

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.009

塑木复合材料用木粉的染色工艺研究

文水平¹, 丁恩勇²

(1. 广东职业技术学院轻化工程系, 广东佛山 528041; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘要: 将木粉经阳离子改性剂接枝改性后, 利用筛选出的合适的直接耐晒型染料进行染色。染色后的木粉具有较优良的染色性能, 上染百分率、染料保留率(水洗染色牢度)均比较理想, 同时染色残液补加染料后二次染色的木粉与初始染液染得的木粉色差少。染色残液可循环利用, 减少污水的排放, 达到环保的要求。

关键词: 木粉; 直接耐晒染料; 接枝改性

中图分类号: TQ320.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0036-04

Study on Dyeing Process of Wood Flour of Plastic Wood Composite Material

Wen Shuiping¹, Ding Enyong²

(1. Dept. of Light Chemistry Engineering, Guangdong Polytechnic, Foshan 528041, China;

2. Institute of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: After being modified with cationic grafting agent, the wood flour was dyed with the properly screened direct fast dyes. The dyed wood flour perform excellent dyeing properties, such as good dye uptake, high retention of dyes (ideal color fastness to washing). Furthermore, there is only small color difference of the wood flour between that dyed with the supplemented residue dyebath and that dyed with initial fresh dyebath. The residue dyebath could be recycled to reduce the discharge of sewage, and to meet environmental requirements.

Keywords: wood flour; direct fast dyes; graft modify

塑木复合材料兼具塑料的耐水防腐和木材的质感等特性, 因而成为一种性能优良并十分耐用的室外建材如地板、栅栏、椅凳、园林或水岸景观等, 还可替代港口、码头等使用的木质构件以及替代木材制造各种包装物、托盘、仓垫板等, 其用途极为广泛。由于加工中所用的塑料既可是新塑料, 也可是废旧塑料, 所以塑木材料的出现大大减轻了塑料因难以自然降解而造成对环境的破坏。此外, 我国作为一个森林覆盖率极低的国家, 对木材的有效利用或寻找新的木材替代物越来越重要。

使用塑料或回收塑料及废旧木屑乃至竹、花生壳、椰子壳、亚麻、秸秆、稻糠等天然植物纤维粉末为原料加工而成的塑木, 在减轻污染、保护生态环境的同时, 也能节约宝贵的自然资源, 所以国内外都在竞相开发塑木材料的相关技术, 但尚未见有关塑木复合材料所用木粉的染色研究报道^[1-3]。木粉的染色属于化学加工范畴, 传统染色技术常会产生废水和废液。因同时考虑到塑木多作为一种实用的户外露天的水岸景观或装饰材料, 笔者对木粉接枝改性, 再进行染色, 探索一种工艺简单、染料上染百分率高、

残液可循环使用, 废水排放少且染色木粉耐晒牢度、水浸牢度高的染色工艺。

1 实验部分

1.1 原材料

木粉: 江苏南京市大源木塑有限公司;
阳离子改性剂 1[#]: 广州创越化工有限公司;
阳离子改性剂 2[#]: 广东德美精细化工有限公司;
阳离子改性剂 3[#]: 佛山市威腾化工有限公司;
染料(直接染料系列、直接耐晒系列、酸性染料、阳离子染料): 广州市荣庆化学制品有限公司;
元明粉: 四川眉山天和化工有限公司;
渗透剂 LSN: 阴离子型, 广州市琪欣化工有限公司。

1.2 设备和仪器

紫外可见分光光度计: UV756CRT 型, 上海佑科仪器仪表有限公司;

联系人: 文水平, 副教授, 主要从事纺织化学与染整工程专业的教学与研究

收稿日期: 2013-02-06

电子分析天平:BT 125D 型,称量范围 0~120 g,精度 0.1 mg,北京赛多利斯科学仪器有限公司;

普通电子天平:DT1000A 型,量程 1 000 g,精度 0.01 g,常熟市意欧仪器仪表有限公司;

