

功能材料

溶剂挥发法制备聚苯乙烯壁材光致变色微胶囊

陈鑫, 费良, 殷允杰, 王潮霞*

(江南大学 纺织科学与工程学院 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 针对螺吡喃类有机光致变色材料在实际应用中的耐疲劳性差的问题, 以 *N*-羟乙基-3,3-二甲基-6-硝基吲哚啉螺吡喃的正辛烷分散液为芯材, 聚苯乙烯为壁材, 采用溶剂挥发法制备了螺吡喃光致变色微胶囊, 通过 SEM 和纳米粒度及 Zeta 电位分析仪对其进行了形貌和粒径测试, 并将制得的光致变色微胶囊印花到棉机织白布上, 得到光致变色微胶囊印花织物。结果表明, 光致变色微胶囊包覆完整, 表面光滑, 平均粒径约为 700 nm, 粒径分布比较分散。光致变色微胶囊具有良好的变色性能, 紫外光照射 20 s 左右即可完全变色, 黑暗环境下 450 s 能够恢复至初始状态, 光致变色微胶囊的印花织物变色前后的色差达到 36.10, 且在经过 20 次变色循环后仍具有良好的光变耐疲劳性能。

关键词: 螺吡喃; 光致变色微胶囊; 溶剂挥发法; 聚苯乙烯; 光致变色织物; 功能材料

中图分类号: TB34; TS106 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 01-0063-06

Preparation of polystyrene wall photochromic microcapsules by solvent evaporation

CHEN Xin, FEI Liang, YIN Yunjie, WANG Chaoxia*

(Key Laboratory of Eco-Textiles, College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the poor fatigue resistance of spiropyran organic photochromic materials in practical applications, photochromic microcapsules were prepared *via* solvent evaporation method using *N*-hydroxyethyl-3,3-dimethyl-6-nitroindolin spiropyran and *n*-octane dispersion as core material and polystyrene as wall material. The morphology and particle size were characterized by SEM and nano particle sizer and Zeta potential analyzer. And then photochromic fabrics were obtained by printing the synthesized photochromic microcapsules on fabrics. The results showed that the microcapsules, with an average particle size of about 700 nm and relatively dispersed particle size distribution, were coated intactly and smoothly. The photochromic microcapsules obtained exhibited good discoloration performance with color completely changed from white to purple in about 20 s under UV irradiation, and could return to the initial state in 450 s in a dark environment. The color difference of printed fabrics with photochromic microcapsules before and after discoloration reached 36.10, and it still maintained good photochromic fatigue resistance after 20 cycles of discoloration.

Key words: spiropyran; photochromic microcapsules; solvent evaporation method; polystyrene; photochromic fabrics; functional materials

螺吡喃是一种有机光致变色材料, 具有光致变色性能, 呈现变色响应速率快的特点, 是研究较多的一种有机光致变色材料^[1]。光致变色性能是指一

种化合物 (A) 在受到一定波长光照射时, 可进行特定的化学反应, 获得产物 (B), 结构的改变导致其吸收光谱发生明显的变化, 而在另一波长的光照

收稿日期: 2022-04-23; 定用日期: 2022-07-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220387

基金项目: 国家自然科学基金 (21975107)

作者简介: 陈鑫 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 914341071@qq.com。联系人: 王潮霞 (1969—), 女, 教授, E-mail: wangchaoxia@sohu.com。

