

竹

资源开发利用技术与竹产业发展策略 实用手册

©主编 黄盛林



银声音像出版社

竹资源开发利用技术与竹产业 发展策略实用手册

第三卷

主编 黄盛林

银声音像出版社

第五章 竹材的漂白和染色

随着人们生活水平的提高以及出口的需要,人们对竹制品的外观要求愈来愈高,特别是对竹制工艺品,通过一系列表面处理,可以使竹制品变得洁白如玉或色彩斑斓或古色古香。这样竹制品的外观价值就会大大增加,同时还可以弥补竹材的某些缺陷,如经过漂白和染色的竹材,可同时得到防虫、防霉的效果。目前,对竹材进行漂白不限于工艺品,在其它竹制品生产的工艺上也得到了应用。

第一节 竹材漂白

竹材在贮藏和运输过程中,由于受外界条件,如光照、水浸、化学药剂、微生物和高温等的影响,竹材会发生霉变和变色的现象。特别是霉变、霉菌等的菌丝及其分泌的酶使竹材染上黑色、褐色和土黄色等各种颜色和斑点;在贮运过程中,光照和高温使竹材局部变黄,甚至竹子在生长过程中光照不均匀,也会给竹子染上不同的颜色。这些颜色能被利用的极少,绝大多数的变色给竹材的美观、价值带来不良的影响。

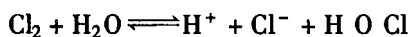
一、竹材漂白处理

竹材带上颜色主要是由于竹材中含有木质素和霉变污染这两方面的因素促成的。木质素含有发色基团,使竹材本身具有颜色。从第二章中,我们知道,竹材中含有大约 25% (干重)的木质素。木质素分子中存在发色基团,从而使竹材本身具有颜色。要使竹材中木质素脱色,采取的途径有两条:(1)脱去木质素的漂白;(2)保留木质素的漂白。一般地,脱去木质素的漂白可以得到白度高而又稳定的竹材,而保留木质素的漂白,只能达到中等白度。

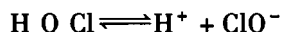
1. 脱去木质素的漂白

(1)漂白剂的反应。对于竹材来说,脱去木质素是指脱去竹材表面的木质素。这种漂白方法通常用氯和氯碱作为漂剂,也有用氧分几段完成。

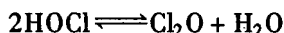
(2)漂白剂的作用机理。用氯漂白时,氯溶于水后,立刻可达到下列平衡:



次氯酸



次氯酸也可以转变为一氧化二氯(Cl_2O)



这一平衡比较缓慢,只有少量的一氧化二氯可以存在。

氯气溶于水后,在水中的平衡如图 6-5-1 所示。

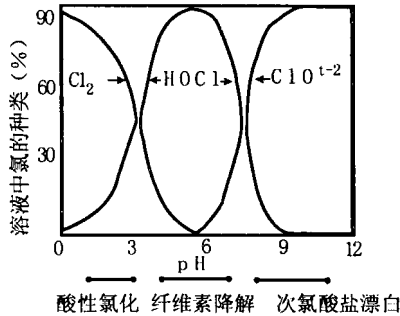


图 6-5-1 不同 PH 值时氯水(0.1M)的组成

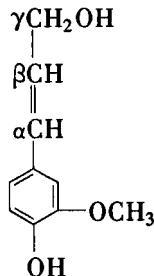
在酸性氯化法和次氯酸盐漂白段,都可以对竹材漂白。氯可以以分子形式直接与有机物反应,或者分解成氯游离基后与有机物反应,氯与次氯酸盐与木质素的反应,可能是极化氯和次氯酸分子的正端进行。

漂白的氯化段常常是在二氧化氯参与下实现的,先加二氧化氯,稍后再加氯,或者二氧化氯和氯同时加入。氯酸钠通过还原作用制取二氧化氯很有选择的与木质素反应,所以它广泛地用于木材的漂白。在微酸性(PH=4~5)的条件下,二氧化氯可以还原成氯离子。二氧化氯氧化的途径是非常复杂的,它可以生成氯化物、次氯酸、亚氯酸和氯酸等多种中间体,首先是二氧化氯迅速转变成氯化物和亚氯酸盐,然后主要是亚氯酸盐与竹材中的木质素慢慢反应,在漂白过程中,由于氯的加入,又继续产生二氧化氯。重复上面的过程与木质素反应,以达到漂白的目的。

除了氯与含氯的化学药品外,氧也可以用于漂白。氧可以通过下面四步还原成水,即产生氢过氧游离基(HO₂·),过氧化氢(H₂O₂)和氢氧游离基(HO·)到水。其中氢过氧化物可以去除木质素。

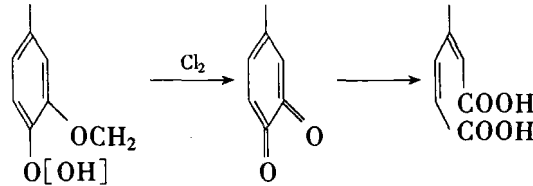
(3)木质素的反应。使用漂白剂除去木材中木质素的作用机理,目前在细节上还不太清楚,迄今提出的许多解释仅仅是推测,考虑到木质素结构很复杂,就可以理解到这一点。

氯与木质素的反应主要是取代反应和氧化反应,木质素中的双键加成也可引进少量的氯。木质素的解聚作用可能来自两类反应:①亲电侧链置;例如木质素中的单元之一松柏醇:



松柏醇是木质素中的主要发色基团,氯可在这一单体中发生取代反应、氧化反应和加成反

应。其中的取代反应主要发生在 C—5 和 C—6 的位置,产生氯化木质素和盐酸。在 C—1 取代后,侧链被置换,引起木质素的碎化。氧化反应引起在甲氧基(OCH₃),或者导致相邻单元之间键的破裂,另外在侧键 β—C 间双键还可发生加成反应,导致氯的含量的增加。
②芳醚键:例如木质素经由邻醌结构到己二烯二酸的氧化反应:



漂白时,每个木质素单元大约消耗掉 3 摩尔的氯。开始进行取代和加成反应,其速度很快,尔后缓慢地进行氯化反应。这样竹材中的木质素逐步解聚,产生富含羟基的碎片溶解于漂白液中,如果先用二氧化氯,然后再用氯,二氧化氯基本上是逐步消耗于游离酚羟基的氧化作用,达到脱除木质素的作用。如将氯和二氧化氯同时加入,糖类的分解就要受阻,而脱除木质素的作用却没有明显的影响。木质素与不同的漂白剂的作用机理是不相同的,即使是与同一种漂白剂,在不同的作用阶段,其作用机理也有区别。

与次氯酸盐的反应:次氯酸盐中的次氯酸根是一种亲核试剂,它攻击木质素中羰基上的碳原子以及与羰基或羧基双键共扼的 β—碳原子,由于这些反应的结果,使木质素转化为低分子量的羧酸而被溶解。由于发色基团的破坏和木质素的溶出,使竹材的白度提高。

与二氧化氯的反应:在二氧化氯之前,竹材一般已经历了几个上述的漂白段,这样使得竹材的发色基团进一步复杂。二氧化氯不仅对酚型结构氧化较快,而且也能破坏非酚型苯甲烷单体中双键这一发色基团,苯环裂开以后,除形成氯的取代产物以外,还形成各种二元酸,如草酸、乙二烯二酸、顺丁烯二酸和反丁烯二酸等(图 6-5-2)。

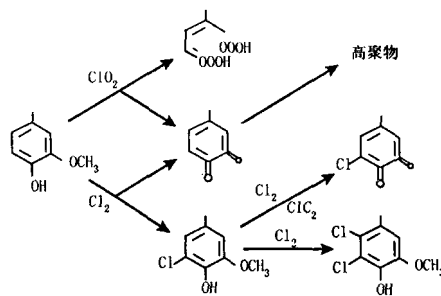
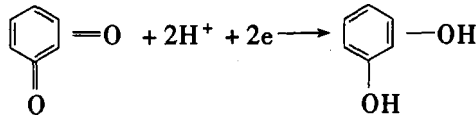


图 6-5-2 木质素中单体与氯及二氧化氯的反应关系

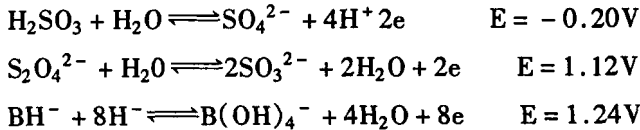
与氧和过氧化物的反应:采用氧和过氧化物的反应,可以去除竹材表面的大部分木质素。氧和过氧化物两者与有机物反应经由的途径各不相同,但都形成氢过氧化物。氧的作用,使木质素降解并形成发色基团结构,而过氧化物却消去发色基团,对木质素没有明显的降解作用和溶解作用。

2. 保留木质素的漂白

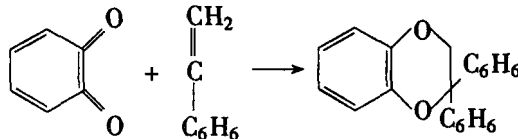
木质素中存在着一些引起吸收可见光的发色基团和潜在发色基团(隐色基团),这些基团包括苯乙烯、芪、二苯甲烷和丁二烯等不饱和键与酚类和儿茶酚类的络合物。在木质素中,有些醌结构的标准氧化还原电位为 0.7 ~ 0.9 伏,它们比较容易还原成相应的氢醌结构,如邻醌到儿茶酚的还原作用:



不管是还原作用还是氧化作用,都是使发色基团消去。用做还原剂的漂白剂如亚硫酸盐、连二亚硫酸盐和硼氢化合物,它们的反应如下:



虽然竹材中的发色基团只有部分消去,但是通过标准电极电位的测定,表明连二亚硫酸钠盐和硼氢化合物能明显地使醌还原。然而当有氧和光存在时,氢醌(隐色基团)易于再氧化成醌(发色基团)。如果木质素中的醛型基团通过碱性氧化物使其分解,那就可以产生一种更加稳定的产物。例如,通过 Diels—Alder 型的加成反应,破坏邻醌的共扼双键体系(发色基团),可形成稳定的物质:

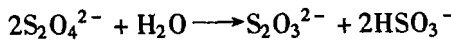


当前这种方法还没有在工业上实现,但却是有可能的。

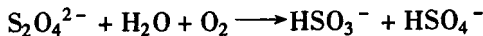
保留木质素的漂白可以分为还原漂白和氧化漂白。

1. 还原漂白

还原漂白主要是使用连二亚硫酸钠或连二亚硫酸锌。漂白时,连二亚硫酸盐分解成亚硫酸氢盐和亚硫酸盐。由于消耗氢氧离子,PH 下降。连二亚硫酸盐也可以歧化成硫代硫酸盐或亚硫酸氢盐。



