

“温致变色木质材料研究”专栏 (之二)

有机醇类溶剂对温致变色木材变色性能的影响

蒋汇川, 傅峰, 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: 以十二醇和十四醇及两者混合物为溶剂, 与隐色剂热敏红、显色剂双酚 A 混合配制着色系统, 制备有机温致变色木材, 并测试其色度学参数及溶剂熔点, 以确定溶剂熔点与木材变色性能之间的关系。结果表明: 以不同有机醇为溶剂的温致变色木材的变色性能存在差异; 选择低熔点的溶剂, 能获得低温温致变色木材。

关键词: 温致变色木材; 有机溶剂; 色度学参数; 变色温度

中图分类号: TB34; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2013)05-0009-04

Effect of Organic Alcohol Solvents on Thermochromic Wood Properties

JIANG Hui-chuan, FU Feng, 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: Three kinds of aliphatic alcohols (1-dodecanol, 1-tetradecanol, and their mixtures) were selected as solvents to prepare a coloring agent for making thermochromic wood. The colorimetric parameters of the thermochromic wood and the relationship between the solvents melting point and thermochromic properties of the wood were analyzed. The results showed thermochromic property differences existed among the thermochromic wood made with different solvents. The color-change temperature depended on the melting point of solvent. The wood made with solvent with lower melting point, such as 1-dodecanol or mixture of 1-dodecanol with 1-tetradecanol, could have color change at lower temperature.

Key words: thermochromic wood; organic alcohol solvents; colorimetric parameters; color change temperature

温致变色材料随着环境温度变化而发生颜色改变, 按其组成和性质可分为: 无机变色材料、有机变色材料和液晶变色材料三大类。其中有机温致变色材料具有颜色多变可调、变色温度低、变色灵敏度高等优点, 是目前倍受关注的一类温致变色材料。

有机温致变色材料主要由隐色剂(电子给予体)、显色剂(电子接受体)和溶剂 3 部分组成^[1-2], 其变色温度的高低与溶剂的种类有关, 溶剂的熔点越低, 材料的变色温度越低^[3-4]。溶剂通常为醇类、酯类、酮类和醚类等极性物质, 而醇类和酯类物质挥发性低、适用范围广, 适合作为溶剂使用^[4]。

温致变色木质材料是在有机温致变色材料的基础上, 开发的一种新型木质功能材料^[5]。本研究选择十二醇、十四醇及两者混合物 3 种溶剂, 以热敏红为隐色剂, 双酚 A 为显色剂, 配制着色系统, 用于制备温致变色木材, 研究溶剂种类和温度变化对温致变色

收稿日期: 2013-02-25; 修改时期: 2013-07-29

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: 蒋汇川(1983—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 傅峰, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士生导师。

木材变色性能的影响,并探讨温致变色木材变色温度的测试方法,以期温致变色木材的生产及应用提供理论参考。

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:均外购。

① 溶剂:十二醇,常温下为白色固体或淡黄色油状液体;十四醇,常温下为无色晶体;

② 显色剂:双酚 A,白色针状晶体;

③ 隐色剂:热敏红,浅灰色粉末。

1.2 仪器与设备

超声波清洗机、色彩色差计、恒温恒湿箱、真空干燥箱、差示扫描量热仪等。

1.3 试验方法

1) 着色系统的配制:将隐色剂(热敏红)、显色剂(双酚 A)、溶剂(十二醇、十四醇及两者质量比为 1:1 的混合物),按前期试验结果,以 $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂}):m(\text{溶剂})=1:4:40$ 的比例称量,装入烧杯,加热至完全溶解。

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 、温度设定为 75°C 的超声波清洗机中,放入桦木薄木,浸渍 60 min ;取出,陈放 10 min ;再置于 40°C 的真空干燥箱中干燥 30 min ,取出备用(含水率约为 6.97%)。每种条件下试件数量为 3 片。

1.4 性能测试

1) 变色性能:变色木材的表面颜色随着环境温度的变化而发生改变,按照国际照明委员会颁布的 CIELAB(1976)表色系统,测试不同温度下试件表面的明度指数(L^*)、红绿轴色度指数(a^*)、黄蓝轴色度指数(b^*)。

将试件放入温度为 0°C 、湿度为 30% 的恒温恒湿箱中处理 10 min ,测试试件表面的色度学参数(L_0^*, a_0^*, b_0^*);之后温度每升高 2°C ,恒温处理 10 min 后进行一次色度学参数测试(L_n^*, a_n^*, b_n^*),直到温度升至 50°C 。