射下或热的作用下,又能恢复到原来的形式^[2]。经过几十年的发展,光致变色材料在信息储存、防护与装饰材料、防伪等领域有着许多应用^[3]。

有机光致变色材料,特别是螺吡喃类材料在整理加工(溶剂、助剂等)以及使用过程中容易受到环境因素(pH、氧化、光照、温度、湿度和有机溶剂等^[4])影响,会出现光致变色材料被氧化、耐疲劳性以及光稳定性下降等问题,甚至导致光致变色材料发生不可逆反应,失去可逆变色能力。将有机光致变色材料包覆成微胶囊可解决光变材料受环境因素影响的问题,能有效改善光致变色化合物的耐疲劳度及提高其光致变色性能^[5-6]。微胶囊技术能够使螺吡喃类光致变色材料处于一个相对独立的空间环境,可有效提高光致变色材料在实际应用中的耐疲劳性^[7-8]。微胶囊的制备多以脲醛树脂、密胺树脂和酚醛树脂等为壁材,如李鹏瑜等^[9]以密胺树脂为壁材,采用原位聚合法制备了一种有机热致变色微胶囊;薛琪等^[10]以脲醛树脂为壁材包覆光敏变黄染料制得了光致变色微胶囊。然而,采用这 3 类树脂材料包覆的微胶囊会产生甲醛释放或游离甲醛问题,因此应用受到了限制。以聚苯乙烯为壁材包覆的微胶囊则不存在这类问题,聚苯乙烯作为壁材有望通过避免使用甲醛解决脲醛树脂等作为微胶囊壁材产生的甲醛释放问题,同时溶剂挥发法具有工艺简单、无化学反应发生及微胶囊包覆率完整等优点^[11]。

本文尝试以具有优异透明性和化学稳定性的聚苯乙烯为壁材包覆 *N*-羟乙基-3,3-二甲基-6-硝基吡啶螺吡喃,采用溶剂挥发法制备光致变色微胶囊,探究其光响应性以及变色和恢复速率,并将其应用到织物上,测试其光变循环耐疲劳性能等。旨在解决光致变色材料在实际应用中易受到环境因素影响以及耐疲劳性能差等问题。

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,CP,广州崇誉工业材料科技有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、二氯甲烷、曲拉通 X-100、正辛烷,AR,国药集团化学试剂有限公司;聚苯乙烯,通用型 II 高强度,阿拉丁试剂(上海)有限公司;增稠剂、黏合剂,潍坊瑞光化工有限公司;棉机织白布,120 g/cm²,潍坊千家纺织有限公司。

UV-2600 型紫外-可见分光光度计,日本 Shimadzu 公司;SU 1510 型扫描电子显微镜,日本日立公司;FA25 型均质乳化机,上海弗鲁克科技发展有限公司;DF-101S 集热式磁力搅拌器,上海申顺生物科

技有限公司;SD-451 型 365 nm 黑镜紫外光照灯,广州天火电子科技有限公司;X-rite 8400 型电脑测配色仪,美国 X-rite 公司;Nano ZS 90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,英国 Malvern 公司;Nicolet 10 型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.2 光致变色微胶囊制备

将 0.05 g *N*-羟乙基-3,3-二甲基-6-硝基吡啶螺吡喃(下文简称为螺吡喃光变染料)分散于 10 g 正辛烷中,用作微胶囊芯材;配制质量分数为 10%聚苯乙烯的二氯甲烷溶液,完全溶解后待用;称取 0.6 g 芯材,再加入 12 g 聚苯乙烯的二氯甲烷溶液,控制芯壁质量比 [$m(\text{芯材}) : m(\text{壁材}) = 1 : 2$],加入 120 g 去离子水、1.2 g SDBS 及 1.2 g 曲拉通 X-100,在冰水浴(0 °C)条件下均质搅拌形成均匀乳液;随后在 25 °C 下搅拌挥发 8 h;再以 8000 r/min 的转速离心、去离子水洗涤、40 °C 干燥 12 h,可得光致变色微胶囊粉末。

1.3 光致变色微胶囊形貌及粒径测试

将 0.1 g 光致变色微胶囊均匀分散在 100 g 去离子水中,之后将其滴加在处理好的硅片上,室温下晾干后,使用 SEM 观察微胶囊的表面结构以及微胶囊粒径。使用粒径计算软件 Nano Measurer 对微胶囊的 SEM 图像进行粒径统计。使用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪对分散液进行粒径测试。

