

DOI:10.12326/j.2096-9694.2020180

中山杉单板快速漂白工艺

李珈瑶¹, 陈雪怡¹, 石江涛¹, 陈培培², 王新洲¹, 王卫东¹

(1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037; 2. 江苏省靖江市园林苗圃, 江苏泰州 214500)



摘要: 为了研究中山杉单板快速漂白工艺, 采用 H_2O_2 和 NH_4HCO_3 作为漂白剂进行单因素漂白试验, 以漂白单板的色差 ΔE^* 和白度差 ΔW^* 来评价漂白效果。试验结果表明, 单因素条件下, H_2O_2 质量分数、处理温度对漂白效果影响较小, NH_4HCO_3 质量分数 25% 时漂白效果更好。结合极差与方差分析, 筛选出适合中山杉单板快速漂白的工艺: $V(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 质量分数 } 15\%): V(\text{NH}_4\text{HCO}_3 \text{ 质量分数 } 15\%) = 1:1$; 处理温度 70°C 、处理时间 3 min, 此条件下漂白试样色差值为 19.6, 白度差值为 15.1%。研究结果证明了 H_2O_2 和 NH_4HCO_3 复配漂白剂对于中山杉单板的作用, 为单板快速漂白工业化生产提供理论依据。

关键词: 中山杉单板; 漂白工艺; 色差; 白度差

中图分类号: S791.27; TS653.2; TS745 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2021) 06-0062-05

A Rapid Bleaching Process for Wood Veneer of *Taxodium hybrid* "Zhongshanshan 302"

LI Jia-yao¹, CHEN Xue-yi¹, SHI Jiang-tao¹, CHEN Pei-pei², WANG Xin-zhou¹, WANG Wei-dong¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;

2. Garden Nursery of Jingjiang City, Taizhou 214500, Jiangsu, China)

Abstract: Single-factor experiment was conducted for investigating a rapid bleaching process for wood veneer of *Taxodium hybrid* "Zhongshanshan 302". Hydrogen peroxide and ammonium bicarbonate were used as chemical bleaching agents; the degree of color difference and whiteness difference of the bleached veneer were served as evaluation indicators. The results showed that H_2O_2 concentration and treatment temperature had less effect on bleaching performance. However, NH_4HCO_3 concentration of 25% had a greater effect on bleaching process. Combining with range and variance analysis, the optimum rapidly bleaching process were selected as follows: the ratio of hydrogen peroxide (mass fraction was 15%) to ammonium bicarbonate (mass fraction was 15%) was 1 : 1; the bleaching temperature was 70°C ; and the treatment duration was 3 min. Under this situation, the value of color difference and whiteness difference of the bleached veneer were 19.6 and 15.1%, respectively. The results proved that the formulation of H_2O_2 and NH_4HCO_3 was suitably for bleaching *Taxodium hybrid* "Zhongshanshan 302" veneer and provided a theoretical basis for rapidly bleaching process for industrial applications.

Key words: veneer of *Taxodium hybrid* "Zhongshanshan 302"; bleaching process; color difference; whiteness difference

收稿日期: 2020-12-16; 修改日期: 2021-10-20

基金项目: 中国科学院江苏植物所项目“中山杉无性系工业用材林新品种选育、材性和利用研究”(2016-07-11); 靖江市园林苗圃委托项目“中山杉木材系列产品开发”(KJ20190917)。

作者简介: 李珈瑶 (2000—), 女, 本科生。Email: 1289707165@qq.com

通讯作者: 石江涛, 男, 副教授。Email: shijt@njfu.edu.cn

近年来,随着优质木材资源的供需矛盾加剧,速生木材的高值化利用研究逐渐引起重视。中山杉(*Taxodium hybrid* “Zhongshanshan 302”)是中国科学院植物研究所从原产北美的落羽杉属的池杉、落羽杉和墨西哥落羽杉3个树种的种间杂交选育出的优良无性系。中山杉具有生长快、耐水湿、耐盐碱等特点,20年生以上中山杉木材蓄积量已达1 500万m³以上^[1]。中山杉树干通直、易旋切、出材率高,但单板颜色早晚材区别明显,不均匀,存储中易出现霉变,严重影响木材价值。

