

染色木材

光变色机制与防护研究

刘 毅 郭洪武 高建民 著

王金林 主审



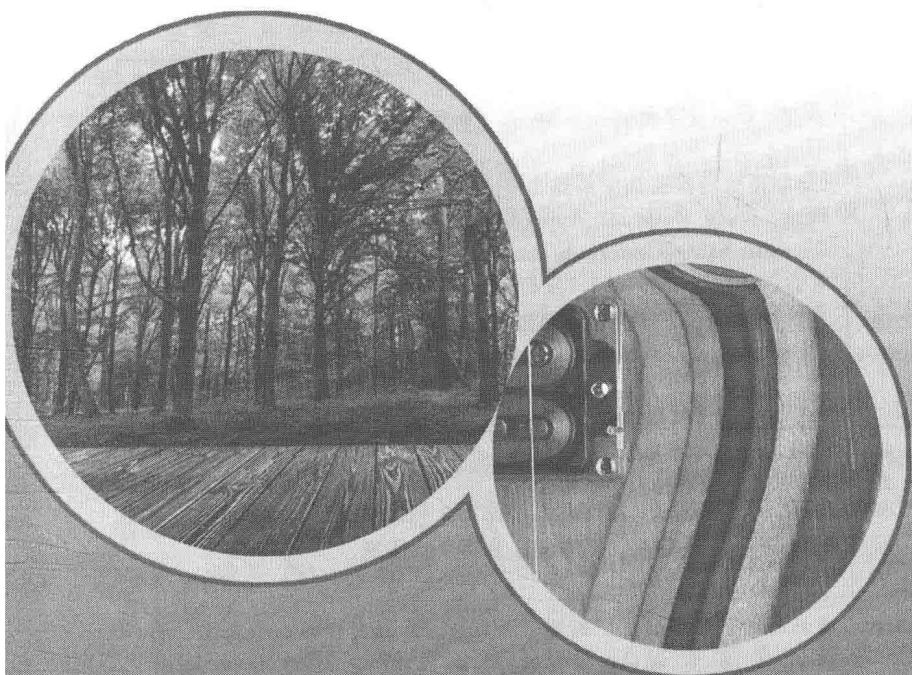
中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

染色木材

光变色机制与防护研究

刘 毅 郭洪武 高建民 著

王金林 主审



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书以染色木单板及其化学组分为研究对象,探讨了不同光源辐射下染色单板的光变色过程及响应关系,研究了染色单板发色体系中染料、综纤维素、木素和抽提物的结构变化历程和光氧化劣化机制,同时开展了染色基质乙酰化处理、超声波辅助木材染色、水性及改性透明涂料涂饰等防治技术的研究。研究成果为今后染色木材耐光色牢度调控机制的研究以及解决高耐光染色木材开发的技术瓶颈提供了理论依据,对于促进人工林木材高附加值利用具有重要的生态效益和应用价值。

本书可为从事染色木材光变色机制及防护研究和应用的各类科研人员、工程技术人员提供参考,还可作为相关专业研究生和本科生的教材与参考书。

图书在版编目(CIP)数据

染色木材光变色机制与防护研究 / 刘毅, 郭洪武, 高建民著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2016. 3
ISBN 978-7-5170-4223-5

I. ①染… II. ①刘… ②郭… ③高… III. ①木材涂装—油漆—变色—研究 IV. ①TS654

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第069400号

书 名	染色木材光变色机制与防护研究
作 者	刘毅 郭洪武 高建民 著 王金林 主审
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京中献拓方科技发展有限公司
规 格	170mm×230mm 16开本 10印张 230千字
版 次	2016年3月第1版 2016年3月第1次印刷
定 价	48.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

木材材色是评价木材表面性质和商品价值的重要指标。木材染色能改善人工林木材的视觉特性和装饰效果。然而,染色木质装饰材在使用过程中容易受环境因素的影响而发生劣化,特别是光氧化或降解引起的变褪色,导致染色木材耐光性较差。染色木材的光变色机制及防护技术研究是染色木材开发和人工林木材调色领域的重要科学问题。

本书以染色木单板及其化学组分为研究对象,探讨了不同光源辐射下染色单板的光变色过程及响应关系,研究了染色单板发色体系中染料、综纤维素、木素和抽提物的结构变化历程和光氧化劣化机制,同时开展了染色基质乙酰化处理、超声波辅助木材染色、水性及改性透明涂料涂饰等防治技术的研究。研究成果为今后染色木材耐光色牢度调控机制的研究以及解决高耐光染色木材开发的技术瓶颈提供了理论依据,对于促进人工林木材高附加值利用具有重要的生态效益和应用价值。

