

# 马尾松热处理木材的表面特性研究\*

谢桂军 李腊梅 李兴伟

(广东省森林培育与保护利用重点实验室 / 广东省林业科学研究院, 广东 广州 510520)

**摘要** 以马尾松 (*Pinus massoniana*) 为研究对象, 分别在 180, 200, 220 °C 条件下对其进行水蒸气热处理 1, 3, 5 h。借助干燥器法测试不同温度热处理材的甲醛吸附量变化, 利用程序升温化学吸附法、比表面积测试以及表面接触角方法探索不同温度处理的热处理材表面特性的变化规律。结果表明: 与未热处理的素材相比, (1) 热处理后的木材甲醛吸附性能得到改善, 经 180 °C、1 h 处理后的木材甲醛吸附性能最好, 且随处理温度升高、时间延长, 甲醛吸附性能降低, 总体呈降低趋势; (2) 热处理木材对甲醛的吸附不仅是物理吸附, 还存在化学吸附; (3) 不同温度处理后, 木材的比表面积均减小; (4) 经热处理后, 极性的蒸馏水在木材表面的接触角较素材大且热处理的温度越高、表面接触角越大, 而非极性的二碘甲烷在其表面的接触角变化趋势相反。

**关键词** 热处理木材; 甲醛吸附; 比表面积; 表面接触角

中图分类号: S781.82 文献标识码: A 文章编号: 2096-2053 (2018) 01-0012-06

## Study on the Surface Characteristics of *Pinus massoniana* Heat-treated Wood

XIE Guijun LI Lamei LI Xingwei

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization/Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong 510520, China)

**Abstract** The *Pinus massoniana* was studied by steam heat treatment at 180, 200, 220 °C for 1, 3, 5 h, respectively. Using dryer method to test the change of formaldehyde adsorption of different temperature heat-treated wood and using temperature programmed chemical adsorption, surface contact angle and surface testing method to explore the changing laws of heat treated wood surface characteristics that treated different temperature treatment. The results showed that: compared with non-heat treatment materials, (1) the formaldehyde adsorption performance was improved after heat treatment, and when *P. massoniana* were treated at 180 °C for 1h, the formaldehyde adsorption performance was best, and with the extension of processing temperature and time, the formaldehyde adsorption performance showed a trend of decrease overall; (2) the adsorption of formaldehyde by heat treatment wood was not only physical adsorption, but also chemical adsorption; (3) after treatment of different temperature, the wood's surface area decreased; (4) after heat treatment, the surface contact angle of polar distilled water on the wood surface was larger than the untreated material, and the higher the temperature of heat treatment, the greater the contact angle on its surface, while the surface contact angle of non-polar diiodomethane on the wood surface had the opposite trend.

**Key words** heat-treated wood; formaldehyde adsorption; specific surface area; surface contact angle

\* 基金项目: 广东省省级科技计划项目“热处理木材霉变机制及预防处理技术的研究”(2014A040401043)。

第一作者: 谢桂军(1980—), 男, 高级工程师, 主要从事木材保护药剂开发和木质林产品检测研究, E-mail: 24253924@qq.com。

通信作者: 李腊梅(1990—), 女, 助理工程师, 主要从事木质林产品检测研究, E-mail: lilamei\_1204@163.com。

随着人们对材料及环境环保要求的不断提高,木材越来越受欢迎,木材热处理技术成为木材改性研究领域的热点方向。该方法主要利用木材在高温(200℃左右)下发生分解这一原理对木材进行改性,不添加任何化学药剂,提高木材的耐久性及尺寸稳定性<sup>[1-2]</sup>。但热处理木材囿于自身特征,用途较窄,亟需开发新功能,以拓展其使用价值及范围。