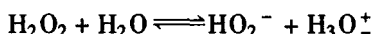
有空气时,连二亚硫酸盐氧化:



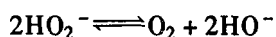
连二亚硫酸盐的氧化反应,随着 OH 离子浓度的提高而加速。从理论上考虑,连二亚硫酸盐的效果应在 PH 为 8 ~ 9,温度为 20 ~ 60℃时达到最佳点。可是,由于氧不可能与漂白系统隔绝,为了阻止连二亚硫酸盐的氧化反应,在使用时,降低 PH 值。如果使用连二亚硫酸锌,其 PH 值要求更低。

2. 氧化漂白

保留木质素的氧化漂白几乎都是通过过氧化物来完成的。过氧化氢是一种弱酸,它按下列反应式离解:



使用碱性条件时,可产生活性漂白品种的过氧化物阴离子(HO_2^-)。但过氧化物在强碱性溶液中按下列分解式分解:



漂白的好坏还与过氧物的用量及操作条件有关。

3. 除霉脱色机理

被微生物,特别是霉菌污染了的竹材,微生物在竹材表面生长繁殖,并分泌一些带有颜色的物质,使竹材染上红、黄、褐、灰色等斑点,严重地影响了竹材的使用价值,通过除霉脱色,可以挽回部分损失。

霉菌分泌的色素其种类繁多,成分复杂。脱色也是利用化学药剂,对微生物分泌物质的发色基团,进行氧化还原作用,使含有发色基团的物质完全脱除或使发色基团变成隐色基团。其基本原理与上面所介绍的脱除竹材的木质素的原理是一样的。

二、竹材漂白的方法

传统的竹材漂白方法主要是用硫磺熏蒸,或是用淘米水浸泡竹材。用硫磺熏蒸的方法,不但脱色效果差,而且熏蒸时所产生的二氧化硫是有毒气体,影响操作人员的身体健康和污染环境;淘米水浸泡常常需要2~3天,甚至更长的时间,生产周期长,处理量少,效果更差。这些方法现已远远不能适应生产发展的需要了。近年来,竹材漂白研究发展较快,研制出了一些很有效的漂白剂。下面介绍几种主要的漂白剂及其使用方法。

1. 石炭酸

配制1~2%的石炭酸溶液,将竹材浸入其中,浸泡时间为两小时。捞出后用清水漂洗,置于干燥通风处凉干。此方法简单,去霉迹的效果较好,且有一定的防蛀作用。

2. 次氯酸钠涂布法

次氯酸钠是一很强的氧化剂。它是属于氧化脱色类型的漂白剂,影响这一漂白剂漂白能力的因素主要有pH值、温度、有效氯浓度以及作用时间等。据王书翰采用多因素正交实验得出采用下面两补条件,可以完全脱除竹材上的霉迹,并能保持特竹材的本色。漂白的条件是:

(1)漂白剂中有效氯的含量为90克/升,pH值为10,处理温度为20℃,处理时间为30分钟;

(2)有效氯60克/升,pH值为10,处理温度为45℃,时间为15分钟。处理时,将次酸

钠溶液多次涂布在竹材的表面。处理完毕后用清水冲洗干净,凉干。此法用去霉迹的效果最好。

3. 过氧化氢系列漂白剂

过氧化氢,亦称双氧水,其分子式为 H_2O_2 ,具有很强的氧化性,是一种著名的漂白剂。用过氧化氢为主漂白剂可以配成多种漂白剂。

(1)过氧化氢涂布法。配制 15% 的过氧化氢水溶液,控制溶液的 pH 值为 10,温度为 $25^{\circ}C$ 时,处理时间为半小时左右,处理用清水冲洗,凉干。这一方法,漂白效果较好,可以将淡黄色的竹材漂白成纯白色,但对霉迹的脱除效果不太好。

(2)过氧化氢、焦磷酸钠、连二亚硫酸钠漂白液。按比例配制漂白液,其中过氧化氢 27.5~30%,焦磷酸钠 4%,连二亚硫酸钠 0.5% 及微量工业用粉剂荧光增白剂漂白剂中过氧化氢是主漂白剂,连二硫酸盐是保漂剂。因过氧化氢容易受到溶液中的金属离子的作用而分解,焦磷酸钠是一种稳定剂,可以防止过氧化氢的分解。操作步骤为:首先将焦磷酸钠溶于水配成水溶液,再加入主漂白剂过氧化氢和荧光增白剂,充分搅拌混合,将 pH 值调到 10~11 范围内。将待处理的竹制品浸入漂白液中,温度控制在 $50-60^{\circ}C$,处理时间为 40~50 小时。再加入连二亚硫酸钠进行保漂处理,保漂处理时间为 4~8 小时。竹材经漂洗、烘干即可。