1.4 变色速率与恢复速率测试

用黑镜紫外光照灯分别照射芯材和光致变色微胶囊的水分散液(质量浓度为 10 g/L)一定时间,之后使用紫外-可见分光光度计测试其不同照射时间的吸光度,依此评价变色响应速率。使用黑镜紫外光照灯分别照射螺吡喃光变染料的正辛烷分散液和光致变色微胶囊的分散液足够长时间,间隔一定时间测定吸光度,可依此评价恢复速率。

1.5 光致变色微胶囊印花织物颜色参数测试

称取 2 g 制得的光致变色微胶囊,加入 0.2 g 增稠剂、0.2 g 黏合剂,再添加去离子水至 10 g 后,搅拌 30 min 至形成黏稠的印花浆料,将其印花到棉机织白布上^[12],之后在 110 °C 下焙烘 10 min,即可得到光变微胶囊印花织物。以未变色时的织物为标准样,使用电脑测配色仪对变色后织物进行测试得到颜色数据。

1.6 光致变色微胶囊的耐疲劳性测试

将光致变色微胶囊印花织物用黑镜紫外光灯照射 20 s 后,使用电脑测配色仪测试色深(K/S 值);然后在可见光下放置 20 min 使其恢复,再次使用电脑测配色仪测试 K/S 值。循环以上操作 20 次,记录、整理数据并绘制图表,根据 K/S 值变化情况表征光

致变微胶囊的耐疲劳性能^[13]。

1.7 FTIR 测试

将 *N*-羟乙基-3,3-二甲基-6-硝基吡啶螺吡喃以及制得的光致变色微胶囊分别与 KBr 混合后压片, 进行 FTIR 测试, 波数范围为 4000~500 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 光致变色微胶囊的粒径与形貌

光致变色微胶囊的粒径与形貌是其应用性能的重要影响因素。光致变色微胶囊的粒径分布及 SEM 图如图 1 所示。

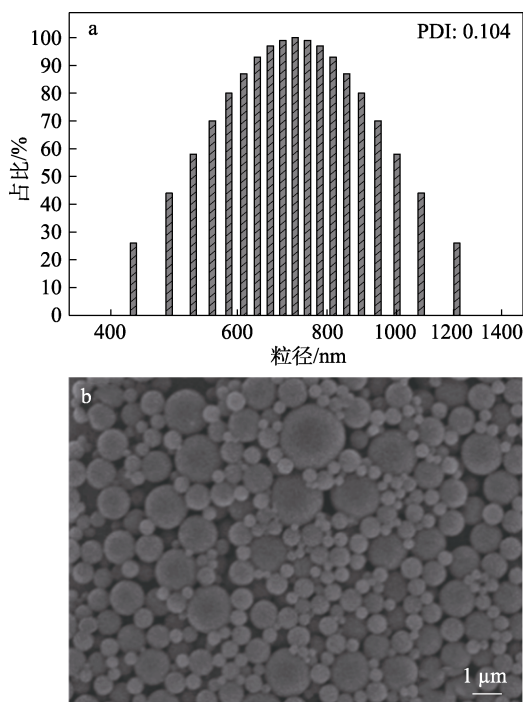


图 1 光致变色微胶囊的粒径分布 (a) 及 SEM 图 (b)
Fig. 1 Particle size distribution (a) and SEM image (b) of photochromic microcapsules

由图 1a 可知, 光致变色微胶囊平均粒径约为 700 nm, 说明该工艺可制备较小粒径的微胶囊, 分散指数 (PDI) 为 0.104, 表明光致变色微胶囊的粒径分布较分散, 主要是因为乳化过程使用的是高速均质搅拌的方式, 难以达到超声乳化的均匀乳化效果。由图 1b 可见, 光致变色微胶囊呈现规则球形, 表面光滑洁净, 光致变色微胶囊囊壁没有破裂, 这种形貌完整的光致变色微胶囊对芯材的保护性能一般优于那些囊壁不完整的微胶囊^[14]。同时也可以看出, 光致变色微胶囊粒径分布较不均匀, 主要集中在 500~1000 nm 之间, 分布范围较宽。用软件 Nano Measurer 对光致变色微胶囊的 SEM 图进行粒径分析, 结果显示, 光致变色微胶囊的平均粒径为 670 nm, 与纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测试结果相符合, 其中,

