北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

壳聚糖氧化锌（CS–ZnO）常温锚固涂层跃升天然染料木材耐光性

肖杰曦 张扬

Chitosan-zinc oxide (CS-ZnO) ambient-temperature anchored coating enhancing lightfastness of natural dyeing wood

Xiao Jiexi, Zhang Yang

引用本文:
肖杰曦, 张扬. 壳聚糖氧化锌（CS–ZnO）常温锚固涂层跃升天然染料木材耐光性[J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(10):139–148. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250162
Xiao Jiexi, Zhang Yang. Chitosan–zinc oxide (CS–ZnO) ambient–temperature anchored coating enhancing lightfastness of natural dyeing wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(10):139–148. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250162

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250162

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

微波膨化木基金属复合材料的涂饰性能及耐光老化研究
Painting properties and lightfastness of microwave puffed wood–based metal composites
北京林业大学学报, 2023, 45(10): 140–148. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230190

巴里黄檀心材色素为染料桉木单板仿珍染色工艺与着色机制
Dyeing process and mechanism of eucalyptus veneer with *Dalbergia bariensis* heartwood pigment as dye
北京林业大学学报, 2020, 42(3): 151–159. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20190270

Janus氧化纤维素壳聚糖功能膜的制备及其性能
Preparation and performance of Janus oxidized cellulose–chitosan functional films
北京林业大学学报, 2025, 47(8): 173–181. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250169

桉木表面构建层状双氢氧化物仿紫光檀颜色
Construction and characterization of layered double hydroxides on eucalyptus wood surface to imitate violet sandalwood color
北京林业大学学报, 2024, 46(5): 126–135. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240028

壳聚糖/明胶/植酸复合阻燃涂料的制备及性能
Preparation and properties of chitosan/gelatin/phytic acid composite flame retardant coatings
北京林业大学学报, 2024, 46(7): 112–122. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240151

MIL–100(Fe)处理杨木的阻燃性能研究
Flame retardant properties of MIL–100 (Fe) treated poplar wood
北京林业大学学报, 2024, 46(1): 152–162. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230225

DOI:10.12171/j.1000−1522.20250162

壳聚糖−氧化锌（CS-ZnO）常温锚固涂层跃升天然染料木材耐光性

肖杰曦　张　扬
（木质材料科学与应用教育部重点实验室，国家市场监督管理总局重点实验室（家具健康与智能化质量安全），北京林业大学材料学院，北京 100083）

摘要:【目的】天然植物染料因环保优势在木材染色中备受关注，但其耐光性差成为户外应用的瓶颈。传统掺入纳米 ZnO 虽可提升抗光老化性能，却常因粒子团聚，与木材界面结合弱而失效。本研究以“常温常压、酸碱分步调控”为核心思路，构建壳聚糖−氧化锌（CS-ZnO）复合涂层，旨在同步解决纳米粒子分散稳定性差与涂层−木材界面结合弱两大技术难题，为天然染料染色木材提供高效、持久的耐光保护新策略。**【方法】**本研究采用“碱−酸−碱”三段式 pH 调控工艺，在室温下原位诱导 CS 分子链伸展并与 Zn^{2+}配位，形成均匀分散的柱状分级 ZnO 网络；通过前驱体浓度与反应温度耦合优化，实现 CS-ZnO 在栀子黄染色杨木表面的化学键合与物理锚固。利用 FTIR、XPS、XRD 解析配位结构，SEM-EDS 观察涂层形貌与元素分布，接触角评价表面润湿性变化，并在 50 ℃、相对湿度 55%、照射强度 550 W/m^2 的条件下加速老化 50 h，对比色差演化。**【结果】**CS 作为“分子桥梁”将柱状 ZnO 牢固铆钉于木材表面，涂层连续致密无团聚；老化 50 h 后，处理材的 ΔE 较未处理染色材降低了 89.76%，a^*（绿−红轴）与 b^*（蓝−黄轴）偏移量分别下降 81.31%、91.02%，显著抑制表面暗化、绿化及蓝化。机制上，ZnO 管状阵列延长光热扩散路径并增强紫外反射，CS-Zn 配位网络抑制自由基生成，两者协同实现物理屏蔽−化学稳定双重耐光效应。**【结论】**酸碱分步调控策略在常温常压下即可构建稳定、牢固的 CS-ZnO 涂层，突破纳米粒子易团聚、结合力弱的技术瓶颈，使栀子黄染色杨木耐光性能大幅提升，为天然植物染料在高附加值木制品中的规模化应用提供了可行、绿色的技术路线。

关键词：木材染色；天然植物染料；氧化锌 (ZnO)；壳聚糖 (CS)；耐光性；原位合成；酸碱分步调控
中图分类号：TS612；TB383　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2025)10−0139−10
引文格式：肖杰曦，张扬. 壳聚糖−氧化锌（CS-ZnO）常温锚固涂层跃升天然染料木材耐光性［J］. 北京林业大学学报，2025，47(10)：139−148. Xiao Jiexi, Zhang Yang. Chitosan-zinc oxide (CS-ZnO) ambient-temperature anchored coating enhancing lightfastness of natural dyeing wood［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(10): 139−148.

Chitosan-zinc oxide (CS-ZnO) ambient-temperature anchored coating enhancing lightfastness of natural dyeing wood

Xiao Jiexi　Zhang Yang
(School of Materials Science and Technology, Key Laboratory of Furniture Health and Intelligent Quality Safety, State Administration for Market Regulation, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: ［**Objective**］ Natural plant dyes have gained attention in wood coloration due to their environmental benefits; however, their poor lightfastness limits outdoor applications. While traditional incorporation of nano-ZnO can enhance light aging resistance, issues such as particle aggregation and weak bonding at the wood interface often lead to failure. This study focuses on the approach of acid-base stepwise control at room temperature and pressure to develop a chitosan-ZnO (CS-ZnO) composite coating, aiming to

收稿日期: 2025−05−07　**修回日期:** 2025−09−28
基金项目: 北京市大学生创新创业训练计划资助项目（202310022081），国家市场监督管理总局重点实验室（家具健康与智能化质量安全）开放课题（KLFHIQS2025-03）。
第一作者: 肖杰曦。主要研究方向：木质复合材料和生物质基材料。Email: xiaojiexi@bjfu.edu.cn　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 张扬，教授，博士生导师。主要研究方向：木质复合材料和生物质基材料。Email: bjfuzhangyang@bjfu.edu.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

