

# 溶剂挥发法制备高密封性光致变色微胶囊

王腾飞, 殷允杰\*, 王潮霞

(江南大学 纺织服装学院 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 通过溶剂挥发法制备了以聚甲基丙烯酸甲酯为壳材、*N*-羟乙基-3,3-二甲基-6-硝基吲哚啉螺吡喃为芯材的光致变色微胶囊。采用 FTIR、SEM、粒径分析仪、分光光度计、测色配色仪对微胶囊的微观形貌、粒径和颜色等进行了表征。结果表明, 芯壁质量比(芯/壁)对微胶囊的形貌和性能有显著影响, 当芯壁质量比为 2:1 时, 微胶囊具有良好的颜色性能, 变色前后色差为  $\Delta E_{CMC}$  大于 20, 并且包覆严密、表面光滑。当芯壁质量比大于 2:1 后, 微胶囊不能很好地包覆。光致变色微胶囊在紫外光照射下会立即变色, 完全变色时间为 16 s, 其在紫外光-可见光照射 30 个循环后, 仍具有优异的光致变色灵敏性。

**关键词:** 微胶囊; 聚甲基丙烯酸甲酯; 光致变色响应; 螺吡喃; 功能材料

**中图分类号:** TB34    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1003-5214(2020)05-0919-07

## Preparation of high sealing photochromic microcapsules via solvent evaporation method

WANG Tengfei, YIN Yunjie\*, WANG Chaoxia

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, College of Textiles and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** Photochromic microcapsules with polymethyl methacrylate as shell material and 3',3'-dimethyl-6-nitro-spiro[2*H*-1-benzopyran-2,2'-indoline]-1'-ethanol as core material were prepared by solvent evaporation method. FTIR, SEM, particle size analyzer, spectrophotometer and colorimeter were used to characterize the microstructure, particle size, and color of the microcapsules. The results showed that the core-shell mass ratio had a significant effect on the morphology and performance of the microcapsules. When the core-shell mass ratio was 2:1, the microcapsules had good color performances, and the color difference before and after color change ( $\Delta E_{CMC}$ ) was greater than 20, and the microcapsules possessed strict and smooth surface. While the core-shell mass ratio was larger than 2:1, the microcapsules were not formed well. The as-prepared microcapsules immediately change color when exposed to ultraviolet light, and the complete discoloration time was 16 s. After 30 cycles of UV-Vis light irradiation, the microcapsules still exhibited excellent photochromic sensitivity.

**Key words:** microcapsules; polymethyl methacrylate; photochromic response; spiroopyran; functional materials

光致变色材料是具有不同吸收光谱的化学物质在两种形式之间可逆光转化<sup>[1]</sup>, 主要包括偶氮苯、二芳基乙烯、螺吡喃等<sup>[2]</sup>。其在光响应的太阳镜和荧光纳米探针<sup>[3]</sup>等方面已经得到广泛应用。但是光

致变色材料容易受到环境的影响, 有的还需要借助溶剂来显色, 这限制了它的应用范围。光致变色聚合物粒子相对于小分子荧光团具有良好的光稳定性和亮度, 在智能服装、防伪<sup>[4]</sup>、光信息存储<sup>[5]</sup>、光调

收稿日期: 2019-11-21; 定用日期: 2020-02-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191097

基金项目: 国家自然科学基金(21975107); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51724B); 江苏省自然科学基金(SBK2019020945)

作者简介: 王腾飞(1994—), 男, 硕士生, E-mail: 384737003@qq.com。联系人: 殷允杰(1983—), 男, 副教授, E-mail: yinyunjie@jiangnan.edu.cn。

