



TUSHI RANSE MUCAI DE GUANGBIANSE

涂饰染色木材的 光变色

郭洪武 刘 毅 / 著

王金林 / 主审

中国环境科学出版社

TS654

涂饰染色木材的光变色

郭洪武 刘毅 著

王金林 主审

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

涂饰染色木材的光变色/郭洪武, 刘毅著. —北京: 中国环境科学出版社, 2012. 8

ISBN 978-7-5111-0996-5

I. ①涂… II. ①郭…②刘… III. ①装饰板—单板—变色—规律—研究②装饰板—单板—变色—控制—研究 IV. ①TS654

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 088723 号

责任编辑 周 煜 刘思佳
责任校对 尹 芳
封面设计 彭 杉

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)
印装质量热线: 010-67113404

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2012 年 8 月第 1 版
印 次 2012 年 8 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 16.75
字 数 286 千字
定 价 45.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

前言

木质装饰材料以其美丽而富于变化的花纹、悦目的色彩、纯朴的质感、良好的调湿保温特性而备受人们青睐，被广泛用于室内装饰装修、家具制造和人造板的饰面加工中。我国天然林资源特别是珍贵优质木材资源供应的日益紧缺，促进了人工林和普通树种木材加工利用的快速发展。木材染色能改变木材材色，改善普通树材原有的视觉特性和装饰效果。以普通木材特别是人工林木材为原料，利用计算机仿真技术，研发经调色、染色和重组等工艺加工制成的新型木质重组装饰材料，目前已用于工业化生产。该种新型材料丰富了木质装饰材料的品种，提高了人工林木材产品的附加值，满足了人们对木质装饰材料色彩多样性和个性化的需求。

然而，经染色和重组的木质装饰材料在作为室内装饰装修和家具生产用材时，易受到室内环境因素的影响而发生劣化，特别是光的劣化或降解引发的染色木材变色和褪色，导致染色木材耐光性能差，阻碍了染色木材的推广应用。为了延缓或抑制染色木材的光变色，常用的办法是进行涂料涂饰。但是涂料和木材均属于高分子材料，涂膜及其涂饰材受光辐射也会引起变色，影响其使用寿命和装饰性能。因此，对染色材及其涂饰材进行光变色规律及抑制措施的研究极其必要。研究成果对于保护珍贵树种木材资源，解决珍贵树种木材短缺的矛盾具有重要的现实意义；为今后继续探讨涂饰染色木材的使用环境与光变色的研究提供理论依据；对于加速各种耐光稳定剂和高耐光性染色技术的开发具有重要的

推动作用。

本书是在国家自然科学基金项目“光辐射染色木材的化学反应历程与变色机制”(30972302)的资助下完成的。全书共9章,由北京林业大学郭洪武、刘毅著。具体分工如下:第1~2、4~5章、附录,郭洪武、刘毅;第3章,郭洪武、刘毅、邵灵敏(北京林业大学硕士研究生);第6~9章,郭洪武。中国林业科学研究院王金林研究员审阅了全书,提出了许多宝贵的修改意见。赵广杰教授、李黎教授、吕建雄研究员、于文吉研究员、傅峰研究员、陆熙娴研究员对研究方案提出了宝贵意见,万祥龙工程师、闫昊鹏高级工程师参加了部分实验工作,在本书编写过程中,还得到了中国环境科学出版社周煜编辑的帮助,在此表示衷心感谢!本书参考引用了国内外有关的文献资料,在此谨向有关作者表示感谢!

