

木材的变色

峯村伸哉

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要:本文论述了木材变色的特征及其防治措施,介绍了有代表性色调的变色特征、除色和防变色方法,同时探讨了已变色木材的普通除色方法、变色木材的利用以及药液处理时应注意的事项。

关键词:木材变色;铁污染;除色

中图分类号:S781.4 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2002)02-0005-04

Wood Discoloration

Nobuya MINEMURA

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: The author described the characteristics of representative wood discoloration, its removal way and preventing method. Furthermore, how to find the removal way of discoloration and utilization of the discolored wood was also discussed.

Key words: Wood discoloration; Iron stain; Staining removal

1 变色的分类

木材除含纤维素、半纤维素、木素等主要成分外,还含有少量酶、酚类抽出物及无机盐类等。有机物成分容易被微生物分解、与化学药物产生反应、在光和热的作用下发生物理化学性质的变化。上述原因最终会导致木材构造的破坏,而木材变色可以看作发生反应的最初阶段,虽然不会严重影响其强度,但是却在很大程度上左右着商品价值^[1~4]。

根据不同原因引起的变色特征,木材变色可分立木和采伐后变色两大类。其中采伐后变色可能由木材内含物引起,或者某种外部原因造成。外部原因又分为化学、物理、生物 3 类,表 1 列举了实例。

2 黑变污染

2.1 特征和原因

木材变色最难处理的是黑变,变色原因主要是铁的附着,以及霉菌和木材内部因素等。

铁污染变色是因为木材中的酚类成分与铁接触,发生了化学反应生成黑色化合物而导致的材色污染。主要发生在含酚类成分多的心材部位,多呈小斑点状

或丝状,边材部少见,在斑点状污染的中心部位可见到铁屑。每 1 m² 的柞木(栎属, *Quercus*)只要有 0.8 mg 的铁屑遇水成离子状态,就会使木材发生黑变。

表 1 木材变色的分类

Tab. 1 Classification of the wood discoloration

状态	发生源	变色原因	实例
采伐后	外部原因	生物:微生物的繁殖	边材青变
		化学:金属离子的附着	铁黑色斑
		酸性物质的附着	氨基树脂涂抹后的红变
	物理	碱性物质的附着	水泥附着褐变
		加热	干燥时的垫木痕迹
		光照射	报纸黄变
立木	内在因素	酶	氧化酶引起的红变
		无机离子	杉木心材的黑变
		树脂胶	表面渗出
		打枝不完全	褐色纹
		树木代谢产物沉淀	白色斑点

黑霉繁殖多发生在营养丰富的边材部位,变色部分呈凸起的棉絮状,变色部位和健全部位木材的分界大都不明显。

柳杉(*Cryptomeria japonica*)的黑心现象是由木材内部因素引起,在木材表面呈现带状黑色。此种黑变有些在采伐时就已经发生,有些则在采伐后发生。采伐后木材变黑是木材内无机离子的弱碱性作用所

收稿日期:2001-12-10
作者简介:峯村伸哉(1938-),男,中国林科院木材工业研究所 JICA 项目日本专家,博士。

致^[5],或木材中酚类成分在空气中发生氧化所引起。

2.2 黑变的去除与预防

2.2.1 铁污染黑变的去除与预防 铁污染是由于铁遇水变成铁离子,与木材发生反应所致。去除铁污染的方法是用5%左右的草酸水溶液涂布铁污染处,木材黑色可立即消失,但时间长了又会变黑。光照越强,木材变色的速度越快,这种返色现象也越容易发生,例如阳光直射状态下放置2~3 h就会变黑。为防止二次变黑,可将木材用草酸水溶液处理除色后,马上再涂上磷酸盐。从价格和安全性方面考虑,以浓度5%的磷酸二氢钠水溶液最为适宜。图1为被铁污染的柞木经草酸除色后,涂布磷酸二氢钠,再用聚氨酯涂料涂饰,经光照促进试验后测得的光变色结果。为了进行比较,图中也记录了未涂磷酸盐和未受铁污染木材的数据。由图1可知,涂布磷酸二氢钠和未受铁污染柞木的变色程度一样,而仅涂草酸的木材变色厉害,返色严重。

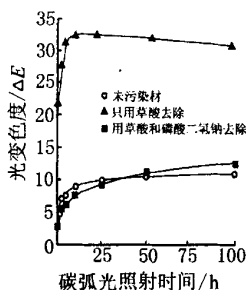


图1 去除铁污染后经聚氨酯涂料涂布的柞木光变色度

Fig. 1 Quantity of photo-induced discoloration of iron stained Oak that was decolorized and painted with polyurethane

在木制品生产和加工利用过程中,防止铁污染的具体方法如下:

