

# 杉木光变色的 FTIR 光谱分析

王小青, 费本华, 任海青\*

中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

**摘要** 暴露于室外环境的木材或木制品, 由于受气候因子的作用其表面性状和品质发生劣化, 主要表现为木材变色, 大大降低其利用价值。以人工林杉木为研究对象, 利用模拟太阳辐射的氙光衰减仪对木材表面进行光劣化处理, 采用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱技术分析了木材光变色过程中化学成分的变化, 建立了木材变色与化学成分变化之间的关系。试验结果表明: 光照过程中, 1 512、1 462、1 269 和 1 227  $\text{cm}^{-1}$  处与木质素有关的吸收峰强度明显降低, 1 720~1 735  $\text{cm}^{-1}$  处非共轭羰基伸缩振动吸收明显增强, 木材表面发生光氧化反应, 木质素明显降解, 同时不断有新的羰基化合物生成; 光照 80 h 内, 木质素的降解以及羰基化合物的生成速度较快, 此后变化不显著; 木材表面部分多糖物质 (纤维素和半纤维素) 被氧化降解。研究表明, 木材光照过程中的颜色变化 ( $\Delta E^*$ ) 与木质素的降解以及羰基官能团的生成密切相关。

**关键词** 杉木; 光变色; 木质素; FTIR

**中图分类号:** S781.4 **文献标识码:** A **DOI** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1272-04

## 引言

木材或木制品暴露于室外环境, 由于受到太阳辐射、雨水淋浴、温度变化等气候因子的作用, 其表面会发生缓慢而复杂的物理、化学变化, 导致木材表面变色、粗糙或产生细微裂纹, 使得木材品质劣化并影响涂饰和胶合性能。其中, 太阳辐射中的紫外光是引起木材降解的最主要因素<sup>[1]</sup>。木材细胞壁的主要组成物质为纤维素、半纤维素和木质素。紫外光所提供的能量足以打开木材成分中某些化学键, 形成自由基。木材中各组分吸收光能产生自由基的能力不同, 其中木质素是一种非结晶的具有芳香特性的苯基丙烷衍生物, 极易吸收紫外光发生化学反应, 形成新的有色物质, 导致木材表面降解和变色<sup>[2-5]</sup>。木材表面光降解的程度受树种 (针叶材、阔叶材)、解剖构造 (早、晚材)、抽提物等木材性质的影响, 另外也受辐射光波长、温度、湿度等环境因子的影响<sup>[6-9]</sup>。

傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱技术是鉴别物质和分析物质结构的有效手段, 具有方便、快捷、精度高等特点, 已被广泛应用于高分子化合物结构分析<sup>[10]</sup>、药物鉴定<sup>[11]</sup>、农作物品种识别<sup>[12]</sup>等方面的研究。本文以我国亚热带地区主要速生树种杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 为实验对象, 采用 FTIR 光谱技术分析木材表面光劣化过程中化学成分的变化, 探讨光变色与木材化学成分变化的关系, 以揭示木材光变色

机理。

## 1 实验部分

### 1.1 光劣化处理

人工林杉木采集于湖南省绥宁县寨市林场, 树龄 40 年以上, 树干通直。取材色较浅的树木边材部分, 加工成尺寸为 100 mm × 30 mm × 3 mm 的试样, 试样气干含水率为 8% ~ 10%。为了模拟太阳光辐射情况, 本试验利用日本产氙光衰减仪 (Xenon Fade Meter X25F) 对木材表面进行光劣化处理。仪器参数设定为: 辐照强度 42 W · m<sup>-2</sup>, 温度 63 °C, 相对湿度 50%。将制备好的试样置于仪器试样架上, 在分别光照处理 1, 3, 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160 h 后, 分批次取出, 每次取 6 块。

### 1.2 颜色测定

木材光照过程中的颜色变化, 采用国际照明委员会 CIE L\* a\* b\* 表色系统进行表征。利用日本 Minolta 公司生产的可便携式测色仪 (Chromatic aberration meter CR-300) 进行测色, 获得的色度学参数为 L\* (亮度)、a\* (红绿指数) 以及 b\* (黄蓝指数)。由以上色度学参数通过以下公式计算光辐照前后的总色差值 ( $\Delta E^*$ )

