

研究开发

热处理橡胶木的有机酸释放量 及其对材性的影响

李家宁, 李 民, 李晓文, 秦韶山, 林位夫, 谢贵水

(中国热带农业科学院橡胶研究所; 国家重要热带作物工程技术研究中心, 海南儋州 571737)

摘要: 为了改进橡胶木热处理工艺, 采用过热蒸汽作为传热介质, 进行橡胶木热处理, 检测处理过程中, 橡胶木释放有机酸的量, 并探讨有机酸对材性的影响。结果表明, 提高热处理温度, 延长高温阶段处理时间, 试材释放有机酸量增加; 随着有机酸释放量的上升, 橡胶木的平衡含水率降低, 质量损失率增加, 颜色变深, 抗弯强度下降, 耐腐蚀性改善。

关键词: 热处理; 橡胶木; 有机酸; 释放量; 性能

中图分类号: S781.7; S794.1; TS652

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2012)04-0021-04

Rubber Wood Properties Influenced by Organic Acid Release during Heat Treatment

LI Jia-ning, LI Min, LI Xiao-wen, QIN Shao-shan, LIN Wei-fu, XIE Gui-shui

(Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences;

State Engineering and Technology Research Center for Key Tropical Crops, Danzhou 571737, Hainan, China)

Abstract: In order to improve rubber wood heat treatment technology, the authors investigated the amount of organic acid released and its effect on rubber wood performance during high temperature heat treatment. The results indicated that increasing the temperature and the heat treatment duration increased the amount of organic acid released which improved the color appearance and decay resistance of treated wood. However, it possibly had a negative impact on bending strength.

Key words: heat treatment; rubber wood; organic acids; release amount; properties

橡胶木是天然橡胶生产重要的副产资源, 木材纹理美观, 密度、强度适中, 加工和涂饰性好。东南亚地区橡胶木锯材的年产量已超过 1 000 万 m^3 , 我国橡胶树人工林面积亦达 106 万 hm^2 , 每年通过胶园树木更新, 可获取近 200 万 m^3 的原木。自 20 世纪 70 年代以来, 橡胶木已成为热带地区出产的重要人工林商品材, 但由于橡胶树中应拉木的比例高达 30%~

40%, 故影响到橡胶木锯材用于实木地板等对尺寸稳定性要求较高的木制品生产, 目前多用于家具制造和室内装修。

热处理可改善木材的吸湿性和耐腐蚀性, 并赋予普通木材类似珍贵树种的色泽^[1-4], 故近年来被广泛采用。研究发现, 木材在热处理中可释放出有机酸, 并对其物理力学性能有一定影响^[5-6]。如在 160~200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理温度下, 木材产生的甲酸和乙酸质量浓度, 随处理温度和时间增加而增大, 而木材的质量损失和抗弯强度损失亦随之增加; 与中性和偏碱性处理环境相比, 由于有机酸的释放, 酸性环境中的热处理材, 其纤维素分子链长度降幅较大^[7-8]。而对加拿大短叶

收稿日期: 2011-11-10; 修改日期: 2012-06-01

基金项目: 海南省自然科学基金项目(809033); 海南省重点科技计划项目(ZDXM20100019); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(1630022011016)。

作者简介: 李家宁(1978—), 男, 中国热带农业科学院橡胶研究所助理研究员, 博士。

松木材热处理工艺的研究发现,处理材在高温阶段释放出有机酸的冷凝水,其 pH 值由 8 降为 2.8,且在升温过程中,适当减少循环蒸汽量,可缩短加热时间^[9]。

基于此,笔者以蒸汽作为传热介质,考察热处理过程中橡胶木释放有机酸的量,及其对处理材颜色、平衡含水率、耐腐蚀性及抗弯强度等的影响,为进一步改进橡胶木热处理生产工艺提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材:橡胶木(*Hevea brasiliensis*),品系 PR107,30 年生,采自海南龙江农场。橡胶木距地面 1.3 m 以上,取 2 m 长原木,制成规格为长 1 000 mm、宽 100 mm、厚 30 mm 的径向板,低温窑干至含水率 12%,无黑线和节子。

2) 菌种:白腐菌为彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*),褐腐菌为密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*),中国林科院木材工业研究所提供。

