# 浸注药剂热处理工艺对木材物理性能的影响

陈利芳,马红霞,张燕君,王剑菁,曹永建

(广东省林业科学研究院,广东广州 510520)

摘要: 先用以氯化锌、磷酸二氢铵和复合铜盐为主要成分的 3 种药剂浸注马尾松 Pinus massoniana 木材及桉树 Eucalyptus 木材,然后再进行热处理的工艺方法。通过对处理前后木材的力学性能和尺寸稳定性的比较,探讨了药剂在不同温度下对木材性能的影响情况。结果表明: 热处理工艺能明显提高处理材的尺寸稳定性,但也会降低木材的抗弯强度(MOR)和抗弯弹性模量(MOE)值。在同一温度下,浸注药剂后的热处理材比对照热处理材的体积湿胀率变化值(ASE)值增大了 10%~45%;同时,该工艺对浸注药剂后的处理材的抗弯强度值降低较明显,而抗弯弹性模量变化则相对较小。3 种药剂中,氯化锌热处理改善尺寸稳定性的作用最明显,其对抗弯强度、抗弯弹性模量影响亦是最大。图 2 表 1 参 12

关键词: 木材学; 药剂浸渍; 热处理; 尺寸稳定性能; 力学性能

中图分类号: S781.29 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2013)06-0955-05

# Treated wood physical properties after reagent-impregnation with heat-treatment technology

CHEN Lifang, MA Hongxia, ZHANG Yanjun, WANG Jianjing, CAO Yongjian

(Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou 510520, Guangdong, China)

Abstract: Three reagents (the main component of zinc chloride, ammonium dihydrogen phosphate, and a copper salt compound) were impregnated into *Pinus massoniana* wood and *Eucalyptus* wood which were heattreated at 160 °C, 175 °C, and 190 °C. By testing mechanical properties and dimensional stability of untreated and treated woods, the effects of reagent type and target temperatures on wood properties were determined. Results showed that the heat treatment process improved dimensional stability of treated wood. For the same temperature the three reagents improved variation in the wood anti-shrink efficiency (ASE) by 10%–45% and then slightly reduced the mechanical properties; the modulus of rupture (MOR) decreased, but there was little effect on modulus of elasticity (MOE). Among the three reagents, zinc chloride had the strongest effect on dimensional stability and the greatest impact on the MOR and MOE values. With an increase in temperature, mechanical properties decreased and dimensional stability (ASE value) increased gradually. [Ch, 2 fig. 1 tab. 12 ref.]

Key words: wood science; reagent-impregnation; heat-treatment; dimensional stability; mechanical properties

木材是一种多孔性、吸湿性和各向异性的高分子材料。它在大气环境中会与周围环境发生水分交换而产生干缩与湿胀,导致其变形甚至开裂。针对木材的这种缺陷,近年来新兴起的木材炭化热处理技术研究成了改善木材尺寸稳定性的新方向[1-2]。邓邵平等[3]和李龙哲等[4]在对杉木 Cunninghamia lanceolata 人工林木材的热处理试验中得出木材的抗胀率随着处理温度的升高和时间的延长而增大,而且以温度的影响更显著。木材高温热处理具有使木材中半纤维素降解,木材细胞壁中的羟基减少,结晶区和结晶度

收稿日期: 2012-10-03; 修回日期: 2013-05-20

基金项目: 广东省科技计划项目(2009B020303001)

作者简介: 陈利芳, 高级工程师, 从事木材保护技术研究。E-mail: chenlf2000@126.com

增加,木材的吸湿性和吸水性降低,尺寸稳定性提高等功能。木材超高温热处理技术在中国已被广泛应用于木地板、户外园林景观、家具等领域[5-6]。热处理技术可以改善木材的尺寸稳定性能早已成为不争的事实,但改善的程度与木材树种和热处理条件有关。桉树 Eucalyptus 木材材质细致、纹理美丽、颜色多样,在澳大利亚等国历来就是高档家具和建筑装修的首选材料。桉树木材经过 200 ℃左右的高温处理后,其尺寸稳定性显著增强,但力学强度有所下降,且开裂现象非常严重,在一定程度上限制了热处理木材的应用范围[7-9]。有研究证明:无机化合物如氯化锌、磷酸和弱碱性化合物等用于木材热解,会增加木炭的得率,使得木煤气以及木醋液中焦油等主要有机物的得率减少,可以促进木材中的氢元素和氧元素更多地以反应水的形态脱除出去,从而提高木材的尺寸稳定性能[10-11]。为避免高温热处理对速生木材的力学性能损耗大、开裂严重等现象,笔者拟寻求在较低温条件下(低于200 ℃)的木材热处理技术,旨在减少开裂、节约能源,并保持木材原有的强度性能且进一步提高木材的尺寸稳定性。因此,本研究采用无机化合物作催化剂的热处理技术对人工林木材进行改性,以期缩短热处理的反应周期,降低热处理的反应温度而达到高温热处理木材的物理性能。此技术的研究旨在提高人工林木材的附加值,对加快国内人工速生林的利用具有现实应用意义。