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

式中,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  及  $\Delta b^*$  分别为光辐照前后的 L\*, a\* 及 b\*

收稿日期: 2008-02-06 修订日期: 2008-05-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (30730076) 和“十一五”国家科技支撑计划课题项目 (2006BAD03A15, 2006BAD03A16) 资助

作者简介: 王小青, 1979 年生, 中国林业科学研究院木材工业研究所助理研究员 e-mail: w\_xq\_lily@yahoo.com.cn \* 通讯联系人

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

值的变化,  $\Delta E^*$  较小表示色差变化较小, 反之越大。

### 1.3 FTIR 测定

美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet Impact 410 型傅里叶变换红外光谱仪。溴化钾 (KBr) 压片法: 利用锋利的刀片从经过氙光照射后的试样表面, 刮取一层粉末约 2 mg 与 200 mg 溴化钾粉末一起置于玛瑙研钵中充分混合并研磨, 使分散均匀, 然后将粉末装入压片模具内压制透明或半透明淀片。红外光谱范围为  $4\ 000\sim\ 400\ \text{cm}^{-1}$  的中红外区, 扫描次数为 64 光谱分辨率  $8\ \text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 颜色变化分析

杉木试样经氙光照射后的颜色变化如图 1 所示。随着光照时间的增加, 木材表面发生一定的物理化学变化, 其亮度指数 ( $L^*$ ) 明显降低, 即颜色变暗; 与此同时, 木材的红绿指数 ( $a^*$ ) 和黄蓝指数 ( $b^*$ ) 明显增加, 即木材表面逐渐偏红色和黄色; 这样, 总色差值 ( $\Delta E^*$ ) 也明显增大。从图中颜色变化趋势来看, 光照初期, 亮度指数 ( $L^*$ ) 快速下降, 红绿指数 ( $a^*$ ) 和黄蓝指数 ( $b^*$ ) 快速增加, 总色差值 ( $\Delta E^*$ ) 也迅速增加, 颜色变化显著; 经过光照 40 h 后, 颜色变化幅度减小, 趋于稳定。

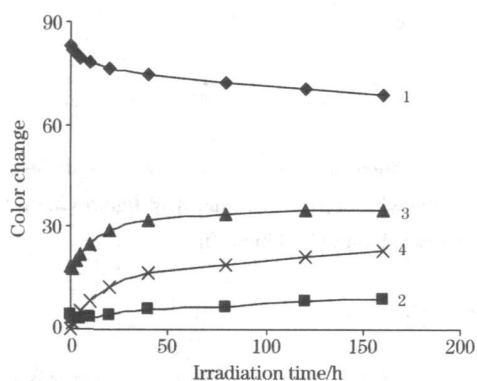


Fig 1 Color changes due to irradiation in wood surfaces of Chinese fir

1  $L^*$ ; 2  $a^*$ ; 3  $b^*$ ; 4  $\Delta E^*$

### 2.2 FTIR 分析

木材表面颜色变化表明光照过程中木材某些化学成分发生了化学反应。木材主要化学成分是纤维素、半纤维素和木质素。其中纤维素约占 50%, 系由大量的葡萄糖基所构成的直链大分子化合物, 是组成木材细胞壁的骨架物质。半纤维素是非均一的多聚糖, 分子量较纤维素要小; 木质素是具有芳香族特性的高聚物, 其基本组成单元为苯基丙烷。半纤维素和木质素在木材细胞壁中起粘附和填充作用。未经处理的杉木红外谱图如图 2 所示。在谱图高波数区域,  $3\ 425\ \text{cm}^{-1}$  处的羟基 O—H 和  $2\ 931\ \text{cm}^{-1}$  处的甲基或亚甲基 C—H 有很强的伸缩振动, 它们来自纤维素、半纤维素和木质素的贡献, 对于分析木材光化降解过程中化学成分变化作用不大。位于  $2\ 000\sim\ 800\ \text{cm}^{-1}$  波段的指纹区有许多尖锐的吸收