马尾松是我国松属树种中资源分布较丰富的一种,也是南方地区造林优选树种和主要用材树种<sup>[3]</sup>。马尾松木材纤维较长、密度适中,在家具及包装材料等领域均有应用。目前,马尾松木材热处理技术主要集中在对不同树种木材力学性能、生物耐久性、尺寸稳定性、细胞壁成分变化、吸水性等方面的研究,对其表面特性研究较多是表面润湿性、表面自由能等,而关于处理后木材的比表面积、孔隙度、材料的吸附性的研究较少<sup>[4-9]</sup>。

本文以马尾松木材为研究对象,借助干燥器法、程序升温化学吸附法、比表面积及孔隙度分析、接触角分析等手段,对热处理木材与甲醛的相互作用进行研究,并探讨热处理材的表面润湿性、比表面积等表面特性的变化规律,为热处理材对室内有害气体的吸附性能提供研究基础,以拓宽热处理材的室内使用领域。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

马尾松木材(*Pinus massoniana*)采自广东省信宜市林业科学研究所,树龄25 a,选取无开裂、无腐朽、无霉变等可见缺陷的新鲜试材。

试剂:甲醛溶液(35%~40%,分析纯),二碘甲烷(99.8%,分析纯),甲醛标准气(746.66 mg/m<sup>3</sup>,载气为氮气)。试剂均按标准要求在市面购买。

### 1.2 主要仪器设备

程序升温化学吸附仪(浙江泛泰, FINE-SORB-3010)、比表面及孔隙度分析仪(浙江泛泰, FINE-SORB-3020)、表面接触角测量仪(瑞典百欧林, Finland Biolin, T200)、玻璃干燥器(直径240 mm玻璃干燥器及配套金属试件架)、热处理罐及恒温恒湿室等设备。

### 1.3 试验方法

1.3.1 热处理试验 将马尾松试材加工成长×宽×

高为150 mm(顺纹)×50 mm×20 mm和50 mm(顺纹)×20 mm×5 mm试件,将所有试件放置在60℃烘箱内至质量恒定。将试件进行热处理,对照组试件不做热处理。

主要热处理过程如下:

(1)将试件放入热处理罐内,试件不与罐体直接接触,关闭热处理罐罐门,并检查其它阀门的关闭状况,确保其它阀门也处于闭合状态;

(2)设定蒸气发生器压力为200 Par,水蒸气碳化压力为100 Par,处理时间20 min,排掉热处理罐内的氧气;

(3)关闭蒸气碳化,开启电热碳化,分别设定碳化温度为180, 200, 220℃,对应处理时间分别设定为1, 3, 5 h;

(4)结束后,开启蒸气发生器,往罐内通入蒸汽降温,待罐内温度降到140℃以下时,关闭热处理罐电源及蒸汽发生器电源,打开出气阀门,取出试件,得到高温热处理材。

1.3.2 热处理马尾松木材甲醛吸附量测试 参照GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》<sup>[10]</sup>干燥器法测定甲醛释放量,对高温热处理木材的甲醛吸附进行测试。

在内径为240 mm的干燥器底部放置口径为125 mm的结晶皿并装入300 mL蒸馏水,在其上方金属支架上放置8块150 mm(顺纹)×50 mm×20 mm的热处理木材,旁边放置50 mL已知浓度的甲醛溶液,测试装置放在温度为(20±1)℃、湿度为65%的小型恒温恒湿室中24 h,测试蒸馏水吸收液的甲醛浓度。

在干燥器密闭环境中,相同的温湿度条件下,已知浓度的甲醛标准溶液以一定速率挥发出甲醛气体,试样表面和结晶皿中的蒸馏水均以一定速率不断吸收空气中的甲醛,经过一定时间,干燥器中空气的甲醛浓度达到一种动态平衡。甲醛溶液挥发的气体总量一定,其中一部分被蒸馏水吸收,一部分被木材吸收,且整个恒温恒湿室环境条件稳定一致,残留在干燥器内部空气中的甲醛量相同,因此通过测试蒸馏水吸收的甲醛浓度,间接可估算热处理木材吸收的甲醛量趋势。

