

网络出版时间:2014-02-28 13:13

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.03.025

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.03.025.html>

杨树活体枝桠材穿孔法染色效果研究

熊福全,刘盛全,余 敏,张 浩,周 亮,刘 凯,钱良存

(安徽农业大学 林学与园林学院,安徽 合肥 230036)

[摘 要] **【目的】**探索杨树枝桠材的染色加工技术,以使杨木可以作为装饰材使用,满足人们对装饰材色彩多样性的需求,提高木材的使用价值和使用率。**【方法】**采用立木染色中的穿孔法,以活性染料质量分数(0.2%,0.3%,0.4%)、pH 值(4,5,6)、染色时间(4,6,8 d)和渗透剂质量分数(0.03%,0.05%,0.07%)为染色因素,进行了杨树枝桠材染色正交试验,以上染率和色差为评定标准,选择染色最优条件。**【结果】**上染率在染料质量分数为 0.3%时达到最大值 61.41%,色差在染料质量分数为 0.4%时达到最大值 16.29。上染率和色差在 pH 值为 4 时分别达到最大值 69.33%,16.71,在 pH 值为 6 时有最小值 44.19%,14.48;在染色时间为 8 d 时分别达到最大值 63.80%,15.53;在渗透剂质量分数为 0.07%时分别达到最大值 60.57%,15.51,在渗透剂质量分数为 0.03%时有最小值 57.74%,15.31。染色的最优条件为:染料质量分数 0.4%,pH 值 4,染色时间 8 d,渗透剂质量分数 0.07%。**【结论】**上染率和色差随着染色时间的增加或渗透剂质量分数的增大而增大,随着 pH 值的增大而减小,随着染料质量分数的增大色差增大,而上染率先增大后减小。

[关键词] 杨树枝桠材;活性染料;穿孔法;染色

[中图分类号] S781.43

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2014)03-0099-06

Dyeing of living poplar branch by perforation dyeing method

XIONG Fu-quan, LIU Sheng-quan, YU Min, ZHANG Hao,
ZHOU Liang, LIU Kai, QIAN Liang-cun

(College of Forestry and Gardening, Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230036, China)

Abstract: **【Objective】** Dyeing processing for living poplar branch was explored to make poplar useful as decorative material and improve the value and utilization of poplar wood. **【Method】** Perforation method was adopted among the stumpage dyeing. Optimal dyeing conditions were determined by orthogonal experiment according to four factors, mass concentration of reactive dyes (0.2%, 0.3%, and 0.4%), pH value (4, 5, and 6), dyeing time (4, 6, and 8 d) and penetrating agent concentration (0.03%, 0.05%, and 0.07%). **【Result】** The maximum dye-uptake was 61.41% at the dyeing concentration of 0.3%. The maximum color difference was 16.29 at the dyeing concentration of 0.4%. The maximum dye-uptake and color difference were 69.33% and 16.71 at the pH of 4, respectively, while the minimum values were 44.19% and 14.48 at the pH of 6, respectively. The maximum dye-uptake and color difference were 63.80% and 15.53 at the dyeing time of 8 days, respectively. The maximum dye-uptake and color difference were 60.57% and 15.51 at the penetrating agent concentration of 0.07%, respectively, while the minimum values were 57.74% and 15.31 at the penetrating agent concentration of 0.03%, respectively. The optimal conditions of dyeing: the dyeing concentration was 0.4%, the pH value was 4, the dyeing time was 8 days,

[收稿日期] 2013-03-27

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30871972)

[作者简介] 熊福全(1987—),男,安徽岳西人,在读硕士,主要从事生物质材料综合利用研究。E-mail: xiongfquan@126.com

[通信作者] 刘盛全(1967—),男,安徽岳西人,教授,博士生导师,主要从事木材科学与技术研究。E-mail: liusq@ahau.edu.cn

and the penetrating agent concentration was 0. 07%. 【Conclusion】 Dye-uptake and color difference increased as the increase of dyeing time or concentration of penetrating agent, while they decreased as the increase of pH. As the increase of dyeing concentration, color difference increased, while dye-uptake increased followed by a decrease.