(1) 避免铁与木材接触。成材防腐处理是将防腐剂水溶液放入铁罐,然后将成材放入其中浸渍。由于铁溶于水与木材成分发生反应,常见到防腐剂液和成材表面变黑现象。为防止这种现象的发生,可在处理罐内壁进行涂饰加工,以隔离铁与处理剂溶液;热压机压制胶合板时,若单板含水率太高,板面会发生变黑,也是因为压板的铁离子溶入单板的水中所致。为防止黑变,可在热压板和木材之间夹放不锈钢板或硬铝板垫板。

(2) 尽可能避免水与铁接触。当铁与木材非接触不可时,如单板旋切时,旋切机切削刀刀碰到硬节便会有微细的铁粉接连不断地飞溅到单板表面,此外,单板与刀刀缺损部位的紧密接触等都会使单板受到

铁污染。因为单板水分含量高,在附着铁粉部位和应力集中部位的木材就易发生斑点状或丝状污染。要防止此种污染,必须经常研磨旋刀,使刀刃保持锋利状态,同时木材充分软化后再进行旋切等。

(3) 添加快速捕捉铁的物质。在木方水煮软化时,铁溶于热水,而溶入铁离子的水与木材接触也会造成污染。为防止这种污染,可预先将能与铁离子发生快速化学反应并捕捉铁离子的螯化合物(如乙二胺四乙酸)放入热水中。

(4) 使用铁的替代品。用铁钉制的木栅栏在室外使用时,遇雨水后钉子部位就发生丝状的黑色污染。防止办法可用不锈钢和铜钉代替铁钉。

2.2.2 霉污染的清除和预防 因霉菌繁殖产生的黑色物质是霉菌体本身或其代谢产物。最好的清除办法是用碱性漂白剂使其分解,可用1%左右的次氯酸钠水溶液涂布或浸渍变色木材,但这种处理也会使木材本色脱色,要慎重使用。

霉菌繁殖需要养分、空气、适当的温度和水分等条件,消除这些条件就能预防霉菌引起的变色。例如木材涂布防腐剂使其不能提供养分给霉菌,低温冷库保管或制材后马上干燥等。

2.2.3 柳杉黑色污染的清除和预防 柳杉木材的色变可深至木材表面以下1 mm处,且不易清除。预防采伐后变黑的有效措施是涂布酸性物质,螯化物。从尽可能不影响木材本色考虑,可采用5%的磷酸或草酸水溶液涂布刚锯好的木材。采伐后变黑的是部分人工林木材,可从原木端头分辨哪种木材发生了黑变,若原木端头已成黑色,锯制的板材也已变成黑色。

3 红变污染

3.1 特征与原因

木材内酚类成分因酸性物质的附着,与木材内氧化酶及空气中的氧发生氧化反应等就会变成红色。这种红变污染多在木材表面大片发生,例如用氨基醇酸涂料时,添加的酸性固化剂过量,涂布后的材面会变成红色;刚采伐的赤杨(*Alnus japonica*)在氧化酶的作用下,木材表面全部变红^[6];泡桐材(*Paulownia* spp.)也会发生大面积红变。

木材导管若发生红变,材面就呈红斑点或丝状变色^[7]。通过显微镜观察可见,在导管中有变红的蜘蛛网状物和孢子囊,这可以认为是真菌在导管内繁殖生成的红色物质。

3.2 红变的清除与预防

用氨基酸涂料涂饰木材时,酸性物质易与酚类

成分发生化学反应而红变,将其用碱中和可减轻红变的程度,但不能完全消除。利用漂白剂分解可以除色,但也损害了木材原来的材色。菌类繁殖变红的物质是菌体或其代谢产物,用亚硫酸氢钠这种性质柔和的还原性物质涂布,既不损害木材原色,又可以清除红色变色,说明红色物质很可能是醌类物质。

红色污染的预防主要有:

(1)如果是因涂布酸性物质引起的污染就应尽可能控制酸性物质的使用量,在使用涂料固化剂时要保证较高的环境温度,以促进固化反应,从而可减少固化剂的用量。

(2)对于酶导致的污染,只要没有合适的酶的生成环境便可防止。酶可认为是在弱酸或中性条件下具有活动能力的蛋白质物质。预防方法,一是对木材表面进行酸性或弱碱性处理;二是通过煮沸、高频加热改变蛋白质性质。

(3)引起变色的物质为水溶性时,可用大量的水使这种物质连续不断地溶出。过去,防止泡桐材变红通常是把锯材长时间放在室外雨淋,使引起变色的物质被水溶出,也可以在此原理的基础上采取促进溶解的方法。

