

泡桐单板染色因素对上染率的影响

陈玉和¹, 陆仁书², 李宗然¹

(1. 国家林业局泡桐研究开发中心, 郑州 450003; 2. 东北林业大学林产工业学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 对泡桐单板染料上染率的影响因素进行研究。试验材料为 0.5 mm 漂白泡桐刨切单板, 染料为酸性大红。结果表明, NaCl 对上染率作用显著。随 NaCl 浓度增加, 上染率明显增加, 但超过 1% 时反而下降; 染色温度对上染率影响极显著, 随温度的升高, 上染率增加, 90℃ 时达到最大值; 随染色时间的延长, 上染率逐步增加, 直至染料在木材中的扩散和吸附达到平衡。0.5 mm 泡桐单板在 90℃ 染色 3 h, 可达到要求的染色效果; 染料浓度不同, 上染率也不同, 1% 浓度的上染率最大; 随着染液材积比的增加, 染料吸附量也增加, 适宜的染液材积比是 15:1; 乙酸对泡桐单板上染率有促进作用, 最佳浓度 1.5%。

关键词: 泡桐单板; 染色; 上染率

中图分类号: S792.43 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2000)01-0008-04

Study on Dye Up-take in *Paulownia* Veneer Dyeing

CHEN Yu-he¹, LU Ren-shu², LI Zong-ran¹

(1. Paulownia Research and Development Center, State Forestry Administration, Zhengzhou 450003, Henan;

2. College of Forest Products Industry, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract The study found that the major factors affecting dye up-take were the constitution of the liquor and the parameters of dyeing process. The 0.5 mm sliced *Paulownia elongata* veneer was dyed in an experiment by the acid bright red. It was shown that NaCl produced an obvious effect. The percent of dye up-take increased with the increase of NaCl concentration and then decreased after highest point at 1%. The dye up-take increased with increase of liquor temperature. The percent of dye exhaustion gradually ascended with the time going in experiment until to reach the adsorption equivalent state. The result was satisfied for the 0.5 mm sliced *Paulownia elongata* veneer at 90℃ for 3 h. The dye up-take was different with the change of dye concentration, and the best concentration was 1%. The adsorption was different with the change of the bath ratio of the liquor to wood. The suitable bath ratio was 15. Acetic acid took an active part in promoting the percentage of exhaustion with the best concentration of 1.5%.

Key words *Paulownia* veneer; Dyeing; Dye up-take

染色是一种古老的装饰工艺, 中国、印度和埃及早在史前就用某些天然染料来染色。1856年铂金发明合成染料以后, 人们对染料的染色原理不断进行研究。有机染料在木材加工领域的使用始于 1913年, 用苯胺紫对立木染色。1936年西田博太郎^[1]介绍了日本用染色木材制造家具、玩具和木制品的情况, 使用的染料是直接染料、酸性染料、碱性染料和植物染料,

认为热水染色法要比冷水浴法染色渗透性好, 染色效果佳; 木材树种不同, 染色难易程度也不相同。1964年大川勇等^[2]用自然浸渍的方法浸渍木材。由于木材尺寸大, 木材内部难以均匀染色, 因此试验了煮染法。近些年布村昭夫、横田德郎、基太村洋子等^[3-5]对木材的染色工艺和机理作了较为系统的研究。1995年武井升等^[6]用木材的吸光系数(K)与散射系数(S)之比 K/S 作为染料吸收速度方程的主要参数, 并用测色仪对理论进行了验证。我国对木材染色进行探索始

收稿日期: 1999-03-19
作者简介: 陈玉和 (1963-), 男, 国家林业局泡桐研究开发中心副研究员, 东北林业大学博士生。

于 80年代末^[7,8]。

木材上染率受很多因素的影响,而染料的水溶液又是一个复杂的体系。除染料本身的结构外,还随溶液浓度、染液温度以及染液中盐类、助剂的性质和浓度等因素而变化。本试验主要研究木材染色过程中染液主要组成及染色主要工艺参数对上染率的影响。