鉴于作者水平有限,书中不足和错误之处在所难免,恳请广大读者不吝批评指正。

著者

2012年1月于北京

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 木材的光变色与防治.....	1
1.2 木材染色用染料及着色方法.....	8
1.3 染色木材的光变色与防治.....	9
1.4 水性涂料的分类及发展前景.....	14
1.5 涂饰木材的光变色与防治.....	18
1.6 研究的目的是和意义.....	19
第 2 章 材色的测定表征与耐光性评价.....	20
2.1 色彩学基础.....	20
2.2 颜色测量方法与表征.....	22
2.3 单板、染色单板及其涂饰单板的颜色测定表征.....	28
2.4 单板、染色单板及其涂饰单板的耐光性评价.....	30
第 3 章 单板及染色单板的光变色.....	33
3.1 单板的光变色.....	34
3.2 氙光辐射染色单板的光变色.....	39
3.3 自然光辐射染色单板的光变色.....	51
3.4 紫外光辐射染色单板的光变色.....	62
3.5 三种不同光源辐射染色单板光变色的比较分析.....	69
3.6 光辐射后染色单板的光谱分析.....	74
3.7 以光谱反射曲线评估染色单板的耐光性.....	84
3.8 光辐射染色木材的表面微观构造.....	89
3.9 本章小结.....	90

第 4 章 涂饰单板的光变色	92
4.1 材料与方法	93
4.2 试件的颜色	94
4.3 直涂单板的光变色	95
4.4 覆涂膜单板的光变色	100
4.5 直涂和覆涂膜单板光变色的比较	103
4.6 直涂层和覆涂膜层对单板光变色的抑制作用	105
4.7 不同水性透明涂料耐光性能的比较	113
4.8 本章小结	116
第 5 章 涂饰染色单板的光变色	118
5.1 材料与方法	118
5.2 试件的颜色	119
5.3 直涂染色单板的光变色	121
5.4 直涂染色单板光变色影响因素分析	130
5.5 覆涂膜染色单板的光变色	136
5.6 直涂与覆涂膜染色单板光变色的比较	141
5.7 涂膜下染色单板的光变色	145
5.8 涂料对染色单板光变色的抑制作用	151
5.9 本章小结	158
第 6 章 试验用水性透明涂料的改性	160
6.1 材料与方法	163
6.2 水性纳米 TiO_2 、UV 涂料制备方法	165
6.3 纳米 TiO_2 浆料的制备	166
6.4 改性水性涂料的制备	168
6.5 本章小结	169
第 7 章 改性涂料涂饰染色单板的光变色	170
7.1 材料与方法	170
7.2 试材的颜色	171
7.3 直涂改性涂料染色单板的光变色	173
7.4 改性涂膜及其膜下染色单板的光变色	185

7.5	覆改性涂膜染色单板的光变色.....	191
7.6	直涂和覆改性膜染色单板光变色的比较.....	194
7.7	改性涂料对染色单板光变色的抑制作用.....	195
7.8	纳米 TiO_2 、UV 对抑制涂料光变色的贡献.....	214
7.9	本章小结.....	216
第 8 章	光劣化涂饰染色单板的红外光谱分析.....	218
8.1	FTIR 的工作原理.....	218
8.2	红外光谱法在木材加工领域中的应用.....	219
8.3	材料和方法.....	220
8.4	杨木单板木材主要成分的红外光谱分析.....	221
8.5	染料的红外光谱分析.....	224
8.6	丙烯酸乳液的红外光谱分析.....	227
8.7	覆不同丙烯酸乳液膜染色杨木单板的红外光谱分析.....	229
8.8	本章小结.....	230
第 9 章	结论.....	232
9.1	单板、染色单板及其涂饰单板的光变色.....	232
9.2	单板、染料及涂料的红外光谱分析.....	233
9.3	创新点.....	234
附录		235
参考文献		251

第1章 绪论

木材涂饰是用涂料涂饰木制品或木质材料，使其表面形成一层附着牢固的装饰保护涂膜。涂饰分为透明涂饰和不透明涂饰，透明涂饰是用透明涂料（各种清漆）涂饰木材及其染色木材表面，形成透明漆膜。透明涂饰不仅可以保留和呈现木材及染色木材原有的花纹与色泽，而且涂膜还可以在在一定程度上防止木材及染色木材的劣化，减少吸湿及水分的移动，保持其尺寸稳定性。