恒温鼓风干燥箱:上海索谱仪器有限公司;

循环水真空泵:SHZ-D Ⅲ型,巩义市予华仪器有限公司;

红外线染色试样机:HS-B 型,鹤山精湛染整设备厂有限公司;

常温摇摆式小样染色机:AS-12 型,鹤山精湛染整设备厂有限公司;

电脑测色仪:Datacolor 600 型,美国德塔公司。

1.3 染色原理及方法

木粉由纤维素、半纤维素和木素及少量其他成分组成,其中主要成分是纤维素。纤维素中含有丰富的亲水性基团,如羟基(—OH)、羧基(—COOH)等官能团。染料可以通过氢键、范德华力或离子键作用力与木粉纤维相结合。为了获得颜色均匀的透染效果,木粉染色主要采用小浴比常压加热浸染方式进行加工。目前常用于木材染色的染料有直接染料、碱性染料、酸性染料、活性染料。但是活性染料染色相对比较麻烦,首先是染色中需加元明粉之类的强电解质进行促染,其次染色后期阶段需加纯碱固色来提高水洗牢度,可一部分染料在与纤维固色的同时,也有部分染料在纯碱作用下水解,造成染色后的残液与新配染液有差异,所以残液无法重复使用,废水处理成本高,所以笔者主要对比了直接染料、阳离子染料、酸性染料的染色效果。

1.4 染色性能测试

上染百分率:先利用紫外可见分光光度计扫描某染料溶液的最大吸收波长,测试并制得吸光度与染液浓度之间关系的标准曲线,随后测得木粉染色后残液的吸光度,并通过标准曲线获知染料浓度,进而换算出染料剩余量。由上染染料量与投入染料量算出上染百分率。

染料保留率:按照浴比 1:10,将染色木粉在 98℃热水中煮 10 min,真空抽滤后用紫外可见分光光度计测试滤液的吸光度,通过标准曲线获得染液浓度,并算出染色木粉水煮后掉下来的染料量,由掉下来的染料量与染色木粉水煮前上染的染料总量间接算出染料保留率,保留率越高,说明染色木粉的水浸牢度或耐热水洗牢度高。

总色差 ΔE :染色后的木粉真空抽滤,然后分别将滤饼状木粉烘干,在电脑测色仪上直接测试初次染色木粉和二次残液染色木粉之间的色差值。

2 结果与分析

2.1 染料筛选

分别用不同类型的普通型直接纸张绿(HGF)、耐晒型直接造纸黄(H-DL)、直接耐晒兰(BRL)、高浓玫瑰精(阳离子染料)、酸性金黄 G 对木粉进行染色。

系列直接染料和高浓玫瑰精的染色工艺为:按照浴比 1:10,在规定的常温下的水中加入计量好的染料、渗透剂搅匀,再加入木粉,搅拌下按一定的升温速率升到 95℃,染 15 min 后,再加入元明粉,继续染 15 min,随后冷却到 60℃,并抽滤,最后测试滤液的染料浓度。染色处方见表 1,染色结果见表 2。

酸性染料的染色工艺为:按照浴比 1:10,在规定的常温下的水中加入冰醋酸调节到所需 pH 值,再加入计量好的染料、渗透剂搅匀,随后加入木粉,搅拌下按一定升温速率升到 95℃,直接染 30 min,随后冷却到 60℃,抽滤并测试滤液的染料浓度。染色结果如表 3 所示。

表 1 染色处方

试样编号	元明粉/(g·L ⁻¹)	渗透剂 LSN/(g·L ⁻¹)	染料用量/%
1 [#]	0	0	2
2 [#]	0	1	2
3 [#]	20	0	2
4 [#]	20	1	2

