

透明涂饰对家具用温致变色饰面材料材色的影响

朱晓冬,刘 玉*,王巍聪,董宁文,郑孙翼

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要:以热敏黑为隐色剂、双酚 a 为显色剂、十四醇为溶剂,制备温致变色复配物,通过超声浸渍法将其引入到家具表面装饰用的单板基材上,并对其进行透明涂饰处理,研究聚氨酯清漆透明涂饰对温致变色木材的材色、热变色性能和热稳定性性能的影响。结果表明,清漆涂饰较未涂饰的温致变色木材而言,其表面色相向偏绿偏黄的方向变化,且材料表面的明度上升。清漆涂饰处理的材料颜色恢复存在迟滞现象,且材料表面消色和复色反应开始温度升高,复色速度加快。冷热循环处理后的温致变色胡桃楸、杨木和枫木涂饰材表面材色热稳定性较好,均优于素材,总色差值的波动区间分别为 26.76~36.70、20.82~29.54、18.49~29.07。

关键词:家具饰面材料;温致变色;透明涂饰;材色

中图分类号:TS664.01 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2019)04-0223-07

Effect of Clear Painting on Surface Color Change of Thermochromic Wood Veneers

ZHU Xiao-dong, LIU Yu*, WANG Wei-cong, DONG Ning-wen, ZHENG Sun-yi

(Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: In this study, thermochromic compounds were prepared with thermal black leuco agent, bisphenol a and tetradecyl alcohol. They were introduced into the decorative veneers by ultrasonic immersion for thermochromic veneers fabrication. The influence of polyurethane varnish coating on surface color change, thermal discoloration performance and thermal stability of thermochromic veneer were investigated. The results showed that the color of varnished thermochromic surface changed towards green and yellow, the brightness increased. In the view of thermochromic property, the varnished materials showed color recovery hysteresis. And they showed good thermal stability after cold and heat cycling treatment. Compared with untreated materials, the fluctuation ranges of ΔE of varnished juglans, poplar and maple were 26.76—36.70, 20.82—29.54, 18.49—29.07, respectively.

Key words: facing material; thermochromic; clear painting; wood color

木质装饰材料之所以能长期受到人们的青睐,与其独特的环境学特性密切相关^[1-3]。它不仅可以改善室内建筑能耗的需要,还能极大地满足人们对环境品质的精神追求^[4-5]。当今社会,材料与技术的发展方向主要趋向于复合化、功能化、信息化、低维化和智能化,其中功能材料是新材料研究的核心领域之一。温致变色材料是一种随温度变化而变色的

一种新型功能材料,将其引入与人们生活紧密相关的木质材料领域,一方面可以使室内整体色调随季节性温度变化发生一定的转移,实现冬暖夏凉的节能效果,能够满足人们对木制产品多样化、智能化的要求;另一方面还能对火灾等危险环境感知从而产生一定的预警效果^[6-7]。木材用温致变色材料主要是由隐色剂、显色剂和溶剂混合制备而成的温致变

收稿日期:2018-09-12 修回日期:2018-11-22

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572017CB21,2572016EBJ1);大学生创新创业训练项目(CL201821);教育部留学回国人员科研启动基金。

作者简介:朱晓冬,男,副教授,研究方向:家具材料。E-mail:pse4646@126.com

*通信作者:刘 玉,女,博士,副教授,研究方向:木材科学与家具。E-mail:liuyu820524@126.com

色复配物构成,这类材料因其显著的变色程度和可调节的温变范围而备受青睐。刘志佳^[8-9]等以杨木单板为基材,热敏黑、显色剂、十四醇为温致变色剂,在 75℃,超声功率 120 W 的条件下浸渍 4 h,得到了可逆变色效果较好的温致变色杨木单板。胡拉^[10-11]等、蒋汇川^[12]等利用微胶囊技术包覆多元变色组分将其应用于可逆温致变色木质材料中,较好地提高了材料变色的稳定性和持久性。目前,研究较多的隐色剂为结晶紫内酯和热敏玫红,但对于家具用材而言,颜色的可选择性有限,且与木材本身材色的对比差异较大,不符合当下人们对于木材色彩审美的追求。并且,绝大多数家具用实木材料需要进行最终的涂饰处理,涂饰工艺及涂料成分都会对最终的视觉效果造成影响^[13-20]。目前鲜有对温致变色处理后木材的透明涂饰视觉性能进行研究,绝大多数的研究集中于可逆变色涂料的微胶囊化处理及性能改进方面^[21]。热敏黑作为黑色荧烷类压、热敏染料,其较高的耐光性及保存性使其在市场上得到了大量的应用。以热敏黑为隐色剂、双酚 a 为显色剂、十四醇为溶剂,制备可逆温致变色复配物并将其应用于家具用装饰单板上,研究透明涂饰处理对温致变色处理木材的材色、热变色性及热稳定性的影响,以期制备出一种在涂饰处理后实现室温热变色性稳定的装饰性木质材料。

