

“温致变色木质材料研究”专栏 (之三)

紫外线吸收剂对温致变色木材耐光性能的影响

傅峰, 蒋汇川, 卢克阳

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 耐光性能是评价温致变色木材变色效果的重要指标之一, 采用氙灯加速老化的方法, 考察两种紫外线吸收剂(UV-531 和 UV-326)对温致变色木材耐光性能的影响。结果表明, 两种紫外线吸收剂均可改善变色木材的耐光性能, 以 UV-326 的改善效果更优。综合考虑成本、耐光性能等因素, UV-326 的适宜添加量为 1.6%。

关键词: 紫外线吸收剂; 温致变色木材; 耐光性能; 色度学参数

中图分类号: TB34; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2013)06-0009-04

Effect of Ultraviolet Absorber on Light Fastness of Thermochromic Wood

FU Feng, JIANG Hui-chuan, LU Ke-yang

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Light fastness is an important characteristic of thermochromic wood. The effects of type and dosage of ultraviolet absorber (UV-531 and UV-326) were selected for treating thermochromic wood. The results showed that both of the two ultraviolet absorbers could improve light fastness of the thermochromic wood. Different dosage of UVA had significant influence on the colorimetric parameters of thermochromic wood. UV-326 showed a better effect with optimum dosage of 1.6%.

Key words: ultraviolet absorber (UVA); thermochromic wood; light fastness; colorimetric parameters

温致变色木材作为一种木质功能材料, 可用于木地板、建筑墙体材料及家具等领域^[1]。目前已研究了温致变色木材变色剂的制备^[2], 温致变色木材的生产工艺^[3-4]、表面性能^[5]和变色性能等^[6]。

温致变色木材目前使用有机温致变色材料为变色剂, 多以酚类物质(如双酚 A)为显色剂, 但会导致变色剂的抗氧化性、抗紫外线、耐光性、耐热性欠佳; 同时, 紫外光对热敏染料的变色作用, 亦会影响温致

变色材料的耐光性。因此, 改善温致变色木材的耐光性能问题亟需解决。

紫外线吸收剂是目前应用最广的一种光稳定剂, 能够吸收太阳光及荧光光源中的紫外线部分, 而本身又不发生变化。较为常用的紫外线吸收剂有: 苯酚类、苯并三唑类等, 其中 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮(UV-531)和 2-叔丁基-6-(5-氯-2H-苯并三唑基)-4-甲基苯酚(UV-326)为典型代表^[7-9], 能够吸收波长为 270~330、270~380 nm 范围内的紫外线, 并将能量以热能的形式耗散, 而不致引起光敏化作用。有研究证明, 添加紫外线吸收剂或其他光稳定剂, 能够改善材料的耐光性能^[10]。

人工加速老化试验法, 能够大幅缩短试验时间,

收稿日期: 2013-05-27; 修改日期: 2013-10-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)“木竹材料阻燃和温致变色技术”(2010AA101704); 国家林业公益性行业科研专项“木质纤维化学材料及功能化技术”(201104004)。

作者简介: 傅峰(1964—), 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士生导师。

并且具有很好的试验重复性,现已广泛应用于材料的光老化性能测试,特别是氙弧光源,其光谱分布与太阳光谱分布接近,是目前世界上公认的最佳模拟光源,可用于新材料的筛选、耐用性评估等试验。因此,本研究利用氙弧灯人工气候老化试验箱,考察紫外线吸收剂种类及用量对温致变色木材的耐光性能的影响,以期对温致变色木材的应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 桦木(*Betula* spp.)薄木:久盛地板有限公司提供,密度 0.66 g/cm^3 ,含水率 $7\% \sim 10\%$,规格 $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm}$ (纵向 $\times$ 弦向 $\times$ 径向)。

2) 试剂:均为外购。

① 隐色剂:热敏玫红,浅灰色粉末;

② 显色剂:双酚 A(分析纯),白色针状晶体;

③ 溶剂:十四醇(分析纯),无色晶体;

④ 紫外线吸收剂:2种,UV-531,浅黄色结晶粉末;UV-326,微黄色粉末。

1.2 仪器设备

超声波清洗机、色彩色差计、氙灯老化试验机、真空干燥箱、恒温恒湿箱等。

1.3 试验方法

1) 着色系统的配制:将热敏玫红、双酚 A、十四醇按 $1:6:60$ 的质量比称量,装入烧杯,加热至完全溶解^[6]。

2) 变色木材的制备:将着色系统置于超声波频率 40 kHz 、功率 200 W 、温度为 75°C 的超声波清洗机中,加入紫外线吸收剂;放入桦木薄木(每个条件放置 3 片),浸渍 60 min ;取出陈放 10 min ,放入 40°C 的真空干燥箱中,干燥 30 min 后取出备用(含水率约为 7.0%)。