address the dual technical challenges of poor dispersion stability of nanoparticles and weak adhesion of the coating to wood, providing an effective and durable strategy for light protection of naturally dyed wood. [**Method**] We employed a three-step pH control process of alkaline-acid-alkaline to indigenously extend CS molecular chains at room temperature and coordinate them with Zn^{2+}, forming a uniformly dispersed cylindrical ZnO network. Optimization through coupling precursor concentration and reaction temperature facilitated the chemical bonding and physical anchoring of CS-ZnO on the surface of gardenia yellow dyed poplar. We utilized FTIR, XPS, and XRD to analyze the coordination structure, while SEM-EDS assessed the coating morphology and elemental distribution. The change in surface wettability was evaluated through contact angle measurements, and accelerated aging tests were conducted under conditions of 50 °C, 55% relative humidity, and an irradiation intensity of 550 W/m^2 for 50 h, with a focus on color difference evolution. [**Result**] CS served as a molecular bridge, securely anchoring cylindrical ZnO on the wood surface, resulting in a continuous, dense coating without aggregation. After 50 h of aging, the ΔE of treated wood decreased by 89.76% compared with the untreated dyed wood, with shifts in a^* (green-red axis) and b^* (blue-yellow axis) dropping by 81.31% and 91.02%, respectively, significantly suppressing surface darkening, greening, and bluing. Mechanistically, the tubular ZnO array extended the path for photothermal diffusion and enhanced UV reflection, while the CS-Zn coordination network inhibited free radical generation, together creating a dual light resistance effect through physical shielding and chemical stability. [**Conclusion**] The stepwise control strategy of acid and base allows for the construction of stable and robust CS-ZnO coatings at room temperature and pressure, overcoming the technical challenges of nanoparticle aggregation and weak bonding. This significantly enhances the lightfastness of gardenia yellow dyed poplar, providing a feasible and eco-friendly technical route for the large-scale application of natural plant dyes in high-value wooden products.

Key words: wood dyeing; natural plant dyes; zinc oxide (ZnO); chitosan (CS); lightfastness; in situ synthesis; acid-base stepwise control

木材染色是提高其视觉附加值和拓宽应用范围的关键环节。目前，酸性大红、酸性湖蓝等合成染料仍是木材染色的主流选择，却带来高色度、高盐度和难降解废水的产生，治理成本高且易残留有毒物质，对生态环境和人体健康构成持续威胁。因此，开发环境友好且功能强化的新型生物染料已成为木材工业亟待突破的关键方向。

天然染料因可再生，可生物降解且无毒而备受关注。其中，栀子黄凭借鲜艳的色调，以及抑菌、抗氧化等生物活性，被视为最具应用潜力的品种之一。然而，栀子黄的共轭多烯发色团在紫外辐照下极易氧化裂解，导致褪色、黄变和木质基材脆化，耐光性不足[1]成为制约其规模应用的核心瓶颈。

引入紫外屏蔽剂[2]被公认为提升天然染料光稳定性的有效途径。氧化锌（ZnO）作为宽禁带半导体，可在 200 ~ 400 nm 波段实现高效吸收与散射，但单独使用时与木材及染料界面亲和力弱，易团聚，易剥落，难以形成持久保护层。壳聚糖（chitosan，CS）分子链富含羟基和氨基，既能与木材羟基形成氢键网络，又可通过配位作用螯合 Zn^{2+}，从而将 ZnO 纳米晶均匀锚定于木材表面。二者协同有望在基材上构筑致密且透明的微纳复合涂层，实现紫外屏蔽与界面强化的双重目标。然而，传统 CS-ZnO 复合材料制备普遍依赖高温高压或有机溶剂体系，且 CS 的 pH 敏感性易导致絮凝沉淀，工艺稳定性差，常伴随木材本色失真或结构损伤，难以满足工业化连续生产需求。

如何在低温、常压、水相条件下实现 CS 与 ZnO 的可控原位合成，并确保复合涂层与栀子黄染色层的协同增强，是当前亟需解决的关键技术问题。针对此，本研究拟开发一种温和条件下的原位合成工艺：通过精准调控反应体系 pH 值和温度，在栀子黄染色杨木表面构建均匀、稳定的 CS-ZnO 复合涂层。研究旨在解决传统方法中 CS 与 ZnO 易絮凝团聚的问题，增强涂层与木材基体的结合强度，最终获得具有优异耐候性的栀子黄染色木材，进而为天然染料在木材染色中的规模化应用提供理论依据与技术支撑，并推动木材染色产业向绿色、功能化方向升级。

1 材料与方法

1.1 材 料

杨木（*Populus* spp.）购于山东省菏泽市。杨木试件规格为 50 mm（轴向）× 50 mm（弦向）× 10 mm（径

向）。栀子果实购于中国福建。壳聚糖（淡黄色粉末状，脱乙酰度 ≥ 95%）、冰乙酸（AR，99.5%）、氢氧化钠（颗粒状，95%）、二水合乙酸锌（AR，99.0%）均购于上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2　样品的制备

1.2.1　栀子黄染色杨木的准备

取栀子果实（g）与去离子水（mL）按 1∶15 的比例混合，在 30 ℃ 恒温水浴中浸提 12 h，制备栀子黄染液。将杨木单板浸入染液中，于 60 ℃ 常压浸渍染色 3 h。染色完成后，用蒸馏水反复冲洗样品，去除表面浮色，随后干燥至含水率（10 ± 2）%。

1.2.2　CS-Zn^{2+}前驱体溶液的配制

分别配制 0.01、0.05 和 0.10 mol/L 的 Zn^{2+}水溶液，以及 0.10 mol/L NaOH 水溶液备用。向 Zn^{2+}溶液中缓慢滴加 NaOH 溶液，调节 pH 值至 9.0，随后加入 CS 溶液，使体系 pH 值降至 6.0 ~ 7.0，再次滴加 NaOH 溶液，调整最终 pH 值至 8.0 ~ 8.5，得到稳定的 CS-Zn^{2+}前驱体溶液。

1.2.3　CS-ZnO 涂层的原位合成

将染色木材浸泡在 CS-Zn^{2+}前驱体溶液中 2 h 后取出，水浴锅温度分别设置为不同的反应温度（40、60、80 ℃），之后放入 103 ℃ 烘箱中干燥 3 h，此时染色木材表面生成 CS-ZnO 原位沉淀物。按照上述步骤反复 3 次，使染色木材表面 CS-ZnO 均匀生长（图 1）。

1.3　性能表征

1.3.1　耐光性能

为了评估 CS-ZnO 涂层对栀子黄染色杨木颜色稳定性的保护作用，本研究通过氙灯加速老化实验结合色度学参数测定，分析样品在光照下的颜色变化。将未经处理的染色杨木以及 CS-ZnO 表面涂层改性的染色杨木放入氙灯老化耐候箱（型号为#SN-500）进行 50 h 的光辐射加速老化实验，测试其耐光老化性能，日照辐射范围 280 ~ 1 100 nm，温度 50 ℃，相对湿度 55 %，辐照强度 550 W/m^2，分别于 0、2、5、10、20、30、40、50 h 取样。

染色木材结构的变化会影响表面颜色的变化。利用 DF110 广谱光度仪测量光辐照后未经处理的和处理后的染色木材的表面颜色变化，计算 ΔE、ΔL^*、Δa^*、Δb^*、光谱反射率（R）、K/S 值等颜色参数。根据 GB/T 7921—2008《均匀色空间和色差公式》，在 D65 标准光源和 10°大视野下测量表面色度学参数。色温 6 504 K，测量范围 20 mm，照明和观测条件设置为 O/D（垂直反射/漫反射），每个试件表面随机测定 5 个点颜色。试件颜色变化差值（ΔE）使用式（1）计算。

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

式中：ΔE 表示光辐照前后试件颜色变化差值，L^*表示试件表面颜色的明暗程度，a^*表示试件表面颜色的红绿色品指数，b^*表示试件表面颜色的黄蓝色品指数。特定时间内，光老化引起试件表面颜色的变化程度用颜色变化率（$\Delta E/\Delta t$）表示，Δt 表示两次测量之间的时间间隔。

