

壳聚糖前处理染色木材耐光性的研究

段新芳 李 坚 刘 一星

摘要 对壳聚糖前处理与未处理(对照)染色木材耐光性的研究表明,山杨等 6 种壳聚糖处理与未处理木材用同一染料染色并辐射 10 小时后,处理材色差均比未处理材低;经壳聚糖前处理与未处理的安息香木材,用四种不同染料染色,染色材耐光性优于未处理材,但随染料种类不同略有差异。

关键词 壳聚糖;木材染色;耐光性

Lightfastness of Dyed Wood by Pre-treated with Chitosan

Duan Xinfang

(Postdoctoral Programme of Forestry Engineering, CAF, Beijing 100091)

Li Jian Liu Yixing

(Northeast Forestry University, Harbin 15004)

Abstract Chitosan is a natural and renewable polymer without toxic and pollution to human beings and environment and can be used to improve effect of surface dyeing for wood. Lightfastness of wood pre-treated with chitosan and then dyed was studied in this paper. Six wood species were pre-treated or untreated with chitosan and then all dyed with one acid dye. One wood species was pre-treated or untreated with chitosan and then all dyed with 4 kinds of acid dyes. The results showed that lightfastness of pre-treated wood was better than that of untreated one.

Keywords Chitosan; Wood dyeing; Lightfastness

染色木材和木材一样易受光、热、水分等作用而发生变色和褪色。如将日本王桦(*Betula maximowiczian*)染色单板置于室内墙壁处暴露 1 300 天后,有 8 种染料染色的单板色差降至 10 以下。用碳弧灯对槭木染色单板辐射 10 小时后,16 种直接染料中的 5 种和 16 种酸性染料中的 4 种色差降至 3 以下^[1]。

壳聚糖前处理可提高水溶性阴离子染料的染色均一性和发色性,提高表面染色效果,是一种颇具发展潜力的新型木材表面染色处理方法^[2]。为探明壳聚糖前处理对染色耐光性的影响以及能否克服一般染色木材耐光性差的缺点,对壳聚糖处理与否的染色材的耐光性进行了研究。

试材树种如表 1 所示。每个树种分别取 12 个刨光滑的径切面试样(6 个作处理,6 个作对照),试样规格为(1×w×t,cm)5×5×1。试样处理前均用砂纸擦拭,去掉毛刺和杂污。

表 1 试材树种
Tab. 1 Wood species tested

树种	学名	产地
山杨	<i>Populus davidiana</i>	黑龙江帽儿山
银桦	<i>Grevillea robusta</i>	广西融安
安息香	<i>Styrax japonica</i>	湖南莽山
核桃楸	<i>Juglans mandshurica</i>	黑龙江凉水
华山松	<i>Pinus armandi</i>	陕西宁陕
长白落叶松	<i>Larix olgensis</i>	吉林长白山

1. 2 方法

1. 2. 1 壳聚糖溶液的配制和处理 壳聚糖由江苏省南通市意达生化开发公司提供,为略带黄色的白色不定形半透明物质。按照壳聚糖 : 乙酸 : 水 = 2 : 1 : 97 的重量比例配制 2% 的壳聚糖乙酸溶液。配制时应先将壳聚糖加入蒸馏水中,静置 1 小时,然后倒入乙酸充分搅拌,使壳聚糖溶解,配好的壳聚糖溶液为略

1 材料和方法

1. 1 材料

收稿日期 1998-01-14
国家自然科学基金资助项目(批准号 39700113)
本文作者分别为:中国林科院林业工程博士后流动站博士后、副研究员,北京 100091;东北林业大学教授、教授,哈尔滨 150040

带黄色的粘稠透明溶液^[2]。

将配好的2%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/m²。涂毕放在室内风干后染色。

1.2.2 壳聚糖处理后的染色和测色 对壳聚糖前处理与未处理材进行表面染色,分为不同树种同一染料和同一树种不同染料染色两种方案。前者染料为酸性红 G,试材为山杨等 6 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。染液浓度均为 0.5% (W/V)。将配好的各种染料溶液涂刷在各个木材试件表面上,待在室内风干后测色,然后进行紫外线辐射。

1.2.3 紫外线辐射方法 使用辽宁省锦州太和医疗器械厂生产的 CD-30 型石英紫外线灯,紫外线主波长为 253.7 nm。将试样置于灯管下 20 cm 处,连续辐射 10 h 后测色。

1.2.4 木材色度测定 用 SC-1 色差仪测定颜色,所用光源为 D65 标准光源,相关色温位 504 K,照明和观测几何条件为 o/d(垂直入射/漫反射),10°大视野,测量直径为 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,然后求平均值并分析比较。直接测得 L^* 、 a^* 、 b^* 值,其它色度学参数依据有关公式进行计算^[4]。

2 结果与讨论

染色木材光变褪色和木材光辐射色度学变化具有同样的波长,主要发生在紫外线波长区域,对染色材或染色高聚物通常采用氙气灯或碳弧灯辐射 50 h 即可。氙气灯或碳弧灯的辐射光波长分布同太阳光相同,即其紫外线含量较紫外线灯小许多,若选用紫外线灯辐射时,辐射时间可缩短,有鉴于此,本试验选用紫外灯连续辐射 10 h。