控等领域中具有巨大的应用潜力<sup>[6]</sup>。

为了生产更智能、更坚固的系统,应保护光致变色材料免受环境破坏,以保持其刺激响应能力<sup>[7]</sup>。光致变色材料在溶剂中才能显色,需要高密闭的环境来减少损耗。微胶囊技术可以将仅可溶于有机溶剂的染料转化为微纳米化合物颗粒,提高其适用性<sup>[8]</sup>。具有各种功能的高分子微胶囊已被用于智能纺织品、医学和电子装置领域<sup>[9]</sup>。对于光致变色微胶囊已有一些研究<sup>[10]</sup>,常用制备方法有原位聚合法、界面聚合法等。原位聚合法成型相对容易,成本较低,并且得率较高。ZHOU 等<sup>[11]</sup>通过原位聚合法制备了三聚氰胺-甲醛光致变色微胶囊,经紫外光照射 10 min 后,具有明显的光响应性,但在制备过程中会有甲醛气体放出。界面聚合法是在油水两相界面上发生聚合,并生成膜层,将芯材包覆,形成微胶囊。况子明<sup>[12]</sup>通过界面聚合法,以螺唛嗪为芯材、聚氨酯为壁材,制备了平均粒径为 1~2 μm 的光致变色微胶囊,变色灵敏且可逆,但响应颜色较浅。溶剂挥发法是先将芯材与壁材溶于溶剂中,再分散到一种含有胶体稳定剂的溶液中,搅拌形成水包油(O/W)乳液,然后加热让溶剂挥发,使壳材逐渐固化。LV 等<sup>[13]</sup>通过溶剂挥发法制备了聚甲基丙烯酸甲酯包覆胆甾型液晶的微胶囊,最高芯材负载率达到 97%,并探究了形状对反射特性的影响。

溶剂挥发法制备过程较简单,影响微胶囊成型的因素(如挥发速度、乳化剂种类和搅拌速度等)容易控制,并且在制备过程中无化学反应发生,不会对光致变色材料产生影响。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有出色的透光性,兼有稳定性好、表面电阻率高以及耐候性和耐湿性好等优点<sup>[14]</sup>,已被广泛用作抛光剂、光学镜片、光纤、高压绝缘体<sup>[15]</sup>。本文尝试通过溶剂挥发法,选用透光率高的 PMMA 为壁材,制备光致变色微胶囊,提高光致变色材料的实用性,使其可以用于智能纺织品等领域。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

*N*-羟乙基-3,3-二甲基-6-硝基吡啶螺吡喃(简称螺吡喃)光致变色材料,质量分数 98%,广州崇誉工业材料科技有限公司;PMMA,高流动性,郑州阿尔法化工有限公司;正辛烷(CP)、二氯甲烷、无水乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司。

NICOLET iS10 型傅里叶红外光谱测试仪,美国 Thermo 公司;SU1510-2800B 型扫描电子显微镜(SEM),株式会社日立制作所;Brookhaven 型 Zeta 电位与粒径分析仪,美国 Brookhaven 仪器公司;T18

型高速均质机,德国 IKA 公司;Xrite-8400 型电脑测色配色仪,美国 X-rite 公司;Cary50 型紫外分光光度计,上海罗中纺织科技有限公司。

### 1.2 光致变色微胶囊的制备

将 0.05 g 螺吡喃光致变色材料溶于 10 g 正辛烷中,作为芯材。其中正辛烷作为溶剂,螺吡喃光致变色材料溶于正辛烷后能够在紫外光照下变色,使其作为芯材。将 0.5 g PMMA 溶于 5 g 二氯甲烷中,待完全溶解后加入一定量的含光变材料的正辛烷,分别控制芯壁质量比(芯/壁)为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1,上述溶液作为油相。将质量分数 1% 的聚乙烯醇 1788 溶于水作为水相。将油相滴加到水相中,在 8000 r/min 下乳化 10 min,然后在 35 °C 下搅拌 6 h 使二氯甲烷挥发。通过抽滤分离得到微胶囊,然后用水和乙醇溶液清洗,烘干得到微胶囊粉末。

### 1.3 结构表征与性能测试

#### 1.3.1 傅里叶红外光谱测定

将光致变色微胶囊与溴化钾研磨,利用压片法测试微胶囊的红外光谱。测试范围在 500~3500 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.3.2 微观形貌

将光致变色微胶囊分散在水中,超声 10 min 使其分散均匀。然后用滴管取样滴于硅片上,自然晾干后,用 SEM 观察。

#### 1.3.3 粒径分布

取 0.01 g 光致变色微胶囊分散在水中,超声 10 min 后,装入测试皿中,室温下测试其粒径分布,以对数正态强度(Lognormal intensity)来表征粒径分布。

