

木材光老化的研究进展

秦莉, 于文吉

(中国林业科学研究院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 介绍了日光的分布、木材组分对日光的吸收情况以及木材光老化的机理, 并从木材的化学成分、颜色以及微观结构变化等方面, 分析了光波对木材性质的影响, 为木材及木质材料在室外应用的耐老化性能研究提供参考。

关键词: 木材; 光老化

中图分类号: TS6; S781

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2009)04-0033-04

Review of Research and Development of Photo-Induced Aging of Wood

QIN Li, YU Wen-ji

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

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

Abstract: This paper describes the effects of the absorption of various wave lengths of sun-light and explains the mechanism of photo-induced aging of wood. The effects of light waves on the wood properties such as chemical components, molecular structure, and color and microscopic structural changes are also analyzed. This review provides a useful reference for future research on the anti-aging properties of wood and wood based panels for outdoor applications.

Key words: wood; photo-induced aging

木材及其制品是日常生活和经济建设中用途最广泛的基本材料之一, 也是四大建筑材料中唯一可再生利用的循环经济材料。近年来, 随着建筑业的发展, 木材产品的应用范围由室内扩大到室外, 因而对木材的耐候性能亦提出了更高的要求。

暴露于大气中的木材, 受到周围环境如光照、氧、温度和化学介质等的影响, 可引起木材表面、物理力学等性能发生不可逆的改变, 而逐渐失去原有的优良性能。在这些因素中, 太阳辐射的光能是室外环境中对木材最有害的因素, 在某种程度上, 决定了木材产品的使用年限。为此, 笔者从木材光老化的机理及其对木材性质的影响方面, 对木材光老化的研究进展进行概述, 为我国进一步开展木材在室外应用的耐老化

性研究提供参考。

1 木材的光老化机理

1.1 日光光谱分布及对木材的老化作用

根据波长的不同, 太阳光可以分为紫外区、可见光和红外区 3 个光区, 其中可以辐射到地球表面的光波是紫外光和可见光。紫外光波长范围是 295~400 nm, 占太阳光中的比例为 6.8%; 可见光的光波范围是 400~800 nm, 占太阳光的 55.4%^[1]。太阳光能以不连续电子的形式发射到地球表面, 其能量 $E = h\nu = hc/\lambda$, 其中: h —普朗克常量, ν —频率, c —光速, λ —光波波长。

由公式可知, 光能量与光波长成反比, 即波长越短, 其光能量越大。紫外线所占的光谱比例最少, 但光谱能却最高。木材老化虽取决于许多环境因素, 但紫外线是导致木材表面光氧化降解最主要的因素^[2]。红外光对木材的老化可起到加速的作用, 因为材料吸收的红外光转变为热能, 加速了材料的老化。

收稿日期: 2008-10-27; 修改日期: 2009-05-31

基金项目: 国家林业局 948 项目(2006-4-C04)。

作者简介: 秦莉(1982—), 女, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 于文吉, 男, 中国林科院木材所研究员, 博士生导师。

1.2 木材组分对日光的吸收及光老化机理

木材具有吸收紫外线、减少日光对人体辐射的特性。木材中的纤维素对 200 nm 以下的光线具有很强的吸收能力,对波长为 200~300 nm 之间的光有吸光的表现,吸收尾带可以延长到 400 nm;半纤维素对光能的吸收特性与纤维素类同;木质素对 200 nm 以内的光线具有很强的吸光能力,在 280 nm 处有强峰,之后吸收能力下降;抽提物通常在波长 300~400 nm 之间具有吸光能力。可见,木材中的大部分成分均有较好的吸光性能,但当木材吸收的紫外光和可见光达到一定程度时,木材将会发生光化学反应,产生老化。

对木材日光老化机理的研究表明,吸收紫外光,会使木材表面形成自由基类物质,在氧气和水的作用下,形成过氧化氢类物质。自由基类物质和过氧化氢类物质可以引发一系列的分子链断裂,从而降解木材中的木素、纤维素和半纤维素,很大程度上影响木材的稳定性和耐久性^[1-2]。

纤维素光降解是化学变化,早期研究发现,在真空中,照射光波长 >340 nm,对纯纤维素没有影响。而在空气中,当照射光波长 >340 nm 时,暴露的纤维素以较慢的速度降解,其配糖键断裂,导致强度损失和聚合度下降;当纤维素受到波长 >280 nm 的光线照射时,除了发生化学链断裂外,还会发生 C—1 和 C—5 位的脱氢反应;当照射光波长 >254 nm 时,由于纤维素侧链 C—5—C—6 链的断裂,发生脱羟甲基反应。

