

泡桐木材防变色处理配方优选试验研究

常德龙 陈玉和 马志刚

(林业部泡桐研究开发中心 河南郑州 450003)

摘要 为防止泡桐材的变色降等,采用防变色剂、耐光剂、渗透剂组成的防桐木变色剂配方处理桐木板材,观察其对色度 a^* 、 b^* 、色差 DE^* 、明度 L^* 的影响。通过正交试验选择最佳工艺参数。处理后的泡桐板材可达到出口一级品之指标,颜色纯洁,保持木材天然本色。

关键词 泡桐; 变色; 预防变色; 配方

泡桐属木材锯解后,在存放、加工和使用过程中,材面经常出现不同程度的褐色、黑褐色。变色降低了成材等级和利用价值。在外贸出口业务中,常因色斑导致产品削价,有时甚至造成退货^{〔1〕}。变色是泡桐材加工利用过程中亟待解决的技术难题之一。长期以来,有关生产、科研部门为防止泡桐木材的变色做了大量研究,也取得了一些发展^{〔2〕},但要满足生产实践要求,尚有一定距离有待深入研究^{〔3〕}。目前,大多数泡桐木加工厂采用水浸处理预防变色,虽有一定效果,但周期长,处理后仍有色斑出现^{〔2〕}。本研究采用化学药剂处理,取得了较好效果。

关于泡桐木材变色成分有以下几种观点:成俊卿等认为,泡桐木材的变色成分可能是木材中的内含物,如多酚类物质。河南农学院木材利用组的研究者认为是木材中的可溶性内含物,如单宁;牧野耕三等开始认为,糖和变色有某种联系,随后指出变为红色的主要成分是溶于水和甲醇的酚类物质。大雅贺司与牧野等的后一种说法相同;奥山庆彦认为有机酸在起作用;峰村伸哉和梅原藤雄认为,泡桐材的变色情况与木素模型化合物的光致变色相似;祖勃荪等得出兰考泡桐木材发生棕红色变色的成分是水溶性的

无色花色甙和原花色甙,主要存在于含水乙醇抽提液的水溶部分。这是由于兰考泡桐材的含水乙醇抽提物含量高(6.97%),其中水溶部分比例大(43.48%)易随水分移动到木材表面,产生氧化变色。此外,当兰考泡桐木材pH值较低时,变色尤易发生;太田路一等认为泡桐木材的变色成分是咖啡酸糖酯,变色与木材中的多酚氧化酶的活性有关。至于变色机理,目前尚无定论,但有迹象表明,变色是木材中的某些成分迁移到板材面后,发生光降解所致,同时,木材中的多酚氧化酶参与了变色过程中的反应。木材含水率,光照时间,木材酸度及抽提物的含量、环境温度等多种因素都有影响。

因此,本试验配方采用了防变色剂,抑制多酚氧化酶的活性;耐光剂,改变材内吸光成分的结构;渗透剂,改善木材渗透性,加快某些变色物质的溶出。进而达到防变色之目的。

1 实验设计

以防变色剂A,耐光剂B,渗透剂C为影响因子,考虑交互作用,采用2水平正交试验方案,见表1。

2 材料和方法

2.1 试材 兰考泡桐 (*Paulownia elon-*

收稿日期 1994-02-03

表1 正交试验的变量与水平 $L_8(2^7)$

水 平	防变色剂(%)	耐光剂(%)	渗透剂(%)
1	0.1	0.05	0.05
2	0.3	0.1	0.1

gata)10株,于1993年3月采自河南省中牟县谢庄乡,平均树龄11年,树高13m,胸径42cm以上。试材规格为20mm×60mm×120mm,冰箱存放。

2.2 化学药品 正交试验采用化学纯试剂,验证试验采用工业品。防变色剂A,耐光剂B,渗透剂C为前期研究筛选出的药品,A、B、C配方是经多次试验选定的最佳搭配组合。溶液的最低浓度分别为0.1%,0.05%,0.05%。

2.3 浸泡容器 玻璃缸,烧杯,陶瓷水槽等。

2.4 处理方法 先将试材编号,测色,然后放入不同浓度的药液中,处理时间为5天,温度 $25\pm 5^\circ\text{C}$ 。取出后用清水冲洗自然干燥,氙灯老化试验,测试颜色参数。第一次为处理后半年,供试验分析用,第二次与第一次间隔半年,用于比较颜色变化情况。

