Forestry and Environmental Science

高温热处理对尾叶桉木材颜色的影响*

曹永建 李兴伟 王 颂 李怡欣 李万菊 (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 热处理可改变木材的颜色,使其由原来的浅色系逐渐过渡到咖啡色乃至深褐色。以尾叶桉 (Eucalyptus urophylla) 木材为研究对象,采用完全随机区组设计方法,以 180~220~C、处理时间 1~5~h 的条件对其进行高温热改性处理。结果表明,随着处理时间的延长和处理温度的升高,木材的总体色差 ΔE^* 和色相差 ΔH^* 逐渐增大,而色饱和度差值 ΔC^* 逐渐减小,表明热处理后尾叶桉木材的颜色由原色逐步过渡到深褐色。双因素方差分析结果表明,在 0.01~水平上,热处理温度和时间均对木材颜色变化有显著影响,热处理温度对桉树木材颜色变化的影响要比热处理时间更为重要。

关键词 热处理; 尾叶桉; 色饱和度; 总体色差; 色相差

中图分类号: S781.81 文献标识码: A 文章编号: 2096-2053(2018)01-0018-03

Effects of Thermal Treatment on Color in Eucalyptus urophylla Wood

CAO Yongjian LI Xingwei WANG Song LI Yixin LI Wangju (Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization/Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong 510520, China)

Abstract Thermal treatment is one of the most effective methods to modify wood color, which can change wood color from original to deeper even puce with an increase of temperature and duration during thermal treatment process. *Eucalyptus urophylla* wood was chosen as material treated by the temperature of 180, 190, 200, 210 and 220 $\,^{\circ}$ C for 1, 2, 3, 4, and 5 hours respectively, according to Random Complete Block Design method. The range of variance value of ΔE^* and ΔH^* is increased. However, the range of variance value of ΔC^* is decreased, that indicates that the color of the wood is changed from original to puce. There is a significant difference at the 0.01 level between color change and treat temperature and duration, respectively. The temperature of thermal treatment has a more effective than thermal treatment duration.

Key words thermal treatment; Eucalyptus urophylla; chroma difference; color difference; hue difference

高温热处理可通过改变木材的主要化学组分和抽提物的性质及含量达到显著改变木材颜色的目的^[1-3]。不同温度和时间的组合处理工艺,可使木材的颜色由本色逐步过渡到咖啡色,甚至深褐色,从而可赋予凝重色调给一些呈浅色调的木材,以满足市场对深色系木质产品的需求。木材的颜色是由木材对波长 400~700 nm 的可见光波反射所致^[4]。研究人员对毛白杨(*Populus tomentosa*)、

马尾松 (Pinus massoniana)、日本落叶松 (Larix kaempferi)、圆盘豆 (Cylicodiscus spp.)、樟子松 (Pinus sylvestris)等进行了热处理 [5-17],结果发现热处理后上述木材的颜色均有不同程度的加深,其机理归结为热处理过程中木材组分中的羰基、苯环、紫丁香基丙烷及醚键发色基团数量增多,导致对可见光吸收增加,从而加深了木材的颜色。通过 FT-IR 和 XPS 分析,认为半纤维素是影响热

^{*}基金项目:广东省科技计划项目"珍贵树种培育创新团队建设"(2016B070701008)。

第一作者: 曹永建(1976—), 男, 副研究员, 主要从事木材科学与技术研究, E-mail: yjcao@sinogaf.cn。

处理材明度的主要因素,同时也认为木质素中羰基等发色基团数量的变化,是导致热处理材颜色变化的一个主要因素 [18]。木材中的抽提物也对木材颜色有一定的影响,尤其是在热处理过程中,木质素中醚键的断裂,易生成酚羟基和 α-羰基与β-羰基,最终形成醌类化合物使得热处理材表面颜色发生变化 [19]。此外,木材中抽提物的迁移过程对木材颜色也有重要影响,木材中含有较多极性较强的多元酚类化合物,这类化合物含有不饱和结构,在受热时极易发生变色现象 [20]。

桉树是我国当前三大速生树种之一,尤其在我国南方地区,对我国林业经济发展具有重要作用。然而,由于尾叶桉生长速度快,幼龄材比例高,导致尾叶桉木材尺寸稳定性差,产品附加值较低。热处理技术可显著提高木材的尺寸稳定性,改变木材的颜色,且热处理后木材颜色由表及里色调一致,对高效利用桉树人工林资源具有积极的推动作用。为此,本文以尾叶桉木材为研究对象,着重研究热处理对尾叶桉木材颜色的影响,旨在为我国桉树材加工产业升级提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

