

应用论文

热处理及改性PU漆涂饰对龙脑香木材耐光色牢度的影响

黄荣凤¹, 郭飞¹, 余钢², 曲岩春¹

(1. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091;

2. 四川升达林业产业股份有限公司, 四川成都 611137)

摘要: 采用热处理及改性PU漆涂饰两种方法,改善龙脑香木材的耐光色牢度,通过氙灯照射和CIE(1976) $L^*a^*b^*$ 表色系统表征颜色的方法,分析其改善效果。结果表明,200和220℃的热处理可以显著提高龙脑香木材的耐光色牢度;热处理龙脑香木材涂刷改性PU漆后,在照射100 h的条件下,与涂饰普通PU漆的木材相比,色差显著降低,改性效果显著。

关键词: 龙脑香; 光变色; 耐光色牢度; 热处理; 改性PU漆

中图分类号: S781.7; S796

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2014)03-0039-04

Effect of Heat Treatment and Modified PU Coatings on Color Fastness of *Dipterocarpus Gaertn* Wood

HUANG Rong-feng¹, GUO Fei¹, YU Gang², QU Yan-chun¹

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

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

2. Sichuan Shengda Forestry Industry Co. Ltd., Chengdu 611137, Sichuan, China)

Abstract: The authors selected heat treatment and modified PU coatings to treat *Dipterocarpus gaertn* wood to improve its color fastness. Treated specimens were exposed to xenon-arc light after which their color was measured according to CIE (1976) $L^*a^*b^*$ color space. Results showed that color fastness of *Dipterocarpus gaertn* wood treated at 200 °C and 220 °C was significantly improved. Heat-treatment combined with a modified PU paint could be a more effective method for *Dipterocarpus gaertn* specimens.

Key words: *Dipterocarpus gaertn*; light-induced discoloration; color fastness; heat treatment; modified PU coatings

木材及木制品在室内外环境下,由于光照的影响,其表面会发生缓慢而复杂的物理、化学变化,导致木材表面产生光变色。木材组分和太阳辐射是引起

木材光变色的两大主要因素,木材三大组分之一的木质素光变色,是引起木材光变色主要内部因素,而太阳辐射中的紫外光及少部分可见光,是引起木材降解和变色的主要外部原因;其次,温度、湿度和氧气等外界环境因素,也会对木材光变色产生一定的影响^[1]。

为了克服木材的光变色缺陷,国内外学者对木材光变色产生的原因、机理和光变色抑制开展了大量研

收稿日期: 2013-12-15; 修改日期: 2014-04-04

基金项目: 木竹产业技术创新战略联盟科研计划课题“室外用实木地板的开发”(TIAWBI201201)。

作者简介: 黄荣凤(1963—),女,中国林科院木材工业研究所研究员,博士。

究^[2]。由于木材光变色是极为复杂的物理化学变化过程,虽然已开发了多种防止木材的光变色方法,包括物理方法、化学方法,以及多种紫外光吸收剂、抗氧化剂,利用纳米材料改性,通过改变或破坏参与变色成分的结构等方式抑制光变色^[3-4],但仍不能完全抑制木材光变色。因此,开发防止木材光变色的技术,一直是国内外木制品行业重点关注的研究课题。

木器涂料可保护木制品,延长其使用寿命,提高其装饰性;在木器涂料中添加具有紫外线屏蔽功能的成分,是改善木制品光变色的有效途径之一^[4]。另有研究表明,高温热处理不仅可以提高木材尺寸稳定性和耐久性,而且会引发木质素发生缩聚反应,导致发色基团产生改变,从而改善木材的光稳定性^[5-7]。

龙脑香木材密度高、硬度大,纹理美观而且具有天然的香味,适合于加工实木地板。但由于龙脑香木材的尺寸稳定性较低,加工和使用过程中会产生缺陷,因此,其利用价值低于印茄木等高尺寸稳定性木材。笔者对龙脑香木材进行高温热处理,探究高温热处理和改性 PU 漆涂饰对改善其色牢度的效果,旨在开发具有屏蔽紫外线功能的 PU 漆,提高木材耐光色牢度,促进其在木制品加工行业的应用。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 龙脑香(*Dipterocarpus gaertn*)木材,分为素材、200 和 220 °C 热处理材 3 组,锯解为 290 mm(纵向)×76 mm(径向)×15 mm(弦向)的试件,表面砂光后备用;

2) 改性 PU 漆,以华润 TJKM935 型 PU 漆作为对照的普通漆;在将每 100 g 普通 PU 漆中加入 6 g 国产有机抗紫外线剂,制备成改性 PU 漆。