1.3.3 热处理马尾松木材比表面积测定 将尺寸为50 mm×20 mm×5 mm的马尾松热处理材和未热处理的素材样品粉碎过筛,取80~100目粉末,采用比表面及孔隙度分析仪,利用氮气静态

容量法测试其比表面积和孔容,根据木材对氮气吸附前后的压力变化来确定吸附量,进而推算出木材的比表面积。每组测试3个平行试样,取平均值。

1.3.4 热处理马尾松木材吸附机制测试 程序升温化学吸附仪的测试原理是在不同温度程序下,用气体吸附量来确定样品表面的活性中心数目、类型和浓度。

将尺寸为50 mm×20 mm×5 mm的马尾松热处理材和未热处理的素材样品粉碎过筛,取80~100目粉末,采用程序升温化学吸附仪,用N<sub>2</sub>作为载气,甲醛气体作为分析气,样品在经脱气处理后,分析气与样品中活性成分反应,在载气条件下开始程序升温脱附。在一定温度下,热能克服活化能,使吸附质与吸附剂之间的化学键断裂,这样吸附物质会被脱附,从所得的TPD图谱中可以获得脱附峰、脱附温度点等相关信息。

程序升温化学吸附测试升温程序如表1。

表1 化学吸附测试升温程序

Tab. 1 Chemical adsorption test temperature program

| 步骤<br>Steps | 温度<br>Temperature/°C | 时间<br>Time/min | 参数名称<br>Parameter name |
|-------------|----------------------|----------------|------------------------|
| 1           | 25                   | 25             |                        |
| 2           | 70                   | 30             | 预处理                    |
| 3           | 70                   | 90             |                        |
| 4           | 43                   | 20             |                        |
| 5           | 43                   | 30             | 吸附                     |
| 6           | 43                   | 30             | 吹扫                     |
| 7           | 43                   | 30             | 脱附                     |
| 8           | 43                   | 70             |                        |
| 9           | 240                  | 10             | 吹扫                     |
| 10          | 0                    | 10             |                        |

1.3.5 高温热处理木材表面润湿性测定 接触角是一种界面现象,可以直观形象地反应材料表面润湿性<sup>[11]</sup>。试验采用静态液滴法,选择两种表面张力不同的测试液,分别是蒸馏水和二碘甲烷,选择尺寸为50 mm×20 mm×5 mm的试件,测试素材及热处理材的弦切面接触角。每组平行试样

测试9个点,取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 热处理对马尾松木材甲醛吸附量的影响

不同温度处理的热处理材与素材对甲醛的吸附变化规律如图1所示。甲醛标准溶液挥发的的气体总量一定,蒸馏水吸收一部分,剩余部分被木材吸收,图中曲线代表结晶皿中蒸馏水吸附的甲醛质量体积浓度变化趋势。由图可知,对比未进行热处理的木材(图1中0 h对应数据),经180, 200, 220 °C处理后,对应组别的蒸馏水吸附的甲醛均减少,则热处理后的木材吸附甲醛均增加,说明热处理后的木材甲醛吸附性能较优,在180 °C下甲醛吸附性能最优。

同时,在180, 220 °C下,随着热处理时间的延长,对应组别中蒸馏水的甲醛吸附量先减小后增大,则对应热处理材的甲醛吸附量先增大后减小,处理1 h可获得较好的甲醛吸附性能;在200 °C下,随着热处理时间的延长,对应组别中蒸馏水的甲醛吸附量呈减小趋势,则对应热处理材的甲醛吸附量呈增大趋势,处理5 h可获得较好的甲醛吸附性能。

综上所述,热处理后的木材甲醛吸附性能得到改善,经180 °C、1 h处理后的木材甲醛吸附性能最好,且随处理温度升高、时间延长,甲醛吸附量总体上呈降低趋势,但由于木材的变异性较大,个别试件会偏离这一趋势。