试件的色深通过 Kubelka-Munk 理论中吸收系数（K）与散射系数（S）的比值，即 K/S 曲线来表示，该曲线由光谱反射率（R）计算得出。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{2}$$

1.3.2　微观形貌

通过扫描电子显微镜分析 CS-ZnO 涂层在木材表面的分布与颗粒形貌，评估涂层的均匀性和结构特征。采用 Regulus 8100 扫描电子显微镜观察 CS-

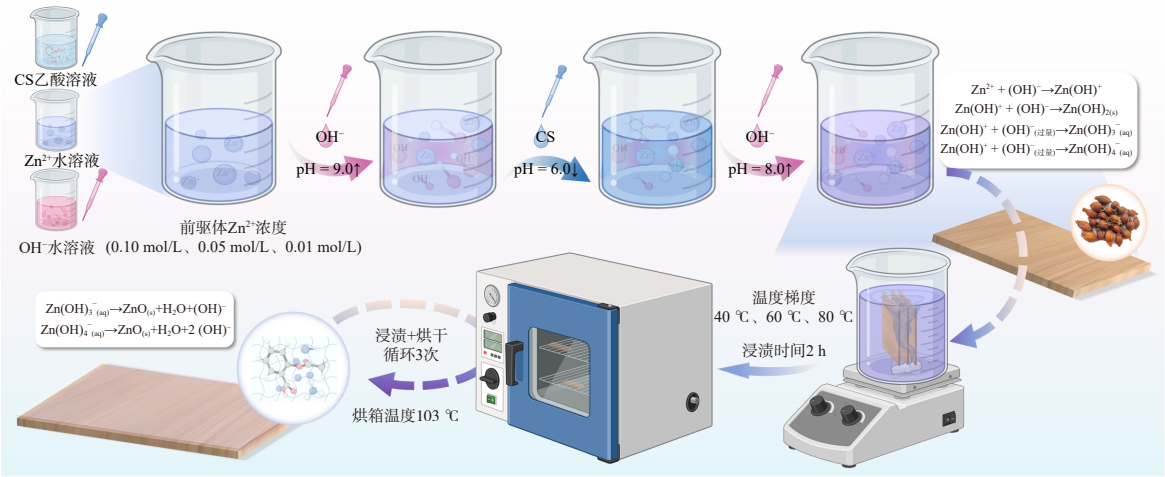


图 1　在栀子黄染色杨木上原位水热合成 CS-ZnO 涂层

Fig. 1　In situ hydrothermal synthesis of CS-ZnO coating on gardenia yellow-dyed poplar wood

ZnO 表面涂层改性栀子黄染色杨木的微观形貌，在测试前对试样喷金处理 120 s，加速电压 3.0 kV。

1.3.3 化学键和官能团变化

使用傅里叶变换红外光谱分析木材表面化学键与官能团的变化，分析 CS-ZnO 涂层与木材基体之间的化学相互作用。使用 Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪分析样品的化学成分变化。扫描波数 500～4 000 cm^{-1}，扫描次数 32 次，分辨率 4 cm^{-1}。

1.3.4 物相组成

采用 D/MAX-2600 X 射线衍射分析仪分析 CS-ZnO 材料的物相结构，将样品充分研磨后扫描，扫描范围为 5°～60°，扫描速率为 2 (°)/min。

1.3.5 元素化学状态

采用 X-射线光电子能谱仪测定杨木、栀子黄染色杨木、CS-ZnO 表面涂层改性栀子黄染色杨木表面元素全谱，并对 C、N、O、Zn 元素进行高分辨率图谱分析与分峰拟合，使用 Al-Kα 射线(1 486.6 eV)，全谱扫描步长 1 eV，精细谱扫描步长 0.1 eV。

1.3.6 表面润湿性

使用接触角测量仪测量 CS-ZnO 表面涂层改性栀子黄染色杨木的表面接触角，评估 CS-ZnO 涂层改性后木材表面的亲疏水性变化。测试方法为静态液滴法，测试液体为去离子水，液滴大小为 3 μL，拍摄时间 50 s。每个样品在不同位置测量 3 次，结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 CS-ZnO 涂层耐光性

ΔE 和$\Delta E/\Delta t$ 是 CS-ZnO 表面涂层改性的染色杨木光老化前后的色差和颜色变化率，反映光老化过程中颜色随时间的变化情况。随前驱体 Zn^{2+}溶液浓度升高，处理材的耐光性能显著提高；Zn^{2+}浓度提升至 0.10 mol/L 时，涂层展现出最佳光稳定性，使处理材的色差 ΔE 较未处理材降低了 71%。反应温度对涂层耐光性的影响则呈现先升后降的趋势，60 ℃ 下获得的涂层性能最优，色差 ΔE 降幅达 89.76%(图 2)。值得注意的是，光降解过程呈现典型的阶段性特征，前 20 h 降解速率较快，之后显著减缓。ZnO 通过对紫外线的吸收和散射呈光屏蔽作用[3]，前驱体浓度 0.10 mol/L、反应温度 60 ℃ 是耐光 CS-ZnO 原位合成的较优工艺。

ΔL^*、Δa^*、Δb^*、R、K/S 值等其他颜色参数进一步反映了前驱体浓度和处理温度对涂层耐光变色效果的影响。未处理材 ΔE、Δa^*、Δb^*值均随光老化时间增加而上升，其中 50 h 光照后，染色杨木发生了显著的绿化和蓝化，而ΔL^*则呈现先亮化后暗化的双阶段特征，在 $t = 20$ h 达到峰值(图 3a)。相比之下，CS-ZnO 处理材颜色变化幅度显著降低，ΔL^*、Δa^*、Δb^*变化的最大值均出现在 $t = 20$ h 时，之后趋于稳定(图 3b)。CS-ZnO 涂层主要通过减少染色杨木暗化、

