

三组分热致变色微胶囊的制备及性能研究

毛冬宇 刘红茹* 王晓春

(北京服装学院服装材料研究开发与评价北京市重点实验室,
北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心,北京 100029)

摘 要 以结晶紫内酯、双酚 A 和十四醇为原料,制备热致变色复配物。通过正交试验,确定三者之间的比例为 $m(\text{结晶紫内酯}):m(\text{双酚 A}):m(\text{十四醇})=1:4:70$,搅拌温度为 70°C 、搅拌时间为 2h,在此条件下制备的热致变色复配物变色效果最好。以热致变色复配物为芯材,明胶-阿拉伯树胶为壁材,通过复凝聚法制备热致变色微胶囊,在高剪切分散乳化机转速为 3500r/min、固化时间为 3h 时,可获得表面光滑的球状微胶囊。制备的热致变色微胶囊变色性能、耐热性能及耐酸碱性能良好。

关键词 复凝聚法,结晶紫内酯,热致变色微胶囊

中图分类号 TB34

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0076-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.018

Preparation and property of three-composition thermochromic microcapsule

Mao Dongyu Liu Hongru Wang Xiaochun

(Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Engineering
Research Center of Textile Nanofiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract A thermochromic compound was prepared by using crystal violet lactone, bisphenol A and tetradecanol as raw materials. Through orthogonal experiments, the ratio between the three was determined to be $m(\text{crystal violet lactone}):m(\text{bisphenol A}):m(\text{tetradecanol})=1:4:70$, and stirring temperature was 70°C and stirring time was 2h, the thermochromic compound prepared under these conditions had the best discoloration effect. The microcapsules were prepared by the complex coacervation method using the thermochromic compound as the core material and gelatin-arabin gum as the wall material. The preparation conditions were as follows: the emulsification speed was 3500r/min, and the curing time was 3h, the spherical microcapsules with surface smooth were obtained. Preparation of thermochromic microcapsule with good color-changing properties, heat resistance and acid-base resistance.

Key words complex coacervation, crystal violet lactone, thermochromic microcapsule

近年来功能性材料发展迅速^[1]。功能性材料包含很多类型,变色材料就是其中一种。变色材料包括热致变色材料、光致变色材料、电致变色材料等^[2-3]。热致变色材料是指在一定温度范围内受温度的变化而产生颜色变化的功能材料^[4]。微胶囊技术是用成膜材料将固体或液体包裹起来的一种技术^[5]。微胶囊在我国出现的时间虽然比国外晚,但目前发展形势越来越好^[6]。微胶囊技术可以针对不同领域的需求来改变微胶囊的成膜材料,以满足不同的应用需求。热致变色材料的应用范围很广,但

在使用过程中由于易受外界环境影响,而导致使用受到限制,因此微胶囊技术在热致变色材料中的应用逐渐扩大。

目前,制备微胶囊使用的壁材分为三大类,即天然高分子材料、半合成高分子材料和合成高分子材料^[7]。采用天然高分子材料可以降低制备过程中对环境的污染,其中明胶和阿拉伯树胶由于成膜性能和透明性能好成为研究的重点^[8]。

本研究以结晶紫内酯、双酚 A 和十四醇制备的热致变色复配物为芯材,以明胶-阿拉伯胶为壁材,

基金项目:北京市服装材料研究开发与评价北京市重点实验室开放课题(2018ZK-4);北京市教委项目(KM201910012009)

作者简介:毛冬宇(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为热致变色微胶囊。

联系人:刘红茹(1977-),女,副教授,从事高性能、功能性纺织材料应用与研究工作。

制备热致变色微胶囊,通过正交试验确定了制备热致变色复配物的优化条件并对热致变色微胶囊的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