Key words: poplar branch; reactive dyes; perforation method; dyeing

以杨树为主的人工林速生树种,由于生长快、轮伐期短,其木材成为人造板行业的主要用材之一。但是由于其木材密度低,材质松软,材色单调,又没有清晰的花纹,所以不能直接用作装饰材料^[1]。木材染色是用高科技加工低品质木材的一种重要方法^[2]。速生低质木材通过染色加工,可仿制成名贵木材,从而提高木材的使用价值和满足人们对色彩多样性的要求,尤其在目前天然珍贵木材不断减少、而木材的市场需求量不断增加的情况下,研究和发 展木材染色加工技术越来越受到人们的广泛重视^[3]。木材染色方法按照木材的处理形态可以分为立木染色、实木染色、单板染色和碎料染色^[4]。相比其他染色方法,立木染色具有独特的优势:能够实现立木小径材的全组织整株染色;工艺设备简单、易操作,不污染环境;染色过程中不需要消耗大量的水资源,也不会产生大量污水^[5]。在染料选择上,活性染料可与纤维素、半纤维素反应形成共价结合的活性基团,在一定条件下可与木材反应形成稳定的化学键而固着在木材上^[6]。另外,活性染料价格低、色谱全、来源广、渗透性和化学稳定性好、染色工艺简单^[7-9]。早在 20 世纪 90 年代初,日本的饭田生穗^[10-11]就利用注入法对活立木染色,引起了木材学界的兴趣和关注,但在我国仅赵广杰^[12]和陈利虹^[4]做过一些研究,至今未能在生产中应用,因此仍有许多工作要做,并且有关立木染色中穿孔法染色的研究尚未见报道。此外,杨树的枝桠材在生产生活中经常被人们浪费或作为能源燃料,但叶翠仙^[13]研究表明,小径材、枝桠材可用于生产立木装饰板。既可设计成凹凸不平的立体装饰墙壁板、天花板,也可制作成表面平整、图案具有立体效果的地面、墙面、天花板的装修材料。

为此,本试验以杨树枝桠材为研究对象,采用立木染色中的穿孔法,选用活性染料对其染色。以染料质量分数、pH 值、染色时间和渗透剂质量分数为染色因素进行正交试验,测定上染率和色差,探讨染色的最优条件和染色因素对染色效果的影响,以期 为速生树种木材染色提供试验资料,为装饰材的 开发和利用提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验所用杨树枝桠材为种植在安徽农业大学农 萃园实验基地的 5 年生中林 46 杨(*Populus × eu-ramericana* (Dode) Guiner CL. Zhonglin-46)。染料选用活性大红(KN-3G),由上海佳英化工有限公司生产;渗透剂为平平加 O;pH 值调节剂选用质量 分数为 1%的硫酸水溶液和 1%的氢氧化钠水溶液。

主要仪器有酸度计(PHS-25C),上海康仪仪器 有限公司生产;紫外分光光度计(UV-1600),上海美 谱达有限公司生产;色差计(HP-200),深圳汉谱光 彩科技有限公司生产。

1.2 方 法

采用立木染色中的穿孔染色法,在 7 月份树木 蒸腾旺盛的时期进行试验。本研究事先对部分染色 因素进行了单因素试验,同时参考陈利虹^[4]在立木 染色中断面染色的研究结果,以染料质量分数(染料 质量占染料和水混合后溶剂质量的百分比)、pH 值 (水中加入染料和渗透剂均匀混合后溶剂的酸碱 度)、染色时间和渗透剂质量分数(渗透剂质量占渗 透剂和水混合后溶剂质量的百分比)为染色因素进 行正交试验,试验因素及水平详见表 1。

表 1 杨树活体枝桠材穿孔染色法的正交试验因素及其水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment for living poplar branch dyed with perforation dyeing method

水平 Level	染料质量分数/% Dyeing concentration A	pH 值 pH value B	染色时间/d Dyeing time C	渗透剂质量分数/% Penetrating agent concentration D
1	0.2	4	4	0.03
2	0.3	5	6	0.05
3	0.4	6	8	0.07