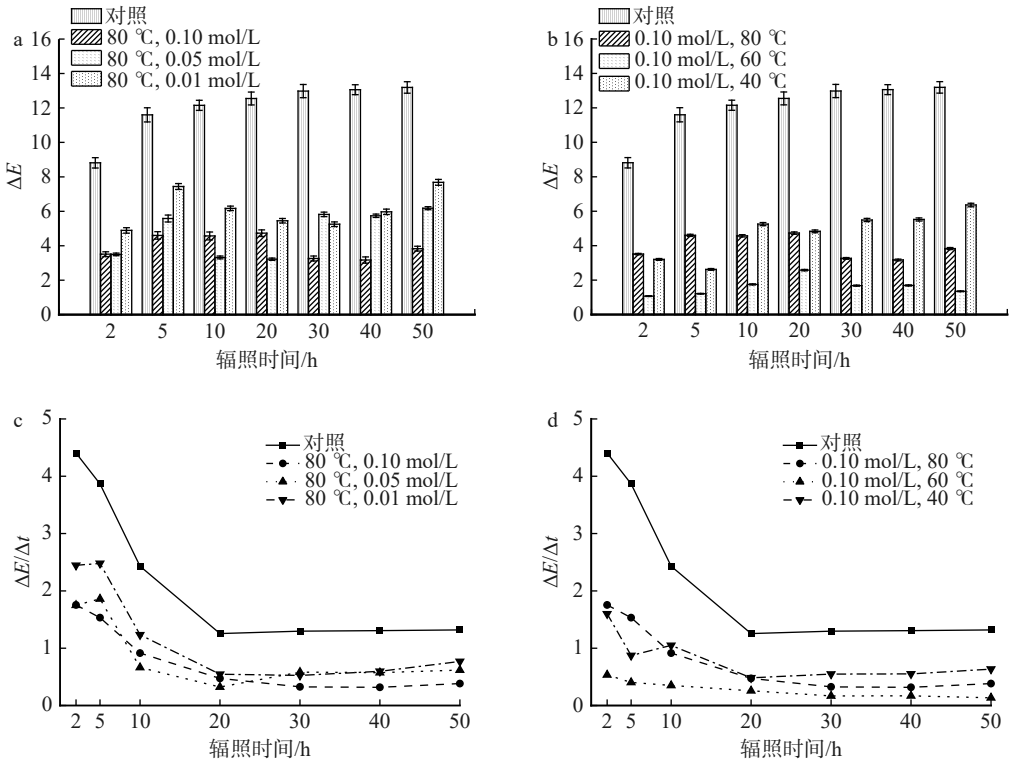
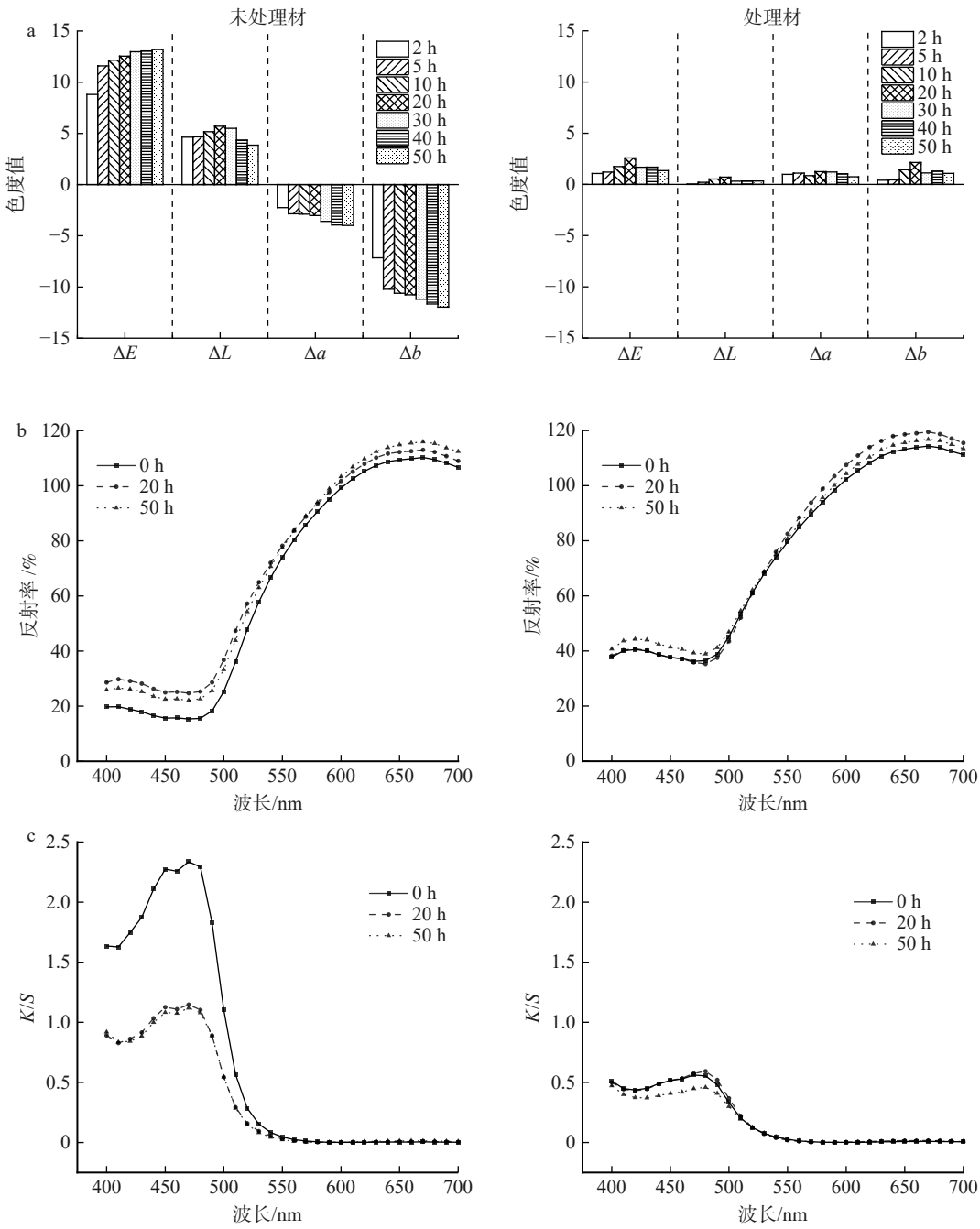


图 2 染色杨木光老化前后色差(ΔE)和颜色变化率($\Delta E/\Delta t$)

Fig. 2 Color difference (ΔE) and color changing rate ($\Delta E/\Delta t$) of dyed poplar wood before and after light aging



K/*S* 代表吸收系数（*K*）与散射系数（*S*）的比值。

图 3　未处理材与处理材（60 ℃，0.10 mol/L）随光老化时间变化的颜色参数

Fig. 3　Color parameters of untreated and treated wood (60 ℃, 0.10 mol/L) over photodegradation time

绿化、蓝化[4]现象的发生，实现了对染色杨木的光防护。未处理材与处理材的光谱反射率变化主要发生在 400 ~ 500 nm 波段（图 3c），在光照过程中，栀子黄染料（λ_{max} = 440 nm）优先降解，随后木质素中甲氧基（O—CH_3）光裂解，生成苯氧自由基，并通过自由基重组形成醌类物质（λ_{max} = 450 nm），导致整体的颜色变化，即在光照前 20 h 内，栀子黄染料的降解导致色深降低，反射率升高，而光照 20 h 后木质素的变化使木材整体色深增加，反射率降低。与未处理材反射率的升高相对应，其 *K*/*S* 值在 400 ~ 500 nm 波段大幅下降，处理材几乎不变（图 3d），反映涂层对栀子黄染色杨木的耐光保护作用。

2.2　CS-ZnO 涂层微观形貌

图 4a 显示：不同前驱体浓度影响 ZnO 粒径的大小，进而影响 CS-ZnO 对杨木表面的覆盖程度，合成的氧化锌粒径范围分布在 0.5 ~ 1.5 μm，随前驱体浓度的下降而减小；浓度为 0.10 mol/L 时形成致密涂层在杨木整体表面覆盖均匀，局部呈现团聚态，这表明高浓度 Zn^{2+}前驱体促进 ZnO 晶核快速形成，部分区域因过饱和而发生聚集[5]；浓度为 0.05 mol/L 时 ZnO 呈空心管六方体状；浓度为 0.01 mol/L 时，Zn^{2+}浓度低于临界成核浓度，CS-ZnO 分布在片层间，粒