木材漂白是选择特定的漂白体系,通过氧化、还原或催化等反应,消解或改变木材中的发色基团或助色基团及与颜色有关的组分,降低木材色差、消除木材变色,提高木材颜色均一化的有效方法。木材漂白剂主要分为氧化型和还原型,国内学者对尾巨桉(*Eucalyptus grandis*×*Eucalyptus urophylla*)、北美鹅掌楸(*Liriodendron tulipifera* Linn.)等木材的漂白研究表明,树种、漂白溶液pH值、温度、时间及助剂等均对木材漂白效果有一定影响^[2-10]。

氧化型漂白剂以过氧化物系和氯化物系为主,如过氧化氢、亚氯酸钠等;还原型漂白剂以含硫化合物和酸类为主,如亚硫酸钠、乙二酸等。氯化物、硫化物等在漂白时溶液产生挥发性气体,漂白后木材易返色,限制了其在木材工业中的使用,而H₂O₂作为一种无毒无害的漂白剂应用广泛。传统H₂O₂漂白工艺需要在强碱条件下进行,耗能高且会对木材纤维造成严重损伤,而且工艺生产周期长,在此期间,木材的白度容易受到环境因素的影响。需要探索较温和的体系,来实现木材的快速漂白。碳酸氢铵水溶液呈弱碱性,无毒害,受热后溶液分解产生气体。这不仅为H₂O₂漂白反应提供碱性介质,还有助于通过结合H⁺调控H₂O₂的降解过程。

本研究以中山杉单板为试验材料,选用H₂O₂和NH₄HCO₃为漂白剂,旨在构建一个反应温和、接近中性的漂白体系,同时缩短漂白时间,有效提高生产效率,获得中山杉单板快速漂白工艺,为中山杉木材高值化利用提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

中山杉木材: 采自江苏省靖江市中山杉国家良种苗圃,旋切加工成2 mm厚的单板备用。在旋切单板上裁剪尺寸为60 mm×60 mm×2 mm(长×宽×厚)的木片,选取纹理均匀、无缺陷、色差小的木片作为待试样品。

漂白剂: 双氧水H₂O₂溶液(质量分数30%)和碳酸氢铵NH₄HCO₃(分析纯),均外购。

1.2 主要仪器与设备

台式色彩色度仪、水浴锅等。

1.3 试验设计

采用单因素试验,考察H₂O₂溶液质量分数、NH₄HCO₃溶液质量分数、H₂O₂与NH₄HCO₃容积比及处理温度等因素对中山杉单板漂白效果的影响。通过前期预试验发现,在H₂O₂溶液质量分数、NH₄HCO₃溶液质量分数范围在5%~20%,温度范围在50~75℃的条件下,试样漂白效果随溶液质量分数增加、温度升高呈现出一定的递增趋势。所以,为了更加明确中山杉单板的快速漂白工艺,并考虑到实际生产工艺要求,设计具体试验条件(列于表1)。

表1 中山杉单板漂白试验条件
Tab.1 Bleaching conditions for *Taxodium hybrid* “Zhongshanshan 302” veneer

水平	A H ₂ O ₂ 溶液 质量分数/%	B NH ₄ HCO ₃ 溶液 质量分数/%	C V(H ₂ O ₂): V(NH ₄ HCO ₃)	D 温度/ ℃
1	15			
2	18			
3	20	18	1:1	70
4	25			
1		15		
2		18		
3	18	20	1:1	70
4		25		
1			1:1	
2			1:2	
3	18	18	1:3	70
4			2:1	
1				70
2				80
3	18	18	1:1	90
4				95

试样初始含水率为11.58%，每种条件重复试验3次，单板完全浸入反应溶液。漂白前测定试样旋切面的明度指数 L^* 、红绿轴色品指数 a^* 和黄蓝轴色品指数 b^* 。漂白过程中，用玻璃棒不断搅拌，处理时间均为3分钟。漂白试样用去离子水反复漂洗，直至pH值呈中性，在烘箱中干燥处理至平均含水率约为12.59%，测定漂白后试样旋切面的 L^* 、 a^* 、 b^* 值。