### 2.2 热处理对马尾松木材比表面积的影响

不同温度处理的热处理材与素材的比表面积变化如图1所示。由于木材内部的特殊结构,形成了不同类型的孔隙,这些孔隙的大小、形貌和比表面积一定程度上决定着木材的吸附能力<sup>[12]</sup>。由图可知,与素材对比(图1中0 h对应数据),经过180, 200, 220 °C热处理后,木材的比表面积均减小。

又由2.1的结论可知,木材经热处理后对甲醛的吸附性能提高,结合热处理后比表面积降低可知,热处理材对甲醛的吸附量是由热处理后材料表面化学成分的变化引起的化学吸附和比表面积变化引起的物理吸附共同决定的。

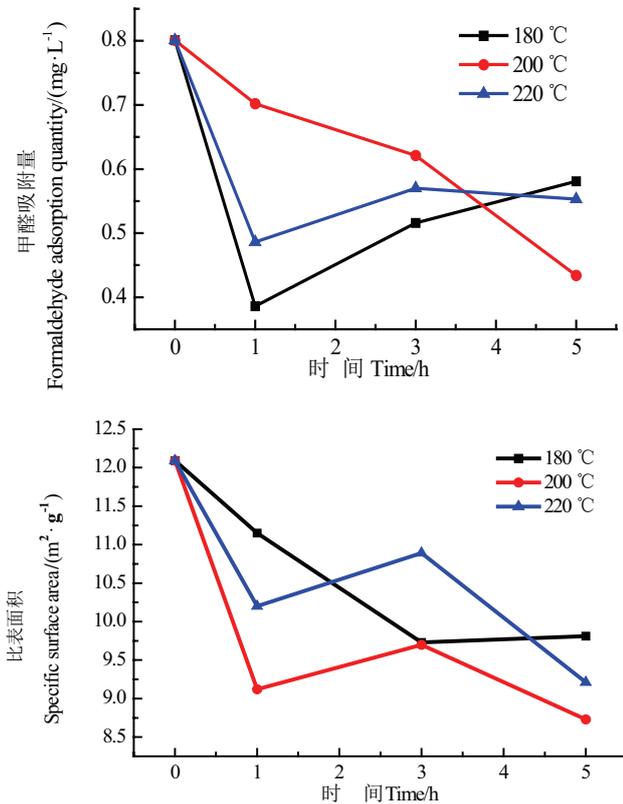


图1 不同处理温度热处理材对应组别中蒸馏水的甲醛吸附量和比表面积

Fig.1 The formaldehyde adsorption and specific surface area of distilled water corresponding group of heat treated wood at different temperature

### 2.3 热处理马尾松木材甲醛吸附机制分析

试验用 N<sub>2</sub> 作为载气，分析气甲醛与样品中的活性成分反应，在 N<sub>2</sub> 吹扫下开始程序升温脱附，吸附质与吸附剂之间的化学键断裂，在 TPD 图谱中出现脱附峰和脱附温度点等信息。

图2、图3是在一定温度程序下得到的程序升温脱附曲线。由图可知，谱图中均出现了大小各异的脱附峰，这说明无论是素材还是热处理材，在吸附甲醛过程中，不仅仅有孔隙引起的物理性吸附，还存在化学吸附。这是由于木材是一种天然生长的有机材料，主要由纤维素、半纤维素和木质素3种有机高分子化合物组成，其分子结构中含有大量极性官能团<sup>[1,13]</sup>，这些极性官能团使木材具有一定的活性。这些成分在受热时发生不同程度的降解，每种成分都在变化，但由于半纤维素为无定形化合物，聚合度低，化学活性强，而纤维素的结晶度较半纤维素多，打开纤维素结晶区所需的能量较高<sup>[1,14]</sup>，最主要的变化发生在半纤维素中。但由于木材变异系数较大，化学吸附的变化不是单一的因素决定的，导致变化趋势较复杂。