峰, 包含大量木材组分官能团的信息, 是研究木材光化降解的主要光谱区域, 其特征峰归属见表 1, 其中主要有  $1\ 720\sim\ 1\ 735\ \text{cm}^{-1}$  处的非共轭羰基 C=O, 主要来自半纤维素木聚糖的贡献;  $1\ 512$  和  $1\ 608\ \text{cm}^{-1}$  是苯环碳骨架振动的特征峰, 是研究木质素的主要吸收峰; 另外  $1\ 462$  和  $1\ 269\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收主要来自木质素, 而  $1\ 157$  和  $895\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收主要来自纤维素和半纤维素, 木质素的贡献不大<sup>[3, 13]</sup>。

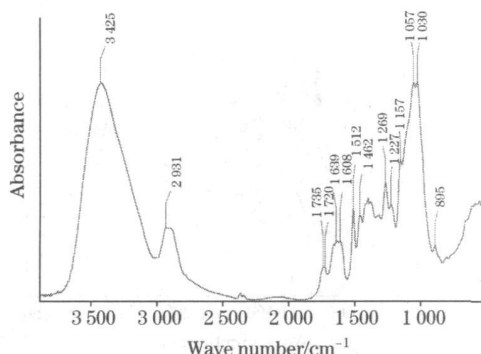


Fig 2 FTIR spectra of untreated Chinese fir

Table 1 Assignments of absorption IR spectra peaks of Chinese fir

波数 / $\text{cm}^{-1}$	吸收带归属及说明
3 425	羟基 O—H 伸缩振动
2 931	甲基或亚甲基 C—H 伸缩振动
1 720~1 735	非共轭羰基 C=O 伸缩振动 (木聚糖乙酰基 $\text{CH}_3\text{—C=O}$ )
1 639	C=O 伸缩振动 (木质素的共轭羰基)
1 608	苯环的碳骨架振动 (木质素)
1 512	苯环的碳骨架振动 (木质素)
1 462	C—H 弯曲振动 (木质素、聚糖中的 $\text{CH}_2$ ); 苯环碳骨架振动 (木质素)
1 269	苯环—氧键伸缩振动 (木质素)
1 227	C—OH 伸缩振动 (木质素酚羟基的 C—O 伸缩)
1 157	C—O—C 伸缩振动 (纤维素和半纤维素)
1 067	C—O 伸缩振动 (纤维素和半纤维素)
1 030	C—O 伸缩振动 (纤维素、半纤维素和木质素)
895	异头碳 ( $\text{C}_1$ ) 振动频率 (多糖)

杉木经过不同时间氙光照射后的谱图如图 3 所示。由图可知, 氙光照射使得木材红外谱图在  $1\ 800\sim\ 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  波段发生了明显变化。其中位于  $1\ 512$ 、 $1\ 462$ 、 $1\ 269$ 、 $1\ 227\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度随着光照时间的延长明显降低, 特别是苯环特征吸收峰  $1\ 512\ \text{cm}^{-1}$  变化非常显著, 另外位于  $1\ 227\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰在光照 160 h 后基本消失, 说明光照过程中木质素发生了降解, 其含量明显降低。  $1\ 157$ 、 $1\ 030$ 、 $895\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度变化不明显。木材三大组分中, 木质素的光稳定性最差, 其分子中具有羰基、酚羟基、甲氧基等官能团, 这些官能团与苯环形成  $\pi\text{—}\pi$  和  $p\text{—}\pi$  共轭体系, 导致对紫外光产生强烈吸收, 光所提供的能量足以使各种烷—氧键断裂, 产生自由基, 尤其是容易形成苯氧自由基<sup>[14]</sup>。自由基不稳定,

与大气中的氧气发生反应, 形成羰基、羧基等发色基团, 导致木材表面发生光化降解和变色<sup>[2-3]</sup>。如木质素的邻甲氧基苯氧基(Guaicoxy)自由基在氧气作用下, 脱去甲氧基, 形成邻醌(o-quinones)这一典型有色化合物<sup>[15]</sup>。另外, 随着光照时间的延长, 位于  $1720 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$  处的非共轭羰基  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收明显增强, 羰基含量增加, 这主要是木质素以及木材中的多糖物质被氧化所致。

