

知识介绍

变色材料的研究与应用

李天文 刘鸿生

(泸天化(集团)有限责任公司, 四川 泸州 264005)

摘要:介绍了光致变色材料、热致变色材料、电致变色材料和溶剂致变色材料的变色机理及其在信息、汽车、建筑、纺织服装和日用品等领域的应用。

关键词:变色材料;光致变色;热致变色;电致变色;溶剂致变色

中图分类号:TQ050.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)02-0062-03

Research and application of chromic materials

LI Tian-wen, LIU Hong-sheng

(Lutianhua Group Inc., Luzhou 264005, China)

Abstract: The chromic mechanisms of photochromic, thermochromic, electrochromic and solvatochromic materials and their applications in information, automobiles, weavies, and daily-use commodities were introduced.

Key words: chromic material; photochromic; thermochromic; electrochromic; solvatochromic

通常把在外界条件作用下能发生颜色改变的材料称为变色材料。变色材料通常按照所受的刺激方式分为光致变色材料、热致变色材料、电致变色材料和溶剂致变色材料 4 类。变色材料属于功能性材料范畴,其应用前景十分诱人。笔者就这 4 类变色材料的特性和变色机理分别加以论述。

1 变色材料性质及变色机理

1.1 光致变色材料

光致变色(photochromic)材料中最典型的商业化产品是变色眼镜,20 世纪 70 年代由美国康宁公司推出。在制作过程中向玻璃熔液加入了卤化银,由于玻璃是过冷液体,卤化银的微细粒子均匀分散于其中。在一定波长的光线照射下,玻璃中的卤化银粒子吸收能量发生分解,生成尺寸很小的胶体银,胶体银粒子与卤元素阻挡了光线的透过,使变色镜变暗,呈现灰黑色。当撤去照射光后,玻璃中的胶体银与卤元素重新结合在一起,生成无色的卤化银,又变得透明起来。玻璃中的胶体银的形状、浓度、其他金属杂质含量、照射光的强度和环境温度对变色过程的影响都很大。

有机类光致变色材料目前研究的重点主要集中在螺旋吡喃化合物上。自 1952 年美国化学家 Fischer 和 Hirshberg 发现二氢吡喃基螺旋苯并吡喃后^[1],螺旋吡喃类化合物得到了广泛的研究。螺旋吡喃化合物是内含桥键原子(通常是碳原子)的杂多环有机分子,桥键原子为 sp^3 杂化的饱和原子,这就是说在双环之间不存在共轭双键。大多数的螺旋化合物是由 1 个结构类似二氢吡喃的杂环和 1 个吡喃基环与增环苯基或萘基组合在一起的。

通常情况下,螺旋吡喃及其衍生物只吸收紫外线而不吸收可见光,因而不显色。在加热或紫外线照射下,螺旋吡喃中的碳氧键发生异裂,生成带颜色的异构体——异喹啉。此时在断键处产生共轭现象,共轭的异喹啉强烈地吸收可见光而显色。这个过程完全可逆,在改变温度的条件下,异喹啉可以闭环重新回到螺旋吡喃的无色状态。

螺旋吡喃类化合物的变色效率取决于杂环化合物的结构、介质的种类和温度,理想的固体或液体螺旋吡喃衍生物在受热后变色的速率和变色的深度都相当不错,其最大缺陷是在受到强光或强热作用时易疲劳而失去变色特性。

最近,美国伯克利大学能源系的研究人员 Robert Kostecki 和 Frank McLarnon 在实验中发现了一种造价低廉的光致变色材料。在研制高性能充电电池时,他们偶然发现这种材料随着阳光照射强度加大或施加微小电压,能够从透明向不透明状态过渡。这种变色材料是由夹在两层玻璃中的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 TiO_2 薄膜组成,同时具有光致变色和电致变色特性。对于这种材料的变色机理他们认为是电化学作用的结果,当阳光中的紫外线照射在钛-镍夹层时,电子从 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜移向 TiO_2 薄膜, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转变为高价的镍的氧化物 (Ni^{3+} 和 Ni^{4+}), 薄膜由灰变黑。当照射光线受到阻挡后,可逆过程发生,薄膜重新恢复无色状态。完成整个透明至变黑的过程需要 10 min。

