

壳聚糖处理木材表面的材色变化 及对表面加工的影响

段新芳*

摘要 壳聚糖是一种无毒无害且可再生的天然高分子材料,可用于木材表面改性处理。本文通过对杉木边材、心材和毛白杨边材表面涂饰不同浓度的壳聚糖乙酸溶液,测定分析处理前后的木材材色变化。结果表明:不同浓度壳聚糖处理木材表面,处理前后总体色差随浓度的升高而增加,其它色度学参数略有变化;壳聚糖处理木材表面的最佳浓度是2.0%,处理后对木材表面的进一步着色或涂饰无大影响。

关键词 杉木;毛白杨;壳聚糖处理;材色

Changes of Color Characteristics of Wood Painted with Chitosan and its Influence to Wood Surface Treatment

Duan Xinfang

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091)

Abstract Chitosan is a natural and renewable polymer extracted mainly from crabs and shrimps without toxic and pollution to human beings and environment and can be used to the wood surface modification such as wood dyeing and clear painting. But the information of changes of color characteristics of wood painted with chitosan is absent. In this paper the color characteristics of unpainted and painted wood with aqueous solution of chitosan at 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0% concentration for sapwood of Chinese Fir (*Cunninghamia lanceolata*) and Chinese White Poplar (*Populus tomentosa*), heartwood of Chinese Fir were measured and analyzed. The results showed that all the color difference went up as the concentration of an aqueous solution of chitosan painted wood increased while the other parameters vary little between unpainted and painted wood. 2% of an aqueous solution of chitosan is the best concentration for wood dyeing or clear painting with no influence to further surface treatment.

Keywords *Cunninghamia lanceolata*; *Populus tomentosa*; Treatment with chitosan; Wood color

壳聚糖是一种可再生的天然高分子材料,无毒无害,和各种纤维素衍生物具有良好的成膜特性,在许多领域广泛应用。酸性壳聚糖是带有正电荷的聚电正离子高聚物,易和表面带负电荷的纤维素纤维及其衍生物吸着。因此,可以利用壳聚糖进行木材表面改性前处理,以改善木材表面着色或透明涂饰效果^[1-3]。平林靖彦^[4]对2.0%浓度的壳聚糖处理时木材表面材色的变化进行研究,而不同浓度壳聚糖处理对木材表

面材色变化及对木材着色效果的影响未见报道,有鉴于此,本研究对壳聚糖处理对木材材色的变化及其对木材表面着色性的影响进行了测定和分析。

1 材料和方法

1.1 试材

试材树种见表1,分别为杉木边材、杉木心材和毛白杨边材。每个树种分别取6个刨光径切面试样,试样规格为5 cm(L)×5 cm(W)×1 cm(T)。试样处理前均用砂纸擦去毛刺和杂污。

收稿日期 1999-02-10

本研究为国家自然科学基金资助项目,批准号 39700113

* 中国林科院木材工业研究所副研究员,北京 100091

表 1 壳聚糖处理试材树种

Tab. 1 Wood species tested for treatment with chitosan			
树种	边心材	学名	产地
杉木	边材	<i>Cunninghamia lanceolata</i>	江西省分宜县大岗山
	心材		
毛白杨	边材	<i>Populus tomentosa</i>	北京市顺义县共青团林场

1.2 壳聚糖溶液的配制

壳聚糖为微含黄色无定形半透明物质,由中国科学院生态环境中心提供.分别按浓度 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5和 3.0%配制壳聚糖乙酸溶液.配制方法(以 2.0%壳聚糖乙酸溶液为例)如下:

按壳聚糖:乙酸:水=2:1:9的质量比例,先将壳聚糖加入蒸馏水中,静置 1 h,然后倒入乙酸(冰乙酸),充分搅拌,使壳聚糖溶解,其它浓度溶液的配制只需改变水和壳聚糖的比例即可,乙酸含量始终是 1.0%.配好的壳聚糖乙酸溶液为微黄色粘稠透明溶