然而，涂料与木材、染色木材一样都是高分子材料，易受光、热、水分等环境因子的作用而发生变褪色等劣化现象，特别是光的劣化或降解，严重影响其使用寿命和装饰效果。因此，国内外学者开展了涂饰材在光作用下的化学劣化过程及变化规律、木材光变色机理以及木材光变色防治技术等方面的研究，并取得了一定的进展。

1.1 木材的光变色与防治

1.1.1 木材的发色机理

物质由其构造决定吸收特定波长的光，当吸收 380~780 nm 的可见光时，物质就呈现相应的颜色。构成木材主要化学成分的纤维素和半纤维素并不吸收可见光，只是含发色基团的木素和木材抽提物中的特定着色物质选择性吸收某区域的可见光，使木材显色，并呈现不同的纹理。

木素是具有芳香族特性的、非结晶的、三维空间结构的高聚物，其基本结构单元是苯丙烷，彼此以醚键和碳碳键连接，其中有 2/3 以上以醚键连接，木素的主要官能团是甲氧基、羟基和羰基。木素的化学结构与木材树种的分类有关，不同的木素成分是影响木材颜色的重要因素。木素分子中有许多发色基团，如苯环、羰基、乙烯基、松柏醛基等，如图 1-1 所示，其中松柏醛基是一种含有羰基和乙烯基共轭结构的大型发色体系，在共轭结构中含有活性较大的 π 电子，跃迁时需要的激发能量很小，因此吸收光谱的波长较长，可以使吸收由紫外区移至可见区，使木材显现颜色（李坚，2002）。同时木素分子中的羟基、羧基及醚键结合的基团

等助色基团，能够与外加的某些化合物在一定条件下形成化学结合，木材的吸收光谱发生红移，从而颜色更加明显。

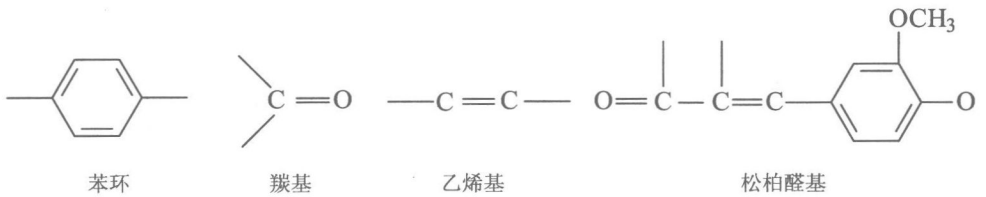


图 1-1 木材木素结构中的发色基团
Fig.1 -1 Chromophoric groups in wood lignin structure

木材具有不同的颜色也与抽提物有关，有些木材的颜色由于木材的细胞腔、细胞壁内填充物或沉积物而产生。一般来说，心材的颜色要深于边材，其原因就是心材的抽提物含量较高。但也有部分木材因含有某种色素而显色，如云杉为白色，乌木为黑色，香椿、红豆杉为红色等。另有部分木材的颜色是由于木材中含有色素、单宁及其他抽提物，在空中被氧化使木材产生了颜色。

1.1.2 木材的光变色

(1) 辐射光的波长与光变色

由于酚羟基、芳香骨架、碳碳双键、羰基等发色基团的存在，木材对光具有很好的吸收性，但木材对不同波长光线的吸收具有选择性。太阳辐射中的紫外光及少部分可见光是引起木材降解的主要原因（Dan Rosu, 2010），如用阳光照射落叶松和蔷薇材等 75 种商品木材后发现，62%的木材因紫外光而变色，其余的 28% 因可见光而变色（W. Sandermann 等，1962）。日本学者曾做过不同波长的光源对落叶松材色变化影响的研究(峯村伸哉，1977)，其结果日本的如表 1-1 所示。

表 1-1 光的波长与日本落叶松光变色趋势的关系

Table 1-1 Relationship between light wavelength and discoloration of larch

心材和边材	光波长/nm	材色变化趋势
心材	300~390	变红
	390~580	变黄
	580 以上	不一定
边材	300~390	变黄
	390~580	变白
	580 以上	不变

