

染色木材光变色与防止的研究进展

郭洪武¹, 李春生², 王金林²

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局重点试验室, 北京 100091)

摘要: 染色木材与木材一样, 作为室内装修和家具用材, 这些制品的表面均会受到各种环境因素的影响而发生劣化。特别是光的劣化或降解直接影响染色木材的装饰效果。笔者对国内外染色木材的光致变、褪色机理和规律及防止措施的研究进展进行了综合阐述。

关键词: 染色木材; 光变色; 防止

中图分类号: TS195 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2007)01-0012-03

Research on the Mechanism and Prevention of Light-induced Discoloration of Dyed Wood

GUO Hong-wu¹, LI Chun-sheng², WANG Jin-lin²

(1. The college of material science and technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Dyed wood is similar to timber when being used for furniture and interior decorative fittings. Its surface is easily deteriorated by environmental factors, especially by [ultra-violet] light which will directly damage the decorative effect of dyed wood. This article makes a comprehensive review of research on the mechanism and prevention of light-induced discoloration of dyed wood.

Key words: dyed wood; light-induced discoloration; prevention

20 世纪 70 年代初, 在意大利出现了现代木材染色技术和产品^[1]。此后, 许多学者对木材染色的基本理论及技术开展研究, 促进了木材染色技术的应用和工业化生产, 并将产品应用于家具及装饰装修。但是, 因染料种类、木材树种和染色方法的不同, 致使染色木材的耐光性差异较大。因此, 为了改善和提高木材染色耐光性能, 各国学者进行了一定的研究。

1 染色木材光变色的机理和影响因素

前苏联学者卡隆塔罗夫^[2]指出, 决定纤维高聚合物染色耐光性的因素有 4 个: 1) 染料的种类与结构; 2) 染色基质的构造和化学结构; 3) 染料和染色基质键的性质; 4) 辐射光的波长、辐射温度、周围介质湿度、大气组分等。由此可见, 染色木材的光致变和褪

色, 主要是木材与染料两方面的因素。如果对染色木材进行涂料涂装后, 涂膜发生的变、褪色现象, 其变、褪色的程度就与树种、染料、涂料三者有关^[3]。

1.1 染料的种类和结构

有研究表明, 用同一种染料染着不同树种木材, 或不同的染料染着同一树种的木材, 染色木材的光变色程度差异较大^[4]。染色木材的光变色, 主要是染料分子结构中含有较多氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)等助色基团时, 容易生成游离基而不耐氧化, 因而降低耐晒牢度。而染料分子中含有能形成氢键的基团, 或者存在羧基($-\text{COOH}$)、磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、硝基($-\text{NO}_2$)等基团时, 则染色木材耐晒牢度可有所提高^[5]。因此, 这在很大程度上取决于染料的种类和化学结构, 以及染料的分散程度。

1.2 染料与染色基质(木材)键的性质

木材的主要成分为纤维素、半纤维素和木素, 其

主要官能团都具有醇羟基外,半纤维素还有羧基、乙酰基、甲氧基,木素有羧基、甲氧基和酚羟基等,属非中性或弱酸性的高分子聚合物,使木材表面带负电荷。同时,对木材直接染色,染料和木材之间的相互结合力为分子间范德华力或氢键,是物理吸着^[4]。而直接染料属于阴荷性的染料,能与阳荷性的表面活性剂树脂类相结合,生成不溶性的化合物。因此,为了提高直接染料的耐晒牢度,可利用这个原理,采用阳荷性固色剂对染色木材进行固色^[5]。

1.3 染料的染着量与染色工艺

不同染料的染色木材变、褪色与染料的染着量有一定关系^[6]。变色规律表现为:不同染料的染色单板变色方向和程度不同;高浓度染色单板的变色程度大于低浓度染色单板;漂白后染色单板的变色程度大于素材直接染色单板;但木材的染色时间与发生变色的关系不明显^[7]。

1.4 与光变色有关的波长

将王桦木染色单板置于室内墙壁处暴露 1 300 d 后,有 8 种染料染色的单板总色差值达到 10 左右;而用碳弧灯对榉木染色单板辐射 10 h 后,16 种直接染料中总色差值达到 3 左右的有 5 种,16 种酸性染料中有 4 种。染色木材光变、褪色和木材光变色具有同样的波长,主要发生在紫外线波长区域^[8]。