结晶紫内酯(分析纯),东京化成工业株式会社;双酚 A、十四醇、明胶、阿拉伯树胶,均为分析纯,天津市光复精细化工研究所;无水碳酸钠、盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,北京化工厂;冰乙酸(分析纯),西陇化工股份有限公司;戊二醛(分析纯),天津市福晨化学试剂厂。

电动数显搅拌机(D2004W 型),上海司乐仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),郑州长城科工贸有限公司;数显电热恒温水浴锅(DZKW 型),上海楚定分析仪器有限公司;数显高剪切分散乳化机(FM20-D 型),上海弗鲁克科技发展有限公司;电热鼓风干燥箱(WG-71 型),天津市泰斯特仪器有限公司;电子分析天平(ALC-20010.4 型),梅特勒-托利多仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,670 型),美国 Nicolet 仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-7500F 型),日本电子公司;激光粒度仪(Masterrizer-2000 型),英国马尔文仪器有限公司;热重分析仪(TG, TG/DTA6300 型),德国耐驰公司。

1.2 实验方法

1.2.1 热致变色复配物的制备

热致变色材料由隐色剂、显色剂和溶剂组成。以结晶紫内酯为隐色剂、双酚 A 为显色剂、十四醇为溶剂,将 3 种组分按一定比例混合,在一定温度下加热并搅拌,保温反应一段时间后,冷却至室温得到热致变色复配物。

1.2.2 热致变色微胶囊的制备

将热致变色复配物与质量分数 3% 的阿拉伯树胶水溶液混合放入烧杯中,然后将烧杯置于 65℃ 恒温水浴锅中,用数显高剪切分散乳化机以 3500 r/min 的转速分散一段时间,直至形成均匀的白色乳液,将乳液移至三口瓶中,在 65℃ 的恒温水浴中持续搅拌,倒入质量分数 3% 的明胶水溶液。加入蒸馏水稀释,调节 pH=4 左右,自然降温并持续搅拌,使温度降至 10℃ 以下。在降温后的三口瓶中加入一定量质量分数 50% 的戊二醛溶液,持续搅拌 3h,再用碳酸钠水溶液调节 pH=9 左右,持续搅拌,将水浴锅温度升至 50℃,交联固化 3h。过滤、洗涤、

干燥,得到热致变色微胶囊。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对热致变色复配物和结晶紫内酯进行测试,进一步阐述反应机理;采用激光粒度仪测定热致变色微胶囊的粒径分布及其平均粒径;采用热重分析仪测试热稳定性;采用目测法测试热致变色复配物和热致变色微胶囊的变色温度和变色时间;采用扫描电子显微镜观察热致变色微胶囊的形貌,在粘有导电胶的样品台上均匀撒上微胶囊样品,对其进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 热致变色复配物制备条件的确定

本研究制备的热致变色微胶囊是三组分可逆热致变色材料。三组分可逆热致变色材料包括隐色剂、显色剂和溶剂,该体系的主要反应是隐色剂和显色剂之间的反应,隐色剂提供电子,与显色剂发生电子转移,在电子转移过程中呈现可逆状态^[9]。溶剂为隐色剂、显色剂提供凝固-熔融相互转换的环境,在 2 种环境下进行电子转移^[10]。因此,溶剂的熔点决定了三组分热致变色微胶囊的变色温度。结晶紫内酯是常用的隐色剂,双酚 A 的熔点高,稳定性好,因此选用结晶紫内酯和双酚 A 分别作为隐色剂和显色剂。十四醇来源广泛,毒性较小且烃链长度合适,不会使热致变色微胶囊失去变色能力,因此选用十四醇作为溶剂^[11]。

三组分中隐色剂决定热致变色复配物的颜色,显色剂决定复配物颜色的深浅,溶剂决定复配物的变色温度,因此三组分的质量比对于变色温度和变色时间具有重要作用^[11]。

以 $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂})$ 、 $m(\text{隐色剂}):m(\text{溶剂})$ 、搅拌温度、搅拌时间作为变量因素,设计了四因素三水平的正交试验。正交试验影响因素及因素水平取值见表 1。