表 2 木粉上染百分率和染料保留率

试样编号	上染百分率				染料保留率				%
	HGF	H-DL	BRL	高浓玫瑰精	HGF	H-DL	BRL	高浓玫瑰精	
1 [#]	37.50	75.63	93.47	45.05	45.53	48.26	79.25	51.07	
2 [#]	38.28	76.61	94.43	52.53	49.12	50.41	79.33	52.31	
3 [#]	55.67	96.79	98.79	58.56	50.24	52.09	80.04	53.14	
4 [#]	59.34	96.40	98.28	59.39	50.78	53.43	80.89	53.55	

表 3 酸性金黄 G 染色处方、上染百分率及染料保留率

项目	试样编号			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
染液 pH 值	4	5	6	7
渗透剂 LSN/(g·L ⁻¹)	0	1	0	1
酸性金黄 G 用量/%	2	2	2	2
上染百分率/%	54.84	55.28	55.12	55.76
染料保留率/%	82.35	84.27	85.46	83.78

从表 2 和表 3 可以看出,普通的直接纸张绿 HGF 和直接造纸黄 H-DL 在加了促染剂元明粉及渗透剂的情况下,上染百分率稍有提高,但均不理想,染液中残余染料较多,可能是普通的直接纸张绿

HGF 及造纸黄 H-DL 与纤维之间的作用力不强,造成上染百分率不高。同样原因,即使上染到木粉后,在热水洗过程中染料也被洗下来。直接耐晒染料则因其分子量比一般直接染料高,与木粉的亲和力大,上染百分率与染料保留率都相对较高。但染料保留率还不是最理想,所以后续需要设法提高直接耐晒染料的耐水洗牢度。高浓玫瑰精是一种水溶性阳离子染料,而纤维素纤维在中性条件下带负电荷,阳离子染料与纤维之间主要是靠离子间作用力相结合,作用力不强,所以上染百分率和耐水洗牢度不够好。

表 3 中采用的是酸性染料,它的染料保留率相对较高,但酸性染料是一种水溶性阴离子染料,在酸性条件下主要对木粉中的木素成分着色,对纤维素的上染率不高,对木粉的总体上染百分率不高,所以不宜作为木粉染色用染料。

2.2 接枝改性剂的选择

直接耐晒型染料的上染百分率较高,但染色后热水洗过程中仍有一定程度掉色现象,耐水洗牢度还不理想,因此在木粉染色前试图用不同阳离子改性剂先将木粉进行接枝改性。随后再用直接耐晒型染料染色,并通过染色效果评价改性剂的优劣。另

因木粉已经是细小颗粒,渗透剂及元明粉的加入对提高上染百分率作用不大,同时考虑实际操作及成本,染色中未再加渗透剂及元明粉,结果见表 4。

表 4 不同改性剂对木粉染色性能的影响

改性剂 种类	上染百分率			染料保留率		
	BRL	直接耐 晒红	直接耐 晒橙	BRL	直接耐 晒红	直接耐 晒橙
1 [#]	99.73	95.45	94.85	90.12	89.27	91.72
2 [#]	99.83	95.62	96.67	95.24	94.64	93.89
3 [#]	99.75	93.47	97.34	91.35	88.32	90.46
未添加	93.74	92.21	96.86	78.58	73.45	79.36

从表 4 看出,相比较未改性试样,木粉改性后的上染百分率得到提高的同时,耐水洗牢度大大改善,尤其是 2[#] 改性剂对染色木粉的染料保留率提高幅度最大。主要是因为木粉接枝改性后带上阳电荷,染料与木粉之间的作用力在原有的范德华力、氢键的基础上增加了离子键,提高了木粉与染料的亲和力,故染料的上染百分率和牢度都有所提高。2[#] 改性剂与木粉形成共价键,结合最为紧密,故其作用较为明显,将其作为木粉的阳离子接枝改性剂。

