

“温致变色木质材料研究”专栏

编者按:对木材进行功能性改良,是提升其价值、拓展其使用范围的重要途径。中国林科院木材工业研究所木质功能材料研究室,早在“十一五”国家科技支撑计划的支持下,开展了温致变色技术在木质材料中的应用研究,进行制备温致变色杨木单板的生产性试验。随后,在国家高技术研究发展计划(“863”计划)“木竹材料阻燃与温敏可逆变色技术”中,对温致变色木地板、贴面装饰板、木百叶窗帘等产品进行了探索性试验生产。本刊特开辟专栏报道相关研究的进展及成果,为温致变色木质材料的商业化生产及应用提供参考。

温致变色木质材料的研究进展

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: 温致变色木质材料是一种随温度变化而发生智能变色和热能转换的新型功能材料,具有广阔的发展前景。概述温致变色材料的分类及其变色机理,重点阐述温致变色木质材料的研究现状,针对温致变色剂的制备、温致变色木质材料的生产工艺及性能测试评价等方面的问题,提出温致变色木质材料领域未来研究的发展方向。

关键词: 温致变色木质材料; 变色剂

中图分类号: TB34; TS653

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2013)04-0009-04

Development of Thermochromic Wood Materials

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: Thermochromic wood is a kind of new functional materials, which respond to change of temperature by color change and energy conversion. The classification and mechanism of commonly-used thermochromic materials are presented. Then the previous studies on thermochromic wood are reviewed. The problems existing in the preparation of thermochromic agent, manufacturing technology and performance evaluation of thermochromic wood are also analyzed.

Key words: thermochromic wood material; thermochromic agent

温致变色材料是指由温度变化引起颜色改变的一类物质^[1],在功能材料领域的研究十分活跃,广泛应用于航空化工、防伪印刷、医疗纺织、装饰装潢等领

域^[2]。木材由于具有独特的质感、比强度高、弹韧性好及优越的加工性能,在建筑装饰材料领域始终保持着重要的地位。随着社会的发展和人们生活质量的提高,人们对装饰装修材料的智能化和视觉感官提出了更高的要求。

温致变色木质材料是一种新型的木质功能材料,当其表面温度升高时,表面颜色随之发生改变;温度降低后则恢复至木质材料本色。温致变色木质材料

收稿日期: 2012-12-20; 修改日期: 2013-05-27

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)。

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。

通过颜色的变化,在不同的时段与季节,能够对热产生不同的吸收或反射效果,在低温下吸收环境热量,在高温下阻隔环境热量,达到冬暖夏凉的节能效果。因此,温致变色木质材料既能满足人们的视觉享受,又能满足消费者对装修装饰材料的个性化需求,在木地板、建筑墙体材料、家具等领域具有广阔的发展空间。

1 温致变色材料的种类

变色材料是受到光、电、热等外界刺激作用而发生颜色变化的材料,按外界刺激源的不同,可分为:温致变色、光致变色、电致变色、压致变色等材料^[3]。

温致变色材料是指随环境温度变化而发生颜色改变的物质,按其组成和性质可分为三大类:无机材料类、有机材料类和液晶类。与无机类及液晶类温致变色材料相比,有机温致变色材料具有变色温度低、变色灵敏度高及可实现自由选色等优点,是目前倍受关注并极具潜力的一类温致变色材料。

有机温致变色材料的变色机理主要有4种^[4]:

1) pH 值变化机理 主要由酸碱指示剂,如酚红、酚酞等,与可提供质子的弱酸,如高级脂肪醇或脂肪酸等组成的变色体系。当加热到一定温度时,羧基质子被活化,与亲合性物质反应,引起质子得失而产生颜色变化;当冷却后,羧基质子复原,物质的颜色随之复原。如硼酸、酚红、乙醇、水和氧化镁的混合物,在90℃以下呈浅桔黄色,90~100℃为土黄色,100~150℃为黄红色,150℃以上为肉红色。

2) 物质结构变化机理 主要有两类结构变化物质:一类是由闭环变成开环结构而引起颜色变化的物质,多数是由若干杂环和芳环组成的螺环化合物,如螺吡喃类及其衍生物等;另一类是由于结构异构引起颜色变化的物质,如偶氮类、席夫碱类和色酮类化合物,主要有顺反、构象、互变、几何等异构类型。