1.2 试验设备

0.3 m³ 热处理箱,电加热并配备蒸汽发生器;CMT 5504 万能力学试验机;恒温恒湿箱;HP-200 精密色差仪。

1.3 处理工艺

1) 将试材堆垛放入热处理箱的中间层,上下层均放入橡胶木商品锯材。为避免由于木材质量变化导致有机酸释放量不同,每次放入试材的质量为(180±5) kg。

2) 依据芬兰 ThermoWood 热处理材稳定级别(S级)和耐久级别(D级)的处理工艺,设定本试验的最高处理温度分别为 185℃和 200℃。加热至 130℃时,通入蒸汽作为传热介质和保护气体。升温至 185℃,分别处理 2、3、4、5 h;升温至 200℃,分别处理 1、2、3、4 h。

3) 处理完毕即停止加热,继续通入蒸汽,同时采用冷却水降温,待温度降至 120℃以下时,停机焖窑 10 h 后取出试件。

4) 除了在最高温度阶段保持时间不同,各批次处理试材的初含水率、升温速度、降温过程等因素取值均相同,整个热处理时间 32~35 h。

5) 高温处理阶段,木材释放出的有机酸,可随水

蒸汽逸出,甲酸、乙酸沸点分别为 100.8、117.9℃,可在排气口冷凝并溶于水,将收集的冷凝水,静置后取 300 mL,测定其 pH 值。pH 值越低,处理材释放的有机酸量越大。

1.4 性能检测

1) 热处理材在温度 20℃,相对湿度 65%恒温恒湿箱中处理 4 周后,参照 GB 1931-1991《木材含水率测定方法》,测定其平衡含水率;参照 GB 1936.1-1991《木材抗弯强度试验方法》,检测对照试材与热处理材的抗弯强度。每种处理条件下各取试件 20 个。

2) 检测热处理试件的明度指数(L*)。每种条件检测试件 10 个。

3) 分别称量橡胶木热处理前后的绝干质量,计算热处理材的质量损失率。每种条件检测试件 7 个。

4) 参照国标 GB/T 13942.1-1992《木材天然耐腐性实验室试验方法》,检测试件的耐腐性。每种条件检测 12 个试件。

2 结果与分析

2.1 热处理温度和时间对橡胶木有机酸释放量的影响

图 1 为不同处理温度和时间下,橡胶木热处理材有机酸的释放量。

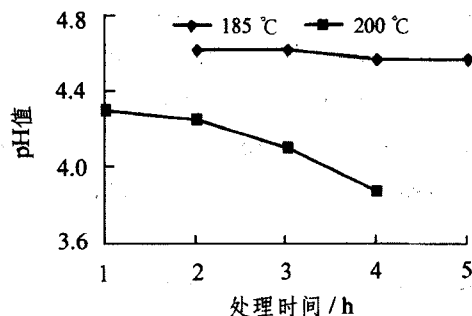


图 1 不同热处理条件下橡胶木释放有机酸的量

Fig. 1 Organic acid released from rubber wood samples during heat treatment

木材热处理过程中,半纤维素首先脱乙酰化释放乙酸,在有机酸的催化作用下,木材发生热化学反应^[5]。从图 1 看出,采用 200℃处理木材过程中,收集的冷凝水的 pH 值较低,说明 200℃下橡胶木释放的有机酸量高于 185℃的处理材;随着处理时间的延长,185℃处理材释放有机酸水溶液 pH 值仅略有降低,而 200℃下,有机酸水溶液 pH 值明显降低。

原因是在 185 °C 时,木材的热化学反应较稳定,且随时间延长,反应程度变化不大;而在 200 °C 时,橡胶木化学反应较剧烈,且随时间延长而加剧,故 pH 值明显呈下降趋势。

2.2 有机酸释放量对橡胶木平衡含水率和质量损失率的影响

热处理橡胶木有机酸释放量对其平衡含水率和质量损失率的影响,见图 2。

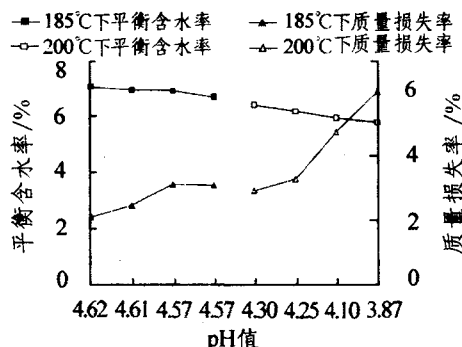


图 2 橡胶木热处理材的有机酸释放量对试材平衡含水率和质量损失率的影响

Fig. 2 Effect of organic acid release on mass loss rate and equilibrium moisture content of heat treated rubber wood samples