经过这一方法处理的竹材,其白度可以达到 50—60 度,且经久不变,处理方法简便,成本比较低,并能有效地防止竹材的霉变和虫蛀。此法适用于所有的竹制品。

(3)过氧化氢、硅酸钠和乙醇复合漂白液。配制过氧化氢水溶液,在其中加入少量的硅酸钠和乙醇。硅酸钠是用作稳定剂,乙醇的作用是改变漂白剂对竹材的渗透性。这一配方可采用涂布和浸渍这两种方法处理。通常涂布法药液的浓度要高于浸渍的。采用涂布法时过氧化氢的浓度为 10% 左右较好,涂布时,可视竹材的大小和厚薄来决定涂刷的次数和涂布量,最好反复涂布几次,使其表面全部覆盖药液,如只涂一次其效果欠佳。处理时间为 15 分钟左右。处理完后,用清水漂洗,凉干。处理时,反应较剧烈,放出大量的气泡。注意配制漂白剂的氨水最好不用农用氨水,因农用氨水中含有大量的杂质,会促进过氧化氢的分解,影响药剂的效果。此配方适应于一切竹制品的漂白。

(4)过氧化氢和碳酸钠漂白液。首先用 20% 的碳酸钠溶液涂刷竹材的表面,涂上五分钟后,用纱布拭干净。用碳酸钠处理的目的是增强漂白剂时对竹材的渗透能力。然后很快地涂上 20% 的过氧化氢溶液,放置 3~6 小时。用清水冲洗干净,凉干。这种漂白剂,除对竹材可漂白处,还对霉迹、污斑等都有明显的效果,竹材可以漂成白玉色。

4. 漂白粉

(1)漂白粉溶液。配制 8% 左右的漂白粉溶液,将竹材浸入其中,并煮沸。竹材在漂白液中煮沸半小时后,取出洗净,置通风处凉干。这一方法可以去除竹材土的一些污迹,对竹材本身的颜色其效果不明显,而且蒸煮要消耗大量的能量,操作繁复。

(2)漂白粉、硫酸溶液。取水 1 升,漂白粉 0.15 公斤,配成溶液,向溶液中加入硫酸数

滴。再将待处理的竹材浸入这种漂白液中,10小时后,取出洗净,晾干即可。这种漂白剂的漂白效果不太好。

5. 石灰水

配制2%的石灰水,将竹材浸渍在石灰水中,浸泡时间为12小时以上。这种方法可用于对竹材白度要求不高的漂白。

6. 草酸溶液

配制0.5%的草酸水溶液,将竹材浸泡其中,浸泡12小时后,再加入5%的锌粉,12小时后再加入0.02%的硫酸,再浸泡12小时,取出,洗净,晾干即可。这一方法常用于漂白藤材或编织物品,效果较好。但操作步骤繁复、处理时间长,效率不高。

7. 连二亚硫酸钠

连二亚硫酸钠是一种还原型漂白剂。将连二亚硫酸钠配成5%,pH为8~9的溶液,因为重金属离子会使连二亚硫酸钠催化分解,需加入少量的EDTA作稳定剂。处理时温度为20—60℃皆可。用连二亚硫酸锌也可以达到同样的效果。但还原型的漂白处理要比氧化型的漂白处理效果要差。

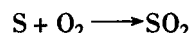
8. 过氧化钠

分别配制5%的过氧化钠水溶液和5%的冰醋酸水溶液。使用时,先用过氧化钠溶液处理,除去竹材上的霉斑,并使其表面脱色;然后再用冰醋酸水溶液洗涤竹材的表面,冰醋酸的作用是洗去残留在竹材表面上的过氧化钠。最后再用清水冲洗干净。这种药剂可用于涂布法和浸渍法,两种方法所需时间均为15分钟左右。过氧化钠除霉和脱色效果都较好,处理时间如果再加长一些其效果会更好。用过氧化钠溶液涂刷竹材时,由于溶液的碱性较强,刷子的毛(一般是动物毛)极易润胀而降解,影响其使用效果。因此,采用这种方法处理竹材时以浸渍法为好。

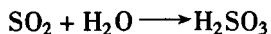
9. 硫磺熏蒸法

这是一种较老的漂白方法。先将竹材在水中浸泡一天,然后置于密闭的室中,用燃烧的硫磺熏蒸6小时后,竹材即成白色。这种方法主要是利用硫磺燃烧放出的二氧化硫气体与竹材上的水反应生成亚硫酸,以达到漂白的效果。用这一方法漂白竹材,竹材的白度不高,而且不均匀。经硫磺熏蒸处理的竹材,有一些二氧化硫残留在竹材上,使竹材具有二氧化硫的气味,影响产品的质量。使用硫磺熏蒸法处理竹材同时可以起到防蛀防菌与防霉的效果,因此一些地方仍在使用的这一方法。

这一方法是利用硫在空气中燃烧,生成SO₂气体,



生成的SO₂气体易溶于水,在通常状况下可与纤维中的水发生如下反应:



在 SO_2 或 H_2SO_3 中, S 的氧化数为 +4, 相当于中间氧化态, 既可作氧化剂, 又可作还原剂, 从而起到漂白效果。

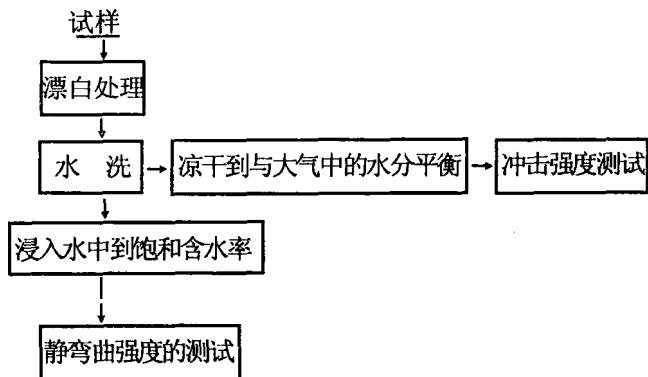
H_2SO_3 能和许多有机物, 特别是染料和有色化合物发生加成反应, 生成无色的化合物而起到漂白作用。