每个试件在每个温度条件下重复测试 3 次,结果取平均值;绘制色度学参数与温度变化的关系曲线,并计算总色差 ΔE_{Δ}^* 。

$$\Delta E_{\Delta}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \\ = \sqrt{(L_n^* - L_0^*)^2 + (a_n^* - a_0^*)^2 + (b_n^* - b_0^*)^2} \quad (1)$$

式中: ΔL^* —明度指数差, Δa^* —红绿轴色度指数差, Δb^* —黄蓝轴色度指数差。

根据 ΔE_{Δ}^* 的大小,可知试件表面颜色随温度变化的规律。为更直观地表示颜色与温度的关系,研究中引入相对色差 ΔE 的概念,计算相邻测试温度间试件表面的颜色变化:

$$\Delta E = |(\Delta E_{\Delta}^*)_{T_i} - (\Delta E_{\Delta}^*)_{T_{i-1}}|, \\ i=2,3,\dots,n \quad (2)$$

2) DSC 测试:为验证有机温致变色木材的变色温度与溶剂熔点之间的关系,利用差示扫描量热仪,测试十二醇、十四醇及两者混合物的熔点。测试气氛为静态空气, Al_2O_3 为参比物,升温速度为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,由 20°C 升至 80°C 。

2 结果与讨论

2.1 温致变色木材的色度学参数

以 0°C 时变色木材试件的色度学参数(L_0^*, a_0^*, b_0^*)为参考基点,考察试件在不同温度下的色度学参数变化,并计算总色差 ΔE_{Δ}^* 。结果见图 1。

由图 1 可知,随着测试温度的升高,3 种溶剂条件下,温致变色木材试件的总色差 ΔE_{Δ}^* 均逐渐增大,试件表面颜色逐渐消失。总体来看,温致变色木材表面的颜色变化可分为三个阶段:

1) 变色初期:温致变色木材的总色差 ΔE_{Δ}^* 、 L^* 、 a^* 、 b^* 几乎没有变化;

2) 变色中期:颜色消失,即还原本材本色过程,也称之为消色过程,随着温度的升高,温致变色木材试件总色差 ΔE_{Δ}^* 、 L^* 、 b^* 逐渐增大, a^* 逐渐降低,说明试件颜色逐渐向绿色方向转变; b^* 增加,说明试件颜色逐渐向黄色方向转变;

3) 变色后期:随着测试温度的继续升高,试件的总色差 ΔE_{Δ}^* 、 L^* 、 a^* 、 b^* 几乎不再变化,试件颜色接近木材本色。

2.2 温致变色木材的变色温度

由温致变色木材试件的色度学参数可知,根据总

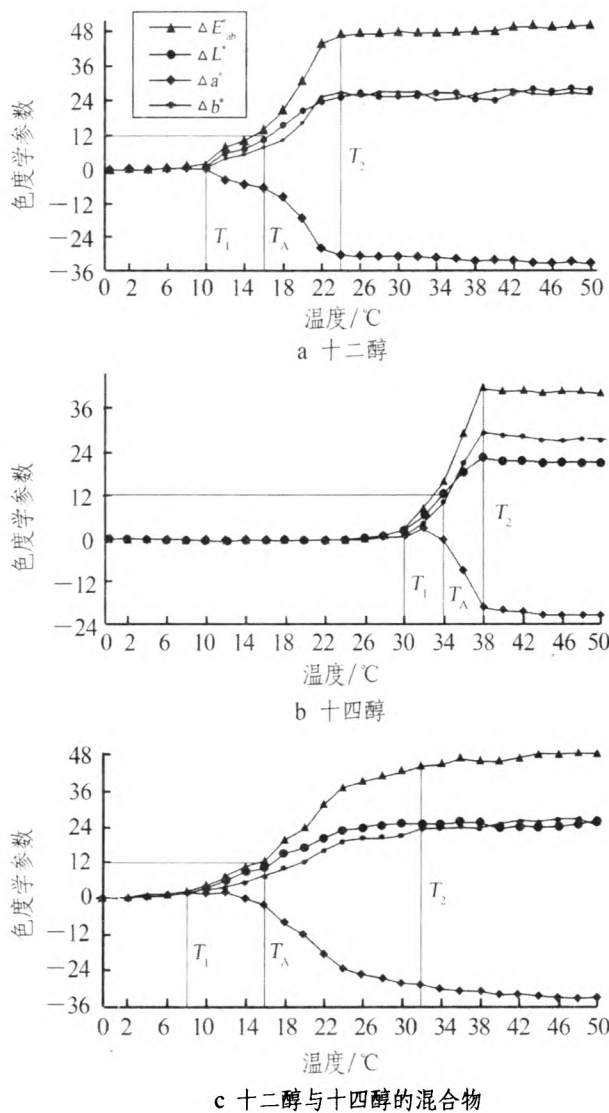


图 1 不同测试温度下温致变色木材的变色色差
Fig. 1 Colorimetric parameters of thermochromic wood at different temperatures