图 2 显示,随着 2 种热处理材有机酸冷凝水 pH 值的降低,即延长处理时间,其质量损失率均呈逐渐增加趋势,而平衡含水率逐渐降低。原因是热处理中半纤维素和无定性区纤维素降解,使得橡胶木质量有不同程度的降低;同时导致木材羟基减少,纤维素结晶度增加,生成的有机酸也可与木材细胞壁的羟基发生酯化反应,形成木质素间以及木质素与碳水化合物间的交联^[6]。

200 °C 热处理材的平衡含水率,低于 185 °C 处理橡胶木,但质量损失率高于 185 °C 处理材,是因为 200 °C 下,橡胶木的降解反应更剧烈,吸湿性的半纤维素含量更少。

2.3 有机酸释放量对橡胶木明度和抗弯强度的影响

图 3 为有机酸释放量对橡胶木材色和抗弯强度的影响,可以看出,在不同处理温度下,随着 pH 值降低,即有机酸释放量的增大,处理材明度均降低,颜色变为黄褐色甚至咖啡色,抗弯强度亦逐渐降低。因为热处理过程中,木质素发生缩聚和交联反应,生成的醌和酮使其颜色变深^[5],与半纤维素降解及抽提物成分发生变化也有关^[13];半纤维素和纤维素的降解,分

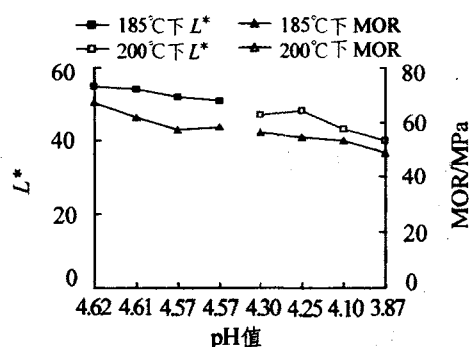


图 3 橡胶木热处理材的有机酸释放量对试材明度和抗弯强度的影响

Fig. 3 Effect of organic acid release on brightness and bending strength of heat treated rubber wood samples

子量降低,使得处理材抗弯强度降低^[4-6]。

200 °C 热处理材的明度和抗弯强度,均低于 185 °C 处理材,由于温度越高,生成的发色基团增多,半纤维素降解越严重。

2.3 有机酸释放量对橡胶木耐腐性的影响

综合考虑热处理橡胶木的上述性能,初步确定 185 °C 下处理 3 h (pH 值为 4.57) 和 200 °C 下处理 3 h (pH 值为 4.10) 是较优的处理工艺。这两种工艺处理的橡胶木有机酸释放量对其耐腐性的影响,见图 4。

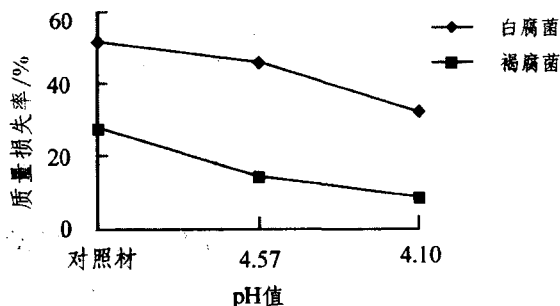


图 4 橡胶木热处理材的有机酸释放量对试材耐腐性能的影响

Fig. 4 Effect of organic acid release on decay resistance of heat treated rubber wood samples

图 4 证明,经白腐菌和褐腐菌侵染 12 周后,与对照素材相比,热处理橡胶木的质量损失显著减少,经 200 °C 下处理 3 h 的橡胶木质量损失率小于 185 °C 处理 3 h。是由于 200 °C 处理材释放有机酸的量较大,降解或交联的半纤维素、木质素的量更多,而木材腐朽菌分泌的降解酶,很难将热改性炭化后的半纤维素和木质素作为底物降解,从而使其

