

活性染料对杨木单板染色后胶合性能的影响

郭明辉, 曹龙

(东北林业大学生物材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要: 为了研究活性染料对染色单板胶合性能的影响, 分别采用环保型低毒脲醛树脂胶和单组分湿固化异氰酸酯胶进行杨木染色单板的胶合, 测试染色后杨木单板的润湿性和胶合强度, 结果得出: 染色处理能够在一定程度上增加单板的孔隙度, 有利于黏度较低的胶黏剂的铺展, 也有利于改善其胶合性能; 对于黏度较大的胶黏剂则影响不明显。

关键词: 活性染料; 杨木单板; 润湿性; 胶合强度

中图分类号: S792.11; TS193

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2009)01-0018-03

Effect of Reactive Dye on Bonding Performance of Dyed Poplar Veneers

GUO Ming-hui, CAO Long

(Key Lab of Bio-based Material Science and technology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: Reactive dye, being friendly to both environment and human health, is now used in the wood industry to replace acid-based dye materials. However, limited research has led to the understanding of the effect of reactive dye on the surface characteristics of wood veneers. Poplar veneer was used in this study to investigate wettability, surface quality, and bonding strength after being treated with the reactive dye. The results showed that after the reactive dye treatment the poplar veneer had more surface pits and improved bonding strength.

Key words: reactive dye; poplar veneer; wettability; bonding

木材染色是对木材进行改性的重要手段之一。过去一直是利用酸性染料对木材进行染色, 而酸性染料中含有过敏或致癌的芳香胺成分, 取而代之的是对环境和人体更友好的活性染料。由于活性染料和酸性染料的反应机理不同, 导致其与木材的结合方式不同, 进而影响到染色后木材单板的各种加工性能。以往的研究集中在活性染料对木材单板染色的影响^[1-2], 而对染色后木材单板的胶合性能却未见相关报道。为此, 笔者以杨木单板为试材, 采用活性染料进行染色, 再用低毒脲醛树脂和单组分湿固化异氰酸酯胶黏剂进行胶合, 分别测试染色单板的润湿性和胶合强度, 重点分析活性染料对单板胶合性能的影响、趋势和原因, 为生产企业提供参考。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试材 杨木(*Populus*), 采自黑龙江省伊春市林业局, 加工成厚 2 mm 的单板, 含水率 8%;

染料 活性艳红 X-3B(Reactive red X-3B), 枣红色粉末, 溶解度(20℃) 80 g/L, 相对分子量 615; 活性黄 X-R(Reactive yellow X-R), 深黄色粉末, 溶解度(20℃) 80 g/L, 相对分子量为 613; 活性蓝 X-R(Reactive blue X-R), 深蓝色粉末, 溶解度(20℃) 60 g/L, 相对分子量为 890;

胶黏剂 环保型低毒脲醛(UF)树脂, 固体含量 49%~51%, 黏度 200~1 000 mPa·s(25℃); 单组分湿固化异氰酸酯(PAPI)胶, 黏度 8 000~12 000 mPa·s(25℃), 不挥发物>90%;

固化剂 20%的氯化铵(NH₄Cl)溶液, 用量 1 mL/100gUF;

收稿日期: 2008-04-18; 修改日期: 2008-12-02

基金项目: 黑龙江省重点攻关项目(GB06B303-3)。

作者简介: 郭明辉(1964—), 女, 东北林业大学教授, 博士生导师。

其他试剂 渗透剂 JFC、 Na_2CO_3 、 NaCl 、 NaOH ，工业品，均市售；

仪器 JS2000A 接触角测量仪，W202B 型数控恒温水浴锅，万能力学试验机，冷压机。

1.2 试验设计

将杨木单板裁成 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的试样，分成未处理单板、染色单板 A(未经渗透处理)、染色单板 B(渗透处理，染料同 A)、染色单板 C(渗透处理，染料仿紫檀颜色)4 类，各 50 张。

1) 染料配比 染色单板 A 和染色单板 B：活性艳红 X-3B 为 1.5%；染色单板 C：活性艳红 X-3B 为 0.116%，活性黄 X-R 为 0.219%，活性蓝 X-R 为 0.032%。

2) 染色工艺 染色温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$ ，染色时间 180 min，固色时间 30 min，渗透剂 JFC 为 0.2%， NaCl 为 2.5%， Na_2CO_3 为 2.0%，溶比 10:1。

3) 渗透工艺 渗透剂 JFC 为 0.2%， NaOH 浓度为 0.8%，预处理时间 1 h，温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ，溶比 10:1。

4) 热压工艺 涂胶量 150 g/m^2 ；热压温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 1.5 MPa、时间 90 min；卸压后陈放 48 h。