结果表明:不同波长辐射光对木材材色变化影响不同,其原因在于木材吸收一定波长的光能,使分子的能量受到激发,从而使分子内电子更加活跃,由一个能级跃迁到另一个能级(峯村伸哉,1977;张上镇,1996;陆艳华,2005)。利用光谱反射曲线的方法来评价木材的耐光性,结果表明,木材(红栎木和杉木)在紫外区的反射率很低,也就是说紫外光区的光线为木材所吸收(张上镇,1996)。290~380 nm 的紫外光在太阳中所占的比例不大,但其能量较高;而木材表面分子中的未饱和键包括羰基、苯环、碳碳双键等在较低的能量下,即可由基态激发至激发态,紫外光能量一般高于引起分子链中化学键断裂所需要的能量,容易使木材表面颜色因化学成分和结构的改变而发生变化(Hon,1983)。除了短波长的紫外光外,可见光对木材的光变色也有一定影响。研究表明,当波长小于 385 nm 的光线照射时,引起木材光变色的主要成分木素的颜色会变深,若波长大于 480 nm,则木素的颜色变浅,而光线的波长在 385~480 nm 时,颜色开始变浅继而变深(罗学刚,2008)。对日本雪杉早材在光波长 246~496 nm 范围变色情况的研究表明,虽然短波引起的表面光降解程度更大,但辐射光渗入木材的深度与光的波长具有正相关性,434~496 nm 的蓝光渗入木材的深度要比 380~430 nm 的紫光大,且会引起雪杉表面白化,而对木素的降解作用不大(Yutaka Kataoka,2007)。

(2) 伴随光辐射的物理、化学变化

光作用下木材表面组织结构的变化,是一个复杂的光化学反应过程,是一种光化学变色。这种变色既有吸收辐射光的吸收问题,又有木材、涂料等有机高分子材料的氧化问题(郭洪武,2006)。受外界环境因素的影响,木材表面的化学状态处于动态变化中,自由基的形成和浓度变化一定程度上反映着木材结构中化学键的断裂或结合状态。一般认为,木材中不存在固有的自由基,但当木材表面状态发生改变时,伴有自由基浓度的剧烈变化。木素在空气中的光解,就是一个自由基的反应,这种自由基的反应可能使木素发生降解或聚合形成新的物质分子(罗学刚,2008)。通过电子自旋共振仪(ESR)分析光辐射下的落叶松图谱,发现随光照时间的延长,木材变色度增大,反映在图谱上的峰值越来越高,二者大致成比例增长,并确认有游离基产生。从木质素以及具有 α -羰基的木质素模型化合物的 ESR 图谱分析,确认生成了苯氧游离基(Kringstad,1970)。另外,利用紫外光电子分光仪(ESCA)分析光照下的柏木和杉木,发现随着光照时间的延长,氧/碳(O_2/C)增加,确认它与变色度相关(瀬户山幸一,1989)。利用 ESCA 研究光变色后木材表面的化学结构,发现不管暴露于户外或是经人工紫外光辐射后木材表面的含氧量都有所增加,即木材表面在光辐射的诱导下发生了严重的氧化

反应,经证实反应的产物为含羰基、羧基以及苯醌等基团的发色物质(Hon, 1986)。

木材经光的不断照射,木质素会被降解成低分子物质,甲氧基和木质素的量逐渐减少。木材的光降解产物主要有:4-羰基-3-甲氧基甲醛、4-羰基-3,3-二甲氧基苯甲醛、乙酰化愈创木醇、松柏醛等物质(佐分義正等, 1975; Hem Mingson 等, 1989, 1990)。但是,当木材含水率由0%增加到3.2%时,ESR图谱强度增加;当含水率为6.3%时,游离基的浓度达到最大值。含水率再增加时,自由基浓度却有所下降。这是由于水的存在有助于光的渗透,如果水量过多就会捕捉游离基,生成苯氧基—水的复合体,反而降低游离基的浓度,这种游离基是由细胞壁中的木质素与多酚类化合物形成的(Hon等, 1981)。