# 1 试验材料与方法

#### 1.1 试验材料

试验所用桉树木材、马尾松 Pinus massoniana 木材均产自广东省广州市, 试材规格为 320 mm × 25 mm × 25 mm (长度×宽度×厚度)。试验材料无节疤、初含水率平均为 18%。

#### 1.2 试验设备

自制小型木材热处理装置,真空加压浸注处理设备。

#### 1.3 试验方法

1.3.1 试材药剂浸注处理 将所有试件分成 4 组, 120 根·组<sup>-1</sup>。将其中 1 组标记为素材,不作任何处理 (对照),其余 3 组木材各自分为 4 个小组,称量;选用配制好的质量分数为 1.5%氯化锌溶液(药剂 A),磷酸二氢铵溶液(药剂 B)和复合铜盐溶液(药剂 C)3 种药剂对试材进行真空加压浸注处理,真空加压处理完后产将试样自然干燥。

1.3.2 热处理方法 当处理材干燥至含水率约为 12%时,将试材在热处理箱内整齐放好,关闭箱门,迅速升温至 100 ℃,抽真空至 0.08 MPa,再缓慢升温到 130 ℃保持 2.0 h,期间加入适量氮气,使热处理期间箱内压力维持相对稳定,然后升温到热处理工艺的目标温度,并在处理过程中适当喷蒸<sup>[12]</sup>。本研究的目标温度为 160,175 ℃和 190 ℃,在目标温度下保温时间(简称热处理时间)为 2.0 h。处理完成后关闭加热装置,待热处理箱冷至 40 ℃左右时,出料。

## 2 试验结果与分析

#### 2.1 药剂浸注木材热处理材的尺寸稳定性研究

为研究药剂对木材的热处理效果,对处理材的体积湿胀率变化值(ASE)进行了研究。对马尾松木材的热处理的体积湿胀率变化值结果见图 1。3 种药剂中,以氯化锌为主成分的药剂 A 对处理材的体积湿胀率变化值变化影响最大,在 160 ℃条件下,药剂 A 处理材比未加药剂处理材的体积湿胀率变化值提高了 45%。175 ℃时,体积湿胀率变化值比未加药剂处理材也提高了约 40%。当处理温度同为 190 ℃时,体积湿胀率变化值相比于未加药剂的处理材提高了约 35%。从图 1 中可知 175 ℃处理材与未浸注药剂的 190 ℃处理材的体积湿胀率变化值相当,同样表明:药剂 A 浸注处理后对马尾松木材的尺寸稳定性在温度为 160 ℃时有较大的增幅。以磷酸二氢铵溶液为主成分的药剂 B 在相对低温处理如 160 ℃和 175 ℃处理后,处理材的体积湿胀率变化值提高幅度小,约为 10%,到了 190 ℃,与未加药剂的处理材尺寸稳定性相当。以(硝酸铜+醋酸铜)复配浸注木材热处理后,试材的体积湿胀率变化值变化较大的也是表现在 160 ℃和 175 ℃,药剂浸注处理后热处理材的体积湿胀率变化值提高率均为 40%。在 190 ℃处理时,药剂磷酸二氢铵和铜盐复合药剂浸注处理对木材热处理后的体积湿胀率变化值影响与未浸注药剂的木材体积湿胀率变化值相近,从而推断药剂 10% ℃ 10% ℃ 10% 0 10%

药剂的处理材,热处理试样与素材相比的体积湿胀率变化值,结果可知:热处理材的体积湿胀率变化值 随着温度的升高而逐渐升高、尺寸稳定性随着处理温度增加会逐渐增强这一特点是非常明显的。