2 染色木材光变色的防止

从研究现状看,防止染色木材光变色的方法主要有:选择耐光性较好的染料;对木材变色物质进行改性;遮蔽和阻断紫外线与氧对木材的直接作用^[9]。

2.1 染料的选定

木材染色用染料的选择,要兼顾染料的染色性能、耐光性及性价比,需通过试验选定。不同的染料,其染色性能各有不同,对于木材中的纤维素、半纤维素选用直接染料较好,酸性染料效果不佳;而木素用直接染料则染色困难,采用酸性染料和碱性染料较好^[10]。对于漂白过的木材,直接染料在浅色区域不能着色,深色区域则可着色;活性染料必须添加助剂以提高木材的着色性能^[10]。

染料在木材中的渗透,是染料、溶剂和木材三者之间共同作用的结果。因此,不管是渗透性能好的染料,还是渗透性能差的染料,为了在木材内部得到较好的渗透性,即使耐光性差的染料也可选择使用^[11]。总之,选定染料应充分考虑木材纤维的性质和被染物的用途、染料的成本,选用染料应注意染料的成分、溶

解度、耐牢度、上染率等多种因素综合考虑,避免木材因染色后发生光变色,影响木制品的使用价值。

另外,通过耐光性颜料着色,也可以减少向板面的光照射量,保持制品表面色彩美的效果,即许多颜料能不同程度的吸收紫外线的辐射。如:50 μm 粒径的透明氧化铁着色涂料,几乎能全部吸收波长在 420 nm 以下的光辐射^[12]。但一般只能用于油漆涂饰的木材着色。

2.2 木材变色物质的改性

关于木材变色物质的改性,认为乙酰化、苯酰化处理效果较好。因此,防止染色木材的变色,可通过乙酰化对木材进行改性处理。如:经乙酰化处理的榉木单板,在染色过程中,可利用木材中的乙酰分散染料染色。当乙酰添加量为 3%~6% 时,阻止其染色木材光变色效果较好,特别是防止黄变效果显著^[13]。另外,采用浓度为 2% 壳聚糖溶液处理木材后再染色,也可提高染色木材的耐光性^[14]。如,将长白山落叶松和山杨等 6 种木材试材,经壳聚糖溶液处理后再染色与未经处理的木材直接染色,进行光变色的比较。结果认为:在石英紫外线灯下辐射 10 h 后,壳聚糖溶液的前处理,可以提高水溶性阴离子染料的染色均一性和发色性。壳聚糖上的 $-\text{NH}_2$ 和染料以离子键结合吸着,因染料与基质(壳聚糖)结合力较强,当染料分子受光激,能量很容易转移,从而使染色木材的耐光性提高^[4]。

2.3 遮蔽和阻断紫外线的作用

通过紫外线吸收剂覆盖引起光变色的波长区域,对防止染色木材的光变色效果较好。如,在氨基甲酸乙脂系涂料中,添加具有代表性的紫外线吸收剂—连三氮杂噁后,测定涂膜的透过率,认为在 380 nm 以下的紫外线区域具有良好的遮蔽效果^[10]。另外,还可采用添加紫外线吸收剂,如苯丙三唑系和铈系、光稳定剂如位阻胺等方法,来提高染色木材的耐光性^[9];或者采用耐光剂,如 2-羟-4-甲氧基苯酮-5-磺酸钠、含氮化合物、聚丙二酸乙二醇酯和聚乙二醇 4000 等处理染色木材,也可提高其耐光性^[8]。

此外,如果把添加紫外线吸收剂的涂料,涂装在经乙酰化处理的木材表面上;或者先用耐光性好的颜料着色,再采用石蜡和聚乙二醇混合后涂布,对防止染色木材光变色的效果更为显著^[15]。

3 今后的研究方向

综上所述,染色木材光致变色与防止的研究现

状,主要集中在木材染色用染料的选择和防止光变色措施等方面的研究。随着室内装饰业和家具业的迅速发展,对染色木材需求量的增加,提高染色木材的性能就成了当务之急。笔者认为,今后的研究应继续开展和探索以下几个方面:

- 1) 开发研制木材染色工艺、染色方法以及调色技术,丰富木材表面涂饰性的研究内容;
- 2) 加强光变色防止措施和染色基质(木材)改性的研究,改善和提高染色木材的耐光性;
- 3) 在染料工艺上,尽量选择工艺简单、环境污染小的路线和品种,积极开发、筛选适合木材染色的蒽醌型染料,提高染色木材的耐光性能;
- 4) 筛选高吸尽率(提高染料利用率)、高固色率、小浴比、快速、低温染色的染料;
- 5) 开发染料染色助剂,增强染料的分散性、溶解性、稳定性,开发染料应用助剂,使染料物尽其用;
- 6) 开发染料新用途,如发展功能性染料等。

参考文献:

- [1] 基太村洋子. 染色木材的耐光性[C]. 第 29 回日本木材学会大会研究发表要旨集,1979(182).
- [2] [苏]卡隆塔罗夫. 纺织物染色的稳定性[M]. 王建荣译. 北京:纺织工业出版社,1989.
- [3] 郭洪武. 涂饰染色单板光变色规律及抑制的研究[D]. 中国林科

院博士论文,2006.