我国学者利用电子自旋共振波谱仪(ESR)和化学分析电子光谱(ESCA)来分析木材表面的化学特征,推测木材表面的光氧化反应可能是一个循环的过程(欧年华, 1986)。以枫桦(*Betula costata* Traubv)、紫椴(*Tilia amurensis* Rupr)木材单板和凸版纸、新闻纸等为试材,借助于电子自旋共振波谱仪(ESR)和扫描电子显微镜(SEM)观测,通过分析经室内外暴露和人造紫外光辐射期间各种木质材料表面化学和表面性状的变化,结果表明,木材表面聚合物的光化降解反应产生了游离基;木材细胞壁形态的变化是木材表面发生的光化降解的结果;游离基与光降解产物都是发生颜色变化的因素。其主要反应过程为:羰基吸收紫外光,羰基上的未成键电子和 π 电子被激发,反应生成的自由基又与氧发生反应,生成过氧自由基,过氧自由基通过夺氢反应,形成不稳定的氢过氧化物,其重新分解为羰基或自由基,如此循环导致木材表面聚合物组分不断降解(李坚等, 1989; 罗学刚, 2008)。

(3) 光变色机理

20世纪70年代以来,人们对木材光变色机理的研究主要集中在对木质素模型化合物的研究,到如今已有了初步认识,即首先存在于木质素基本骨架苯丙烷侧链的羰基或芳香环共轭双键吸收光能,将吸收的光能传递给空气中的氧,获得能量的氧(纯氧气,单态氧 1O_2)从酚羟基中夺氢后,形成苯氧游离基。此游离基上未成对的电子在分子内运动时,发生脱甲基或侧链脱离反应形成苯醌,然后由苯醌形成发色物质(Lin等, 1970; Brunow等, 1975; Gellerstedt等, 1975, 1977)。

用 α -羰基- β -芳香醚型结构二聚体模型化合物进行光辐射试验,发现光降解主要是由于分子内的 β -C-O键断裂,形成苯酰甲基和愈创木基二甲基(Castellan等, 1989);用 α -羰基- β -芳香醚型结构四聚体模型化合物进行的光辐射试验,发现由于光敏化作用形成着色物质,据推测这种着色物质主要是 β 位的芳香醚断裂产生

苯氧游离基, 游离基再被氧化而形成的(深川伸隆等, 1990)。

(4) 参与光变色的木材组分

木材的主要成分有纤维素、半纤维素、木素, 其中纤维素和半纤维素对光较稳定, 不吸收可见光(孙利军, 2005)。木材的发色基团主要存在于木素结构中, 所以木材的光变色主要是木素和其它副成分的光变色。就大多数木材成分对光变色的贡献率而言, 木素占 80%~95% 其它碳水化合物及抽提物分别占 5%~12% 和 2% (Kuo M. L., 1991; 张上镇, 1985)。

通过对杉木光变色进行 FTIR 光谱分析, 探讨光变色与木材化学成分变化的关系。结果表明, 木材光照过程中木素发生了明显降解(王小青, 2009)。木材颜色的变化与木素的降解及羰基浓度的增加有很强的相关性(Makoto Ohkoshi, 2002; Dan Rosu, 2010)。木素具有共轭双键结构(如 $C=O$ 、 $C=C$), 因其 π 电子的活性大, 电子漂移所需的能量小, 当其能量等于可见光光能时, 在可见光区产生吸收光峰的发色基团和助色基团, 就能使木材变色(刘元, 1994)。木材经光的不断照射, 木素被降解成低分子量水溶性物质(Hon, 1984), 甲氧基和木素的量逐渐减少。以杨木和樟子松单板为试材, 利用氙光衰减仪进行光辐射试验, 分析其光变色规律, 得出针叶材樟子松比阔叶材杨木光变色更加明显, 原因可能是针叶材中木素的含量较阔叶材含量多(郭洪武等, 2008)。

