	蒸汽	生材	—	t ₁ '=165~185	T ₁ '=4~5 h	15~40	5~18
				t ₂ '=50~60	T ₂ '= 3~5 d		
				t ₃ '=170~190	T ₃ '=14~16 h		
				t ₄ ' :—	T ₄ '= 2~3 d		
法国 Retification / Les Bois	氮气	生材	≤2	210~240	—	—	40
德国 HOT	热油	气干材	—	180~260	2~4 h	40%	30

注: t₁, t₂, t₃, t₄ 和 T₁, T₂, T₃, T₄: 分别表示低温干燥、高温干燥、热处理和调湿阶段的温度和时间;
t₁' , t₂' , t₃' , t₄' 和 T₁' , T₂' , T₃' , T₄' : 分别表示水热、干燥、固化和调湿阶段的温度和时间。

会重合,此时木材中的水分不能被完全干燥。即在高温放热反应开始时,木材中存留的水分会对木材中聚合物的降解产生影响;②尽管放热反应始于 150~160℃,但试样质量损失表明,只有当温度>200℃时,放热反应才明显加速,与力学性能下降趋势相吻合^[4]。

采用同一工艺对加拿大云杉、松木、冷杉、白杨进行 200℃以上热处理,发现 4 种木材的 MOR 最高下降了 49%;云杉、松的 MOE 降低了 4%~28%,而冷杉、白杨的 MOE 则略有增加;木材硬度由于树种、测试方向、处理基准的不同,增减程度不一^[5]。

2) 处理时间 以桉树经 120~180℃热处理 2~10 h 为例,随着处理温度 and 时间的增加,木材的密度、顺纹压缩强度、表面粗糙度降低^[6]。桦木进行 160~200℃热处理的结果表明:随着处理时间和温度的增加,酸的质量分数增加,并在 180℃处理 4 h 后,乙酸、蚁酸的质量分数达到最大值,分别为木材干质量的 7.2%和 1.1%,即质量损失随着酸的质量分数的增大而增加。而在 180~200℃温度下的短时间热处理,则可提高处理材的力学性能^[7]。

3) 加热介质 将北美云杉分别在 160℃的氮气或者空气中热处理 0.5~

16 h,通过测试动态 MOE、静态 MOE 和断裂功发现:在热处理的初始阶段,静态 MOE、MOR 和冲击弯曲吸收能增加,随后降低,且在空气介质中比在氮气中下降幅度更大;断裂功随着处理时间延长,逐渐下降;且在氮气中下降幅度比在空气中大^[8]。

脆性是评价热处理木材的力学性能的一项重要指标,但目前尚无有效的测量方法。可以明确的是,热处理改变了木材刚性骨架的晶体结构,因而直接引起脆性变化^[9]。

3 工艺解决方案

我国对于木材热处理的研究及工艺参数对主要商用材热处理的适应性均在探索中。笔者结合前人的研究成果,用桦木进行了大量的试验,考察不同温度、时间、介质、pH 值等因素对木材力学性能的影响。

3.1 工艺试验与结果

试验一:热处理温度、时间的影响 将全部试样(100 mm×10 mm×10 mm),在恒温恒湿箱中(t=20℃,RH=65%)放置 2 周,达到平衡含水率。取一半试样按 Thermo Wood 工艺进行热处理,另一半作为对照,不处理。每种温度、时间组合条件下,各取 10 个对照试样和处理试样进行试验,然后测试试样的静态 MOR、MOE 和硬度,结果见表 2。

表 2 热处理前后桦木性能对比
Tab. 2 Comparison of the performance between heat treated and untreated Birch samples

温度/ ℃	时间/ h	MOE/ MPa		变化率/ %	MOE/ MPa		变化率/ %	硬度/(N·mm ⁻²)		变化率/ %
		对照样	处理样		对照样	处理样		对照样	处理样	
160	1.0	6 405	6 825	6.6	81	87.5	8.0	1.2	1.15	-2.1
	2.5	6 405	5 845	-8.7	81	74.1	-8.5	1.2	1.12	-4.7
	4.0	6 405	6 825	6.6	81	75.3	-7.0	1.2	1.14	-3.0
180	1.0	6 405	7 438	16.1	81	92.5	14.2	1.2	1.20	2.1
	2.5	6 405	8 313	29.8	81	94.0	16.0	1.2	1.24	5.5
	4.0	6 405	3 063	-52.2	81	31.0	-61.7	1.2	0.31	-73.6
200	1.0	6 405	7 175	12.0	81	89.1	10	1.2	1.25	6.4
	2.5	6 405	2 100	-67.2	81	28.3	-65.1	1.2	0.42	-64.3
	4.0	6 405	1 400	-78.1	81	10.0	-87.7	1.2	0.10	-91.5

注: * 为最高温度时的处理时间,下同。

由表2可见,160℃的处理温度对木材力学性能无明显影响;而180℃时,强度下降发生在处理2.5 h之后。为了避免MOE、MOR的严重下降,180℃时处理时间应控制在2.5~3 h,200℃时不宜超过1 h。