在光降解过程中,氧起到非常重要的作用。因为纤维素中的碳自由基较不稳定。在氧存在的条件下,会脱氢而变得稳定,随后,这些自由基会很快转化成氢过氧化物自由基,生成氢过氧化物^[3]。

木素中的反应基由各种类型的醚、一次和二次羟基、羰基和羧基所组成,其中存在大量的酚位、芳香位和能与光作用产生自由基链反应的活泼位置。木素内部反应类型复杂,用电子自旋共振波谱仪难以解释木素内部的反应。但通过选择模型化合物,对自由基反应的研究结论显示^[4]:在光的作用下,酚羟基极易生成苯氧自由基,即木素降解的主要中间产物,与氧作用,可诱发木素中愈疮木基的脱甲基反应,产生邻醌型结构。醌型结构被认为是导致木质材料变色的主要发色团;与 α -羰基相邻接的 C—C 键,经过 Norrish 第一类反应被光离解;与 α -羰基相邻的醚键化合物不会发生 Norrish 第一类反应,光离解发生在醚键上。

2 木材光老化对木材性质的影响

2.1 化学变化

木材光老化是一个化学反应过程,包含了木材内部自由基的形成、化学键的断裂及重新组合。

使用紫外光对木材进行加速老化的研究发现^[5-6],羰基吸收带在 $1\,710\sim1\,760\text{ cm}^{-1}$ 波数之间有所增加,在 $1\,276\sim1\,540\text{ cm}^{-1}$ 波数之间有所减少。羰基的增加是由纤维素和木素的氧化所致,减少是由木素及水溶性抽提物的损失所致。此外,对云杉和松木及橡胶木和白桦木材进行紫外光加速老化后发现,阔叶树材的老化速度较针叶树材迅速,因为阔叶树材中的紫丁香基丙烷结构,对光的敏感性较愈疮木基丙烷强。由于芳香结构的降解和醌基、 p -醌基的形成,导致木材表面的降解,因此,在 $1\,602\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,510\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数处,木素中所有基团的吸收强度都迅速下降,芳香族基团的吸收带变宽^[7]。

以经过硼硅酸盐滤光片过滤的氙灯为光源模拟太阳光,以喷水方式模拟自然气候中的淋雨,对南方松和西部红柏的研究发现^[8],相比于其他光源,氙灯与太阳光的拟合性更好,同时淋雨也是自然气候中促使木材老化的重要因素。对 3 种针叶树材进行模拟自然气候加速老化试验,结果发现,3 种针叶树材处理前后的化学成份有显著变化,并提出由于醌和醌甲基的形成, $1\,730\sim1\,740\text{ cm}^{-1}$ 吸收带和 $1\,514\text{ cm}^{-1}$ 吸收带处的强度下降,而 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 吸收带的强度开始时迅速增大,随后开始下降^[9]。由于木材的降解与木素和羰基的变化有较强的相关性,有些学者还提出,木材的降解速率可以通过木素的腐蚀速率和羰基的生成速率来推算^[10]。

2.2 颜色变化

木材具有天然的纹理和花色。当木材暴露在室外时,其表面颜色变化很快,不仅影响木材产品的美观,亦会极大地降低其商品价值及适用范围。因此,木材的光变色问题越来越受到人们的关注。

早在 20 世纪六七十年代,有研究发现,木材颜色的变化与其抽提物及木素中形成的发色团密切相关。在紫外光作用下,云杉木材中的木素降解后,木材颜色变黄^[11]。通常认为,木素中 α -羰基、醌基和芳香环共轭烯对木材黄化产生较大的影响。

对热带木材进行紫外-可见光加速老化的研究发现,不同树种的明度指数(L^*)和色度指数(a^* 、 b^*)随老化时间的增加而出现不同的变化趋势,如良木豆、蚁木和龙脑香木, L^* 值随着老化时间的增加而增加, b^*

值随着老化时间的增加先增加后减少;而大叶相思、赤桉和大叶桉的 L^* 值,则随着老化时间的增加先减少后增加。此外,研究还发现,木材 b^* 值的变化与一些基团的吸收带的变化呈线性相关关系^[12]。说明木材颜色的变化,与其内部成份的化学变化有密切关系。