表 2 经壳聚糖前处理的不同树种木材染色材在紫外线辐射后的材色变化

Tab. 2 Color changes after UV irradiation for 6 dyed wood species pre-treated with chitosan												
树种	处理	L^*	a^*	b^*	C^*	Ag^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔAg^*	ΔE^*
山杨	0	50.7	64.6	10.8	65.50	9.49						
	1	52.7	55.5	13.3	57.07	13.48	2.0	-9.1	2.5	-8.43	3.99	9.65
银桦	0	42.2	41.4	25.1	48.41	31.23						
	1	43.4	39.8	20.3	44.68	27.02	1.2	-1.6	-4.8	-3.74	-4.20	5.20
安息香	0	42.8	48.8	25.3	54.93	27.44						
	1	44.8	40.7	23.5	47.01	29.95	2.0	-8.1	-1.8	-7.92	2.51	8.49
核桃楸	0	39.9	44.8	22.1	49.95	26.26						
	1	41.1	41.9	6.5	42.40	8.82	1.2	-2.9	-15.6	-7.55	-17.44	15.91
长白落叶松	0	43.8	52.7	27.1	59.26	27.21						
	1	46.4	45.4	22.8	50.80	26.67	2.6	-7.3	-4.3	-8.46	-0.55	8.86
华山松	0	50.3	61.9	9.7	62.66	8.91						
	1	52.1	55.1	19.2	58.35	19.21	1.8	-1.8	9.5	-4.31	10.31	11.82

注:处理栏内 0—UV 照射前;1—UV 照射后。表 3~5 同。

表 3 未经壳聚糖前处理的不同树种染色材在紫外线辐射后的材色变化

Tab. 3 Color changes after UV irradiation for 6 dyed wood species untreated												
树种	处理	L^*	a^*	b^*	C^*	Ag^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔAg^*	ΔE^*
山杨	0	57.6	69.2	7.5	69.61	6.19						
	1	58.9	61.1	14.3	62.75	13.17	1.3	-8.1	6.8	-6.85	6.99	10.66
银桦	0	47.1	45.2	13.3	47.12	16.40						
	1	49.7	29.8	17.8	34.71	30.85	2.6	-15.4	4.5	-12.40	14.15	16.25
安息香	0	49.6	49.2	16.5	51.88	18.52						
	1	52.4	35.8	24.1	43.14	34.04	2.8	-13.4	7.6	-8.74	15.51	15.70
核桃楸	0	41.5	46.7	23.2	52.15	26.42						
	1	43.9	41.2	0.5	41.20	0.70	2.4	-5.5	-22.7	-10.94	-25.72	23.48
长白落叶松	0	53.5	54.3	17.0	56.90	17.38						
	1	57.8	39.4	20.3	44.32	27.26	4.3	-14.9	3.3	-12.58	9.87	15.86
华山松	0	52.6	66.0	7.8	66.46	6.74						
	1	55.2	52.2	9.8	53.11	10.63	2.6	-13.8	2.0	-13.35	3.89	14.18

2.1 不同树种同一染料染色材的耐光性

壳聚糖处理与未处理的六种染色材经辐射 10 h 后,辐射前后颜色变化的测定结果如表 2 和表 3 所示。所用染料为酸性红 G。

从表 2 和表 3 可见,经 UV 辐射后,染色材颜色变化规律明显,且处理材与未处理材相同。明度 L^* 均升高,色饱和度 C^* 降低。色调角 Ag^* 有升高也有降低。所用染料为酸性红 G,其红绿轴色品指数 a^* 值均降低,表明红色减退。

壳聚糖前处理材与未处理材相比,耐光性均不同程度提高。色差变化是衡量耐光性的重要指标。从辐射前后色差变化看,壳聚糖处理材与未处理材,前者色差均比后者小,有些树种的染色材处理与否色差甚至相差很大。如银桦、长白落叶松壳聚糖处理材色差 ΔE^* 值分别为 5.20 和 8.66,而未处理材则分别为 16.25 和 15.86,是壳聚糖处理材的 2~3 倍。但树种间有差异,山杨壳聚糖处理材色差只比未处理材低 1.0 NBS。

2.2 同一树种不同染料染色材的耐光性

安息香木材壳聚糖前处理与未处理染色材经紫外线辐射后材色变化见表 4 和表 5。从表 4 和表 5 可见,壳聚糖处理与未处理染色材 UV 光褪变色方向一致,明度 L^* 均升高,色饱和度 C^* 除酸性黑 ATT 壳聚糖处理和未处理、酸性红 B 未处理材升高外,其它的都降低,色调角 Ag^* 除酸性大红 3R 下降外,其余均增加。

