

研究与开发

热处理温度与时间对樟子松木材颜色的影响

孙龙祥, 赵有科, 吕建雄, 黄荣凤, 周永东, 江京辉

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 为了有效控制热处理木材的颜色,对樟子松木材进行了不同温度和时间条件的热处理,采用 CIE 标准色度学系统表征木材颜色,并通过红外光谱分析热处理木材的官能团。结果表明,明度变化是造成樟子松木材颜色差异的最重要因素。随着热处理温度的升高和时间的延长,木材发色团的比重增大,对可见光的吸收增强,最终导致木材颜色变深,明度降低。建议在工业化生产中,通过热处理温度来控制木材颜色,通过热处理时间对木材颜色进行微调。

关键词: 樟子松; 热处理工艺; 木材颜色

中图分类号: S791.253; TS65

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2014)06-0016-04

Effects of Heat Treating Temperature and Time on Color of *Pinus Sylvestris* Wood

SUN Long-xiang, ZHAO You-ke, LV Jian-xiong,
HUANG Rong-feng, ZHOU Yong-dong, JIANG Jing-hui

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: The authors conducted an experiment to evaluate the heat treating temperature and time effects on *Pinus sylvestris* wood to control its color. The CIE standard colorimetric system was used to characterize wood color and FT-IR was used to analyze functional groups of the heat-treated wood. The results showed that the color change of the heat-treated *Pinus sylvestris* wood was primarily attributed to brightness change. As the heat treating temperature and time increased, chromophore groups increased in the wood, which enhanced the wood absorption ability to visible lights, resulting in a darker color and a decreased brightness. The authors suggested that, for industrial operations, wood color could be controlled by adjusting treating temperature, while slight color change could be affected by adjusting treating time.

Key words: *Pinus sylvestris*; heat treatment; wood color

近年来,我国对木材产品的需求量大幅增长,为补充国产木材供应缺口,大量引进国外木材,其中俄

罗斯进口樟子松木材是最主要的原木树种之一。据统计,2013年我国从俄罗斯进口樟子松原木 51.3 万 m³。樟子松(*Pinus sylvestris*)为松科大乔木,分布范围广,速生林出材率高,心材木质较硬,纹理细直,用途广泛^[1],特别是其应用范围逐步扩展到户外,对尺寸稳定性提出更高的要求。

热处理能有效提高木材的尺寸稳定性,而且是一

收稿日期: 2014-04-22; 修改日期: 2014-10-07

基金项目: “十二五”国家科技支撑课题“林木深加工关键技术与示范”(2012BAD24B00)。

作者简介: 孙龙祥(1987—),男,中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 赵有科,男,中国林科院木材工业研究所副研究员。

种环境友好的木材改性方法,热处理材在户外的应用越来越普遍。然而,在热处理过程中,木材的颜色会发生改变。以往关于热处理木材的研究,多在探究木材颜色变化的原因及趋势^[2-5]。如何通过热处理技术实现木材颜色的可控性,尚鲜见报道。

木材颜色与其化学组分中的发色团和助色团有关,故本研究应用红外光谱分析法,从官能团变化的角度,对樟子松热处理材进行分析,探究热处理温度和时间参数对其颜色的影响,旨在生产中实现热处理木材颜色的控制,提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

俄罗斯进口樟子松,树龄150年,胸径50~60 cm,从树干4.5~9 m高处截取500 mm的木段,共10段。将木段先锯解成厚度35 mm的径向板,气干至含水率12%左右。选取心材部分,锯解为规格500 mm×35 mm×35 mm(纵向×径向×弦向)的试样,分为21组,每组10根。

1.2 试验方法

1.2.1 试样热处理

采用德国木材干燥机 Lignomat 改装的热处理设备,通过计算机全自动控制热处理温度、时间及氧含量。

参考以往文献以及实际生产情况,设定热处理温度为170、185、200、215、230℃,热处理时间为2、4、6、8 h,热处理过程中保持氧含量在2%左右,以保证热处理的均匀性。

1.2.2 试样色差测定

根据国际照明委员会 CIE(L^* 、 a^* 、 b^*)标准色度学参数表征颜色。在每根试样的两个弦切面上分别标定3个测色点,在热处理前后,用 CR-400 测色仪测定颜色参数 L^* 、 a^* 、 b^* ,并计算色差 ΔE^* 。