由于桉树自身的材性与马尾松有很大不同,它的木材密度高,生长应力大,干燥过程中易产生皱缩,在生材时和板材在锯解后易变形弯曲、开裂等,而且较难吸入药剂。因此,热处理过程也表现出与马尾松不一样的特点,但尺寸稳定性变化的趋势是类似的。本研究用药剂浸注桉树材热处理后的尺寸变化见图 2。从图 2 可知:浸注药剂缩短加热时间的短周期热处理工艺能显著提高桉树木材的尺寸稳定性,药剂处理材的尺寸稳定性明显好于未加药剂的处理材。随着温度的升高,热处理材的体积湿胀率变化值值逐渐增大,这一点与前人的研究是相一致的。药剂浸注材与相同温度处理的对照材相比,160 ℃时,药剂 A 处理材的体积湿胀率变化值最高,比未加药剂的处理材的体积湿胀率变化值提高了约 15%,到了 175 ℃和 190 ℃,药剂 A 对试件的尺寸稳定性影响最大,体积湿胀率变化值分别比对照材提高了20%,改善热处理材尺寸稳定性的作用较药剂 B 和药剂 C 最明显。总体来说,3 种药剂在低温 160 ℃时,热处理桉树木材改变体积湿胀率变化值相对较大,随着处理温度的升高,与同等温度条件的未浸注处理材相比,浸注与否对体积湿胀率变化值影响逐渐减小。

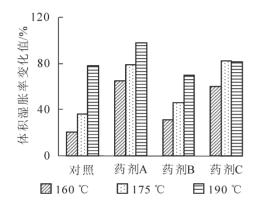


图 1 药剂浸渍+热处理前后马尾松木材的体积湿胀率变化值变化规律

Figure 1 Variation ase value of *Pinus massoniana* before and after being reagent impregnated and heat treatment

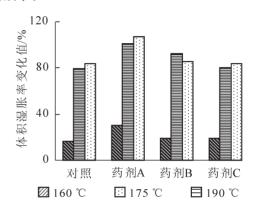


图 2 药剂浸渍+热处理前后桉树木材的体积湿胀率变化值变化规律

Figure 2 Variation as value of *Eucalyptus* before and after being reagent impregnated and heat treatment

木材热处理工艺使处理材的尺寸稳定性提高,主要的原因是高温条件下可使木材中的—OH 基相互结合形成水脱出后生成新的化学键。温度从 160 ℃升至 175 ℃的体积湿胀率变化值比 175 ℃升到 190 ℃ 试件的体积湿胀率变化明显提高,说明氯化锌、磷酸二氢铵和硝酸铜+醋酸铜复合药剂对木材进行浸注处理后,药剂的存在有可能减少了吸收水分的基团,或者是堵住了木材"吸收"水分的渠道,进而提高了处理材的尺寸稳定性。

### 2.2 药剂浸注后热处理木材的抗弯强度和抗弯弹性模量分析

木材热处理过程中,它的主要成分纤维素、半纤维素和木素的含量均发生了显著的变化,这些成分的改变必然对其本身的力学强度会有影响。本研究对马尾松木材和桉树木材热处理的木材抗弯强度 (MOR)和抗弯弹性模量(MOE)进行了研究。结果见表 1。

从表 1 可知:在 160  $^{\circ}$  至 190  $^{\circ}$  之间,2 种热处理材的抗弯强度和抗弯弹性模量均随着处理温度的升高而呈逐渐降低的趋势,且抗弯强度的变化率比抗弯弹性模量变化率大。

对于马尾松木材,热处理材与未处理的素材相比,浸渍药剂处理材的抗弯强度变化率比未加药处理材的抗弯强度变化率大。3 种药剂中,药剂 A(主要成分为氯化锌)对处理材的抗弯强度影响最大,温度为 160 ℃处理后,下降 14.09%, 175 ℃处理后降低 29.74%, 至 190 ℃处理时,下降百分率为 34.06%;药剂 C(主要成分为硝酸铜、醋酸铜等复合铜盐)次之,从 160~190 ℃,降低率为 12.85%, 28.11%, 27.67%;对抗弯强度影响较小的是药剂 B(主要成分为磷酸二氢铵),从 160~190 ℃,降低率为 7.3%, 26.82%, 25.37%。而未加药剂浸渍的热处理材,其抗弯强度值也是随着处理温度的升高而下降,与素

#### 表 1 药剂浸注与未浸注热处理材的力学性能比较

Table 1 Effect of reagents immerse and unimmerse on the performance of heat-treated wood