3) 电子转移机理 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。电子给予体和电子接受体的氧化还原电位接近,当温度变化时,二者氧化还原电位相对变化程度不同,使氧化还原反应的方向随着温度的改变而改变,从而导致体系的颜色发生变化;在反应中电子的给予和接受,随温度的变化呈可逆性变化。

4) 电子自旋状态变化机理 在温度变化时,物质内部的电子自旋状态发生变化,从而引起材料的颜色改变。如一些研究人员利用离子交换树脂作为反离子,制备的自旋交联复合透明薄膜,在室温27℃时为高速自旋状态,呈无色;当温度降低时,为低速自旋状态,变为紫色^[5]。这类材料变色明显,变色灵敏,示温准确,但变色温度较低。

2 温致变色木质材料的研究现状

对温致变色材料的研究,国外已有70余年历史。早在20世纪60年代,美国将变色材料用于军事武装伪装方面;70~90年代,日本、英国等将温致变色材料应用于纺织品中,开发了智能纺织品与服装,改变了纺织品传统静态的颜色,提高了商品的吸引力。我国于20世纪80年代末,首次提出了变色材料的课题,中科院化学研究所、感光化学研究所及上海合成纤维研究所等单位合作,对变色材料及其相关技术进行了研究与开发。

目前,研究温致变色材料的国家主要有日本、美国、英国、德国和我国等,主要向低温和可逆方向发展,材料的应用从最初的军事领域,逐步扩展到防伪印刷、航空化工、生物医药、纺织服装、装饰装修等诸多领域。

而温致变色材料在木质材料领域中的应用,在国内外还鲜有报道;研究温致变色木质材料,赋予颜色可逆智能转换功能,对提升木质产品的附加值和市场竞争力,具有重大的经济和社会效益。

笔者课题组在研究初期,利用超声波辅助浸渍染色的方法,将复配的变色剂引入到木材基体上,制得温致变色木材^[6-8],并通过分析变色木材的光老化性能和表面性能,初步探索了变色木材的变色机理^[7]。在此基础上,申请了发明专利温敏可逆变色木质材料及其制造方法(CN 101817192A),并研制出多种专利产品,如温敏可逆变色木质儿童浴盆(ZL 201020149256.6)、温度指示牌(ZL 201020149252.8)、装饰板材(ZL 201020149262.1)及木质防伪标签(ZL 201020149273.X)等,从而开拓了木质材料功能化新领域。现有研究主要集中在:温致变色木质材料变色剂的制备,温致变色木质材料的生产工艺、变色性能及其他性能的评价等方面。

2.1 温致变色木质材料变色剂的制备

温致变色木质材料的变色剂,主要包括 3 种组分:隐色剂(电子给予体)、显色剂(电子接受体)及溶剂。三者的质量配比,关系到变色剂的变色效果、变色速度及变色温度等。

隐色剂主要有结晶紫内酯、热敏染料(红、黄、绿)等,决定木质材料的颜色变化范围;显色剂主要使用双酚 A、对硝基苯酚等酚类物质,其用量决定木质材料颜色变化的深浅;溶剂为低熔点的高级脂肪醇类,其熔点的高低决定木质材料变色的温度。

温致变色木质材料的颜色受环境温度的影响,其变色温度范围应在人类生活适宜的环境温度范围内(16~30℃)。因此,研究溶剂类型对材料变色温度的影响,是温致变色木质材料变色剂研究的重要内容之一。

2.2 温致变色木质材料的生产工艺

工业上常采用加压浸渍的方法对木质材料进行染色处理,但其操作复杂,投资较大^[9],因此有研究者将超声波技术引入木质材料浸渍处理中,并在染色处理方面取得了一定效果^[10]。

影响超声波辅助浸渍处理方法的因素有:超声波频率、超声波功率、浸渍时间、浸渍温度、染液种类、染液浓度等^[11-12]。在前期研究中,探讨了超声波功率、浸渍时间和浸渍温度对温致变色木材变色色差的影响,并获得了较佳的超声波浸渍处理工艺^[7]。可逆变色效果及其变色的均匀性,是温致变色木质材料变色性能的主要衡量标准,因此,在后续研究中,将考虑表面涂层的方式,即以油漆或涂料为载体,实现木质材料的表面可逆变色。

