

温致变色材料微胶囊化研究

袁曦明¹, 田熙科¹, 郑建华², 徐道凡²

(1. 中国地质大学测试中心, 湖北武汉 430074; 2. 材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 温致变色材料的应用通常受强酸性、强碱性及环境杂质污染等因素的影响, 以酸碱指示剂和 pH 值变化的熔化性化合物为变色心材的微胶囊化实验条件, 探讨了微胶囊化机理。这类变色材料的微胶囊化技术将促进其应用研究。

关键词: 温致变色材料; 微胶囊; 囊心; 囊壁。

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2002)01-0046-04

作者简介: 袁曦明(1951—), 男, 副教授, 1982 年毕业于武汉地质学院, 获硕士学位, 主要从事纳米材料与功能材料的研究工作。

0 引言

可逆温致变色材料是指温度高于或低于某个特定温度区间(由材料本身决定)时, 颜色能够随温度升降可逆发生变化的一种功能材料, 即这种材料具有颜色记忆功能, 可以反复使用^[1~3], 在航空化工、医疗、商品防伪、广告纺织等工业领域或商用领域具有广泛的应用^[2,4]。通常温致变色材料是采用具有得失水变色的无机物或由易进行电子得失的电子给予体和电子受体组成的复合物; 但其变色灵敏度低, 滞后现象严重, 颜色种类少; 采用变色液晶高分子材料, 其价格昂贵, 成本高, 不适于民用领域。而由酸碱指示剂, 一种或多种使 pH 变化的羧酸类及胺类的熔化性化合物组成的有机可逆低温变色材料, 其示温范围广, 变色敏感, 滞后现象小, 颜色种类多, 变色温度和颜色变化可任意组合^[3], 并且成本低; 但其应用常受强酸性、强碱性及环境杂质污染等因素的很大限制。本研究采用微胶囊化技术成功地解决了有机可逆低温变色材料受外界影响的缺陷, 使其应用领域更为广阔。所谓微胶囊化就是把着色剂或变色组分, 用天然或合成聚合物, 经相分离法, 界面反应, 将其包裹成几十 μm 的小球, 即微胶囊^[4~6]。采用这种技术可使有机可逆温致变色材料产生一定的化学惰性, 即耐候性、耐久性、与其他材料的混溶性, 促进

其在变色材料方面的应用开发研制, 使其变色灵敏, 颜色变化鲜明, 从而为变色材料的应用研究带来全新的发展机会。

1 实验部分

实验 I: 将 0.6 g 丙烯酸—甲基丙烯酸共聚物, 0.6 g 尿素和 0.07 g 间苯二酚加到 90 mL 水中, 并加热使之溶解, 用体积分数为 10% 的 NaOH 溶液调节 pH=4.0 制备 A 溶液。将 0.1 g 曙红 Y 和 10 g 月桂酸加热以制备 B 溶液; 将 B 溶液加到 A 溶液中去, 保持 60 °C 温度下, 并高速搅拌以乳化, 将乳化液加入装有温度计、搅拌器及滴液漏斗的 250 mL 三颈瓶中, 并恒温 60 °C 搅拌一段时间, 再向三颈瓶中缓慢加入 1.8 g 37% 的甲醛水溶液搅拌, 然后在恒温低速搅拌 3 h 后, 缓慢冷却以获得微胶囊分散液。经水洗, 抽滤, 并真空烘干得产品。

实验 II: 将含 2 g 阿拉伯胶的水溶液 50 mL 和 0.1 g 曙红 Y 和 10 g 月桂酸热融 B 液相混合, 保持恒温 55 °C 高速搅拌以乳化, 将乳化液加入 250 mL 三颈瓶中, 并缓慢加入含 2 g 明胶的水溶液 50 mL, 使实验时保持阿拉伯胶与明胶比为 1:1, 并恒温 65 °C 搅拌, 后将体积分数为 10% 的乙酸调节至 pH=4 左右, 30 min 后加入 100 mL 去离子温水, 并低速搅拌后转入 500 mL 烧杯中冷却至 10 °C, 再滴加与明胶等量的甲醛溶液, 30 min 后用 10% 的烧碱调节

pH=9.0 并缓慢升到室温,放置一段时间获得微胶囊分散液,经抽滤、水洗,真空烘干得产品。

实验 III:变色温度测定。将微胶囊产品注入内径 1 mm 的毛细管内,使用微量熔点测定装置测定变色温度。

2 结果与讨论

(1)乳化时间对平均粒径的影响。为了形成稳定的乳化液,高速搅拌分散起很大作用。机械分散效果越好,油滴粒度越小,那么比表面积变大,表面张力变小,乳化体系越稳定。但从表 1 可看出,一般选择高速乳化 10~15 min 就能得到较均匀较细的粒径。