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)、国家林业局林业公益性行业科研专项“家具用速生材改性及应用关键技术研究及示范”(201204702)和北京市教委科学研究与研究生培养共建项目“新型木质复合材料制备技术及应用”的资助下完成的。全书共8章,由北京林业大学刘毅、郭洪武、高建民著。北京林业大学研究生邵灵敏、付展、胡极航等参与了部分章节的实验和编辑整理工作。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。北京林

业大学赵广杰教授、李建章教授、李黎教授、樊永明教授、伊松林教授、张璧光教授、张双保教授、陈瑶博士，中国林业科学研究院段新芳研究员、周永东研究员、陈志林研究员，东北林业大学郭明辉教授、陈广元教授、胡英成教授，美国奥本大学 Brain K. Via 博士等对研究方案和试验进行了指导，提供了有关条件和帮助，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诚挚谢意！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

2015 年 9 月于北京

前言

1 绪论	1
1.1 木材的发色机理	2
1.2 木材的光变色机理	4
1.3 木材光变色的防护方法	7
1.4 木材的染色原理	9
1.5 木材染色用染料	11
1.6 影响染色木材光变色的因素	11
1.7 染色木材光变色的防治	17
1.8 本研究的目的和意义	19
1.9 本研究的主要内容	19
2 不同环境下染色单板的光变色过程与对应关系	21
2.1 室内环境下染色单板的光变色	21
2.2 紫外加速老化环境下染色单板的光变色	34
2.3 不同光源辐射染色单板变色的对应关系	48
2.4 本章结论	55
3 光辐射前后染料化学结构的变化	57
3.1 引言	57
3.2 材料与方法	58
3.3 结果与分析	59
3.4 本章结论	62
4 染色单板中综纤维素的光降解	63
4.1 引言	63

4.2 材料与方法	65
4.3 结果与分析	68
4.4 本章结论	79
5 染色单板中木素的光降解	81
5.1 引言	81
5.2 材料与方法	82
5.3 结果与分析	84
5.4 本章结论	90
6 抽提物对染色单板光变色的影响	91
6.1 引言	91
6.2 材料与方法	92
6.3 结果与讨论	94
6.4 本章结论	103
7 染色单板光变色的防护	104
7.1 乙酰化前处理对染色单板耐光性的影响	104
7.2 超声波辅助处理对染色单板耐光性的影响	114
7.3 水性透明涂料涂饰对染色单板耐光性的影响	128
7.4 本章结论	132
8 结论与展望	134
8.1 主要结论	134
8.2 主要创新点	136
8.3 建议	136
参考文献	137
彩图	149

木材是一种天然可再生的生态环保型材料，因其具有舒适的质感、美丽的颜色和纹理、优良的环境学特性而备受人们亲睐。木材与人们的生活息息相关，千百年来，木材和木质材料被广泛应用于房屋建筑、家具制造以及室内装饰装修中。我国是木材及木制品消费大国，但是随着天然林和珍贵树种木材资源供应的日益紧缺，而普通人工林、次生林木材颜色和质地又往往达不到家具制造以及室内装修用材的质量要求。原材料的供应紧张导致我国木材市场缺口巨大。因此，如何实现低质速生木材的高效利用已成为木材加工行业亟须解决的重大科学问题与关键技术瓶颈。

木材材色是评价木材表面性质和商品价值的重要指标。木材表面颜色是木材的重要物理、化学特征，它不仅与人们的视觉和心理感觉密切相关，还反映了木材内部组分构成及其化学结构（刘一星等，2007；刘一星和赵广杰，2012）。研究表明，对人工林木材进行改性以及染色处理能够有效改善木材的视觉特性，提升其装饰效果。

木材染色技术是实现人工林木材高效开发利用的一项新兴技术。染色木材及其制品（木质重组装饰材，又称科技木）是以普通人工林速生材为原料，经过计算机测配色、单板调色、染色处理、计算机三维建模设计、木材纹理重组、胶合、刨切等环节加工制造而成的（庄启程，2004；胡波等，2012；吕晓慧和朱林峰，2012），如图 1-1 所示。木材单板通过染色处理可以消除表面的色差，使木材获得优美均质的颜色或个性化的纹理、图案（段新芳，2002；郭洪武和刘毅，2012；Liu 等，2015）。这种创新的木材加工技术节约了珍贵木材资源，同时满足了人们对木质装饰材料多样化的需求（方桂珍，2008）。目前，染色木制品以及经改性处理的染色木制品已实现工业化生产，在家具制造、室内装饰等领域得到了推广应用，并取得了良好的经济、社会和生态效益（庄启程，2004；Arai，2010a；Arai 和 Nakajima，2011a；郭洪武和刘毅，

