

# 超低温热致变色复合物的制备与微胶囊包封研究

冯 坚 李 玲\*

(暨南大学理工学院,广州 510632)

**摘 要** 为了拓宽低温可逆热致变色材料变色温度和变色时间的范围,以聚乙二醇 400(PEG400)为辅剂,十二醇等为隐色剂,变色母料为显色剂,无水乙醇为溶剂制备了超低温热致变色复合物;采用原位聚合法制备了以阿拉伯树胶为壁材,热致变色复配物为芯材的微胶囊,并对其进行显微结构、粒径、变色温度和变色时间等方面的测试与分析。结果表明:使用十二醇时,变色温度为 5~15℃,变色时间为 210s,颜色按照深蓝-蓝色-浅蓝的顺序变化。聚氨酯的引入使变色膜变色温度下降,但降幅较小,可以起到保温隔热的作用。微胶囊化后材料具有优良的耐疲劳性能,还扩展了变色材料的应用领域。

**关键词** 超低温热致变色材料,脂肪醇调温剂,变色温度,复配物,微胶囊

## Study on fabrication of ultralow temperature thermochromic material and packing with microcapsule

Feng Jian Li Ling

(Institute of Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632)

**Abstract** In order to widen the alow temperature thermochromic temperature and time of materials, polyethylene glycol 400, lauryl alcohol, color masterbatch and anhydrous ethanol were used as adjuvant, chromophore, developer and solvent, respectively. The microcapsule was prepared with acacia gum by the method of in-situ polymerization as the outer membrane and organic reversible thermochromatic material as core material. Microstructure observation, grain size analysis, temperatures and time at which the color of capsule began to change were measured. The results indicated that the material of using lauryl alcohol; the thermochromic temperature were between 5℃ and 15℃, thermochromic time was 210s, color was a variation of deep blue-blue-light blue. The introduction of PU can let the color film decreased in the color changing temperature slightly, acting as effect of heat preservation and heat insulation. In addition, the microcapsule basically had excellent resistance aging. And the usable range of material was enlarged.

**Key words** ultralow temperature thermochromic material, fatty alcohol thermal control agent, thermochromic temperature, compound, microcapsule

热致变色材料又称示温材料,是指物质在特定的温度区域内发色或消色,其颜色的改变具体是指从无色到发色、颜色 A 至颜色 B、有色到消色<sup>[1-2]</sup>,这种颜色的改变仅局限在 400~700nm 之间。自 1871 年, Houston 等观察到 CuI 热致变色现象以来,到现在人们对其的研究已经有了一百多年的历史<sup>[3]</sup>。德国科学家于 1938 年最先研发出示温涂料,而 20 世纪 80 年代后国外的研究转向低温和可逆变色材料<sup>[4]</sup>。2008 年,冯文昭等<sup>[5]</sup>以密胺树脂为壁材,以结晶紫内酯-硬酯酸-十四醇所组成的热敏变

色复配物为芯材,制备了外形规整、粒径约 20μm,流动性和变色性都较好的热敏变色微胶囊。2014 年,杨思元等<sup>[6]</sup>以结晶紫内酯/硼酸/十六醇体系复配物制备了热致变色复配物,确定最佳配比为 1:25:55,变色温度为 43.1~47.8℃,变色时间为 39s。2017 年,周雪琴等<sup>[7]</sup>制备了球形、粒径分布较均匀的苯甲酸苯酯微胶囊,平均粒径为 4.84μm,且变色敏感。蔡力峰等<sup>[8]</sup>用明胶-阿拉伯胶热敏材料制备粒径约为 2.5~4μm,反应温度为 313~323K、具有耐溶剂性的球形热敏蓝微胶囊。郝鸿飞等<sup>[9]</sup>以三羟

基金项目:科技部广东省公关项目(3241003)