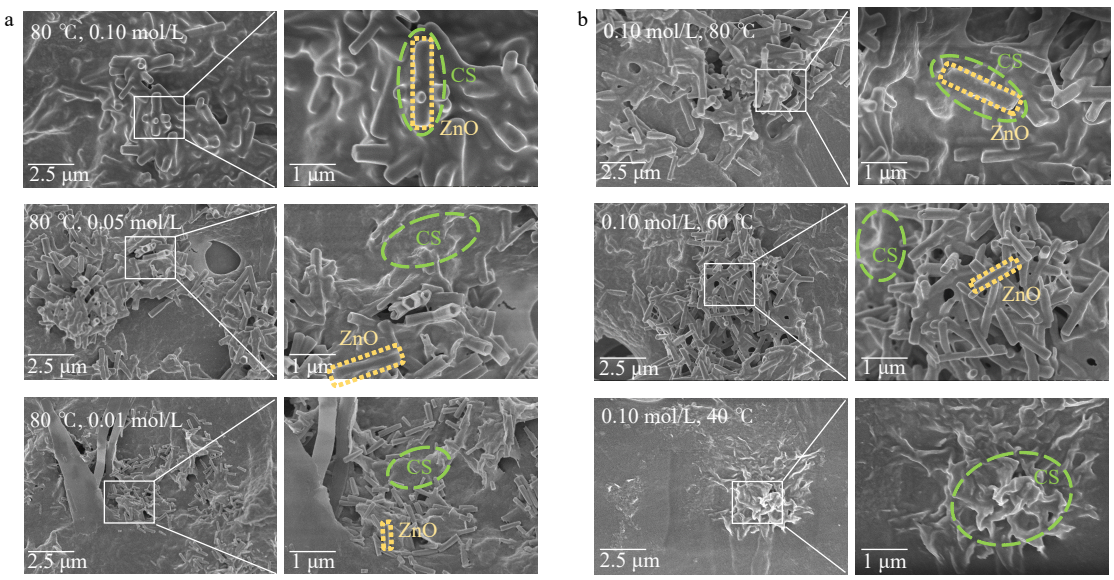


图 4 不同前驱体浓度、处理温度制备的 CS-ZnO 处理材扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of CS-ZnO-treated wood prepared under different precursor concentrations and treatment temperatures

径较小，对杨木表面覆盖不足。综上可得，前驱体浓度影响 ZnO 的成核与生长过程，CS-ZnO 粒径与覆盖程度随前驱体浓度升高而增大。

不同处理温度影响 ZnO 的合成与 CS 的络合程度，且对界面结构的形成起决定性作用，也在一定程度上影响粒径（图 4b）；温度为 80 ℃ 时，CS 完全包裹 ZnO；温度为 60 ℃ 时呈现出 CS-ZnO 的分级结构，ZnO 纳米柱在 CS 基底上生长，ZnO 柱状边界清晰可见；温度 40℃ 下合成的 ZnO 少，颗粒不规则且结晶度差，CS 在杨木表面形成岛状聚集[6]。综上可得，随处理温度升高，CS 对 ZnO 包裹程度提高，但影响 ZnO 的结晶度，60 ℃ 的中间温度为最优反应温度，可在保证 ZnO 结晶度的同时实现理想的界面键合效果。

2.3 光老化前后 CS-ZnO 涂层化学键和官能团的变化

光老化后，未处理材指纹区（800 ~ 1 800 cm^{-1}）出现变化，木质素典型芳香环在 1 506 cm^{-1} 的振动特征峰消失，半纤维素在 1 738 cm^{-1} 处的羰基 C═O 振动增强并发生偏移[7]，反映光老化过程中木质素的降解、半纤维素的暴露，而处理材指纹区变化幅度较小。CS-ZnO 涂层在光照过程中表现出浓度依赖性动态保护机制，0.05 mol/L 处理材在光照后 1 258 cm^{-1}（C—O—C）和 789 cm^{-1}（Zn—O）特征峰显著增强，而 0.10 mol/L 处理材特征峰略有减弱。这是因为 0.05 mol/L 下的亚稳态 CS-ZnO 涂层与木质素光降解产物形成 C—O—C 交联，ZnO 在光激发下重排[8]，因此在光照前期表现出耐光性的提高，$\Delta E/\Delta t$ 值下降，但存在波动；0.10 mol/L 下饱和 Zn^{2+} 形成的致密涂层则主要通过对光反射和吸收的物理屏蔽机制[9]提供持久防护，在光照后期 $\Delta E/\Delta t$ 值保持稳定（图 5a），直接对应于图 2c 中 0.05 mol/L 处理材在光照前期（0 ~ 20 h）和 0.10 mol/L 处理材在光照后期（20 ~ 50 h）表现出的耐光性优势。相较于未处理材、40 ℃ 和 80 ℃ 处理材，60 ℃ 处理材光照前后 1 258 cm^{-1} 处 C—O—C、798 cm^{-1} 处 Zn—O 特征峰[10]变化微小（图 5b），表现出优异的光稳定性和光屏蔽性能。在 60 ℃ 下形成的 CS-ZnO 涂层通过维持 Zn—O—C 配位结构的稳定性，显著延缓了木材组分的光老化，从分子结构证实了涂层的保护效果。

2.4 CS-ZnO 涂层的物相组成和元素状态

2θ 为 31.8°、34.4°、36.3°、47.5°、56.6°、62.9°、66.4°、67.9°和 69.1°时，CS-ZnO 出现特征衍射峰（图 6），分别对应于 ZnO 的（100）、（002）、（101）、（102）、（110）、（103）、（200）、（112）和（201）晶面，与 ZnO 标准 pdf 卡片基本一致[11]，这表明 ZnO 的成功合成。2θ = 34.4°处衍射峰的增强与 ZnO 和 CS 的络合有关[12]，反映了 CS 与 ZnO 的成功络合。

XPS 全谱（图 7）显示，与未处理材、染色处理材和纯 CS 处理材相比，CS-ZnO 处理材中检测到明显的 Zn 元素特征峰，这一结果与 XRD 分析相互印证。在 Zn $2p_{3/2}$ 区域的精细谱分析中，1 020.7 eV（Zn $2p_{3/2}$）和 1 043.8 eV（Zn $2p_{1/2}$）的特征双峰证实了 Zn^{2+}—O 键的存在，结合能相对标准 ZnO 的偏移（ΔE = 0.8 eV）表明 CS 中的氨基与 Zn^{2+} 形成了配位键，导致 Zn^{2+} 电子云密度降低。O1s 分峰结果显示，531.5 eV 处的晶格氧（Zn—O）[13]占比高达 42.1%，而 533.0 eV 处的羟基氧（C—OH）比例较纯 CS 处理组降低，证实 ZnO 通过 Zn—O—C 氧桥键同时与 CS 和木材组分形成交联结构。此外，C1s 谱图信号强度的显著降低（图 7d）进一步表明 CS-ZnO 复合涂层已完全覆盖木材基体

