

防止兰考泡桐木材变色的初步试验

祖勃荪 徐鹿鹿 周勤

(中国林科院木材工业研究所)

摘要 对多种化学药品配方防止兰考泡桐 (*Paulownia elongata*) 木材变色的效果进行了试验,并观测了处理前后材色的变化,探索到4种对防止变色有一定作用的配方。同时,初步观察了干燥条件和木材含水率对变色的影响,讨论了各种处理方法对防止兰考泡桐材变色的适用性。

关键词 兰考泡桐; 变色

前言

泡桐属木材及其制品在存放、加工和使用过程中易发生变色,板面及端面常出现棕红色到深褐色色斑,严重影响外观质量,大大降低了产品的使用价值。因此,如何有效地防止泡桐木材的变色,是关系到泡桐材利用的重大技术问题,长期以来,研究、加工和使用部门对此极为关注。近年来,国内外都在研究防止泡桐木材变色的方法,并取得了一定进展^[1-3, 7-10]。

鉴于国内一些泡桐材加工厂目前所采用的水浸法,不但浸泡周期长,并且浸泡后再经过一段时间板面往往又会出现色斑,因此迫切需要加以改进。为此,本研究采用各种化学药品水溶液对板材进行了处理试验,同时也观察了在不同干燥条件下板材的变色情况。

试验材料及方法

1. 试材 兰考泡桐 (*P. elongata*) 两批,各3株。第一批于1983年10月下旬采自河南省民权县林科所,树龄和胸径分别为8、12、13年和27.7、46.7、43.3cm,生长良好;第二批于1987年3月上旬采自河南省扶沟县林场,树龄和胸径分别为8、10、11年和25.5、29.4、31.6cm,长势良好。蜡叶标本均经中国林科院林研所泡桐组鉴定。浸泡用试材均为厚度2cm的板材,板子之间用木条分隔堆垛,室内存放。

2. 化学药品 为工业级化工产品或化学纯试剂,用自来水按一定比例溶解后备用。

本文于1990年8月18日收到。

3. 浸泡容器 陶瓷水槽、玻璃缸、镀锌铁皮槽、聚丙烯塑料箱等。

4. 浸泡方法 将试材编号,放入配好的浸泡液中,在试材上面压以重物,使试材浸入液面以下。按配方决定浸泡时间。需更换浸泡液者,在预定时间换液。浸泡期满后取出,自然干燥。

5. 不同干燥条件下的变色情况观察 将已经药液浸泡、水浸泡和未浸泡过的板材分别锯成10×10×2cm的木块,气干至含水率约50%后放入烘箱,分别以40、60、80、100和120℃烘2小时,观察并记录变色状况。同时取含水率约10%的气干试材,室内放置,定期目测颜色变化并记录结果。

6. 变色程度评定方法 先后采用了两种方法。(1) 目测法,观察经不同方法处理后试材颜色随放置时间所发生的变化,并与未处理试材进行比较。(2) 用岛津CS-910薄层扫描仪测量试材在610和665nm处的吸收值,与未变色材对比来评定变色程度。

试验结果和讨论

1. 浸泡试验 分两个阶段进行。

第一阶段 共试验了52种配方,按所用化学药品的性质大致可分为7类:(1) 表面活性剂类15种;(2) 抗氧化剂和紫外线吸收剂类4种;(3) 有机酸类2种;(4) 碱性化合物类16种;(5) 氧化剂类4种;(6) 还原剂类3种;(7) 含硼化合物类8种。

这些配方的处理效果全部凭目测判断。从结果看,表面活性剂类适宜于板材表面清洗脱色,处理后材面清洁,保持木材本色。缺点是对木材渗透性

差,处理深度浅,放置一段时间后返色较明显。若将这类药品加入氧化剂类配方中,可延长漂白作用时间,处理后的试材虽仍有返色,但程度大大减轻。抗氧化剂和紫外线吸收剂类药品都只能溶于有机溶剂中,成本高,又易挥发、燃烧,在木材加工业使用须有严密的保护措施。且无论是采用涂刷、

