

木材水溶性染料的染色技术

陈玉和* 陆仁书 方桂珍

摘要 本文介绍了木材水溶性染料染色液的组成和染色工艺,详细阐述了木材深度染色和表层着色的工艺参数,讨论了木材染色效果影响大的主要因素,并就我国木材染色工业的发展提出了一些建议。

关键词 木材;水溶性染料;染色工艺

Wood Dyeing with Water-soluble Dyestuff

Chen Yuhe

(Paulownia Research and Development Center of State Forestry Administration, Zhengzhou 450003)

Lu Renshu Fang Guizhen

(Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract Components of dyeing solution of water-soluble dyestuff and dyeing process are introduced in this paper. Parameters of wood dyeing including surface dyeing and inner dyeing were given in detail. Several important factors affecting wood dyeing were discussed. Suggestions on developing wood dyeing industry in China were expressed.

Keywords Wood; Water-soluble dyestuff; Dyeing technology

木材染色分染料染色、化学着色和颜料涂色。木材染料染色主要在原料处理阶段和装饰过程的底色处理阶段进行。木材染色按溶剂分为水溶性染料染色、醇溶性染料染色和油溶性染料染色。按染色方式分为深度染色和表面染色。深度染色主要以浸渍方法处理单板或木材;表面染色是在木制品表面用喷涂、刷涂或淋涂的方法染色。木材染色效果是以染色率、均染性、水洗牢度和日晒牢度等指标来衡量,除染料、助剂、染液的 pH 值和染色工艺的影响外,还受木材的树种、组织结构和化学成分的影响。本文主要讨论水溶性染料在木材工业中的染色技术。

1 水溶性木材染料染色液的组成

水溶性木材染料染色液是以水为溶剂,含有染料、渗透剂、匀染剂、固色剂、耐光剂、pH 值调节剂等部分或全部组分的混合溶液。

1.1 染料

染料的品种众多,木材工业中常用的水溶性有

机染料有直接染料、酸性染料、碱性染料和活性染料等。直接染料是一些不经特殊处理就能直接作用于木材上的染料,属阴离子染料,它与木纤维素的结合是依靠它们分子间的范德华力和氢键力,该类染料包括大量的偶氮染料。直接染料中除茶色类耐光性较好外,一般耐光性差;酸性染料是在酸性或中性介质中染色的染料,其作用原理同直接染料。因该类染料含有大量的羧基、羟基或磺酸基,在溶液中呈解离状态,且染色成分是阴离子,故称阴离子染料,包括偶氮染料、蒽醌染料、吡嗪染料、三芳基甲烷染料和硝基染料。酸性染料的耐光性和化学稳定性好;碱性染料也称阳离子染料,由苯甲烷型、欧偶氮型、氧杂蒽型等有机碱和酸形成的盐,其特点是色泽鲜艳,具较高染色能力,但日晒牢度和化学稳定性差;活性染料是分子中含有反应性活性基团,能与木材物质中的羟基形成共价键的有机化合物。

酸性染料的渗透性、耐光性和化学稳定性好,与木素结合力强,但与纤维素和半纤维素作用力弱。如用适宜的助剂整理,纤维素的染色能力会大大提高。该类染料价格低,色谱全,是木材工业中首选的染料。

收稿日期 1998-07-20

* 国家林业局泡桐研究开发中心副研究员 东北林业大学博士研究生, 郑州 450003

1.2 渗透剂

渗透剂也称润湿剂或分散剂,是表面活性剂的一类。其功能是降低染液的表面张力,提高染液在木材界面上的润湿性。常用的有平平加 O,渗透剂 JFC 等,多属非离子型表面活性剂,使用时加入于染液中,加入量为 0.1%~0.3%。有人认为 0.3% 脂肪醇聚氧乙烯醚 (Berol 07) 可大大增强木材的水浸渍能力^[1]。

1.3 均染剂

木材是各向异性的植物有机体,对染液的吸附速度和吸附量差异很大,染色后不同部位常存在色泽差异。为缓和和调节染料在木材上的固着速度,使木材各部位的着色尽可能地均匀,需加入均染剂。均染剂多为非离子表面活性剂及无机盐类,如烷基酚聚氧乙烯醚,平平加 O 或 NaCl 等。

1.4 固色剂

为提高染色木材的染色牢度,对染色材进行固色处理的药剂。固色剂的种类因染料而异,如酸性染料分子在水溶液中是阴离子,纤维素分子上的一 OH 在酸性水溶液中表现为中性,二者的作用力极弱,如果用壳聚糖或三甲基脂肪铵类对木材进行预处理,可增加木材与染料的结合力。因壳聚糖的基本组成单元的化学结构和木材纤维素葡萄糖基的基本相同,差异仅在碳氧呋喃环 2 位上,前者是氨基,后者是羟基^[2],见图 1 由于壳聚糖基上的一 NH₂ 的化学反应活性远较葡萄糖基上的一 OH 强,其上的氮原子