(2)甲醛用量的影响。从表 2 可看出,甲醛用量对微胶囊的结构有较大的影响,甲醛用量过少,不能保证形成脲-醛共聚物薄膜囊壁;甲醛用量过大,微胶囊的平均粒度变大,囊壁过厚,会影响变色的灵敏性,同时在聚合反应中出现结块现象,使实验失败。为了保证能制得较细较均匀的微胶囊产品,一般选择尿素与甲醛的物质的量比为 1~2 为适宜范围。

表 1 乳化时间对平均粒径的影响

Table 1 Effect of emulsification time on average particle size of microcapsule

实验编号	1	2	3	4	5
乳化时间/min	5	8	10	15	18
平均粒径/ μm	700~800	100~200	30~45	<25	<25

表 2 甲醛用量对微胶囊结构的影响

Table 2 Effect of various amount of methanal solution on structure of microcapsule

实验编号	5	6	7	8
$n(\text{甲醛})/n(\text{尿素})$	0.5	1.0	1.5	3.0
微胶囊结构	很差	较好	较好	结块

微胶囊结构即通过显微镜观察微胶囊产品。

(3)不同微胶囊壁材与心材的对比情况。通过表 3 可看出,以月桂酸+曙红 Y 为心材制备两种不同微胶囊,只要严格控制反应条件,微胶囊结构较好。而以玫红酸+十二烷基胺为心材时宜用脲-醛共聚物为薄膜材料合成微胶囊。

(4)温致变色的测定。经微胶囊化的有机可逆温致变色材料,其变色区间和颜色与其心材的变色区间和颜色一样,但其变色灵敏,颜色变化鲜明;增强了耐候性(表 4)。

表 3 不同壁材对心材的影响

Table 3 Effect of different shell materials on core materials

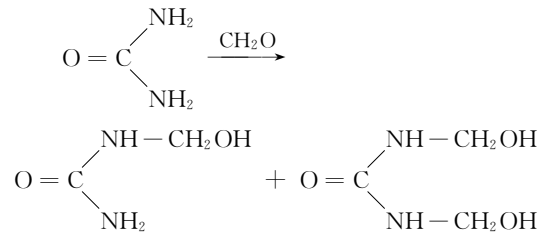
微胶囊结构	曙红 Y+月桂酸	玫红酸+十二烷基胺
脲-醛共聚物	较好	较好
明胶-阿拉伯胶	较好	差

表 4 温致变色的测定

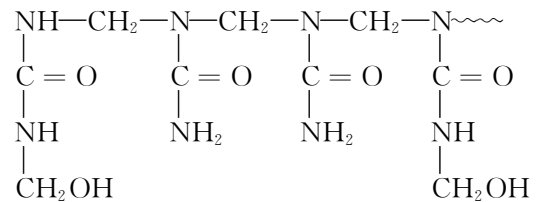
Table 4 Determination of thermochromism

实验编号	囊心	变色区间及颜色
9	十二烷基胺+玫红酸	红 $\leftarrow(26^{\circ}\sim 28^{\circ})\rightarrow$ 白
10	月桂酸+曙红 Y	桃红 $\leftarrow(45^{\circ}\sim 47^{\circ})\rightarrow$ 橙

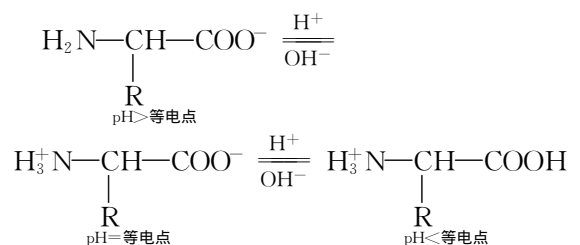
(5)微胶囊化机理讨论。以脲-醛共聚物膜为壁材,在分散聚合法制胶囊的实验中,在中性或微碱性的条件下,脲与甲醛反应,生成各种羟甲基脲的混合物:



产物在酸性条件下加热,蒸馏水分即得线性聚合物,其结构为:



在固化剂的作用下,羟甲基和胺基进一步脱水交联,得不溶、不熔的体型缩聚物;利用酸催化下的醛缩聚反应在心材表面形成囊壁。在阿拉伯胶-明胶为壁材的微胶囊复合凝聚法中,明胶是一种两性高分子化合物,其分子链是由许多结构不同的氨基酸组成的,存在着以下的平衡:



因此通过改变 pH,可使明胶成为聚阴离子或聚阳离子,而阿拉伯胶分子中,仅含-COOH,为带负电荷的聚阴离子,不受环境 pH 的影响。稀的明胶-阿

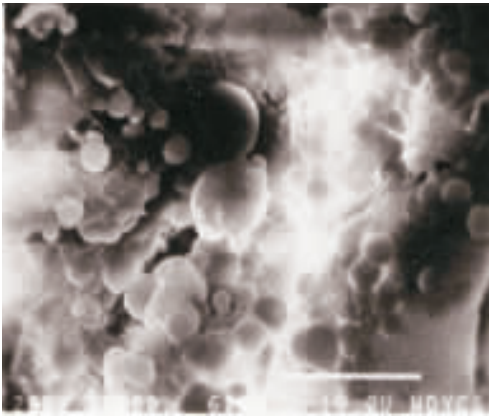


图 1 微胶囊结构扫描电镜(放大 3 000 倍)

Fig. 1 SEM image of microcapsule structure

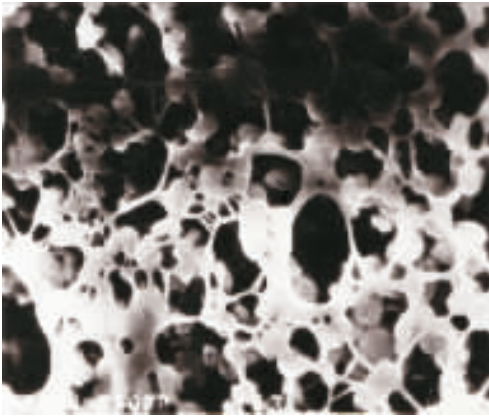


图 2 微胶囊结构扫描电镜(放大 5 000 倍)

Fig. 2 SEM image of microcapsule structure

拉伯胶水溶液中,当 $\text{pH} > 4.8$,两者均为聚阴离子,不发生反应,当 $\text{pH} < 4.8$ 时明胶为聚阳离子,阿拉伯胶为聚阴离子,两者发生相互作用,生成交联高分子,导致凝相生成,再加入甲醛溶液,利用胺缩醛反应,使明胶分子互相交联,达到固化.由于明胶是一种能凝结的亲水性体,制成胶囊,倾向凝聚,变成带粘性的性质,故不能用普通的过滤方法分离,应严格控制反应条件,如滴加甲醛速度放慢,搅拌速度均匀等,则不致造成胶囊凝聚问题.

3 结论

对微胶囊平均粒径及结构的影响因素,较适宜的反应条件:以脲-醛树脂为壁材的微胶囊化过程中,尿素与甲醛物质的量比为 1~2,乳化速度 3000~4000 r/min 和乳化时间 10~15 min,选丙烯酸-甲

基丙烯酸或阿拉伯胶为乳化剂, pH 值控制为 3.5~4.5,在高于内容物熔点 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 以上乳化,选用间苯二酚作包囊催化剂,可以得到成形好的微胶囊(图 1).可见其成球性好,颗粒细小,均匀,分散性好,无团聚现象,表面光滑.其优点有:原料较易合成,质量控制较易,微胶囊产品具有相当好的韧性和抗渗透性;在以明胶-阿拉伯胶为囊壁时,应控制反应 $\text{pH}=4$ 左右,使明胶与阿拉伯胶相互作用导致凝聚相生成,但是其胶囊产品倾向凝结较难分离(图 2).采用微胶囊技术制得的温致变色材料具有很强的耐候性,耐久性,其变色灵敏,颜色变化鲜明,颗粒细小均匀,易与其他材料混溶性好,应用面非常广泛.