质量损失率降低^[5]。

3 结论

1) 提高热处理温度,延长高温阶段处理时间,橡胶木有机酸释放量增大。

2) 随着热处理过程中,橡胶木有机酸释放量的增加,试材的平衡含水率降低,质量损失率增加,材色变深,抗弯强度降低,防腐性能增强。

3) 在生产中,根据板材的规格,并考虑对产品色泽、平衡含水率和强度的要求,选择适宜的处理工艺。

4) 今后的研究重点是,通过调整热处理工艺控制橡胶木有机酸释放量,得到平衡含水率较低,且木材强度损失较小的热处理材。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 龙超,郝丙业,刘文斌,等.影响热处理木材力学性能的主要工艺因素[J].木材工业,2008,22(1):43-45.
- [3] 周建斌,邓丛静,蒋身学,等.炭化木物理力学性能的研究[J].林产工业,2008,35(6):28-31.
- [4] 曹永建.蒸汽介质热处理木材性质及其强度损失控制原理[D].北京:中国林业科学研究院,2008.
- [5] Tjeerdsma B F, Boonstra M, Pizzi A, et al. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement[J]. Holz Roh Werkst, 1998, 56(3): 149-153.
- [6] Tjeerdsma B F, Militz H. Chemical changes in hydrothermal treated wood; FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat treated wood[J]. Holz Roh Werkst, 2005, 63(1): 102-111.
- [7] Sundqvist B, Karlsson O, Westermarck U. Determination of formic acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness[J]. Wood Sci Technol, 2006, 40(7): 549-561.
- [8] Sundqvist B, Westermarck U, Eriksson G. Cellulose degradation during hydrothermal treatment of birch wood (*Betula pubescens* Ehrh)[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2006, 40 (3/4): 217-221.
- [9] Poncsak S, Kocaefe D, Younsi R. Improvement of the heat treatment of Jack pine (*Pinus banksiana*) using ThermoWood technology[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2011, 69(2): 281-286.
- [10] Alen R, Lahtela M, Niemela K. Formation of hydroxy carboxylic acids from softwood polysaccharides during alkaline pulping[J]. Holzforschung, 1985, 39(4): 235-238.
- [11] Garrote G, Dominguez H, Parajo J C. Study on the deacetylation of hemicelluloses during the hydrothermal processing of Eucalyptus wood[J]. Holz Roh Werkst, 2001, 59 (1): 53-59.
- [12] Johansson D, Moren T. The potential of colour measurement for strength prediction of thermally treated wood[J]. Holz Roh Werkst, 2006, 64(2): 104-110.
- [13] Esteves B, Marques A V, Domingos I, et al. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood [J]. Wood Sci Technol, 2008, 42 (5): 369-384.

(责任编辑 张一萍、姜征)

2012 意大利米兰木机展观众逾 4 万

第 23 届 Xylexpo 意大利米兰木工机械展于 2012 年 5 月 12 日闭幕,本届展会展示总面积逾 3.2 万 m²,515 家展商中,来自 34 个国家的海外展商有 177 家;与会观众超过 4.3 万人。尽管同比 2010 年展会下降 15.9%,但仍超过预期。

此届展会观众数量的预测,与意大利木工机械协会(Acimall)展前的调查数据趋于一致。2012 年一季度,意大利工业行业的订单较 2011 年同期下降 4.6%,国内市场同比下降了 24.8%,但国外市场同比上升 4.25%。

展会上,不同展品对参观者的吸引力反映了该类产品的市场需求情况。1 号和 3 号的人造板制造及板材二次加工技术展厅,比 2 号和 4 号的原辅材料初加工及实木加工展厅更吸引参观者,表明在目前复杂

的经济形势下,家具行业的发展还比较顺利,但实木和锯材加工行业的发展不容乐观。

事实表明,现阶段,推动欧洲经济发展的动力——建筑业几乎瘫痪,所以,做重要投资和长期计划非常困难。疲软的经济形势,是导致参观者数量降低的主要原因,尽管如此,据调查仍为展商提供潜在的客户,以及潜在的销售机会。

对观众的统计显示,国外参观者占总参观者的 47%,主要来自法国、土耳其、瑞士、俄罗斯、德国等;与 2010 年的上届展会相比,海外观众数量增加近 33.5%,增加显著的国家有:土耳其(45.6%),中国(36.1%)和俄罗斯(33.5%)。

本刊讯