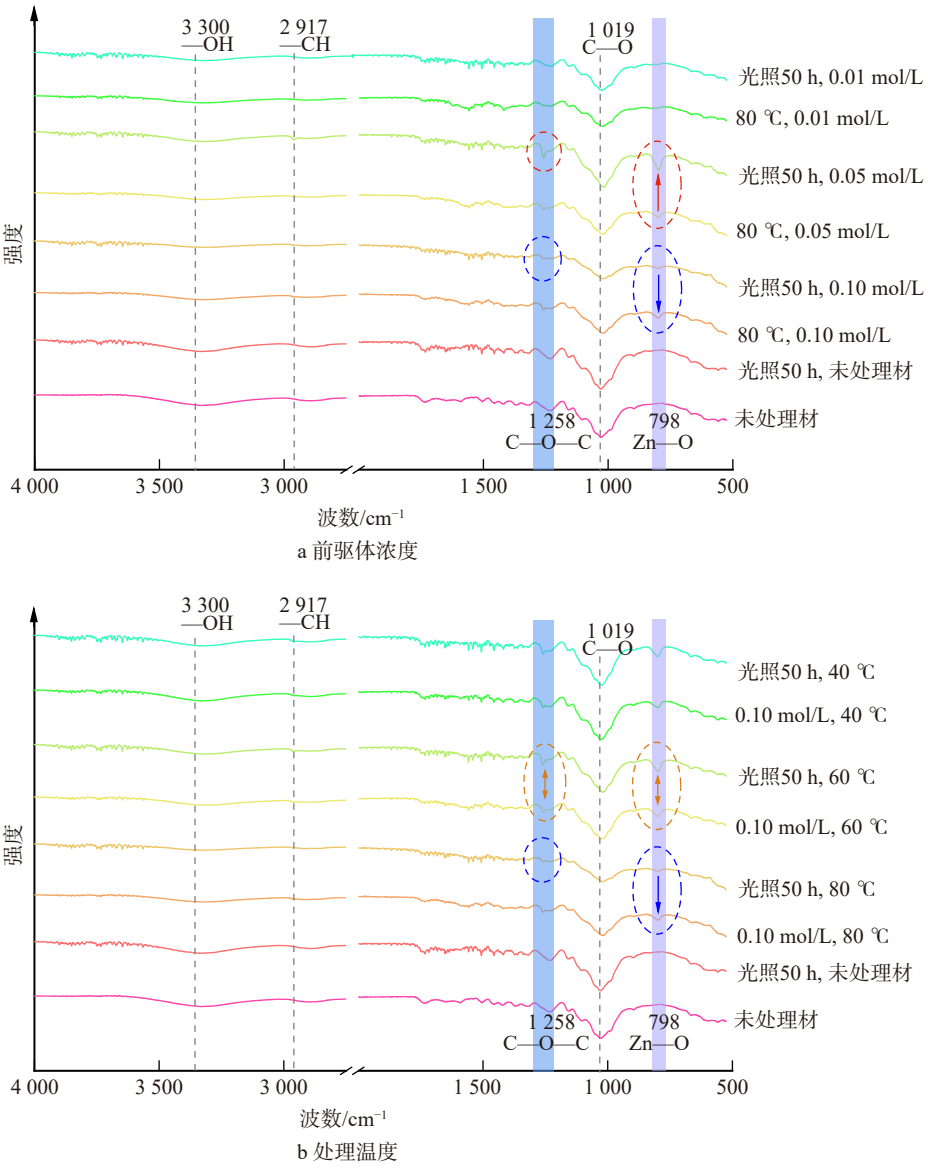


图 5　不同梯度处理材在光照 50 h 前后的 FTIR 光谱对比

Fig. 5　Comparation of FTIR spectra of differently gradient-treated wood before and after 50 h light exposure

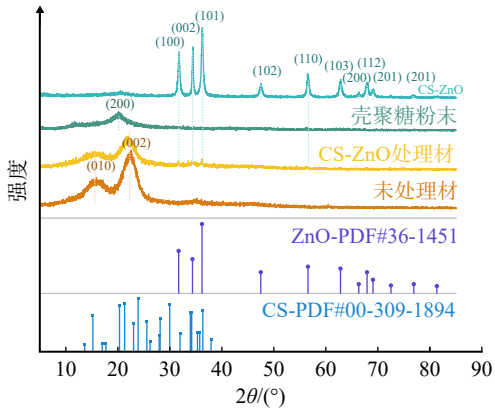


图 6　CS-ZnO 处理染色杨木的 XRD 谱图

Fig. 6　XRD patterns of CS-ZnO treated dyed poplar wood

表面，形成了致密的保护层。

2.5　CS-ZnO 涂层的润湿性

CS-ZnO 处理材均表现出优异的疏水性能，初始接触角均大于 110°，且在水滴接触 50 s 后仍保持稳定，与未处理材亲水且快速减小的接触角形成明显对比（图 8a）。不同合成温度、前驱体浓度通过影响 CS-ZnO 层的形貌进而影响材料的疏水性（图 8b）。其中，80 ℃、0.10 mol/L 下制备的 CS-ZnO 涂层展现出最优的疏水性能，这归因于高浓度前驱体与高温处理协同作用下形成的致密微纳结构：一方面，大粒径 ZnO 构建了微米级粗糙度；另一方面，完全包裹的 CS 基质有效降低了表面能。所有处理材均表现出耐光−疏水的协同性能，为开发兼具耐光性和自清洁功能的木质材料提供理论依据。