2.3 改性剂用量的确定

采用不同用量的 2[#] 改性剂对木粉进行改性,再用不同染料和染料用量进行染色,所测数据见表 5。

表 5 不同用量 2[#] 改性剂改性木粉后对不同浓度直接染料染色性能影响

项目	改性剂 用量 /%	直接耐晒红用量 / %					直接耐晒橙用量 / %					BRL 用量 / %				
		0.1	0.5	1	2	4	0.1	0.5	1	2	4	0.1	0.5	1	2	4
上染百分率 / %	2	98.75	98.38	97.30	95.58	83.85	99.22	98.97	97.86	96.82	93.64	99.89	99.45	99.28	99.17	94.82
染料保留率 / %		97.68	97.15	96.84	94.71	87.52	97.45	96.01	94.34	93.47	88.23	96.76	96.41	95.49	95.09	90.79
上染百分率 / %	5	99.85	98.95	98.34	96.89	90.27	99.91	98.74	98.31	96.97	94.72	99.94	99.64	99.36	99.21	98.13
染料保留率 / %		98.77	97.38	97.33	97.28	93.13	97.78	97.43	96.54	94.68	93.89	97.58	97.43	96.74	95.68	93.40

从以上实验结果来看,当染料用量增加即在染深色的时候,染料的上染百分率及染色木粉的耐水洗牢度都有所下降,但是在木粉改性剂用量多的情况下,上染百分率和染料保留率下降幅度低一点。

综合考虑成本,在染中浅色时接枝改性剂用量在 2% 即可,若染深色,改性剂用量为 5% 比较合适。

2.4 残液二次染色与初始染色的对比

将接枝改性木粉染色后的滤液,在补加一定量的染料回到初始染色时染料浓度的情况下,再加入接枝改性过的木粉进行染色,随后抽滤测试滤液的染料浓度以及对比两次染色木粉的色差 ΔE 。

表 6、表 8 和表 10 示出采用 2% 用量的 2[#] 改

性剂对木粉进行改性后,用直接耐晒红、耐晒橙和 BRL 初始染液与二次染液再染的各项性能对比。表 7、表 9 和表 11 示出采用 5% 用量的 2[#] 改性剂对木粉进行改性后,用直接耐晒红、耐晒橙和 BRL 初始染液与二次染液再染的各项性能对比。

表 6 采用 2% 改性剂后直接耐晒红的初始染液与

项目	二次染液再染的各项性能对比					
	直接耐晒红用量 / %					
	0.1		0.5		1.0	
染液种类	初始	二次	初始	二次	初始	二次
上染百分率 / %	98.75	98.46	98.38	98.12	97.30	97.05
染料保留率 / %	97.68	97.57	97.15	96.89	96.84	96.74
ΔE	0.12		0.15		0.11	

表 7 采用 5% 改性剂后直接耐晒红的初始染液与
二次染液再染的各项性能对比

项目	直接耐晒红用量 / %			
	2		4	
染液种类	初始	二次	初始	二次
上染百分率 / %	96.89	96.12	90.27	89.32
染料保留率 / %	97.28	97.76	93.13	92.91
ΔE	0.13		0.20	

表 8 采用 2% 改性剂后直接耐晒橙的初始染液与
二次染液再染的各项性能对比

项目	直接耐晒橙用量 / %					
	0.1		0.5		1.0	
染液种类	初始	二次	初始	二次	初始	二次
上染百分率 / %	99.22	98.89	98.97	98.32	97.86	97.42
染料保留率 / %	97.45	97.12	96.01	95.76	94.34	94.02
ΔE	0.13		0.21		0.16	

表 9 采用 5% 改性剂后直接耐晒橙的初始染液与
二次染液再染的各项性能对比

项目	直接耐晒橙用量 / %			
	2		4	
染液种类	初始	二次	初始	二次
上染百分率 / %	96.97	96.24	94.72	94.04
染料保留率 / %	94.68	93.76	93.89	92.72
ΔE	0.3		0.2	

表 10 采用 2% 改性剂后 BRL 的初始染液与
二次染液再染的各项性能对比

项目	BRL 用量 / %					
	0.1		0.5		1.0	
染液种类	初始	二次	初始	二次	初始	二次
上染百分率 / %	99.89	99.49	99.45	98.47	99.28	98.51
染料保留率 / %	96.76	96.32	96.41	95.78	95.49	94.89
ΔE	0.10		0.12		0.15	

