

研究与开发

壳聚糖前处理提高木材表面染色效果的研究

段新芳 李 坚 刘 一星

摘要 本文采用壳聚糖对木材表面进行前处理后,然后按不同树种、同一染料和同一树种、不同染料两种方式进行染色试验。结果发现:不同树种壳聚糖处理与未处理材的染色效果相比,处理材染色均一,没有色斑,颜色浓深,木材纹理清晰,当采用酸性红 G 染色,处理材明度减小,色饱和度增加,色差和色相差变化均很大;同一树种的处理材用不同染料染色,效果不同,亮色系染料染色效果较暗色系染料好。

关键词 壳聚糖;木材;表面染色;酸性染料

Studies on Improvement of Wood Surface Dyeing Effects by Pretreatment with Chitosan

Duan Xinfang Li Jian Liu Yixing

(Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract Chitosan is derived from chitin, a common constituent of crusts of crabs and shrimps as well as of fungal cell walls. It is a natural and renewable polymer without toxic and pollution to human bodies and environment. Therefore it is used in many fields. This paper presented comparative research results between wood surface dyeing effects by pretreatment with chitosan and untreated samples (control). Nine wood species (4 softwoods, 5 hardwoods) and 4 acid dyestuffs were tested. The dyed samples were characterized by the International Commission on Illumination (CIE 1976) $L^* a^* b^*$ color parameters. The surface of the chitosan-treated wood samples were coated with acid aqueous solution of chitosan and then dyed with soluble acid dyestuff. The surface of the control samples were dyed directly without pretreatment. The testing results showed that the pretreated wood in same amount of acid red G were well-distributed, dark and dense in color, clear to see in wood grain, non color spot macroscopically observed, lightness decreased, color saturation increased, color difference and color hue varied remarkably observed with color measuring instrument. Comparing the pretreated wood with the controls, the surface dyeing effects of the pretreated wood with different acid dyestuffs spread behaved differently, i. e. surface dyeing effects of bright color dyestuffs were better than that of dark ones.

Keywords Chitosan; Wood; Surface dyeing; Acid dyestuffs

1 引言

对木材表面进行染色处理,可以保持和突出木材特有的纹理和质感,还可获得人们期望的美丽色彩,提高木制品的装饰作用及产品价值,美化人类生活,因而

日益受到家具和室内装饰业的重视

目前常用的木材表面染色处理方法有水性着色、油性着色、醇性着色、NCR着色及化学药品着色法。其中水性着色因其具有处理方法简便、操作容易,可获得任意色彩,成本低廉且对环境污染小等特点,在生产中得到了广泛的应用。由于木材本身复杂的化学组成,各向异性的构造和性质,内含物和木材密度差异等因素,

收稿日期 1996-11-19

段新芳:现在中国林业科学研究院林业工程博士后流动站工作,北京

100091;李坚、刘一星:均为东北林业大学教授,哈尔滨 150040

本研究为国家自然科学基金资助项目。

用水性着色剂直接染着木材表面会润湿木质基材,常使木材表面起毛,且易造成着色不均匀和产生色斑,影响涂饰质量^[1]。为提高染色均一性,防止着色色斑的产生,必须对水性着色法加以改进。

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,在许多领域均有广泛的应用。壳聚糖不溶于水,能溶于乙酸、甲酸、乳酸等有机酸及硝酸、盐酸等无机酸,在酸性介质中可发生电离,酸性壳聚糖是带有正电荷的聚电阳离子高聚物,易和表面带负电荷的纤维素纤维及其衍生物吸着。壳聚糖和各种水溶性阴离子染料染着性优良。壳聚糖来源广泛,我国沿海江苏、河北等省均有厂家生产和出售,价格较便宜。为此,本研究采用壳聚糖涂刷木材表面作为染色前处理(简称处理),改良木材表面特性,达到提高木材表面染色效果的目的。

2 试验方法

2.1 试材

试材树种共 9 种,见表 1。每种树种分别取 6 个刨削光滑的径切面试样,试样规格为 5cm(l)× 5cm(w)× 1cm(t)。试样在处理前均用砂纸擦去毛刺和污染物。