为避免木材表面灰尘,以及热处理后抽提物渗出影响木材颜色测定,测定前均将每根试样的两个弦切面刨去0.5 mm厚度。

1.2.3 试样红外光谱分析

为了揭示木材颜色改变的原因,采用傅立叶变换红外光谱分析法,依据红外光谱中不同发色团对应不

同吸收峰波长的原理,参照以往研究^[6-10],分析樟子松木材在热处理前后的化学官能团变化。

具体方法:取试样绝干木粉充分研磨后,与无水 KBr 按照1:120的质量比充分混合;取180 mg混合试样压片;采用傅立叶红外光谱仪,对热处理木材压片进行扫描,记录4 000~400 cm^{-1} 的红外吸收光谱。

2 结果与分析

2.1 热处理时间的影响

不同热处理时间下,樟子松试样的颜色参数测定结果如图1所示。由于木材的性能改变多数发生在200℃左右,因此选取200℃的热处理试样进行 FT-IR 分析,见图2。

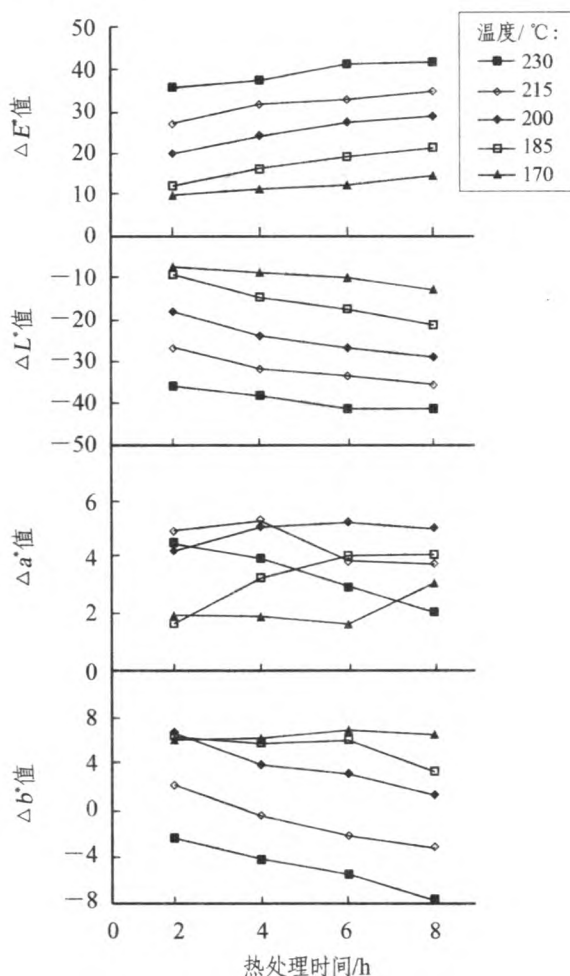


图1 热处理时间对樟子松试样颜色的影响

Fig. 1 Effect of heat-treating time on color of *Pinus sylvestris* specimens

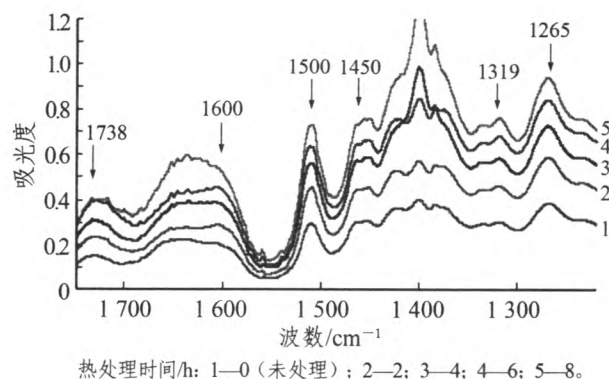


图2 200 °C、不同热处理时间樟子松试样的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR of heat-treated *Pinus sylvestris* specimens treated at 200 °C with different treating times

图1表明:随着热处理时间的延长,木材处理前后的 ΔE^* 增大, ΔL^* 呈现递减的趋势;与 L^* 相比, a^* 、 b^* 指数变化微小。可见,热处理时间对热处理试样颜色的影响,主要体现在明度上。

图2显示:樟子松木材在经过热处理以后,位于双键伸缩振动区(2 000~1 400 cm^{-1})内的C=O基团(1 738 cm^{-1})的伸缩振动强度增强,说明木材中羰基的数量比重增加;可能的原因是:与碳原子相连的-OH基团在热处理的作用下,与醛基发生了羟醛缩合反应,生成了更多的C=O双键官能团。