2.3 温致变色木质材料的变色性能评价

温致变色木质材料的变色性能指标主要有:变色色差、变色/复色温度、变色/复色时间及变色灵敏度等^[13],目前还没有科学统一的评价标准。许多研究者采用目测法来测试变色材料的变色程度,但因测试人员的主观判读差别易产生较大的误差,影响结果的准确性与科学性^[14-16]。

国际上通常采用国际照明委员会颁布的 CIELAB(1976)表色系统来表征颜色,通过检测变色材料变色前后颜色的变化,计算色差。色差的单位采用美国国家标准局制定的 NBS 单位(National

Bureau of Standard Unit),一个 NBS 单位表示一般目光能够辨别的极微小颜色间的差别。根据色差与人眼感觉值(表 1),可以建立色差与变色温度之间的相互关系,从而确定变色木质材料的变色温度范围。

表 1 NBS 色差单位的感觉值^[17-19]
Tab. 1 NBS critical remarks of color difference

NBS 色差值	人眼感觉值
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)

2.4 温致变色木质材料的其他性能

针对温致变色木质材料的应用领域,通常还需检测的性能指标包括:光稳定性、表面性能、涂饰性能、热稳定性等。目前,已有研究对温致变色木质材料的光老化性和表面性能进行了分析^[7,20]。

通过采用人工加速老化试验法,在氙灯老化试验箱中,模拟自然界中的太阳光光谱,建立了氙灯辐射时间与深红色、橙黄色和蓝色温致变色木材表面色度学参数的相互关系,并初步探索了变色木材的光老化机理,为变色木材的应用和发展以及耐光性能测试,提供了一定的理论依据。

表面润湿性和表面自由能是变色木质材料表面性质的两个重要参数,表面润湿性能直接影响变色木质材料的后续加工与利用。三种色系的变色木材的静态接触角及表面自由能的测试结果表明,变色木材具有较好的吸附、铺展和渗透性能,为变色木材的后续加工利用提供了依据。

3 现存问题及未来研究方向

温致变色木质材料作为一种新型的功能材料,是实现木质材料产品价值提升的有效手段。目前温致变色木质材料的研究和应用存在的主要问题有:

- 1) 温致变色材料的颜色变化比较单一,不能满足多样化的消费需求;
- 2) 采用浸渍处理方式制备温致变色木质材料,原料消耗量大,变色剂成本高,不适于工业化生产;
- 3) 温致变色剂由多种物质复配而成,多数含有酚类及醇类,导致温致变色木质材料的环境友好性及环境适应性欠佳;
- 4) 温致变色微胶囊作为

变色色母,与油漆/涂料混合时难以分散均匀,影响涂层的干燥和附着力,以及产品颜色的稳定性;5) 缺少对温致变色木质材料性能测试评价的统一标准。

针对以上问题,笔者认为,温致变色木质材料的应用研究应集中在:低温可逆温致变色材料的开发;温致变色剂的微胶囊化;温致变色木质材料的性能表征与评价;温致变色剂与木材的结合机理等方面。

3.1 低温可逆温致变色剂的开发

研究证明,大多数人感觉舒适的温度范围为夏天16~25℃,冬天20~28℃。因此,为满足人们对环境舒适度和材料智能化的需求,变色材料向低温可逆变色发展是未来研究重点。

3.2 温致变色剂的微胶囊化

所谓微胶囊化,是指利用各种天然或合成高分子材料,将变色剂包覆成具有密封性的固体微粒产品^[21]。研究证明,微胶囊化处理后,变色剂组分与外部环境隔绝,可提高其耐光性、抗流失性、热稳定性、化学稳定性和环境适应性等性能,保持可逆变色效果^[22]。变色剂微胶囊化是扩大温致变色木质材料应用范围的有效手段。

3.3 温致变色木质材料的性能表征与评价

只有建立科学的性能评价标准,才能为变色木质材料的应用范围拓展提供科学的依据。

1) 变色性能 主要包括变色温度、变色时间,复色温度、复色时间,以及变色色差和光泽度等。变色温度需在模拟环境下进行,常用的测试设备有人工气候箱、恒温恒湿箱等。色差测试仪器主要有色彩色差计及在线色差测试仪等。建立理想的模拟环境和使用色差测试仪在线检测,是目前重点研究的问题。