此法漂白主要适用新鲜竹材或竹制品, 经处理后光滑漂亮、色泽清新, 可随意着色和进行各种装饰处理, 但此法漂白之竹材或竹制品使用时间(或存放时间)较长后, 便又出现发黄现象, 特别是经雨水浸渍又干燥后, 更易变黄。

三、漂白对竹材的影响

竹材的漂白主要是利用漂白剂对竹材上的色素(主要为木质素部分)的氧化还原作用, 使竹材表面脱去木质素或使木质素变性。这些漂白剂在去除木质素的同时, 也使竹材中的部分纤维素或糖类物质降解成小分子在漂白液中析出。这些都有可能造成竹材的物理、化学性能的变化, 会造成竹材的力学强度的降低。

用下面的方法对竹材的力学性质进行测定:



用上面的方法, 对竹材的力学性能进行测试后, 可以得出漂白剂对竹材性能的影响。一般地, 竹材通过漂白处理以后, 其力学性能有所降低。其冲击强度下降 5% 左右, 静弯曲强度下降 1.5% 左右。总的说来, 其下降幅度不大, 不会对生产上的应用造成影响。

第二节 竹材的染色

对任何一种材料进行人工地改变其原有的颜色加工就叫做染色。对于竹材的染色目前的叫法不一致, 又称为着色或上色等。根据染色的定义, 称为竹材的染色是比较恰当的。

随着人民生活水平的提高, 对竹制品的色彩要求也愈来愈高。通过对竹材的染色, 可以大大提高竹制品的价值。竹材的染色工艺大致上可分为两类: 涂料染色, 即基于染料在

竹材上的机械附着;而另一类的基本原理是利用染料扩散和吸附到竹材的细胞壁中,使竹材的主要组成成分纤维变色,这一过程还常常伴随着化学反应。

一、竹材染色的原理

1. 涂料染色法

涂料染色是将颜料机械地附在竹材表面的染色。这种颜料一般为有机颜料,它是有机溶剂中难溶在水中不溶的一类染料。按照化学结构,这一类染料主要是偶氮染料,芳甲烷染料和醌亚胺染料。这种染料主要是用乙醇或其它有机溶剂将染料部分溶解或稀释,然后涂刷在竹材的表面上。由于乙醇可以提高竹材的渗透性,一部分染料随乙醇渗透到竹材的内部。另外,有机溶剂很容易挥发干燥速度很快,染料的发色鲜明。这种方法多用于工艺品的着色。缺点是由于乙醇在竹材中的渗透与干燥的速度很快,容易造成竹材染色不均匀。

2. 吸附平衡染色法

除了涂料染色以外,其它染色方法都基于吸附过程。吸附之前存在着传质现象(扩散现象),并常常伴随着化学反应。水溶性染料由水性染料溶向竹材纤维的染色过程,始终是染溶相和被染物之间的分配平衡过程。在分散性染料染色过程中,还有分散粒子相。从科学意义上来说,一切染色过程包含两个步骤:一是染色静力学过程,即吸附和解吸的平衡过程;另一个是染色动力学过程,就是指染料由分散相向被染物内部扩散的速度。

染料被牢固地附在被染物上,这是由于染料与被染物之间存在:静电引力、范德华力、氢键作用和疏水结合等。本书只对染色过程作一个非常简单的介绍,实际上,对染色体系的精确描述是极端困难的,已超出了本书的范围。

二、竹材的染色

1. 水溶性染料

竹材的水溶性染料可以分为酸性染料、碱性染料和直接染料。

(1)酸性染料。酸性染料是在酸性或中性介质中染色的染料,它的分子中常含有磺酸($-SO_3H$)和羧酸($-COOH$)等基团,能溶于水,其优点是竹材经此染料染色后,其颜色不易消褪。根据化学结构,这种染料有偶氮、蒽醌,三芳基甲烷和酞菁等。

(2)碱性染料。碱性染料是含有氨基或取代氨基而能成盐或季铵盐的染料。这类染料也多数是偶氮、三芳基甲烷和杂环系化合物,溶于水后能生成具有颜色的阳离子。这种染料的着色力大,且色彩鲜艳,但忌日光晒照。碱性染料主要有碱性品红、碱性绿、碱性紫与BN等。

(3)直接染料。直接染料是能够染上纤维素的染料,该种染料含有磺酸或羧酸等水溶性基团。按照化学结构,绝大多数是偶氮染料,具有广泛的色谱。使用时,一般用芒硝,食

盐和纯碱等配成碱性或中性染液而染色。其效力与碱性染料相当。直接染料主要有冻黄 G、直接耐酸大红 4BS 等。竹材的主要水溶性染料见表 6-5-1。

表 6-5-1 主要的竹材水溶性染料

颜 色	直接染料	酸性染料	碱性染料
黄色			Auromine
绿色		亮 绿 B	孔雀绿 GX
草绿化			孔雀绿黄
蓝色	固体蓝	水溶蓝	
橙色	耐久性直接橙, 直接橙		
红色	坚固红 BB	酸性紫 5B	若丹明品红
紫色			甲基紫
红紫色			若丹明
褐色			Extra btown
红褐色	直接棕 KGG,		俾斯麦棕 B. G. R
黑色	直接棕 3G 直接黑	黑色染料	