选用 $L_9(3^4)$ 正交表安排试样,每个试样选 3 个重复样本。选取直径在 3~4.5 cm 的杨树枝桠,通过人工修剪使每根枝桠上叶片面积大体相同且分布均匀。用开孔器在距离枝桠与主干分叉 10~15 cm 处开孔,每根枝桠上开 4 个孔,对试材编号。按表 1 设计的水平和正交试验方案配取溶液 2 000 mL,取其中 5 mL,用紫外分光光度计在波长为 625 nm 处测定染色前染液的吸光度。将剩余配好的溶液装入输液袋,输液袋下端的针头插入孔中,用少量胶水对孔口进行胶粘,最后统一开启输液袋开关。按照规定的时间染色后,将剩余染液加水至 1 995 mL,用玻璃棒搅拌均匀,取其中 5 mL,同样用紫外分光光度计在波长为 625 nm 处测定染色后染液的吸光度。上染率按公式 $R=(A_0-A_1)/A_0$ 计算^[1,14-17],其中 A_0 为染色前染液的吸光度, A_1 为染色后染液的吸光度。

颜色采用 CIE1976(L^*,a^*,b^*)表色系统测定^[18]。取一截未染色的杨树枝桠材,在干燥箱中干燥至含水率为 $(15\pm2)\%$,在横截面上随机取 3 处直径为 8 mm 的圆形,用色差计分别测量色度学参数

$L^*、a^*、b^*$,计算其平均值。染色后,在距离孔口 10 cm 处的横截面上,用同样的方法测量色度学参数。最后,计算杨树枝桠材染色前后的明度指数和色品指数差 $\Delta L^*、\Delta a^*、\Delta b^*$,并计算其染色处理前后的色差:色差= $[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{0.5}$ 。

2 结果与分析

2.1 杨树活体枝桠材穿孔染色正交试验结果

以杨树枝桠材上染率和色差为评价指标,表 2 中上染率和色差的数值为 3 次重复试验的平均值。由表 2 可以看出,对于上染率而言,B 因素(pH 值)的极差最大(25.14),其次是 C 因素(染色时间),为 8.86。说明 pH 值对杨木枝桠材上染率影响最大,其次是染色时间,然后依次为染料质量分数和渗透剂质量分数。从各因素不同水平上染率平均值看,A 因素在第 2 水平最好,B 因素在第 1 水平最好,C 因素在第 3 水平最好,D 因素也在第 3 水平最好。因此从上染率来分析, $A_2B_1C_3D_3$ 为其染色的最优工艺,即染料的质量分数为 0.3%,pH 值为 4,染色时间为 8 d,渗透剂质量分数为 0.07%。

表 2 杨树活体枝桠材穿孔染色的正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results of living poplar branch dyed with perforation dyeing method

序号 Sequence number	因素 Factor				试验结果 Experimental result	
	染料质量分数 Dyeing concentration A	pH 值 pH value B	染色时间 Dyeing time C	渗透剂质量分数 Penetrating agent concentration D	上染率/% Dye-uptake	色差 Color difference
1	1	1	1	1	60.70	15.75
2	1	2	2	2	58.56	14.36
3	1	3	3	3	47.23	13.88
4	2	1	3	2	76.23	16.76
5	2	2	1	3	63.40	15.05
6	2	3	2	1	44.60	14.23
7	3	1	2	3	71.07	17.61
8	3	2	3	1	67.93	15.95
9	3	3	1	2	40.73	15.32
上染率/% Dye-uptake	x_1	55.50	69.33	54.94	57.74	
	x_2	61.41	63.29	58.08	58.51	
	x_3	59.91	44.19	63.80	60.57	
	R	5.91	25.14	8.86	2.83	
色差 Color difference	x_1	14.66	16.71	15.37	15.31	
	x_2	15.35	15.12	15.40	15.48	
	x_3	16.29	14.48	15.53	15.51	
	R	1.63	2.53	0.16	0.20	

注: x_1,x_2,x_3 分别为第 1,2,3 水平所对应试验指标和的平均值;R 为极差。
Note: x_1,x_2 and x_3 represent average values of the sum of corresponding test indexes at the first level,the second level and the third level, respectively. R represents range.