常用光致变色材料可分无机和高分子两大类,常见的光致变色材料及其变色机理见表 1。

表 1 常见的光致变色材料及其变色机理

材料	变色机理
无机 $\text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{TiO}_2, \text{CaTiO}_3$	光氧化还原反应:
$(\text{Ni}, \text{Mo}), (\text{PLZT} + \text{Fe}_2\text{O}_3),$	$\text{WO}_3 + h\nu \leftrightarrow$
$\text{CaF}_2 + (\text{La}, \text{Ce}), (\text{Tb}, \text{Cd}),$	$\text{W}^{5+}(\text{O}^-)(\text{O}^{2-})_2$
$\text{SrTiO}_3 + (\text{Fe}, \text{Mo}), (\text{Ni}, \text{Mo})$	$\text{Ni}^{2+} + \text{Mo}^{6+} + h\nu \leftrightarrow$
	$\text{Ni}^{3+} + \text{Mo}^{5+}$
$\text{AgX} (X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}) + \text{TiCl}_2, \text{CdO}$	胶体银阻光:
	$n(\text{AgCl}) + h\nu \leftrightarrow (\text{Ag})_n + n\text{Cl}$
$\text{As} - \text{Se}(\text{S}), \text{Ge} - \text{Te} - \text{X} (X =$	光结晶黑化
$\text{Sb}, \text{S})$	
有机 螺旋吡喃、酞代苯胺或希夫碱、亚砷、脘、缩氨基脲、芪衍生物、丁二酸酐	双键的断裂和组合,异构体的生成

1.2 热致变色材料^[2]

物质在不同温度下发生颜色改变的现象称为热致变色 (thermochromic), 引起热致变色的原因有多种, 如物质在不同温度下的晶型转变、结构改变等。如 Ge-Te 元素化合物, 当将其从室温加热到 200℃

时, 其晶型由玻璃态向金属结构转变, 导电率迅速上升, 自身的颜色跟着发生变化。VO₂ 在 68℃ 以上时, V⁴⁺ 的位置发生改变, 由半导体向金属转移, 颜色变暗, 可以利用这种特性来制造内含 VO₂ 的调光玻璃。热致变色材料还可以用于制作示温涂料、热变色墨水、变色服装, 目前已有变色 T 恤面市, 在太阳光照射下, 它可以随温度的不同而变换颜色。表 2 给出了常见的热致变色材料及变色机理。

表 2 常见的热致变色材料及变色机理

材料	变色机理
无机 VO, VO ₂ , V _n O _{2n-1} (n = 2 ~ 6, 8)	$x\text{M}^+ + \text{AO}_y + xe^- \leftrightarrow \text{M}_x\text{AO}_y$
Ti ₂ O ₃ , Ti _n O _{2n-1} (n = 3 ~ 6)	(M = H, Li, Na; A = 金属)
NbO ₂ , Fe ₃ O ₄ , MnO ₂ , EuO	
Ag ₂ S, NiS	机理尚难以解释
Ge-Te-Sb-S	玻璃体 ↔ 结晶转移
Ge-As-S-Se, As-Se-(Ag, Cu)	不定型结构金属转移
Cu ₂ [HgI ₄] (红 ↔ 暗紫, 69.6℃)	结构发生变化
Ag ₂ [HgI ₄] (黄 ↔ 红, 48.5℃)	
有机 螺旋吡啶、双蒽酮、液晶、高键的断裂与重组、晶型的分子混合物	改变等

1.3 电致变色材料

电致变色 (electrochromic) 是指物质在电化学的作用下发生颜色改变的现象。利用电致变色材料可以制作可逆变色的窗户玻璃、镜子、大面积显示屏幕、变色眼镜等。电致变色材料一般由多层的原电池膜组成, 这些膜在不变色的状态下应是透明的, 并且变色是可逆的。当有电流通过时, 电致变色膜产生颜色, 变色的深度可由通过的电流大小来控制, 而且在切断电流后仍保持原来的颜色不变。要想使之褪色, 只要加上反向电流即可。有许多物质具有电致变色的性能, 有机物如聚苯胺, 无机物如普鲁士蓝, 过渡金属氧化物如 WO₃, TiO₂, NiO_x 等。电致变色材料的变色机理因材料的不同而不同。表 3 给出了常见的电致变色材料及变色机理。

(上接第 61 页)