1 材料与方法

1.1 材料

胡桃楸薄木,厚 0.17 mm,气干密度 0.52 g/cm³;杨木单板,厚 2.82 mm,气干密度 0.36 g/cm³;枫木单板,厚 3.40 mm,气干密度 0.85 g/cm³,3 种饰面材料平均含水率为 7%,均取自黑龙江亚布力木业公司;热敏黑(TF-BL3),白色粉末(≥98.0%),上海笛柏化学品技术有限公司;双酚 a,白色晶体,分析标准品(>99.8%),上海晶纯生化科技股份有限公司;十四醇,白色固体,分析纯(98.0%),上海晶纯生化科技股份有限公司;聚氨酯水性木器漆,河北晨阳工贸集团有限公司。

1.2 仪器与设备

NP10QC 通用色差仪,深圳市三恩驰科技有限公司生产;恒温恒湿箱 STIK CTHI-250B1,施都凯仪器设备上海有限公司生产;101-0AB 型鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司生产;KH2200B 型超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司生产;JJ-1B 数显测速电动搅拌器,金坛市中大仪器厂生产。

1.3 家具用温致变色饰面单板的制备

以质量比为 1:2:60 的比例分别称取热敏黑、

双酚 A 和十四醇,将十四醇加入装有搅拌装置的四口瓶中,置于 70℃ 的恒温水浴中,加热熔融后加入热敏黑和双酚 a,在 600 r·min⁻¹ 的搅拌速度下保温反应 1 h,自然冷却后得到可逆温致变色复配物。

将胡桃楸、杨木、枫木 3 种木质装饰单板材料分别浸没于上述制备的可逆温致变色复配物水溶液中(溶液浓度为 15%),并在 65℃ 的水浴中超声,超声功率 600 W,浸渍处理 2 h。超声浸渍处理结束后,用蒸馏水清洗表面,并放入烘箱中干燥至平衡含水率。

1.4 透明涂饰处理

用 240# 砂纸对试件表面进行砂光,采用 140 g/m² 的涂布量先涂一遍底漆。将涂饰后的试件置于室内干燥 24 h,待上层漆膜完全干燥后,用 400# 的砂纸手工砂光漆膜表面。砂光处理后,以 160 g/m² 的涂布量再涂饰一层面漆,放置于室内干燥 1 周后,进行表面色度学参数的测定及变色性能测试。

1.5 材料表面色度学参数的测定

透明涂饰前后装饰单板表面的颜色测定采用 NP10QC 通用色差仪进行测定。利用色差仪在每个试件的对角线上选取 3 个点,测定其色度学参数(明度指数 L^* 、红绿指数 a^* 、黄蓝指数 b^*)并以 NBS 为色差点位,根据国际照明委员会 CIELAB 表色系统,计算试件变色总色差 ΔE^* 。总色差计算采用国际照明委员会 CIELAB(1976)表色系统,总色差(ΔE)计算公式如下:

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

式中, ΔE^* 为总色差, ΔL^* 为明度指数差, Δa^* 为红绿轴色品指数差, Δb^* 为黄蓝轴色品指数差。

1.6 温致变色材料的热变色性及稳定性的测试

将涂饰处理前后的温致变色装饰单板分别放置在恒温恒湿箱中进行消色和复色的处理。依据热敏黑温致变色复配物的变色温度区间^[22],确定在消色阶段,设定箱内起始温度为 12℃,试件在箱体恒温处理 10 min 后,利用色差仪在试件的对角线上选取 3 个点,测试表面的色度学参数。之后温度每提高 2℃,恒温处理 10 min 后测试试件表面的色度学参数变化,直到温度升高至 50℃ 为止。复色阶段采用同样的操作方法,以 50℃ 为起始温度,进行复色处理并测试,温度每降低 2℃,恒温处理 10 min 后测试试件表面色度学参数,直到温度降至 12℃ 为止。根据记录数据绘制总色差与温度变化的曲线,计算材料表面的消复色温度区间。

涂饰处理对温致变色装饰单板的热稳定性能影响评价,主要是评估材料在连续进行冷-热循环(0~70℃)30 次后表面的色差变化大小。将涂饰处

理前后的试件,分别在 0℃ 和 70℃ 的恒温恒湿箱中进行加热/冷却的往复处理,每次处理 10 min 后,测试其表面色度学参数,利用式(1)计算材料表面颜色变化的总色差。