由表 2 还可以看出,对于色差而言,B 因素(pH 值)的极差最大(2.53),其次是 A 因素(染料质量分数),极差为 1.63。说明 pH 值对杨木枝桠材色差影

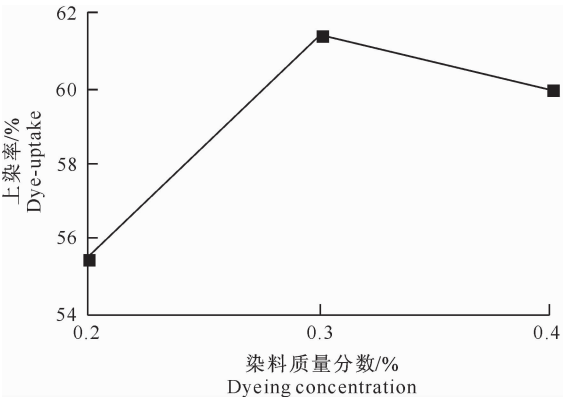
响最大,其次是染料质量分数,然后依次为渗透剂质量分数和染色时间。从各因素不同水平平均值看,A 因素在第 3 水平最好,B 因素在第 1 水平最好,C

因素和 D 因素均在第 3 水平最好。因此从色差来分析, $A_3B_1C_3D_3$ 为其染色的最优工艺, 即染料的质量分数为 0.4%, pH 值为 4, 染色时间为 8 d, 渗透剂质量分数为 0.07%。

综合上染率和色差的极差结果分析, B 因素在第 1 水平、C 因素在第 3 水平、D 因素在第 3 水平均为染色的最优条件。就染料质量分数而言, 由于其对色差的影响要大于对上染率的影响, 因此选取第 3 水平。据此确定染色的最优工艺条件为: 染料质量分数 0.4%, pH 值 4, 染色时间 8 d, 渗透剂质量分数 0.07%。

2.2 染色因素对杨树活体枝桠材穿孔染色效果的影响

2.2.1 染料质量分数 染料质量分数对上染率和



色差的影响见图 1。由图 1 可以看出, 随着染料质量分数的增加, 上染率增加, 在染料质量分数为 0.3% 时达到最大值, 为 61.41%; 随着染料质量分数的继续增大, 上染率反而下降。色差随着染料质量分数的增大而持续增大, 在染料质量分数为 0.4% 时达到最大值, 为 16.29。这可能是由于染液质量分数增大, 染液中染料分子数量相应增加, 因而冲破分子间作用力与木材纤维表面碰撞接触的几率增大, 木材上染率和色差也就会增加^[19]。然而当染料质量分数达到一定值后, 随着质量分数的继续增加, 染液的黏度就会变大, 黏度大虽易于染着, 却使得染料分子的渗透速率减慢^[20], 导致上染率降低, 但对色差没有影响。

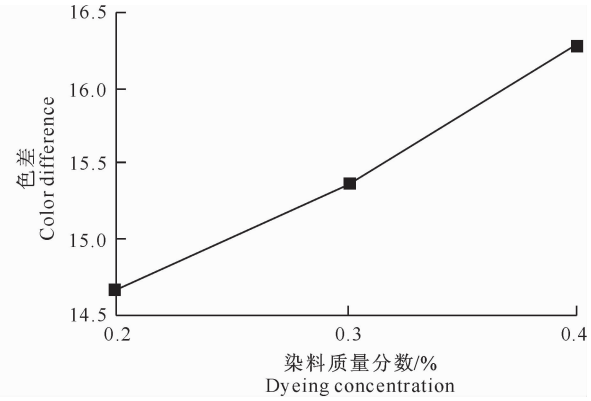
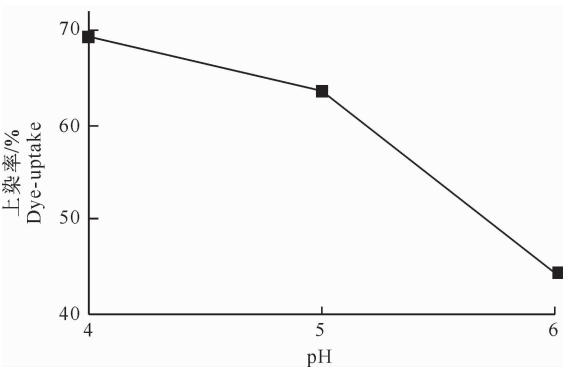


图 1 染料质量分数对杨树活体枝桠材穿孔法染色上染率和色差的影响

Fig. 1 Effects of dyeing concentration on dye-uptake and color difference of living poplar branch dyed with perforation dyeing method

2.2.2 染液 pH 值 由图 2 可以看出, 上染率和色差均随 pH 值的增大而迅速减小。在 pH 值为 4 时, 上染率和色差已经达到最大值, 分别为 69.33% 和 16.71; 在 pH 值为 6 时, 上染率和色差均为最小值, 分别为 44.19% 和 14.48。这是由于染液 pH 值影响着染料在水中的分散程度和与木材结合的速度。