紫外线吸收剂用量参考厂家提供的范围($0.1\% \sim 2.0\%$),本试验设定 6 种用量(相对于着色系统总质量计),分别为 0% 、 0.4% 、 0.8% 、 1.2% 、 1.6% 、 2.0% 。每种条件制备 3 块试件,用于耐光性能评价。

1.4 性能评价

1) 先将试件置于 20°C 、 $50\%\text{RH}$ 的恒温恒湿箱中处理 30 min ,再按照国际照明委员会颁布的 CIELAB(1976)表色系统,测量其表面色度学参数:

明度指数(L^*)、红绿轴色度指数(a^*)、黄蓝轴色度指数(b^*),以(L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^*)表示。

2) 参照 GB/T 15104-2006《装饰单板贴面人造板》,将试件置于氙灯老化试验机内,在光照度 42 w/m^2 、 65°C 和 $50\%\text{RH}$ 的条件下进行辐射处理,时间分别为 1 、 3 、 5 、 10 、 15 、 20 、 30 h 。辐照结束将试件置于 20°C 、 $50\%\text{RH}$ 的恒温恒湿箱中处理 30 min ,再次测量其色度学参数(L_n^* 、 a_n^* 、 b_n^*),并计算总色差 ΔE_{ab}^* ^[6]。每个试件重复测量 3 次,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 紫外线吸收剂对温致变色木材 L^* 的影响

经过不同时间的辐射处理后,试件表面的 L^* 变化如图 1 所示。

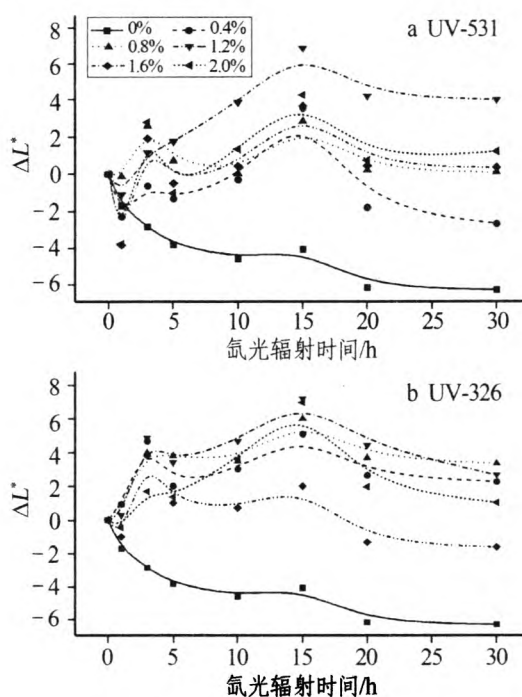


图1 氙灯辐射时间和紫外线吸收剂添加量对温致变色木材 L^* 的影响

Fig. 1. Influence of Xenon radiation time and dosage of UVA on lightness index(L^*) of thermochromic wood

如图 1 所示,相对氙灯辐射处理前,未添加 UVA 的对照试件,其明度指数 L^* 降低;随着辐射时间的延长,明度指数差 ΔL^* 为负值,且其绝对值不断增大,试件的表面颜色变暗。添加 UVA 的试件,在辐射过程中,其 ΔL^* 大多为正值,木材表面颜色变亮,说明 UVA 能够改善试件表面的耐光性能。

2 种紫外线吸收剂的添加量均在 1.6%~2.0% 范围内时,试件的 ΔL^* 较小。

对比图 1a 和 1b,在相同的添加量下,添加 UV-326 的试件,其 ΔL^* 大于添加 UV-531 的试件,说明 UV-326 对变色木材明度指数的改善作用显著。

2.2 紫外线吸收剂对温致变色木材 a^* 的影响

在辐射过程中试件表面 a^* 的变化,如图 2 所示。

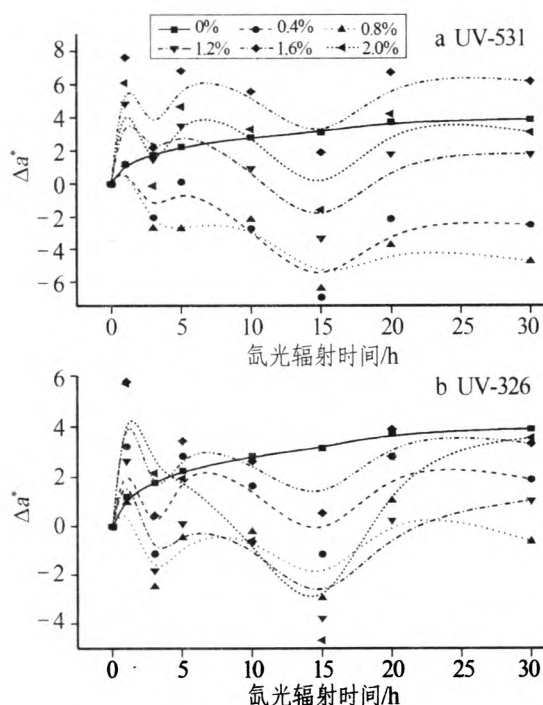


图 2 氙灯辐射时间和紫外线吸收剂添加量对温致变色木材 a^* 的影响

Fig. 2 Influence of Xenon radiation time and dosage of UVA on red-green index(a^*) of thermochromic wood