壳聚糖处理材较未处理材耐光性均有所提高,随染料不同略有差异。处理材的色差值均较未处理材小。壳聚糖处理染色材辐射前后色差 ΔE^* 值分别为酸性红 G 8.49,酸性红 B 10.47,酸性大红 3R 6.33,酸性黑 ATT 8.48,而未处理材色差值分别为酸性红 G 15.70,酸性大红 3R 11.10,酸性红 B 25.47,酸性黑 ATT 15.10 NBS。

2.3 讨论

前苏联学者卡隆塔罗夫^[3]指出,染色合成纤维高聚物耐光性的决定因素有四个:(1)染料的种类与结构;(2)染色基质的构造和化学结构、性质和状态;(3)染料和染色基质键的性质;(4)辐射光的波长、辐射强度、周围的介质湿度、大气组分等。木材染色和纺织物染色在其耐光性的影响因素方面具有相同之处。据此对本试验结果进行分析和讨论。

对壳聚糖处理与未处理染色材紫外辐射而言,在上述四个因子中,第 4 个因子均相同,但紫外辐射后色差不同,这是其它三个因子的作用结果。

对同种染料而言,染料的化学结构相同,因而不同树种同一染料壳聚糖处理与未处理染色材 UV 辐射所引起的耐光性差异的主要原因取决于染色基质和染料与染色基质键性质的影响与作用。对同树种不同染料而言,木材组成相同,则壳聚糖处理与未处理染色材 UV 辐射所引起的耐光性差异的主要原因是染料种类和壳聚糖处理与否的影响和作用。

总之,在其它条件相同时,影响壳聚糖处理材和直接染色材耐光性的原因主要是壳聚糖膜和木材表

表 4 经壳聚糖前处理的安息香染色材紫外线辐射后的材色变化

Tab. 4 Color changes after UV irradiation for wood pre-treated with chitosan and then dyed with 4 kinds of dyes

染料	处理	L^*	a^*	b^*	C^*	Ag^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔAg^*	ΔE^*	ΔH^*
酸性红 G	0	42.80	48.75	25.30	54.93	27.44							
	1	44.75	40.70	23.45	47.01	29.95	1.95	-8.05	-1.85	-7.92	2.51	8.49	2.33
酸性大红 3R	0	41.05	40.95	22.30	46.65	28.59							
	1	42.50	37.65	17.10	41.97	23.99	1.45	-3.30	-5.20	-4.68	-4.60	6.33	4.00
酸性红 B	0	43.45	42.65	26.45	50.19	31.77							
	1	47.05	34.60	32.10	47.24	42.87	3.60	-8.05	5.65	-2.96	11.10	10.47	9.38
酸性黑 ATT	0	33.75	3.80	10.65	11.31	70.36							
	1	37.25	0.05	17.40	17.40	89.84	3.50	-3.75	6.75	6.09	19.47	8.48	4.74

表 5 未经壳聚糖前处理的安息香染色材紫外线辐射后的材色变化

Tab. 5 Color changes after UV irradiation for untreated wood dyed with 4 kinds of dyes

染料	处理	L^*	a^*	b^*	C^*	Ag^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔAg^*	ΔE^*	ΔH^*
酸性红 G	0	49.60	49.20	16.45	51.88	18.52							
	1	52.40	35.75	24.05	43.14	34.04	2.80	-13.45	7.60	-8.74	15.51	15.70	12.7
酸性大红 3R	0	44.25	47.30	8.35	48.18	10.40							
	1	47.50	39.60	15.65	42.71	21.71	3.25	-7.70	7.30	-5.47	11.31	11.10	9.09
酸性红 B	0	49.65	45.05	17.70	48.41	21.47							
	1	56.05	49.20	42.00	52.64	46.00	6.40	4.15	24.30	4.24	24.53	25.47	24.29
酸性黑 ATT	0	33.45	10.60	7.15	12.79	34.00							
	1	39.65	6.20	20.20	21.13	72.94	6.20	-4.40	13.05	8.34	38.94	15.10	10.96

面的染色机理和染色成键不同所致。壳聚糖处理材染色是染料和壳聚糖膜着色,而木材直接染色是木材化学组分和染料着色,二者着色机理亦不太相同。且染料和两种染色基质之间形成的键的结合可能不同。木材的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,而壳聚糖是单一高聚物,构成的基本单元为氨基葡萄糖,其化学性质与木材组分大不相同。关于壳聚糖前处理提高染色木材耐光性的原因还有待进一步研究。

3 结论

3.1 山杨等 6 种木材经壳聚糖处理与未处理再染色并辐射 10 h 后,处理材色差均比未处理材低。

3.2 壳聚糖处理的安息香木材用四种染料染色后其耐光性优于未处理材,但随染料种类不同略有差异。

4 参考文献

1 基太村洋子. 染色木材的耐光性. 1979 年第 29 回日本木材学会大会研究发表要旨集, 182
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): 11~14
3 卡隆塔罗夫, 王建荣译. 纺织物染色的稳定性. 纺织工业出版社, 1987, 168~173
4 汤顺青. 色度学. 北京理工大学出版社, 1990, 97~100