度。染液 pH 值小, 染色时间短, 染色均匀稳定, 但对木材的腐蚀大, 木材强度明显下降; 染液 pH 值大, 染色时间长, 染色后的木材色牢度不稳定, 易褪色, 但木材强度无明显变化^[17]。当 pH 值为 4 时, 染料在水中的分散程度大, 其与木材结合的速度快, 最终造成染色时上染率高、色差大。

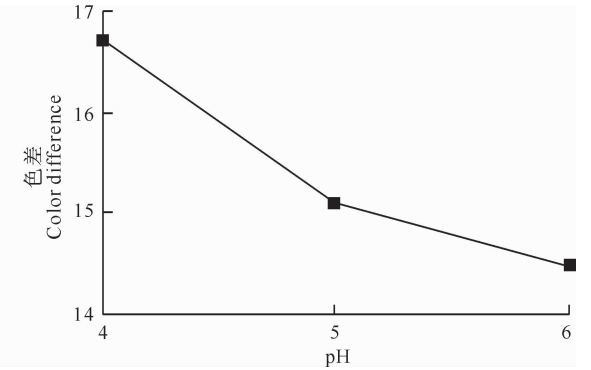


图 2 pH 值对杨树活体枝桠材穿孔法染色上染率和色差的影响

Fig. 2 Effects of pH value on dye-uptake and color difference of living poplar branch dyed with perforation dyeing method

2.2.3 染色时间 图 3 显示,随着染色时间的增加,上染率和色差均增加,且对上染率的提升效果非常显著。在染色 8 d 时上染率和色差均达到最大值,分别为 63.80%和 15.53。这是由于在立木染色中,染料在杨树中主要通过导管传导,导管壁表面吸附的染料主要通过纹孔扩散和渗透进入木材内部。

但这个过程需要一定的时间,时间短,染料很难透入,但一旦把通道打通,渗透和扩散速率就会加快,因而造成后期上染率增加和色差增大的速率加快。但 8 d 后,树枝叶片已经基本枯萎,蒸腾作用很小,因此上染率和色差很难进一步增加。

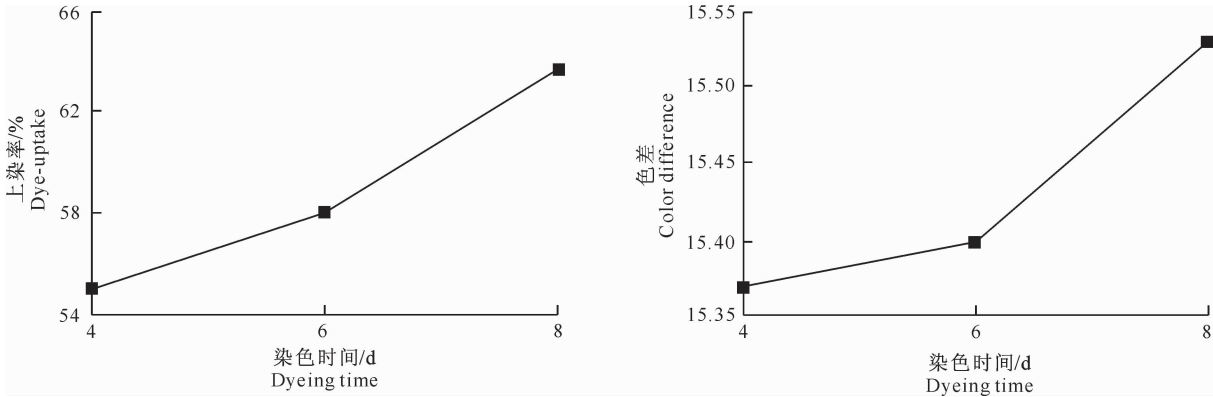


图 3 染色时间对杨树活体枝桠材穿孔法染色上染率和色差的影响

Fig. 3 Effects of dyeing time on dye-uptake and color difference of living poplar branch dyed with perforation dyeing method

2.2.4 渗透剂质量分数 由图 4 可以看出,随着渗透剂质量分数的增加,上染率和色差均增大。在渗透剂质量分数为 0.03%时,上染率和色差均最小,分别为 57.74%和 15.31;在渗透剂质量分数为 0.07%时,上染率和色差达到最大值,分别为 60.57%和 15.51。其原因在于渗透剂平平加 O 是