表 1 试材树种

Tab. 1 Wood species tested

序号	树 名	学 名	产 地
1	华山松	<i>Pinus armandi</i>	陕西省宁陕县
2	长白落叶松	<i>Larix olgensis</i>	吉林长白山
3	长苞铁杉	<i>Tsuga longibracteata</i>	湖南莽山
4	长白鱼鳞云杉	<i>Picea jezoensis</i> var. <i>komarovii</i>	吉林长白山
5	山杨	<i>Populus davidiana</i>	黑龙江帽儿山
6	紫椴	<i>Tilia amurensis</i>	黑龙江凉水
7	水曲柳	<i>Fraxinus mandshurica</i>	黑龙江凉水
8	白蜡木	<i>Fraxinus chinensis</i>	广西融安县
9	安息香	<i>Styrax japonica</i>	湖南莽山

2.2 壳聚糖溶液的配制和处理

所用的壳聚糖由江苏省南通市意达生化开发公司提供。壳聚糖为略带黄色的白色无定形半透明片状物。

根据日本学者平林靖彦^[2]对不同浓度壳聚糖溶液处理材染色效果研究的结论,本试验采用 2% 的壳聚糖乙酸溶液进行处理。

2% 的壳聚糖乙酸溶液是按照壳聚糖:乙酸:水 = 2 : 1: 9 的重量比例配制,配制时应先将壳聚糖加入蒸馏水中,静置 1 小时后加入乙酸,充分搅拌使壳聚糖溶解。配制好的壳聚糖溶液为略带黄色的粘稠透明溶液。用漆刷将壳聚糖溶液涂刷在各个木材试件表面上,涂布量约为 2.3 g(干)/m²。涂刷后的试件放在室内风干,然

后测定颜色。

2.3 壳聚糖处理材的染色

壳聚糖处理材的染色分为不同树种同一染料和同一树种不同染料两种方式,前者使用的染料为酸性红 G,试材为山杨等 8 个树种;后者试材为安息香,染料为酸性红 G、酸性大红 3R、酸性红 B、酸性黑 ATT 四种酸性染料。

配制 0.5% (W/V) 的各种染料水溶液对壳聚糖处理材进行染色,待干燥后测色。

2.4 壳聚糖处理和未处理材染色表面的颜色测定

用 SC-1 色差仪测量壳聚糖处理及未处理材染色表面的颜色,色差仪使用 D65 标准光源,相关色温为 6504K,照明和观测几何条件为 ϕ/d (垂直入射/漫反射),10° 大视野。测量范围为直径 20 mm。采用 CIE L* a* b* (1976) 表色系统表色。对每树种的 6 个试样进行多点测定,然后求平均值,以平均值进行分析比较。各色度学指标依据 CIE L* a* b* (1976) 表色系统的公式进行计算^[3]。

3 结果与讨论

3.1 壳聚糖处理与未处理材染色后的目视效果评价

壳聚糖处理材与未处理材直接染色后视觉效果比较结果表明,壳聚糖处理材染色较未处理材均一、无色斑、木纹更清晰、颜色彩度增加、色浓深(表 2)。由表 2 中可见,对于木材表面组织较均匀的山杨、紫椴(散孔材)、华山松、长白鱼鳞云杉(早晚材渐变树种),壳聚糖处理对提高这些树种染色效果和木纹清晰度贡献很大,而染色均匀程度和有无色斑两个指标与未处理材大致相似;但对环孔材水曲柳、白蜡木及针叶树材中早晚材急变树种如长苞铁杉和长白落叶松,染色后观察发现,未处理材均不同程度地产生色斑、染色不均匀,如水曲柳早材管孔常见有染料未能完全浸润的白色突出,长苞铁杉和长白落叶松早材颜色明显较晚材深,但处理材染色均匀,没有色斑。