浸泡、还是真空浸注,均难进入木材内部,此外有机溶剂挥发后会在材面上留下一层粉状物,因此,这类药品不宜直接使用。有机酸类无明显效果。碱性化合物类有助于木材中有色成分溶解,但用以防止木材变色,效果并不理想。原因有二:其一是造成泡桐材皱缩,呈搓板状,用聚乙二醇(MW20000)

表1 不同配方的处理效果及成本对比

浸泡方法	配方组成	药液浓度(%)	浸泡时间(天)	处理效果	成本(元/m ³)
未浸泡 (对照材)	—	0	0	板面颜色由浅白逐渐加深发暗,由红转浅棕红色,2—6个月变为红褐色至灰黑色条斑	0
自来水浸泡	—	0	14	干后经月余,板面开始发暗,两个月后依稀可见暗红色条纹,3—6个月出现棕红色至黄褐色色斑	—
配方1	JG-20加少量乙醇溶解,水溶液	0.3	4~5	气干后刨光,色浅、白、板面光泽丰满,富天然材质感。临窗放置3个月后,色轻黄、均匀、无条块状色斑	40~50
配方2	SC水溶液	0.5	5	气干后刨光,板面光泽呆滞,质感较差,3—4个月局部出现黄褐色条斑	15
配方3	JE-19水溶液	0.3	5	气干后刨光,色泽自然,但较暗,3—5个月未见明显色斑,板面颜色均匀,不发黄,但呆滞	30~40
配方4	0.6%NS+0.3%SA +0.3%PS 水溶液	1.2	15 (7天后 换药液 一次)	气干后刨光,室内放置2—3个月后面色调转、红,可见局部轻度色斑	—
配方5	①0.5%SC+0.5% SBC+0.1%SH ②1%JG-6+1%HP 水溶液	①1.1 ②2	用①泡5 ~7天后 再用②泡 5~7天	气干后刨光,板面洁白,放半年以上无色斑出现,但材色失真,缺乏桐木材质感	200,如补充药液 后再泡一次可降至 120,但效果较差
配方6	0.3%JE-19 +0.2%JC-6 水溶液	0.5	5	气干后刨光,板面色泽自然,室内放3—5个月,无变色现象发生	50~60
配方7	JE-38 水溶液	0.3	5	气干后刨光,板面色浅,有天然材质感但不如配方6,放置3个月虽无变色,但板面局部发暗	30~25
配方8	0.3%JE-10 +0.5%NS 水溶液	0.8	5	气干后刨光,板面色泽自然,富天然材质感,放3—5个月颜色均匀,无变色	30~40
配方9	0.3%JE-18 +0.05%PS 水溶液	0.35	5~3	气干刨光后色泽自然,放置3个月颜色均匀,但略透红	35
配方10	0.5%×MS-D +0.1%PS	0.6	5~6	气干刨光后,板面色泽中等,不如配方3鲜明,但仍保持天然材质感,放3—5个月不变色	20

*处理效果是指试材气干后刨光、并在室内放置3—6个月材色变化的目测结果;处理成本按药液体积与材积1:1概算(由于化学药品调价,若按目前市场售价概算,成本费用提高约1倍)。