#### 1.3.4 光致变色响应实验

将光致变色微胶囊粉末用 254 nm 紫外光照射,拍摄变色过程。通过图像处理软件 Photoshop 的取色读取光学颜色参数(RGB 值)。

#### 1.3.5 光致变色微胶囊颜色参数

称取 0.01 g 光致变色微胶囊粉末,用压片机将粉末压成圆片,测试不同紫外光照时间微胶囊粉末的 *K/S* 曲线和色差值,光照时间为每次增加 2 s。

#### 1.3.6 光致变色微胶囊的密封性测试

将光致变色材料溶于正辛烷中,完全溶解后,测试其紫外光照前后的吸光度。包覆完微胶囊后,用正辛烷洗涤微胶囊数次,然后取洗涤液,测试其紫外光照前后的吸光度。

#### 1.3.7 光致变色微胶囊的耐疲劳性测试

将光致变色微胶囊粉末压片用紫外光照射后,在电脑测色配色仪上测试颜色参数;然后在可见光下等待其褪色,再将其放置到测色配色仪上测试颜

色参数。循环往复进行上述操作, 根据颜色参数的变化情况来表征它们的耐光疲劳性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 为微胶囊、PMMA 和光变材料的 FTIR 谱图。在图 1a 中,  $2995\text{ cm}^{-1}$  处的峰为甲基 C—H 的伸缩振动峰,  $2951\text{ cm}^{-1}$  左右的峰为亚甲基 C—H 的伸缩振动峰,  $1740\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的伸缩振动峰,  $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  处为 C—O—C 的伸缩振动峰, 这些都是 PMMA 的特征峰。

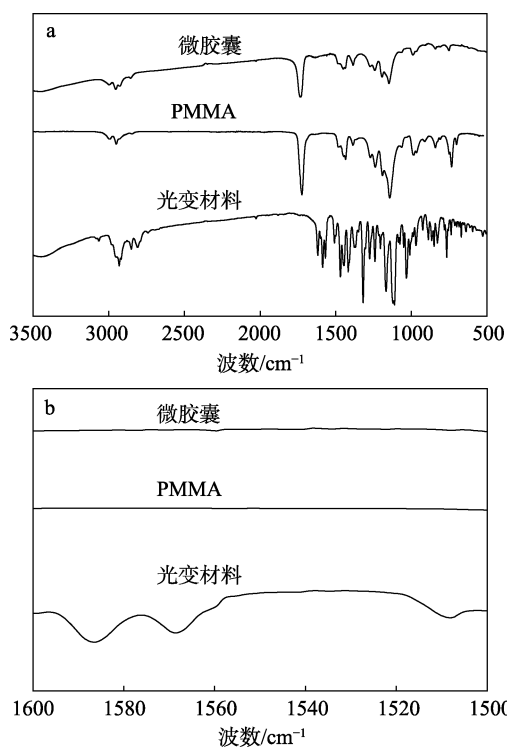


图 1 PMMA、光变材料和微胶囊的傅里叶红外光谱  
Fig. 1 FTIR spectra of PMMA, photochromic material, microcapsules

从图 1b 中可以看出, 在  $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  处, 光致变色材料有明显的吸收峰。在微胶囊中有 PMMA 的吸收峰, 而没有光致变色材料的吸收峰, 这说明微胶囊表面是 PMMA, 光变材料被包覆在 PMMA 微胶囊中。

### 2.2 芯壁比对微胶囊粒径的影响

保持二氯甲烷和聚乙烯醇用量不变, 均质速度不变, 分别控制芯壁质量比为 1 : 1、2 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1, 考察芯壁质量比对微胶囊粒径的影响, 结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 芯壁质量比为 1 : 1 时, 微胶囊的平均粒径较大, 粒径的分布也较宽, 随着芯材壁材质量比增大, 微胶囊的粒径逐渐减小。当芯

壁质量比为 2 : 1 和 3 : 1 时, 粒径分布较窄, 大小相对均匀, 当芯壁质量比继续增加时, 粒径分布又逐渐变宽。但是在芯壁质量比达到 5 : 1 时, 平均粒径比芯壁质量比为 4 : 1 时略有增大, 可能是微胶囊出现破裂。