一种非离子型表面活性剂,可以降低染液的表面张力,提高染液在木材界面上的润湿性,较大地增强木材中水和染料的浸渍能力^[19]。因此,随着渗透剂质量分数的增加,立木染色时的上染率增加、色差增大。

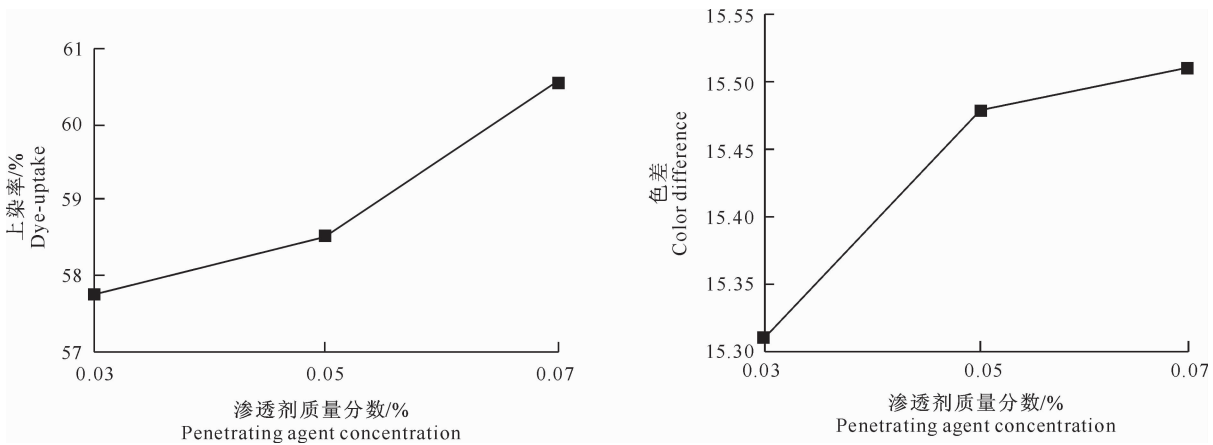


图 4 渗透剂质量分数对杨树活体枝桠材穿孔法染色上染率和色差的影响

Fig. 4 Effects of penetrating agent concentration on dye up-take and color difference of living poplar branch dyed with perforation dyeing method

3 结 论

杨树活体枝桠材采用穿孔法染色时,对上染率产生影响的各因素排序依次为:pH 值>染色时间>染料质量分数>渗透剂质量分数,对色差影响

的各因素排序依次为:pH 值>染料质量分数>渗透剂质量分数>染色时间。杨树枝桠材穿孔法染色的最优工艺条件为:染料质量分数 0.4%,pH 值 4,染色时间 8 d,渗透剂质量分数 0.07%。此外,随着染料质量分数的增大,上染率先增大后减小,而色差

持续增大;色差和上染率随着 pH 值的增大而减小,随着染色时间的增加或渗透剂质量分数的增大而增大。

[参考文献]

[1] 周 宇. I-214 杨木单板染色及其光变色的规律研究 [D]. 北京:中国林业科学研究院,2003.
Zhou Y. Study on the mechanism for veneer of poplar I-214 dyeing and color changing [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry,2003. (in Chinese)

[2] Li H,Li X G,Chen W M. Study on dyeing properties of acid dyes for different tree species [J]. Applied Mechanics and Materials,2011,58:205-208.

[3] 邓 洪,廖 齐,胡云楚. 活性染料在木材染色中上染率的研究 [J]. 染料与染色,2004,41(7):358-359.
Deng H,Liao Q,Hu Y C. Studies on the uptake of reactive dyes for dyeing wood [J]. Dyestuff and Coloration,2004,41(7):358-359. (in Chinese)

[4] 陈利虹. 毛白杨立木染色技术研究 [D]. 保定:河北农业大学,2008.
Chen L H. Study on stumpage dyeing technology of *Populus tomentosa* [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei,2008. (in Chinese)

[5] 陈利虹,刘志军,刘 智,等. 毛白杨小径材断面浸注法染色因素对上染率的影响 [J]. 林业科技,2008,33(4):42-45.
Chen L H,Liu Z J,Liu Z,et al. Effect of small diameter log of *Populus tomentosa* dyeing factors to up-take [J]. Forestry Science & Technology,2008,33(4):42-45. (in Chinese)