热处理 温度/℃	药剂名称	马尾松木材				桉树木材			
		抗弯强度		抗弯弹性模量		抗弯强度		抗弯弹性模量	
		测得值/MPa	变化率/%	测得值/GPa	变化率/%	测得值/MPa	变化率/%	测得值/GPa	变化率/%
0	0	94.6	0.0	11.9	0.0	124.5	0.0	15.2	0.0
160	0	88.3	-6.7	11.6	-2.9	119.4	-4.1	15.2	0.3
160	A	81.3	-14.1	11.9	0.0	105.0	-15.6	15.2	0.4
160	В	87.7	-7.3	11.7	-1.5	107.0	-14.0	15.5	2.0
160	С	82.5	-12.8	11.1	-6.9	108.8	-12.6	15.6	2.9
175	0	73.3	-22.6	11.9	-0.5	99.9	-19.7	14.7	-3.3
175	A	66.5	-29.7	10.0	-15.8	90.9	-27.0	14.0	-7.7
175	В	69.2	-26.8	10.3	-13.5	97.6	-21.6	15.4	1.2
175	С	68.0	-28.1	10.7	-10.0	98.9	-20.6	13.9	-8.3
190	0	71.3	-24.6	11.0	-8.0	82.7	-33.5	14.4	-5.1
190	A	62.4	-34.1	10.1	-15.6	78.2	-37.2	12.3	-19.1
190	В	70.6	-25.4	10.7	-10.5	80.6	-35.3	14.1	-7.0
190	С	68.4	-27.7	10.3	-13.6	83.4	-33.0	13.0	-14.5

材相比,其下降率分别为 6.72%, 22.56%, 24.62%, 而同等温度条件下不同药剂处理木材的抗弯强度变 化率均在 10%以内。因此,在药剂浸渍马尾松热处理工艺中,温度对处理材的抗弯强度值影响起着主导作用。

在热处理温度为 160~190~C,马尾松处理材的抗弯弹性模量值也与抗弯强度呈现相似的降低趋势,但是下降的幅度较小,而且 160~C与 175~C处理材抗弯弹性模量值差异不明显。在相同的处理温度条件下,药剂对处理木材抗弯弹性模量影响在 175~C和 190~C时比 160~C表现更加显著。

从表 1 中,桉树处理前后的数据对比表明:热处理工艺对桉树材的抗弯强度有较大影响,药剂对处理材的抗弯强度的影响较抗弯弹性模量明显。160~190~C,药剂 A 的抗弯强度降低率分别为 15.60%, 27.00%, 37.20%。药剂 B 和药剂 C 对处理材的抗弯强度降低率较药剂 A 低,但是影响差异不大,变化趋势与药剂 A 相同。随着处理温度的升高,药剂浸渍热处理木材与未浸渍药剂的热处理木材的抗弯强度差异逐渐减少。处理木材的抗弯弹性模量值在高温处理时(190~C)的变化最大,药剂 A 的抗弯弹性模量值降低了 19.08%,药剂 C 的抗弯弹性模量值降低了 14.46%,浸渍药剂 B 热处理材与未加药剂的热处理材抗弯弹性模量值相近,但从总体变化趋势来看,温度对处理材的力学性能影响较药剂明显。

# 3 结论与讨论

氯化锌、磷酸二氢铵和复合铜盐等为主要成分的 3 种药剂浸渍木材后再加热处理木材的工艺,能显著提高马尾松和桉树木材的尺寸稳定性。其中氯化锌主成分浸渍热处理马尾松和桉树木材的体积湿胀率变化值增幅较其他 2 种药剂处理材的变化大。3 种药剂在低温条件加速处理木材的尺寸稳定效果好于高温处理木材。

药剂浸渍热处理技术对木材的力学性能有一定影响,且药剂对处理材抗弯强度影响较大,而对抗弯弹性模量变化较小。3种药剂中,以氯化锌为主要成分的药剂A对试材的影响较其他2种药剂大。

综合 2 种测试指标,采用药剂浸渍后在低温热处理的工艺可得尺寸稳定性好力学性能优良的木材,热处理的温度仍是影响其变化的主要原因。此 3 种药剂浸渍马尾松和桉树木材后对其热处理反应具有加速的作用。浸渍处理材的抗弯强度、抗弯弹性模量随着温度升高而呈降低的趋势,体积湿胀率变化值则逐渐升高。

#### 参考文献:

[1] 李涛, 顾炼百, 蔡家斌. 185 ℃高温热处理对水曲柳木材物理性能的影响的研究[J]. 林业科学, 2009, 45(2):