1.4 材色测定方法

漂白前标注试样的正背面，在试样正面（图1）取左上角与右下角对角直线上均匀分布的3个点，将试样水平翻转180°，在背面同理取3个点，以每一个点为中心测定该点的 L_1^* 、 a_1^* 、 b_1^* ，取6个点的平均值为测量值。按同样方法测定试样漂白后的 L_2^* 、 a_2^* 、 b_2^* 。

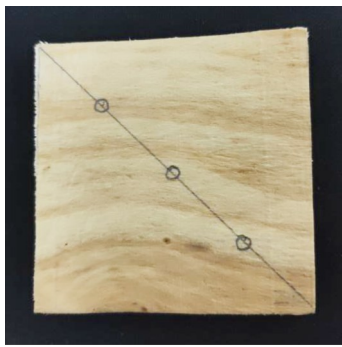


图1 单板正面测定方法示意图

Fig.1 Schematic diagram of the measurement method on the front side

色差 ΔE^* 表示试样漂白处理前后的色度差异，一般要求越大越好，说明漂白效果明显^[11]；白度差 ΔW^* 表示试样漂白处理后的白色与标准白色的偏差程度。计算白度的公式有很多，应用时须结合实际产品，研究选择与视觉上相关性最好的公式，所以本研究选用Hunter白度计算公式^[12]，通过计算可得到每一水平条件下，漂白前后试样表面的 ΔE^* （色差）和 ΔW^* （白度差），以此作为评价指标来衡量漂白效果。试验中所有图表和数据处理采用Excel和Origin软件。

有关参数计算公式为：

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*; \Delta a^* = a_2^* - a_1^*; \Delta b^* = b_2^* - b_1^*$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2};$$

$$W^* = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}};$$

$$\Delta W^* = W_2^* - W_1^*.$$

2 结果与分析

2.1 H_2O_2 和 NH_4HCO_3 溶液质量分数的影响

漂白处理前后中山杉单板色差与白度差变化如图2所示。

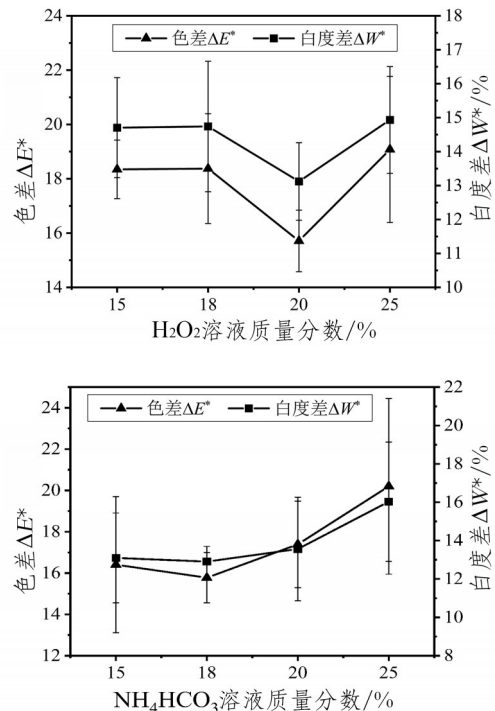
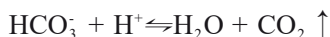


图2 H_2O_2 和 NH_4HCO_3 溶液质量分数对单板试样色差及白度差的影响

Fig.2 Effects of H_2O_2 and NH_4HCO_3 concentrations on color difference and whiteness difference of veneers

H_2O_2 溶液质量分数为15%、18%、25%时，中山杉单板色差和白度差指标均较稳定。由 H_2O_2 的漂白机理可得知在一定范围内时， H_2O_2 质量分数越高，会产生越多自由基 $HOO\cdot$ 、 $O\cdot$ 、 $HO_2\cdot$ 攻击木材中的发色基团，从而参与氧化漂白，使漂白速度快、效果好^[13]，所以当 H_2O_2 质量分数为25%时，漂白效果略优于其他水平。但是在试验过程中， H_2O_2 质量分数过高，反应剧烈并产生大量气泡，加速 H_2O_2 无效分解^[14]。另外，如果考虑到实际生产中的成本，则选择 H_2O_2 质量分数为15%最合适。