2 结果与分析

2.1 透明涂饰后温致变色材料表面材色的变化

以室温下水性清漆处理前后,饰面板表面各项色度学参数的变化情况作为指标,来表征透明涂饰处理对温致变色薄木材色的影响。由图 1 可知,在进行透明涂饰前,采用温敏复配物处理的 3 种单板,相较于未经温致变色处理的素材,其表面的明度下降,明度差 ΔL 在 32.56~37.59。图 2 所示为木单板涂饰处理前后的材色变化,结合图 1 各材料表面的色度学参数测量计算结果发现,温致变色复配物处理后的木材单板表面红绿轴色品指数上升,黄蓝轴色品指数有所下降,表明木材单板表面材色向偏红、偏蓝的方向变化。与未处理材相比,3 种单板在经过温敏变色复配物的处理之后,总体色差变化均

较大,杨木和胡桃楸单板的总色差分别达到 39.92 和 39.82。

采用透明清漆涂饰处理后,3 种温致变色材料表面色度学参数也有较为明显的改变。相较于未涂饰材,3 种涂饰材的明度略有上升,上升幅度 21.0%~35.4%,其中枫木单板的明度上升最为明显。3 种涂饰单板的红绿轴色品指数均有略微的下降,表面材色向偏绿方向变化。而黄蓝轴色品指数略有上升,其中胡桃楸上升最为明显,涂饰处理后温致变色胡桃楸单板表面蓝绿轴指数与素材相比变化不大。涂饰处理的温致变色单板在与素材之间的总体色差仍然较大,总色差 ΔE 在 23.12~31.91,相较于未涂饰处理材与素材之间的总色差 ΔE 下降了 20.0%~33.9%。总的来说,清漆涂饰对温致变色木材表面的色相具有一定的影响。相较于未经任何处理的素材,涂饰后的温致变色材料表面明度下降,色相向偏红和偏蓝的角度变化,相较于未涂饰温致变色木材,色相进一步向偏绿偏黄方向变化。

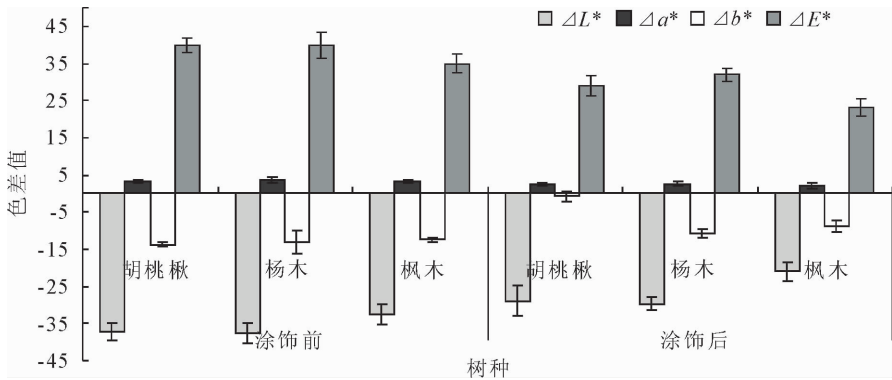


图 1 透明涂饰前后温致变色单板表面色度学参数变化

Fig. 1 Changes in chromaticity parameters of thermochromic veneers before and after transparent finishing

2.2 透明涂饰对温致变色材料热变色性能的影响

试验过程中,通过对饰面材料进行升温 and 降温的处理,观察涂饰前后,饰面材料的温变响应区域。通过对温变区间做切线的方式,确定材料的消色和复色感应温度^[23]。图 3~图 5 分别为温致变色处理的胡桃楸、杨木、枫木单板在涂饰前后的热变色情况。T1 和 T2 为材料消色阶段的开始温度和结束温度,T3 和 T4 分别为材料复色阶段的开始温度和结束温度。

图 3A、图 3B 分别为温致变色处理的胡桃楸单板在涂饰前后的总色差变色情况。根据色差与人员对颜色感知之间的关系可知,色差值在 12.0 以上时,人眼才会对颜色的变化感觉非常强烈。试验温度在 34℃ 以下时,材料表面的总色差在 3.06~5.15

波动,人眼对颜色改知并不明显。随着温度的上升,未涂饰的温致变色单板的颜色逐渐出现消色现象,在 32℃ 时消色开始,总色差为 6.6。温度上升至 34℃ 时,总色差达到 20.16,材料表面消色基本完全,温度继续上升,总色差值也没有明显变化。在复色阶段,材料表面温度在 32~22℃ 时,材料的各色度学参数明显变化,总色差增加,材料表面材色开始恢复。理想的可逆变色使得材料在经过升温/降温循环后,材料表面的材色和各色度学参数恢复至初始状态,即 ΔE 为 0,热变色曲线应为闭合曲线。而本试验中,温致变色处理单板在消色阶段结束后,材料表面的总色差为 7.92,出现了表面颜色恢复迟滞现象,这种现象在其他相关研究也有发现,这种迟滞现象产生的色差大小与加热的终点温度有关^[24]。