表 1 正交试验影响因素及因素水平取值

水平号	因素			
	A	B	C	D
	$m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂})$	$m(\text{隐色剂}):m(\text{溶剂})$	搅拌温度/ ℃	搅拌时间/ h
1	1:3	1:60	70	1.0
2	1:4	1:70	80	1.5
3	1:5	1:80	90	2.0

根据正交试验方案,制备出 9 组热致变色复配

物样品,并分别以变色温差(变色温差为开始变色温度与变色完成后温度的差值)和变色时间作为试验结果进行分析。正交试验设计及变色温差试验结果见表 2,变色温差正交试验结果极差分析见表 3。

表 2 正交试验设计及变色温差试验结果

试验号	A $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂})$	B $m(\text{隐色剂}):m(\text{溶剂})$	C 搅拌 温度/℃	D 搅拌 时间/h	变色 温差/ ℃
1	1	1	1	1	5.1
2	1	2	2	2	5.4
3	1	3	3	3	5.6
4	2	1	2	3	4.8
5	2	2	3	1	3.9
6	2	3	1	2	4.4
7	3	1	3	2	5.5
8	3	2	1	3	3.5
9	3	3	2	1	5.6

表 3 变色温差正交试验结果极差分析

因素代号	K_1	K_2	K_3	极差 R
A	5.367	4.367	4.867	1.000
B	5.133	4.267	5.200	0.933
C	4.333	5.267	5.200	0.933
D	4.867	5.100	4.633	0.467

注: K_i 为变色温差的平均值($i=1,2,3\cdots$); R 为变色温差最大值与最小值之差。

结合表 2 和表 3 可知,影响变色温差的主次顺序为 $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂})>m(\text{隐色剂}):m(\text{溶剂})=\text{搅拌温度}>\text{搅拌时间}$ 。表明在制备热致变色复配物的过程中,隐色剂、显色剂和溶剂的质量比对最终复配物的变色范围影响较大。以变色温差为依据,制备热致变色复配物的优化条件为: $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂}):m(\text{溶剂})=1:4:70$,搅拌温度为 70°C ,搅拌时间为 2h。在此条件下,制备的热致变色复配物样品记作 10[#]。

正交试验设计及变色时间试验结果见表 4,变色时间正交试验结果极差分析见表 5。

结合表 4 和表 5 可知,影响变色时间的主次顺序为 $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂})>\text{搅拌时间}>\text{搅拌温度}>m(\text{隐色剂}):m(\text{溶剂})$ 。以变色时间为依据,制备热致变色复配物的优化条件为: $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂}):m(\text{溶剂})=1:4:60$,搅拌温度为 90°C ,搅拌时间为 1h。在此条件下,制备的热致变色复配物样品记作 11[#]。

表 4 正交试验设计及变色时间试验结果

试验号	A $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂})$	B $m(\text{隐色剂}):m(\text{溶剂})$	C 搅拌 温度/℃	D 搅拌 时间/h	变色 时间/ s
1	1	1	1	1	53.4
2	1	2	2	2	59.7
3	1	3	3	3	59.6
4	2	1	2	3	40.6
5	2	2	3	1	30.5
6	2	3	1	2	60.6
7	3	1	3	2	67.2
8	3	2	1	3	90.5
9	3	3	2	1	58.6

表 5 变色时间正交试验结果极差分析

因素代号	K_1	K_2	K_3	极差 R
A	57.567	43.900	72.100	28.200
B	53.733	60.233	59.600	6.500
C	68.167	52.967	52.433	15.733
D	47.500	62.500	63.567	16.067