选取 6~7 a 生尾叶桉 (Eucalyptus urophylla) 10 株,均采自广东省国营雷州纪家林厂。将每棵原木锯解成 2 段,从每段制取一个试件,规格为50 mm × 30 mm × 500 mm (弦向 × 径向 × 轴向),共抽取 20 个试件。

1.2 研究方法

采用完全随机区组设计(RCBD)方法,处理温度为180,190,200,210,220 $^{\circ}$ 0,处理时间分别为1,2,3,4,5h。另设一组未经任何处理的试件作为对照组。每个试件上等距离选取3个点作为测色点,分别在热处理前后各测定一次该点的 L^* , a^* , b^* 值,再根据CIE $L^*a^*b^*$ 表色系统计算出明度差(ΔL^*)、色品指数差(Δa^* 、 Δb^*)、色饱和度差(ΔC^*)、色相差(ΔH^*)和总体色差(ΔE^*),并以此来讨论热处理温度和时间对木材颜色变化的影响。CIE $L^*a^*b^*$ 表色系统的计算公式如下:

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \cdots (1)$$

$$\Delta L^* = L^* - L_s^* \cdots (2)$$

$$\Delta a^* = a^* - a_s^* \cdots (3)$$

$$\Delta b^* = b^* - b_s^* \cdots (4)$$

$$\Delta C^* = C^* - C_s^* \cdots (5)$$

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \cdots (6)$$

$$\Delta H^* = [(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{1/2} \cdots (7)$$
式中, a^* , b^* , L^* 表示热处理后木材的颜色值, a^* , b^* , L^* 表示未处理木材的颜色值。

2 结果与分析

2.1 色饱和度差值(ΔC^*)的变化

随着热处理温度的升高和处理时间的延长,色饱和度差值 ΔC^* 逐渐变小(图 1),表明木材的颜色逐步由原色向褐色转变,鲜亮程度逐步降低。当处理时间为 1 h、温度为 180 至 220 \mathbb{C} 范围内时, ΔC^* 值降低速率较为平缓。当处理时间为 2 h,温度为 180 至 200 \mathbb{C} 范围内时, ΔC^* 值降低速率较为平缓;一旦温度超过 200 \mathbb{C} 后, ΔC^* 值降低速率明显加快。表明温度对 ΔC^* 值的影响较大。当处理时间为 3~5 h,温度为 180 至 220 \mathbb{C} 范围内时, ΔC^* 值降低速率明显加快。双因素方差分析表明,在 $\alpha = 0.01$ 水平上,热处理温度和时间均对 ΔC^* 值影响显著。

2.2 色相差值(ΔH^*)的变化

色相差值 ΔH^* 随着处理温度的升高和时间的延长而逐渐增大,表明木材的颜色逐步加深。在相同处理时间条件下(图 1),随着处理温度由 180 ℃升高至 210 ℃时, ΔH^* 缓慢增大,但当温度由 210 ℃升高至 220 ℃时, ΔH^* 值的变化速率明显加快,表明对于尾叶桉木材颜色变化来说,处理温度 210 ℃是一个临界值,一旦超过临界值,木材的颜色就会发生迅速的变化。双因素方差分析表明,在 $\alpha = 0.01$ 水平上,热处理温度和时间均对 ΔC^* 值影响显著。

2.3 总体色差值(ΔE^*)的变化

热处理改变了木材的总体色差。在热处理过程中,总体色差值 ΔE^* 也呈现出与 ΔH^* 相似的变化趋势,即随着处理温度的升高和时间的延长, ΔE^* 逐步缓慢升高(图 1),表明木材的颜色在处理过程中逐步加深。在相同的处理时间条件下, ΔE^* 始终保持较为稳定的升高速率。双因素方差分析表明,在 $\alpha = 0.01$ 水平上,热处理温度和时间均对 ΔC^* 值影响显著。

本研究中,对比未处理的尾叶桉木材,在 $220 \,^{\circ}$ 、处理时间 $5 \, h$ 的条件下,木材中的综纤维素含量降低了 30.85%, α – 纤维素含量降低了 46.46%,而木质素的相对含量增加了 12.38%。

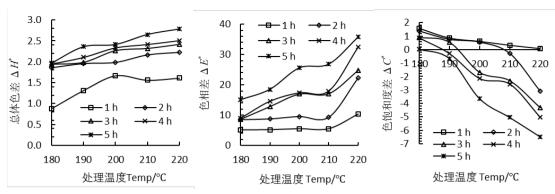


图 1 不同处理条件下尾叶桉材色饱和度差值(ΔC^*)、色相差值(ΔE^*)、总体色差值(ΔH^*)变化 Fig.1 Changes in ΔC^* , ΔE^* and ΔH^* under different treatments of *Eucalyptus urophylla*