前期研究表明,温致变色木材的变色机制在于温敏复配物中隐色剂的电子得失体制,使得隐色剂的内酯环结构转变为醌式结构而形成变色的^[25-26]。

温致变色处理的单板在透明清漆涂饰后,消色和复色区间有所改变^[27-28]。涂饰处理后的温致变色胡桃楸单板消色区间在 36~40℃,复色区间在 42~32℃。相比较未涂饰的温致变色单板材料,清漆涂饰处理后,消色反应开始温度推迟至 36℃,且消色响应速度变缓,到 40℃ 消色反应才基本结束。在复色阶段,复色响应温度有所提前,在 42℃ 就开始出现颜色恢复。且相较于未涂饰单板,与消色前材料表面的总色差减小,△E 为 4.62。

由图 4 和图 5 可知,涂饰前后的温致变色杨木和枫木的消色反应区间基本没有变化,但涂饰处理后的枫木消色响应速度提高。在复色阶段,2 种树种的温致变色处理单板的复色响应温度均提高,且复色速度加快。

2.3 透明涂饰对温致变色材料热稳定性的影响

图 6 为透明涂饰前后的温致变色木材在经冷热循环处理后色度学参数的变化情况,以此表征清漆

处理对其色差的热稳定性能影响。由图 6 可知,3 种涂饰材与未经任何处理的素材之间的总色差明显低于未涂饰材与素材之间的色差。在冷热循环过程

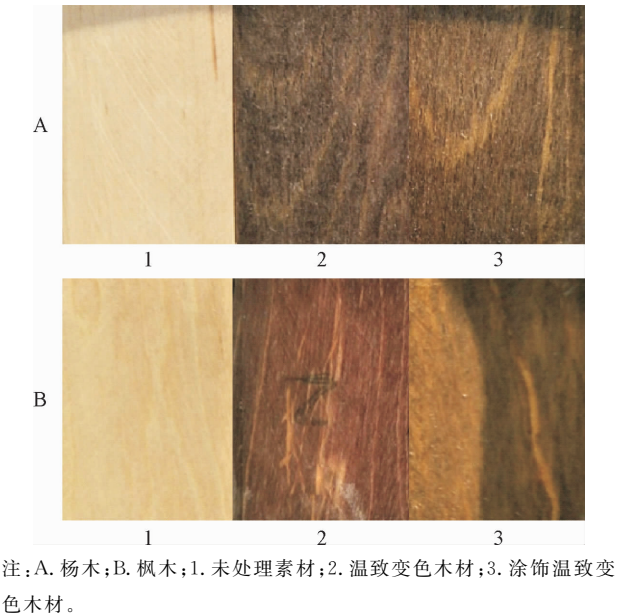
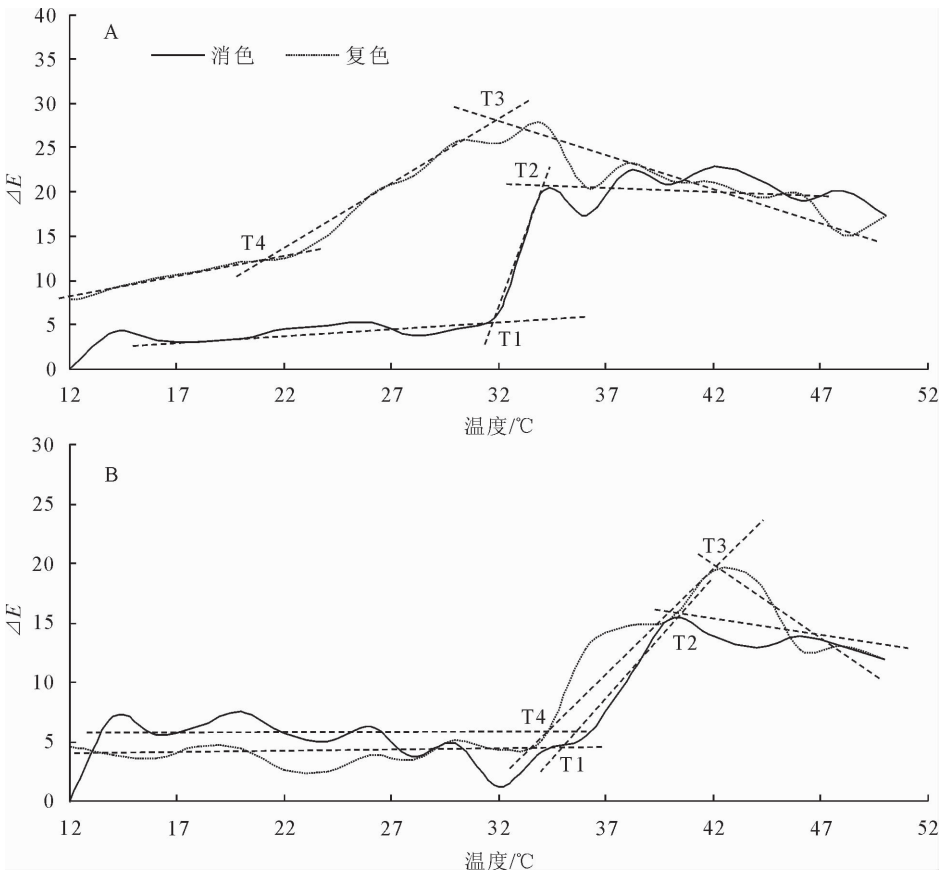