2. 油溶性染料染色法

可溶于油脂或其它有机溶剂而不溶于水的染料,按其化学结构,主要是偶氮染料、芳甲烷染料及醌亚胺染料等。油溶性染料渗透性好,因此其染色效果较好。如用干性油作溶剂,染料在竹材表面固化,不易产生剥落和不均匀的染色。这种染料的缺点是干燥速度慢,成本比较昂贵,耐光性差及易褪色等缺点。

常用的溶剂有矿物油精、萘品油、溶剂石油、甲苯和混合二甲苯等。此外,还需加胶粘剂、熟炼油等,其配方一般为:

油溶性染料	0.5~5 克
胶粘剂	10~20 克
熟炼油	10~20 克
矿物油精	1000 克

先以少量的矿物油精溶解染料。再添加胶粘剂、熟炼油,充分搅拌后,再加剩余的全部矿物油精充分混合。各种染料调合时,先配成浓缩型染料溶液,待使用时再进行适当的稀释。溶剂中矿物油精使染料渗入竹材的表面内,胶料和熟炼油在竹材的表面形成干燥膜,将染料粘着于竹材的表面。油溶性染料富有流展性,易于涂刷及喷涂。其涂刷的方法与水溶性染料一样。

3. 醇溶性染料染色法

可溶于乙醇或其它类似的有机溶剂,而不溶于水的染料,这一类染料包括偶氮染料、芳甲基染料和醌亚胺染料。醇可以提高竹材的渗透性。醇溶液染料干燥速度快,发色鲜明,但耐光性较差。这种染料多用于工艺品的染色。醇溶性染料的溶剂主要是甲醇或乙醇,另加虫胶漆调合而成。其混合比为:

醇溶性染料	0.1~3克
漂白虫胶漆	30克
乙醇或甲醇	1000克

将染料先溶于少量的乙醇中,添加漂白虫胶,充分搅拌后,再将剩入的全部乙醇慢慢地加入其中,并搅拌。因为这种染料的渗透性强,干燥快,不适宜于涂刷,一般用喷涂的方法。

4. 药品染色法

竹材或竹器除漂染色外,如数量不多,也可用化学药品的色料涂敷于竹材的表面,以达到染色的目的。这种染色的方法就叫药品染色法。

(1)硝酸银。硝酸银,其分子式为 AgNO_3 。硝酸银对光的敏感性较著,如有微量的有机物存在时,硝酸见光就发生分解。分解的产物为氧化银和银。氧化银为棕色,银的微粒呈黑色,它们混合在一起呈黑棕色。将经过除脂磨光的竹材,涂上硝酸银水溶液,竹材呈淡红褐色,涂敷多次,即可成黑褐色,再用清水洗涤即可。用这种方法染上的色经久不变,但成本较高。

(2)草酸。草酸是一种无色的结晶体,其分子式为 $\text{HOOC}-\text{COOH}$,易溶于水或乙醇。将草酸配成溶液后,涂在竹材上。即呈鲜绿色。竹材颜色的深浅与草酸溶液的浓度有关。可以根据要求,配制不同的草酸溶液涂敷。

(3)重铬酸钾。重铬酸钾,其分子式为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。其溶液呈橙黄色。将重铬酸钾配成溶液后,涂刷在竹材的表面上,竹材即染上黄色,且颜色经久不褪。

(4)油脂。油脂可以是动物油也可以是植物油脂。将油脂涂在竹材的竹青部分,然后用微火烘烤,即可呈黑色。如涂以各种不同的油,其颜色有一定的差别。

(5)苏木精。苏木精是从苏木中提出来的一种物质,它是无色棱形结晶,遇光变红,是一种天然的媒染染料。苏木精易溶于热水、热乙醇、碱、氨和硼砂等溶液中。苏木精的水溶液,特别是碱溶液易被氧化成红棕色的氧化苏木精。苏木精可以与重铬酸盐、铁盐、亚铁盐、铝盐和锡盐等一起形成各种颜色的沉淀。用涂刷的方法将苏木精的混合染料涂于竹材的表面,即可。

5. 其它方法

(1)新伐竹材竹青保色法。竹材的用途愈来愈广,有些场合要求竹材中的竹青能保持其本身的颜色—绿色。竹青的绿色是由于竹青中的叶绿素显示的色泽之故。我们知道,竹材一旦砍伐,竹青的绿色就很快地褪掉了。竹青褪色是由于其中的叶绿素分子中的镁

离子被氧化,从而失去了与其它原子结合的能力而造成的。研究表明,如果用铜离子来取代其中的镁离子,就可以避免叶绿素的氧化作用,使竹青保持绿色。

防止竹青褪色的具体工艺是:将新砍伐的竹材浸泡在 1~2% 的表面活性剂溶液中,浸泡时间为 24~48 小时,以去除竹青表面的蜡质层,让铜离子能渗入竹材中去。然后在 0.5% 的硫酸铜溶液中于减压下,将竹材浸泡 2~3 小时,再在常压下浸泡 12 小时,使硫酸铜中的铜离子进入叶绿素中,以取代其中的镁离子,最后取出干燥。接着,将上述竹材在加有少量引发剂的合成树脂单体 (分子量为 500~1000) 中,于减压下浸泡 1 小时,尔后在常压下浸泡 4 小时,取出后在 40~50℃ 的温度下放置 12 小时,使竹青表面组织呈塑性化。经过这样处理的竹材,不仅保持了新伐竹材表面的绿色,而且在风吹雨淋、阳光曝晒的条件下也不会褪色。(图 6-5-3)。