2012; 付展, 2013; Zhao 等, 2014; 郭洪武等, 2015)。

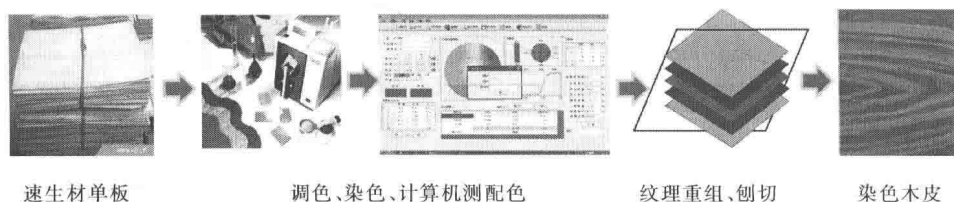


图 1-1 染色木皮生产工艺流程

然而, 染色木材与木材一样, 其主要组分(纤维素、半纤维素、木质素、抽提物、染料等)都是有机聚合物。染料与木材中的光敏性有机高分子, 容易受到外界环境因素(如光、热、水分、氧)的影响而发生劣化, 特别是光辐射引起的变色或降解, 严重降低其装饰效果, 缩短木制品的使用寿命。因此, 国内外学者在木材及染色木材光变色机制、光变色影响因素以及光变色防护技术等方面开展了探索性研究, 并取得了一定进展。

1.1 木材的发色机理

木材及木质装饰材料以其美丽而富于变化的花纹、自然舒适的色彩而备受人们喜爱。木材之所以呈现各种颜色, 与其化学组分的结构、分布和含量密切相关。木材颜色是木材化学组分中发色基团和助色基团以一定形式结合构成的复杂发色体系对可见光(380~780nm)进行吸收、散射、反射等的综合结果。木材的发色基团主要是含双键的不饱和基团, 如硝基 $\text{N}=\text{O}$ 、偶氮基 $\text{N}=\text{N}$ 、硫代羰基 $\text{C}=\text{S}$ 、乙烯基 $\text{RCH}=\text{CHR}$ 、次甲氨基 $\text{CH}=\text{N}$ 、羰基 $\text{C}=\text{O}$ 、苯环、邻醌、二芳苯、对醌等。另外, 有些基团链接到某种化合物上后, 可使该化合物颜色变深, 这类基团被称之为助色基团, 如羟基 $-\text{OH}$ 、羧基 $-\text{COOH}$ 、醚 $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 、氨基 $-\text{NH}_2$ 等。不同木材化学组分的分子结构各不相同, 导致其对不同波长可见光的吸收范围和能力也各异, 从而使得木材呈现不同的颜色(高建民, 2004; 郭洪武和刘毅, 2012; 陈瑶, 2014)。

木材主要由纤维素、半纤维素、木素以及抽提物等组分构成, 其中纤维素和半纤维素是饱和结构的碳水化合物, 分子官能团主要以 σ 键连接, 其化学键能级较低, 化学性质较稳定, 通常只有具有足够高能量的短波长紫外光才能激发(杨淑慧, 2001)。因此, 纤维素和半纤维素对可见光的吸收很弱, 一般认

为它们对木材颜色的贡献较小。木材的颜色主要来源于木素和抽提物 (Falke-hag, 1966; 刘一星和赵广杰, 2004; 邵灵敏, 2011; 马瑞杰, 2012)。木材木素和抽提物中含有丰富的发色基团和助色基团, 这些组分通常含有 $C=C$ 双键等不饱和结构或 $-OH$ 等活泼基团 (付展, 2013), 能选择性地吸收特定波长区域的可见光, 从而使木材呈现不同颜色 (赵敏, 2008; 刘蕊杰, 2013)。此外, 通过这些发色组分分布位置、含量和结构的不同, 最终使木材呈现出富于变幻的纹理。

