

木材光变色及其防止办法

刘元 聂长明

(中南林学院 湖南株洲 412006)

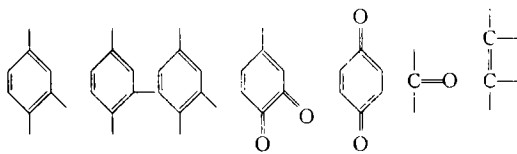
影响木材变色的因素甚多,如光、热、生物、金属(主要是铁)及化学污染等。其中尤以光为最。

1 木材的颜色

物质由其构造决定吸收特定波长的光,当吸收可视光时(人的视细胞所能识别的可视光波长为380~780nm,780nm以上为红外区,380nm以下为紫外区),物质就呈现相应的颜色。构成木材主要化学组分的纤维素和半纤维素并不吸收可视光,只是含发色基的木素和材内的特定着色物质吸收某区域的可视光,使木材显色。

1.1 木素与木材颜色

木素常含有下列的发色基团。如:



等。这些发色基团中的C=C和C=O等共轭时,电子向 π 轨道的漂移所需能量变小,当等于可视光的能量时,木材就呈现颜色。另外,若存在—OH、—OR、—COOH、—NH₂等助色基时,将加深木材的颜色。同时,电子吸收光能后有可能向别的分子空轨道漂移形成显色的络合物,如木材内无色氢醌和黄色苯醌,因此而产生氢键结合,变成红褐色的氢醌。

1.2 材内着色物质与木材颜色

木材呈色部分是心材,边材一般均呈黄白色。心材颜色的形成主要是由于木材心材化过程中伴随一系列化学反应,材内产生了着色物质。木材的心材化过程是一个极为复杂的物理化学变化过程,开始心材化的树龄随树种不同而异,但不管是哪种树种,一旦其细胞分化成熟后就将死去,仅留下胞壁。大约经过15~20年后(树种不同有异),原来未死的约5%的细胞(射线薄壁细胞)也不久将死去,在死之前,细胞内的吸氧量与衰老激素迅速增加,代谢加快,制造出聚酚类等副成分,并将其输送至周围的胞腔。这些

副成分就含有形形色色的着色物质,如柳杉红心材中的红色着色物是其抽提成分中含有邻苯二酚[CH₃H₄(OH)₂]核的羟基柳杉树脂醇等,由酚氧化酶氧化成橙色的邻醌中间体进而聚合而成。而其黑心材内的黑色物是其心材中的酚类物质在碱性条件下氧化聚合而成。材内的变色物质主要是酚类物质和木素。如泡桐材类 α -芝麻素,无色花色甙和原花色甙,安哥拉丛花树材内的(—)一表儿茶素和(+)一表儿茶素等。这些变色成分在光、热、酶等作用下发生化学反应,原本不显色的物质变成显色物。同时原有呈色成分也因外界条件影响发生结构变化,加深或浅化原有的材色。不过,木材种类繁多,其着色成分的结构,着色机理等极为复杂,不明之点还甚多。

1.3 树种、立地条件与木材颜色

木材的颜色一般决定于树种,即由其品种的遗传所决定。如乌木为黑色,红豆杉、香椿等为红色,黄连木、苦木等为黄色等,一般不易改变。但有的树种其材色因立地条件不同而有所改变。如对日本柳杉同龄同系统的林地研究发现:斜山坡上面,红心材的出现率高,坡下黑心材的出现率高;土壤中水分多的地方,心材有黑色化倾向;水分少的地方,心材有红色化倾向;土壤酸度大的地方,红心材较多,酸度小的地方,黑心材较多;土质肥沃,湿度大的谷地,黑心材居多,反之红心材居多;生长快、径级大的多呈黑色,径级小、生长慢的呈红色等。

2 木材的光变色机理

2.1 影响木材光变色的光波段

对大多数木材而言,波长较短的紫外光光能最大,对木材的光变色影响显著。但对某些木材而言,近紫外光作用最强。可视光对木材变色的影响之大有时出乎意料,有人在研究70种木材的光变色时,发现有20种木材即使涂紫外线吸收剂,材面亦明显变色。同时,木材的光变色呈现多样形式,退色变浅;先颜色加深后退色变浅;先颜色加深后退色变浅复

收稿日期 1994-10-05

又加深等。它随照射光波长、照射时间、树种和木材部位(心边材)而定。

2.2 木材光变色过程中的物理、化学变化

研究表明,木材的光变色度与其 ESR(电子自旋共振)光谱存在曲线正相关,光变色后,木材表面自由基的数量与结构改变。同时,木材表面光泽降低,组织劣化,可用显微镜观测到木材细胞壁上具缘纹孔的破坏。