作者简介:冯坚(1988-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料。

联系人:李玲(1960-),女,研究员,主要从事纳米技术、太阳能技术和功能薄膜等方面的研究。

甲基三聚氰胺为壁材,以胆固醇油醇碳酸酯和胆固醇壬酸酯的混合物为芯材制备平均粒径约  $10\mu\text{m}$ ,外表光滑的球形胆固醇液晶微胶囊,并在  $34.4\sim 38.0^\circ\text{C}$  能显示出红黄绿蓝紫等颜色。我国在低温及超低温可逆热致变色材料等方面的研究起步特别晚,对产品的研制相对较少,在应用方面许多还是引进国外技术。目前,热致变色材料主要应用于信息处理、防伪标记、示温材料、建材节能材料<sup>[10]</sup>、航空航天、能源利用和日用装饰等领域<sup>[11-13]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与设备

正辛醇、十二醇、十四醇、十六醇、十八醇,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙二醇 400(PEG400)、聚乙二醇 1000(PEG1000);聚乙二醇 2000(PEG2000)、聚乙二醇 6000(PEG6000),均为实验试剂,天津市大茂化学试剂厂;双酚 A(化学纯),天津市永大化学试剂有限公司;阿拉伯树胶粉(生化试剂)、无水乙醇(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;变色母料、去离子水,自制;聚氨酯材料(PU),市购。

电热恒温水热锅,上海博泰实验设备有限公司;真空干燥箱(DZX-6090B 型),上海南荣实验室设备有限公司;恒温测速磁力搅拌器(85-2A 型),金坛市白塔新宝仪器厂;红外测温仪(GM320 型),深圳市聚茂源科技有限公司;显微光谱仪(WSM800BD-G 型),广州微域光学仪器有限公司;冰箱;数码相机(SLB-0937 型);湿度计(SW-108 型);电子天平。

### 1.2 变色母料的制备

称取一定质量的药品 A,加入到 20mL 无水乙醇溶液中,磁力搅拌 20min,标记为 A 液。称取一定量双酚 A,加入到 200mL 无水乙醇中,磁力搅拌 40min,标记为 B 液。将 A 液缓慢加入到 B 液中,边加边搅拌,磁力搅拌 20min 后,静置,变色母料的制备完成,标记为 M。

### 1.3 超低温热致变色复配物的制备

称取 10.56g M 于烧杯中,然后称取一定量的脂肪醇/聚乙二醇(不同分子量)加入到变色母料中,磁力搅拌 20min 后,静置,制得一系列不同掺杂的超低温热致变色复合物。

### 1.4 超低温热致变色微胶囊的制备

量取 30mL 去离子水于干净烧杯中,将其置于  $60^\circ\text{C}$  恒温水热锅中水浴加热,加入一定量阿拉伯树胶粉直到完全溶解。取出置于恒温测速磁力搅拌器

以 800r/min 的转速搅拌 10min,将变色母料缓慢加入到阿拉伯树胶溶液中,边加边以 1000r/min 的速度搅拌 35min<sup>[14]</sup>,制得不同壁材含量掺杂的低温热致变色微胶囊。

## 1.5 测试与表征

### 1.5.1 变色温度/时间的测试

取不同质量百分比掺杂的超低温热致变色复合物,均匀涂于纸上,将其置于真空干燥箱中烘干,得到超低温热致变色膜,将其置于冰箱  $-20^\circ\text{C}$  恒温冷藏 6h 取出,用数码相机对变色膜变色过程进行录像,同时用红外测温仪测其相应的变色温度。对每个样品测试 3 次,每次均匀取 3 个测试点,再用 PS 软件读取其相应的颜色(RGB)值,求 RGB 平均值作为该样品的颜色。最后将所测得的颜色分别描绘在事先按照颜色由深到浅(从上到下)平均分成 30 等份的颜色谱图中,再读取不同时间所对应的颜色位置并描绘出相应的变色温度时间图。

### 1.5.2 颜色变化的测试

测试时,从颜色谱图中读出变色前后的颜色位置,再对其在 6min 内变色膜变色前后的颜色位置作差,求得色差值。

### 1.5.3 耐久化性能测试

将微胶囊化的超低温热致变色膜和未微胶囊化的超低温热致变色膜同时置于真空干燥箱  $30^\circ\text{C}$  恒温环境中,每 24h 用数码相机对变色膜的颜色进行拍照记录。