木素是芳香族、具有复杂空间结构的天然大分子聚合物, 主要由苯丙烷基本单元构成 (杨淑慧, 2001)。木素的单元结构和不同单元结构的比量对木材颜色起着重要的影响。木素共轭体系中含有大量发色基团 (如甲氧基、乙烯基、羰基、苯环、松柏醛基)。此外, 木素分子中还含有羟基、羧基、醚键结合的助色基团, 这些基团能够在一定条件下与某些化合物形成发色物质, 使木材呈现颜色 (李坚, 2002; 邵灵敏, 2011; 郭洪武和刘毅, 2012), 如图 1-2 所示。

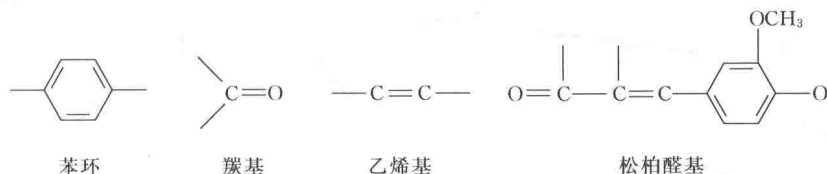


图 1-2 木素结构中的发色基团

抽提物对木材的颜色也产生较大的影响。不同树种、同一树种的不同部位, 木材抽提物的成分和含量存在较大差异。在木材组分中, 抽提物虽然所占质量分数小, 但其种类繁多, 主要有脂肪族、萜烯类、酚类化合物等 (陈瑶, 2012; 陈瑶等, 2014)。某些酚类抽提物在酶的催化作用或光能激发下, 容易氧化或缩合形成醌类化合物, 从而使木材颜色加深、变色。另外, 多酚类抽提物与过渡金属离子 (如 Fe^{3+}) 形成配位络合物也可导致木材颜色加深 (Falke-hag, 1966)。一般来说, 木材心材颜色比边材颜色深, 这主要是由于木材心材的抽提物含量较高。此外, 还有部分木材的颜色是由于木材中含有色素、单宁等, 由于这类物质的沉淀而使紫檀显棕黑色, 金丝楠呈现黄色等。

木材的发色体系是由木材化学组分 (纤维素、半纤维素、木素、抽提物等) 中的发色基团和助色基团以复杂的形式结合构成的共轭体系 (Hon, 1991; 陈瑶, 2012; 郭洪武和刘毅, 2012; 马瑞杰, 2012; Liu 等, 2015)。

木材颜色是木材发色体系对不同波长可见光进行吸收、散射、反射等的综合结果。木材发色体系中的共轭结构以及连接在其上的极性基团,能够增强或减弱木材对特定波长光的吸收强度,并使吸收光谱向长波/短波方向移动,从而使木材变色(段新芳,2002;孙祥龙,2014)。此外,木材抽提物组分(如有机酸、多酚类、黄酮、芪和醌类物质)也含有丰富的发色基团。由于木材发色体系中发色基团和助色基团的种类以及它们之间的结合形式不同,对可见光吸收波长的范围和强度也就不尽不同(Hon,1991;刘蕊杰,2013)。其中,木素主要吸收波长小于500nm的光,而抽提物主要吸收波长小于500nm的可见光(Hon,1991;段新芳,2002)。天然木素一般为淡黄色或米黄色,当受到热、紫外光辐射或其他环境因素影响时,木材的颜色会发生不同类型和程度的变色(陈瑶,2012)。

1.2 木材的光变色机理

木材的光变色是指在紫外-可见光辐射下,木材表面及内部一定深度因光化学反应而导致的颜色变化。木材光变色是一系列复杂光化学反应的综合结果,影响木材光变色的因素很多,如辐射光强度、光波长、木材组分、环境温湿度等,其中起主导作用的是木素的光氧化反应。在对木素模型化合物的研究发现,木素的光变色过程可简要表述为:光辐射下,位于木素碳骨架侧链的羰基或共轭双键首先吸收光能,并将能量传递给氧,氧通过夺氢反应,生成苯氧游离基。苯氧游离基不稳定,可通过脱甲基或侧链脱除反应生成苯醌,苯醌进一步氧化,最后形成醌类物质(Lin,1970;郭洪武,2006;郭洪武等,2006a;王林娜,2010;邵灵敏等,2011a)。