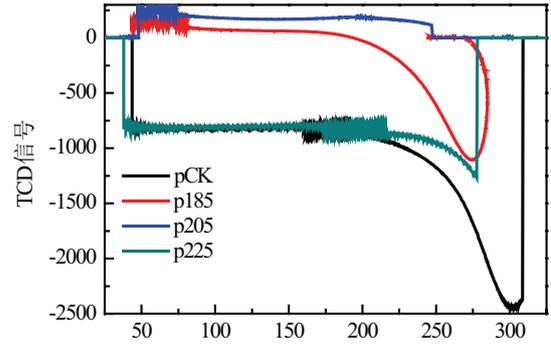
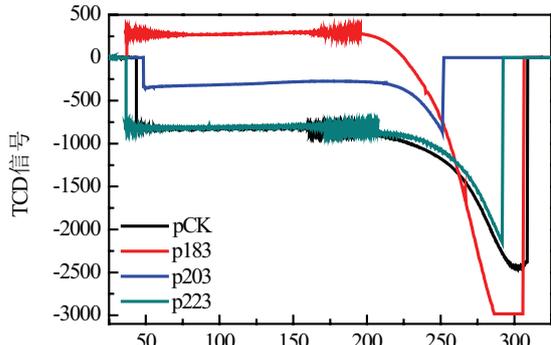
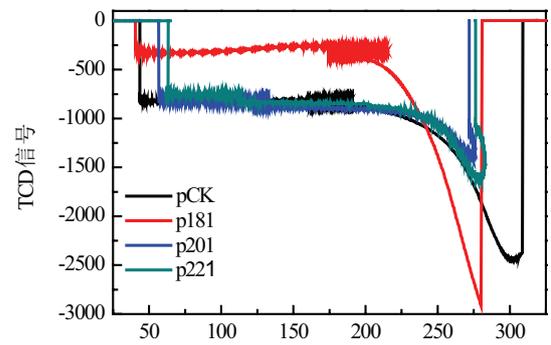


图2 不同处理温度的热处理材脱附曲线 1~3

Fig.2 Chemical stripping curve 1~3 of heat treated wood at different temperature

### 2.4 热处理对马尾松木材表面接触角的影响

材料的润湿性是表征某些液体与材料接触时，在其表面润湿、扩展及黏附的难易程度及效果。影响材料润湿性的因素很多，目前通过测定接触角来衡量材料润湿性已经被广泛接受。

极性不同的液体其表面张力不同，在同一固体表面所显示的接触角也不同。表2和表3分别是蒸馏水和二碘甲烷在马尾松热处理材表面的接触角值。

从表2中可知，蒸馏水在马尾松素材的表面接触角小于热处理材，当处理时间相同时，温度

表 2 水在马尾松试件表面的表面接触角值  
Tab. 2 The surface contact angle of water on the specimen surface

| 处理条件<br>Processing<br>conditions | 表面接触角<br>Surface contact angle/° |        |        |        |         |        |         |         |        | 平均值<br>Mean/° |
|----------------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|--------|---------------|
|                                  | 1                                | 2      | 3      | 4      | 5       | 6      | 7       | 8       | 9      |               |
| 素材                               | 40.395                           | 30.524 | 46.248 | 36.639 | 38.899  | 35.55  | 38.0695 | 37.5436 | 34.022 | 37.543        |
| 180 °C, 1 h                      | 89.862                           | 87.786 | 90.316 | 89.318 | 81.9203 | 86.876 | 88.038  | 81.063  | 86.594 | 86.864        |
| 180 °C, 3 h                      | 85.057                           | 80.983 | 89.773 | 88.441 | 84.5787 | 87.305 | 89.683  | 89.826  | 90.018 | 87.296        |
| 180 °C, 5 h                      | 82.402                           | 82.851 | 84.774 | 90.962 | 90.8109 | 83.008 | 81.459  | 81.775  | 78.716 | 84.084        |
| 200 °C, 1 h                      | 90.319                           | 92.556 | 90.482 | 87.271 | 91.318  | 90.386 | 89.510  | 86.435  | 89.720 | 89.777        |
| 200 °C, 3 h                      | 91.778                           | 90.890 | 84.340 | 90.827 | 89.346  | 91.235 | 85.760  | 92.213  | 90.008 | 89.600        |
| 200 °C, 5 h                      | 90.311                           | 89.862 | 90.347 | 89.715 | 91.161  | 84.448 | 87.005  | 88.463  | 80.872 | 88.020        |
| 220 °C, 1 h                      | 88.221                           | 93.679 | 92.954 | 89.679 | 88.235  | 87.415 | 89.932  | 89.746  | 89.836 | 89.966        |
| 220 °C, 3 h                      | 86.928                           | 90.072 | 90.431 | 89.209 | 92.245  | 87.146 | 94.171  | 89.827  | 90.669 | 90.078        |
| 220 °C, 5 h                      | 91.289                           | 89.455 | 87.824 | 93.89  | 95.373  | 95.294 | 94.681  | 89.74   | 93.774 | 92.369        |