3 讨论与结论

综上所述,尾叶桉木材在热处理过程中其材色发生了显著的变化,热处理温度和时间均对木材颜色变化有显著影响,其中温度对颜色变化的影响更为显著。热处理过程中,表征木材颜色变化的色饱和度差值 ΔC^* 随着处理温度的升高和处理时间的延长而逐步降低,而色相差值 ΔH^* 和总体色差值 ΔE^* 却呈现为逐步增加的趋势,表明在热处理过程中木材的颜色逐步加深。热处理后,木材中的综纤维素、 α -纤维素含量降低,木质素相对含量升高,这三大组分发生的热裂解反应和缩聚反应等改变了发色基团和助色基团的数量,从而导致了木材颜色的变化。

木材主要是由纤维素、半纤维素、木质素及 少量的抽提物组成的复杂天然高分子化合物,不 仅含有羰基、羧基、不饱和双键以及共轭体发色 基团,而且还含有羟基等助色基团。这些基团主 要存在于木质素结构中,以及少量组分黄酮、酚、 芪类结构中。因此,一般认为,木质素是木材产 生颜色的主要来源,木质素能与酚类化合物、芳 香族胺类化合物、杂环化合物和无机化合物发生 特殊的颜色反应,从而使木材显色。在热处理过 程中,纤维素和半纤维素发生热裂解反应,大量 的羟基被氧化变成羰基和羧基,从而使木材的颜 色加深。此外,木材细胞腔、细胞壁内填充或沉 积的多种抽提物,如黄酮类、酮类物质等,也是 使木材显色的重要因素之一。实际生产中, 可根 据对产品颜色的喜好来选择热处理温度和时间,以 期生产出预期材色的产品。

参考文献

- [1] JOHANSSON D, Tom Morén. The potential of colour measurement for strength prediction of thermally treated wood[J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2006, 64 (2): 104-110.
- [2] N AYADI, F LEJEUNE, F CHARRIER, et al. Color stability

- of heat-treated wood during artificial weathering[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 2003, 61 (3): 221-226.
- [3] BOURGOIS J, JANIN G, GUYONNET R. The color measurement: A fast method to study and to optimize the chemical transformations undergone in the thermically treated wood[J]. Holzforschung, 1991, 45(5): 377-382.
- [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] 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): 126-120.
- [6] 江京辉, 吕建雄.高温热处理对木材颜色变化影响综述[J]. 世界林业研究, 2012, 25(1): 40-43.
- [7] 李贤军, 蔡智勇, 傅峰, 等.高温热处理对松木颜色和润湿性的影响规律[J]. 中南林业科技大学学报, 2011, 31(8): 178-182.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 杨燕, 吕建雄, 陈太安, 等. 真空高温热处理对思茅松木材化学成分和颜色的影响[J]. 林产工业, 2016, 43(4): 32-36.
- [11] 史蔷, 吕建雄, 鲍甫成, 等.圆盘豆热处理材颜色变化及其变化机理[J]. 林业机械与木工设备, 2012, 40(5): 24-28.
- [12] 史蔷, 鲍甫成, 吕建雄, 等.圆盘豆热处理材光稳定性的研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2011, 31(2): 109-114.
- [13] 史蔷, 张守攻, 吕建雄, 等.日本落叶松高温热处理材颜 色变化的研究[J].木材加工机械, 2013(2): 13-16.
- [14] 张倩, 吕蕾, 杨亮庆, 等.热处理温度对不同树种木材材 色影响的研究[J].林业科技, 2017, 42(2): 47-50.
- [15] 黄茹, 马振香, 杨洪杰, 等.热处理对色木耐腐性能和颜色的影响[J].木材工业, 2014, 28(3): 46-48.
- [16] 史蔷, 鲍甫成, 吕建雄. 热处理对圆盘豆地板材颜色的影响[J], 林业科技开发, 2011, 25(1): 42-45.
- [17] 孙龙祥, 赵有科, 吕建雄, 等.热处理温度与时间对樟子 松木材颜色的影响[J].木材工业, 2014, 28(6): 16-19.
- [18] 丁涛, 彭文文, 李涛. 基于FT-IR和XPS的热处理白蜡木材 色变化机理[J]. 林业工程学报, 2017, 2(5): 25-30.
- [19] 沈海颖, 曹金珍, 蒋军, 等. 抽提物对高温热处理材光降解进程的影响[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(4): 51-58.
- [20] 马姗姗, 陈瑶, 高建民.热处理过程中桉木水溶性抽提物 迁移对材色的影响[J].东北林业大学学报, 2016, 44(10): 84-87.