由图 2 可知,辐射处理后,对照试件表面的 a^* 不断增大,说明其表面颜色趋于红色方向;而添加 UVA 的试件的 a^* 未呈现变化明显规律。总体上,添加 UV-326 的试件的 a^* 平均变化值低于添加 UV-531 的试件,说明 UV-326 对耐光性能的改善效果较好,但添加量的影响无规律。原因可能有:

1) 氙灯辐射老化处理参数的影响。前期研究可知,以十四醇为溶剂制备的变色木材,其变色温度在 30~38 °C 范围内^[6],而耐光色牢度测试温度为 65 °C,超过了变色木材的变色温度范围;同时,由于试件表面没有保护层,变色组分在高温条件下发生熔融流动,影响了可逆变色效果,同时木材本身也受到氙灯辐射处理的影响^[11]。

2) 由于氙灯辐射作用,显色剂双酚 A 中酚羟基(R-OH)消失或变得不稳定,不能自由接受与失去电子,使得复配物中隐色剂热敏玫红的内酯环保持开环或闭环状态,导致试件表面颜色显色或褪色^[11-12]。在后续研究中,可考虑通过控制氙灯老化过程参数和添加保护变色组分,以增强试件表面颜色的稳定性。

2.3 紫外线吸收剂对温致变色木材 b^* 的影响

试件表面 b^* 随辐射处理时间的变化情况,如图 3 所示。

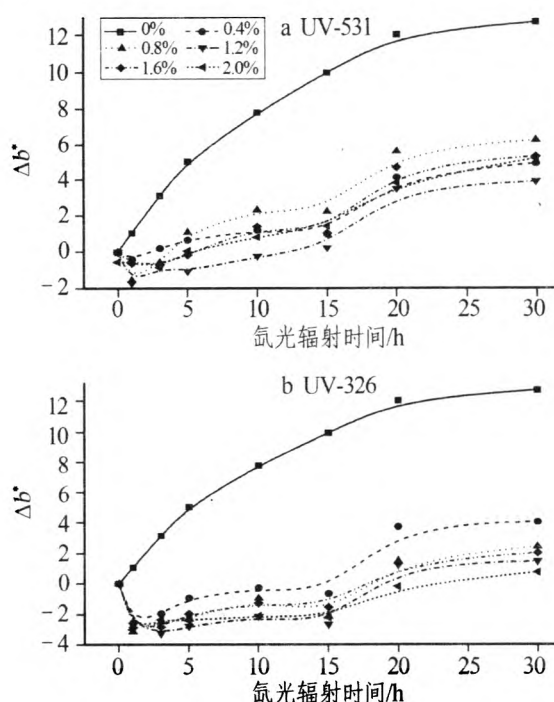


图 3 氙灯辐射时间和紫外线吸收剂添加量对温致变色木材 b^* 的影响

Fig. 3 Influence of Xenon radiation time and dosage of UVA on yellow-blue index(b^*) of thermochromic wood

由图 3 可知,随着氙灯辐射时间的延长,对照试件与添加 UVA 的试件表面 b^* 均呈增大趋势,说明试件的表面颜色向黄色方向变化。对照试件的 Δb^* 明显大于添加 UVA 的试件,表明 UVA 能够提高变色木材的耐光性能。这是因为 UVA 能够显著吸收紫外线,并通过快速激发态分子内质子转移和高效无辐射去活过程,发生光致可逆酚式-醌式互变异构转换,有效地将吸收紫外线所获得的能量,转化为破坏性较小的热能^[13],以此避免或减轻紫外线对变色组分或木材的直接照射,从而达到保护变色组分或木材的目的,在一定程度上减轻木材颜色的变化^[9]。

在相同条件下,添加 UV-326 的试件 ΔE_{ab}^* 较小,说明其表面颜色稳定;且当 UV-326 添加量在 1.2%~2.0%时,对提高木材耐光性能的效果比较明显。