色差 ΔE^* 的大小,可将试件的变色过程分为三个阶段,但如何确定变色木材试件的变色温度没有统一的标准。以往的研究采用目测法来确定变色材料的变色温度范围,产生的结果误差较大,且不科学。本研究采用 NBS 色差单位(National bureau of standards unit)作为色差计算的单位^[6-7](表 1),根据色差与人眼颜色感知之间关系,当总色差 ΔE^* 达到 12.0 以上时,人对颜色的变化感觉非常强烈,认为是从一种颜色转变成另一种颜色,以此来

表 1 NBS 色差单位的感知值

Tab. 1 NBS critical remarks of color difference

NBS 色差值	人眼感知值
0~0.5	感觉极微(Trace)
0.5~1.5	感觉轻微(Slight)
1.5~3.0	感觉明显(Noticeable)
3.0~6.0	感觉很明显(Appreciable)
6.0~12.0	感觉强烈(Much)
12.0 以上	感觉非常强烈(Very much)

确定试件的变色温度(T_A)。由图 1 可知,以十二醇、十四醇及两者混合物为溶剂时,变色木材的变色温度分别为 16、34 和 16 °C。

由于随着测试温度的升高,试件的总色差 ΔE^* 不断增大,无法根据 NBS 色差分级标准判断试件变色的初始和终止温度。因此,研究中引入了相对色差 ΔE :以 1.5 为临界点,当消色过程中的 ΔE 值 > 1.5 时,人眼对颜色的变化感觉明显,即以此时的温度,为变色木材试件的变色起始温度(T_1)和变色终止温度(T_2),从而确定变色木材的变色温度范围。

变色木材试件在不同测试温度条件下的相对色差如图 2 所示。以十二醇溶剂制备的变色木材为例,当温度从 8 °C 升至 10 和 12 °C 时,试件的 ΔE 分别为 0.35(< 1.5)和 6.22(> 1.5),即认为变色木材的 T_1 为 10 °C;当温度从 22 °C 升至 24 和 26 °C 时,变色木材试件的 ΔE 分别为 3.20(> 1.5)和 0.33(< 1.5),可以认为 24 °C 是变色木材试件表面颜色转变的临界点,即 T_2 为 24 °C。由此可推知,以十二醇为溶剂的变色木材的变色温度范围为 10~24 °C, T_A 为 16 °C。同理计算另外两种溶剂制备的变色木材的变色范围,列于表 2。

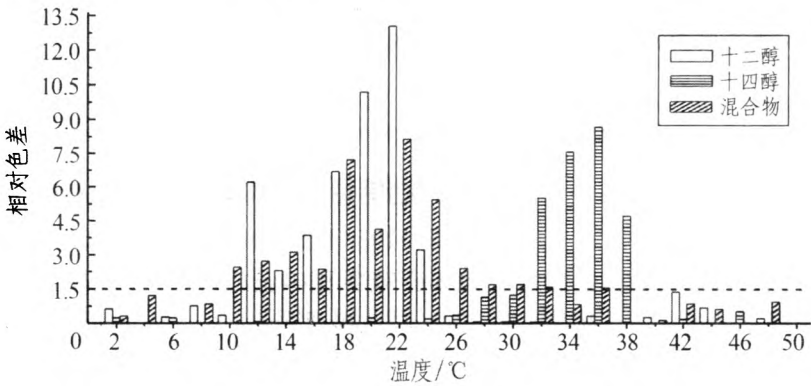


图 2 不同测试温度下温致变色木材的相对色差
Fig. 2 Relative color difference (ΔE) of thermochromic wood at different temperatures

表 2 不同溶剂制备温致变色木材的变色温度

Tab. 2 Color-change temperature of thermochromic

wood with different solvents			
溶剂类型	变色温度 $T_A/^\circ\text{C}$	变色起始温度 $T_1/^\circ\text{C}$	变色终止温度 $T_2/^\circ\text{C}$
十二醇	16	10	24
十四醇	34	30	38
混合物	16	8	32