表 11 采用 5% 改性剂后 BRL 的初始染液与
二次染液再染的各项性能对比

项目	BRL 用量 / %			
	2		4	
染液种类	初始	二次	初始	二次
上染百分率 / %	99.21	98.43	98.13	97.37
染料保留率 / %	95.68	95.05	93.40	92.02
ΔE	0.23		0.27	

1 月份塑机出口环比有所回升

从 2012 年年底的数据显示,全球经济回暖迹象明显,而我国的出口业务也开始逐步增长。据海关数据统计,2013 年 1 月份我国出口塑料机械 13 933 台,出口金额 15 107.1 万美元,环比增长了 2.2%。一方面表明经济在持续好转,另一方面也说明政策开始显效。当然,这也不排除季节性的调整。

实际上 1 月份塑机出口金额同比还下滑了 6.9%,这表明经济或需求还没有回升到之前的状态,目前正处在一种工业增速回升,但制造业投资增速依然呈回落的态势。另外 1 月进口塑机金额同比下滑了 5.2%,也使得 1 月我国塑机贸易顺差同比扩大。

从表 6 ~ 表 11 可以看出,在初始染色残液中补加入染料达到原来染液的浓度时,它的上染百分率和染料保留率与初始染液的相差不大,这说明染色后的残液不需要排放,可以循环利用,这样不仅可以节省染料和水,还可以节省污水处理费用;更主要是减少对环境的污染。初始染液和补加染料的残液染出来的木粉色光上稍有点偏差,但 ΔE 基本在 0.3 以内。

3 结论

通过系列试验筛选出直接耐晒型染料对预先经过阳离子改性剂接枝改性过的木粉进行染色,提高上染百分率和水洗牢度,能满足户外塑木材料的要求。为节约成本,染中浅色时,接枝改性剂用量为 2% 即可,染深色时改性剂用量为 5% 比较合适。且改性后再染色的新工艺对木粉染色来讲,残液染色色差变化不大,能控制在合理要求范围内,染色后的残液可以利用,不仅可以节省染料和水,降低生产成本,还可以节约污水处理费用,有利于保护环境。

参考文献

- [1] 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,2004,26(6):358-359.
Deng Hong, Liao Qi, Hu Yunchu. Studies on the uptake of reactive dyes for dyeing wood[J]. Dyestuffs and Coloration, 2004,26(6):358-359.
- [2] 段新芳,孙芳利,朱玮,等. 壳聚糖处理对木材染色的助染效果及其机理的研究[J]. 林业科学,2003,39(6):126-130.
Duan Xinfang, Sun Fangli, Zhu Wei, et al. Effects of wood dyeing pretreated with Chitosan and its mechanism for color improvement by Chitosan[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2003,39(6):126-130.
- [3] 李红,于志明. 染料与木材结合机理的研究[J]. 北京林业大学学报,2005,27(4):78-81.
Li Hong, Yu Zhiming. Combinative mechanism between dyestuff and wood[J]. Journal of Beijing Forestry University,2005,27(4):78-81.

从产品类别看,1 月出口注塑机 2 191 台,出口金额 8 585.6 万美元,出口金额同比增长了 8.6%,占塑机总出口额的 56.8%。但另外挤出机、吹塑机、真空模塑机及其它热成型机均出现了不同程度的下滑。

值得注意的是,1 月份从我国进口注塑机的国家出现了一些异常。在 2012 年,从我国进口注塑机的国家是泰国,2012 年泰国平均每月从我国进口注塑机 848.1 万美元,而 2013 年 1 月份从我国进口注塑机只有 602.7 万美元。巴西则基本与 2012 年平均水平持平。

从长期来看,印度尼西亚和土耳其市场一直都比较稳定,也是我国企业未来可以开拓的市场。(聚风)