1 试验

1.1 试验材料

兰考泡桐 (*Paulownia elongata*)刨切单板: 由河南商丘桐木加工企业集团提供。每种试验取 5 个试样,试样大小为 50 mm× 70 mm× 0.5 mm,漂白待用,含水率 10%。染料: 酸性大红 GR

1.2 试验设计和方法

木材染色的上染过程是染料离开染液向纤维转移,并透入纤维内部的过程。随着时间的推移,纤维上染料浓度逐渐增高,而染液浓度相应下降。纤维吸附的染料量占投入染料总量的百分率为上染百分率,上染百分率与时间的关系即上染速率曲线。在研究染色过程中,需要测定染料在溶液中含量或木材上的吸附量,其测定方法有多种。本研究利用吸光度 A 与浓度 C 之间的直线关系,采用可见光分光光度计测定染色前后的染液的吸光度,了解染色前后染液中染料的浓度,据此计算泡桐单板对染料的吸附量。染色前后染料浓度的变化量与染色前染液浓度的比值为上染率。各试验因子对上染率影响的试验设计见表 1

表 1 各试验因子对上染率影响的试验设计

Tab. 1 The design of experiment on factors affecting the dye up-take

试验因素	试验号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NaCl 浓度 /%	0	0.5	1	1.5	2	2.5		
温度 /℃	50	60	70	78	85	91	97	
时间 /min	10	20	30	60	120	150	180	240
染液浓度 /%	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3	
染液材积比	5	10	15	20	25	30		
乙酸浓度 /%	0	0.5	1	1.5	2			

1.2.1 NaCl 浓度 染液的组成为 1% 染料和 0.1% 乙酸,染液材积比(简称液比) 15∶ 1,按表 1 配制 6 份 300 mL 染液,在每份染液中取 30 mL 作染色前吸光度分析。将剩余 270 mL 染液分成 2 等份,分别倒入烧杯中,一份作染色试验,另一份作空白试验。将试件置入装有染液的烧杯中,压实后和空白试液烧杯同时放入水浴锅中,30 min 升温至 90℃后,保温 2.5 h 取出染色试样,将染色残液和空白试验液分别倒入量筒,加蒸馏水至 135 mL,测其吸光度。

1.2.2 染液温度 染液的组成为 1% 染料和 0.1% 乙酸,液比 20∶ 1,试验设计见表 1。按要求配制 7 份 400 mL 染液,在每份染液中取 50 mL 作染色前吸光度分析。剩余的 350 mL 染液分成 2 等份,分别作染色试验及空白试验。将试件置入染液中,压实后和空白试液液烧杯同时放入水浴锅中,30 min 升温至设定温度后,保温 2.5 h 取出试样,将染色残液和空白试液分别倒入量筒,加蒸馏水至 175 mL,测其吸光度。

1.2.3 染色时间 染液的组成为 1% 染料,0.1% 乙酸,1% NaCl,0.1% 渗透剂,液比 15∶ 1,染色时间设计见表 1。按要求配制 8 份 300 mL 染液,在每份染液中取 30 mL 作染色前吸光度分析。剩余的 270 mL 染色液分成 2 等份,分别作染色和空白试验,在 90℃染色至设计时间。取出试样,测定残液的吸光度。

1.2.4 染料浓度 根据表 1,将不同浓度的染液,液比 20∶ 1,按配方要求配制 7 份 200 mL 染液,每份染液取 25 mL 作染色前吸光度分析,剩余的 175 mL 染色液进行染色试验。在 90℃下保温 2.5 h,取出染色试样,测残液的吸光度。

1.2.5 酸性大红染色液比试验 染液组成为 1% 染料和 0.1% 乙酸,按表 1 染液材积比配制 6 份染液,并作染色前吸光度分析,然后分别作染色试验,试验在 90℃保温 2.5 h 取出染色试样,测吸光度。

1.2.6 乙酸浓度 染色液的组成为 1% 染料,按配方添加乙酸,液比 10∶ 1,按配方要求配制 5 份 200 mL 染液,每份染液中取 20 mL 作染色前吸光度分析,剩余的 180 mL 染液分成 2 等份分别作染色试验和空白试验。试件置入染液烧杯中,在 90℃下保温 2.5 h 取出试样,分别测定残液和空白试液的吸光度。