NH_4HCO_3 溶液质量分数对中山杉单板色差与白度差影响如图2所示。在试验设定的范围内，单板试样的色差和白度差都随 NH_4HCO_3 质量分数升高而增大，均为 NH_4HCO_3 质量分数为25%时为最佳。 NH_4HCO_3 促进漂白效果的机理如下：



在一定范围内, NH_4HCO_3 质量分数越高, 产生越多 HCO_3^- , 结合 H_2O_2 分解产生的 H^+ , 发生化学反应从而促进 H_2O_2 分解产生更多自由基参与漂白, 漂白速度快、效果好。 NH_4HCO_3 质量分数越高, 生成越多 CO_2 和 NH_3 。因此在生产中为减小成本及环境污染, 在达到一定的漂白效果时, 尽量选择质量分数较低的 NH_4HCO_3 , 所以, 综合考虑选取 NH_4HCO_3 质量分数为 15% 即可。

2.2 H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比的影响

H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比对中山杉单板试样漂白效果的影响如图 3 所示。 H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比分别为 1:1、1:2 时, 单板试样的色差和白度差指标较高; 随着 NH_4HCO_3 或 H_2O_2 占比增加, 单板漂白效果指标值呈现减小趋势。这可能是因为 NH_4HCO_3 或 H_2O_2 占比增加会加速漂白试剂无效分解的速率^[14], 因而影响漂白效果。所以综合试验结果, H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比取 1:1 时较为适宜。

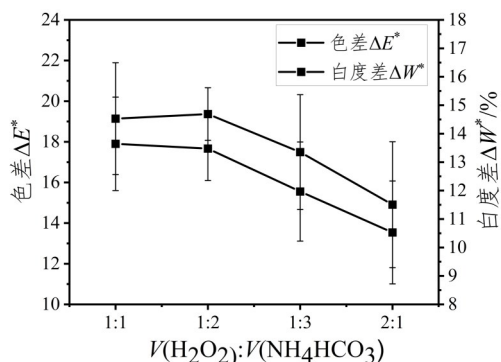


图3 H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比对单板色差及白度差的影响

Fig.3 Effect of ratio of H_2O_2 to NH_4HCO_3 on color difference and whiteness difference of veneers

2.3 漂白温度的影响

由图 4 可知, 随着漂白温度从 70 °C 升至 95 °C, 单板色差值在 18.01~20.03 之间变化, 白度差值约在 15.48%~16.87% 之间变化, 变化幅度较小。当漂白温度为 95 °C 时, 色差指标值相对较高。在试验过程中, 温度过高易使漂白液暴沸, 造成试验操作困难, 同时加速漂白试剂无效分解, 释放大 量 气 体 (氨 气、二 氧 化 碳、氧 气 等)。所 以, 为了使实际生产操作简单安全并能同时保证较优的漂白效果, 漂白温度取 70 °C 时较为适宜。

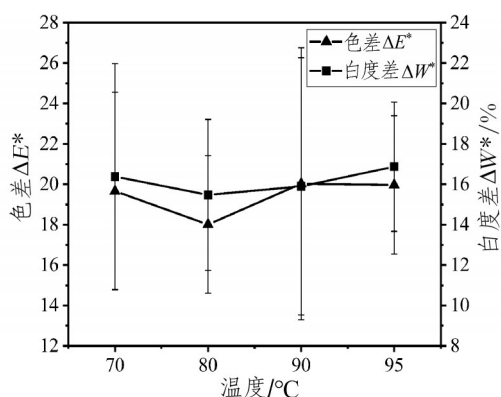


图4 漂白温度对单板色差及白度差的影响

Fig.4 Effect of temperatures on color difference and whiteness difference of veneers