表 2 杉木边材壳聚糖处理前后材色变化

Tab. 2 Color change characteristics of Chinese Fir sapwood													
浓度/%	处理	L^*	a^*	b^*	C^*	Ag^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔAg^*	ΔE^*	ΔH^*
0.5	处理前	81.97	1.83	25.83	25.89	85.95							
	处理后	79.24	3.20	25.80	25.99	82.93	-2.73	1.37	-0.03	0.10	-3.02	3.05	1.37
1.0	处理前	81.68	2.07	25.30	25.39	85.32							
	处理后	78.59	3.12	26.32	26.51	83.24	-3.09	1.05	1.02	1.12	-2.08	3.42	0.94
1.5	处理前	82.45	1.99	24.98	25.05	85.44							
	处理后	79.46	2.97	26.85	27.01	83.69	-2.99	0.98	1.87	1.96	-1.75	3.66	0.79
2.0	处理前	82.59	0.89	26.34	26.36	88.06							
	处理后	78.59	2.13	27.11	27.20	85.51	-4.00	1.24	0.77	0.84	-2.55	4.26	1.19
2.5	处理前	81.90	0.92	24.33	24.35	87.84							
	处理后	78.25	1.07	27.28	27.30	87.76	-3.65	0.15	2.95	2.95	-0.08	4.70	0.03
3.0	处理前	81.70	1.50	25.01	25.06	86.57							
	处理后	77.98	2.33	28.45	28.55	85.31	-3.72	0.83	3.44	3.49	-1.26	5.13	0.59
平均值							-3.36	0.94	1.67	1.74	-1.79	4.04	0.82

从表 2可见,经不同浓度壳聚糖处理后,杉木边材明度 L^* 均降低(ΔL^* 为负值),明度是壳聚糖处理前后色度学特征变化较大的一个物理量,这是因为涂饰壳聚糖溶液后在木材表面形成了一层薄膜,使木材表面的光反射发生了变化所致.红绿轴色品指数 a^* 均升高(Δa^* 为正值),向偏红方向移动;除 0.5%浓度外,黄蓝轴色品指数 b^* 均升高(Δb^* 为正值),向黄色方向发展,这主要是由于壳聚糖溶液本身微含黄色所致;色饱和度 C^* 均增加(ΔC^* 为正值),色调角 Ag^* 都下降(ΔAg^* 为负值);总体色差 ΔE^* 的变化随浓度的增高呈增加趋势,最大浓度 3.0%处理前后的色差变化最大,为 5.13 NBS,平均为 4.04 NBS,色相差 ΔH^* 变化规律性不强,变化较小.

从表 3可见,不同浓度壳聚糖处理后,杉木心材明度 L^* 都降低,且明度变化比边材的变化大, ΔL^* 平均值达 -5.61,而边材的 ΔL^* 平均值为 -3.36.红绿轴色品指数 a^* 均升高,向偏红方向移动,黄蓝轴色

液

将各种浓度的壳聚糖溶液用板刷分别涂刷在各个木材试样表面上,涂布量按干物质计约为 2 g/m².涂好的试件放在室内风干,然后测定颜色.

1.3 颜色的测定

试材处理前后的颜色采用 TC-PIIG 色差仪测定,采用 CIE $L^* a^* b^*$ (1976)表色系统表色.对每种处理的 6个试样进行多点测定,求平均值并进行分析比较.处理前后材色色度学变化用 CIE $L^* a^* b^*$ 公式计算^[5].

2 结果与分析

2.1 木材表面的材色变化

壳聚糖乙酸溶液处理前后木材材色变化测定结果见表 2~ 4.

品指数 b^* 变化规律性不强,除 1.5%和 2.5%浓度升高外,其它 4个浓度处理前后都下降;色饱和度 C^* 和色调角 Ag^* 变化同黄蓝轴色品指数 b^* 一样,规律性不强,有升高也有降低.但总体色差 ΔE^* 的变化趋势明显,随着浓度的增高呈增加趋势,最大浓度 3.0%处理前后的色差变化最大,为 6.72 NBS,平均值为 5.77 NBS,比杉木边材处理前后总体色差的变化大得多,杉木边材最大浓度 3.0%处理前后的色差 5.13 NBS,平均值为 4.04 NBS.色相差 ΔH^* 变化规律性不强.