占比 79.74% 参与统计的光致变色微胶囊粒径在 400~1000 nm 之间, 这也表明光致变色微胶囊粒径的分布范围较宽。

2.2 光致变色微胶囊结构表征

图 2 为螺吡喃光变染料及光致变色微胶囊的 FTIR 谱图。由图 2 可知, 3027 cm^{-1} 处的吸收峰为聚苯乙烯中苯环上 C—H 键的伸缩振动, 1603、1493 cm^{-1} 处归属于苯环的特征吸收峰, 这些都证明了聚苯乙烯的存在。在 2927、2854 cm^{-1} 处的吸收峰归属于—CH₂—的伸缩振动, 1453、1378 cm^{-1} 处的吸收峰归属于—CH₃—的变形振动, 而 758 和 695 cm^{-1} 处的吸收峰是由分子中含有连续 6 个—CH₂—组成的长链水平摇摆振动产生, 这些都证明了光致变色微胶囊中正辛烷的存在。在光致变色微胶囊的 FTIR 谱图中, 难以确定所用螺吡喃光变染料的特征峰, 这归因于其在微胶囊中含量少, 难以形成明显的特征吸收峰。

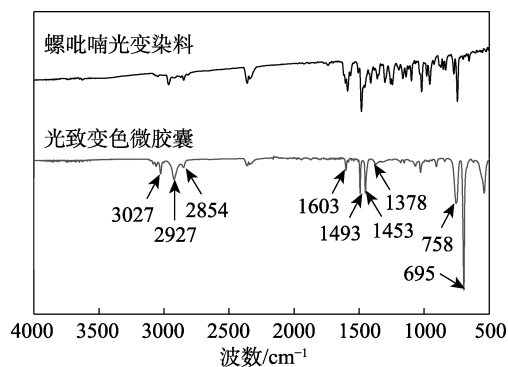


图 2 螺吡喃光变染料及光致变色微胶囊的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of spiropyran photochromic dye and photochromic microcapsules

2.3 光致变色微胶囊颜色性能

为测试光致变色微胶囊最大吸收波长是否发生了改变, 分别对微胶囊芯材及制备的光致变色微胶囊的水分散液进行了 UV-Vis 吸收光谱的测试, 结果如图 3 所示。从图 3a 可以看到, 螺吡喃光变染料变色后在可见光区出现了一个新的吸收峰, 波长约为 570 nm, 与未变色时相比, 该波长处的吸光度变化了 0.5 左右。由图 3b 可以观察到, 制备的光致变色微胶囊变色后在约 585 nm 处出现新的吸收峰, 与未变色时相比, 吸光度也变化了约 0.5。通过对比得出, 将螺吡喃光变染料包覆成微胶囊后, 其变色后在可见光区的最大吸收波长发生约 15 nm 的红移。原因可能是使用聚苯乙烯将螺吡喃光变染料与正辛烷等包覆成微胶囊后, 存在没有挥发的少量二氯甲烷与正辛烷互溶形成了混合溶剂体系, 而螺吡喃光变染料在不同溶剂中的吸收光谱导致了螺吡喃光变染料在制备成光致变色微胶囊后发生吸收光谱的红移现象。在紫外区的 385 和 230 nm 处, 螺吡喃光变染料