壳聚糖处理能提高木材表面染色的均一性,这主要是壳聚糖处理材染色是染料和壳聚糖膜发生作用而着色,而未处理材是染料和木材通过染料水溶液的渗透而发生着色。染料和木材作用时,木材表面和酸性阴离子染料均带负电荷,因而上染较为困难。这是因为染料上染时要受到二种作用力的影响:一是静电力,即染料负离子与木材纤维素负离子间的斥力;二是范德华引力。由于分子间的不断碰撞,在瞬时内某些分子具有比平均更高的动能足以克服这种斥力,进一步接近纤维表面,这时纤维负离子和染料负离子间的范德华引

力和氢键引力才转而处于主要地位,于是发生吸附,即必须克服静电排斥力才能有效吸附。而壳聚糖处理材染色,由于壳聚糖带有正电荷,很容易促使阴离子(负离子)染料向其表面靠拢,不断中和染料负离子,使染料在其表面易于吸附,又因壳聚糖膜为均匀膜,故染色均匀,无色斑产生^[4]。

表 2 壳聚糖处理与未处理木材染色效果视觉评价
Tab. 2 Macroscopic observation on surface-dyeing effects between chitosan pretreated and untreated samples

树 种	有无处理	发色效果	有无色斑	染色均一性	木纹清晰度
山 杨	无	色浅淡	无	+	I
	有	色浓深	无	+	II
紫 椴	无	色浅淡	无	+	I
	有	色浓深	无	+	II
白蜡木	无	色浅淡	有	-	I
	有	色浓深	无	+	II
水曲柳	无	色浅淡	有	-	I
	有	色浓深	无	+	II
核桃秋	无	色浅淡	有	-	I
	有	色浓深	无	+	II
华山松	无	色浅淡	无	+	I
	有	色浓深	无	+	II
长白鱼鳞云杉	无	色浅淡	无	+	I
	有	色浓深	无	+	II
长 苞铁 杉	无	色浅淡	有	-	I
	有	色浓深	无	+	II
长 白落叶松	无	色浅淡	有	-	I
	有	色浓深	无	+	II

注: 1. (+)染色均匀;(-)染色不均匀;(I)染色后木纹清晰;(II)染色后木纹很清晰。 2.所有染料均为酸性红 G

3. 2 壳聚糖处理材与未处理材染色效果分析
3. 2. 1 不同树种同一染料的染色效果 试验结果见表 3 从表 3 可见,壳聚糖处理材与未处理材染色后相比,各项色度学指标都有明显或较明显的变化,其中处理材的明度 L^* 减小 2. 88~ 9. 93(ΔL^* 均为负值),色饱和度(彩度) C^* 和色调 A_g^* 均不同程度增加(ΔC^*

和 ΔA_g^* 都是正值),色饱和度(彩度) C^* 变化为 0. 05 ~ 13. 41,其中长白落叶松变化最大,而色调角 A_g^* 变化为 3. 39~ 10. 40,变化最大的树种为长白鱼鳞云杉;色差 ΔE^* 和色相差 ΔH 变化很大,色差 ΔE^* 变化范围为 7. 79~ 17. 08NBS(色差单位),色相差变化值为 3. 65~ 11. 45 根据色差变化和人的视觉感觉值分级来看,色差值在 6. 0~ 12. 0 NBS 时,人眼对该色差可明显地识别出来;当色差值在 12. 0 NBS 以上时,人眼对该色差可以非常明显地识别出这种变化。采用酸性红 G 对山杨等 8 种木材在壳聚糖处理后染色与未处理材染色的色差值均在 7. 79 NBS 以上,最大的为 17. 08 NBS,均高于 6. 0 NBS,即人肉眼都可明显和非常明显地感觉和识别出来,这表明壳聚糖处理确实提高染色效果。这和前述肉眼观察所得到的结论相吻合,即壳聚糖处理材染色较未处理材直接染色,颜色深暗,而未处理染色效果比之却浅淡。

这种现象之所以产生,是和染料的浓度和分布有关,也和染料和染色基质(壳聚糖或木材)的相互作用密切相关。壳聚糖处理材染色为壳聚糖膜染色,后者为木材染色。根据物质发色理论推测,估计前者染料和壳聚糖发生了染色反应,使染料的发色吸收光谱主波长 λ_{max} 向长波方向移动,从而使颜色变深。这可能是阴离子酸性偶氮染料(酸性红 G)和壳聚糖上的氨基发生了结合,使染料结构上的长链加长,从而使处理与未处理材相比染色后颜色变深^[5]。