从表 4可见,不同浓度壳聚糖处理后,毛白杨边材明度都降低且变化幅度较大.红绿轴色品指数 a^* 均略有降低,而黄蓝轴色品指数 b^* 除 0.5%浓度外均略微升高,向黄色方向发展,这主要是由于壳聚糖溶液本身微含黄色所致;色饱和度 C^* 除 0.5%浓度外均稍有增加,色调角 Ag^* 均相应增加;总体色差 ΔE^* 变化趋势明显,随着浓度的增高而增加,最大浓度

表 3 杉木心材壳聚糖处理前后材色变化

Tab. 3 Color change characteristics of Chinese Fir heartwood with /without chitosan treatment													
浓度 /%	处理	L^*	a^*	b^*	C^*	Ag^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔAg^*	ΔE^*	ΔH^*
0.5	处理前	72.85	4.28	25.65	26.01	80.52							
	处理后	68.82	5.70	24.19	24.85	76.74	- 4.03	1.42	- 1.46	- 1.16	- 3.78	4.52	1.68
1.0	处理前	72.69	4.87	25.07	25.54	79.01							
	处理后	67.65	6.16	24.83	25.59	76.06	- 5.04	1.29	- 0.24	0.05	- 2.95	5.21	1.32
1.5	处理前	73.55	4.17	25.51	25.85	80.72							
	处理后	68.01	4.17	25.95	26.28	80.86	- 5.54	0.00	0.44	0.43	0.14	5.55	0.06
2.0	处理前	73.42	4.32	25.28	25.65	80.30							
	处理后	67.54	4.41	26.05	26.42	79.81	- 5.88	0.09	0.77	- 0.77	0.49	5.93	0.22
2.5	处理前	74.00	4.98	25.08	25.57	78.77							
	处理后	67.44	6.07	25.17	25.89	76.45	- 6.56	1.09	0.09	0.32	- 2.32	6.65	1.04
3.0	处理前	72.83	4.94	26.03	26.49	79.26							
	处理后	66.25	6.07	25.19	25.91	76.45	- 6.57	1.13	- 0.84	- 0.58	- 2.81	6.72	1.28
平均值							- 5.61	0.84	0.46	- 0.28	- 2.03	5.77	0.93

表 4 毛白杨边材壳聚糖处理前后材色变化

Tab. 4 Color change characteristics of Chinese White Poplar sapwood with /without chitosan treatment													
浓度 /%	处理	L^*	a^*	b^*	C^*	Ag^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔAg^*	ΔE^*	ΔH^*
0.5	处理前	85.98	1.40	22.87	86.48								
	处理后	83.65	1.34	22.09	22.13	86.52	- 2.33	- 0.06	- 0.74	- 0.74	0.04	2.45	0.01
1.0	处理前	85.64	1.64	23.11	23.17	85.95							
	处理后	83.24	1.09	23.17	23.20	87.31	- 2.40	- 0.55	0.06	0.03	1.36	2.47	0.55
1.5	处理前	84.76	2.77	22.43	22.60	82.95							
	处理后	82.23	1.05	23.68	23.68	87.45	- 2.53	- 1.72	1.22	1.08	4.50	3.30	1.82
2.0	处理前	85.20	2.54	21.94	22.09	83.40							
	处理后	81.99	0.88	23.57	23.59	87.87	- 3.21	- 1.66	1.63	1.50	4.47	3.97	1.78
2.5	处理前	85.95	1.18	21.67	21.70	86.88							
	处理后	82.33	0.68	23.56	23.57	88.34	- 3.62	0.50	1.89	1.87	1.46	4.11	0.58
3.0	处理前	85.13	2.53	21.32	21.47	83.24							
	处理后	81.37	0.86	22.66	22.68	87.82	- 3.76	- 1.67	1.34	1.21	4.58	4.33	1.76
平均值							- 2.98	- 1.03	0.90	0.82	2.74	3.44	1.08