图 2 处理前后的木单板材色变化

Fig. 2 Color changes of wood veneer before and after treatment



注:A.涂饰前,B.涂饰后。图 4、图 5 同。

图 3 温致变色胡桃楸单板的可逆变色总色差值变化

Fig. 3 Reversible color change of thermochromic *Juglans mandshurica* veneer

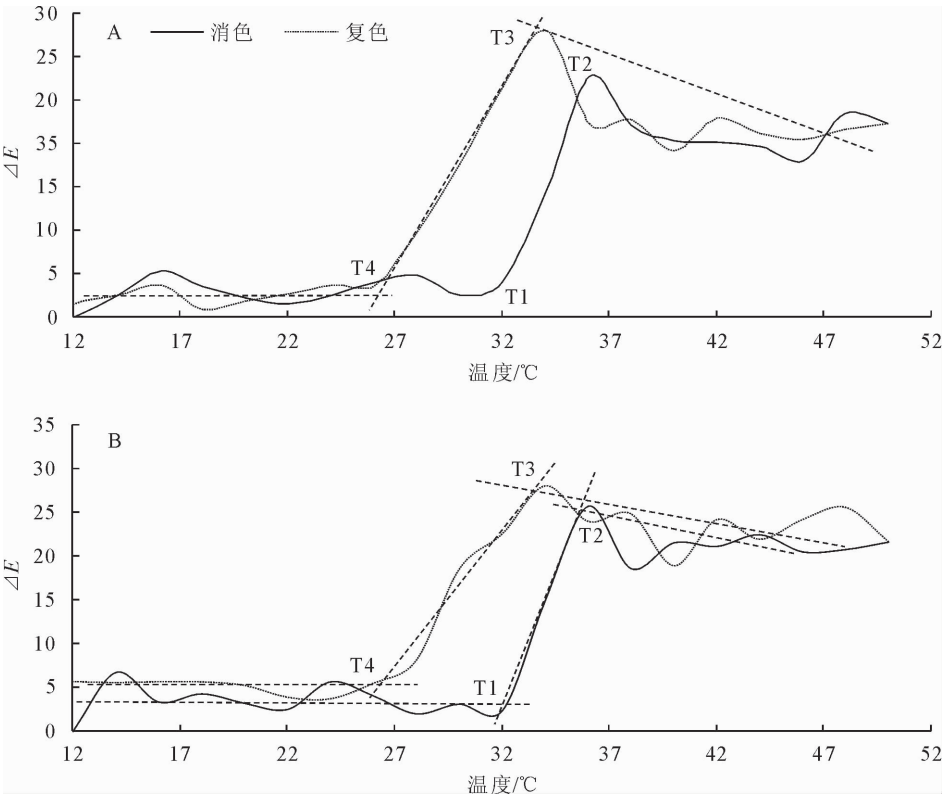


图 4 温致变色杨木单板的可逆变色总色差值变化

Fig. 4 Reversible color change of thermochromic poplar veneers

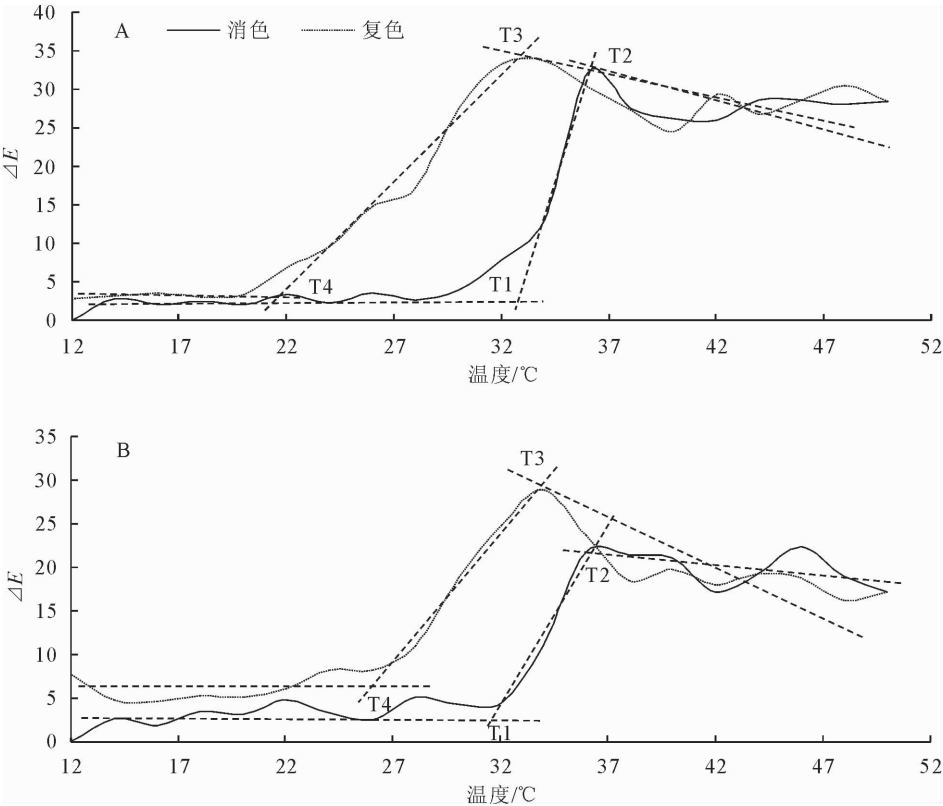


图 5 温致变色枫木单板的可逆变色总色差值变化

Fig. 5 Reversible color change of thermochromic maple veneer

中,这种差异依然存在。未经涂饰的温致变色杨木单板、枫木单板、胡桃楸单板在冷热循环过程中,总色差值的波动范围分别为 28.15~43.38、27.52~38.11、36.47~43.81,平均总色差为 39.10±3.42、33.03±2.46、39.59±1.87。涂饰处理后的温敏变色杨木单板、枫木单板和胡桃楸单板在冷热循环过程中,总色差值的波动区间为 26.76~36.70、20.82~29.54、18.49~29.07,平均总色差为 34.24

±1.84、24.51±2.32、22.99±2.68。涂饰处理前后的各温敏变色单板表面的各色度学参数的变化有一定的波动,但整体差异并不明显,透明涂饰处理能够在一定程度上降低色相参数的波动频率,减少材料的总色差。在经过 30 次的冷热循环后,涂饰处理温致变色木材表面总色差变化较小,材色热稳定性能影响较好。