的孤单电子能接受酸性介质中质子 (H⁺) 成铵离子而带正电,能与染料阴离子形成较强的作用力。壳聚糖不仅靠氢键与木材纤维素分子结合紧密,形成坚实的表面膜,而且与依附其上的染料分子形成较强的结合能力。经壳聚糖预处理后的染色材,颜色均匀一致,表面光泽度提高,色彩鲜艳。

也可用媒染剂来固色,方法是用金属盐处理染色材,使染料分子形成色沉淀而固色,常用的药剂有重铬酸钾和重铬酸钠等。

1.5 pH 值调节剂

染料的结构很复杂,同为酸性染料,其水溶液的 pH 值不同。染料与被染物结合时需要在合适的 pH 值下才能有较好的染色效果,颜色鲜艳。过高或过低的 pH 值都会带来不良后果,如用硫酸铝作 pH 调节剂时,过量硫酸铝会使直接染料变黯,颜色变淡,耐光性差,也会使碱性染料沉淀而降低着色力^[2]。

染料的 pH 值还对产品后续阶段酸固化树脂的胶合性能和表面涂饰性能有影响,对加拿大杨单板的研究发现,染色液的 pH 值由 8~8.5 降到 3.6~4 时,杨木的湿状胶合强度显著提高,由 0.15~0.18 N/mm² 提高到 1.01~1.14 N/mm²。故染色液的 pH 值应从染料、木材树种、胶合和涂饰的角度全面考虑。通常酸性染料的 pH 为 4.5~5,直接染料为 4.5~8,碱性染料为 4.5~6^[3]。常用的 pH 值调节剂有氯化铵、硫酸铵、乙酸等^[4,5]。

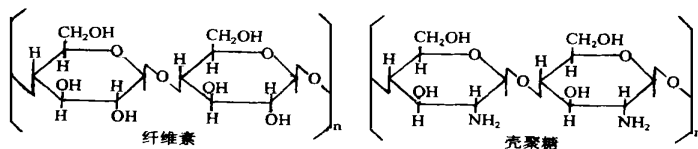


图 1 纤维素和壳聚糖结构示意图

Fig. 1 Diagram of cellulose and chitosan structure

1.6 耐光剂

经染色后的木材常因光照而变色或褪色,这是因为木材内的木素和染料经紫外光照射后引起氧化所致。在预防光致变色方面,除选用耐光性涂料和使木材改性外,还可在染料中加紫外线吸收剂和阻氧剂来防止染色木材变色。所谓紫外线吸收剂是光化学反应性强的有机化合物,它能吸收 300~400 nm 的紫外光引起弱光化学反应而产生热能而散失。木材染料中常用的耐光剂有 2-羟-4-甲氧基苯酮-5-磺

酸钠、含氮化合物、聚丙二酸乙二醇酯、聚乙二醇 4000 和苯并三唑系物质等^[6,7]。

2 木材水溶性染料的染色工艺

2.1 木材的深度染色

2.1.1 单板染色 用浸渍法对旋切或刨切单板均匀染色,单板厚度一般为 0.2~1 mm。染色后的单板作为人造板贴面、家具贴面和人造仿真木材的组坯材料。单板染色工艺因木材树种和染料品种不同而

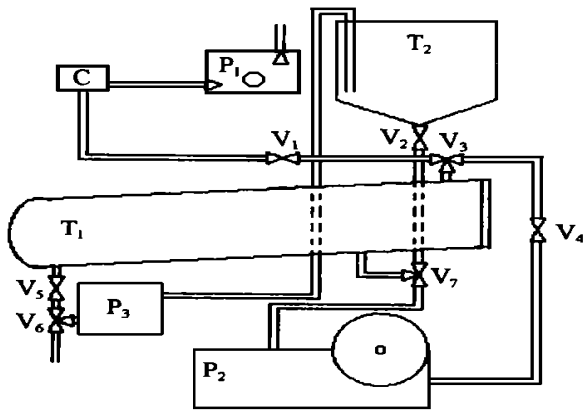
差异很大,下例为 一常用酸性染料仿红木单板染色工艺流程^[5]:

单板→脱色→酸性染色液→固色处理→皂洗→单板干燥

染色液组成: 1% 酸性黄 38用量 0. 2% ,酸性红 145用量 0. 02% ,酸 性 蓝 80用 量 0. 04% ,碳 酸 钠 0. 03% ,甲 酸 0. 05% ,硫 酸 钠 0. 3% 和 表 面 活 性 剂 0. 1%。