1.2.1 辐射光波长与木材光变色的关系

木材发色体系中的众多发色基团与助色基团使得木材对光具有较好的吸收性,但是由于发色基因和助色基因的结构与含量不同,木材对不同波长光的吸收强度具有选择性。研究表明,木材的光变色主要是由于日光中的紫外光以及一部分短波长的可见光引起的(Dan Rosu,2010)。在对包括落叶松和蔷薇在内的75种商品木材光变色形式的研究表明,由紫外光引发变色的木材占62%,而由可见光引发变色的木材约占28%(W. Sandermann等,1962)。一般来说,可以引发木材发生变色的光波长范围在280~480nm之间(George等,2005;韩英磊,2012)。有关光波长与落叶松光变色趋势的关系如表1-1

所示(峰村伸哉, 1977; 邵灵敏, 2011; 邵灵敏等, 2011a)。

表 1-1 光波长与落叶松木材光变色趋势的关系

光波长/nm	心 材	边 材
300~390	→红	→黄
390~580	→黄	→白
>580	~	~

注 →变色趋向, ~不确定或变色不明显。

木材是一种较好的吸光材料, 紫外光可渗入木材的深度约为 $75\mu\text{m}$, 而可见光的渗入深度可达到 $200\mu\text{m}$ (Forsthuber 等, 2010)。由于不同波长的光具有不同的能量, 木材组分在吸收某种波长光的同时, 其分子内的电子云被激发, 电子发生能级跃迁, 从而使分子呈现不同的激发态(峯村伸哉, 1977; 张上镇, 1996; 陆艳华, 2005; 邵灵敏等, 2011a)。光谱反射率反映了材料表面对不同波长光的吸收和反射情况, 研究表明, 木材对紫外区波长光的反射率很低, 这说明木材对紫外光具有很强的吸收性(张上镇, 1996; 刘毅, 2011)。这是由于紫外光($290\sim 380\text{nm}$)波长较短, 所含的能量较高, 容易激发木材表面的部分不饱和基团。当紫外光能量大于基团化学键键能时, 紫外光可以引发分子化学键断裂, 破坏或改变木材发色体系结构, 从而导致木材变色(Hon, 1983)。此外, 可见光也可以引发木材产生不同形式的变色。研究表明, 当辐射光波长小于 385nm 时, 可引发木材木素颜色变深; 当波长大于 480nm 时, 使得木素颜色变浅; 当波长处于 $385\sim 480\text{nm}$ 之间时, 木素颜色开始变浅然后随着辐射时间的延长而逐渐变深(罗学刚, 2008)。另外, 虽然短波长的光由于具有较高能量而容易导致木材的光降解更加严重, 但是由于光波的能量与其波长成反比, 因此, 木材的光变色通常只发生在材料的表面; 适当增加辐射光波长可以增加光在木材中的渗入深度, 从而可能使得木材的劣化深度增加(Yutaka Kataoka, 2007; Liu 等, 2015)。

1.2.2 光辐射引发的木材自由基反应

由光辐射引发的木材变色和降解, 是一系列复杂光化学反应的综合反映, 木材的光变色是一种光化学或光氧化变色。木材的光变色过程既包含有辐射光的选择性吸收与能级跃迁问题, 又有木材发色体系中各有机组分分子的氧化或氧化还原问题(郭洪武, 2006)。光辐射过程中, 在不同波长光的激发下, 木材表面化学基团和化学键能级处于动态变化状态。木材中的不饱和键可以氧化

生成自由基,这些自由基的种类和浓度变化,在某种程度上可以用来评估木材化学结构的断裂、缩合反应速率。

木素的光氧化过程,包含了复杂的自由基反应,通过自由基反应使得木素中的发色基团和助色基团发生氧化,生成醌类发色物质或降解劣化成水溶性小分子(邵灵敏,2011)。利用电子自旋共振仪(ESR)研究表明,落叶松木材的光变色度与自由基浓度的增长成正相关,光辐射过程中木材木素产生了苯氧自由基(Kringstad,1970)。利用紫外光电子分光仪(ESCA)研究表明,木材表面元素——氧/碳比(O/C)随着光辐射时间的延长而增加(瀬户山幸一,1989),这表明木材表面发生了氧化,生成了羰基、醌类等氧化发色产物(Hon,1986;郭洪武,2006;邵灵敏,2011)。进一步研究发现,木材光降解劣化产物主要有: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(佐分義正等,1975;Hem Mingson,1989,1990)。

欧年华等人研究认为,木材表面的光氧化有可能是一个循环反应过程,主要步骤为:木材吸收紫外光,通过自由基反应,游离羟基氧化生成羰基。羰基被激发,又与氧反应生成过氧自由基,过氧自由基夺氢,形成氢过氧化物,氢过氧化物不稳定,分解为羟基、烷氧自由基,通过这一系列的自由基循环反应,从而导致木材化学组分由表及里逐步发生劣化降解(欧年华,1986;李坚等,1989;罗学刚,2008)。