光变色后,木材还将发生各种化学变化:—OCH₃基和木素含量的减少;木素的低分子化;抽提成分的增加;CO₂、CO、CH₃OH 和 HCHO 等挥发性物质的形成等。如报纸的变黄就是因其—OCH₃基的含量减少,美国花旗松通常会因光作用使其木素分解产生溶剂可溶性化合物。光照射后的酚性分解物主要有香子兰醛和丁香醛等。

2.3 木材的光变色机理

木材组分的纤维素和半纤维素对光较稳定,且不吸收可视光,故木材的光变色主要是木素和其它副成分的光变色。

2.3.1 木素的光变色机理 比较光照射前后木素的吸收光谱有:侧链饱和结构的木素则吸收光谱没有变化;如具 β -CO 结构则对波长在 300nm 以上光的吸收光谱不变,对 300nm 以下光的吸收光谱有变动;具联苯结构、侧链上有与环共轭的烷基双键或 α -羰基时,则吸收波长 350nm 以上光的能力增加,并能吸收可视光,同时对 350nm 以下光的吸收光谱消失; α -羰基化合物吸收光谱的变化,十分近似于磨木木素吸收光谱的变化等。由此可见,具 α -羰基和环共

轭双键结构的化合物光照射后,在可视光区域的吸光度增大, α -羰基和环共轭双键类的官能基极大地关联光的变色。

那么 α -羰基和环共轭双键类的官能基是如何关联木素的光变色呢? α -羰基在光照射后激化,存在两种脱氢反应。一是直接脱去酚羟基中的氢,形成苯氧基。但因木材的光变色是一种固相的光化学反应, α -羰基与酚羟基接触的机会极其有限,故该反应只占实际脱氢反应的少部分。大部分是在有氮气(N₂)的条件下,直接脱氢反应非常缓慢, α -羰基激化后,将其能量传递给空气的氧,氧被激化成单重态的氧¹O₂,这种¹O₂似催化剂一样,促发脱氢反应,形成苯氧基。与环的共轭双键结构也将吸收的光能传给氧,形成单重态氧¹O₂并加成于其它的环共轭双键上生成烷类化合物,但这种烷类化合物易在室温下分解成芳香醛和脂肪醛,如香子兰醛和丁香醛等。不过,如侧链 γ 位是醛则会因双键的电子密度低,导致¹O₂的加成反应难以产生,同时,芳香醛的自由基又能吸收光能生成¹O₂,两部分的¹O₂均会作为催化剂,促发脱氢反应,形成苯氧基。

苯氧基的不成对电子在分子内移动,形成共振结构,该结构与基态氧反应,脱甲基而生成醌,侧链断裂生成对醌。虽在固相极为稀少,有些进而 6—6' 偶合,形成联苯,联苯又进而形成显色化合物。且在此过程中,也有¹O₂的生成。醌或者不变,或变成邻苯二醌偶合形成显色高分子化合物。香子兰醛在光照射下又将生成黄褐色邻醌和甲醛、对醌和甲醛、双氢香子兰醛等。

综上所述,木素的光变色机理可用图 1 表示。 β -羰基并非一定不参与光变色反应。它随官能基的种类和位置而定。具有 β -羰基的结构单元虽在光照射下不着色,但吸收光后,结构将发生改变,也有可能生成单重态¹O₂。关于木素的光反应,还有芳香环的断裂等。