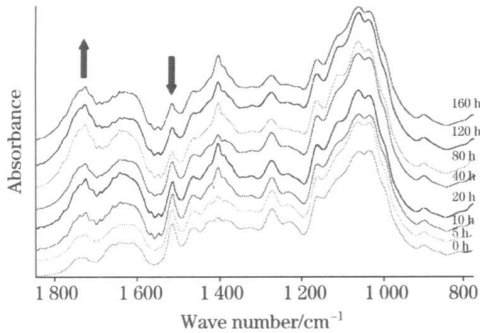


Fig 3 FTIR spectra of Chinese fir wood surface following various irradiation time

杉木光照过程中木质素逐渐发生降解, 同时不断有羰基生成。为了定量分析化学成分的变化, 我们以多糖异头碳  $895 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰为内标峰(由于光照对此峰强度影响不大), 参照文献[13]中的方法, 分别计算苯环特征峰  $1512 \text{ cm}^{-1}$  和非共轭羰基  $1735 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰高度, 并分析其变化趋势, 结果如图 4 所示。随着光照时间的增加, 苯环特征峰  $1512 \text{ cm}^{-1}$  相对强度迅速下降, 光照 80 h 后其相对强度只有初始值的 42%, 此后延长光照时间对其强度影响不大, 说明光照初期木质素反应强烈, 迅速氧化降解。此外, 木质素降解过程中不断形成羰基化合物, 表现为  $1735 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰相对强

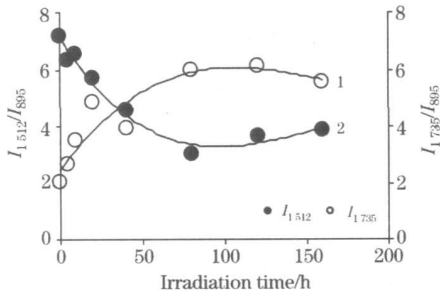


Fig 4 Decay of lignin reference peak at  $1512 \text{ cm}^{-1}$  (2) and formation of carbonyl groups at  $1735 \text{ cm}^{-1}$  (1) during photodegradation of Chinese fir

度随光照时间迅速增加, 光照 80 h 后其峰强增至初始值的 3 倍左右, 此后变化不显著。Pandey<sup>[3]</sup> 研究喜马拉雅长叶松 (*Pinus roxburghii*) 光化降解时也发现, 氙光照射 50 h 后, 木质素特征峰强度 ( $I_{1512}/I_{1375}$ ) 下降为初始值的 50% 左右, 同时羰基峰相对强度 ( $I_{1734}/I_{1375}$ ) 增加 3.6 倍。从羰基化合物形成和木质素降解速度来看, 前者明显大于后者, 表明部分多糖物质参与了光氧化反应。

### 2.3 光变色与化学成分变化的关系

杉木光照过程中其表面颜色发生变化说明其内部木材组分发生了复杂的化学反应, 并生成某些有色物质。为了揭示二者之间的内在联系, 建立了总色差值 ( $\Delta E^*$ ) 变化与羰基官能团 ( $1735 \text{ cm}^{-1}$ ) 形成以及木质素 ( $1512 \text{ cm}^{-1}$ ) 降解之间的关系, 如图 5 所示。随着总色差值 ( $\Delta E^*$ ) 的增大, 羰基官能团的相对含量相应增加, 同时木质素含量也相应减少, 颜色变化与羰基官能团的生成密切相关 ( $R^2$  值为 0.88), 与木质素的降解呈高度负相关性 ( $R^2$  值为 0.90)。这说明木材光变色与其表面化学成分的变化密切相关。

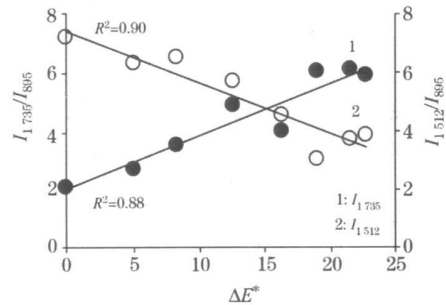


Fig 5 Correlation of color changes ( $\Delta E^*$ ) with formation of carbonyl groups (1) and decay of lignin (2) during photodegradation of Chinese fir