3. 3. 2 同一树种不同染料染色结果 对壳聚糖处理及未处理安息香材分别涂刷酸性红 G 酸性红 B 酸性大红 3R 和酸性黑 ATT 等四种染料。染色结果如表 4 所示

从表 4 可见,壳聚糖处理与未处理材染色后色调变

表 3 壳聚糖处理材与未处理材染色结果的比较
Tab. 3 Comparisons of surface dyeing effects between chitosan treated and untreated samples

树 种	有无处理	L^*	a^*	b^*	A_g^*	C^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔA_g^*	ΔC^*	ΔH
山 杨	无	56. 72	70. 57	7. 07	5. 72	70. 92							
	有	48. 97	75. 50	13. 13	9. 87	76. 63	- 7. 75	4. 93	6. 06	11. 01	4. 15	5. 71	5. 34
白蜡木	无	50. 10	59. 78	6. 60	6. 30	60. 14							
	有	43. 98	62. 38	10. 90	9. 91	63. 32	- 6. 13	2. 60	4. 30	7. 92	3. 61	3. 18	3. 89
紫 椴	无	54. 87	64. 33	8. 07	7. 15	64. 84							
	有	46. 53	63. 52	18. 02	15. 84	66. 02	- 8. 34	- 0. 81	9. 95	13. 01	8. 69	1. 18	9. 91
水曲柳	无	47. 27	51. 73	20. 55	14. 00	53. 32							
	有	40. 08	49. 25	12. 90	22. 65	53. 37	- 7. 89	- 2. 48	7. 65	11. 27	8. 65	0. 05	8. 04
长白鱼鳞云杉	无	53. 05	61. 53	6. 13	5. 69	61. 84							
	有	46. 17	62. 07	17. 90	16. 09	64. 60	- 6. 80	0. 54	11. 77	13. 60	10. 40	2. 76	11. 45
长 苞铁 杉	无	45. 97	53. 97	13. 55	14. 09	55. 64							
	有	46. 17	52. 82	23. 35	23. 85	57. 75	- 4. 17	- 1. 15	9. 80	10. 71	9. 76	2. 11	9. 64
华山松	无	53. 95	56. 13	9. 03	8. 42	56. 91							
	有	51. 07	61. 00	14. 38	14. 37	62. 67	- 2. 88	4. 87	5. 35	7. 79	5. 95	5. 76	4. 38
长 白落叶松	无	52. 25	53. 67	13. 47	14. 09	55. 33							
	有	42. 32	65. 57	20. 65	17. 48	68. 74	- 9. 93	11. 90	7. 18	17. 08	3. 39	13. 41	3. 65

化因染料而异。用暗色系的酸性黑 ATT染色时,壳聚糖处理材较未处理材的明度差(ΔL^*)、色调角差(ΔAg^*)、黄蓝轴色品指数差(Δb^*)均降低,其差值均为负值。而用亮色系染料酸性大红 3R染色,其明度在这四种染料中为最高。各色度学参数指标变化均为正值,即壳聚糖处理材比未处理材明度、色调角、色饱和度、黄蓝、红绿色品指数增加且色差和色相差变化在四种染料中变化最大。这表明亮色系染料对壳聚糖前处理的染色效果比直接染色效果要好得多。而处于中间偏亮色系的酸性红 G和酸性红 B对处理与未处理材的染色效果相比,处理材明度降低,黄蓝轴色品指数和色调角均增加,酸性红 G色饱和度增加,而酸性红 B

色饱和度略有下降,但从色差和色相差变化看,酸性红 B较酸性红 G要大。

木材染色过程中的发色性与染料的种类、染料的浓度和分布、染色基质以及染料分子和染色基质(木材或壳聚糖膜)的相互作用有关。同一树种不同染料染色,壳聚糖处理材较未处理材发色性不同,主要取决于两个方面:一是染料的种类,即染料的化学结构,二是染色基质与染料和染色基质之间的相互作用。如前所述,暗色系和亮色系染料对壳聚糖处理与未处理材色度学参数变化规律不一,前者色饱和度和明度降低,而后者明度和色饱和度均升高,这正是因染料种类结构不同而引起的差异。