注: K_i 为变色时间的平均值($i=1,2,3\cdots$); R 为变色时间最大值与最小值之差。

对不同优化条件下制备的 2 种热致变色复配物样品进行测试,测试结果见表 6。由表可以看出,与 11[#] 样品相比,10[#] 样品变色时间短、变色温差小。为此,将 10[#] 样品的优化条件作为制备热致变色复配物的最佳条件,即 $m(\text{隐色剂}):m(\text{显色剂}):m(\text{溶剂})=1:4:70$ 、搅拌温度为 70°C 、搅拌时间为 2h。

表 6 2 种热致变色复配物样品的测试结果

样品	是否 变色	变色温度 起始值/℃	变色温差/ ℃	变色时间/ s
10 [#]	是	29.3	3.8	30
11 [#]	是	30.5	6.5	58

2.2 FT-IR 分析

热致变色复配物变色机理:低温时,溶剂处于凝固状态,此时结晶紫内酯的内酯环接受质子形成开环结构,与双酚 A 形成共轭结构,显色,呈现蓝色;高温时,溶剂处于熔融状态,内酯环重新回到闭环结构,复配物显示无色。

图 1 为双酚 A、结晶紫内酯及热致变色复配物的 FT-IR 谱图。由双酚 A 的 FT-IR 谱图可知,在

1240 cm^{-1} 处出现了吸收峰,证明双酚 A 中含有酚。由结晶紫内酯的 FT-IR 谱图可以看出:1740 cm^{-1} 处为酯羰基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰;1190 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 处为内酯基的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰,3 个吸收峰证明了结晶紫内酯中存在内酯环且内酯环为闭环。由热致变色复配物的 FT-IR 谱图可知:3320 cm^{-1} 处为氢键的伸缩振动吸收峰;1240 cm^{-1} 处为酚的吸收峰,且 1740 cm^{-1} 处的酯羰基的 $\text{C}=\text{O}$ 振动伸缩吸收峰和内酯基的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩吸收峰以及不对称伸缩吸收峰在复配物中消失,证明当结晶紫内酯与双酚 A 反应时,内酯环开环,两者之间产生氢键。在制备热致变色复配物过程中,作为溶剂的十四醇可以使结晶紫内酯和双酚 A 更好地混合,因此从复配物 FT-IR 谱图中可以看到,在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现了亚甲基的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰。通过分析 FT-IR 谱图,验证了热致变色复配物的变色机理。

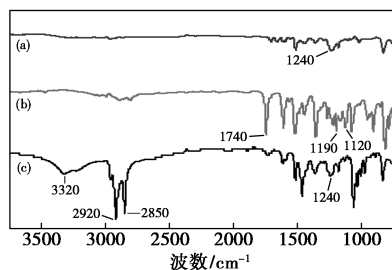


图 1 双酚 A、结晶紫内酯和热致变色复配物的 FT-IR 谱图

[(a) 双酚 A; (b) 结晶紫内酯; (c) 热致变色复配物]

2.3 热致变色微胶囊性能研究

2.3.1 变色性能

图 2 为热致变色复配物、热致变色微胶囊变色温度及变色时间的柱状图。由图可知:热致变色微胶囊的变色温度起始值为 29.8 $^{\circ}\text{C}$,比热致变色复配物的变色温度起始值 29.3 $^{\circ}\text{C}$ 提高了 0.5 $^{\circ}\text{C}$;热致变色复配物的变色时间为 30s,热致变色微胶囊的变色时间比复配物延长了 12s,达到 42s。这是由于壁材的包裹使得热致变色微胶囊的变色温度和变色时间的变化有了一定的滞后性,但滞后程度并不高,所以制备的热致变色微胶囊变色性能良好。