表 3 二碘甲烷在马尾松试件表面的表面接触角值  
Tab. 3 The surface contact angle of diiodomethane on the specimen surface

| 处理条件<br>Processing<br>conditions | 表面接触角<br>Surface contact angle/° |        |        |        |        |        |        |        |        | 平均值<br>Mean/° |
|----------------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
|                                  | 1                                | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      |               |
| 素材                               | 23.341                           | 22.742 | 19.571 | 19.971 | 27.229 | 23.800 | 25.097 | 21.839 | 20.903 | 22.721        |
| 180 °C, 1 h                      | 31.162                           | 28.804 | 30.634 | 22.144 | 16.622 | 16.626 | 17.218 | 17.827 | 19.819 | 22.317        |
| 180 °C, 3 h                      | 15.699                           | 13.682 | 15.373 | 10.952 | 11.380 | 11.137 | 11.930 | 10.552 | 13.164 | 12.652        |
| 180 °C, 5 h                      | 21.663                           | 20.050 | 6.938  | 12.439 | 6.331  | 18.286 | 14.945 | 12.281 | 13.703 | 14.071        |
| 200 °C, 1 h                      | 13.435                           | 13.129 | 14.444 | 15.599 | 13.922 | 14.545 | 13.615 | 15.874 | 11.006 | 13.952        |
| 200 °C, 3 h                      | 12.869                           | 16.296 | 21.891 | 12.798 | 12.775 | 19.745 | 11.969 | 15.068 | 18.174 | 15.732        |
| 200 °C, 5 h                      | 17.408                           | 17.715 | 17.892 | 20.213 | 16.998 | 19.469 | 15.752 | 11.264 | 10.557 | 16.363        |
| 220 °C, 1 h                      | 18.479                           | 21.853 | 11.561 | 15.323 | 15.084 | 14.788 | 14.133 | 12.960 | 12.419 | 15.178        |
| 220 °C, 3 h                      | 11.593                           | 13.436 | 16.109 | 8.979  | 8.285  | 7.373  | 10.725 | 13.187 | 10.407 | 11.122        |
| 220 °C, 5 h                      | 13.157                           | 12.937 | 17.242 | 15.041 | 9.182  | 16.100 | 16.944 | 16.942 | 19.323 | 15.208        |

越高, 热处理的表面接触角越大。以处理 3 h 为例, 素材、180 °C 热处理材、200 °C 热处理材、220 °C 热处理材表面接触角分别为 37.543, 87.296, 89.600, 90.078, 其变化趋势十分明显。