对三叶松、橡胶木^[10]、杨木和樟子松^[13]的进行氙灯加速老化后,发现木材表面颜色 L^* 随着老化时间的增加而下降,而 a^* (红色)、 b^* (黄色)和总色差值(ΔE^*)均随着老化时间的增加而增加。在老化初始阶段,其颜色的变化速率很快, ΔE^* 值与羰基的形成及木素的降解速率相关^[10]。采用紫外光以外的光源,对日本雪松木材的研究发现^[14],波长在434~496 nm的蓝色光,会使木材表面褪色,但不会促使木素降解,也不会使木材微观结构发生变化。

国内学者^[13]对涂饰后染色单板的光变色情况进行了研究。发现涂饰和未涂饰的染色单板受氙光辐射后,均易变色, L^* 值随着光照时间增加而增加; a^* 和 b^* 值的变化规律不同,因染料及涂饰材料的不同而异。

2.3 微观构造变化

暴露于室外条件下,木材的木素和纤维素均发生降解,木材内部的纤维结构亦被破坏。由于胞间层的木素含量比细胞壁的含量多,因此,木材中的光降解主要发生在胞间层。使用电子显微镜可以观察到,首先由具缘纹孔开始开裂,然后同微纤丝一起,倾斜着向管胞轴方向延伸,细胞壁各层由于失去微纤丝之间的内聚结构,以及层与层之间的附着力而被损坏,所有纹孔口缝隙均扩大,从而引起整个纤维结构的强度变弱。随着老化时间的延长,微纤丝和管胞开始松动,并逐渐与表层分离^[1-2]。

对南方松进行人工紫外光照射试验,观测到了其3个截面的降解程度:横截面经过500 h暴露后,胞间层中部区域的细胞壁被分离,次生壁几乎崩溃;当暴露时间增加至1 000 h后,管胞壁上的具缘纹孔全部被破坏。径切面经过500 h暴露后,其半具缘纹孔被破坏,具缘纹孔受到的影响较小;而暴露1 000 h以上,其具缘纹孔受到严重损害,具缘纹孔的孔径口扩张至纹孔室的极限宽度,纹孔环全部损坏。在弦切面上,经过紫外光照射,管胞胞壁上的具缘纹孔发生斜微裂,最终晚材管胞胞壁上形成较宽的斜微裂^[1]。

观测日光老化前后的阔叶树材和针叶树材的微观构造,发现二者内部微观构造均发生明显的变化,

并且都从胞间层及邻近胞间层的地方开始降解^[15]。榉木锯材射线细胞附近的降解,主要由射线细胞与其周围组织结构尺寸变化的差异所引起的^[16],红松木材的老化降解是从胞间层角隅向细胞壁扩散的^[17]。

3 目前存在的问题及建议

木材的日光老化虽是一个较漫长的过程,但对木材各方面性能却可以产生较大影响,随着木制产品应用范围的拓宽,木材的室外用途除了传统木制门窗、地板和户外休息亭等外,木结构房屋在国内也逐步兴起。因此,对木材光老化研究就显得尤为重要。

3.1 存在问题

1) 木材的光老化变化包含一系列非常复杂的反应过程,国外学者进行了较为系统的研究,而国内的相关研究较少。已有的木材光老化研究,偏重于基础性的微观研究,极少有结合木材的室外应用方向、模拟自然环境条件,围绕木材的应用性能,如物理力学性能开展研究。

2) 在原料方面,目前主要是针对实体木材的光老化性能进行了研究,而对一些具有较强室外用潜力的人造板,如单板层积材、重组材,以及我国盛产的竹材制品,尚未见相关研究。

3) 木材光老化性能直接影响室外用木材的使用寿命,目前仅在GB/T 15102-2006《浸渍胶膜纸饰面人造板》中,规定了饰面人造板的耐光色牢度的测试方法,而有关木材光老化性能的研究,大多参照塑料的日光暴露试验标准,缺乏完整的标准及评价体系。

3.2 建议

1) 木材是环境友好型的材料,相比于其他建筑材料,采伐成本低,运输、加工容易,对环境污染小、可循环利用。因此,开展木材、人造板以及我国特有竹材的光老化研究,开发并合理利用具有室外使用潜力的木材及其制品,替代传统室外用材料,可促进资源节约型产业的发展。