2.5 变色程度评定方法 ①自然干燥后的试材,经SH60B氙灯耐气候试验机老化处理24小时。②用TC-PⅡ色差计测试老化后试材的总色差 DE^* ,色度 a^* , b^* ,明度 L^* 等,每个处理测8次值,取其平均数。测试以中国计量局标定的标准白板为标准。TC-PⅡG

色差计为北京光学仪器厂生产。其主要特性如下:(1)采用CIE1971年规定的 o/d 条件,即垂直照明、漫反射积分球接收的照明和观察条件。(2)采用CIE1964年规定的 10° 视野的光谱三刺激值。(3)仪器内部光源:6V、10W的卤钨灯。(4)测色标准光源: D_{65} 。(5)照射试样面积: $\phi 20$ 或 $\phi 10$ 、 $\phi 5\text{mm}$ 。(6)探测器:光电池和滤光片组。

(7)校准:自动调零、自动调标准。(8)表色系统: X 、 Y 、 Z 、 x 、 y ; L 、 a 、 b 、 ΔL 、 Δa 、 Δb 、 ΔE ; L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔE ;WH, Y_I 、 ΔY_I 。
 $L^* = 116 (Y/Y_0)^{1/3} - 16 (Y/Y_0)^{0.01}$;
 $a^* = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]$;
 $b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$;
 $\Delta E(L^*, a^*, b^*) = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$

其中: L^* 为明度, a^* 、 b^* 为色度, X 、 Y 、 Z 和 X_0 、 Y_0 、 Z_0 为待测一样品和完全漫反射体的三刺激值^[4]。

3 结果与讨论

正交试验按 $L_8(2^7)$ 安排,其结果列于表2,数据分析见表4~表8。

3.1 明度 L^* 由表4看出,防变色剂A,防变色剂A与耐光剂B的交互作用 $A \times B$,防变色剂A与渗透剂C的交互作用 $A \times C$,对明度 L^* 影响达显著水平。明度与光变色程度的关系密切,防变色剂A对明度 L^* 的影响主要是

表2 正交试验方案与结果

	A	B	A×B	B	A×C	B×C	e	明 度		色 度				色 差	
								L^*	δ	a^*	δ	b^*	δ	DE^*	δ
1	1	1	1	1	1	1	1	78.88	0.48	1.34	0.12	18.48	1.45	23.24	1.98
2	1	1	1	2	2	2	2	76.88	0.56	2.39	0.22	21.06	1.63	23.49	2.06
3	1	2	2	1	1	2	2	78.23	0.42	1.99	0.31	21.76	1.56	26.08	2.11
4	1	2	2	2	2	1	1	76.14	0.10	2.03	0.15	18.93	1.82	25.57	1.88
5	2	1	2	1	2	1	2	78.00	0.12	2.60	0.69	18.94	1.77	24.22	1.76
6	2	1	2	2	1	2	1	78.19	0.14	4.13	1.22	19.06	1.46	24.30	2.03
7	2	2	1	1	2	2	1	79.02	0.51	2.29	0.98	19.44	1.63	23.85	1.46
8	2	2	1	2	1	1	2	80.27	0.62	2.59	1.23	19.39	1.59	22.98	1.58

注: δ 为标准差。

表3 处理材重复测色结果

处理号	明 度		色 度				色 差	
	<i>L</i>	δ	<i>a</i> *	δ	<i>b</i> *	δ	<i>DE</i> *	δ
1	77.09	0.42	9.27	0.30	22.92	0.11	29.71	0.98
2	76.54	0.60	2.95	0.14	17.79	1.52	25.21	1.22
3	74.88	0.34	6.44	0.50	20.42	1.14	28.77	1.12
4	73.07	0.22	10.51	0.38	20.40	1.31	30.31	0.62
5	77.36	0.31	-1.68	0.12	21.83	1.12	27.11	0.34
6	78.91	0.42	-4.94	0.50	20.58	1.22	25.51	0.69
7	78.99	0.50	2.24	0.22	22.82	0.38	26.87	0.31
8	80.69	0.60	-2.26	0.62	22.35	0.41	26.98	0.52

注： δ 为标准差。

抑制导致变色的化学物质的活性，另外，对变色物质的溶出，也有一定作用。浓度大，明度值高。耐光剂对木材有屏蔽作用，减少光变色，进而提高明度；渗透剂C有促进脱色剂渗入到木材内部的作用，同时利于变色物质的溶出。