以上材料均由四川升达林业产业股份有限公司研发中心制备和提供。

1.2 主要仪器

Xenotest Alpha 气冷氙光老化仪(ATLAS)、Minolta 色差计(CR-300, MINOLTA)。

1.3 处理方法

1) 木材热处理 以水蒸气为导热介质进行热处理。在热处理阶段,窑内的氧气含量控制在 2% 以下,处理时间为 2 h。每种条件处理 3 个试样。

2) 木材涂饰 将制备的试板中间,沿长度方向画一条分割线,以区分涂饰区 and 对照区。按 GB/T 1727-1992《漆膜一般制备方法》,将普通 PU 漆和改性 PU 漆分别均匀涂刷在每个样板的涂饰区域,涂布量为 180~200 g/m²,涂饰后的木材置于阴凉、避光处干燥一周。每种条件亦处理 3 个试样。

1.4 性能测试

将样板加工成 45 mm×25 mm×9 mm 的试件,采用氙光老化仪,在照度 42 W/m²、温度 65 °C 和湿度 50 % 的条件下,对木材进行加速老化试验^[4]。分别在照射 0、1、2、4、8、16、32、64、100 h 后,用色差计测定试件的颜色,并用 CIE(1976) $L^* a^* b^*$ 表色系统表征颜色,计算涂饰木材光照前后的明度差 ΔL^* 、红绿色品指数差 Δa^* 、黄蓝色品指数差 Δb^* 和色差 ΔE^* 。

$$\Delta L^* = L^* - L_i^* \quad (1)$$

$$\Delta a^* = a^* - a_i^* \quad (2)$$

$$\Delta b^* = b^* - b_i^* \quad (3)$$

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (4)$$

式中: L^* 、 a^* 、 b^* 表示照射后木材的色品指数值; L_i^* 、 a_i^* 、 b_i^* 表示照射前木材的色品指数值。

2 结果与分析

2.1 热处理对木材光变色的影响

图 1 是氙灯照射下热处理龙脑香木材的色品指数 L^* 、 a^* 、 b^* 以及色差 ΔE^* 的变化。

素材的明度值 L^* 在照射初期的 4 h 内,随着照射时间的增加明显降低,之后降低程度趋于平缓。两组热处理材的 L^* 值变化趋势基本一致,均表现出在照射初期的 1 h 内降低,之后随着照射时间的增加而增加,8 h 后变化趋于平缓,而且相对于初始值无显著变化。

素材的 a^* 值在照射初期的 1 h 内降低,之后缓慢升高至初始值,并保持几乎不变。两组热处理材 a^* 值的变化趋势基本一致,均表现出照射初期的 4 h 内随着时间的延长明显降低,之后随着照射时间的增加而增加的趋势,但 220 °C 热处理材 a^* 值的变化更平缓。

素材和两组热处理材的 b^* 值,在 100 h 的照射下变化趋势完全相同,均表现出照射 1 h 有所降低,之后随着照射时间的增加而增加,照射 32 h 后趋于

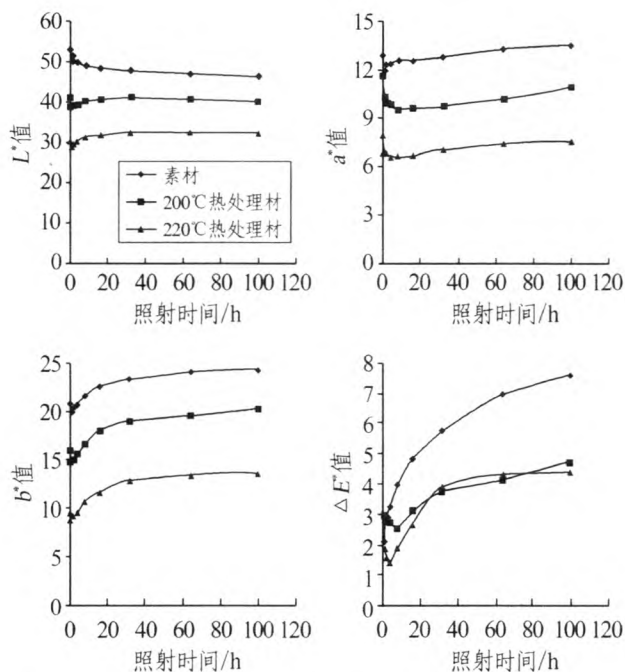


图 1 氙灯照射下龙脑香素材和热处理木材的色值变化
Fig. 1 Color changes of heat-treated and untreated
Dipterocarpus gaertn wood exposed to xenon-arc light