2.4 综合分析及验证试验

极差与方差分析结果列于表 2。由以单板色差为评价指标时, 各因素对其影响的主次顺序为: NH_4HCO_3 质量分数> H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比> H_2O_2 质量分数>温度, 每组试验的色差值都大于 6, 人眼对其色差变化感知非常强烈 (人眼识别临界值为 3); 以白度差为评价指标时, 各因素对其影响的主次顺序为: H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比> NH_4HCO_3 质量分数> H_2O_2 质量分数>温度。

表2 试验结果的极差分析与方差分析

Tab.2 Range and variance analysis of the test results

指标	项目	A	B	C	D
色差 ΔE^*	k1	18.35	16.41	17.9	19.66
	k2	18.37	15.77	17.67	18.01
	k3	15.71	17.39	15.55	20.03
	k4	19.08	20.2	13.54	19.97
	极差 R	3.37	4.43	4.36	2.02
	均值	17.88	17.44	16.17	19.42
	标准差	1.48	1.96	2.04	0.95
	均值 SE	0.74	0.98	1.02	0.48
白度差 $\Delta W^*/\%$	主次顺序	B>C>A>D			
	k1	14.71	13.1	14.53	16.38
	k2	14.74	12.91	14.69	15.48
	k3	13.12	13.56	13.35	15.9
	k4	14.93	16.03	11.51	16.87
	R	1.81	3.12	3.18	1.39
	均值 R	14.38	13.9	13.52	16.16
	标准差	0.84	1.45	1.47	0.6
	均值 SE	0.42	0.72	0.73	0.3
	主次顺序	C>B>A>D			

A— H_2O_2 质量分数; B— NH_4HCO_3 质量分数; C— H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比; D—漂白温度。

色差及白度差是衡量漂白材质量和外观的重要指标,在实际生产中,应综合考虑各因素的具体影响。由本试验结果与分析可知,中山杉单板漂白的较优工艺条件为: H_2O_2 溶液质量分数15%、 NH_4HCO_3 溶液质量分数15%、 $V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ 为1:1、漂白温度为70℃、处理时间3 min。在此条件下漂白单板如图5所示,色差值为19.6,白度差值为15.1%。试验结果表明,此漂白工艺条件可快速有效去除单板试样的材色不均,使整体材色变浅。

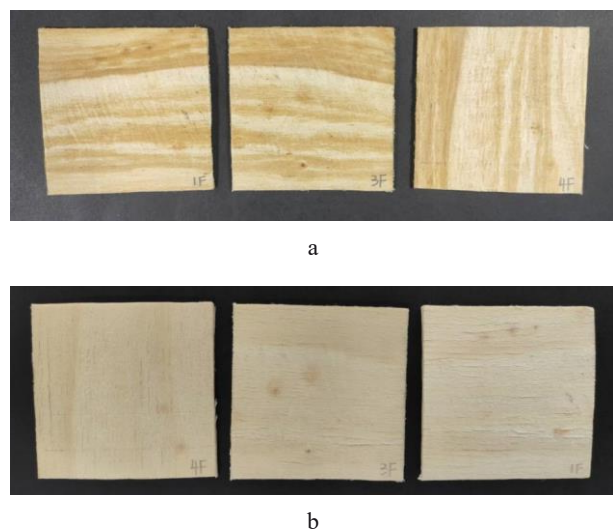


图5 验证试验漂白前后中山杉单板
Fig.5 Verification test result of wood veneer of Zhongshansha fir before (a) and after bleaching (b)

3 结论

1) 单因素试验结果表明, H_2O_2 质量分数、处理温度对中山杉单板漂白效果影响较小,而 NH_4HCO_3 质量分数25%时漂白效果更好。 H_2O_2 与 NH_4HCO_3 的容积比是影响漂白效果的重要参数。

2) 在本试验条件下,各因素对中山杉单板色差和白度差的影响不同。以色差为评价指标时,各因素对漂白效果影响的主次顺序为: NH_4HCO_3 质量分数> H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比> H_2O_2 质量分数>温度;以白度差为评价指标时,各因素对漂白效果影响的主次顺序为: H_2O_2 与 NH_4HCO_3 容积比> NH_4HCO_3 质量分数> H_2O_2 质量分数>温度。