(4)预防菌的繁殖。因为菌是在伐后入侵的,所以采伐下的原木应尽快锯解和干燥。在原木长途运输过程中,应尽量保持低温状态下的运输和保管,否则就难以预防菌的入侵。

4 褐色污染

4.1 特征和原因

许多木材因光照而发生褐变,有些甚至在室内间接的光照下也会褐变,尤其是白色和经过漂白的木材,褐变更加明显。褐变的原因之一是与木材内的酚类物质结合的羧基侧链的双键吸收紫外光能,在分子内部进行聚合反应。

酚醛胶合板放在室外雨淋会发生褐变,其原因是胶合板固化时使用的碱性药剂(催化剂)在雨水中溶解与木材成分发生反应。另外,木材褐变也会污染其他的物品。例如胶合板模板内的灰浆凝固时排出的水呈褐色,如果这种褐色的水流到下面浅灰色空心砖墙体上,会使其表面产生褐色的污物。

4.2 褐变的清除与预防

目前,清除光褐变唯一的方法是使用氧化漂白剂进行漂白。墙体被褐色污染后,用次氯酸钠漂白剂可以有效分解,由于墙体有无数孔隙,要清除细孔内的褐色污染物,采用分解的方法比用碱溶液溶解的效果

更好。另外,墙体是碱固化物质,使用酸性漂白剂会破坏墙体性能,因此不能使用酸性漂白剂。

预防褐变的方法:

(1)预防光变色有3种方法:①改变木材中羧基的吸光性,使之不能吸收光能。具体做法是在木材表面涂布氨基脲;②预先涂布逐渐分解褐变的先导物质药剂,如涂乙二醇^[8],这种药剂也有分解有色物质的作用,可有效地抑制白色材、漂白材的褐变,但不适于黄檀等有色材种;③预先涂布吸收紫外线的药剂。由于紫外线对色变影响最大,所以可在木材表面涂布紫外线吸收剂。

(2)预防酚醛树脂胶合板褐变:要防止胶合板不要被雨淋,或者改用其他类型的耐水胶粘剂。

(3)预防灰浆硬化时排出褐色污水的办法:选用遇碱不易变色的单板作为混凝土模板胶合板的表板,或者预先在板面进行涂饰加工等。

5 黄色污染

5.1 特征和原因

针叶树材的边材含水率较高,若长时间处于温度40℃左右和高湿状态就会变黄。大量木材放在狭窄空间里干燥时亦会出现同样的现象,原因是木材内的氧化酶和酚类物质的作用致使木材变色。

5.2 黄变的清除和预防

用库叶冷杉(*Abies sachalinensis*)边材加工筷子时常发现有黄变,用沸水浸泡和氧化漂白剂处理便可去除,但沸水浸泡的方法最安全。黄变也与霉有关,采用加热、调节pH值等是有效的防止方法,考虑到木制品与生活食用有关的用途,所以还是以沸水浸泡和高频加热的处理方法最为安全。

6 除色方法的试验步骤

木材变色是由多种原因引起的,找到原因也就容易找到消除的方法。但当变色原因不明时,可用各种清除方法进行试验,从中找出最合适的方法。去除变色的方法可分为3类,具体试验步骤如下:

(1)提取变色物质 首先用脱脂棉蘸水、酒精或涂料用稀料等有机溶剂试涂拭变色部位,若脱脂棉变色,表明用该液体浸泡或涂布,有可能去除变色;也可以试行在120℃温度加热5min,变色物质可能液化或气化。如柚木人工林木材的丝状黑色斑点变色物质可溶于有机溶剂,同时经加热可消失;另外,黄檀属(*Dalbergia* spp.)、柿属(*Diospyros* spp.)、柚木(*Tectona grandis*)等有色木材,木材本身的材色有时也会

溶于某些有机溶液,在用溶解法为这类木材消除变色物质时,应尽可能从乙醇、丙酮、甲苯等溶剂中选择那些只溶解变色物质、不溶解木材本色的溶剂。

(2) 破坏引起变色的物质和结构 分别用 15% 过氧化氢水溶液(用氨水调准 pH 值至 10), 5% 次氯酸钠苏打水溶液拭涂在变色部位,放置一夜。若可完全除色,再用更低浓度的水溶液拭涂,多次反复后,确定一个最低的漂白剂使用量。亚氯酸钠也是一种漂白剂,但是这种漂白剂若有未分解物残留在木材内,遇冲击时会有着火的危险。

用 5% 草酸水溶液涂布在变色部位并放置 30 min, 如果脱色就说明可能是铁引起的变色。但是草酸分解有机物的作用较小,因变色原因不同,有些需放置一夜才脱色;用浓盐酸涂于变色部位,如果脱色,则可能是钙的化合物引起的变色。盐酸液应尽量使用低浓度,而且用后要用水冲洗。