3.0%处理前后的色差变化最大,为 4.33 NBS,平均值为 3.44 NBS。比杉木边材和心材处理前后材色变化都小。色相差 ΔH^* 变化规律性不强,变化较小。

综上所述,可以发现 3种试材处理前后,明度 L^* 均较大幅度降低,红绿轴色品指数 a^* 和黄蓝轴色品指数 b^* 变化规律性不强,但总体色差变化规律性明显,随着壳聚糖处理浓度的升高而增大。处理前后总体色差变化最大的为杉木心材,最小为毛白杨。产生色度学指标变化的差异,主要是由于基材不同所致。

2.2 处理材表面材色变化对表面着色或透明涂饰的影响

通过不同浓度壳聚糖对 3种试材处理前后材色变化的测定分析可以发现,壳聚糖涂饰处理木材表面前后,其色度学特征均有程度不大的变化,各种处理前后颜色的变化常用总体色差指标的变化表示。如果色差变化达到人眼易于识别的范围,即在要求处理前后无影响的前提下,就会产生负面影响,即处理效果不理想。色差变化和人的视觉感觉值分级为:色差值在 0~ 0.5 NBS时,人眼对该色差的感覺为痕迹;色差值在 0.5~ 1.5 NBS时,人眼对该色差的感覺为可轻微

察觉;色差值在 1.5~ 3.0 NBS时,人眼对该色差可察觉;色差值在 3.0~ 6.0 NBS时,人眼对该色差可识别;当色差值在 6.0~ 12.0 NBS时,人眼对该色差的感覺明显^[5]。经壳聚糖处理后,杉木边材的色差值为 3.05~ 5.13 NBS,杉木心材的色差值为 4.52~ 6.72 NBS,变化较大,其中 2.0浓度处理的色差值为 5.93 NBS,2.5%的为 6.65 NBS,3.0%的为 6.72 NBS;毛白杨边材的色差值为 2.45~ 4.33 NBS,变化较小。根据色差变化和人的视觉感觉值分级来看,杉木和毛白杨边材、心材壳聚糖处理前后,只有杉木心材用 2.5%浓度壳聚糖处理后色差变化为 6.65 NBS,3.0%的为 6.72 NBS,位于色差值 6.0~ 12.0 NBS之间,即人眼对该色差感觉大的等级,而其它的色差值均小于 6.0 NBS,即处于视觉感觉为可察觉与可识别的范围内,表明木材用 2.0%以下浓度的壳聚糖处理后,材色变化不明显,如果对其进行着色或表层透明涂饰,不会产生颜色方面的影响。但超过 2.0%则对木材表面有较大影响。可见,2.0%是壳聚糖处理木材表面的最佳浓度。

(下转第 2 页)

式中: θ — 接触角; γ_{LV} — 液体对空气的表面张力; $\gamma_{c\theta}$ — 接触角为零时的表面张力, 即临界表面张力。

临界表面张力 γ_c 虽不是固体表面的自由能, 但却反映了固体表面自由能的大小^[3,4]。本研究据此概念测定杉木与苯乙烯接枝共聚反应前后临界表面张力的变化。

表 2 为杉木和杨木与苯乙烯接枝共聚反应前后对具有不同表面张力的溶液接触角的余弦值。以接触角余弦值 $\cos\theta$ 为纵坐标, 以液体表面张力 V_{LV} 为横坐标, 所得拟合直线与 $\cos\theta = 1$ 的直线交点的横坐标即为临界表面张力 V_c , 如图 3 所示。

表 2 木材在接枝共聚反应前后不同溶液中接触角余弦值

Tab. 2 The contact angle for various liquids on wood before and after graft copolymerizing					
溶液 种类	表面张力 γ_{LV} $\times 10^{-3} \text{ N/m}$	杉木 $\cos\theta$		杨木 $\cos\theta$	
		未处理材	处理材	未处理材	处理材
水	72.4	0.391	0.341	0.500	0.358
CaCl ₂ 水 = 5: 95	73.5	0.5	0.225	0.651	0.208
= 10: 90	74.9	0.208			0.139
乙二醇: 水 = 10: 90	68.6	0.469	0.454	0.743	0.438
= 20: 80	66.3	0.643	0.407	0.788	
= 30: 70	63.3	0.375	0.342	0.799	0.391
= 42.5: 57.5	58.6	0.559	0.500	0.788	0.470
= 55: 45	55.6	0.875	0.545	0.955	0.469