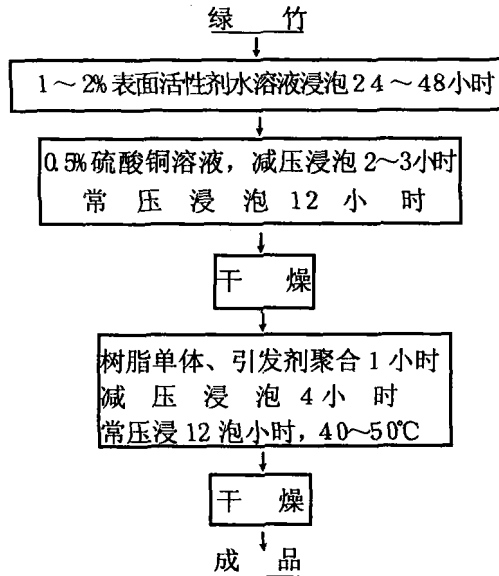


图 6-5-3 竹青保色处理工艺流程图

(2) 氧化染料染色法。前面提到,要使竹材均匀而牢固的染色,需用氢氧化钠和硫酸铬溶液浸渍竹材才行,但是这两种化学药品是有毒的,使这种方法受到了限制。

使用氧化染料和亲水性有机溶剂,或者采用表面活性剂进行染色,就可以使染色均匀,牢固并避免使用危险的化学试剂,安全可靠。氧化染料是通过氧化而缩合的芳族胺、羟基或氨基化合物,以及它们的盐类,例如如苯二胺类、甲苯二胺类、苯胺类、羟基酚类、多羟基苯酚类、奈二胺类、二氨基吡啶类、二羟基喹啉类以及它们的盐类。亲水性溶剂可用醇类、酮类、乙缩醛类、酯类、脂肪酸类、含氮化合物、含硫化合物和含化合物等。表面活性剂可用阳离子表面活性、阴离子表面活性剂和非离子型表面活性剂。

据报道,日本将这一技术用于麻将牌的染色具体的做法是:在 250 毫升水中溶解 0.2 克聚氧化乙烯壬基苯基醚和 0.5 克硫酸亚铁,然后加入醋酸,调节溶液成微酸性后,加入 12 枚(约 15 克)的麻将牌竹片,煮沸 15 分钟后,冷却放置过夜。另外,将 0.6 克 2,6-吡

脛二醇硫酸盐溶解在 480 毫升水中,在 30℃左右加入浓氨水,将溶液 pH 值调节到 9.0。然后,将上述处理过的麻将牌竹片加入其中,于室温下在上下振动染色器中染色 20 小时,再加入 0.6 毫升 30%的过氧化氢,在室温下再染色 3 小时,即可将麻将的表面和内部染成均匀的黑褐色。

(3)紫红色竹材染色法。放围置在厨房搁板上的竹材,经过长期的烟熏,可使竹材染上带有光泽的紫红色彩,这种烟熏竹材的外观有独特的风格,可作为工艺品的制作材料。这一染色方法的缺点是染色的时间长,而且只适用于小规模的应用:通过研究,人们发现,将干燥的竹材放入 200℃的热油中处理,也同样可以达到烟熏竹材的效果,而且其加工性能也有所改善。这样既可以缩短生产周期,又可以大规模地用于工业生产。如果将热油换成不同的气体,通过不同的条件可以得到适合不同用途的烟熏竹材。具体的方法是:

将生材放入压力容器中,抽出容器中的空气,注入氩、氦、氖等惰性气体,或是二氧化硫、氮气和二氧化碳中的任何一种气体,也可以是两种或两种以上的混合气体。然后,在压力为 0.12~10MPa,温度为 100~300℃下,处理 30 分钟以上,便可制成内外均为紫红色,且表面有光泽的竹材。供处理的竹材可以是刚砍伐的青竹,也可以是已干燥且褪色的竹材。但是处理后,它们的颜色会有一些的变化。

处理过程中需注意的有:加压容器内不燃性气体的比率应在 90%以上,没有氧或只有极少量的氧气。如果氧气的含量过高,竹材就会在高温下燃烧而碳化发脆,外观色泽过深,加工性能变差。加热温度应在 100~300℃的范围内,尤以 150~180℃为好。竹材在容器内的加压加热时间随着竹材的种类、粗细程度等因素而变化,一般以 2~6 小时为好。如小于 30 分钟或大于 6 小时,处理后的竹材都不符合要求。

除了上面介绍的几种常见的染色方法以外,还有许多染色的方法。像在竹材的表面涂上荧光颜料一类的发光物质,可使竹制工艺品的颜色更加丰富。生化染色法是一种新的染色方法,这一方法是将染料注入正在生长的竹子的根部,染料随着竹子内的养分和水迁移到竹子内部的各个部分,以达到染色的目的。另外,还有一大类型的染色方法即竹材的碳化处理,将在下一节讨论。