2 结果与分析

2.1 NaCl 浓度对泡桐单板染料上染率的影响

从上染率曲线(图 1)可见,随着 NaCl 浓度的增加,上染率明显上升。当 NaCl 浓度为 1% 时,上染率为 27.22%,约为不加 NaCl 时上染率的 3 倍。当 NaCl 用量继续增加时,上染率反而降低。当 NaCl 浓度达 1.5% 以后又继续上升。试验表明,NaCl 可以提高上染率,对染料有促染作用,合适的 NaCl 浓度为 1%。

NaCl 对染料的促染作用是其能降低或克服上染过程中纤维上的电荷对染料色素的库仑斥力。木材纤维在中性染液中带有负电荷^[9],染色时,纤维周围

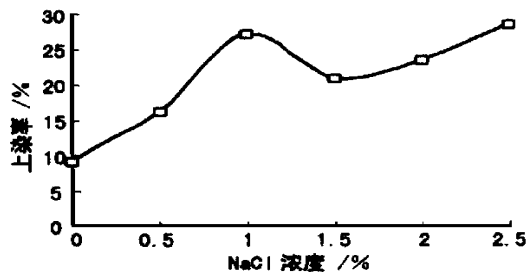


图 1 NaCl浓度对泡桐单板染料上染率的影响

Fig. 1 Effect of NaCl concentration on the dye up-take

的染料钠离子由于库仑引力,向纤维界面转移。在纤维界面附近作扩散层状态分布,界面上的浓度最高,随着距离增大,浓度逐渐降低,直至和染液本体一样。

作为分子(离子)间的引力来说,范德华力的有效距离很小,库仑力的作用距离比其大得多。染料阴离子在接近纤维界面时,首先受到纤维所带电荷斥力的影响,只有那些由于分子碰撞,在瞬间里具有更高的动能,足以克服这种斥力的染料阴离子才能突破障碍进入到一定距离以内。这时范德华力对它们发生的作用超过库仑斥力,木材与染料阴离子便发生吸附。染料阴离子所受的电荷斥力大小和其本身所带的电荷数有关,即电荷效应和染料分子所含磺酸基的多少有关。

在染液里加入食盐,增加了额外的钠离子和氯离子。前者受纤维电荷的吸引,而后者则受到排斥。在钠离子的遮蔽作用下,染料阴离子接近纤维表面所受斥力大为减弱。随着NaCl浓度进一步提高,过高的NaCl浓度会增进染料对纤维的吸附力,引起染料聚集,上染率反而下降。

2.2 温度对泡桐单板染料上染率的影响

温度对上染率的影响见图2。从图2可见,温度对泡桐单板染料上染率的影响极显著。温度50℃时,上染率是5.68%,随着温度的升高,上染率略有增大。在90℃时,上染率急剧增加,达到12.58%。但过高的温度不利于木材对染料的吸着,如温度为100℃时,上染率降为9.01%。合适的温度是90℃。

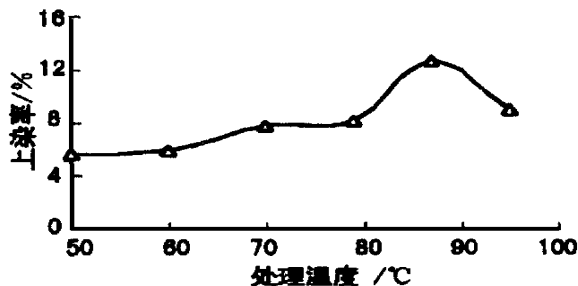


图 2 温度对泡桐单板染料上染率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the dye up-take