2.3.2 木素以外成分的光变色 某些木材(如泡桐)的抽提成分成为其光变色的主要内因,

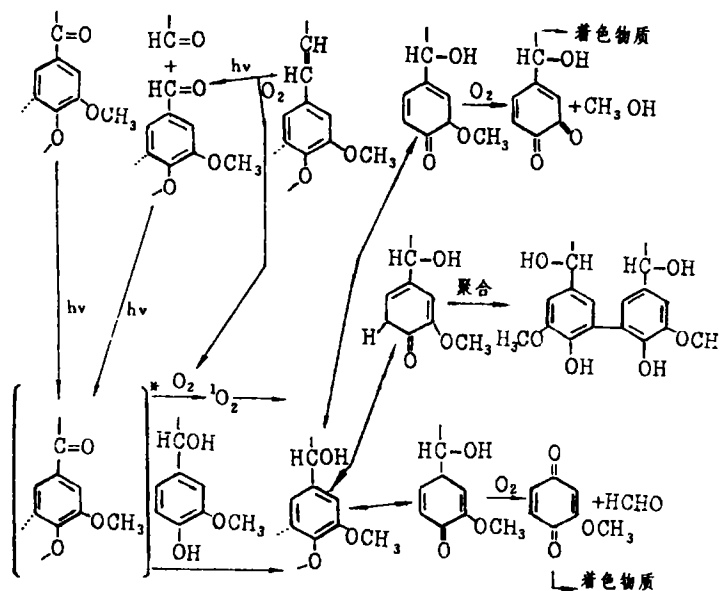


图 1 木素的光变色机理

还有些热带材的有机溶剂不溶成分对光变色影响甚大,这类材的变色度比木素引起的变色度大。

有关变色的抽提成分多存在酚羟基、羰基、双键结构等。易产生 $^1\text{O}_2$ 的关联反应及官能基的连锁反应。有人研究,390nm~580nm 可视光引起的材色变化,是因为材内抽提成分中的共轭键的断裂。因过氧化物 $\text{O}-\text{O}$ 键的断键能约为 35kcal/mol,这比引起材色变化的光波区域的光能小,故可以推断,木材中的官能基与空气中的氧的结合所形成的过氧化物将在光的作用下分解或分子量降低。因此,对于木素以外成分的光变色而言,大多不是形成某种着色结构,而是上述氧化分解反应的结果。

3 光变色的防止

针对木素和木素以外成分的光变色机理,现在采用的物理或化学处理办法主要有:改变参与光变色的化学结构;遮隔紫外线和氧;单重态氧的消光;官能基团的捕捉;溶剂抽提等。

3.1 物理方法

主要是溶剂抽提和颜料覆盖等。采用的溶剂有酒精、甲醇、冷热水、稀碱溶液(如 1%NaOH 水溶液)、苯酚混合液等。当木材的光变色主因是木素以外的抽提成分时,这种方法比较有效。如泡桐的冷、热水抽提;铅笔柏的甲醇溶剂抽提和美洲杉的热酒精抽提等,均可在一定程度上减少木材的光变色,且抽提后,木材原有材色往往更明晰。要注意的是,抽提必须充分,否则变色成分有可能堆积于材表,造成色斑。

颜料覆盖主要起遮盖紫外线的作用,白色颜料效果最好,要尽量选用颗粒细小的颜料。

3.2 化学方法

3.2.1 改变参与变色成分的化学结构 从木素的光变色机理可知,参与光变色成分的结构主要是 α -羰基环共轭双键及酚羟基等。因此,只要采用化学药剂,改变这些官能基团的结构,就能事半功倍。如用 NaBH_4 还原磨木木素的 α -羰基,光变色会减少 3/4,再用催化剂使环共轭双键加成,就能基本上消除变色。再如酚羟基的乙酰化、甲基化、苯甲酰化等均可减少木材光变色。重氮甲烷不但能将酚羟基甲基化,还能使 α -羰基变成环氧乙烷结构。氨基脲抑制光变色的效果虽比上述方法稍差,但简易价廉,只要在木材表面涂布就可,特别是抑制木材初期变色的效果甚好,且还能消除甲醛气味,所以往往用它作天然木装饰合板的防变色剂和除甲醛气味剂。在落叶松表

面涂上稀氯化亚铁和亚硝酸钠水溶液也能减少光变色。用金属(铁)稍许与木材接触反应,将一部分酚羟基保护起来,以阻止苯氧基的形成和降低助色基的活性机能,或用能与木材形成螯合物的化合物处理木材,均能起到抑制或减少木材光变色的作用。

不过,参与光变色的结构,多少与木材本身材色有关联,因此,改变这些结构,多少会改变木材原有材色。如磨木木素经还原处理后,将从黄色变成白色。而氨基脲处理随树种而异,有的材色变得更为悦目,尤其是榉树和榆树木材,有的则淡化。另外,纸浆的光变色抑制化学处理方法有蒸煮前的 NaBH_4 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的还原及蒸煮后的 NaBH_4 还原等。

3.2.2 紫外线和氧的遮隔 因木材光变色大多由紫外线引起,氧起促变作用,故可通过在涂料中加紫外线吸收剂和抗氧化剂来防止木材变色。紫外线吸收剂是吸收光化学反应性强的 300~400nm 的紫外线变成弱反应性的热能并使之散失的有机化合物,如水杨酸脂系、苯甲酸脂系、二苯(甲)酮系、苯并二唑系、丙烯腈系等。

光绝大部分只能作用于木材表面,所以只要遮盖表面木材组织与空气的接触,既能阻挡绝大部分入射光,又能防止 $^1\text{O}_2$ 的生成,比如聚乙二醇的表面浸渍。不过,浸渍不挥发性物质将会填充木材组织内的空隙而引起材色变化,故注意只能覆盖材表,不要过量。

3.2.3 单重态氧 $^1\text{O}_2$ 的消光和官能基团的捕捉 常用的消光剂有 Ni 络合物、 β -胡萝卜素等。只是消光剂本身常带色,应用于木材受到了限制。官能基团的捕捉是用某些具活性 H^+ 的化合物与木材反应,以稳定多种官能基。这些化合物主要有 2·4·6 三甲基酚和各种芳香族氨等。也可用苯磺酸与邻醌反应,消除邻醌的显色性。