的前 12 家公司都需要提供一个综合手性平台。第二集团包括 PPG-Sipsy 和 Eastman 化学公司在内的 30 家公司能够提供较小系列的手性技术。2 年前, Degussa 成立了 Catalyst Project House 以开发用于特种和精细化学品的新型催化剂、工艺和产品, 从而拥

有了手性催化剂的生产能力。该公司表示使用自己开发的技术每天可以测试和评价数百次催化剂。在另一项与莱布尼茨 (Leibniz) 有机催化剂研究所的合作研究中, Degussa 已经开发出一种一步法非对称还原氨基化合物工艺。该工艺能够使丙酮通过与氨或者胺反应直接转变为全对称性胺。■

表 3 常见的电致变色材料及变色机理

材料	变色机理
无机 TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , MoO ₃ , WO ₃	$xM^+ + AO_y + xe^- \rightleftharpoons M_xAO_y$ (M = H, Li, Na; A = 金属)
CrO _x , MnO _x , FeO _x , CoO _x , CuO _x	放出 H ⁺ , 接受 OH ⁻
RhO _x , NiO _x , IrO _x	$A(OH)_n \longrightarrow$ $AO_x(OH)_{n-x} + xH^+ + xe^-$ $A(OH)_n + xOH^- \longrightarrow$ $A(OH)_{n+x} + xe^-$
亚铁氰化物	$M_4^+ Fe_4^{2+} [Fe^{2+}(CN)_6]_3 \rightleftharpoons$ $Fe_4^{3+} [Fe^{2+}(CN)_6]_3 + 4M^+ + 4e^-$
有机 液晶、聚苯胺、聚噻吩、聚对 亚苯基、聚吡咯等带共轭环的 化合物	异构化反应, 晶型的转变等

1.4 溶剂致变色材料

物质与特定的溶剂接触后发生颜色改变的现象称为溶剂致变色(solvatochromic)。许多物质在不同的溶剂作用下会产生不同的颜色,溶剂致变色材料可分为无机和有机两大类,无机类主要为过渡金属区的金属离子与水等溶剂的配位体,有机类由于种类庞杂,一般以杂多环化合物为主。

无机类过渡金属离子溶剂致变色的机理可以从电子轨道理论来解释^[3]。物质之所以能吸收可见光,就是因为构成物质的原子、分子或离子中的电子吸收了频率为 ν 的可见光以后,可以从能量较低的能级 E_1 跃迁到能量较高的能级 E_2 ,所吸收光的频率要符合普朗克关系式 $E_2 - E_1 = h\nu$ 。在配位体场的影响下,过渡金属离子的 d 轨道会发生分裂,原来的能量相同的 5 个 d 轨道会分裂成能量不同的 2 组或 2 组以上的轨道,其能量差一般相当于可见光的波数。含有 d¹ 到 d⁹ 电子的金属离子,因为 d 轨道没有充满,d 电子在吸收可见光光子的能量后,可以在能量不同的 d 轨道之间跃迁,从而使物质显色,这种跃迁称为 d-d 跃迁。从 d¹ 到 d⁹ 结构的水合离子都是有颜色的,具有 d⁰、d¹⁰ 结构的水合离子则无色。

有机物质的溶剂致变色机理一般由 Lakowicz 理论来解释:当溶质和溶剂分子在吸附过程中独自运动时,溶质分子处在偶极距为常数的基态,它占有半径为纳米级的空间,被具有一定介电常数的溶剂分子所包围,溶剂分子以使体系具有最小能量的状态排列在溶质分子周围,溶质和溶剂的相互作用取决于偶极距和介电常数的大小。当吸收光子后,溶质的电子分布发生变化,产生增色(bathochromic)或减

色(hypsochromic)效应,因而使得物质变色。表 4 给出了常见的溶剂致变色材料及其变色机理。

表 4 常见的溶剂致变色材料及其变色机理

材料	变色原理
无机 过渡金属区大部分金属离子配位 体、镧系和锕系部分金属离子配位体	原子外层轨道电子 跃迁
有机 苯酚及其衍生物 + 三氯化铁溶液、 化学滴定分析所用的指示剂、比色分 析所用的显色剂	溶剂极化作用等

2 变色材料的应用

变色材料的用途是多方面的,目前其使用范围主要有以下几大方面:

①在信息处理方面,变色材料可用于制作光储材料、显像材料、显示装置、示温涂料、变色油墨、光敏/热敏特种记录纸,目前已有多种商品面市,如美国 3M 公司生产的热敏复印纸、河北轻工学院生产的变色油墨等。目前这方面的研究开发重点主要集中在电致变色材料——彩色液晶上,其应用前景已初见端倪,如笔记本电脑的显示器、壁挂式超薄电视机都使用了价格昂贵的电致变色材料,当今世界日本和美国在此领域占有垄断地位。

②在汽车工业方面,变色材料可用于制作变色车窗玻璃、变色油漆,尤其是变色车窗是近十几年发达国家竞相研究的重要课题,目前已有电致变色调光玻璃应用的报道,但光致变色和热致变色“智能”型的车窗玻璃还在进一步研制之中。

③在建筑行业方面,变色材料可用于制作调光窗、变色涂料、变色水泥等。与汽车工业一样,人们把研究的重点放在大面积低价格的变色玻璃上。虽然变色眼镜早已制造出来,但要用同样的方法制作一块大面积、材质均一的变色玻璃目前尚难办到。采用有机变色材料制作的夹层调光窗,由于极易疲劳衰变,也未能商品化。

④在纺织服装方面,有些国家的军装使用了变色的迷彩服。美国的 Del Sol 姐妹公司在 20 世纪 80 年代将热致变色染料用于生产衬衣,这种染料由有机偏振光晶体微胶囊构成。1993 年该公司将热致变色技术应用于造纸业,1994 年又研究出代号为 HyperPaper 的接触变色的热致变色材料,这种材料在人的体温下即可变色。随后该公司又转向了光致变色服装的开发研究。目前,该公司已有多种变色

(下转第 70 页)

通多数 CD 内径的项链状。PEG 两端结合比 CD 内径大的二硝基氟代苯,可防止 CD 挤过去。加入交联剂使 CD 之间发生结合形成凝胶。新开发的凝胶使 PEG 链能自由通过挤出 CD 的孔,故能最大限度地利用 PEG 的链长来提高其膨胀性。工业材料(日),2003,51(10):10

可提高光催化活性的锐钛矿和金红石混合型催化剂

日本九州工业大学的横野照尚教授开发成功高活性的锐钛矿和金红石混合型氧化钛光催化剂。此光催化剂可以互补这 2 种晶型氧化钛的缺点,使其光氧化反应的催化活性提高数倍,并企图提高卤素化合物等难分解性物质的分解效率和合成反应的效率。

光催化反应原则上是氧化和还原 2 种反应同时发生的反应。金红石型氧化钛氧化能力强,但还原能力弱,两方面的平衡不佳;另一方面,锐钛矿型氧化钛氧化能力弱,而还原能力强,平衡良好。为此,有必要发挥两者的优点,但单纯地将两者混合,混合物催化活性只能处于两者中间的水平。此次将两者混合并用超声波处理,可将粒径约 10 nm 的锐钛矿型高度分散于金红石型中加以支载。

工业材料(日),2003,51(10):10

日本推出生物体内吸收性的高强度骨接合材料

日本大金公司(タキロン)开发的强度比人体骨高、兼具生物体内吸收性和生物体活性的骨接合材料“スーパーフィクソープ30”已取得用作医疗用品的立法认可,并已从 2003 年 11 月开始出售。

スーパーフィクソープ30 是由具有生物体活性的生物陶瓷微粒子(μ -HA)和聚乳酸(PLA)以特殊方法加工而成的复合材料,与迄今的聚乳酸制品一样能在人体内被分解吸收,故不需再次手术将其拔出,也没有像金属那样被腐蚀。 μ

-HA 是非烧成的羟基磷灰石,它不是通过烧成或烧结制得,其存在于生物体内极似 HA。与非吸收性的其他 HA 不同, μ -HA 有完全被吸收性,对组织的物理刺激稳定,有骨传导性、骨接合性等旺盛的生物体活性。由于它能在生物体内被慢慢吸收,组织对其的反应稳定。该骨接合材料具有比生物体骨更高的强度,其强度能维持 4~6 个月,兼具生物体内吸收性和生物体活性(骨传导、骨置换),能完全被吸收,与骨置换期限可缩短。比传统的生物体内吸收性的骨接合材料力学特性优良,弯曲弹性模量为 7.6 GPa,弯曲强度为 270 MPa,冲击强度为生物体骨的 2 倍多,并具有与人皮质骨相近的刚性。此次得到立法认可的スーパーフィクソープ30 是螺栓状、销状、垫圈状骨接合材料,复合体的成分质量比为 $m(\text{HA}):m(\text{PLA})=30:70$ 。该公司已于 2004 年 1 月起开始正式销售该材料,计划在日本国内第一年销售额达到 5 亿日元,3 年后达到 15 亿日元。

