

染色单板表层耐水颜色稳定性的研究

顾继友¹, 韦双颖¹, 孟黎鹏¹, 张占文²

(1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨, 150040; 2. 长春中意木业有限公司, 长春 130031)

摘要: 采用不同种类固色剂对染色桦木单板进行后处理, 探讨其对染色单板表面耐水颜色稳定性的影响。结果表明: 6 种金属盐中, 用 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 浸泡处理, 综合固色效果最好; Na_2SO_4 等其他 5 种的固色效果较差, 不适用于固色。与 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、固色剂 Y 相比, 单板染色后涂刷壳聚糖, 能有效提高耐水颜色稳定性, 且颜色均匀, 固色效果最佳。

关键词: 染色单板; 耐水颜色稳定性; 壳聚糖; 后处理

中图分类号: TS653.2; TS193

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2007)05-0005-03

A Study on the Color Fastness of Dyed Veneer to Water

GU Ji-you¹, WEI Shuang-ying¹, MENG Li-peng¹, ZHANG Zhan-wen²

(1. Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China

2. Changchun Zhongyi Wood Co., Ltd., Changchun 130031, Jilin, China)

Abstract: Veneer, dyed by acid dyes, easily fades because of its poor color fastness to water. In order to improve the color fastness to water, the veneers (*Betula* spp.) were treated with different color fastening agents after dyeing, and the influences of the different agents to the dyed veneer were investigated in this paper. The results proved that the veneer dyed with the color fastening agent of $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, compared with other five mineral salts such as Na_2SO_4 , CuSO_4 , etc., had advantages of small color variation and excellent color fastness. The veneer treated by fastening agent Y could also gain a good effectiveness but was not environmentally-friendly. The effectiveness of veneer coated by chitosan after dyeing was the best among those treated with $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ and fastening agent Y, respectively, that not only had small color variation but considerably improved the stability of dyeing.

Key words: veneer dyeing; color fastness to water; chitosan; treat after dyeing

酸性染料渗透性良好, 适合单板的内外均匀染色, 但其染色性较差, 染色后单板很容易褪色而降低染色单板的品质。因此, 提高染色单板耐水颜色稳定性一直是业界研究的重点。

在纺织行业中, 染色结束后通常要进行固色处理, 以提高其耐水颜色稳定性。常用方法有: 染色过程中添加金属盐; 染色后用金属盐浸泡或使用专用试剂(如固色剂 Y)处理等^[1-2]。在木材行业中, 曾用壳聚糖进行木材前处理。对染色效果影响的研究发现^[3-4], 经壳聚糖前处理的染色单板, 耐光、耐水颜色稳定性能大大提高。但由于主要是木材表面残留的

壳聚糖膜着色, 而壳聚糖膜可阻止染料继续向木材内部渗透^[5], 无法实现单板内部染色。而壳聚糖用于染色后单板的后处理的研究迄今尚未见报导。为此, 本试验采用壳聚糖对染色单板进行后处理, 旨在探讨壳聚糖对染色单板颜色稳定性的影响, 以期获得内外匀染、颜色稳定的单板染色效果。

1 材料和方法

1.1 材料

1) 桦木(*Betula* spp.)单板, 规格为 90 mm×50 mm×1.5 mm, 取自黑龙江省山河屯林业局;

2) 表面活性剂: 脂肪醇聚氧乙烯醚(平平加 O); 助染剂: NaCl, 化学纯; pH 调节剂: H_2SO_4 (1%); 染料: 酸性橙 II; 固色剂: 壳聚糖(K 2210, 脱乙酰度

收稿日期: 2006-12-07; 修改稿: 2007-08-08

作者简介: 顾继友(1955—), 男, 东北林业大学材料科学与工程学院院长, 教授, 博士生导师。

95%)、固色剂 Y(双氰胺甲醛树脂水溶性初缩体)和 $K_2Cr_2O_4$, 化学纯。以上试剂均为市售。

1.2 仪器 NF-333 便携式分光光度计, 上海产; SWB-2000 恒温水浴摇床。

1.3 方法

1.3.1 效果检验指标 明度差(ΔL^*)和总体色差(ΔE^*)是判断颜色变化的常用指标^[5]。本试验通过比较以下 3 种差异, 来判别固色剂及固色方法的综合性能: 1) 固色前后单板表层变色情况, 即染色素板和经过固色处理的染色单板之间, 表层的明度差与色差; 2) 固色后颜色稳定情况, 即固色处理后单板和褪色后单板, 表层之间的明度差和色差; 3) 褪色后单板和染色素板的颜色差别情况, 即褪色单板和染色素板表层之间的明度差和色差。