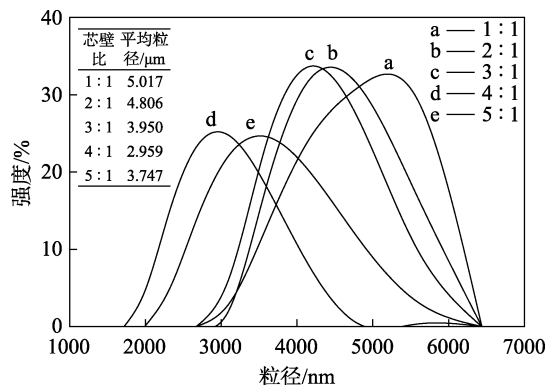
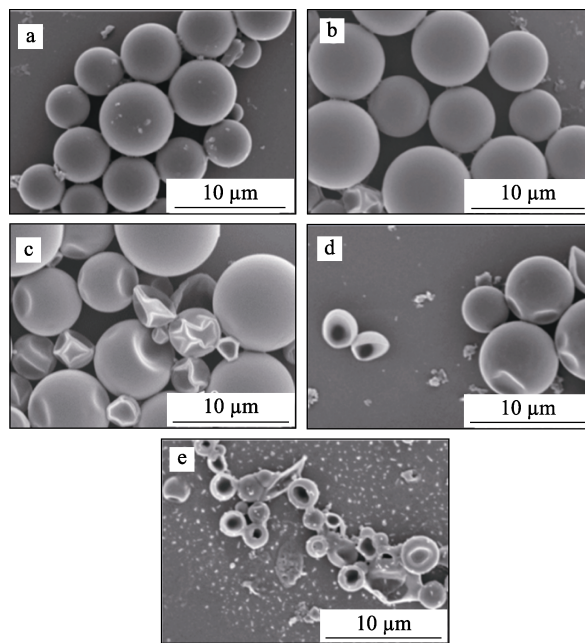


图 2 不同芯壁质量比微胶囊的粒径分布曲线  
Fig. 2 Particle size distribution of microcapsules with different core-shell mass ratio

微胶囊包覆过程中, 乳液油相中的溶剂逐渐挥发, PMMA 逐渐将光致变色材料包覆在内, 芯材与壁材的用量直接影响微胶囊的形貌。不同芯壁质量比微胶囊的 SEM 图如图 3 所示。



a—1 : 1; b—2 : 1; c—3 : 1; d—4 : 1; e—5 : 1

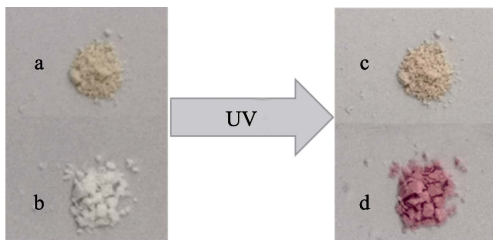
图 3 不同芯壁质量比微胶囊的 SEM 图  
Fig. 3 SEM images of photochromic microcapsules with different core-shell mass ratios

图 3 中, 当芯壁质量比为 1 : 1 和 2 : 1 时, 微胶囊表面光滑, 包覆严密。当芯壁质量比为 3 : 1 时, 微胶囊表面已经开始出现凹陷。随着芯壁质量比继续增大, 达到 4 : 1 时微胶囊开始破裂, 很多微胶囊

的表面出现破口,说明壁材的用量不足以将芯材完全包覆。当芯壁质量比为 5:1 时,大部分的微胶囊都有开口,已经不能包覆成微胶囊,因此,当芯壁质量比为 2:1 时,微胶囊包覆效果较好。

### 2.3 微胶囊的颜色性能

螺吡喃光致变色材料本身不变色,需要和溶剂一起才能变色,如图 4 所示。图 4a 为光致变色原材料在没有溶剂时,经过紫外光照不发生变色,如图 4c 所示;图 4b 为包覆微胶囊后,由于微胶囊中含有光变材料和溶剂,经过紫外光照后,微胶囊发生变色,如图 4d 所示。



a—原材料; b—微胶囊; c—光照后的原材料; d—光照后的微胶囊  
图 4 原材料和微胶囊的变色图片

Fig. 4 Discoloration pictures of raw material and prepared microcapsules

将不同芯壁质量比的微胶囊用紫外光照相同时间,对比宏观下的颜色,如表 1 所示。

表 1 不同芯壁质量比微胶囊的颜色性能

Table 1 Color performance of microcapsules with different core-shell mass ratio

样品	颜色参数	芯壁质量比				
		1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
光致变色微胶囊	图片					
	R/G	1.64	1.65	1.65	1.22	1.22
	R/B	1.35	1.29	1.24	1.11	1.12

螺吡喃光致变色材料经过紫外线照射后,会发生螺碳-氧键的断裂开环,形成一个共平面的部花青结构,从而宏观上表现出颜色变化<sup>[16]</sup>。从表 1 中可以看出,当芯壁质量比为 1:1 和 2:1 时,微胶囊经过紫外光照后都呈现出较明显的颜色变化。芯壁质量比达到 3:1 时,经紫外光照后微胶囊颜色比芯壁比为 1:1 和 2:1 的稍浅,结合图 3 可知,此时的微胶囊表面已经有很多凹陷,影响了光致变色材料的显色。当芯壁质量比为 4:1 和 5:1 时,经紫外光照后的微胶囊颜色已经很浅,这是因为此时破碎的微胶囊没有将光致材料和正辛烷包覆在内,光致变色材料没有正辛烷溶剂来显色,只有少数微胶囊包覆完整,因此呈现出较浅的颜色。