表 4 壳聚糖处理与未处理安息香木材不同染料染色结果比较

Tab. 4 Comparisons of surface dyeing results with four kinds of dyestuffs between chitosan treated and untreated samples

染料	试材有无处理	L^*	a^*	b^*	Ag^*	C^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔAg^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔH^*
酸性大红 3R	无 有	48.35 55.45	46.95 60.70	15.95 46.05	18.76 37.19	49.59 76.19	7.10	13.75	30.10	18.43	26.61	33.84	19.68
酸性红 G	无 有	47.80 46.21	52.00 59.05	9.90 17.70	10.78 29.95	52.93 61.65	- 1.60	- 7.05	7.80	19.17	- 7.92	10.63	5.87
酸性红 B	无 有	44.15 40.30	46.00 41.05	8.65 21.85	10.65 28.03	46.81 46.50	- 3.85	- 4.95	13.20	17.38	- 0.31	14.61	14.09
酸性黑 ATT	无 有	33.45 30.30	10.60 25.10	7.15 3.80	34.00 8.61	12.79 25.39	- 3.15	14.50	- 3.35	- 25.39	12.60	15.27	7.92

壳聚糖处理材的染色实际上是壳聚糖膜染色,并不是染料水溶液渗透通过壳聚糖覆盖膜而使木材内部染色^[2],而未处理材染色是木材表面及染料水溶液渗入木材内部而发生染色。染色基质的化学结构不同,会导致发色性有差异。木材是由纤维素、半纤维素和木素三种高分子组分复合而成的聚合物,且这三种组分对染料的染色性能不同,酸性染料对纤维素和半纤维素染色不佳,但对木素染色效果较好^[6]。而壳聚糖处理材是壳聚糖膜受染发色。壳聚糖成分单一,且其基本单元 β -1,4-氨基葡萄糖中既有氨基又有羟基,壳聚糖在乙酸溶液中可电离形成氨基阳离子,而酸性染料为阴离子,因而,染色时氨基阳离子与阴离子发生结合,即发生染色反应,使染色材颜色发生变化。这就是壳聚糖处理材较未处理材的色调变化不同的原因。

4 结论

- 4.1 不同树种壳聚糖处理材与未处理材染色效果相比,前者木材染色均一,没有色斑,颜色浓深,木材纹理清晰。
- 4.2 不同树种壳聚糖处理材采用酸性红 G染色,与未处理材相比,明度减小,色饱和度增加,色差和色相

差变化均很大。着色时主要是壳聚糖膜着色,可望用少量高价的染料达到深色的着色效果,能降低成本。

4.3 同一树种的壳聚糖处理材用不同染料的染色效果与未处理相比,染色效果不同。亮色系染料对壳聚糖处理材染色,明度、色饱和度、色调角均增加。色差与色相差增加最大;暗色系酸性染料对壳聚糖处理材染色较直接染色效果差,明度、色调角、色饱和度均减小;中间偏亮色系染料明度降低,色调角增加。

5 参考文献

1 张广仁、李坚主编.木材涂饰原理.东北林业大学出版社,1990,106~108

2 Yasuhiko Hirabayssh. Modification of Wood by Treatment with Chitosan II. Comparison of the Colour of Chitosan-coated and thereafter Stained Surface of Wood with that of the Directly Stained Surface of Wood. Painting Technology, 1988, 23 (12): 470~477

3 刘一星.木材视觉环境学.东北林业大学出版社,1994,21~23

4 上海化工学院、天津大学、大连工学院编.染料化学(教材),1982,65~70

5 卡隆塔罗夫著,王建荣译.纺织物染色的稳定性.纺织工业出版社,1987,168~173

6 Kitamura Yokoo. Mechanism of Wood Dyeing. Dyeing Properties of Wood and Wood Components and Permeability of Dye Solutions. Bull. For. & Prod. Res. Inst. 1994, No. 367 1~52