从表 3 可知, 二碘甲烷在素材的表面接触角大于热处理材, 当处理时间相同, 随处理温度升高, 热处理材的表面接触角变化不明显。

马尾松在高温热处理后, 蒸馏水在其表面的

接触角较素材大，热处理的温度越高，在其表面的接触角越大，而二碘甲烷在其表面的接触角有相反的变化趋势。两者变化趋势相反，主要原因是水为极性液体，二碘甲烷为非极性液体，极性不同的液体其表面张力不同，在同一固体表面所显示的接触角也不同，只有当液体的表面张力等于或低于木材的表面自由能时，液体才能在木材表面完全铺展开，表现为较小的接触角。而木材在热处理过程中发生了一系列的物理化学变化，导致木材表面的极性基团减少，降低了木材表面的极性，使得木材表面自由能下降，则水的表面张力与木材自由能相差变大而二碘甲烷与木材自由能相差变小，从而表现相反的变化趋势。

### 3 结论

马尾松木材经高温热处理后，表面特性变化较大。与未热处理的素材相比：热处理后的木材甲醛吸附性能得到改善，经 180 ℃、1 h 处理后甲醛吸附性能最好，且随处理温度升高、时间延长，甲醛吸附性能降低总体上呈降低趋势。由于木材的变异性太大会出现一定程度的偏离。

热处理后木材的比表面积降低，比表面积与其吸附性能呈正相关，而木材经热处理后对甲醛的吸附量增大，这说明热处理材对甲醛的吸附不仅仅是单纯的物理吸附，而是由热处理后材料表面化学成分的变化引起的化学吸附和比表面积变化引起的物理吸附共同决定的。

经热处理后，极性的蒸馏水在木材表面的接触角较素材大且热处理的温度越高，在其表面的接触角越大，而非极性的二碘甲烷在其表面的接触角有相反的变化趋势。

经研究表明，马尾松素材经热处理后对甲醛的吸附性能有较好的改善，为后期热处理材对室内挥发性气体的吸附性能提供了有效研究基础，也为热处理材的室内使用提高了附加值。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 王喆, 孙柏玲, 柴宇博, 等. 真空热处理对落叶松木材表面性能的影响[J]. 东北林业大学学报, 2015, 43(12): 65 - 68.
- [3] 杨章旗, 谌红辉, 谭健晖, 等. 马尾松工业用材林培育技术[M]. 北京: 中国林业出版社, 2015.
- [4] 胡拉, 徐慧兰, 谭健晖, 等. 马尾松木材材性特点及加工利用研究进展[DB/OL].[2017-11-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2080.S.20171108.1335.001.html>. Doi: 10.13348/j.cnki.sjlyyj.2017.0080.y.
- [5] 谢桂军, 苏海涛, 张燕君, 等. 真空热处理改性马尾松木材物理性能研究[J]. 广东林业科技, 2009, 25(3): 42 - 45.
- [6] 陈利芳, 谢桂军, 马红霞, 等. 加速热处理技术对木材颜色变化影响的研究[J]. 广东林业科技, 2012, 28(5): 35 - 39.
- [7] 曹永建, 李兴伟, 王剑菁, 等. 高温干燥处理对桉树木材抗干缩性能的影响研究[J]. 广东林业科技, 2015, 31(2): 78 - 83.
- [8] 刘彬. 超高温热处理对柞木地板尺寸稳定性的影响[J]. 广东林业科技, 2015, 31(4): 75 - 78.
- [9] 王百灵, 冯苗, 詹红兵. 木材表面功能化改性的研究进展[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 9 - 17.
- [10] 中国林业科学研究院木材工业研究所. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法: GB 17657—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 96-104.
- [11] 朱捷, 张洋, 贾翀. 水热及高温处理工艺对杨木表面润湿性能的影响[J]. 西北林学院学报, 2017, 32(2): 256 - 259.
- [12] 陈金妹, 谈萍, 王建永. 气体吸附法表征多孔材料的比表面积及孔结构[J]. 粉末冶金工业, 2011, 21(2): 45 - 49.
- [13] 尹思慈. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996: 79 - 81.
- [14] 刘一星, 赵广杰. 木材资源材料学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2004: 104 - 111.