选择芯壁质量比为 2:1 的微胶囊测试紫外光

照时间对微胶囊颜色的影响,用测色仪测试微胶囊粉末的颜色性能。螺吡喃光致变色材料在显色后,吸收光谱中会出现吸收峰,如图 5 所示。

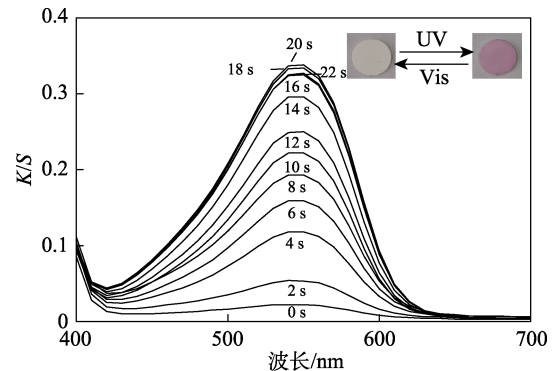


图 5 微胶囊不同光照时间的 K/S 曲线

Fig. 5 K/S curves of microcapsules with different UV illumination time

光致变色微胶囊在经紫外光照后,在 550 nm 左右出现吸收峰,微胶囊也在宏观上呈现粉色,随着光照时间的增加,吸收峰逐渐增强,颜色越来越深。当光照时间达到 16 s 后,吸收峰变化开始逐渐变小,随着时间继续增加,最大吸收峰处 K/S 值开始上下波动,色差变化程度变小,如表 2 所示。此时,微胶囊的颜色与变色前的色差为  $\Delta E_{CMC}=21.59$ ,因此完全变色时间为 16 s。

表 2 微胶囊不同光照时间色差值

Table 2  $\Delta E_{CMC}$  of microcapsules with different UV illumination time

光照时间/s	$\Delta E_{CMC}$
0	0.00
2	4.39
4	10.71
6	13.45
8	14.82
10	17.82
12	18.98
14	20.79
16	21.59
18	21.87
20	22.11
22	21.74

### 2.4 微胶囊的密封性能及耐疲劳性

用 SEM 观察芯壁比为 2:1 的光致变色微胶囊,如图 6a 所示,微胶囊表面光滑,结构紧密无缝隙。

将光致变色材料溶于正辛烷中,分别测试其在紫外光照前和紫外光照后的吸光度。再将合成的微胶囊用正辛烷洗涤,测试洗涤液在紫外光照前后的吸光度,如图 6b 和图 6c 所示。螺吡喃类光致变色



材料本身为白色粉末, 溶于正辛烷中呈无色透明状, 在经过紫外线照射后, 螺吡喃材料的分子发生结构变化而显色, 如图 6b 所示。溶有光致变色材料的正辛烷溶液在光照前的吸光度没有明显的峰, 在经过紫外光照后, 溶液在 525 nm 左右出现了一个明显的吸收峰, 溶液在宏观上呈现明显的变色。图 6c 为微胶囊正辛烷洗涤液的吸光度, 经过紫外光照后, 溶液的吸光度几乎没有变化, 宏观上也看不出颜色变化, 这说明洗涤液中没有光致变色材料。光致变色材料被严密地包覆在 PMMA 壁材之中, 微胶囊的密封性良好。