1.3 测试方法

1) 用接触角测量仪 JS 2000A，分别测量 UF 树脂胶黏剂和 PAPI 胶黏剂对未处理单板、染色单板 A、染色单板 B、染色单板 C 的接触角；

2) 参照 GB/T 14074.10-93《木材胶粘剂及其树脂检验方法》测量胶接试材的干、湿胶合强度。

2 试验结果与分析

2.1 活性染料结构及其反应机理

本试验选用的 3 种活性染料都含有二氯三嗪的结构基团，可以在水解条件下产生 Cl^- ，使水溶液呈酸性，主要用于纺织品的染色。由于纺织品的纤维结构与木材的纤维结构类似，都含有活性的羟基基团，可以与活性染料进行亲电取代反应。染色时，染料和水分子同时进入纤维内部并向纤维内部扩散，与纤维素上的羟基发生化学反应生成共价键结合^[3-4]。在染色过程中，活性染料还与含有大量羟基结构的半纤维素发生反应，使活性染料附着在木材的表面和内部，达到均匀染色的目的。同时，活性染料和纤维素反应产生的酸，有可能会影响到木材的胶合强度。

2.2 接触角的测量

影响接触角大小的因素很多，包括测量物质的表面张力、表面粗糙度、含水率以及环境温度和湿度等，

同时溶液自身的固体含量和黏度也会产生很大的影响，在相同的测试条件下，固体含量和黏度较大的溶液其接触角较大。

2.3 活性染料对染色单板润湿性的影响

使用接触角测量仪 JS2000A，采用 UF 树脂和 PAPI 胶分别对杨木未处理单板、染色单板 A、染色单板 B、染色单板 C 液滴后，测量接触角，结果见图 1。

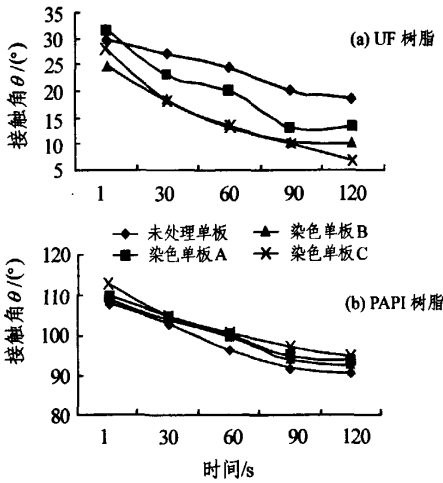


图 1 UF 树脂和 PAPI 接触角分析
Fig. 1 Surface contact angles on poplar veneer after treatment with different resins

2.3.1 UF 树脂的润湿性 从图 1a 中可看出，未处理单板和 3 种经过不同处理的单板，接触角随着时间的延长，均呈逐渐减小的趋势。随着时间的延长，UF 树脂在不同方法处理的单板上，逐步渗透铺展，部分被杨木单板吸收；同时发现，无论是刚开始测量，还是放置 120 s 后再测量，接触角都比较大。

从图 1a 中显示为 $5^\circ < \theta < 35^\circ$ ($\theta < 90^\circ$)，表明 UF 树脂具有良好的铺展性。另外，未处理单板的接触角普遍大于经过处理的单板。这是因为，染色过程中进行了水煮处理，使杨木单板中的部分物质已溶于水，增强了杨木单板的渗透性，从而使 UF 树脂更容易铺展。同时注意到，染色单板 A 的接触角大于染色单板 B 和染色单板 C，这是由于染色单板 C 和 B 进行了渗透处理，显著增加了木材的孔隙度，使胶黏剂能够更好地渗入木材，达到较好的铺展效果^[5]。

2.3.2 PAPI 树脂润湿性 从图 1b 中可看出，未处理单板和 3 种经过不同处理的单板的接触角，随着时间的延长而逐渐减小，但是由于 PAPI 胶黏剂自身的黏度较大，所以，无论是刚开始测量，还是 120 s 后的

测量,接触角都为 $90^\circ < \theta < 115^\circ (\theta > 90^\circ)$,说明 PAPI 胶黏剂不能润湿经过不同处理的单板表面。同时从图 1b 中也发现,这 4 种单板的接触角曲线变化趋势相同,表明单板的染色和渗透处理,都不能明显改善 PAPI 胶黏剂对杨木单板的渗透性。

杨木单板染色处理后,活性染料并没有阻碍胶黏剂的渗透,这主要是因为活性染料的分子相对较小,其与木材中的羟基反应后,主要进入木材纤维素非结晶区和半纤维素中,生成新的物质;另一部分没有反应的染料则以物理吸附的方式,吸附在木材纹孔壁上或纹孔周围,但并没有阻塞纹孔。