木材颜色的表征采用 CIE(1976)(L^* , a^* , b^*) 表色系统, 颜色测定使用分光光度计。每种试验条件重复 3 次, 取其平均值。

1.3.2 染色方法 本试验设定染料、NaCl 和平平加 O 的质量分数分别为 1%、0.1%、0.05%, 在 pH=4、温度 85℃、浴比为 1:15 左右的条件下, 染色 4 h。

先将各种助剂在 40℃ 时溶解在蒸馏水中, 然后加入染料, 待染料完全溶解后, 开始升温染色, 在 1 h 内达到所需要的温度。温度采用恒温水浴摇床控制, 使染料能在溶液中充分分散均匀。

1.3.3 测量方法

1) 染色单板(素板)明度和色差的测量 先按照不同染色工艺进行单板染色, 再在室温下干燥 24 h 后, 测量单板表面的明度和色差, 以此作为对比基准。

2) 褪色单板的明度和色差的测量 将干燥后的染色单板置于装有 200 mL 蒸馏水的密闭容器中, 放入 65℃ 的恒温水浴加热 1 h, 取出后在室温下干燥 24 h, 测量表面的明度和色差。

1.3.4 固色剂配制

1) 壳聚糖乙酸水溶液的配制 脱乙酰度超过 50% 的壳聚糖可完全溶解于稀酸中, 不易在木材表面留下残留物。配制时, 先将壳聚糖加入蒸馏水中, 静置 1 h, 然后倒入冰乙酸, 充分搅拌至溶解, 配成微黄色粘稠透明溶液备用。

质量分数为 2% 的壳聚糖溶液配比为: $m(\text{壳聚糖}) : m(\text{冰乙酸}) : m(\text{蒸馏水}) = 2 : 1 : 97$; 1% 的壳聚糖溶液配比为 1:0.5:98.5。

2) 固色剂 Y 的使用 固色剂 Y 是阳离子型固色剂, 遇硬水、强酸、丹宁酸以及大量硫酸盐、次氯酸

盐等会产生沉淀。因此, 不能直接添加到染液中, 而是将染色后的单板浸泡到其溶液中。溶液配比为: $m(\text{固色剂 Y}) : m(\text{冰乙酸}) : m(\text{蒸馏水}) = 2 : 3 : 95$ 。由于固色剂 Y 含有甲醛, 不符合环保要求, 本试验只用其作为对比试剂。

2 结果与分析

2.1 金属盐固色处理

根据测试结果, 未经过固色处理的染色素单板, 经过水煮后褪色严重(见表 1)。根据纺织业用金属盐后处理的原理, 本试验首先选用 6 种不同质量分数的金属盐, 分别进行染色单板的固色处理。

处理方法: 单板染色 4 h 后, 直接向染液中添加以下试剂, 继续染色 1 h。变色和固色效果测定值列于表 1。

表 1 金属盐固色处理染色素板的表层变色和固色效果
Tab. 1 The discoloration and color fastness of dyed veneer when treated by various mineral salts

试验号	金属盐 (质量分数/%)	固色前后 单板变色情况		固色后颜色 稳定情况		褪色单板与素 板的色差情况	
		ΔL^*	ΔE^*	ΔL^*	ΔE^*	ΔL^*	ΔE^*
1	未经固色处理的染色素板	0	0	8.30	16.15	8.30	16.15
2	Na_2SO_4 (0.1)	2.04	0.67	4.64	12.13	6.68	12.80
3	Na_2SO_4 (5)	-1.60	2.82	10.61	18.47	9.01	15.65
4	$CuSO_4$ (0.1)	-1.26	5.58	8.09	15.00	6.83	20.58
5	$CuSO_4$ (0.5)	-6.89	7.86	9.52	14.00	2.63	21.86
6	Na_2CO_3 (0.1)	-0.58	5.22	9.44	15.61	8.86	20.83
7	Na_2CO_3 (0.5)	-2.03	8.65	10.05	15.45	8.02	24.10
8	$NaHCO_3$ (0.1)	-0.26	1.91	7.96	16.67	7.70	18.58
9	$NaHCO_3$ (0.5)	-2.63	9.97	10.27	17.85	7.64	27.82
10	$K_2Cr_2O_4$ (0.025)	-12.86	7.81	4.68	3.73	-8.18	11.54
11	$K_2Cr_2O_4$ (0.1)	-17.46	9.88	3.13	2.32	-14.33	12.20
12	$KAl(SO_4)_2$ (0.1)	-2.12	0.03	7.46	10.48	5.34	10.51
13	$KAl(SO_4)_2$ (5)	-2.55	1.02	3.38	6.15	0.83	7.17