## 2 结果与讨论

由于隐色剂、溶剂和显色剂的质量比,以及隐色剂和溶剂材料的不同都会对热致变色复配物的变色性能有着很大的影响<sup>[15-16]</sup>,确定最优复配方案和材料才可以得到变色性能最优的复配物。

### 2.1 超低温热致变色材料的选择

以脂肪醇为发色剂(又作调温剂),变色母料 M 为显色剂,无水乙醇为溶剂,将三者按一定比例混合后得到浅蓝色超低温热致变色复配物。

将不同含量调温剂十二醇变色膜 6min 内相应的颜色点位置绘制成图,结果如图 1 所示。由图可知,十二醇含量由 6%(wt,质量分数,下同)增加到 18%时,变色膜变色前后色差有增大的趋势;当十二醇含量继续增加时,复配物颜色变浅,变色膜变色效果不明显;十二醇含量为 18%时,变色膜变色前后色差最大。因此,制备超低温热致变色膜时,脂肪醇含量选 18%为宜。

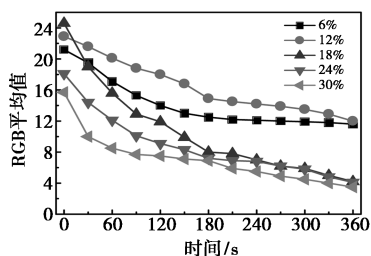


图 1 十二醇含量对变色膜颜色的影响

## 2.2 脂肪醇分子量对变色膜颜色的影响

含量为 18% 的不同分子量脂肪醇对变色膜颜色的影响,结果如图 2 所示。不同脂肪醇对变色膜变色温度与时间的影响如图 3 所示。

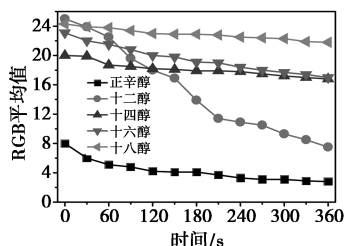


图 2 脂肪醇分子量对变色膜颜色的影响

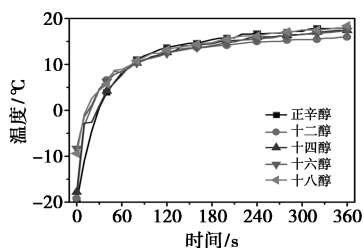


图 3 不同脂肪醇对变色膜变色温度与时间的影响

由图 2 可知,随脂肪醇分子量的增大,超低温热致变色膜在  $-20^{\circ}\text{C}$  环境中的颜色加深,调温剂为十二醇时,变色膜 6min 内的变色效果最显著,在 210s 后颜色变化幅度小,肉眼几乎无法分辨。正辛醇由于熔点低,变色膜在  $-20^{\circ}\text{C}$  环境中颜色较浅,变化幅度小,变色效果不明显。调温剂为十四醇、十六醇和十八醇的变色膜,由于熔点较高,在室温下(温度  $23.3^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 46%)难以熔化,使得变色膜变色效果同样不明显。这表明随着脂肪醇分子量增加,变色膜在超低温冷藏时颜色逐渐加深,当脂肪醇熔点过低或过高时,颜色变化幅度小,变色效果均不明显。由图 2 可知,十二醇在 30~210s 的变色效果明显,结合图 3 可知,调温剂为十二醇的变色膜变色温度在  $5\sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.3 聚乙二醇分子量对变色速度的影响