3.2 色度 色度指数*a**表示红，值越大说明桐材变化越严重，值越小变红越轻；*b**表示黄，值越大说明桐材变黄度严重，值越小变黄越轻。一般来讲，桐材本色即为土黄色，*b**对桐材质量虽有影响，但意义不大。

表4 正交试验结果明度*L**方差分析

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i> × <i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i> × <i>C</i>	<i>B</i> × <i>C</i>	<i>ERR</i>
K1	310.13	311.95	315.05	314.13	315.57	313.29	312.23
K2	315.48	313.66	310.56	311.48	310.04	312.32	313.38
ΔVK1	77.53	77.99	78.76	78.53	78.89	78.32	78.06
ΔVK2	78.87	78.41	77.64	77.87	77.51	78.08	78.35
R	1.34	0.43	1.12	0.66	1.38	0.24	0.29
SUM=625.61	SSUM=48934.93		C=48923.49		SST=11.44		
SS	3.57	0.36	2.51	0.87	3.81	0.11	0.16
MS	3.57	0.36	2.51	0.87	3.81	—	0.13
F	26.85 •	2.68	18.88 •	6.53	28.71 •	—	
$F_{0.05}(1, 2) = 18.51$ $F_{0.01}(1, 2) = 98.49$							

注：1.如变异来源的平方和小于误差平方和，则同误差平方和合并。

2.表中"—"表示该因素对*L**的影响不显著，"•"表示显著。

表5 正交试验结果色度*a**方差分析

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i> × <i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i> × <i>C</i>	<i>B</i> × <i>C</i>	<i>ERR</i>
K1	7.75	10.46	8.61	8.22	10.05	8.56	9.79
K2	11.61	8.90	10.75	11.14	9.31	10.80	9.57
ΔVK1	1.94	2.62	2.15	2.05	2.51	2.14	2.45
ΔVK2	2.90	2.23	2.69	2.79	2.33	2.70	2.39
R	0.97	0.39	0.54	0.73	0.19	0.56	0.06
SUM=19.36	SSUM=51.36		C=46.85		SST=4.51		
SS	1.86	0.30	0.57	1.07	0.07	0.63	0.01
MS	1.86	0.30	0.57	1.07	0.07	0.63	0.01
F	308.23 •	50.34	94.74	176.38 •	11.33	103.80	
$F_{0.05}(1, 1) = 101$ $F_{0.01}(1, 1) = 4052$							

注：表中"•"表示该因素对*a**的影响显著。

表6 正交试验结果色度b*方差分析

	A	B	A×B	C	A×C	B×C	ERR
K1	80.23	77.54	78.37	78.62	78.69	75.74	75.91
K2	76.83	70.52	78.69	78.44	78.37	81.32	81.15
AVK1	20.06	10.39	19.59	10.66	19.67	18.94	18.98
AVK2	19.21	19.88	19.67	16.61	19.59	20.33	20.29
R	0.85	0.50	0.08	0.05	0.08	1.40	1.31
SUM=157.06	SSUM=3092.77		C=3083.48		SST=9.29		
SS	1.45	0.49	0.01	0.00	0.01	3.89	3.43
MS	—	—	—	—	—	—	—

注:1.如变异来源的平方和小于误差平方和,则同误差平方和合并。

2.表中“—”表示试验因素对b*的影响不显著。

表7 正交试验结果色差DE*方差分析

	A	B	A×B	C	A×C	B×C	ERR
K1	101.38	98.25	96.25	97.39	96.60	96.01	96.96
K2	95.35	98.48	100.17	99.34	100.13	100.72	99.77
AVK1	25.35	24.56	24.14	24.35	24.15	24.00	24.24
AVK2	23.84	24.62	25.04	24.84	25.03	25.18	24.94
R	1.51	0.06	0.90	0.49	0.88	1.18	0.70
SUM=196.73	SSUM=4849.81		C=4837.84		SST=11.97		
SS	4.54	0.01	1.63	0.48	1.56	2.77	0.99
MS	4.54	—	1.63	—	1.56	2.77	0.41
F	11.35 *	—	4.08	—	3.90	6.93	
$F_{0.05}(1, 3) = 10.13$ $F_{0.01}(1, 3) = 34.12$							