注: ΔL^* 绝对值越大表示明度变化越大, “+”、“-”分别表示处理后的试样明度增大和降低。下同。

从表 1 可见: 1) 加入金属盐后, 除了试验 2 外, 其他染色单板的明度均变小, ΔL^* 均为负值。其中 $K_2Cr_2O_4$ 和 $CuSO_4$ 处理后, 染色单板的明度差和色差变化最大。另外, 试剂质量分数越大, 固色处理前后单板的颜色变化也越大。6 种试剂对单板变色的影响依次为: $K_2Cr_2O_4 > CuSO_4 > Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3 > KAl(SO_4)_2$ 、 Na_2SO_4 。

2) 从固色后单板颜色的稳定性来看, $K_2Cr_2O_4$ 固色后单板和褪色后单板的明度差和色差均最小, 固色效果最好, 色差 < 4 NBS; 其次是 $KAl(SO_4)_2$;

Na₂CO₃ 与 NaHCO₃ 无固色效果;其他试剂则有不同程度的提高。固色效果的顺序是:K₂Cr₂O₄>KAl(SO₄)₂>Na₂SO₄>CuSO₄>Na₂CO₃≈NaHCO₃。

增大 KAl(SO₄)₂、K₂Cr₂O₄ 与 CuSO₄ 的质量分数,可提高单板的固色效果,其中 KAl(SO₄)₂ 最为明显,而其他 3 种试剂的效果不明显,甚至下降。

3) 从最终褪色单板和染色素板的颜色差异来看,用 KAl(SO₄)₂ 固色,褪色后和素板的颜色差异最小;用 K₂Cr₂O₄ 固色后,单板的耐水颜色稳定性虽最好,但处理单板的颜色变化太大,失去了固色的意义。

根据上述试验结果,本试验选择质量分数 5% 的 KAl(SO₄)₂ 进行进一步试验。

2.2 壳聚糖后处理

分别以壳聚糖、固色剂 Y 和 KAl(SO₄)₂ 3 种处理剂进行固色试验,固色处理条件:1) 在 35℃ 时,将素板浸泡于质量分数 5% 的 KAl(SO₄)₂ 溶液中 60 min,浴比 1:15;2) 在 35℃ 时,将素板浸泡于溶有固色剂 Y 的冰乙酸溶液中 40 min,浴比 1:15;3) 按表 2 所列条件,涂刷壳聚糖溶液。

从表 2 可见:1) 染色单板使用固色剂 Y 浸泡后,单板的明度提高,其中工艺 C 的单板色差小于工艺 B,且颜色变化很小;工艺 A、B 的固色效果相似,工艺 C 固色效果稍差,但色差变化不大,只有 3.07 NBS。

2) 用 KAl(SO₄)₂ 进行固色处理后,单板色差在 2.5 NBS 以内,几乎不变色。染色单板的耐水颜色稳定性亦显著提高,但固色效果比固色剂 Y 差。3 种染色单板处理工艺的固色效果依次为:B>A>C。

3) 工艺 A 条件下,涂刷壳聚糖的固色效果非常

明显,均优于使用 K₂Cr₂O₄ 和固色剂 Y 处理,几乎不褪色。但是这种方法处理后,单板颜色浸染深入,与处理前的素板颜色差别非常大。染料在单板表层着染过多,导致整个单板染色不均匀。增加壳聚糖的涂刷量,固色后单板明度差 ΔL* 变大,颜色变得更深。