三、注意事项

(1)各种竹材在染色前都要进行脱脂处理,一般采用氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液涂刷在竹材的表面,即可去脂。

(2)所有的染料最初以少量的溶剂溶解,然后再慢慢地加入溶剂至规定量,若一次加完,可能产生沉淀或造成难溶。

(3)配制染料所用的器皿应是瓷器、玻璃器等,而不宜用金属器皿,搅拌时也宜用玻璃棒。因金属器皿易被染料腐蚀,使金属离子进入染料中,使染料颜色不纯。

(4)各类性质不同的染料,不能混合使用(图 6-5-4)。同一类型的染料可以混合,混合后所产生的各种色泽的变化见图 6-5-5 和图 6-5-6。如它们之间的用量不同,则颜色也有一定的差别。

(5)碱性染料应避免用含钙或被磁化的硬水作染液,不然染料被分解为沉淀物。

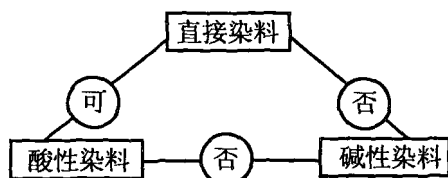


图 6-5-4 各种染料可混性示意图

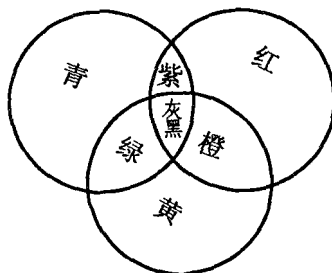


图 6-5-5 红、黄、青三色混合颜色的变化

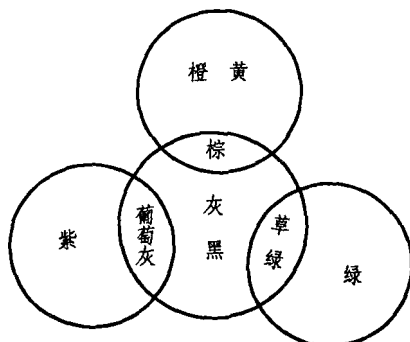


图 6-5-6 橙黄、灰、紫、绿四色混合后的颜色变化

(6)用酸性染料时不宜用碱性填充剂,如竹材表面带有酸性,可用 1~5%的硫酸水溶液涂刷一次。

(7)一般地染料易受光的影响,另外空气中氧,水分及温度的变化都有可能对染料造成不良的影响。染料在使用以后必须放置于暗处保存。

第三节 竹材的碳化着色法

竹材的碳化着色法是一项既古老又新颖的竹材着色技术。在古代,我国劳动人们就懂得火碳化法,使笔材染上黑褐色。随着现代科学技术的不断发展,出现了一些新的竹材碳化方法。

1. 火碳化法

火碳化亦称火烙法。淀粉,蛋白质和糖类等物质是易于碳化的物质,竹材含有大量的

淀粉,很容易用火碳化法碳化。火碳化法方法简单,一般用新砍伐的湿竹材,置于明火上烘烤,烘烤的时间与火势的大小,竹材的含水情况等有关。一般地,随意烘烤时间的延长,竹材的颜色加深,可以根据不同的需要而定。这种碳化方法的优点是简单易行。处理后,竹材的物理性能会有所变化,如机械强度降低等。

2. 酸碳化法

酸碳化法中的酸指的硫酸、硝酸和盐酸这一类的强酸,它们都具有很强的腐蚀性,与竹材接触后,会引起竹材表面的腐蚀,即碳化。具体的做法是:将酸调在黄泥浆里,再敷在正在生长的竹子的表面上,与酸泥接触的竹子表面就会碳化,没有与酸泥接触的表面则呈现原有的颜色,这样就可以制成斑竹。酸在泥中的含量为3%以下。酸不同,其碳化的颜色也不一样,硫酸为褐色,硝酸为黄色,盐酸为棕红色。也可将竹材浸渍在酸液中,根据浸渍时间的长短和酸的配比和浓度不同地掌握,可以染出各种程度的碳化色。

3. 浸渍碳化法

浸渍碳化法,是将待处理的竹材浸渍在液体中,再通过加热而使竹材呈现红色的一种方法。使用的浸渍液一般为聚乙二醇(PEG)。聚乙二醇一般广泛地用做表面活性剂、中性洗涤剂和增塑剂。用于竹材碳化的聚乙二醇其分子量宜用1500左右的。聚乙二醇在270℃以下不发生化学变化,燃点很高,蒸气压低,对金属、橡胶没有腐蚀作用,无毒。竹材经过聚乙二醇的浸渍处理,可防止干燥前的尺寸走样和发生裂缝。

加热的温度和时间直接影响到竹材碳化着色的程度。据日本实验,加热的温度宜取60—250℃,最好是在60—200℃之间,在这样的温度范围内不致引起竹材纤维受热而分解。加热时间应视所需的碳化着色程度和竹材的使用目的,以及竹材在处理槽中的浸渍情况等来决定。

浸渍碳化法操作简便,可使竹材的氧化或劣化等不利因素降到最低程度,而且使竹材从表面到内部着色均匀,保持良好的加工性能,为制作价值更高的工艺品提供了保证。

碳化着色法,具有永久性,并且具有防腐防蛀等特点,但经过碳化处理的竹材其机械强度会有所降低。碳化着色法主要用于竹工艺品及竹装饰材料的着色。