上染工艺参数: pH 4. 8,常压,温度 90℃ ,升温速度 2℃ /min,保温时间 2~ 4 h

2. 1. 2 实木染色 指对方材或板材进行的染色处理。由于材料厚度大,长度长,在常规条件下,靠染液的渗透很难将木材均匀透彻染色,需在加温条件下用真空-加压浸渍。图 2是 一常用真空-加压染色处理系统^[8]。



T₁—染色罐; T₂—染色剂注入罐; P₁—真空泵;
P₂—加压泵; P₃—回收泵; C—凝结槽; V₁—V₇—开关阀

图 2 木材染色处理系统

Fig. 2 Wood dyeing system

酸性染料木材染色工艺流程如下:

木材干燥→向 T₂加注染液→密封→减压→加注染色液→常压处理→加压保压→排放染色液→真空排液→卸料→干燥

厚度为 32 mm 木材染色工艺要点:

(1)染色前木材应干燥至含水率 15% ;

(2)染色液: 为 1% 水溶酸性染料,内含 0. 5% 渗透剂和 1% NaCl 的混合液, pH= 4. 5;

(3)减压条件为: 30℃ 时减压时间为针叶树材 8~ 10 h,阔叶树材 12 h,减压压力为 1. 4~ 2. 0 kPa;

(4)常压处理: 针叶树材的处理时间为 8~ 10 h,阔叶树材的时间为 12 h;

(5)加压保压: 针叶树材在压力 2. 0 MPa 时保压 6 h,阔叶树材在压力 3. 0 MPa 时保压 8 h;

(6)干燥: 染色材不宜热风干燥,应采用真空干燥和除湿干燥方法。

2. 2 木材的表面着色

该方法在家具和其它木制品的涂饰过程中使用广泛。由于对染色深度要求不高,多采用喷涂、刷涂或淋涂处理,工艺流程如下:

木制品坯料→漂白→抹腻子→封闭处理→表面着色→嵌补色→抹色浆→油漆

表面着色工艺要点:

(1)腻子的颜色应与木材颜色相符;

(2)用与表面涂料相匹配的高分子化合物溶液封闭木材表面孔隙,达到均匀着色和节约涂料目的。如壳聚糖预处理法,是在 2% 的壳聚糖水溶液中,加入 1% 的乙酸,按 20~ 30 g /m² 用量喷涂木材^[9];

(3)表面采用 1% 的酸性染料水溶液处理木材;

(4)嵌补色时需用同色调、低浓度的染色液或腻子对染色材缺陷部分进行修补;

(5)抹色浆是含有色料和填料的水性或油性高分子糊状物,有染料和颜料色浆。如为染料色浆,其染料组分应与表面着色段的染料一致,但颜色要深一些,色浆里还应含有填料和助剂。

3 影响染色效果的因素

木材染色效果除受上述的染色液组成及染色工艺参数的影响外,还与被染木材的含水率、树种、木材的化学成分和组织构造密切相关。

3. 1 木材的含水率

木材的含水率影响到染色的均匀性和染料的浸渍量。按空细胞法原理,尽可能大的木材空隙可减少染色液浸入的阻力,有助于染料的注入。同理木材干燥处理有助于染液的渗入。添野丰^[8]还介绍,含水率在 30% 时,染色材有色斑等不均匀现象出现。但含水率低于 8% 时,上染量反而下降。这可能与木材的含水率过低,吸着水减少,纤维素大分子的氢键数量增多,木材对染料分子吸附力增强,染料大分子在木材表面形成多分子吸附,阻塞部分通道,使染料溶液渗透性降低^[12]。理想的木材含水率是 12% ~ 13%。

3. 2 木材树种及其组织结构

针、阔叶树材纹理差异大,一般说针叶树材密度较低,染色所需时间短,染色均匀。阔叶树材密度大,早晚材结构差异大,染色液在晚材部分渗透困难,染色时间长,效果差。同一种染料,树种不同,染料渗透性差别很大,染色效果大不相同^[2]。

木材的显微构造对木材染色性也有显著影响。胞间层以木素为主,细胞壁由纤维素和半纤维素组成,胞腔内壁瘤状层沉积代谢物质,用染色剂番红固绿处理后可以 看出它们有不同的颜色反应。基太村洋子在显微镜下发现阔叶树材木纤维、导管和木射

线具有不同的染色效果,见表 1

表 1 木材组织的染色性

Tab. 1 Dyeabilities of wood tissues

染料	木纤维	木射线	导管壁	穿孔板
直接蓝 1	+	-	-	-
酸性蓝 117	+	+	+	+
碱性蓝 9	+	+	+	-

* + 染色;- 不染色

3.3 木材组分

木材由于纤维素、半纤维素和木素的活性基不同,染色性差异很大。基太村洋子^[10]认为直接染料适于纤维素染色而不能染着木素。酸性染料对木素的吸附性强,染着率高,但染不上纤维素和半纤维素,但纤维素经 2,3-环氧丙基三甲基铵盐酸盐处理,酸性染料染色性显著改善。碱性染料对纤维素的染色力较差,对其它木材组分染色均好,见表 2