和光致变色微胶囊都存在明显的吸收峰，表明螺吡喃光致变色染料是吸收这两个波长的光而产生的结构变化，从而导致变色。

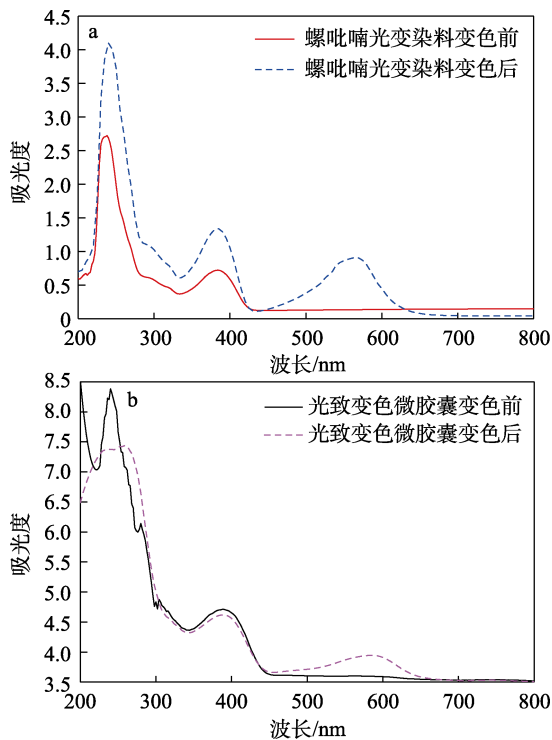


图 3 螺吡喃光变染料 (a) 及光致变色微胶囊 (b) 变色前后 UV-Vis 谱图
Fig. 3 UV-Vis spectra of spiropyran photochromic dye (a) and photochromic microcapsules (b)

2.4 光致变色响应速率

变色速率是评价光致变色材料性能的一项重要指标，为了测试变色速率，使用黑镜紫外光照射不同时间，并监测在 585 nm 处的吸光度变化，依此评价光致变色响应速率，结果如图 4 所示。由图 4a 可以看出，螺吡喃光变染料变色速率很快，在照射 2 s 便发生了明显的变色，12 s 内便达到最大值。变色速率在 2 s 时迅速达到最大值，之后随着时间的增加，变色速率逐渐降低并逐渐趋近于 0。由图 4b 可见，光致变色微胶囊分散液的吸光度在紫外线照射 10 s 内随照射时间变化较快，具有较大的变色速率；而当照射时间达到 15 s 以上时，变色速率较小，颜色随照射时间的变化较为缓慢，当照射时间达到 20 s 左右时，颜色变化基本达到最大值，此时变色速率趋近于 0，继续增加照射时间，吸光度变化不明显。产生这种现象的原因可能是测试时使用的微胶囊样品质量浓度较高，实现光致变色微胶囊大量光异构所需要的能量也随之变多，所以达到变色饱和值所需要的照射时间也较长。也有一部分原因是芯材起保护作用的囊壁在受到紫外光照射时会发生一定的反射或漫反射，导致芯材中

的螺吡喃光变染料在受到相同的照射强度和时间内，所吸收的能量低于直接暴露在紫外光照射下时吸收的能量^[15]。

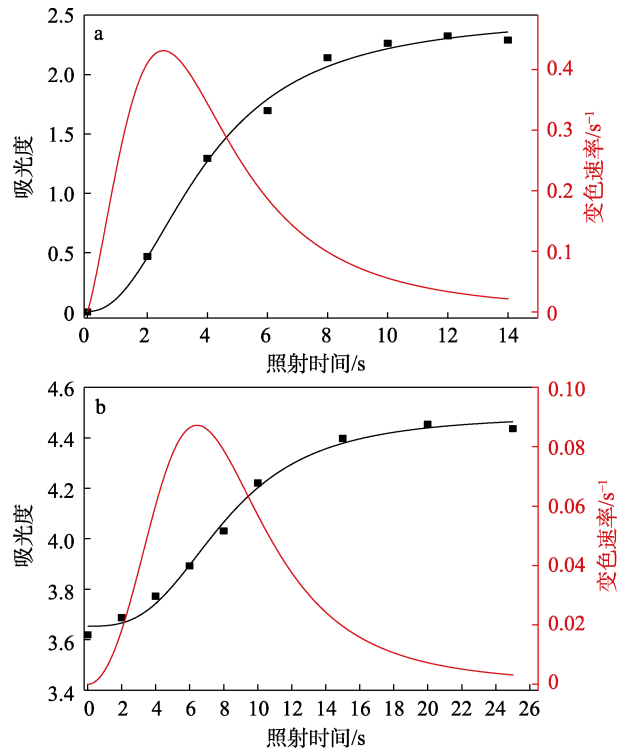


图 4 螺吡喃光变染料 (a) 和光致变色微胶囊 (b) 的变色响应时间及速率
Fig. 4 Color change response time and speed of spiropyran photochromic dye (a) and photochromic microcapsules (b)