不同分子量聚乙二醇变色膜的颜色-时间曲线如图 4 所示。由图可知,随着聚乙二醇分子量的增大,室温下其变色时间缩短,变色速度加快,变色温

度略有升高,但差别不大。这表明聚乙二醇分子量对超低温热致变色膜的变色速度有影响,但对变色温度的影响不大。

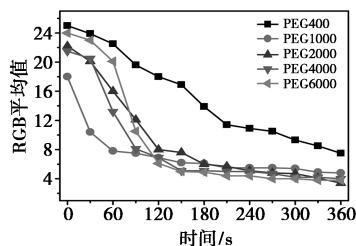


图 4 不同分子量聚乙二醇变色膜的颜色-时间曲线图

## 2.4 PU 含量对超低温热致变色膜的影响

向复配物中加入不同含量 PU 所制备的超低温热致变色膜的变色情况如图 5 所示。由图可知,当加入 PU 后,变色膜在  $-20^{\circ}\text{C}$  环境中颜色变浅,当 PU 含量为 20% 时,变色膜在  $-20^{\circ}\text{C}$  的环境中冷藏 6h 几乎都没变色现象。另外,加入少量 PU,变色膜的附着力增强。这表明 PU 能增强变色膜与基底间的附着力,PU 过量使用又会使得变色膜固化后的颜色变浅,变色效果不明显,甚至出现无法固化和无法变色的现象。

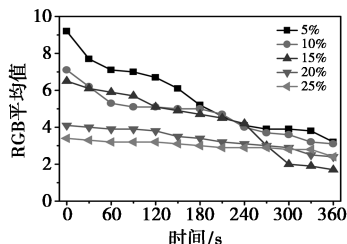


图 5 PU 含量对变色膜的颜色-时间影响

## 2.5 微胶囊包覆对变色膜颜色的影响

微胶囊技术指使用固体、液体或气体作为微胶囊的芯材,用天然的或者合成的高分子材料作为胶囊的壁材,从而制备出微胶囊,又称微球(MC)<sup>[17]</sup>。本实验以阿拉伯树胶粉为壁材,以超低温热致变色复配物为芯材,制备了超低温热致变色微胶囊。

微胶囊的显微光谱图片如图 6 所示。由图可知,当阿拉伯树胶粉含量太低时,因壁材含量太少,形成的微胶囊粒径偏小,囊壁变薄,包覆效果较差。壁材含量在 6% 时所制备的微胶囊是分布较均匀、不粘连光滑球体,粒径大小约为  $5\mu\text{m}$ [图 6(a)]。当壁材含量增加到 10% 时,溶液黏度变大,芯材分散困难,凝聚在芯材表面的壁材增多,微胶囊粒径变大,并出现粘连现象[图 6(b)]。

往微胶囊溶液中加入少量 PU,用搅拌器以 1000r/min 的转速搅拌 35min 取出,通过显微光谱仪

观察发现,加入少量 PU 后所制备的微胶囊呈规整的球形,表面光滑、不粘连点,粒径约为  $3\mu\text{m}$ [图 6(c)]。

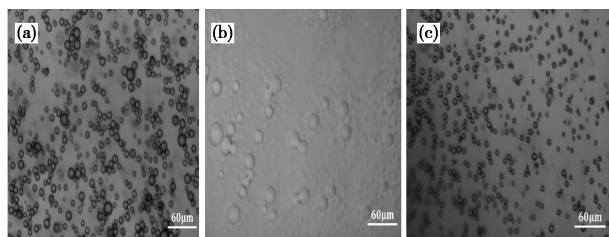


图 6 微胶囊的显微光谱图

[(a)6%阿拉伯树胶粉;(b)10%阿拉伯树胶粉;  
(c)加少量 PU 胶]

微胶囊变色膜的变色情况如图 7 所示。由图可知,随着壁材含量的增加,在超低温冷藏时颜色比未微胶囊化更深,变色速度快。这表明微胶囊包覆具有良好的控制芯材释放、增强稳定性和隔离组分等功能。

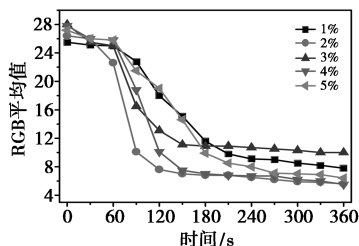


图 7 阿拉伯树胶粉含量对微胶囊变色膜颜色的影响

## 2.6 耐久性能分析

将未微胶囊化变色膜和微胶囊化变色膜同时置于  $30^{\circ}\text{C}$  真空恒温干燥箱中,每 24h 对变色膜颜色进行拍照,其颜色变化如图 8 所示。