3) 通过验证试验获得本试验条件下中山杉单板快速漂白的优化工艺参数: H_2O_2 质量分数15%、

NH_4HCO_3 质量分数15%、 $V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{NH}_4\text{HCO}_3)=1:1$ 、处理温度70℃,处理时间3 min。单板材色不均有效去除,整体材色变浅,证明了 H_2O_2 与 NH_4HCO_3 复配体系对中山杉单板漂白的效果。

参考文献:

- [1] 殷云龙, 於朝广. 中山杉—落羽杉属树木杂交育种[M]. 北京: 中国林业出版社, 2015.
- [2] 何啸宇, 张子谷, 王艳伟, 等. 我国木材漂白技术研究进展[J]. 中国人造板, 2020, 27(7): 1-5.
HE X Y, ZHANG Z G, WANG Y W, et al. Research progress of solid wood bleaching technology in China[J]. China Wood-Based Panels, 2020, 27(7): 1-5.
- [3] 彭万喜, 范智才, 李凯夫, 等. 尾巨桉单板漂白工艺的研究[J]. 木材工业, 2007, 21(5): 13-15.
PENG W X, FAN Z C, LI K F, et al. Bleaching Technology for *Eucalyptus urophylla* × *grandis* veneer[J]. China Wood Industry, 2007, 21(5): 13-15.
- [4] 侯伦灯, 张齐生, 苏团, 等. 竹条漂白工艺的研究[J]. 福建林学院学报, 2012, 32(1): 76-79.
HOU L D, ZHANG Q S, SU T, et al. Study on bleaching technology of bamboo splint[J]. Journal of Fujian College of Forestry, 2012, 32(1): 76-79.
- [5] 郭瑞东, 吴智慧, 黄琼涛, 等. 家具用北美鹅掌楸漂白工艺优化[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014, 38(3): 125-128.
WU R D, WU Z H, HUANG Q T, et al. Bleaching process optimization of *Liriodendron tulipifera* used for furniture[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2014, 38(3): 125-128.
- [6] 王愉. 草酸漂白剂在木材上的应用[J]. 家具, 1982, 3(3): 15.
- [7] 张元, 熊伟, 刘涛, 等. 几种漂白剂对藏东南桦木的漂白效果[J]. 林业科技, 1999, 24(4): 48-49.
- [8] 常德龙, 董儒贞, 谢青, 等. 薄木生产中蓝变木材的漂白[J]. 东北林业大学学报, 2012, 40(12): 90-92, 127.
CHANG D L, DONG R Z, XIE Q, et al. Bleaching wood with blue-stain during slice production[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2012, 40(12): 90-92, 127.
- [9] 李年存, 向琴, 肖水隆. 新型木材漂白剂漂白工艺研究[J]. 林产工业, 2001, 28(2): 28-29, 35.
LI N C, XIANG Q, XIAO S L. Study on bleaching process with a new kind of bleaching agent[J]. China Forest Products Industry, 2001, 28(2): 28-29, 35.
- [10] 吴智慧. 木材漂白技术(二)[J]. 建筑人造板, 1992(3): 30-32.
- [11] 刘一星. 木材视觉环境学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994.
- [12] 徐行. 仪器测色在纺织工业中的应用[J]. 纺织学报, 1982, 3(12): 42-48.
XU H. Introductory description of instrumental colour measurement and its application in textile industry[J]. Journal of Textile Research, 1982, 3(12): 42-48.
- [13] Dannacher J, Schlenker W. The Mechanism of Hydrogen Peroxide Bleaching[J]. Text Chem Color, 2014, 28(11): 12-13.
- [14] 陈玉和, 胡伟华, 常德龙. 泡桐木材漂白过程中双氧水分解率的研究[J]. 木材工业, 2001, 15(6): 6-8.
CHEN Y H, HU W H, CHANG D L. Study on decomposition rate of hydrogen peroxide in *Paulownia* wood bleaching[J]. China Wood Industry, 2001, 15(6): 6-8.

(本文编校 张 鹏、向 琴)