- [4] 李坚,刘一星,段新芳. 木材涂饰与视觉物理量[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社,1998.
- [5] 程允昌. 染色[M]. 北京:中国纺织出版社,1992.
- [6] 基太村洋子,東野正,黑須博司. 木材的染色性(第 4 报)着色量和耐光性[C]. 木材学会志,1989,第 31 回.
- [7] 周宇. I-214 杨木单板染色及光变色的研究[D]. 中国林科院博士论文,2003.
- [8] 基太村洋子,黑須博司,大橋勝彦. 木材及染色木材的耐光性—不同波长氙光的变褪色影响[C]. 日本木材学会大会研究发表要旨集,1987,231.
- [9] 櫻川智史他. 木材的染色与光变色防止[J]. (日)木材工業,1996,51(3):102-106.
- [10] 基太村洋子. 木材的染色机构以及木材成分的染色性与染料溶液的渗透性[R]. 森林总研报告,1994(367):1-52.
- [11] 酒井温子. 木材的多色染(第 3 报)[R]. 奈良县林试木材加工资料,1998(27):33-36.
- [12] [美]Zeno W 威克斯, Frank N 琼斯, S Peter 柏巴斯. 有机涂料科学与技术[M]. 经桴良,姜英涛译. 北京:化学工业出版社,2002.
- [13] 櫻川智史他. 木材的染色与光变色防止[R]. 静冈工业技术中心,1994(39):21-24.
- [14] 平林靖彦. 壳聚糖进行木材表面改性 IV:用间接自然光和荧光灯照射壳聚糖前处理材的耐光性[J]. 塗装工学,1991,26(1):31-39.
- [15] 峯村伸哉,梅原藤雄,佐藤光秋. 木材的调色(第 2 报)[R]. 林场试验场研究报告,1995(84):28-46.

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第 11 页)

森林“三废物”的回收机制,并扩大农业废弃物的利用范围,以保证原料的充足、持续和稳定的供给,提高资源利用率。充足的原料将为植物酚类化合物胶黏剂的发展提供保证。

参考文献:

- [1] 姜征. 农作物秸秆 OSB 与 MDF 的制造技术[J]. 木材工业,2005,19(1):45-49.
- [2] 顾继友. 胶粘剂与涂料[M]. 北京:中国林业出版社,1999.
- [3] 李建章,周文瑞,黄华云,等. 木素-UF 胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂,1996(6):4-6.
- [4] A 皮齐[南非]. 木材胶粘剂化学与工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1989.
- [5] 李忠正,乔维川. 工业木素资源利用的现状与发展[J]. 中国造纸,2003,22(5):47-51.
- [6] 唐星华,饶厚曾. 胶粘剂生产技术问答[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [7] 卢庆曾. 国外木工胶粘剂文集[C]. 北京:中国林业出版社,1991.
- [8] 孙达旺. 栲胶生产工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1995.

- [9] 张求慧,赵广杰. 木材的苯酚及多羟基醇液化[J]. 北京林业大学学报,2003,25(6):74-79.
- [10] Mitsunaga T, Kondo O, Abe I. The phenolations of bark extracts in the presence of boron trifluoride and the reactivities of the products with formaldehyde[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1995, 41(2):200-205.
- [11] Ono H, Yamada T. Cellulosic materials-potential source for adhesives [C]. Chemistry and Adhesion 2000 China Adhesion Scientific Symposium, 2000:44-49.
- [12] 张求慧,赵广杰. 木材液化技术研究现状及产业化发展[J]. 木材工业,2005,19(3):5-7.
- [13] 刘守新,张世润. 生物质的快速热解[J]. 林产化学与工业,2004,24(3):95-101.
- [14] Nrel Technology Brief. NREL turning biomass into adhesives and plastics[R]. National Renewable Energy Laboratory,1994.
- [15] Tsiarzi S, Athanassiadou E. Wood adhesives made with pyrolysis oil[J]. Pyrolysis Network,2000(10):10-11.
- [16] Chan F D, Riedl B, Wang X M, et al. Performance of pyrolysis oil-based wood adhesive in OSB [J]. Forest Prod J, 2001(52):31-38.

(责任编辑 鲍加芬)