1.2.3 木材组分对光变色的影响

木材主要由纤维素、半纤维素、木素和抽提物组成。纤维素和半纤维素由于化学键结构饱和,对可见光的吸收较弱,因此对木材的光变色影响较小(孙利军,2005)。对于大多数木材而言,木材组分对光变色的贡献相差很大,其中木素约占80%~95%,纤维素、半纤维素等碳水化合物约占5%~12%,抽提物约占2%(张上镇,1985;Kuo,1991;邵灵敏,2011)。

王小青(2009)研究了杉木的光变色过程,并建立了光变色度与其化学成分中活泼官能团相对含量变化之间的关系。研究结果表明,光辐射过程中,木材木素发生了较严重的氧化降解,同时伴随着非共轭羰基含量的明显增加。木材表面发生了光氧化反应,木材颜色变化程度与木素的降解以及羰基的生成密切相关(Makoto Ohkoshi,2002;Dan Rosu,2010)。这主要是由于木素共轭结构中的大 π 键较活跃,电子跃迁所需能量较小,当紫外光甚至短波长的可见光辐射时,电子能发生能级跃迁而激发发色基团或助色基团产生氧化反应,从而使木材颜色发生变化(刘元,1994)。随着光辐射时间的增加,木材木素不

断发生氧化降解,木素大分子结构逐步降解成为小分子的水溶性物质(Hon, 1984)。郭洪武等(2008)采用氙光衰减仪模拟太阳光辐射,研究了樟子松和杨木木材的光变色过程,结果表明,前者比后者的光变色程度更大,并推测其原因可能是由于樟子松木材中含有比量更高的木素。

除了木素之外,抽提物与木材的光变色也密切相关(今村博之, 1970; 郭洪武等, 2006a; 孙润州, 2011; 侯人鸾, 2012)。张上镇等(1996)研究了抽提处理对红松木材光变色的影响,结果表明紫外光辐射 2h 后,经抽提处理试件表面的自由基浓度增加了 3 倍,而未处理材的自由基浓度增加了 5 倍,这表明抽提物在木材光变色的自由基反应中起到了重要作用。对橡木的光变色过程研究表明,经 216h 的紫外光辐射后,橡木抽提物中约有 2/3 的酚类物质发生了降解,这表明伴随着木材的光变色,某些抽提物也发生了降解(Zahria, 2007)。此外,还有一种新的观点认为木材中的某些抽提物可以起到抗氧化的作用,从而延缓木材的光变色(Pascal Nzokou, 2006; 韩英磊, 2012; Liu 等, 2015)。张资正等(2009)利用光辐射经抽提处理与未处理的柳杉试样,研究表明两种试样都产生了羰基、羧基等降解产物,这说明在光辐射过程中,木素和抽提物都发生了降解,而且抽提物中的某些基团(如酚类)具有捕捉自由基的能力,从而起到缓解木素氧化的作用。

此外,有研究表明木素光氧化过程中生成的芳香族自由基或过氧化物有可能引发纤维素和半纤维素的氧化(Pandey, 2005b)。随着光辐射时间的延长,非共轭的脂肪族羰基含量和增加与木素的降解呈一定相关关系,这种脂肪族上羰基含量的增加可能是由于纤维素中 D-葡萄糖上的一 CH_2 和 — $\text{CH}(\text{OH})$ — 发生了氧化反应(Müller 等, 2003)。

1.3 木材光变色的防护方法

由于光辐射引发的木材变色,导致木材的装饰效果、美学特性和商品价值降低。国内外学者对木材光变色防护开展了大量研究。防护木材光变色的处理方法主要可以从物理和化学等两方面着手。其中,物理方法最常采用的是涂料及其改性涂料涂饰处理(郭洪武, 2006; 郭洪武和刘毅, 2012)。由于辐射光的波长有限,因此,木材的光变色通常只发生在材料表层。涂料涂膜形成的保护层可以增加光的发射和散射,同时涂层可以吸收部分光能,减少光对木材的辐照度。另外,涂层还可以隔绝木材与空气中氧和水分的接触,从而达到减缓