2.6　CS-ZnO 涂层的耐光机理

CS-ZnO 涂层通过“物理−化学”的协同机制提高栀子黄染色杨木耐光性。一方面，ZnO 纳米结构对紫外光的吸收和散射作用是其耐光性能提升的物

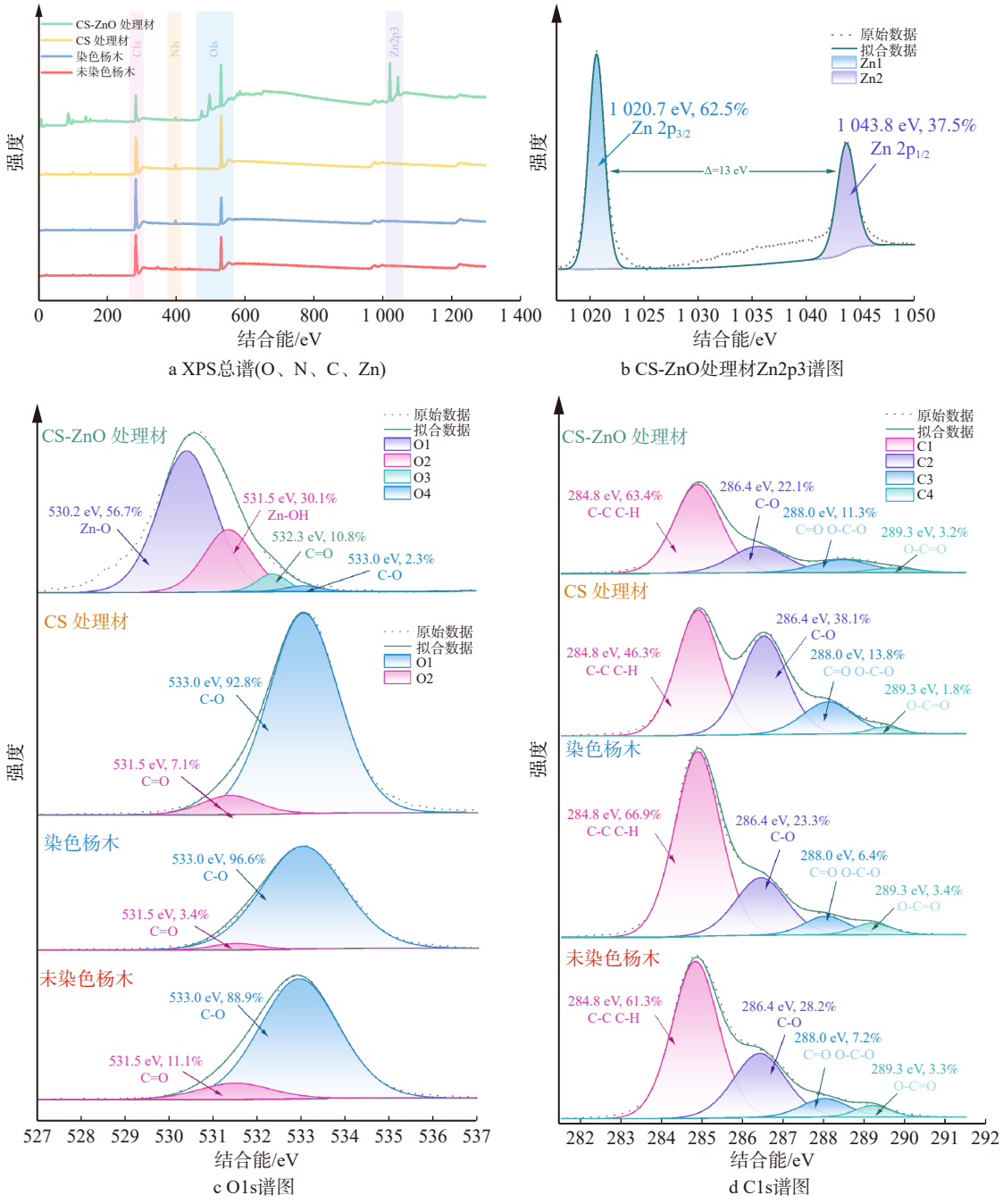


图 7 CS-ZnO 处理染色杨木的光电子能谱(XPS)分析

Fig. 7 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of CS-ZnO treated dyed poplar wood

理基础，ZnO 管状结构能够有效延长光热从空气到木材表面的扩散路径，在一定程度上阻隔了高能紫外光对木材的直接侵蚀；另一方面，Zn^{2+}与壳聚糖分子中的氨基、羟基发生配位反应，并进一步与木材纤维素中的羟基络合，形成稳定的交联网络(图 9)。这种常压、低温条件下形成的原位络合结构不仅增强了涂层与基材的结合力，也提高了整体结构对光照和环境波动的适应能力。

3 结 论

本研究提出了“碱–酸–碱”原位合成工艺，通过调控 pH 值制备稳定的 CS-Zn^{2+}前驱体，在栀子黄染色杨木上合成 CS-ZnO 涂层。该方法不仅解决了传统方法中纳米 ZnO 分散性差、催化活性高的问题，还利用 CS 的氨基配位作用增强 ZnO 稳定性和附着力，构建出均一、稳定的 CS-ZnO 表面涂层改性栀子黄染色杨木。研究主要结论有以下 3 点。

(1)在不同的前驱体浓度和反应温度下，CS-ZnO 涂层的微观结构、化学组成及与染色杨木的结合状态呈现差异。前驱体浓度 0.10 mol/L 下，ZnO 快速成核，与 CS 在木材表面共同形成致密涂层；当反应温度为 60 ℃ 时，ZnO 与 CS 基底形成分级结构，

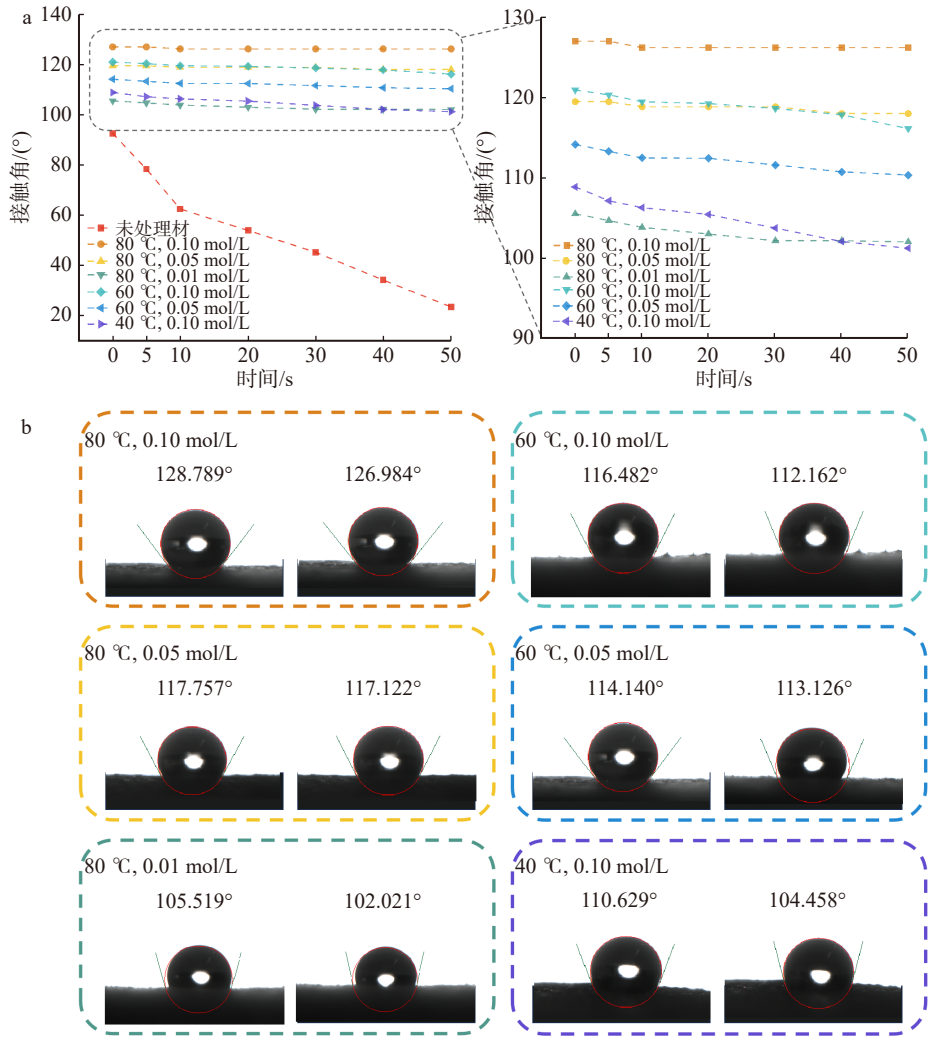


图 8　未处理杨木与 CS-ZnO 处理杨木的表面接触角比较

Fig. 8　Comparison of surface contact angles between untreated poplar wood and CS-ZnO treated poplar wood