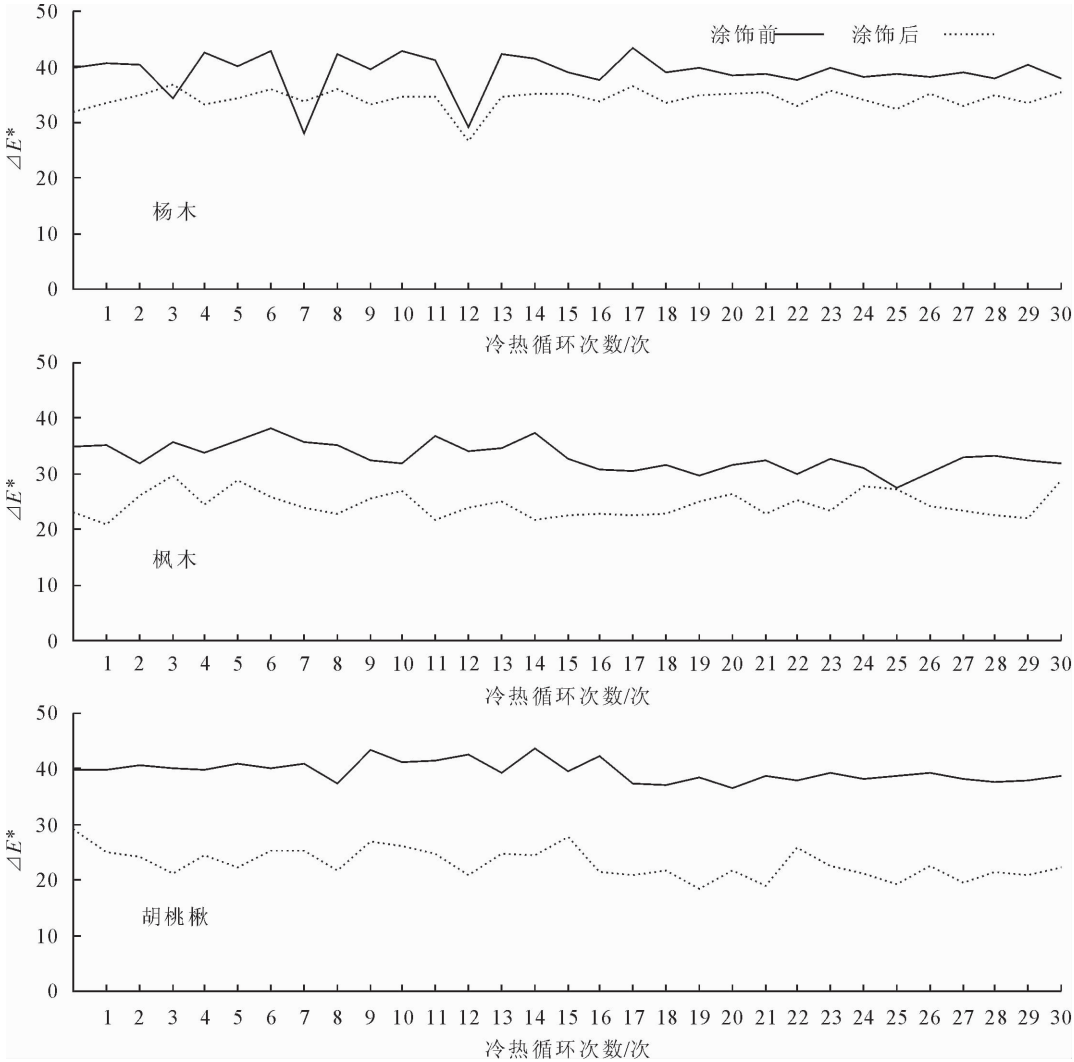


图 6 冷热循环处理后温致变色单板材料的总色差变化

Fig. 6 Total chromatic aberration of thermochromic veneers after cold and thermal cycling treatment

3 结论与讨论

以热敏黑、双酚 A 和十四醇制备的温致变色复配物处理家具用表面装饰单板,再以聚氨酯清漆对其表面进行透明涂饰,探讨表面清漆涂饰对温致变色材料热变色性和热稳定性的影响。

聚氨酯清漆透明涂饰后的温敏变色木材色度学参数发生了改变,明度上升了 21.0%~35.4%,色相向偏绿和偏黄的方向变化,其总色差在 20.0%~33.9%。

涂饰处理后的温致变色单板相较于未涂饰材,

在发生可逆温致变色反应时,其消色区间和复色区间发生改变。涂饰后,胡桃楸、杨木、枫木材料的消色反应开始温度和复色反应开始温度均有上升,分别为 36℃、32℃、32℃和 42℃、34℃、32℃,而且复色过程中复色速度提高。

透明涂饰处理能够降低温致变色木材色相参数的波动频率,减少材料的总色差。在经过 30 次的冷热循环后,涂饰处理的温致变色胡桃楸、杨木和枫木相较于未经处理的素材,总色差值的波动区间为 26.76~36.70、20.82~29.54、18.49~29.07,材料

表面的材色热稳定性能较好。

参考文献:

[1] 于海鹏,刘一星,罗光华. 聚氨酯漆透明涂饰木材的视觉物理量变化规律[J]. 建筑材料学报,2007,10(4):463-468.
YU H P,LIU Y X,LUO G H. Changing rules of visual physical parameters of wood coated by clear polyurethane lacquer [J]. Journal of Building Materials, 2007, 10 (4): 463-468. (in Chinese)