注:1.如变异来源的平方和小于误差平方和,则同误差平方和合并。

2.表中“—”表示该因素对DE*的影响不显著,“*”表示显著。

黄度值过大过小都会使木材失去本色。由表5看出防变色剂A,与渗透剂C对色度指数a*影响显著,耐光剂B及其与防变色剂A、渗透剂C的交互作用对a*亦有影响。防变色剂A的作用主要是抑制木材内酶的活性,以防止木材变红的酚类物质产生。渗透剂C的作用在于改善桐材渗透性,加速原有变色物质的溶出,达到减弱桐材变色之目的。表6显示防变色剂A、耐光剂B、渗透剂C对色度指数b*无显著影响,说明采用该配方处理桐材,对黄度影响不大,可保持木材本色,这也是桐材出口要求达到的指标之一。

3.3 总色差DE*, $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$,式中: ΔL^* , Δa^* ,

Δb^* 分别为被测色体与标准件的L*, a*, b*的变化量。总色差DE* (ΔE^*)大,意味着待测桐材变色程度大,它是评定颜色的一个综合指标。表7显示防变色剂A对防止木材变色,即对DE*的影响达显著水平。主要原因是抑制了导致木材变色的酚类物质产生。

3.4 最佳配方:据试验结果和以上分析,本试验最优组合为A₁B₂C₁,即防变色剂浓度为0.1%,耐光剂浓度为0.1%,渗透剂浓度为0.05%。

3.5 重复测色(见表3)与第一次测色(见表2)比较,颜色向不利的趋势发展,估计与药效的作用时间有关,但颜色参数仍在一级品内,说明试剂对桐材变色起到了抑制作

表8 重复试验结果

钢 标	重复试验		正交试验最优值		外贸出口一级品 指 标
	平均值	标准差	平均	标准差	
明度 L^*	76.86	1.76	78.20	1.20	大于71.00
色度 a^*	0.10	1.22	2.42	0.75	小于14.00
色度 b^*	18.73	1.77	19.63	1.08	13.00~23.00
色差 DE^*	24.68	2.06	24.59	1.22	22.00~31.00

用。

3.6 最佳工艺参数验证

按照所选最佳配方处理桐材板材,结果列于表8,并将正交试验最优值同时列入,便于比较。重复试验结果证明,明度 L^* ,色差 DE^* 接近正交试验最优值。色度 a^* , b^* 优于正交试验最优值,所有参数均达到外贸出口一级品之指标。(目前外贸部门还没有明确规定桐木板材颜色等级参数,主要靠目测确定等级,本表采用的颜色指标,是通过对外贸出口的桐木一级品,进行大量测试所得。)因此正交试验所确定的最佳配方是可靠的。

4 结论

泡桐内变色物质的溶出,在一定程度上

可减缓变色,但对一定厚度的泡桐板材,完全溶出变色物质恐非易事。所以在采用溶出法的同时,还应抑制导致桐材变色的发色物质产生,即采用防变色剂;桐材在光照条件下会发生光降解,采用耐光剂防止其发生;渗透剂是改善桐材渗透性,促进变色物质的溶出和防变色剂的渗入。综合使用由防变色剂、耐光剂、渗透剂等组成的配方,处理桐材,可有效防止泡桐木材变色,保持木材天然本色,提高木材等级。经计算,使用该配方可使材色低等级(等外、三等、二等)的桐木板材升为一等品;每立方米板材售价提高800~2500元,处理成本只有30元左右。可大大提高木材价值和种植泡桐的积极性;进而提高泡桐木材的经济效益和社会效益。

5 参考文献

- 成俊卿.泡桐属木材的性质和用途的研究(一), (三).林业科学,1983,19(1):57~63,19(3):284
- 祖勃荪、徐鹿鹿、周勤.防止兰考泡桐木材变色的初步试验.木材工业,1991,5(3):29~33
- 陆文达,李坚.木材改性工艺学.东北林业大学出版社,1993
- 汤顺青.色度学.北京理工大学出版社,1990

Study on antistain treatment of paulownia timber with selected prescription

Chang Delong Chen Yuhe Ma Zhigang

(Paulownia Research and Development Center, Ministry of Forestry, Henan Zhengzhou 450003)

Abstract This paper deals with the effect of colour degree (a^* , b^*) chromatism (DE^*), brightness (L^*) of paulownia timber with antistain prescription which comprises decolorant, lightproof agent and osmosis agent. The optimum technological parameters are selected with an orthogonal test. The treated paulownia timber can be reached to first grade of export standard and has nice-looking and natural surfaces.

Keywords Paulownia; Stain; Antistain