2.3.2 粒径分布

图 3 为热致变色微胶囊的粒径分布图。由图可知,热致变色微胶囊粒径分布主要集中在 30 μm ,通过计算得到热致变色微胶囊的平均粒径为 39 μm 。

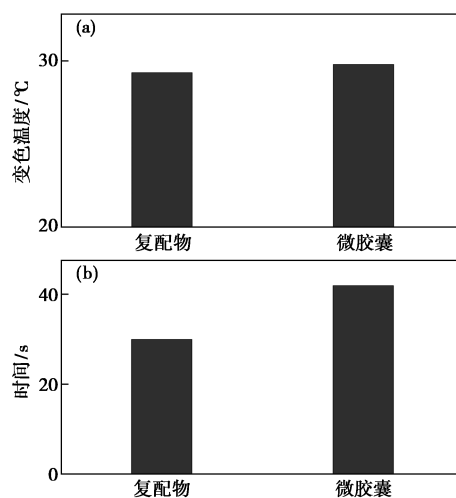


图 2 热致变色复配物、热致变色微胶囊变色温度(a)及变色时间(b)的柱状图

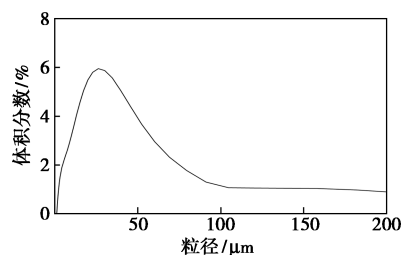


图 3 热致变色微胶囊粒径分布图

2.3.3 微观形貌分析

图 4 为热致变色微胶囊的 SEM 图和光学显微镜图。由图 4(a)可以看出,热致变色微胶囊呈球状,外表较为光滑,有少量未反应颗粒粘连在微胶囊表面,包裹程度较好。从图 4(b)可以看出,蓝色芯材被完整地包裹在壁材中,且壁材具有一定透明性,说明在优化条件下可以制备出性能良好的热致变色微胶囊。

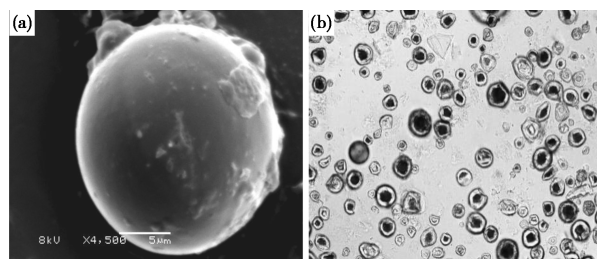


图 4 热致变色微胶囊的 SEM 图(a)和光学显微镜图(b)

2.3.4 耐酸碱性能

将热致变色复配物、热致变色微胶囊样品分别溶解在浓度均为 0.1mol/L 的盐酸和氢氧化钠溶液中,溶解情况见表 7。由表可以看出:热致变色复配物在一定浓度的酸、碱溶液中溶解且失去了变色能

力;而热致变色微胶囊因壁材对芯材提供了一定的保护作用,使得芯材没有被酸碱溶解,因此具有一定的耐酸碱性能。

表 7 热致变色复配物和热致变色微胶囊样品
在酸、碱溶液中的溶解情况

样品	溶解情况	
	0.1mol/L 盐酸	0.1mol/L 氢氧化钠
热致变色复配物	溶解	溶解
热致变色微胶囊	不溶,加热变色	不溶,加热变色

2.3.5 TG 分析

图 5 为热致变色复配物、热致变色微胶囊的 TG 曲线图。由图可以看出:热致变色复配物在 120℃ 左右出现失重,在 190℃ 左右完全失重;热致变色微胶囊失重峰的起始温度在 150℃,在 230℃ 左右完全失重。从失重温度可以看出,由于壁材包裹了热致变色复配物,对其提供了保护作用,使得热致变色微胶囊的耐热性能相对于热致变色复配物有一定的提高。