[2] 崔蒙蒙,吴智慧. 现代上蜡工艺对红木家具用木材材色及光泽的影响[J]. 涂料工业,2017,47(2):67-72.

[3] 关锦锦. 深色名贵硬木家具主要用材材色及其表面涂饰研究[D]. 南京:南京林业大学,2013.

[4] 王泽坤,龙涛,夏俊伟,等. 火力楠木材涂饰聚氨酯清漆工艺研究[J]. 西北林学院学报,2016,31(1):265-270.
WANG Z K, LONG T, XIA J W, *et al.* Coating process of polyurethane varnish for *Michelia macclurei* timber[J]. Journal of Northwest Forestry University 2016, 31 (1): 265-270. (in Chinese)

[5] 白鹭,宋孝周,肖建平,等. 桑枝重组方材透明涂饰性能研究[J]. 西北林学院学报,2016,31(1):271-275.
BAI L, SONG X Z, XIAO J P, *et al.* Clear painting properties of reconstituted square lumber made from mulberry branch[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31 (1): 271-275. (in Chinese)

[6] SANTAMOURIS M, SYNNEFA A, KARLESSI T. Using advanced cool materials in the urban built environment to mitigate heat islands and improve thermal comfort conditions [J]. Solar Energy, 2011, 85: 3085-3102.