水溶液(加少量有机溶剂)浸泡,虽可将其形状复原,但成本很高;其二是碱会使木材中某些成分变为黄绿色,沉积在木材表面及其内部,经晾晒及双氧水漂白,虽可基本上消除,但晾晒需时太久,双氧水也只能漂白表面。用弱碱液浸泡,再用聚乙二醇和双氧水漂白,效果较好,但成本高。氧化剂类中的双氧水与木素反应激烈^[4],处理后的板面颜色过白,失去木材的本色,而且由于对木素产生严重的氧化降解,使板面硬度下降。亚氯酸钠的渗透性较强,但也会导致木材皱缩,并产生黄绿色的变色,作用和碱类相似。还原剂类中主要试验了亚硫酸钠,该药品单独使用或与其他药品配合使用的效果差别不大。单独使用时,药液浓度在2%以上对防止心材变色有效,浓度低于2%则无明显效果,且产生红色色斑,尤其是在心、边材交界处更明显。从处理大块木板的结果看,对弦面板几乎都无效,且产生很难看的红色条斑。其他还原剂,如四氢硼化钠等,因价格昂贵,未予考虑。用这类药品处理过的板材在放置过程中受光照和氧气作用会发生光化学氧化,已被还原的变色成分仍会变成有色物质,即返色现象。因此,从长期效果看,用还原剂类药品防止变色未必可取。含硼化合物类中,用硼砂处理,材色虽较均匀,但板面有暗褐色着色。用硼酸处理,在心、边材交界处呈亮黄色着色,着色程度向髓心处递减。硼酸及其盐类能和木材中具有邻二羟基结构的多酚类物质形成络合物^[6],增大其溶解度,有利于多酚类溶出。将硼酸与醋酸钠、尿素等配合使用,效果会有明显改进。

用上述配方处理木材,均采用两次浸泡法,浸泡时间15~20天,在第7天或第10天更换药液一次。虽然有少数配方有一定效果,但因成本高达150~200元/m³,浸泡周期也过长,很难被生产单位接受,需要加以改进。因此,在第一阶段工作的基础上,又提出了一些新配方。

第二阶段共试验了10种配方。各配方的化学组成、药液浓度、浸泡周期、处理效果、处理1立方米木材的药品费用、以及对未处理对照材和水浸泡试材的变色情况观察结果,列于表1。

从表1可以看出,经药液处理过的试材,其防变色效果均优于水浸泡材。其中配方3、6、8和10的效果较好,成本适中,拟做进一步改进。

表1中所列处理效果系目测观察结果。为了克服目测法分辨能力差和观察者主观误差的缺点,在

没有色差仪的情况下,用岛津CS—910薄层扫描仪在可见光区(400~800nm)对试材进行了连续可变波长扫描,发现所有测试样品在波长610和665nm处均有一个最大吸收峰。吸收峰的高度和材色深浅相关,变色越严重,材色越深,峰值越高。测试红松、椴木和水曲柳单板的结果也相类似。不同来源和存放时间的泡桐材用不同处理剂处理后进行波长扫描,测得的吸光值A列于表2。

从表2可以看出,未出现色斑的试材在这两个波长的A值均小于40,而出现色斑或变色严重的试样,A值均大于50。变色越严重,A值越大。先用水,再用甲醇长期反复浸泡过的刨切单板,放置1年后,A值仍比气干后刨光、室内放置两天的对照材低,在室内自然光下放置1年后的刨切单板,在610nm的A值比放在暗处的增加约9%,而在665nm的A值则无变化。这说明最大限度地除去变色成分对防止变色是至关重要的。对几种处理试材的测试证明,配方8最好,其A值与刚刨光的未变色材A值很接近,其次是配方3。配方6和10的效果稍差,测试值和前述观察结果基本一致。

用波长610和665nm的吸光值表示材色只是初步尝试。木材在这两个波长和最大吸收很可能具有某种含意。单就测试所得的结果而论,和材色深浅有关是肯定的。如果能进一步揭示吸光值与材色之间的定量关系,就有可能利用这种关系来表征木材的变色程度。

兰考泡桐材变色是一个很复杂的过程,对其机制目前还缺乏了解,有待深入研究。有迹象表明,变色是木材中变色成分迁移到表面后,发生光致化学氧化反应的结果,木材含水率的变化、光照、木材酸度、环境温度等多种因素对变色都有影响。对生材而言,木材中的多酚氧化酶很可能也参与了变色过程中的反应^[5]。