2) 耐热老化性能 即热稳定性,主要包括耐热疲劳性、耐热/低温性等。对漆膜、颜料等的耐热性,均有相关标准涉及测试方法(GB/T 1735-2009、GB/T 1716-1979),目前对变色材料的热稳定性尚无统一的标准。

变色木质材料的耐热疲劳性,即可逆变色寿命,是指变色木质材料抵抗温度由低到高或由高到低急骤变化,而导致颜色不可逆变化的能力,常用的测试仪器有高/低温试验箱、人工气候箱等。耐热/低温性是指变色木质材料抵抗环境温度影响颜色不可逆变化的能力,常采用鼓风干燥箱或高温炉、低温箱等,在

达到相应的温度和时间后,观察测试变色木材表面颜色的变化以及变色可逆性。测试温度和时间确定,是变色木材热稳定性评价的关键因素。

3) 耐光老化性能 即光稳定性或耐光色牢度,考察材料经日光或人造光源暴晒后,其颜色特性改变的能力(美国纺织化学师与印染师协会标准 AATCC Test Method 16-2004)。耐光老化性能的测试方法有人工加速老化试验法(即实验室光源暴晒试验)和室外老化试验法(即阳光充足的曝晒场)2种方法^[23]。目前,温致变色木质材料的耐光老化性能较差,尤其是抗紫外线能力较弱,常需要添加紫外线吸收剂和其他光稳定剂,以改善其性能。

3.4 温致变色剂与木质材料的结合技术开发

变色剂与木质材料可通过物理或化学方法结合,主要有后整理法和接枝聚合法。后整理法是在木质材料表面进行涂饰或聚合的方法,将微胶囊化的变色剂与涂料或其他载体涂覆于木质材料表面,通过固化或干燥成膜,制成温致变色木质材料。接枝聚合法主要采用接枝聚合技术,使木材纤维具有变色性能。此外,在现有研究中,温致变色木质材料主要以实木、单板为基材,其染色深度、颜色均匀性不佳。变色木质材料追求的主要是表面颜色效果,因此,以变色薄木和变色涂层为主的温致变色木质材料,是未来研究的重点。

参考文献:

- [1] White M A, LeBlanc M. Thermochromism in commercial products[J]. Journal of Chemical Education, 1999, 76(9): 1201-1205.
- [2] Kulčar R, Friškovec M, Hauptman N, et al. Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks[J]. Dyes and Pigments, 2010, 86(3): 271-277.
- [3] 郑冀,梁辉,马卫兵,等. 材料物理性能[M]. 天津: 天津大学出版社, 2008.
- [4] 李文戈,朱昌中. 可逆热致变色材料[J]. 功能材料, 1997, 28(4): 337-341.
- [5] Nakamoto A, Kojima N, Liu X J, et al. Demonstration of the thermally induced high spin-low spin transition for a transparent spin crossover complex film [Fe(II)(H-trz)₃]-Nafion (trz = triazole)[J]. Polyhedron, 2005, 24(16): 2909-2912.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Liu Z J, Bao F C, Fu F. Study of manufacturing thermochromic wood[J]. Wood and Fiber Science, 2011, 43(3): 239-243.

(下转第45页)

2.3 压缩材的力学性能

未经处理素材和压缩试样的 MOE 和 MOR 检测结果,列于表 3。

表 3 不同预热时间处理材的抗弯性能

Tab. 3 MOR and MOE of samples
under different preheating times

预热时间/s	MOE/GPa	MOR/MPa
未处理素材	11.41	73.25
10	15.38	97.24
40	13.22	110.63
240	14.68	110.69

与未处理素材相比,压缩试样的 MOE 和 MOR 均有明显提高。这可能是由于压缩层的形成使得试样密度增加所致;造成 MOR、MOE 变化的微观影响因素有待深入研究。

3 结论

1) 在本试验条件下,随着预热时间的增加,浸水毛白杨试样中的水分向芯层移动,最大含水率和平均含水率下降。

2) 预热时间延长,压缩试样的压缩层厚度和密度增加,且向芯层移动;压缩试样的 MOE 和 MOR 较未处理对照材明显增强。在实际生产中,可根据产品的用途,通过控制水热预处理工艺参数,进行压缩材的压缩层位置控制和密度设计。

3) 关于压缩材力学强度变化的机理,将作为今后研究的重点。

参考文献:

- [1] 黄荣凤,吕建雄,曹永建. 热处理对毛白杨木材物理力学性能的影响[J]. 木材工业,2010,24(4):5-8.
- [2] 刘君良,江泽慧,许忠允,等. 人工林软质木材表面密实化新技术[J]. 木材工业,2002,16(1):20-22.
- [3] 井上雅文,则元京. 软质针叶树材的表面层压密化处理(第 I 报)[J]. 木材学会志,1990,36(11):969-975.
- [4] 贺宏奎,常建民. 软质木材的表面密实化[J]. 木材工业,2007,21(2):16-18.
- [5] 闫丽,曹金珍. 热压温度及保压时间对甘油预处理压缩木的影响[C]. 福州:中国林学会木材科学分会第十二次学术研讨会,2010:491-495.
- [6] 陈太安,徐忠勇,王昌命,等. 热处理对表层压缩云南松木材性能的影响[J]. 木材工业,2012,26(5):45-48.
- [7] 蔡家斌,丁涛,杨留,等. 压缩-热处理联合改性对杨木尺寸稳定性的影响[J]. 木材工业,2012,26(5):41-44.
- [8] 王艳伟,黄荣凤,张耀明. 水热控制下杨木的表层密实化及固定技术[J]. 木材工业,2012,26(2):18-21.
- [9] Cai Zhiyong. A new method of determining moisture gradient in wood[J]. Forest Prod J,2008,58(7):41-45.
- [10] 李贤军,蔡智勇,傅峰. 干燥过程中木材内部含水率检测的 X 射线扫描方法[J]. 林业科学,2010,46(2):122-127.
- [11] 成俊卿. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,1985:415-416.
- [12] 曹上秋,解林坤. 浅析实木弯曲及其软化处理技术[J]. 家具与室内装饰,2005(5):74-75.
- [9] 李晓东. 微波超声波技术在阻燃剂浸渍处理木材中的应用[J]. 化工进展,2005,24(12):1422-1425.
- [10] 孙德彬,刘文金,郝景新,等. 超声波辅助竹片染色工艺优化的研究[J]. 包装工程,2012,33(17):74-78.
- [11] 凌明花,张辉. 超声波频率和功率对涤纶织物化学镀银的影响[J]. 表面技术,2011,40(1):21-24.
- [12] 徐建国,田呈瑞,胡青平,等. 响应面法优化槐花水溶性多糖的超声波辅助提取工艺[J]. 食品科学,2011,32(4):112-116.
- [13] 王引卫,张团红. S/O 型可逆热变色微胶囊的制备与性能[J]. 材料科学与工程学报,2011,29(3):445-447.
- [14] 陈纯馨,陈忻,刘爱文,等. 硼酸类复配物的固相制备及其热变色性能研究[J]. 化工新型材料,2006,34(2):46-48.
- [15] 胡智荣,陈声宗,钟旭东. 低温可逆变色涂料的研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2000,27(2):35-39.
- [16] 吴雅红,郝志峰,余坚,等. 固相法合成孔雀石绿-硼酸复配物及其热变色性能的研究[J]. 江苏化工,2005,33(1):26-29.
- [17] Razzoog M E,Lang B R,Russell M M,et al. A comparison of the color stability of conventional and titanium dental porcelain[J]. Journal of Prosthetic Dentistry,1994,72(5):453-456.
- [18] Koksai T, Dikbas I. Color stability of different denture teeth materials against various staining agents[J]. Dental Materials Journal,2008,27(1):139-144.
- [19] Da Silva D L,Mattos C T,de Araújo M V A,et al. Color stability and fluorescence of different orthodontic esthetic archwires[J]. Angle Orthodontist,2013,83(1):127-132.
- [20] Liu Z J, Fu F, Bao F C. Study on surface free energy of thermochromic wood[J]. Chinese Forestry Science and Technology,2010,9(1):60-66.
- [21] 叶晓. 合成高分子材料应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [22] Wu Z M,Feng W Z,Sun X Z. Study on preparation techniques and function of thermochromic microcapsule[C]//The Second International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, HangZhou,2010.
- [23] 代彩虹,黄勃,于家琳. 材料老化领域中的光辐射度计量与量值溯源[J]. 中国计量,2010(8):13-16.

(责任编辑 张一萍、姜 征)

(责任编辑 向 琴、孟凡丹)