位于双键伸缩振动区1 600、1 500和1 450 cm^{-1} 处的三个苯环伸缩振动特征峰,及位于单键伸缩振动和弯曲振动区1 319 cm^{-1} 处的紫丁香基丙烷的核骨架弯曲振动特征峰,均有所增强。说明樟子松木材中的芳环类组分,在热处理过程中发生了消去、缩合与氧化等反应,形成了带有苯环基团的化合物,结构更加稳定。

处于1 265 cm^{-1} 的木质素酚醚键C-O-C的弯曲振动,比对照材明显增强,说明在热处理升温时期,尤其是140 °C左右时,达到醚化反应的温度条件,生成了醚类副产物,因而C-O-C类的数量增加^[11]。

综上所述,单、双键数量的增加导致生成了更多的 π 电子共轭体系,使木材对于可见光的吸收大幅提升,因此,明度值降低,颜色更深,色差加大。

2.2 热处理温度的影响

热处理温度对试样颜色的影响如图3所示。鉴于木材性能多数在热处理4 h左右改变,因此,选取热处理4 h的试样进行FT-IR分析,如图4所示。

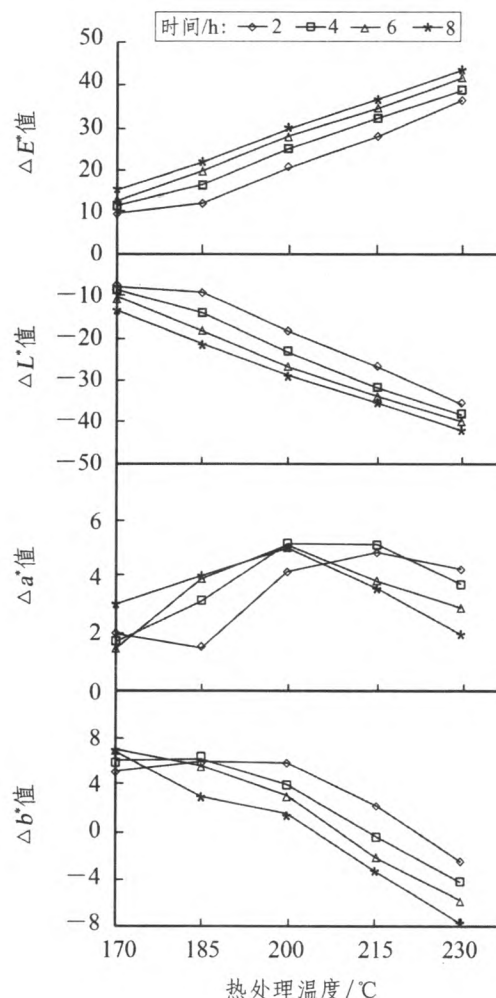
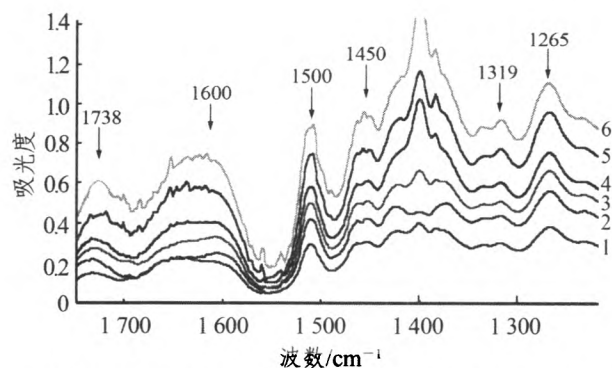


图3 热处理温度对樟子松试样颜色的影响

Fig. 3 Effect of heat-treating temperature on color of *Pinus sylvestris* specimens



热处理温度/°C: 1—未处理; 2—170; 3—185; 4—200; 5—215; 6—230。

图4 不同热处理温度樟子松试样的 FT-IR 图

Fig. 4 FT-IR of heat-treated *Pinus sylvestris* specimens under different treating temperatures

随着热处理温度升高,试样 ΔE^* 增大, ΔL^* 呈现下降的趋势;同样,与 L^* 相比, a^* 、 b^* 指数变化微小。可见,热处理温度对热处理试样颜色的影响,亦主要体现在明度上。