参考文献:

- [1] 张河哲,王玉洁,白光月.共缩聚酰胺胶囊的制备及其性质的研究[J].物理化学学报,1993,(1):85-88.
Zhang H Z, Wang Y J, Bai G Y. Preparation and properties of co-polymerization polyamine capsules [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1993, (1): 85-88.
- [2] 王庆禄,赵贵文.热变色材料[J].化学世界,1994,(4):169-175.
Wang Q L, Zhao G W. Thermochromism materials [J]. Chemical World, 1994, (4): 169-175.
- [3] 华中一,陈国荣.用于脉音激光唱片的光敏变色薄膜[J].复旦学报,1992,(2):233-238.
Hau Z Y, Chen G R. A photochromatic film for recordable compact discs [J]. Journal of Fudan University, 1992, (2): 233-238.
- [4] 王玉洁,白光月,张河哲.含 P204 聚酰胺胶囊功能性研究[J].物理化学学报,1993,(6):832-835.
Wang Y J, Bai G Y, Zhang H Z. Study of the function of polamine capsule soaked in P204 [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1993, (6): 832-835.
- [5] Nixon J R. Microencapsulation [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1976.
- [6] Hoshino H, Matsushita S, Samura H. Reversible write-erase properties of Cu-TCNQ optical recording media [J]. Jpn Appl Phys, 1986, 25(4): 341-342.

Microencapsulation of Thermochromic Materials

Yuan Ximing¹, Tian Xike¹, Zheng Jianhua², Xu Daofan²

(1. Testing Centre, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. College of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The application of thermochromic materials is commonly restricted by surroundings, strong acid, strong base, impurity stain and other factors. The processing conditions of microencapsulation using thermochromic materials as the core were investigated. The thermochromic materials are composed of indicator and the compounds which change pH when heated. Also, the formation mechanism is discussed. The microencapsulation will promote the application of thermochromic materials.

Key words: thermochromic material; microcapsule; core; shell.

(上接 40 页)

可以只连接两条信号线而不接地线. 由于每台数控机床离主机有一定的距离, 通讯时会产生波形的失真, 为了改善波形同时提高抗干扰能力, 在通讯线路上跨接 200 Ω 的匹配电阻, 其通讯接口电路如图 2 所示.

3 主机软件

主机的控制程序由三大部分组成: 界面程序, 编辑解释程序和通讯程序. 界面主要是显示可以被调用的文件及其所包含的程序号, 调用程序的机床号, 调用的程序号, 调用的时间, 调用程序号所处的文件名, 必要的控制键和功能键. 为了便于编辑加工程序, 本系统提供一个专门的编辑软件来实现并最终生成数控系统能识别的机器代码. 其上位机的通讯程序如下:

```

DIM RECEIVEDATA(3) AS INTEGER
DIM RECEIVENUM AS INTEGER
DIM PUTOUTDATA() AS BYTE
PRIVATE SUB MSCOMM1—ONCOMM( )
SELECTCASE MSCOMM1.COMMEVENT
CASE COMEVRECEIVE
RECEIVEDATA(RECEIVENUM)=
    ASCB(MSCOMM1.INPUT)
RECEIVENUM = RECEIVENUM+1
IF RECEIVENUM=4 THEN
MSCOMM1.SETTINGS=
    "9600,S,8,1"
MSCOMM1.OUTBUFFERCOUNT=0
MSCOMM1.OUTPUT=PUTOUTDATA
ENDIF
MSCOMM1.SETTINGS =
    "9600,M,8,1"
END SELECT
END SUB

```

在数控系统中, 用户储存器从地址 8400H 开始存放加工程序, 把接收到的程序代码放到 8400H 以后的空地址单元中. 其通讯程序在此不再详述.

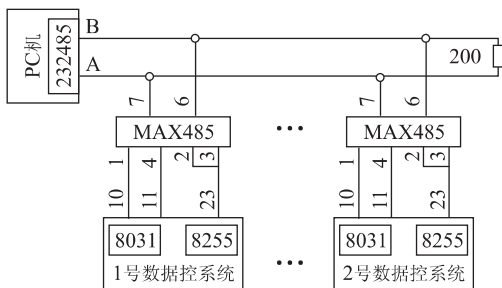


图 2 通讯的接口电路

Fig. 2 Interface circuit of communication