提高温度使分子得到更大的能量,克服库仑力,增加了木材发生碰撞形成范德华力的机会。染料阴离子向纤维转移的过程中,必须带着自身的钠离子一起移动以维持电性中和。但是纤维界面附近的钠离子浓度本来就较染液本体中高得多,要它们从浓度低的地方向浓度高的地方转移需消耗能量;提高温度可显著降低染料的聚集程度,增加染料分子的扩散性能。上染时染料随着染液的流动到达扩散边界层,再通过染料自身的分子运动,扩散到木材纤维表面,进而通过细胞腔、胞间隙、胞壁毛细管系统和纤维素无定型区向木材内部扩散。由于木材的微毛细管系统孔隙较小,染料要扩散进入木材,其聚集体必须进行解聚,使染料呈分子状态流动,提高温度可增加染液的流动性。在紧贴木材的液体中总有一个边界层,在这个边界层里,物质的传递主要是通过扩散而不是通过液体对流来完成,这个边界层为扩散边界层。在上染过程中,染液里的染料浓度逐渐降低,这种降低首先发生在木材外的扩散层边界。为此,染色过程中要保证染液流动,使木材外围的染液不断更新。

2.3 染色时间对泡桐单板染料上染率的影响

染色时间对上染率的影响见图3。从图3中可见,随着染色时间的延长,泡桐单板染料上染率逐步增加。由于木材的结构和化学成分与棉麻纺织品不同,染料对木材的上染是一个逐步的缓慢过程,在短时间内不可能达到染料的扩散和木材的吸着的平衡。从图3还可以看出,在90℃染色4h,仍未达到平衡上染率。根据对染色单板的观测发现,此时单板已染透。在要求不是特别高时,0.5mm厚的泡桐单板在90℃染色3h以上,即能达到理想的染色效果。

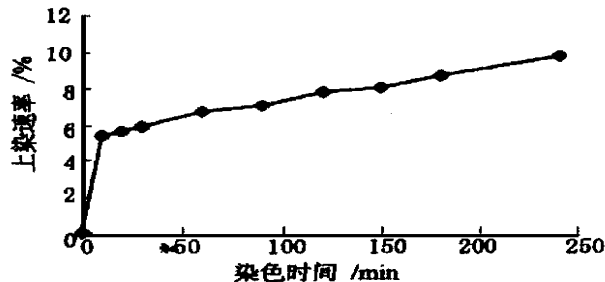


图 3 染色时间对泡桐单板染料上染率的影响

Fig. 3 Effect of time on the dye up-take

2.4 染料浓度对泡桐单板上染率的影响

染料浓度对上染率的影响见图4。从图4发现,染料浓度不同,木材对染料的上染率也不同。随着染料浓度增加,上染率迅速上升,1%浓度的上染率最大,为21.36%。随后随着浓度增加,上染率急剧下

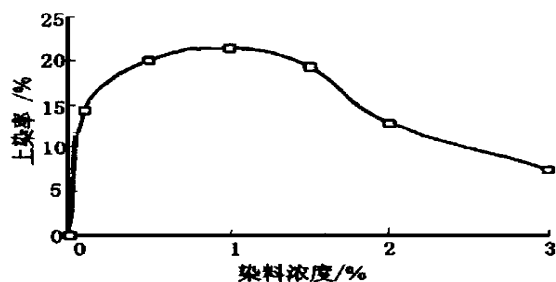


图 4 染料浓度对泡桐单板染料上染率的影响

Fig. 4 Effect of dye concentration on the dye up-take

降,在 3% 时,上染率为 7.42%。当然染料浓度的大小主要由待染产品颜色的深浅决定,从经济成本和染色效率来看,合适的染料浓度应为 1%。

随着浓度的提高,染液里染料分子数量增加,冲破库仑力与木材纤维表面碰撞接触的几率增加。浓度达到一定程度后,木材对染料的吸附达到饱和状态,即木材对染料的绝对吸附量稳定后,浓度的增加使上染率明显下降。但染料分子在水溶液中随条件不同会发生不同程度的聚集,染料的聚集体难以在木材中流动和扩散。过高的染料浓度会使染料发生聚集行为,扩散速度变慢,并且使染色材料产生色疵。

2.5 不同液比对泡桐单板染料吸附量的影响

染色液比与泡桐单板染料吸附量的影响见图 5。从图 5 中可见,随着液比的增加,染料吸附量也增加。但液比过大染液消耗量也越大,成本增加。当液比大于 15 时,染料吸附量的增加值很小,从经济成本和染色效率综合判断,合适的液比是 15:1。