(3) 改变物质结构 选择可与官能团(羟基、羰基等)和碳的双键易发生反应的化学药液作脱色剂,例如拭涂 10% 的亚硫酸氢钠, 10% 的羟氨,或 10% 的氢化硼钠等水溶液。选择脱色药剂的前提必须是完全无害的,并能在常温常压状态下发生反应且不影响木材原色,价格低廉,用后不返色。

7 变色材的利用及应注意的问题

变色材经脱色处理,其价值不及正常木材,且脱色也需要投入经费。在此情况下,变色木材利用的可取之径不是对其进行脱色处理,而是按材色进行着色处理,使其材色一致而得以利用。

着色应尽量采用低投入、安全的方法,可采取比变色材材色更深的暗色系进行着色,如将铁污染木材涂布氯化亚铁水溶液,可使木材统一成黑色。这种方法还适合于有节材,这种木材虽无特别的变色,但调

色处理可使整体木材的色调趋于统一;同一柚木表面有时存在绿、红、灰色等多种材色,若涂上浓硝酸,整个材面就变成黄褐色,接近柚木材的本色。应注意的是,木材大量使用强酸着色后,必须涂布碳酸钙弱碱药剂中和;氨是碱性气体,对木材的浸透性强,将木材放置在氨气中可进行褐色色调的着色,特别对含有酚类物质的柞木和落叶松(*Larix* spp.)材着色效果显著;氨可与甲醛发生反应生成六次甲基四胺,也有中和酸的特性。脲醛树脂胶胶合板、刨花板经氨处理,不但可统一材色,也可脱甲醛,板材的环保和耐水性能都得以提高^[3]。

进行材色处理时还要考虑处理对后续加工的影响。例如处理材被用于胶合或涂饰加工时,必须确保所用化学处理药剂对胶粘剂或涂料的固化无负面影响。此外,还需在充分了解药品特性、熟知安全的使用方法,在有关法规的指导下,使用后的药剂要按有关要求进行处理。

参考文献:

- [1] 峯村伸哉. 木材调色[J]. 木材工业(日), 1983, 38: 363~369.
- [2] 今村博之, 等. 木材利用化学[M]. 日本: 共立出版, 1983, 215~227.
- [3] 峯村伸哉, 等. 木材调色(2)[J]. 北海道林产试验报告, 1995, 85: 1~143.
- [4] D N-S Hon, et al. Wood and Cellulosic Chemistry[M]. Sec. Ed., Marcel Dekker, Inc., 2001, 385~442.
- [5] 阿部善作, 等. 柳杉心材的黑变现象(第 2 报)[J]. 日本木材学会志, 1994, 40: 1126~1130.
- [6] 寺泽实, 等. 树木的生活组织的苯酚成分(第 5 报)[J]. 日本木材学会志, 1984, 30: 601~607.
- [7] 峯村伸哉. 柞木材的红色污染[J]. 北海道林产试验通讯, 1999, (6): 4~7.
- [8] 峯村伸哉, 等. 木材调色(1)[J]. 北海道林产试验报告, 1979, 68: 92~145.

邮购图书、资料简介

- ◆ 《人造板生产质量管理与检验》 南京林业大学陆肖宝教授主编。系统介绍了人造板生产的工艺及工序控制点; 标准与标准化; 抽样检验; 质量管理及质量保证体系; 有关的人造板国家标准及质量控制的常用方法。16 开 207 页, 邮购价: 25 元
- ◆ 《制材生产技术》 南京林业大学孙友富博士主编。系统阐述了制材理论, 生产工艺过程, 设备使用与维修, 车间流水线设计等技术问题, 及木材运输与保护, 锯材深加工, 制材剩余物利用, 锯条修整, 相关国家标准及检验等。16 开 272 页, 邮购价: 30 元
- ◆ 《胶合板生产技术》 南京林业大学朱典想教授主编。系统介绍了胶合板制造理论, 生产工艺、设备使用及维修, 及特种胶合板的生产。16 开 286 页, 邮购价: 33 元
- ◆ 《纤维板生产技术》 南京林业大学王国超教授主编, 16 开 246 页, 邮购价: 37 元
- ◆ 《世界商品木材拉汉英名称》 2000 年在原书基础上增补内容后再版, 是木材贸易、进口材使用者必备工具书。32 开 394 页, 精装, 邮购价: 60 元
- ◆ 《东南亚热带木材》 第 5 次印刷, 精装, 邮购价: 210 元
- ◆ 《非洲热带木材》 第 5 次印刷, 精装, 邮购价: 210 元
- ◆ 《拉丁美洲热带木材》 第 5 次印刷, 精装, 邮购价: 210 元