而涂刷壳聚糖后不再进行染色处理,单板变色则非常小,且固色效果明显,优于固色剂 Y,耐水颜色稳定性亦显著提高。3 种处理工艺中,工艺 C 处理单板变色最小,耐水颜色稳定性最好,最终褪色后,单板和素板的色差只有 3.39 NBS。而且可省去干燥工序,提高生产效率,缩短生产周期。

在一定质量分数和涂刷量范围内,壳聚糖的涂刷量对素板的变色和固色效果影响不大。但涂刷量过小,不易涂刷均匀;反之,单板易发硬发脆,表面开裂。本试验范围内,适宜的质量分数为 1%~2%,用量为 1~2 mL。

3 结论

1) KAl(SO₄)₂ 是本试验所选 6 种金属盐中固色效果最好的一种,但处理后单板的耐水颜色稳定性仍不理想;用 K₂Cr₂O₄ 处理的染色单板的耐水颜色稳定性优异,但处理前后单板颜色变化太大;其余 4 种金属盐固色效果不明显。

2) 使用酸性染料,在单板充分浸染后,用壳聚糖后处理,可以显著提高单板的耐水颜色稳定性,且处理前后的颜色变化很小。本试验确定的工艺参数:质量分数 1%~2%,用量 1~2 mL。

3) 与 KAl(SO₄)₂、固色剂 Y 相比,染色后涂刷壳聚糖固色效果最好。此外,壳聚糖安全无毒,对环境友好,来源广泛,且用量少,可以有效控制成本。

表 2 不同固色处理条件下单板表层固色效果的对比
Tab. 2 Comparison of color fastness of dyed veneer treated by chitosan,fastening agent Y or KAl(SO₄)₂

染色单板 处理 工艺	固色处理 条件	固色前后单板的 变色		固色后单板的 颜色稳定情况		褪色单板与素板 的色差	
		ΔL*	ΔE*	ΔL*	ΔE*	ΔL*	ΔE*
A	涂刷 2% 壳聚糖 2 mL/张	-8.74	11.39	0.76	0.68	-7.98	10.71
	涂刷 2% 壳聚糖 3 mL/张	-10.69	8.83	1.26	0.89	-9.43	9.72
	添加 5% KAl(SO ₄) ₂ 浸泡 1 h	-2.55	1.02	3.38	6.15	0.83	7.17
	添加 5% KAl(SO ₄) ₂ 浸泡 1 h	-0.36	1.45	1.71	5.64	1.35	7.09
B	浸泡固色剂 Y 中 40 min	2.39	7.54	-0.67	1.81	1.72	5.73
	涂刷 2% 的壳聚糖 2 mL/张	0.52	4.49	-3.63	1.57	-3.11	2.92
	涂刷 2% 壳聚糖 1 mL/张	0.05	4.29	-4.53	3.52	-4.48	0.77
	涂刷 1% 壳聚糖 1 mL/张	0.86	5.01	1.59	1.44	-0.73	3.57
C	添加 5% KAl(SO ₄) ₂ 浸泡 1 h	0.44	2.26	2.98	7.07	3.42	9.33
	浸泡固色剂 Y 中 40 min	2.14	2.20	0.92	3.07	3.06	5.27
	涂刷 1% 壳聚糖 1 mL/张	1.07	3.64	-0.22	0.25	0.85	3.39

注:工艺 A:单板染色 4 h 后,向染液中添加 KAl(SO₄)₂,再染色 1 h;单板染色 4 h 后,干燥,涂刷壳聚糖,干燥,再染色 1 h;工艺 B:单板染色后,干燥,再进行固色处理;工艺 C:单板染色后,冲洗干净,不经干燥直接进行固色处理。每张单板幅面 90 mm×50 mm。

参考文献:

[1] 于伯龄.绿色天然彩色棉金属盐固色试验[J]. 针织工业,2002,(1):35-37.
[2] 朱亚伟,彭桃芝,张培群.提高浸染法染色色牢度的探讨[J]. 四川丝绸,2003,(1):22-25.
[3] 段新芳,孙芳利,朱玮,等.壳聚糖处理对木材染色的助染效果及其机理的研究[J]. 林业科学,2003,39(6):126-130.
[4] 黄玲,张小溪.壳聚糖在锦纶织物染色中的应用研究[J]. 印染,2005(8):5-7.
[5] 段新芳.木材颜色调控技术[M]. 北京:中国建材工业出版社,2002.

(责任编辑 姜征、赖威)