由于染色单板 A 在染色前未经过任何化学处理,并且染料配方中,活性染料具有与木材反应并吸附于木材的能力。通过电镜观察到的活性染料附着在木材中,不仅出现在纹孔处,而且在导管壁和纤维细胞壁上也有大量存在。表明了活性染料和木材组分之间能够发生化学反应而生成化学结合,而且能渗透到纤维细胞内;在染色过程中,染料一边向木材中渗透,一边与流经过的木材组分发生化学反应而结合,大大提高了染色木材颜色的均匀性。然而胶黏剂的分子相对较大,其主要是经由木材间隙向木材内渗透,但只需渗透板材的表层(几个或是几十个分子级的厚度),并在板材表面很好地润湿铺展,即可达到较好的胶合强度。证明活性染料并不会引起胶黏剂的渗透困难^[5]。

2.4 活性染料对胶合强度的影响

对这 4 种杨木单板采用 UF 树脂及 PAPI 树脂进行热压胶合试验,其中 UF 树脂的热压试验又分为未添加固化剂、添加固化剂 2 种。参照 GB/T 14074.10-93 进行测试,结果见图 2。

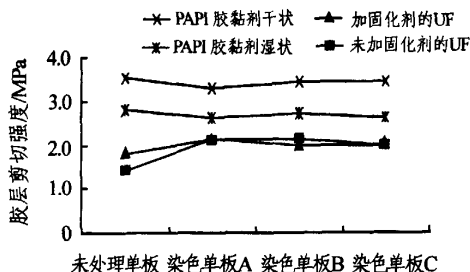


图 2 UF 树脂胶合强度和 PAPI 干、湿状胶合强度

Fig. 2 Bonding strengths of plywood samples under different treatments

2.4.1 对 UF 树脂的影响 从图 2 中可见,3 种经过不同处理的单板,最大胶合强度明显高于未处理单板。这是由于单板经过染色处理后,减小了木材与胶

液的接触角,从而产生较好的胶合性能。对采用 UF 树脂胶合的 3 种单板,添加固化剂与否,胶合后的最大胶合强度均较为接近,且高于未处理单板,说明附着在杨木单板上的活性染料和染色反应后,产生的酸性成分能够促进脲醛树脂的固化,在相同热压时间内达到更好的胶合强度。所以,经过活性染色处理的杨木单板,可能加速 UF 树脂的胶合过程。

2.4.2 对 PAPI 树脂的影响 从图 2 可以看出,用 PAPI 树脂对未处理单板和 3 种经过不同处理的单板分别进行胶合试验,他们的干状胶合强度和湿状胶合强度都基本相同,说明染色处理对 PAPI 胶合性能的影响不明显。另外,未处理单板的胶合强度略高于经过染色处理的单板。这是由于 PAPI 树脂本身的黏度较大,不容易在单板表面铺展润湿;另一方面是由于染色处理后,部分附着在单板表面的染料也会影响单板的渗透,这也与接触角试验的结论相同^[7-8]。

3 结论

1) 对木材单板进行染色处理,能够在一定程度上增加木材的孔隙度,减小了胶黏剂与木材之间的接触角,黏度较低的胶黏剂能够更好的在木材表面铺展,有利于提高板材的胶合性能。

2) 对于黏度较大的异氰酸酯胶黏剂,单板染色处理对胶合性能影响不明显。

3) 单板染色处理后附着在表面的染料和反应后产生的酸性成分,在一定程度上能够促进脲醛树脂的固化速度。即使未加固剂,在相同胶压时间内,也能达到良好的胶合强度。

参考文献:

- [1] 段新芳. 木材颜色调控技术[M]. 北京:中国建材工业出版社, 2002.
- [2] 于志明, 赵立. 木材染色的技术和发展趋势[J]. 北京林业大学学报, 1998, 20(5): 119-122.
- [3] 廖齐, 刘元, 邓洪, 等. 活性染料杨木单板染色工艺[J]. 木材工业, 2005, 19(4): 39-41.
- [4] 丁志明, 赵立, 李文军. 木材染色过程中染液渗透机理的研究[J]. 北京林业大学学报, 2002, 24(1): 79-82.
- [5] 第邓洪, 廖齐, 胡云楚. 活性染料在木材染色中上染率的研究[J]. 染料与染色, 2004, 41(6): 358-359.
- [6] 王满金, 刘一星. 抽提物对木材渗透性影响的研究[J]. 东北林业大学学报, 1991, 19(3): 41-47.
- [7] 李永德, 杨颖霞. 单组分湿固化聚氨酯胶黏剂[J]. 中国胶粘剂, 2002, 12(2): 51-54.
- [8] 黄元波. 湿固化异氰酸酯胶黏剂(YQJ-S)胶接性能及其应用研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2005: 23-34.

(责任编辑 鲍加芬)