木材光氧化变色的目的。化学处理相较物理处理要复杂很多,目前有关学者主要开展了以下几方面的研究。

1.3.1 开发高效能的紫外光吸收剂

木材的光变色主要是由于日光中的紫外线以及空气中的氧协同作用而引发的。因此,开发高效能的紫外光吸收剂,并将其添加到涂料或颜料中,是一种高效、方便的防护木材光变色的方法。目前,紫外光吸收剂主要有纳米粒子(如纳米 TiO_2 、 ZnO 等)、水杨酸酯类、苯酮类、苯并三唑类、取代丙烯腈类、三嗪类、受阻胺类以及它们之间的复配(丁著明等,2005)。紫外光吸收剂可以屏蔽或吸收短波长的紫外光,通过顺反异构互换转移或释放能量,同时还能捕获自由基、抑制游离基的连锁反应(西条博之,1985;井沢利运治,1986;胡行俊,2007)。郭洪武、刘毅等人(2006,2012)利用纳米 TiO_2 改性聚氨酯和丙烯酸清漆,研究了改性水性透明涂膜对染色木材单板光变色的影响,结果表明 TiO_2 改性的聚氨酯和丙烯酸漆膜对染色单板光变色的抑制率分别达到 15.9% 和 17.2%。另外,有研究表明某些紫外光吸收剂能够与木材中的活泼游离基团反应,也能达到较好地防治木材光变色的效果(Williams,1983;Hon,1985)。

1.3.2 对木材基质进行改性处理

对木材基质进行改性处理是指在光辐射前,通过改变、破坏或去除木材中参与光变色的某些化学结构,以增强木材组分对光的稳定性。研究表明,当木材木素中的 α -羰基被还原后,木材的光变色度可以减少约 75%,而当木素苯环通过氢加成饱和后,木材的光稳定性大幅提升,木材光变色度较小(Lin 等,1970)。此外,氨基脲能吸收羰基,反应生成缩氨基脲,缩氨基脲可抵御光敏作用,因此具有很好的光变色抑制效果(川西真二等,1990)。对木材进行乙酰化、丁酰化、甲基化、苯甲酰化处理,取代木材细胞壁上的羟基,也能达到良好的防变色效果(Kringstad,1970;段新芳,2005;付展等,2014)。段新芳(1998,2003)研究了壳聚糖前处理对木材耐光性的影响,研究表明壳聚糖前处理可以有效提升处理材的光稳定性。

娑罗双、云杉、黄杉等木材的颜色较浅,容易变色,在其表面进行聚乙二醇(PEG)涂饰可以提高此类木材的耐光性。此外,木材经 PEG4000 浸渍处理后,光辐射过程中木材表面生成的羰基浓度明显降低(Makoto Ohkoshi,2002)。而对于鸡桑、蔷薇、核桃木这类颜色较深的木材,涂饰 PEG 后,在光辐射过程中木材的颜色变浅,这主要由于 PEG 通过光氧化反应生成的过氧化

物破坏了木材发色体系中的某些着色基团 (Green, 1986; 峯村伸哉等, 1995; 郭洪武, 2006; 邵灵敏, 2011)。

通过抽提处理可以去除木材中某些对光敏感的抽提物, 从而达到防护木材变色的效果。利用甲醇抽提铅笔柏和南洋假漆树木材, 研究表明, 经抽提处理后, 木材的光变色程度减小, 但是如果抽提不完全, 会导致变色物质聚集在木材表面, 这是由于溶剂蒸发时, 抽提物从木材内部向木材表面迁移扩散 (段新芳, 2002)。此外, 基材热处理也可以在一定程度上增强热处理后木材的光稳定性 (韩英磊, 2011; 陈瑶, 2014)。

1.3.3 隔离氧、水分以及捕捉自由基

木材的光变色主要由光氧化反应引起, 通过涂料涂饰或覆盖处理等方法将木材基质与空气中的氧、水分隔离, 可以削弱辐射光强度, 减缓氧化速率, 从而达到防治木材光变色的效果 (段新芳, 2005; 郭洪武等, 2006, 2012)。近年来兴起的水性清漆透明涂料, 既环保, 又能在涂饰后保有木材原来的材色和纹理, 同时还可对木材起到一定的保护作用, 是家具与木制品涂饰用涂料的重要发展方向。但是这种涂料仍然无法长期维护木材原有的表面性能, 原因在于紫外可见光仍可透过涂膜而作用于木材木素, 使木素降解而引发木材变色 (Uwe 和 Melanie, 2010)。