防止泡桐材变色可以通过三种途径:(1)最大限度地从木材内部除去变色成分;(2)利用化学药品与变色成分的反应,改变其性质;(3)利用木材的构造特点,堵塞变色成分迁移的通道,把它封闭在木材内部,只要能做到其中之一,即可收到防止变色的效果。本试验在设计配方时,基本上遵循了上述原则。浸泡试验第一阶段的配方是按(1)和(2)的设想设计的,第二阶段的配方中,除了4和10外,都是按(3)的设想设计的。实验结果表明,实现(1)和(2)的关键是克服泡桐材渗透性差的问题。对于很薄的板材,将变色

表2 不同来源的试材、不同处理方法及不同存放时间的吸光值

处 理 方 法	存 放 时 间	板 面 颜 色	吸 光 值 Δ		A ₆₆₅ /A ₆₁₀
			在610nm处	在665nm处	
气干后刨光 (对照组)	室内放2天	浅白、均匀	25.3	24.6	0.97
气干后刨光	室内2个月	不规则黄褐色色斑	69.7	57.9	0.83
气干后刨光	室内5个月	不规则红褐色色斑	86.8	76.9	0.89
刨切单板 (0.3mm), 甲醇、水充分浸泡除去变色成分	室内暗处1年	材色均匀、自然、无色斑	20.5	21.0	1.02
	室内自然光下1年	板面略泛黄、均匀无色斑	22.4	21.0	0.94
配方1浸泡5天	室内1年	材色均匀、发黄	31.2	29.1	0.93
配方3浸泡5天	室内6个月	板面颜色均匀、自然	27.9	28.2	1.01
配方6浸泡5天	室内5个月	颜色均匀、自然	32.4	31.5	0.97
配方8浸泡5天	室内5个月	颜色自然、均匀	24.0	25.1	1.04
配方10浸泡5天	室内5个月	色泽中等、无色斑	39.6	38.6	0.97
日本样品 (处理方法不详, 商丘木器厂提供)	室内1年以上	材色自然、均匀、略带红色调	36.5	34.0	0.93
商丘木器厂样品 (未处理边材为主)	室外半年	棕红色、不均匀	90.1	83.0	0.92
	室内1年以上	灰黑色不均匀	100	82.8	0.83

成分除去或改性是比较容易的,但对于较厚的板材,就很难达到目的。此外,在选用处理剂时,同时要考虑它与木材成分的相互作用,不能使用象双氧水这样的强氧化剂,破坏木材的整体性。用堵塞的方法还在尝试阶段,从初步试验结果看,有一定作用。其作用机制是否象所设想的那样,还有待进一步实验证实。

干燥条件对泡桐材变色的影响

经过不同处理的兰考泡桐材,在气干及不同烘干温度下的变色情况观察结果列于表3。

从表3可以看出,浸泡处理对防止烘干时发生变色有一定作用,但效果不显著。烘干温度高于60℃,所有试材都发生程度不等的变色,温度上升

到80℃,变色已相当明显。与另外两类试材相比,经配方3处理过的试材,在气干条件下有明显的防止变色的效果。因此,用水或药液浸泡过的兰考泡桐材,以采用气干为宜,若要进行人工干燥时,干燥温度也应低于60℃。

本实验结果还表明,厚度2—2.5cm的泡桐板材,经药液浸泡后,在气温20~30℃、相对湿度55~85%的条件下,阴干6—9天即可达到平衡含水率。湿板应分插或加板条分隔存放,不可密堆码放,否则会导致发霉变黑。此外,为了确定木材含水率对烘干时变色的影响,用气干材(含水率8~11%)与生材(含水率30—50%)在相同温度下同时烘2小时,以观察变色的差异。结果表明:前者在60~80℃烘干时,材色无明显变化,在80~100℃