在180、200℃下处理1 h,试材的MOE、硬度均增大。如果200℃处理时间延长至2.5 h,力学性能明显下降,MOR下降65.1%,硬度下降64.3%。

试验二:浸注缓冲溶液 将全部试样(100 mm×10 mm×10 mm)在沸水中浸泡20 min。其中一半试样用浓度为10%的硼酸钠溶液($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, pH=9.0)浸注。另一半不浸注,作为对照试样。试件取样数、试样平衡处理条件与试验一相同。将全部试样送入试验罐体,注入少量水,产生蒸汽,排除空气。在180℃分别热处理2.5 h和4 h。取出后在恒温恒湿箱中放置2周,再次平衡,测试静态MOR、MOE,试验结果见表3。

表3 硼酸钠溶液浸注与未浸注对桦木热处理材力学性能比较

Tab. 3 Effect of buffer solution immerse and unimmerse on the performance of Birch samples

处理	温度/ ℃	时间/ h	MOE/ MPa		变化率/ %	MOE/ MPa		变化率/ %
			浸注	未浸注		浸注	未浸注	
热处理	180	2.5	6 469	6 912	-6.4	86.9	94.1	-7.7
		4.0	5 427	4 925	10.2	55.9	46.4	20.4
未处理	—	—	6 395	6 005	6.5	86.8	81.1	7.0

由表3可见,浸注缓冲溶液后,180℃时热处理2.5 h,其MOE、MOR只是略有降低,热处理时间可以延长达到4 h。说明通过浸注缓冲溶液,可以减轻木材力学性能的损失。

3.2 工艺解决方案

上述试验表明,通过单独优化180~200℃热处理的温度、时间和加入缓冲溶液调整热降解pH值,虽可在一定程度上缓解木材强度的损失,但尚不能将强度损失控制在10%~20%内。对此建议:

1) 针对木材不同的使用场合,采用不同的最高处理温度和时间。如室内产品,可采用最高温度为180℃,延长有效处理时间,降低升温速度,使得半纤维素充分降解,最大限度降低游离羟基数量,保证产品能够长期在潮湿环境中使用,不出现变形开裂;对户外产品,则需采用的最高处理温度为200℃,同时降低升温速度,利用缓冲溶液改变环境pH值,抑制酸催化降解进程,改善热处理后木材的力学性能。

2) 针对热处理木材强度降低、变脆的特点,借鉴Thermo Wood与Plato工艺,采用生材直接进行热

处理,利用木材自身的大量水分,在相对低温条件下,使细胞壁成分的反应增加,达到设定的半纤维素解聚程度,延缓纤维素降解进程,减少力学性能损失。即通过控制水热阶段的温度和有效处理时间,来有效控制木材强度下降程度。与此同时还要考虑由此工艺产生的一系列问题,例如:木材表面质量下降,出现开裂、溃陷、变形;处理后,含水率高,干燥时间长,成本高。

3) 利用多功能木材保护剂,对热处理木材进行后期处理,使其强度、机加工和涂饰性能得到改善,确保产品的最终使用强度,满足用户施工需求。笔者所在公司开发的保护剂的主要成分为植物油、硬质蜡、渗透剂、抗紫外线剂等,原理是通过上述物质进入木材毛细管系统后,部分与纤维素或者半纤维素发生反应,封闭羟基,达到提高表面强度的目的。

参考文献:

- [1] Sivonen H, Maunu S L, Sundholm F, et al. Magnetic resonance studies of thermally modified wood[J]. *Holzforschung*, 2002 (56): 648-654.
- [2] Mehmet A, Gümüşkaya E, Süleyman K. Crystalline structure of heat-treated Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Uludag fir (*Abies nordmanniana* (Stev) subsp. *bormmuelleriana* (Mattf) wood[J]. *Wood Sci Technol*, 2007(41): 281-289.
- [3] Sundqvist B, Karsson O, Westermark U. Determination of formic acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to color, strength and hardness[J]. *Wood Sci Technol*, 2006(40): 549-561.
- [4] Sándor P, Duygu K, Mohamed B, et al. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*) [J]. *Wood Sci Technol*, 2006(40): 647-663.
- [5] Shi J L, Kocaefe D, Zhang J. Mechanical behaviour of Québec wood species heat-treated using Thermo Wood process[J]. *Holz Roh Werkst*, 2007(65): 255-259.
- [6] Oner U, Nadir A. Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood[J]. *J Wood Sci*, 2005(51): 405-409.
- [7] 王洁瑛, 赵广杰, 中野隆人. 热处理过程中杉木压缩木材的材色及红外光谱[J]. *北京林业大学学报*, 2001, 23(1): 59-64.
- [8] Yoshitaka K, Takeshi O, Masamitsu O. Bending strength and toughness of heat-treated wood[J]. *J Wood Sci*, 2000(46): 8-15.
- [9] Le X P, Satoshi S, Yukie S. Effect of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood[J]. *J Wood Sci*, 2007 (53): 181-186.

(责任编辑 赖威)