木材中还存在有少量的抽提物, 抽提物中的部分物质与木质素有相似的结构, 它们也与木材光变色有很大关系(今村博之, 1970)。因此, 除了主要成分木素外, 抽提物也是导致木材变色的重要原因之一。

经过浸提的红松木片在紫外光辐射 120 min 后自由基浓度增加到初始浓度的 3 倍, 而未浸提的木材增加到 5 倍, 即浸提物的存在加速了木材的光降解(张上镇等, 1996)。对含苯酚成分较高的两种欧洲橡树 *Q. petraea* 和 *Q. Robur* 的心材, 利用高性能液体色谱(HPLC)分析紫外光辐射后抽提物的变化, 结果表明, 216 h 后抽提物中 60% 的苯酚降解, 从而证明了除木素的降解外, 抽提物对木材光变色也有很大贡献(S. Zahria, 2007)。也有人认为抽提物成分对木材光变色的影响表现为其对木材表面的抗氧化作用, 抽提物能防止木材在外界环境作用下降解(Pascal Nzokou, 2006)。对未经萃取及已萃取的柳杉心材进行光劣化试验, 利用 FTIR 和光电子能谱分析木材表面的化学性质变化, 结果表明, 光照后试材均产生羰基与羧基等劣化衍生物, 已萃取试材的劣化衍生物主要来自木素, 未经萃取试材的劣解物主要来自抽提物, 在劣化过程中, 柳杉抽提物中酚类物质可能具有某种捕捉自由基的能力, 能够减缓木素的降解(张资正, 2009)。

1.1.3 木材光变色的防治方法

根据木材的光变色机理及影响因素,木材光变色的防治方法主要可分为物理方法和化学方法两大类。

物理方法中使用最多的是采用色漆或清漆覆盖木材表面(方桂珍,2007),因为紫外光对木材的光降解通常只作用在木材表层,采用涂漆方法形成的薄膜层可有效保护基材,减少日光直射,减缓自由基降解反应的发生,并且可以防止外界水分的渗入。由于油漆种类较多,色彩齐全,且涂刷方便,效果良好,所以长期以来被人们所广泛采用。

化学处理防止或延缓木材的光降解主要可通过添加紫外光吸收剂、基材改性、化学药剂处理、染色等方法,通常分为以下几类:

(1) 添加紫外光吸收剂

由于木材的光变色大部分是在紫外线的诱发和氧的促进作用下发生的,因此将紫外光吸收剂与涂料或涂膜混合再涂布在木材表面是一种有效的抑制木材光变色的方法。紫外光吸收剂可大致分为苯酰苯类和连三氮杂茛类,常用的紫外光吸收剂如水杨酸衍生物、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基苯甲酰等,它们吸收300~400nm紫外光生成不稳定化合物,并将光能转化为热能散布到空气中,同时又迅速恢复原态(西條博之,1985;井沢利運治,1986)。另外,若涂装的紫外光吸收剂能与木材组分中的活泼基团反应,也可抑制木材的光变色(Williams,1983;Hon等,1985)。

(2) 改变参与变色的物质结构

基材改性是通过改变或破坏木材中参与光变色物质的结构,使之不能吸收光能的化学改良方法。用 NaBH_4 还原本质素中的 α -羰基,光变色可减少到1/4,尤其是环的共轭双键用氢加成饱和后,木材甚至不发生变色(Lin等,1970)。涂布氨基脲,通过产生羰基反应而生成缩氨基脲,它不吸收波长240nm以上的光,所以无光敏化作用,此外它无臭,也不是剧毒物质,只需配成水溶液涂布并置于室内就可获得良好的抑制光变色效果(川西真二等,1990)。

对木材进行乙酰化、甲基化、苯甲酰化改性同样具有良好的防治变色功效(Kringstad,1970)。在黑胡桃变色防治中,3,5-二硝基苯甲酰化和硝基苯甲酰化处理有一定的作用(Kai等,1985)。如果涂上少量的氯化二价铁、亚硝酸钠之类的化学药剂,在涂布时虽然稍有变色,但过后却具有很好的抑制光变色作用(峯村伸哉等,1977)。另外,用浓度5%的 CrO_3 或3%的 FeCl_3 溶液处理枫桦(*Betula costata* Traubv)、紫椴(*Tilia amurensis* Rupr)后,也可抑制木材光变色(李坚等,