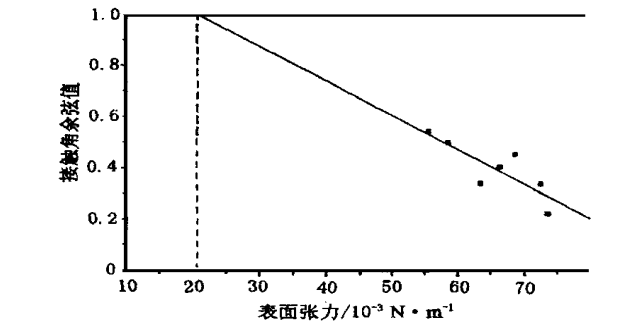


图 3 溶液表面张力与改性杉木接触角余弦值的关系

Fig. 3 The relationship between the liquid surface tension and the cosine of the contact angle on treated Chinese Fir

(上接第 15 页)

3 结论

对杉木边材、杉木心材、毛白杨边材表面涂饰不同浓度的壳聚糖溶液进行木材表面处理, 处理前后其色度学特征略有变化, 壳聚糖处理木材表面的最佳浓度是 2.0%, 对表面的进一步着色或涂饰无大影响。

4 参考文献

杉木和杨木改性前后木材的临界表面张力见表 3。改性后杉木和杨木各自的临界表面张力均低于改性前, 说明接枝共聚过程可有效地改善木材的极性, 使木材表面自由能降低。杉木和杨木在改性前临界表面张力相差较大, 改性过程使木材表面形成类似热塑性材料化学结构的表面分子层, 因而改性后杉木和杨木临界表面张力相差不大。

表 3 杉木和杨木改性前后木材的临界表面张力

Tab. 3 Critical surface tension of Chinese Fir and Poplar ‘Sanbei No. 1’ before and after copolymerization

树种	临界表面张力 $\times 10^{-3} \text{ N/m}$	线性拟和相关系数 R
杉木	42.5	-0.7446
杨木	51.5	-0.86022
改性杉木	20.6	-0.82322
改性杨木	20.8	-0.81947

3 结论

1) 在引发剂作用下, 木材可与苯乙烯发生接枝共聚反应。共聚反应在木素和苯乙烯之间进行, 纤维素和半纤维素不与苯乙烯发生接枝共聚反应。

2) 木材与苯乙烯的接枝共聚可降低木材的临界表面张力, 即降低木材表面自由能, 有效改善木材的极性。

4 参考文献

1 Rowell R M. Acetyl Distribution in Acetylated Whole Wood and Reactivity of Isolated Wood Cell-wall Components to Acetic Anhydride. Wood and Fiber Science, 1994, 26(1): 11~ 18
2 李延, 等. 蔗渣硫酸盐木素与丙烯酸酰胺接枝共聚的研究. 广东造纸, 1988, 1: 6~ 11
3 Nguyen T. Polar and Dispersion Force Contributions to the Total Surface Free Energy of Wood. Wood Sci. & Tech., 1978, 12: 63 ~ 74
4 Chen M-J. Alteration of the Surface Energy of Wood Using Lignin-(1-phenylethene) Graft Copolymers. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1995, 15(2): 287~ 302

1 蒋挺大编著. 甲壳素. 北京: 中国环境科学出版社, 1996
2 段新芳, 李坚, 刘一星. 壳聚糖前处理提高木材表面染色效果的研究. 木材工业, 1997, 11(3): 9~ 12
3 段新芳. 甲壳素和壳聚糖的研究及其在农林业中的应用. 世界林业研究, 1998, 11(3): 9~ 14
4 平林靖彦. 壳聚糖木材表面改性. 涂装工学, 1997, 22(10): 440~ 445
5 汤顺青主编. 色度学. 北京: 北京理工大学出版社, 1990, 97~ 102