稳定。除了初始值不同,三条曲线的变化趋势几乎相同。

素材与热处理木材的 ΔE^* 值的变化截然不同。随着照射时间的延长,素材的 ΔE^* 值一直在增加;而两组热处理材的 ΔE^* 值,均表现出在 4~8 h 内降低,之后随着照射时间的延长而增大,32 h 后趋于稳定的趋势,且两组热处理材的 ΔE^* 值差异减小。

以往的研究结果显示,除杨木外,多数树种木材在氙灯照射 40 h 时变色趋于缓慢,100 h 颜色无明显变化^[8]。而龙脑香素材在照射 100 h 后,色差依然在增加,其变化趋势与杨木接近;而经过热处理的龙脑香木材,在照射 32 h 后颜色基本不再发生变化。说明热处理可以提高龙脑香木材的耐光色牢度。

在氙灯照射 100 h 后,龙脑香素材及两组热处理材的色品指数值、 ΔE^* 值,及对其进行 Duncan 多重比较检验的结果,列于表 1。

表 1 结果表明,龙脑香素材与热处理材的 ΔL^* 、 Δa^* 和 ΔE^* 值存在显著差异,但两组热处理木材间无显著差异; Δb^* 在三种材料间均无显著差异。说明素材与热处理木材照射 100 h 产生的色差,主要来源于 L^* 和 a^* 值。

表 1 氙灯照射 100 h 龙脑香素材和热处理材的色值

Tab. 1 Color of heat-treated and untreated wood after exposed to xenon-arc light for 100 hours

色品指数	试材		
	未处理	200℃热处理材	220℃热处理材
L^*	46.12A	39.78B	32.27C
ΔL^*	-6.64A	-1.26B	1.95B
a^*	13.46A	10.94B	7.55C
Δa^*	0.58A	-0.71B	-0.44B
b^*	24.30A	20.27B	13.58C
Δb^*	3.51A	4.37A	3.92A
ΔE^*	7.57A	4.68B	4.41B

注: Duncan 检验差异显著性水平为 0.05, A、B、C 表示 Duncan 检验的差异水平。

在氙灯照射 100 h 后,热处理木材的明度变化明显低于素材,素材的 a^* 值增加,而两组热处理木材的 a^* 值降低,表明素材照射后转向偏红色,而热处理木材照射后转向偏绿色。

木材产生光变色,主要是因为木素和抽提物发生氧化、降解等反应所致^[9]。木素分子是一类具有芳香族特性的、非结晶的高聚物,能吸收 500 nm 以下的可见光,构成其结构单体的发色基团,如羧基、乙烯基和苯环等含有共轭双键结构,在紫外光到可见光范围内会产生强烈的光吸收,导致木材光变色。木材进行 200℃ 以上的热处理后,其中的多数抽提物被除去,木素亦在高温作用下发生了部分降解,因此木材的光稳定性提高。

2.2 改性 PU 漆涂饰对热处理木材光变色的影响

200 和 220℃ 热处理龙脑香木材,在涂饰普通 PU 漆和改性 PU 漆后,其色品指数及色差值随照射时间的变化如图 2 所示。

从总体趋势看,4 组试样的 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 和 ΔE^* 值,均呈现随照射时间的增加而增大的趋势,但 220℃ 热处理材的 ΔL^* 值始终低于 200℃ 热处理材,特别是改性 PU 漆涂饰试样的 ΔL^* 远低于普通 PU 漆涂饰试样,说明照射时间越长,改性 PU 漆的防紫外线效果越明显。

普通 PU 漆涂饰的 200℃ 热处理试样,其 Δa^* 值随氙灯照射时间的增加而降低,说明照射后其颜色转向偏绿色;其他 3 组试样的 Δa^* 值则随照射时间的延长而增大,其颜色转向偏黄色。改性 PU 漆涂饰试样的 Δa^* 的变化幅度远远小于普通 PU 漆涂饰的试样,说明改性 PU 漆对抑制红绿色值变化有效。