1989)。利用壳聚糖前处理方法来提高木材染色性能的研究表明,壳聚糖处理材的耐光性能优于未处理材(段新芳,1998、2003)。

(3) 破坏参与变色的物质结构

此方法是指光照前或光照过程中,破坏参与变色或形成的参与变色的结构。在对光变色严重热带材的化学处理方面,如菲律宾娑罗双、云杉等材色呈白色系的木材,涂布聚乙二醇(PEG)对防治光变色有显著作用,外涂 PEG 还具有漂白作用。用 PEG4000 对木材表面进行浸渍处理后再进行耐光老化实验,结果表明,木材表面的羰基含量与未浸渍木材相比显著降低,PEG4000 减缓了木素的降解(Makoto Ohkoshi, 2002)。如果将 PEG 涂布在鸡桑、蔷薇类等颜色较深的木材上,通过光照可使木材颜色变淡,这可能是由于 PEG 在光作用下形成过氧化物,这种过氧化物具有破坏着色结构的功能(Green, 1986; 峯村伸哉等, 1995)。另外,用亚氯酸钠处理白色娑罗双,用过氧化氢处理黄色娑罗双,或者进行乙酰化处理,对光变色均有一定的抑制效果(甲斐勇二等, 1987)。

(4) 使用单态氧(O_2)消光剂、防氧化还原剂

此方法是利用能捕捉单态氧和游离基的物质,将变色物质还原。抗坏血酸对木材具有漂白作用,同时也具有防治光变色的作用。漂白作用是由于它的还原能力,防治变色是由于脱氢抗坏血酸自身以及它在氧化过程中形成的过氧化氢和游离基,使光变色过程中木材内形成的着色结构发生降解。

对于氧化剂,以 2,2,2,6-四甲基哌啶为骨架的吖啶氨类,由于它们具有持久的稳定性而引人注目。这种化合物的特征在于游离基 $\text{R}\cdot$ 和过氧游离基 $\text{ROO}\cdot$, 如同化学反应中的催化剂,反应后形成了稳定的 N-含氧游离基 $\text{NO}\cdot$ (Gellerstedt 等, 1977)。预先对木材表面实施臭氧处理会在木材表面形成一个高氧层,在紫外光的作用下,该层中的臭氧分子要吸收紫外光子能量,参与表面的自由基反应,能大大减少基材中氧参与自由基反应的机会,从而使得木材表面光化降解过程减缓(韩士杰, 1993)。

目前,这种作用机理尚不清楚,但通过花旗松涂布壳聚糖稀醋酸溶液,虽然处理过程中发生若干变色,但过后有很强的抑制光变色能力(大森裕司等, 1988)。

(5) 利用化学药剂

化学药剂改善木材的耐光性是通过化学药剂与木材化学组分的络合反应或氧化反应,阻止木材的光降解,常用的试剂有三氧化铬、铬酸铜,镁盐、碱土金属亚硫酸盐及硫代硫酸盐也常常作为稳定剂,用来抑制木材的光变色。

1.2 木材染色用染料及着色方法

1.2.1 木材染色用染料

19 世纪中叶, 由于英国等西方国家纺织工业的发展, 对染料的需求也随之增大。1857 年, 英国科学家伯琴利用煤焦油、苯胺、重铬酸钾合成了有机染料苯胺紫 (Marveine), 并实现了染料的批量化生产。此后合成染料纷纷涌现。20 世纪初第一支稠环还原染料问世, 20 世纪中叶活性染料快速崛起。近 20 年来, 合成纤维的迅猛发展为有机染料的应用拓宽了新领地。木材工业用有机染料源于 1913 年苯胺紫的立木染色, 后来日本西田博太郎研究了直接染料、酸性染料、碱性染料对不同树材的染色 (山田正, 1985)。然而迄今为止, 国内外对木材染色专用染料的研究开发还较少, 因此, 木材染色用染料大多采用纺织印染使用的染料, 而且主要是酸性染料。