2.3 DSC 测试

不同溶剂的 DSC 曲线如图 3 所示。

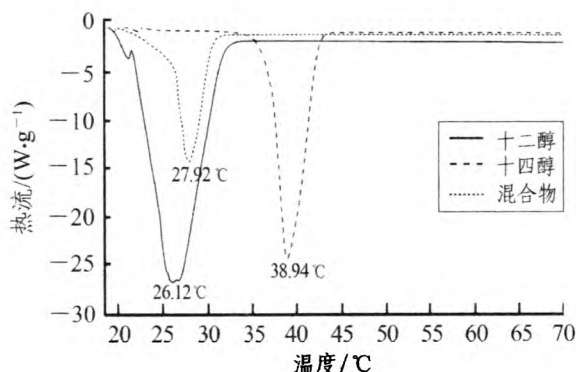


图 3 不同溶剂的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of three different solvents

由图 3 可知,十二醇、十四醇及两者混合物的熔点分别为 26.12、38.94、27.92 $^\circ\text{C}$ 。将溶剂的熔点与 3 种变色木材的变色温度分析结果相比较,可发现溶剂的熔点越低,变色木材的变色温度亦越低。这与溶剂熔点决定温致变色材料的变色温度的观点一致^[4]。由于多数人感觉舒适的温度范围为 20~27 $^\circ\text{C}$ ^[8],因此,选择较低熔点的溶剂,如十二醇或其与十四醇的混合物,能获得低温温致变色木材,用作装饰装修材料,满足消费者对环境舒适度的需求。

3 结论

1) 有机醇类溶剂的种类对温致变色木材的变色性能有一定的影响,溶剂的熔点越低,变色木材的变色温度越低。

2) 可利用 NBS 色差单位来评价温致变色木材的变色温度范围。在本试验条件下,以十二醇、十四醇及两者混合物为溶剂,制备的 3 种温致变色木材的变色温度范围分别为 10~24 $^\circ\text{C}$ 、30~38 $^\circ\text{C}$ 、8~32 $^\circ\text{C}$,变色温度分别为 16、34、16 $^\circ\text{C}$ 。

3) 在恒温恒湿条件下测试变色木材的变色温度,且测试温度间隔为 2 $^\circ\text{C}$,试验结果会有一定偏差。今后可尝试缩小测试温度间隔或在升温过程中连续测试颜色变化,以提高测试结果的准确性。

参考文献:

- [1] 毛庆禄,赵贵文. 可逆热变色材料[J]. 化学世界, 1994, 35(4): 169-172.
- [2] 宋健,李光天,程倡柏. 利用核磁共振研究可逆热变色物质的变化机理[J]. 天津大学学报, 1999, 32(3):107-110.
- [3] 宋健,陈磊,李效军. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [4] White M A, LeBlanc M. Thermochromism in commercial products[J]. Journal of Chemical Education, 1999, 76(9): 1201-1205.
- [5] 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.
- [6] Razzoog M E, Lang B R, Russell M M, et al. A comparison of the color stability of conventional and titanium dental porcelain [J]. J Prosthet Dent, 1994, 72(5):453-456.
- [7] Koksai T, Dikbas I. Color stability of different denture teeth materials against various staining agents [J]. Dent Mater J, 2008, 27(1):139-144.
- [8] 王振邦. 人-机-环境工程设计中环境条件与人的工效问题[J]. 系统工程与电子技术, 1988(3):39-47.

(责任编辑 向 琴、孟凡丹)

欢迎订阅 2014 年《木工机床》杂志

CN 35-1105/TH ISSN 1005-1937 邮发代号:34-29

1979 年创刊,福州木工机床研究所和中国机床工具工业协会木工机床分会主办,行业科技期刊。

报道范围:制材机械、细木工机床、木工刀具、家具和木制品设备的设计计算、工艺装备、改装维修、标准与检测、行业信息与综述、技术讲座、国内外新产品介绍和技术发展趋势等。

读者对象:从事木材加工的科技人员、管理人员、

• 12 •

高校师生(木工机床制造业、木工刀具、制材、家具、建筑施工、造船、车辆制造、机械配套件、电气元器件、轻工、包装等部门)。

季刊,大 16 开,48 页,中文核心期刊,国内外公开发行,全国各地邮局都可订阅。

地址:福建省福州六一中路 115 号(350005)

电话:0591-83361121 Email:majc115@126.com