2) 在进行加速日光老化研究的同时,还应开展对木材及其制品自然光老化的研究,对比两者的差异并建立相关关系,为确定木材及其产品的使用寿命提供依据。

3) 在自然条件下,特别是在夏季湿热和冬季干冷的条件下,木制品物理力学性能的衰减,直接决定了其作为室外用材的使用寿命。因此,在研究光老化木材的化学及微观构造变化的同时,还需开展对其物理力学性能变化的研究,为评价材料的室外耐候性能

提供基础数据。

4) 根据木材及其制品在不同条件下的使用要求,加快建立和制定光老化木材的测试方法及性能要求相关的标准,以确保其安全使用。

参考文献:

- [1] Roger M Rowell. Handbook of wood chemistry and wood composites [M]. London: CRC Press, 2005.
- [2] Roger M Rowell. Chemistry of solid wood [M]. Washington D. C. : American Chemical Society, 1984.
- [3] D N-S Hon, Shang-Tzen Chang, W C Feist. Participation of singlet oxygen in the photodegradation of wood surfacds [J]. Wood Science and Technology, 1982, 16(3): 193-201.
- [4] N Grassie. Development in polymer degradation [M]. London: Applied Science Publishers, 1981.
- [5] Barta E, Tolvaj L, Papp G, et al. Wood degradation caused by UV-laser of 248 nm wavelength [J]. Holz als Rohund Werkstoff, 1998, 56(5): 318.
- [6] Hon D N-S. Weathering reactions and protection of wood surfaces [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 37(1): 845-864.
- [7] Krishna K Pandey, Tapani Vuorinen. UV resonance Raman spectroscopic study of photodegradation of hardwood and softwood lignins by UV laser [J]. Holzforschung, 2008, 62(2): 183-188.
- [8] Horn Brent A, Qiu Jinjin, Owen Noel L, et al. FT-IR Studies of weathering effects in western red cedar and southern pine [J]. Society for Applied Spectroscopy. 1994, 48(6): 662-668.
- [9] Anderson E L, Pawlak Z, Owen N L, et al. Infrared studies of wood weathering. Part I: Softwoods. Applied Spectroscopy and Part II: Hardwoods [J]. Applied Spectroscopy, 1991, 45(4): 641-652.
- [10] Krishna K Pandey. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(1): 9-20.
- [11] Muller U, Ratzsch M, Schwanninger M, et al. Yellowing and IR-changes of spruce wood as the result of UV-irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2003, 69(2): 97-105.
- [12] Masanori Kishino, Takato Nakano. Artificial weathering of tropical woods. Part I: Changes in wettability [J]. Holzforschung, 2004, 58: 552-557.
- [13] 郭洪武. 涂饰染色单板光变色的规律及抑制研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院木材工业研究所, 2006.
- [14] Yutaka Kataoka, Makoto Kiguchi, R Sam Williams. Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation [J]. Holzforschung, 2007, 61: 23-27.
- [15] Hon D N-S, Feist W C. Weathering characteristics of hardwood surfaces [J]. Wood Science and Technology, 1986, 20(2): 169-183.
- [16] Kucera L J, Sell J. Weathering behavior of beech wood in the ray tissue region [J]. Holz als Rohund Werkstoff, 1987, 45(3): 89-93.
- [17] Kuo M, Hu N. Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV [J]. Holzforschung, 1991, 45(5): 347-353.

(责任编辑 姜征、张一萍)

行业简讯

国际家具及木机(北方)展成功移师青岛

第6届中国国际家具及木工机械(北方)展览会,由济南移师青岛,取得了圆满成功。本次展会是由深、鲁、冀、豫、津五省市家具协会,携手江苏、安徽、山西、青岛家协和青岛木工机械协会全力打造而成。

本届展会参展企业 306 家,展示面积 6 万 m²。共接待国内外专业买家 6.2 万人,非专业观众 8 000 人,为历届最高水平。

数据显示及参展商反馈,二、三级市场买家比重约 80%,一级市场约 20%。从地域来看,山东本地买家约 50%;河北、河南、天津、安徽和江苏约 30%;山



西、陕西、湖北、上海和北京约 15%;东三省、广东等地约 5%。

移师青岛后的北方展,实现了“品牌、市场、合作、宣传”四大板块的全面提升,更深入发掘青岛“品牌之都”、“木工机械名城”、“中国大陆最佳商业城市”等多方面优势。

青岛(杜村)国际家具产业园展位共接待参观目标客户逾百人,达成意向企业近十家;青岛木工机械产业基地的展位亦接待客户近万人。展会对产业基地和产业园的战略发展,起到了积极的推广和提升作用。

本刊讯