(1) 酸性染料

酸性染料 (Acid dyestuff) 是染料中品种最多的一类染料, 而且色谱齐全、色泽鲜艳、具有较高的日晒牢度。酸性染料对纤维素纤维的染着性很低, 但对木材中木质素具有良好的着色性, 常被用于木材染色。酸性染料按其化学结构分为偶氮类、蒽醌类、三芳甲烷类和氧杂蒽类等, 在染色过程中需要添加一些助剂来调节和强化其染色性能 (染料使用大全, 1996)。

(2) 活性染料

活性染料 (Reactive dyestuff) 又称反应性染料, 包括母体染料和活性基团两部分。母体染料按发色体分为偶氮、蒽醌、酞菁等结构的染料, 其中偶氮类中单偶氮类染料最多, 如卤代均三嗪、卤代嘧啶以及乙烯砜等; 活性基团有三聚氯氰、三氯嘧啶、三氟一氯嘧啶等。活性染料结构中多含磺酸基, 水溶性较好、染色均匀, 并且具有色泽鲜艳、色谱齐全、成本低廉以及使用方便等优点。另外, 活性染料中含有的活性基团能和纤维素分子上的羟基、氨基等起反应, 因此成为纤维纺织物染色和印花中一类十分重要的染料。但是, 其在木材染色中的应用仍处于实验室研究阶段, 还不能进行工业化推广应用。

活性染料的结构通式: $W-D-B-Re$

式中: D——发色体或母体染料; B——活性基与发色体的联接基; Re——活性基; W——水溶性基团 (Coates, 1969)。

1.2.2 木材着色的方法

木材着色是通过采用物理或化学方法来调节木材材色深浅、改变木材颜色及防止木材变色的加工技术。根据着色剂种类的不同,木材着色方法可分为染料着色、颜料着色、化学药剂着色三大类(峯村伸哉,1995;Vieyra Todd,1996;Jankewatz Axel,1996)。

(1) 染料着色

染料着色是利用染料溶液的涂布、浸渍,使染料分子吸附在木材表面或渗透到木材内部的着色方法,具体包括单板(Veneer)、板材(Timber)、立木(Tree)等着色处理技术(Toa Gosei Chem,1996;于志明,1998)。

(2) 颜料着色

颜料着色主要是以颜料微粒填充于木材导管内而呈现颜色,也称为填孔着色。是使用不溶于水和有机溶剂的无机或有机化合物颜料微粒,随展开液分散或制成乳液涂布在木材表面的一种着色方法。颜料着色剂具有优良的耐光性,一般用于油漆涂饰的木材着色。

(3) 化学药剂着色

木材化学药剂着色是利用酸、碱、盐类或有机化合物等特定化学药剂与木材成分发生反应使木材着色,也可以使用具有发色成分的药液预处理木材再使木材着色,实际应用中多选铁盐、氨、高锰酸钾、重铬酸钾等低分子化合物。着色木材的色调根据树种、反应药剂、反应温度、时间长短不同而不同,主要是灰褐色、淡黑色等暗色系统的色调,其颜色枯淡而富有雅趣。所以一般用于茶几、盆、花瓶、工艺品、高级家具、地板表面、装饰材等。此外,还可以利用物理和化学结合的方法对木材进行着色,如高温蒸煮、木材表面烧焦炭化、光照射、微生物培养着色等(峯村伸哉,1995)。

1.3 染色木材的光变色与防治

20世纪70年代以来,国内外学者相继开展了木材染色理论及工艺的研究,促进了木材染色技术的应用和产品的工业化生产,相继出现了染色木材和染色单板的系列产品。但是,由于染料种类、木材树种和染色方法的不同,致使染色木材耐光性差异较大。为了改善和提高染色木材的耐光性能,国内外学者又开展了大量的关于染色木材光变色和防治技术方面的研究。