由于单态氧在木材光变色的能量传递和自由基反应中起着重要的桥梁作用, 因此使用氧或自由基捕捉剂能有效抑制或中断木材的光氧化反应。研究表明, β -胡萝卜素、抗坏血酸等受到光激发, 能够产生具有较强还原性的过氧化物, 可以延缓或防止木素的降解。镍—1, 4 重氮二环辛烷络合物可作为单态氧的抑制剂, 但是这类抑制剂不能反复作用, 应用范围较窄。另外, 在涂料中添加苯酚衍生物或酚胺类化合物, 也可以起到捕捉自由基的作用 (段新芳, 2005)。臭氧预处理能使木材表面形成致密的氧化层, 可以降低木材基质的光氧化降解速率 (韩士杰, 1993)。三氧化铬、铬酸铜、镁盐、稀土、硫代硫酸盐等光稳定剂, 通过与木材组分发生络合反应, 也可以在一定程度上抑制木材的光变色 (邵灵敏, 2011)。

1.4 木材的染色原理

木材是一种天然生长的非均质多孔性生物高聚体, 具有发达而复杂的管孔网络结构, 木材纤维中包含丰富的亲水性基团 (如羧基、羟基)。流体在木材

中的渗透和迁移方式主要有两种,第一种是质量流,即流体在压力梯度下沿着木材导管/管胞—细胞间隙等大毛细管道移动;第二种是扩散,包括水蒸气在细胞腔内的扩散以及细胞壁中结合水的扩散(韩英磊,2012;付展,2013)。

木材染色是染料溶液在木材表面润湿、扩散、吸附和染料分子向木材内部扩散、渗透、吸着的过程。染液在木材中的移动和渗透能力对染色效果影响显著,特别是对实体木材染色而言。染液在木材中的渗透主要通过木材内的毛细管系统完成。木材中的毛细管可分为两大类:一类是由细胞腔、细胞间隙和纹孔组成的大毛细管系统;另一类是由细胞壁上的微孔组成的微毛细管系统。染料溶液渗透到木材内部的途径如图1-3所示。染液在木材中的渗透具有各向异性,通常纵向渗透性远大于横向。

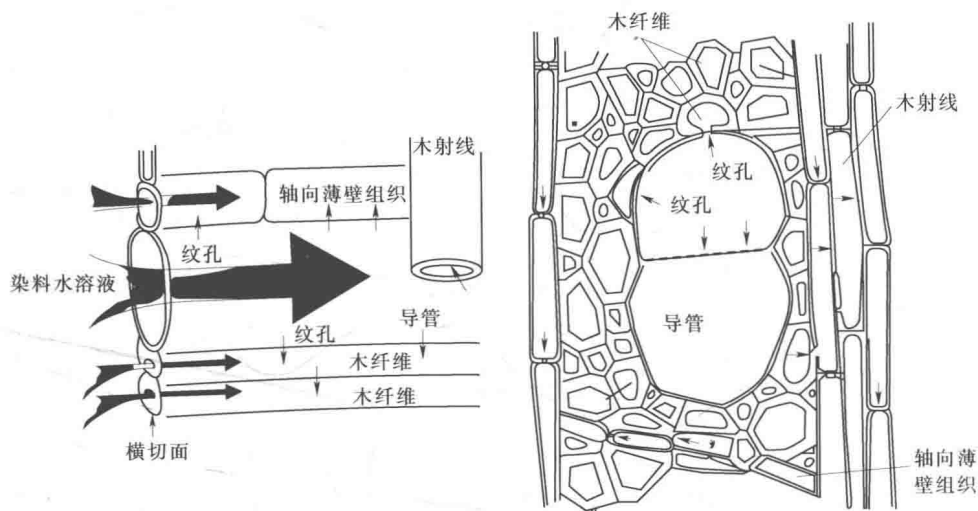


图1-3 染液在木材中的渗透路径(段新芳,2005)

木材的染色是染液通过木材大毛细管通道,渗透进入木材内部,再通过毛细管通道后吸附、沉降在木纤维的表面,从而使木材着色(彭万喜等,2005)。染液的渗透过程是染料分子脱离染液向纤维内迁移并深入细胞内部的过程。因为染料分子随着染液流动的方向沿着木材细胞壁呈三角形附着,导致染料分子可流入面积越来越小,渗入量也随时间而越来越少,最后达到某个动态平衡值。染料分子在毛细管渗透压的驱动下沿着染液流动的方向继续迁移的同时,还会向木材的细胞壁继续渗透,在这一过程中,染料分子依然以三角形状附着,最终过渡到均匀吸着的状态(赵广杰,1993)。染料分子在木材中的固着