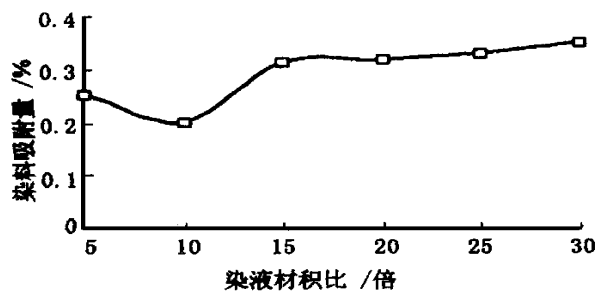


图 5 液比对染料吸附量的影响

Fig. 5 Effect of bath ratio on the quantity of dye adsorption

2.6 乙酸浓度对泡桐单板染料上染率的影响

乙酸浓度对泡桐单板染料上染率的影响见图 6。随着乙酸浓度的增加,上染率略有增加。当乙酸浓度为 1.5% 时,上染率是 22.18%。乙酸对木材染色的促染作用机理类似于 NaCl。在试验中还发现,一定量的乙酸可以提高染色木材的鲜艳程度,但用量过大,有色斑产生。适宜的乙酸浓度应为 1% ~ 1.5%。

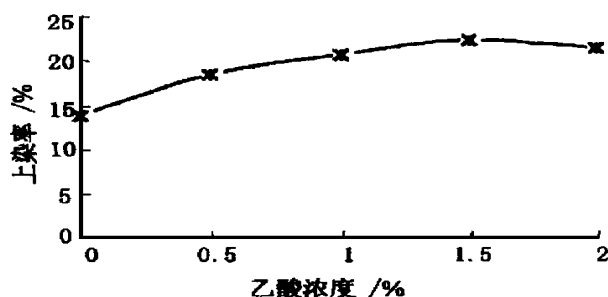


图 6 乙酸浓度对泡桐单板染料上染率的影响

Fig. 6 Effect of acetic acid concentration on the dye up-take

3 结论

1) NaCl 对泡桐单板染色上染率影响显著,随着 NaCl 浓度的增加,上染率明显上升。合适的 NaCl 浓度为 1%。当 NaCl 用量继续增加时,上染率反而降低。

2) 染色温度对泡桐单板染料上染率的影响极显著。随着温度的升高,上染率略有增大,90℃ 时上染率最大。

3) 随着染色时间的延长,泡桐单板上染率逐步增加。在 0.5 mm 厚的泡桐单板 90℃ 时染色 3 h 以上,能达到理想的染色效果。

4) 染料浓度对泡桐单板上染率的影响也不同。随着染料浓度增加,上染率迅速上升,1% 浓度的上染率最大,为 21.36%。随后浓度继续增加,上染率急剧下降。经济合理的染料浓度为 1%。

5) 染液材积比不同,木材对染料的吸附量也不相同,随着液比的增加,染料吸附量也增加。合适的染液材积比是 15:1。

6) 随着乙酸浓度的增加,上染率略有增加,合适的乙酸浓度应为 1% ~ 1.5%。

致谢:在试验和文章的写作过程中受到中南林学院郑睿贤教授的指导,谨此致以衷心的感谢。

参考文献:

- [1] 西田博太郎. 杂货染色法 [M]. 日本: 工业图书, 1973, 259.
- [2] 大川勇, 等. 木材浸透染色法 [M]. 日本: 工艺技术, 1964, No. 8, 1.
- [3] 布村昭夫, 等. 加压染色法 [N]. 北海道林产试验月报, 1966, 16, 15.
- [4] 横田德郎. 木材中药剂的浸透、扩散 [J]. 日本: 木材工业, 1968, V 23(7), 9~13.
- [5] 基太村洋子, 等. 木材的染色性 (第 1 报), 木材构成成分的染色性 [J]. 木材学会志, 1971, (7): 292~297.
- [6] 武井升, 等. 染料对木材的染着性 [J]. 日本: 涂装工学, 1995, 2, 77~81.
- [7] 陈云英. 人造径切木制造中单板深度染色工艺的探讨 [J]. 北京木材工业, 1989, 1, 39~39.
- [8] 张广仁, 李坚. 木材涂饰原理 [M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1990.
- [9] 李坚, 等. 木材科学 [M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994.