[6] 章 杰. 现代活性染料技术进展 [J]. 印染,2004(2):37-42.
Zhang J. Technical developments in modern reactive dyestuffs [J]. Dyeing and Finishing,2004(2):37-42. (in Chinese)

[7] 吕荣文,高崑玉. 活性染料的发展趋向 [J]. 染料与染色,2004,41(3):131-136.
Lü R W,Gao K Y. Recent developments in reactive dyes [J]. Dyestuff and Coloration,2004,41(3):131-136. (in Chinese)

[8] Lewis D M. Recent developments in reactive dyes:Chemistry and application process [J]. Advances in Colour Science and Technology,2001,4(2):41.

[9] 杨 薇,杨新玮. 国内外活性染料进展 [J]. 染料工业,2001,38(2):5-7.
Yang W,Yang X W. Recent developments in reactive dyes at home and broad [J]. Dyestuff Industry,2001,38(2):5-7. (in Chinese)

[10] 饭田生穗. 立木注入法による材の染色:Ⅲ. 木材染色探讨 [R]. 东京:东京大学农学部,1991.
Ikuho I. Dyeing of xylem utilizing the sap flow of living tress:Ⅲ. The discussioin of wood dyeing [R]. Tokyo: Agricultural

Faculty of Tokyo University,1991. (in Japanese)

[11] 饭田生穗. 立木注入法による材の染色:Ⅳ. 穿孔法染色 [R]. 东京:东京大学农学部,1991.
Ikuho I. Dyeing of xylem utilizing the sap flow of living trees:Ⅳ. Perforation dyeing method [R]. Tokyo: Agricultural Faculty of Tokyo University,1991. (in Japanese)

[12] 赵广杰. 立木染色技术方法:中国,98102444. 0 [P]. 1998-06-18.
Zhao G J. Technology and method of stumpage dyeing:China,98102444. 0 [P]. 1998-06-18. (in Chinese)

[13] 叶翠仙. 小径材的实木化综合开发与应用前景 [J]. 木材工业,1999,13(5):24-25.
Ye C X. Discussion on application prospect and comprehensive development of small-diameter logs [J]. China Wood Industry,1999,13(5):24-25. (in Chinese)

[14] 赵雅琴,魏玉娟. 染料化学基础 [M]. 北京:中国纺织出版社,2006.
Zhao Y Q,Wei Y J. The foundation of dye chemistry [M]. Beijing:China Textile & Apparel Press,2006. (in Chinese)

[15] 张海燕,胡雪敏,何永敬,等. 天竹针织品活性染料染色性能的研究 [J]. 针织工业,2003(5):69-70.
Zhang H Y,Hu X M,He Y J,et al. Study of the dyeing properties of bamboo fiber knitted fabrics using reactive dyes [J]. Knitting Industries,2003(5):69-70. (in Chinese)

[16] 李春生,王金林,王志同,等. 杨木单板染色染料上染率研究 [J]. 中国人造板,2006(11):9-13.
Li C S,Wang J L,Wang Z T,et al. Research on dye uptake of poplar veneer dyeing [J]. China Wood-Based Panels,2006(11):9-13. (in Chinese)

[17] 熊国兵. 速生杨木染色、增强及尺寸稳定性性能研究 [D]. 南京:南京林业大学,2005.
Xiong G B. Study on dyeing,enhancement and dimensional stability of fast-growing poplar [D]. Nanjing:Nanjing Forestry University,2005. (in Chinese)

[18] 段新芳. 木材颜色调控技术 [M]. 北京:中国建材工业出版社,2002.
Duan X F. Wood color control technology [M]. Beijing:China Building Materials Press,2002. (in Chinese)

[19] 李 红. 毛白杨木材染色技术研究 [D]. 北京:北京林业大学,2005.
Li H. Study on dyeing technology of *Populus tomentosa* [D]. Beijing:Beijing Forestry University,2005. (in Chinese)

[20] 彭万喜,李凯夫,何嘉凤,等. 尾巨桉仿黑胡桃的染色工艺研究 [J]. 木材加工机械,2005(2):15-18.
Peng W X,Li K F,He J F,et al. Study on dyeing technique timor mountain gum×flooded gum veneer for black walnut [J]. Wood Processing Machinery,2005(2):15-18. (in Chinese)