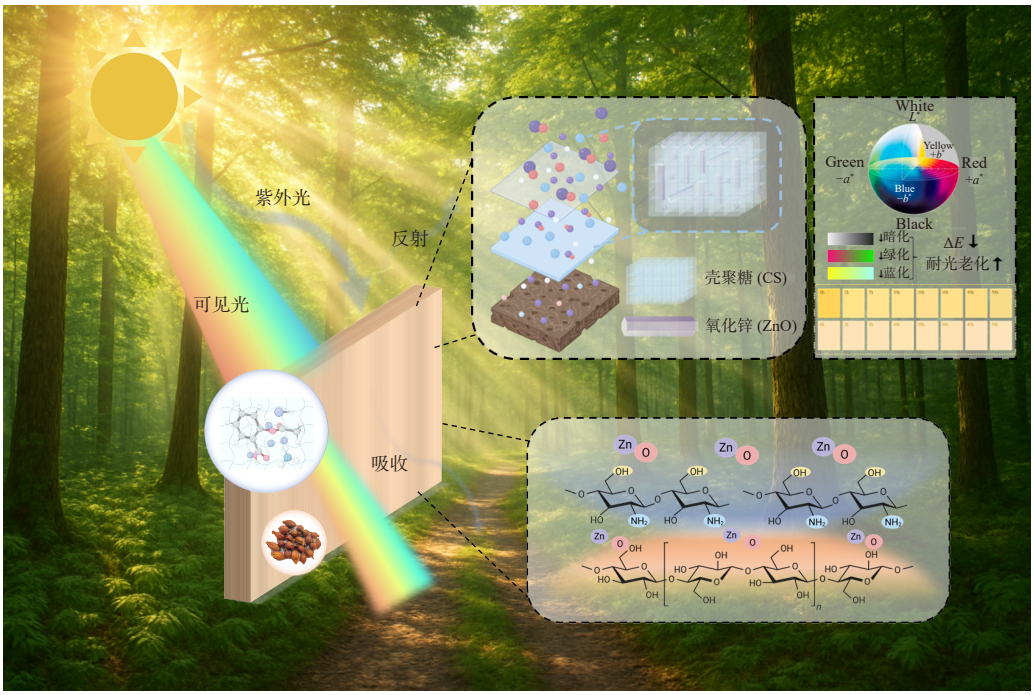


图 9　栀子黄染色杨木的 CS-ZnO 涂层耐光机理

Fig. 9　Lightfastness mechanism of CS-ZnO coating on gardenia yellow-dyed poplar wood

构建出具有优异光稳定性的交联网络。CS-ZnO 微纳结构在构建微米级粗糙度的同时，有效降低表面能，表现出耐光−疏水的协同性能。

（2）在前驱体浓度 0.10 mol/L、浸渍时间 2.0 h、反应温度 60℃ 的较优工艺条件下，制备的 CS-ZnO 处理材在 50 h 光老化后的色差 ΔE 值仅为 1.34，较未处理材降低了 89.76%，CS-ZnO 涂层有效减少了染色杨木暗化、绿化、蓝化的现象。

（3）CS-ZnO 涂层通过“物理−化学”的协同机制提高了染色杨木耐光性。ZnO 管状结构通过对紫外线的吸收和反射，提供物理屏蔽作用，在 400 ~ 500 nm 波段其反射率提升了 65%；Zn^{2+} 与 CS 官能团配位形成的交联网络稳定性高，1 258 cm^{-1} 处 C—O—C、798 cm^{-1} 处 Zn—O 特征峰稳定。“物理−化学”协同作用共同减少了光辐照下木材的降解，表现为光照前后 800 ~ 1 800 cm^{-1} 指纹区的变化幅度较小。

综上所述，原位水热合成 CS-ZnO 涂层显著提升了栀子黄染色杨木的耐光性。与传统处理方法相比，该技术在常压和低温条件下实现了微纳涂层与木材基质的稳定结合，不仅提升了性能，还避免了木材本体结构的损害，为功能性木质材料的开发提供了新的思路。然而，目前研究主要集中在栀子黄染色的杨木上，尽管该涂层表现出良好的耐光性，但尚未对其他类型木材或基质进行适用性评估。这一局限性限制了该技术在更广泛应用领域的潜力。未来的研究应深入探讨这一问题，以推动该技术在功能性木质材料开发中的更广泛应用。

参 考 文 献

[1] 陶鑫, 田东雪, 梁善庆, 等. 微波膨化木基金属复合材料的涂饰性能及耐光老化研究 [J]. 北京林业大学学报, 2023, 45(10): 140−148.
Tao X, Tian D X, Liang S Q, et al. Coating properties and light aging resistance of microwave-expanded wood-based metal composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2023, 45(10): 140−148.

[2] 李佳淇, 徐国祺, 秦韶山. 纳米 SiO_2-IPBC 微胶囊的制备及其在橡胶木防霉的应用 [J]. 北京林业大学学报, 2022, 44(11): 122−131.
Li J Q, Xu G Q, Qin S S. Preparation of nano-SiO_2-IPBC microcapsules and their application in rubberwood mildew resistance[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2022, 44(11): 122−131.

[3] Liu Z, Xing S, Li Y, et al. Surface modification of zinc oxide and its application in polypropylene with excellent fire performance and ultra-violet resistance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 661: 307−316.

[4] Luo Z, Zhang Y. Construction of a chitosan/ZnO-based light-resistant coating system to protect dyed wood from ultraviolet irradiation via layer-by-layer self-assembly[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(24): 15735.

[5] Guo T, Xu G, Tan S, et al. Controllable synthesis of ZnO with different morphologies and their morphology-dependent infrared emissivity in high temperature conditions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 804: 503−510.

[6] García-García D J, Pérez-Sánchez G F, Hernández-Cocoletzi H, et al. Chitosan coatings modified with nanostructured ZnO for the preservation of strawberries[J]. Polymers, 2023, 15(18): 3772.

[7] Tomak E D, Ermeydan M A, Can A, et al. A comparative study on photodegradation of twenty-three wood species after UV irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2024, 223: 111986.

[8] Wang Y, Wang Y, Sun X, et al. Enhanced H_2 sensing performance of pd-modified ZnO nanorods under visible light excitation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50: 1470−1479.

[9] 赵鹏炜, 徐国祺, 杨鸿. 纳米 CuO/硅溶胶制剂处理杨木性能的研究 [J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(11): 109−117.
Zhao P W, Xu G Q, Yang H. Properties of poplar wood treated with nano-CuO/silica sol formulation[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(11): 109−117.

[10] Al-Balushi M A, Abdul S S F, Tajuddin H A, et al. Enhanced ionizing radiation shielding using zinc oxide nanorods thin film doped with bismuth nitrate and polyethylene oxide[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2025: 112766.

[11] Zak A K, Arefipour N, Hashim A M. Enhancement and refinement of SSP method for XRD analysis and investigation of structural properties of pure and ca-doped zinc oxide[J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2024, 60(3): 755−762.

[12] Ali M E A, Aboelfadl M M S, Selim A M, et al. Chitosan nanoparticles extracted from shrimp shells, application for removal of fe(II) and mn(II) from aqueous phases[J/OL]. Separation Science and Technology, 2018[2025−04−20]. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2018.1489845.

[13] Popescu C M, Tibirna C M, Vasile C. XPS characterization of naturally aged wood[J]. Applied Surface Science, 2009, 256(5): 1355−1360.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 于志明）