化学工业时报(日),第 2511 号:5

更节能的沉淀式离心分离机

沉淀式离心分离机(即无孔转筒离心机)通常用于进行大规模脱水(例如污泥处理),因为其他的较节能的机器(如螺杆式或旋转式压力机)的容量有限。日本东京的月岛机械公司(Isukishima Kikai CO.)已研制成一种新型、高效的沉淀式离心分离机,由于它采用了一轴向式浓缩物卸料设计,故其能量消耗比通常的沉淀式分离机少 20%~40%,节能效果视分离能力大小而定。

月岛公司的沉淀式离心分离机由 1 个外转筒、1 台旋转螺杆输送机、1 个滤饼卸出阀和 1 台围绕旋转轴的浓缩物卸出机组成。和通常的沉淀式分离机一样,转筒和输送机都高速旋转,螺杆的转速比转筒慢 5~10 r/min,这样可使固体运向卸出阀。在通常的沉淀式分离机中,浓缩物在滤饼卸出口的对面经 1 个

溢流堰滤去水分。因为浓缩物在溢流堰顶部有较大的动能,此动能由于滤水而损失。该公司设计的分离机可避免此能耗,方法是由动能较低的中心轴卸出浓缩物,使用滤饼卸出阀补偿压力的变化。因此,能耗减少约 20%(对 5 m³/h 的污泥处理能力而言),对于 80 m³/h 的处理能力,能耗降低约 40%。

Chemical Engineering,2003,110(11):21

精馏复杂混合物时可与色谱分离竞争的蒸馏分离法

意大利 Polaris Srl.公司已开发成功一种精馏含可变或恒定不变内回流的复杂混合物的新蒸馏技术。据该公司生产经理 Gian Claudio Masetto 称,一般情况下,复杂混合物利用外部回流分离,这需要好几小时进行启动,而且会产生大量不合格的馏分。

与之大不相同,内回流柱的稳态操作在混合物开始沸腾后几分钟内建立,由于无死点和停工点,故可以减少回收馏分的体积。

按新技术,多成分混合物先送入一蒸馏釜。一台泵使混合物循环流过一重沸器,在重沸器里用蒸汽加热此混合物。混合蒸气流过内部回流柱,在内部回流柱中混合蒸气由水冷却盘管进行冷凝。控制冷却液的流量(冷却液与蒸气流逆向流动),可以选择性地使挥发性较低的化合物冷凝,然后在柱底附近内部回流,挥发性较高的化合物仍留在蒸气相,在柱顶离去,控制系统调整到所需产品的沸点可保证只有一种化合物能流出。

内部回流蒸馏法在 20 世纪 90 年代首次采用,此后一直用于在医药工业和盥洗用品工业中回收和提纯精细化学品,并用于在水处理中降低费用。现在, Polaris 公司计划在香料工业中采用此技术。Masetto 指出,在此应用中,内部回流技术可用于提取特殊香料或像色谱分离法一样选择性地剔除杂质。

Chemical Engineering,2003,110(11):21

(上接第 64 页)

服装出现在美国市场上。

⑤在日常用品方面,太阳镜、变色儿童玩具、热敏体温计、具有热显色图案的茶具、水分显示纸等随处可见,已受到人们的青睐。

总之,变色材料是个内涵丰富的领域,有许多研究课题有待于突破,人们甚至期待有一天能够研制出象变色龙一样智能度很高的变色材料,这对于国

防军事领域显得尤其重要。

参考文献

- [1] Kostecki R, McLarnon. [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998,145(7):2380-2385.
- [2] 李天文,王向荣,和丽霞,等.[J].无机盐工业,1995,27(3):13-27.
- [3] 曹锡章,张晚蕙,杜尧国.无机化学[M].北京:高等教育出版社,1984.■