2.4 紫外线吸收剂对温致变色木材 ΔE_{ab}^* 的影响

经过不同时间的辐射处理后,试件表面颜色的变化情况,如图 4 所示。

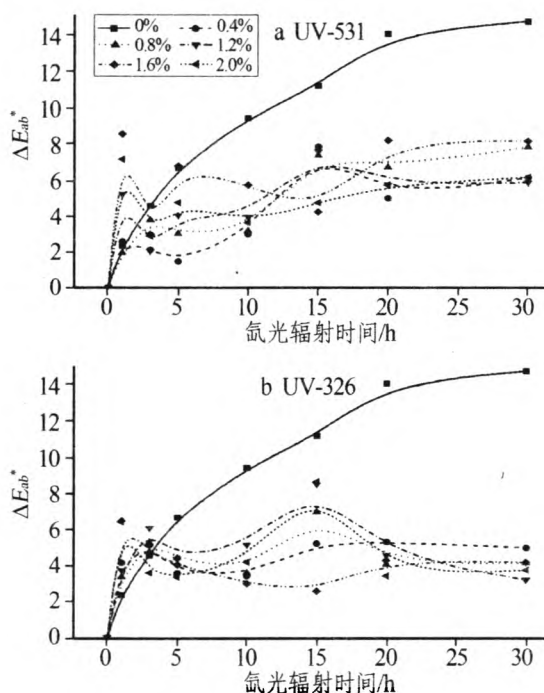


图 4 氙灯辐射时间和紫外线吸收剂添加量对温致变色木材总色差 ΔE_{ab}^* 的影响

Fig. 4 Influence of Xenon radiation time and dosage of UVA on color difference (ΔE_{ab}^*) of thermochromic wood

由图 4 可知,相对氙灯辐射处理前,试件表面色差 ΔE_{ab}^* 不断增大,说明其表面颜色逐渐褪去。氙灯辐射 30 h 时,对照试件的 ΔE_{ab}^* 明显高于添加 UVA 的试件。这是因为对照试件未添加 UVA,其变色组分如双酚 A 在紫外光照射下发生光降解,失去了显色效果;而添加 UVA 的试件,由于 UVA 吸收了大量的紫外线,并以热能的形式消耗^[9],在一定程度上阻止了变色组分的光降解。同时,由于 UV-326 对紫外线的吸收范围(270~380 nm)大于 UV-531(270~330 nm)^[14],因此 UV-326 对提高木材耐光性能的效果更优。

随着 UVA 添加量的增大,试件 ΔE_{ab}^* 增大的趋势变缓,UV-326 和 UV-531 的添加量分别以 1.6% 和 2.0% 最佳。在相同的辐射时间条件下,添加 UV-

326 的试件 ΔE_{ab}^* 较低,亦说明 UV-326 对变色木材耐光性能的改善效果更优。

3 结论

1) 在着色系统中添加紫外线吸收剂 UV-326 和 UV-531,均能改善变色木材的耐光性能,且 UV-326 的效果更优。

2) 温致变色木材的耐光性能测试目前尚缺乏统一的标准,本试验虽然参照 GB/T 15104-2006《装饰单板贴面人造板》进行,但受辐射照度、温度和相对湿度的影响,未能进行长时间的辐射处理。

在后续的研究中,将进一步考察辐射处理时间对变色木材耐光性能的影响,以更准确评价变色木材的耐光性能。

参考文献:

- [1] 蒋汇川,傅峰,卢克阳. 温致变色木质材料的研究进展[J]. 木材工业, 2013, 27(4): 9-12, 45.
- [2] 刘志佳. 温致变色木材的制备和机理研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2010.
- [3] Zhijia Liu, Fucheng Bao, Feng Fu. Study of manufacturing thermochromic wood[J]. Wood and Fiber Science, 2011, 43(3): 239-243.
- [4] 刘志佳,鲍甫成,傅峰. 温致变色杨木单板浸渍工艺[J]. 林业科学, 2012, 48(1): 143-147.
- [5] Zhijia Liu, Feng Fu, Fucheng Bao. Study on surface free energy of thermochromic wood [J]. Chinese Forestry Science and Technology, 2010, 9(1): 60-66.
- [6] 蒋汇川,傅峰,卢克阳. 有机醇类溶剂对温致变色木材变色性能的影响[J]. 木材工业, 2013, 27(5): 9-12.
- [7] 党文杰. 紫外加速老化对木纤维/聚丙烯复合材料性能的影响[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.
- [8] 曲芳. 提高桦木染色单板耐光性的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2007.
- [9] 杜华. 稻壳粉/高密度聚乙烯复合材料紫外老化降解机理研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2012.
- [10] 王建基,张玉红,朱斌荣. 助剂对热敏绿变色的影响研究[J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2002, 31(2): 137-140.
- [11] 蒋汇川. 可逆温致变色功能薄木的制备与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [12] 宋健. 微胶囊包合型可逆热变色材料的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 1995.
- [13] 吴茂英. 聚合物光老化、光稳定机理与光稳定剂(下)[J]. 高分子通报, 2006(6): 89-97.
- [14] 杨璐. 常用有机高分子文物保护材料的光老化改性研究[D]. 西安: 西北大学, 2006.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)