由图4可以看出,不同热处理温度下,试样 FT-IR 图谱反映官能团变化,与不同热处理时间下试样的变化趋势一致。

2.3 热处理温度与时间影响的比较

以 170 °C 热处理试样的明度变化值为比较基准,热处理温度每升高 15 °C, ΔL^* 下降 70% 左右;再以 2 h 热处理试样的明度变化值为比较基准,热处理时间每延长 2 h, ΔL^* 下降 20% 左右。由此可见,温度升高 15 °C 产生的 ΔE^* 和 ΔL^* 变化,是热处理时间延长 2 h 作用的 3 倍左右。

另以 200 °C、4 h 的热处理试样为基准,热处理温度不变,热处理时间延长至 8 h 时, C=O 吸收峰的面积增加了 30% (图 2); 而保持热处理时间不变,热处理温度提升至 230 °C 时, C=O 吸收峰的面积增加了近 1 倍 (图 4)。

苯环化合物 (1 600、1 500、1 450 cm^{-1})、紫丁香基丙烷 (1 319 cm^{-1}) 以及醚键 (1 265 cm^{-1}) 的吸收峰面积增幅,随着热处理温度升高或时间延长的变化趋势,与 C=O 吸收峰面积变化相同。说明提高热处理温度对樟子松木材试样颜色的影响,明显大于延长热处理时间的作用。

这是因为:在热处理温度恒定时,即使延长热处理时间,由于木材能量吸收速率缓慢,其内部主要组分木质素、纤维素、半纤维素发生化学反应亦较缓慢,较低温度条件甚至达不到发生相关化学反应的必要条件,从而表现为延长热处理时间对木材颜色改变的效果不显著;

而当热处理时间恒定时,提高热处理温度能加快木材吸收能量的速度,增加分子内部的活化能,促进消去、缩合、氧化、降解等化学反应,生成较多发色基团,从而影响木材的颜色。

3 结论

1) 随着热处理温度的升高和热处理时间的延长,樟子松木材的色差增大,主要由木材明度变化导致。热处理温度比热处理时间对樟子松木材颜色的影响更明显。

2) 在热处理过程中樟子松木材颜色加深,主要是羰基、苯环、紫丁香基丙烷及醚键发色基团数量增多,导致对可见光吸收的增加。

3) 在工业化生产过程中,可以通过改变热处理温度,控制木材颜色;通过改变热处理时间,微调木材颜色,从而使木材颜色达到相对可控。

4) 樟子松木材抽提物在热处理过程中发生的化学反应,及其产物对木材颜色的影响,有待研究。

参考文献:

- [1] 成俊卿. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,1985:994-996.
- [2] 黄荣凤,吕建雄,曹永建,等. 高温热处理对毛白杨木材化学成分含量的影响[J]. 北京林业大学学报,2010,32(3):162-167.
- [3] 陈瑶. 木材热诱发变色过程中发色体系形成机理[D]. 北京:北京林业大学,2012:2-3.
- [4] Bruno E, Antonio V M, Idalina D, et al. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globules*) wood[J]. Wood Science and Technology, 2008, 42 (12): 369-384.
- [5] Sandoval-Torres S, Marc F, Jomaa W, et al. Color changes in oakwood during vacuum drying by contact. Studies on antioxidant potency and infrared spectra in surfaces[J]. Wood Research, 2009, 54(1):45-58.
- [6] 吕建雄,黄荣凤,曹永建,等. 蒸汽介质热处理对毛白杨木材颜色的影响[J]. 林业科学,2012,48(1):126-130.
- [7] 王晓峰,樊永明,高建民. 刺槐木素受热变色的光谱分析[J]. 林业科技开发,2008(22):67-69.
- [8] 徐永吉. 木材的材色及材色处理[J]. 林业科技开发,1996(1):54-55.
- [9] 祖勃荪,周勤. 兰考泡桐木材成分的变色及其变色过程[J]. 林业科学,1998,34(3):97-103.
- [10] 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析教程[M]. 北京:北京大学出版社,2005:53-74.
- [11] Sundqvist B. Color changes and acid formation in wood during heating[D]. Sweden: Lulea university of technology, 2004:35.

(责任编辑 向琴)

欢迎订阅《木材工业》杂志,邮发代号 2-311
 订单下载请登录: www.criwi.org.cn/mcgy_zz/