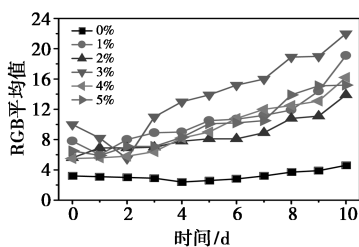


图 8 壁材含量对微胶囊化变色膜颜色的影响

由图可知,当壁材含量为 0% 时(即未微胶囊化),在 1d 内基本完成变色,随后 10d 内变色膜颜色几乎不发生变化。当微胶囊化后,随壁材含量增大,变色膜颜色呈先变浅后变深的趋势。壁材含量为 6% 时,变色膜颜色变化较明显。这表明微胶囊化使变色膜在受热熔融后也能很好地包覆在囊壁里,以至于囊芯有效成分不会马上流失,提高了材料的耐久性。

## 3 结论

(1)调温剂脂肪醇含量为 18% 时,超低温热致

变色膜色差最大,变色灵敏度高;调温剂为十二醇时,变色膜变色明显,当脂肪醇分子量过低或过高时,变色膜变色效果均不明显,

(2)随着聚乙二醇分子量的增加,超低温热致变色膜变色速度加快,变色温度略有升高。

(3)少量 PU 可以增强变色膜的附着力,PU 过多会影响变色膜的变色效果,使变色膜变色不明显,甚至出现不变色现象。

(4)壁材含量为 6% 时,粒径大小约为  $5\mu\text{m}$ ,随壁材含量增加,微胶囊粒径增大,壁材含量过少时,微胶囊成囊率低,粒径小;壁材含量过高时,微胶囊间有粘连。微胶囊化具有良好控制芯材释放、增强稳定性和隔离组分等功能。

## 参考文献

- [1] 毛庆禄,赵贵文.可逆热致变色材料[J].化学世界,1994(4):169-172.
- [2] Zhu C F, Wu A B. Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes[J]. Thermochimica Acta, 2005, 425(1): 7-12.
- [3] 朱传方,徐汉红.可逆热致变色化合物的研究进展[J].化学进展,2001,13(4):261-267.
- [4] 王旭东,徐伟箭.可逆热致变色材料的应用新进展[J].化工进展,2000,12(3):42-45.
- [5] 冯文昭,吴赞敏,葛婧媛,等.新型热敏变色材料的微胶囊化研究[J].天津工业大学学报,2008,27(2):32-35.
- [6] 杨思元,覃明,唐森东,等.一种新型有机可逆热致变色材料的制备[J].节能,2014(6):74-78.
- [7] 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):36-40.
- [8] 蔡力峰,陈宇,林素英,等.热敏蓝微胶囊的制备研究[J].广东化工,2017,44(5):47-48.
- [9] 郝鸿飞,刘晓艳.胆固醇液晶热致变色微胶囊的制备及其性能[J].纺织学报,2017,38(6):75-79.
- [10] Miodownik M. The time of thermochromics[J]. Materials Today, 2008, 11(11):6.
- [11] Syunroku T. Application of thermochromic materials to textiles[J]. Kono Zairyo, 1989, 9(5):39-45.
- [12] 张彭声.可逆热致变色材料[J].染料与染色,2002,39(6):16-18.
- [13] Ikuya T, Mitsuhiro H, Tetsuichi K. Thermochromic  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  thin films prepared by wet coating using polyvanadate solutions[J]. Japanese Journal of Applied Physics: Part 2, 1996, 35(4A):438-440.
- [14] 吴落意.低温热致可逆变色涂料的研制[D].长沙:湖南大学,2003.
- [15] 张凤,管萍,胡小玲,等.有机可逆热致变色材料的变色机理及应用进展[J].材料导报,2012,26(5):76-80.
- [16] Maclaren D C, White M A. Design rules for reversible thermochromic mixtures[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(3):669-676.
- [17] 程正伟,包宗宏.固体芯材微胶囊制备技术研究进展[J].高分子通报,2010(4):55-61.

收稿日期:2017-07-21

修稿日期:2017-09-12