- 92 97.
- LI Tao, GU Lianbai, CAI Jiabin. Effects of high temperature heat treatment at 185 °C on physical properties of ash wood [J]. Sci Silv Sin, 2009, 45(2): 92 97.
- [2] 李延军, 唐荣强, 鲍滨福, 等. 高温热处理杉木板材力学性能与尺寸稳定性研究[J]. 北京林业大学学报, 2010, **32** (4): 232 236.
  - LI Yanjun, TANG Rongqian, BAO Binfu, et al. The research of mechanical properties and dimensional stability of heat-treated Chinese fir [J]. J Beijing For Univ, 2010, 32(4): 232 236.
- [3] 邓邵平, 陈寒娴, 林金春, 等. 高温热处理人工林杉木木材的材色和涂饰性能[J]. 福建农林大学学报: 自然科学版, 2010, **39**(5): 484 489.
  - DENG Shaoping, CHEN Hanxian, LIN Jinchun, et al. Effects of high temperature heat treatment on the color and painting properties of Chinese fir plantation wood[J]. J Fujian Agric For Univ Nat Sci Ed., 2010, 39(5): 484 489.
- [4] 李龙哲,阳财喜,宋作梅,等. 桉树木材的浸渍增强热处理技术[J]. 木材工业,2009, **23**(3): 40 42. LI Longzhe, YANG Caixi, SONG Zuomei, *et al.* Performance of *Eucalyptus* lumber after resin impregnation and heat treatment [J]. *China Wood Ind*, 2009, **23**(3): 40 42.
- [5] 阳财喜,阎昊鹏,刘君良. 桉树真空热处理材表面性能分析[J]. 林业科学,2010,**46**(10): 130 134. YANG Caixi, YAN Haopeng, LIU Junliang. Surface performance of *Eucalyptus* lumber after vacuum-heat treatment [J]. Sci Silv Sin, 2010, **46**(10): 130 134.
- [6] 涂登云, 王明俊, 顾炼百, 等. 超高温热处理对水曲柳板材尺寸稳定性的影响[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2010, **34**(3): 113 116.
  - TU Dengyun, WANG Mingjun, GU Lianbai, et al. Effect of super-high temperature heat treatment on Fraxinus mandshurica board's dimension stability[J]. J Nanjing For Univ Nat Sci Ed., 2010, 34(3): 113 116.
- [7] 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. GU Lianbai, LI Tao, TU Dengyun, et al. Technology and application on heat-treated solid wood flooring [J]. China Wood Ind, 2007,21(3):4-7.
- [8] 殷亚方,姜笑梅,吕建雄,等. 我国桉树人工林资源和木材利用现状[J]. 木材工业,2001, **15**(5): 3 5. YIN Yafang, JIANG Xiaomei, LÜ Jianxiong, *et al.* Status of resources and wood utilization of *Eucalyptus* plantation in China [J] *China Wood Ind*, 2001, **15**(5): 3 5.
- [9] 谢桂军,苏海涛,张燕君.等.不同油浴热处理对马尾松木材尺寸稳定性影响的研究[J].广东林业科技,2008,24(5):8-13.
  - XIE Guijun, SU Haitao, ZHANG Yanjun, et al. Research on compared dimensional stability of heat-treated masson pine with different oil [J]. J Guangdong For Sci Technol, 2008, 24(5): 8 13.
- [10] 李贤军,傅峰,蔡智勇,等.高温热处理对木材吸湿性和尺寸稳定性的影响[J].中南林业科技大学学报,2010,30(6);92-96.
  - LI Xianjun, FU Feng, CAI Zhiyong, et al. The effect of high temperature thermal treatment on moisture absorption and dimension stability of wood [J]. J Cent South Univ For & Technol, 2010, 30(6): 92 96.
- [11] 孙伟伦, 李坚. 高温热处理落叶松木材尺寸稳定性及结晶度分析表征[J]. 林业科学, 2010, **46**(12): 114-118.
  - SUN Weilun, LI Jian. Analysis and characterization of dimensional stability and crystallinity of heat-treated *Larix* spp. [J]. Sci Silv Sin, 2010, 46(12): 114 118.
- [12] 李延军, 唐荣强, 鲍滨福, 等. 高温热处理木材工艺的初步研究[J]. 林产工业, 2008, **35**(2): 16 18. LI Yanjun, TANG Rongqiang, BAO Binfu, *et al.* The preliminary study on high temperature heat-treatment technology of wood [J]. *China For Prod Ind*, 2008, **35**(2): 16 18.