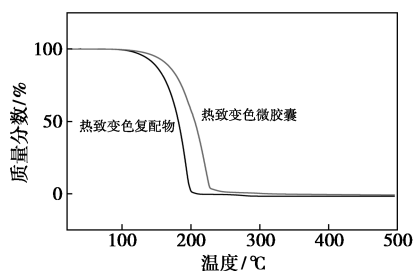


图 5 热致变色复配物和热致变色微胶囊的 TG 曲线图

3 结论

(1)在结晶紫内酯、双酚 A、十四醇三者质量比为 1:4:70,搅拌温度为 70℃、搅拌时间 2h 条件下,制备出变色效果好,变色温度起始值为 29.3℃ 的热

致变色微胶囊。

(2)在数显高剪切分散乳化机转速为 3500 r/min、固化时间 3h 条件下,制备的热致变色微胶囊平均粒径为 39μm。

(3)热致变色微胶囊变色性能良好,芯材外部包裹的壁材没有完全阻碍芯材的变色性能,并且保护了芯材免受外界环境的影响,使微胶囊具有一定的耐酸碱性能。

参考文献

- [1] 焦剑,姚军燕.功能高分子材料[M].北京:化学工业出版社,2016.
- [2] 徐栋,陈宏书,王结良.变色材料的研究进展[J].兵器材料科学与工程,2011,34(3):87-91.
- [3] 葛婧媛,杨文芳.变色材料在纺织品上的应用[J].染整技术,2007,29(10):5-9.
- [4] 李文戈,朱昌中,王文芬,等.可逆热致变色材料[J].功能材料,1997(4):337-341.
- [5] 韩路路,毕良武,赵振东,等.微胶囊的制备方法研究进展[J].生物质化学工程,2011,45(3):41-46.
- [6] 高燕.热致变色微胶囊的制备及在纺织上的应用研究[D].上海:东华大学,2015.
- [7] 王东辉,赵裕蓉.微胶囊的应用及研究进展[J].化工新型材料,1999(7):11-14.
- [8] 杨佳,侯占群,贺文浩,等.微胶囊壁材的分类及其性质比较[J].食品与发酵工业,2009,35(5):122-127.
- [9] 于永,高艳阳.三芳甲烷苯酞类可逆热致变色材料[J].化工技术与开发,2006,35(10):26-29.
- [10] 张宝砚,李远明,姜功臣,等.以孔雀绿内酯为变色剂的可逆示温涂料的研究[J].化工新型材料,1996(10):9-10.
- [11] Seeboth A, Klukowska, Ruhmann R, et al. Thermochromic polymer materials[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2007,25(2):123-135.

收稿日期:2019-02-11

修回日期:2020-03-14

(上接第 75 页)

会增大,粒径分布会变宽,而反应温度提高,催化溶液 pH 提高会使聚甲基硅氧烷微球粒径变小,粒径分布变窄。最后通过 FT-IR、XRD 对微球的结构进行了表征,发现聚硅氧烷微球可能包括不完整的笼状结构或梯形结构。

参考文献

- [1] 曹同玉,戴兵,戴俊燕.单分散、大粒径聚苯乙烯微球的制备[J].高分子学报,1997(2):158-164.
- [2] 黄文润.硅烷偶联剂及硅树脂[M].成都:四川出版集团四川科

学技术出版社,2010,226-227.

- [3] 马光辉,苏志国.高分子微球材料[M].北京:化学工业出版社,2005,51-52.
- [4] 马光辉,苏志国.高分子微球材料[M].北京:化学工业出版社,2005,59-60.
- [5] 马文石,张冬桥,段宇,等.不同有机官能团聚硅氧烷微球的制备与表征[J].功能材料,2012,43(18):2568-2572.
- [6] 王正熙等.聚合物红外光谱分析和鉴定[M].成都:四川大学出版社,1989,43-58.
- [7] Takahashi K, Tadanaga K, Matsuda A, et al. Thermoplastic and thermosetting properties of polyphenylsilsesquioxane particles prepared by two step acid base catalyzed solgel process[J]. J SolGel Sci Technol, 2007,41(3):217-222.

收稿日期:2019-04-04

修回日期:2020-04-24