木材光变色是一种极为复杂的物理化学变化过程,现在对其机理只是了解其中的部分而已,还有很多问题有待研究。要减少或抑制光变色,往往只要改变其有关结构就能基本达到,但多少会影响木材固有材色。同时,就现在的研究现状而言,要完全防止木材光变色甚为困难,最好是在充分了解种种木材的光变色特点的基础上,综合多种方法处理,才能提高抑制木材光变色的效果。

4 参考文献

- 1 Riuji Izawa. The effect of plants and UV absorbents on photodiscoloration of wood. (Japanese) Wood Industry,

资料

欧洲国家木材人均年消费量

隶属于欧洲经济合作组织(ECE)的木材委员会最近公布了欧洲各国1993年木材人均消费量的最新统计资料。根据木材消费情况,该木材委员会将欧洲各国分为三类。第一类国家为木材出口国家,主要包括挪威、瑞典、芬兰、奥地利和

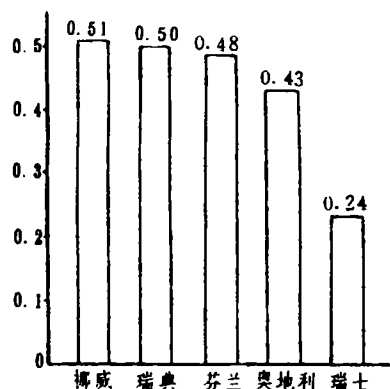


图1 1993年欧洲木材生产国的木材消费统计

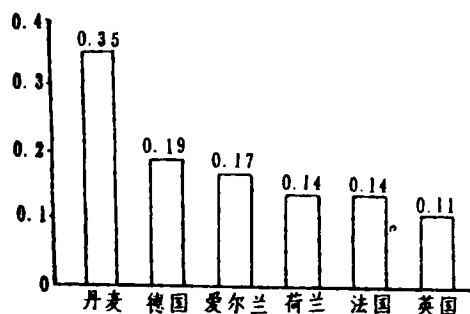


图2 1993年欧洲木材进口国的木材消费统计

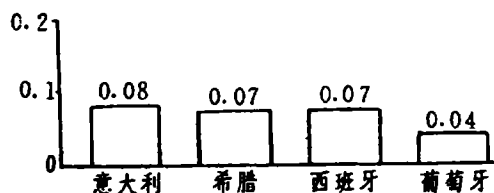


图3 1993年南欧国家的木材消费统计

瑞士五国。第二类国家木材进口国家,主要包括丹麦、德国、爱尔兰、荷兰、法国和英国六个国家。第三类国家为濒临地中海的南欧国家,主要包括意大利、希腊、西班牙和葡萄牙四国。图1、图2和图3分别代表这三类国家的木材年人均消费。

由分析图1、图2和图3所示的情况可知,欧洲国家之间的木材人均年消费量相差很大。森林资源丰富的瑞典、芬兰和挪威北欧三国,其木材人均年消费量最高,为0.5m³左右;位于南欧的地中海沿岸国家,木材人均年消费量最低,全部不足0.1m³,其中葡萄牙最低,仅为0.04m³;北欧国家比南欧国家在木材人均年消费量上高出5倍多;位于欧洲中部的几个主要欧洲大国均为木材进口国家,人均年消费量介于南欧与北欧国家之间。很明显,欧洲各国木材人均消费量从地理位置上看是由北向南逐步递减。这个情况与欧洲森林资源相对集中于北欧的分布状况相一致。

在第二类国家中,情况比较特殊的国家为丹麦。该国木材人均年消费量高达0.35m³,远远超过同属于第二类的其他国家。丹麦森林资源并不丰富,绝大部分木材消费量依赖进口。造成丹麦人均木材消费量较高的主要原因为该国与木材生产、出口大国,即瑞典、挪威和芬兰地理位置上毗邻,木材运输方便。相应地,丹麦有相对发达的木材加工工业,大量进口的原木被加工成木材产品,例如家具和胶合梁。除满足丹麦国内需求外,大部分供出口到欧洲其他国家。除此之外,丹麦的木材人均消费量较高亦与该历史悠久的喜爱木质建筑的传统习惯有关。

特别值得指出的是,虽然属于第二类国家的人均木材消费量不如第一类国家高,但是,由于第二类国家大多数人口总数较高,例如德国人口总数约为8080万,英国为5780万,法国为5700万,就木材消费的绝对数量而言,第二类国家高于第一类国家。德、法、英三国均为木材消费大国,其年木材消费量分别相应为1540万m³、800万m³、640万m³。

(王 乔)