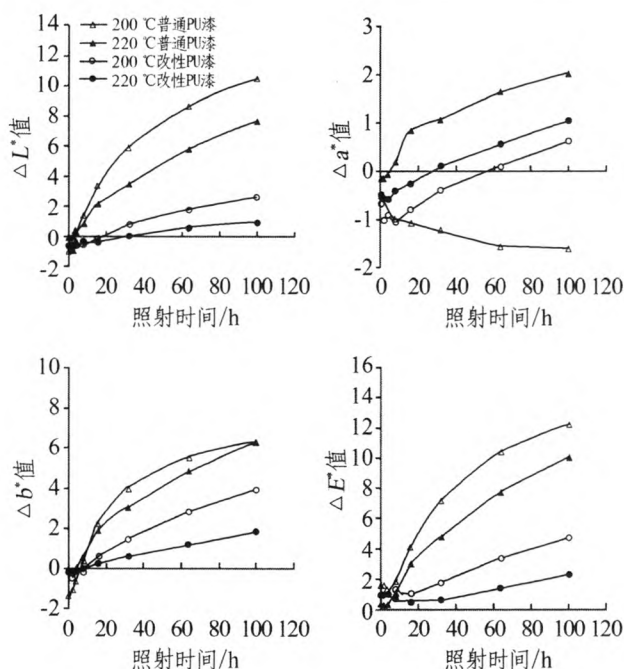


图2 改性漆和对照漆涂饰龙脑香热处理木材
在氙灯照射下的颜色变化

Fig. 2 Color changes of heat-treated wood painted
with modified and control coatings exposed
to xenon-arc light

以色值变化和色差值,分析改性 PU 漆对抑制龙脑香热处理木材光变色的效果,结果列于表 2。

表 2 氙灯照射 100 h 时 PU 漆涂饰龙脑香
热处理木材的色值变化

Tab. 2 Color changes of heat-treated wood painted with
modified and control coatings exposed for 100 hours

热处理温度/℃	油漆种类	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
200	普通 PU 漆	10.31	-1.60	6.30	12.19
	改性 PU 漆	2.54	0.59	3.92	4.72
220	普通 PU 漆	7.61	2.02	6.27	10.08
	改性 PU 漆	0.93	1.02	1.82	2.29

氙灯照射 100 h 后,涂饰改性 PU 漆的热处理木材的 ΔL^* 大幅降低, Δa^* 和 Δb^* 的降低幅度高于 37%, ΔE^* 值降低了 61%,特别是 220℃热处理木材的 ΔE^* 值降低幅度达到了 77%,色差达到了肉眼不可识别的程度。

试验结果说明,应用改性 PU 漆涂饰热处理龙脑香木材,能够提高龙脑香木材的耐光色牢度,尤其是对 220℃热处理木材的效果更显著。

对比以往的研究^[4,10],改性 PU 漆用于龙脑香热处理木材,抗紫外线效果更显著。

3 结论

1) 热处理可以显著提高龙脑香木材的抗光老化性能。龙脑香素材在照射 100 h 时,色差依然呈现增加的趋势;而 200℃和 220℃热处理龙脑香木材,在照射 32 h 后色差基本不变化,且两种温度热处理木材的色差值差异不显著。

2) 改性 PU 漆有很强的紫外线屏蔽功能,其屏蔽效果随着照射时间的增加而增强,对抑制龙脑香热处理木材光变色的效果显著。

本研究在木竹产业技术创新战略联盟支持下,开发出高温热处理技术,改善龙脑香木材的尺寸稳定性和抗光老化性能,在此基础上,通过普通 PU 漆改性方式研制出防紫外线漆,大幅降低了龙脑香木材的光变色,为开发室外用实木地板提供了可能。

参考文献:

- [1] Kuo M, Hu N. Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV[J]. *Holzforchung*, 1991, 45(5): 347-353.
- [2] 邵灵敏,郭洪武,李黎,等. 木材和染色木材光变色的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(2): 83-86.
- [3] 孙利军,高建民,王宏棣. 木材变色的研究状况及发展趋势[J]. *木材加工机械*, 2005, 6(4): 41-44.
- [4] 龙玲,万祥龙,王启宝,等. 纳米 TiO_2 对水性木器漆涂饰单板耐光色牢度的影响[J]. *木材工业*, 2010, 24(1): 11-14.
- [5] Esteves B, Marques A V, Domingos I, et al. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood[J]. *Wood Science and Technology*, 2008, 42(5): 369-384.
- [6] Wikberg H, Maunu S. Characterisation of thermally modified hard and softwoods by ^{13}C CPMAS 66 NMR[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2005, 58(1): 417-422.
- [7] 江京辉,吕建雄. 高温热处理对木材颜色变化影响综述[J]. *世界林业研究*, 2012, 25(01): 40-43.
- [8] 韩英磊. 木材及其处理材耐光色牢度的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012: 13-24.
- [9] Mitsui K, Takada H, Sugiyama M, et al. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment. Part 1. Effect of treatment conditions on the change in color [J]. *Holzforchung*, 2001, 55(6): 601-605.
- [10] 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, 2006: 106-157.

(责任编辑 向琴)