表3 经不同处理的泡桐材烘干和气干变色观察结果

处理及变色情况		变 色 程 度		
干燥条件		未 处 理	水浸泡14天 (换水二次)	配方3浸泡5天
烘 干 温 度 (烘二小时)	40℃	有变色但不明显	无可见变化	无变化
	60℃	有轻度深色条斑	可见很浅黄色条斑	无明显变化
	80℃	黄褐色色斑	板面发暗,黄褐色	早材局部发黄
	100℃	板面发黄,深褐色色斑	斑红褐色色斑	黄色斑点明显扩大
	120℃	——	——	板面发乌,黄褐色色斑
气 干 时 间	1个月	浅黄色略显粉红	板面微暗,无色斑	无变化
	2个月	颜色加深	颜色变深略透黄	无变化
	3个月	出现红褐色色斑	局部有黄褐色色斑	无明显变化

变色不严重,含水率高于30%的试材,在60℃烘干2小时已有较明显的色斑,特别是在板材的两个端面。由此可见,在湿热条件下,泡桐材容易变色,在干热条件下较不容易变色。

结 论

1.用化学药品处理兰考泡桐材,对防止变色有一定作用,但浸泡周期长、成本高,效果不够好。强氧化剂对木素有氧化降解作用,破坏木材的结构,使材色失真;还原剂对轻度变色的泡桐有效,但会出现“返色”现象。因此,不宜用氧化漂白和还原漂白法防止泡桐材变色。

2.用水或甲醇等溶剂长时间浸泡,多次更换溶剂,能较完全除去变色成分,有效地防止变色,但此法只适于较薄的单板,对较厚的板材效果较差。

3.用高分子溶液处理,堵塞变色成分渗出通路,从目测判断,配方3和8有较好的效果。而目测结果与610nm和665nm光吸收峰峰值相对应,就其定量界限还需进一步研究完善。

4.经浸泡处理的泡桐材,宜采用自然干燥法。若进行人工干燥,温度不宜超过60℃。

5.浸泡过的板材,不宜在高温、潮湿的环境中存放,应分隔码垛,并注意通风。

(责任编辑 袁东岩)

参考文献

- [1] 成俊卿等, 1983, 泡桐属木材的性质和用途的研究(一), 林业科学, 19(1): 57—53.
- [2] 河南农学院园林系木材利用组, 1975, 发展速生优质泡桐良种.
- [3] 祖勃荪、黄洛华, 1987, 关于兰考泡桐木材变色成分的初步研究, 林业科学, 23(4): 448—455.
- [4] Gierer, J., 1982, The chemistry of delignification, *Holzforschung*, 36(1): 43—51, 36(2): 55—64.
- [5] Shain, L. and J. F. C. Mackay, 1973, Phenol-oxidizing enzymes, in the heartwood of *Pinus radiata*, *Forest Sci.* 19(2): 153—155.
- [6] 今村博之等, 1973, 第23回木材学会大会研究发表要旨, P123.
- [7] 佐藤惺等, 1985, 泡桐材的变色与化学处理, 木材保存, 11(1): 25—34.
- [8] 牧野耕三等, 1979, 泡桐材的变色及其防止方法, 第29回日本木材学会大会研究发表要旨, P180.
- [9] 牧野耕三等, 1980, 广岛县立工艺试验场研究报告, 9: 17—23; 24—28.
- [10] 奥山庆彦, 1983, 防止泡桐材变色处理方法, 日本公开特许公报, 昭57-199609.

A preliminary experiment on preventing of paulownia wood discoloration

Zu Bosun Xu Lulu Zhou Qin

(Inst. of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract A wide variety of combinations of chemicals (including surfactants, oxidants, reductants, organic acids, ultraviolet absorbens, boron-containing compounds, alkali liquors, urea and water-soluble polymers) have been tested in the soaking experiments of paulownia wood to prevent the wood from colour changeduring storage. The efficiency of each combination was evaluated by visual observation after soaking. Four combinations of chemicals have been found out, which have some capability to reduce the tendency of the wood changing colour. The effects of different drying conditions and moisture content of the wood on the colour change were also observed. The suitabilities of various methods for preventing discoloration of the wood were discussed.

Keywords *Paulownia elongata*; Discoloration