[7] BURKINSHAW S M, GRIFFITHS J, TOWNS A D. Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive functional dyes [J]. Journal of materials chemistry, 1998, 8: 2677-2683.

[8] LIU Z J, BAO F C. Study of manufacturing thermochromic wood [J]. Wood and Fiber Science, 2011, 43: 239-244.

[9] 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.
LIU Z J, BAO F C, FU F. Impregnation process of thermochromic functional poplar veneer [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2012, 48(1): 143-147. (in Chinese)

[10] HU L LYU S Y, FENG F, HUNG J D. Development of photochromic wood material by microcapsules [J]. Bioresources, 2016, 11: 9547-9559.

[11] HU L, LYU S Y, FU, F, HUANG J D, *et al.* Preparation and properties of multifunctional thermochromic energy-storage wood materials [J]. Journal of Materials Science, 2015, 51: 2716-2726.

[12] 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.

[13] 高力娇,朱晓冬,刘乾,等. 改性热敏黑温致变色木材的耐老化性研究[J]. 森林工程, 2018, 34(4): 63-69

[14] 王娜. 家具用改性速生杨表面性能和透明涂饰的研究[D]. 北京:北京林业大学,2013.

[15] 刘一星,李坚. 透明涂饰处理前后木材表面材色和光泽度的变

化[J]. 家具, 1995(3): 3-5.

[16] 肖泽芳,袁沛沛,王清文,等. 蔗糖/DMDHEU 改性对木材涂饰和老化性能的影响[J]. 林业工程学报, 2016, 1(4): 18-24.

[17] 杨雪莲,徐信武,吕吉宁,等. 阻尼涂饰意杨胶合板的表面性能[J]. 林业工程学报, 2016, 1(1): 25-30.
YANG X L, XU X W, LV J N, *et al.* Surface properties of Populus euramevicana plywood painted with damping coating [J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1 (1): 25-30. (in Chinese)

[18] 崔蒙蒙,吴智慧,李兴畅. 打磨方式对上蜡硬木家具表面装饰性能的影响[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3): 155-160.
CUI M M, WU Z H, LI X C. Effect of polishing method on surface decorative properties of waxed hardwood furniture [J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3): 155-160. (in Chinese)

[19] 潘亚东,李春风. 三聚氰胺改性树脂涂饰薄木饰面板工艺研究[J]. 森林工程, 2017, 33(3): 44-47.

[20] 张文秀,张琳,葛飞,等. 热致可逆变色涂料的发展[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(3): 24-27.

[21] 周雪琴,王薇,刘东志,等. 热敏黑可逆热致变色复配物及其微胶囊化研究[J]. 化学工业与工程, 2017, 34(1): 36-41.
ZHOU X Q, WANG W, LIU D Z, *et al.* Study on thermosensitive black ODB reversible thermochromic compounds and their microencapsulation [J]. Chemical Industry and Engineering, 2017, 34(1): 36-41. (in Chinese)

[22] PANAK O, DRZKOVA M, KAPLANOVA M. Insight into the evaluation of colour changes of leuco dye based thermochromic systems as a function of temperature [J]. Dyes and Pigments, 2015, 120: 279-287.

[23] PANAK O, DRZKOVA M, KAPLANOVA M, *et al.* The relation between colour and structural changes in thermochromic systems comprising crystal violet lactone, bisphenol A, and tetradecanol [J]. Dyes and Pigments, 2017, 136: 382-389.

[24] KULCAR R, FRISKOVEC M, HAUPTMAN N, *et al* Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks [J]. Dyes and Pigments, 2010, 86: 271-277.

[25] 崔晓亮. 可逆热致变色材料及其微胶囊化的研究[D]. 沈阳:东北大学,2001.

[26] ZHU X D, LIU Y, DONG N W, *et al.* Fabrication and characterization of reversible thermochromic wood veneers[J]. Sci Rep, 2017, 7(1).

[27] 贾天宇,牛晓霆. 22 种红木木材的色彩与视觉特性评价[J]. 西北林学院学报, 2017, 32(6): 250-258, 269.
JIA T Y, NIU X T. Evaluation of color and visual characteristics of 22 kinds of mahogany wood[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2017, 32(6): 250-258, 269. (in Chinese)

[28] 刘宏达,高建民,陈瑶. 预热处理对改善尾巨桉木材干缩性和材色的研究[J]. 西北林学院学报, 2014, 29(5): 176-180, 206.
LIU H D, GAO J M, CHEN Y. Effects of pre-heat treatment on improving the shrinkage and color of *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla* wood[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2014, 29(5): 176-180, 206. (in Chinese)