## 3 结论

本文对杉木光照过程中表面颜色变化进行了测定, 并采用 FTIR 光谱技术分析了木材表面化学成分的变化, 探讨了光变色与木材化学成分变化的关系。木材光照过程中, 木质素发生明显降解, 同时有新的羰基化合物生成, 部分多糖物质(纤维素和半纤维素)被氧化降解; 光照 80 h 内, 木质素的降解以及羰基化合物的生成速度较快, 此后变化不显著。杉木光照过程中的颜色变化 ( $\Delta E^*$ ) 与木质素的降解以及羰基官能团的生成密切相关。本研究表明, FTIR 光谱技术可以对木材光变色过程中化学成分的变化进行定性和半定量分析。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Kuo M L, Hu N H. *Holzforchung* 1991, 45( 5): 347
- [ 2 ] Evans P D, Michella J, Schmalz K J. *Wood Science and Technology*, 1992, 26: 151.
- [ 3 ] Pandey K K. *Polymer Degradation and Stability* 2005, 90: 9
- [ 4 ] Colm X, Carrill F, Nogués F, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80: 543.
- [ 5 ] Ten iz A, Teziyev N, Ekenes M, et al. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 5355
- [ 6 ] Pandey K K. *Polymer Degradation and Stability* 2005, 87: 375
- [ 7 ] Chang H T, Yeh T F, Chang S T. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77: 129
- [ 8 ] Anderson E L, Pawlak Z, Owen N L, et al. *Applied Spectroscopy*, 1991, 45: 641.
- [ 9 ] Kataoka Y, Kiguchi M, Williams et al. *Holzforchung* 2007, 61: 23
- [ 10 ] REN Dong-wen, WANG Yi-li, BAO De-cai, et al. (任东文, 王一力, 包德才, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2006, 26( 10): 1825.
- [ 11 ] AYGULITashji, ZHOU Qun, DONG Xiao-ou, et al. (阿依古丽·塔西, 周群, 董晓鸥, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1238
- [ 12 ] HONG Qing-hong, LIDan-ting, HAO Chao-yun(洪庆红, 李丹婷, 郝朝运). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2005, 25( 8): 1246.
- [ 13 ] Pandey K K, Pitman A J. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 52: 151
- [ 14 ] George B, Suttie E, Merlin A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88: 268.
- [ 15 ] Anderson E L, Pawlak Z, Owen N L, et al. *Applied Spectroscopy* 1991, 45: 648

## FTIR Spectroscopic Studies of the Photo-Dicoloration of Chinese Fir

WANG Xiao-qing, FEI Ben-hua, REN Hai-qing\*

Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

**Abstract** Wood or wood products undergo rapid degradation of surface characteristics and quality indicated by changes in wood color during outdoor exposure owing to a combination of various weathering factors, which may result in significant reduction in utilization values of wood. In the present study, photodegradation of wood surfaces of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) was carried out by a Xenon test chamber which can simulate sunlight irradiation. A Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy technique was used to study chemical changes caused by irradiation during photo-dicoloration of wood surfaces, and the relationship between the changes in color and chemical composition was established. Results indicated that during the process of irradiation, the intensity of absorption bands at 1 512, 1 462, 1 269 and 1 227  $\text{cm}^{-1}$  decreased significantly, accompanied by a successive increase in the intensity of band at 1 720-1 735  $\text{cm}^{-1}$ . Lignin was the most sensitive component to the degradation process and underwent severe photodegradation during the process of irradiation. This was accompanied by formation of new carbonyl compounds, which indicated the photo-oxidation of wood surfaces. In the initial 80 h of irradiation, the degradation of lignin and formation of carbonyl groups were intense, and then became insignificant in longer exposure duration. Degradation of polysaccharides (cellulose and hemicellulose) also occurred during the process. Overall, color changes ( $\Delta E^*$ ) were correlated well with the degradation of lignin and relative increase in the content of carbonyl groups during the process of irradiation.

**Keywords** Chinese fir; Photo-dicoloration; Lignin; Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

(Received Feb. 6, 2008; accepted May 8, 2008)

\* Corresponding author