表 2 木材组分的染色性

Tab. 2 Dyeabilities of wood components and wood flour

染料	纤维素	半纤维素	木素	木粉
直接蓝 1	++	+	-	++
酸性蓝 117	-	-	++	++
碱性蓝 9	+	++	++	++

* ++ 染色强;+ 染色弱

3.4 温度

染色液在一定的温度范围内,温度高染色效果就好,如酸性染料在 90℃ 加热 2 h 的染色效果,在 50℃ 时需 24 h 以上。但温度太高,反而降低染料的渗透性。在酸性介质中,太高的温度引起木材水解,对木材强度和质量造成不良影响。温度应根据产品的用途、木材树种、材料厚度和染料品种综合而定。通常酸性染料染色的适宜温度为 90℃,碱性染料为 60℃~ 70℃,中性染料为 45℃~ 55℃。

3.5 染料的调色

用染料染色时,应尽量使用对应色谱的某种染料。若需调色时,也要用结构和特性一致的同类染料。为了得到高质量的染色效果,必须在染色前对染料的化学特性和所染的木材进行认真分析和工艺设计。如果使用异类染料进行调色,须经不同的染缸先后处理,表面染色时则分开涂饰,切不可直接混合使用,否则会降低染色效果。如果使用两种或两种以上异性染料,应遵守如下原则,先酸性染料后碱性染料;先直接染料后碱性染料;酸性和直接染料可同时使用;先酸性和直接染料后碱性染料^[2]。

4 建议

我国木材染色技术的研究尚处于探索和初步发展阶段,具有很大的发展前景。在进行木材染色研究

和生产过程中,应注意以下几点:

1)木材染色工艺的研究 木材的染色性因树种和染色工艺参数不同而异,我国地域辽阔,各地用材树种变化也大,应开展主要用材树种,特别是对泡桐、杨树、桦木等人工速生用材树种染色工艺进行研究。

2)木材适染染料的研究 染料品种繁多,传统上使用的酸性染料因成本低、渗透性好在木材染色工业中广为应用。随着科学技术的发展,染料新品种也不断出现,有些性能优异的染料如活性染料等成本也大幅度下降,研究这些染料对木材的染色工艺已具有实际意义。

3)染色木材性能的研究 因木材用途不同对其性能要求也不相同,染色木材在胶接、涂饰、防腐、阻燃处理时将会对染色材的色泽带来不同影响,应研究染色材的耐晒、耐热、耐酸、耐碱、耐化学试剂性能。

4)表面活性剂的研究 表面活性剂的种类很多,木材染色时除考虑活性剂在溶液中的分散性能外,更应考虑它们在木材中的润湿性和渗透性,因此要选择分子小、附着力低的阴离子和非离子表面活性剂。

致谢: 本文写作过程中受到东北林业大学余松宝教授的大力支持,谨此致谢。

5 参考文献

- 1 刘程等.表面活性剂应用大全.北京:北京工业大学出版社,1992. 351
- 2 刘骅.箱纸板染色技术.纸和造纸,1998(1): 20~ 21
- 3 蔡文祥.彩色皱纹纸的染色.纸和造纸.1981(1): 22
- 4 陈云英.人造径切木制造中单板深度染色工艺的探讨.北京木材工业,1989(1): 39~ 39
- 5 日公开特许.均匀染色木材的方法.平 6-297413 Sakamoto Katsumi 1994. 10. 25 B27K 5/00
- 6 基太村洋子.染色材的耐光性评价方法.基太村洋子研究业务报告书,日本:林业试验场林产化学部,1986, 3~ 9
- 7 樱川智史.木材的染色和光变色的防治.日本:木材工业,1996(3): 102~ 106
- 8 添野丰.木材浸渍着色技术进展.日本:涂装工学,1992. 2 50~ 56
- 9 段新芳,李坚.木材涂饰前基材表面处理方法.北京木材工业,1996(4): 7~ 13
- 10 基太村洋子.木材染色机理:木材及其成分的染色特性和染料溶液的浸透性.日本:森林总研研报,1994, 1~ 52
- 11 平林靖彦.壳聚糖处理木材的表面改性(I):水溶性染料均匀染色性的改善效果.日本:涂装工学,1987(10): 10~ 15
- 12 基太村洋子等.木材浸透性染料的选定.日本:木材工业,1975, 30(10): 449~ 451