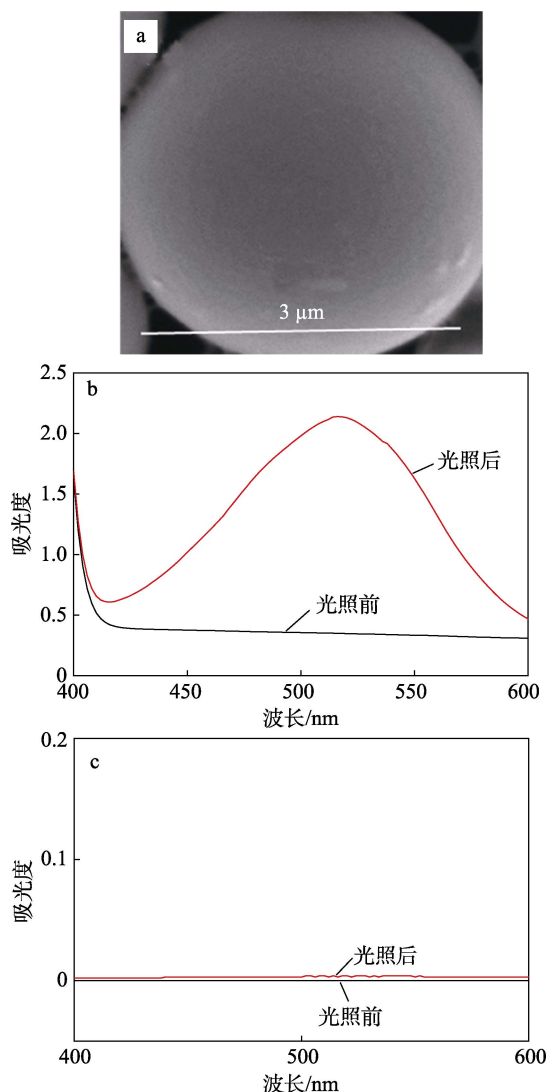


图 6 微胶囊的微观形貌(a); 光致变色材料正辛烷溶液的吸光度(b); 光致变色微胶囊正辛烷洗涤液的吸光度(c)

Fig. 6 Microscopic morphology of microcapsules(a); absorbance of photochromic *n*-octane solution(b) and absorbance of *n*-octane wash solution(c)

将压片制得的微胶囊薄片用测色仪测试光照前后的  $K/S$  值, 重复测试, 30 个循环后的  $K/S$  如图 7 所示。

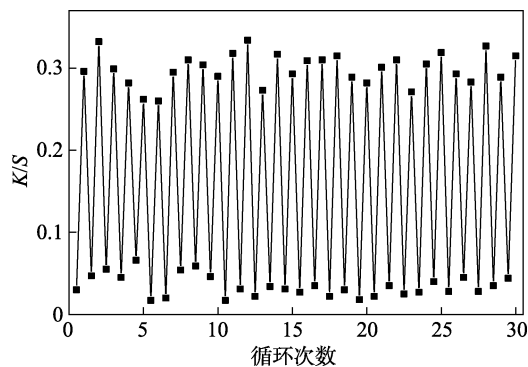


图 7 微胶囊耐疲劳性测试

Fig. 7 Fatigue resistance test of microcapsules

在光照之前, 螺吡喃光致变色材料未发生结构变化, 因此, 光致变色微胶囊是白色的,  $K/S$  值接近 0。经过紫外光照之后, 螺吡喃发生开环显色, 微胶囊薄片逐渐变为红色,  $K/S$  值增加到 0.3 左右。黑暗处理后, 光致变色微胶囊又恢复到白色。30 个循环之后, 光致变色微胶囊仍具有良好的变色性能。这说明包覆的 PMMA 微胶囊对光致变色材料有很好的保护作用, 微囊包覆严密。

### 3 结论

(1) 通过溶剂挥发法制备了 PMMA 光致变色微胶囊, 当芯壁质量比为 2:1 时, 包覆的微胶囊具有良好的颜色性能, 粒径分布较窄, 并且包覆严密, 表面光滑。当继续提高光致变色材料用量时, 壁材聚合物就不足以将光致变色材料完全包覆, 微胶囊表面出现破裂, 所以微胶囊在包覆过程中, 芯壁质量比不能大于 2:1。

(2) 微胶囊一接触到紫外光就立即变色, 完全变色时间为 16 s, 具有良好的光致变色性能。用溶剂洗涤后, 洗涤液经光照后没有发生变化。在 30 个紫外光-可见光照射循环之后, 光致变色微胶囊仍具有良好的变色性能。制备的光致变色微胶囊密封性良好, 耐疲劳性优异, 在智能纺织品及其他领域具有较大的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] KORTEKAAS L, BROWNE W R. The evolution of spiropyran: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3406-3424.
- [2] ZBIGNIEW L, PIANOWSKI. Recent implementations of molecular photoswitches into smart materials and biological systems[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25(20): 5128-5144.
- [3] LI M Y, ZHAO J, CHU H Q, *et al.* Light-activated nanoprobe for biosensing and imaging[J]. *Advanced Materials*, 2018, 31(45): 1-6.