同时，螺吡喃的开环反应是一个可逆反应，其光致异构机理如图 5 所示，在未受到紫外光照射时，都是无色闭环结构，当刚开始用紫外光照射时，反应快速向右进行，大量螺吡喃结构 (SP) 开环形成有色部青花结构 (MC)，使得在 585 nm 处的吸光度快速增加。而当紫外光照射一段时间后，反应环境中已经存在一部分的部青花结构，反应速率会相应下降，当部青花结构的量达到饱和值时，反应处于平衡状态，吸光度也不会再发生明显变化。以此可以确定光致变色微胶囊在紫外线照射下达到变色饱和值的时间为 20 s 左右^[16-17]。

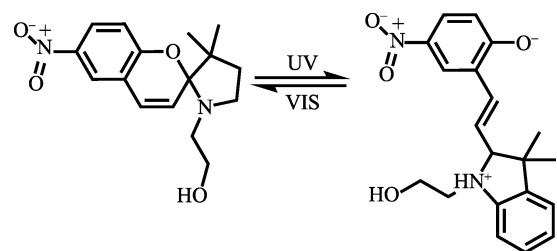


图 5 *N*-羟乙基-3,3-二甲基-6-硝基吲哚螺吡喃的光致变色机理
Fig. 5 Photochromic mechanism of *N*-hydroxyethyl-3,3-dimethyl-6-nitroindolin spiropyran

2.5 变色恢复速率

使用黑镜紫外光照灯对测试样品进行充分的照射后, 置于黑暗环境中恢复, 并使用紫外-可见分光光度计在 585 nm 处测试不同恢复时间下的吸光度, 得到光致变色微胶囊的恢复性能, 结果如图 6 所示。

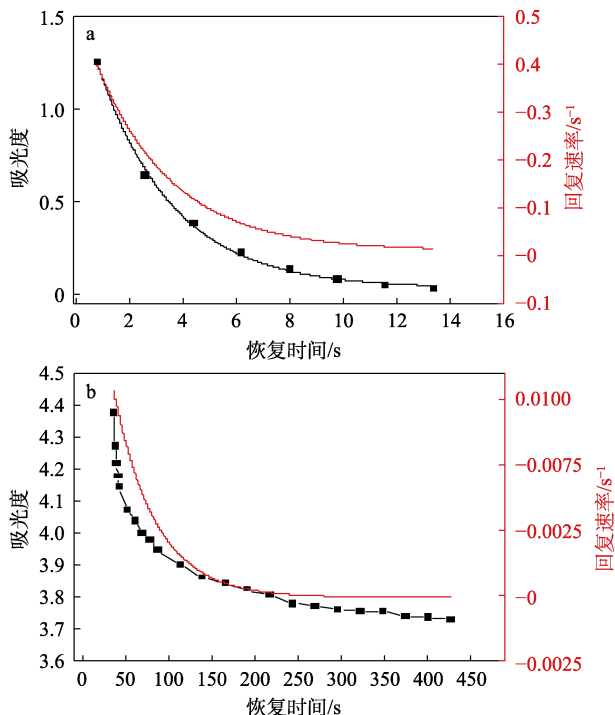


图 6 螺吡喃光变染料 (a) 和光致变色微胶囊 (b) 的恢复时间及速率
Fig. 6 Recovery time and speed of spiropyran photochromic dyes (a) and photochromic microcapsules (b)

如图 6a 所示, 螺吡喃光变染料在 6 s 内便能发生明显褪色, 12 s 时便能恢复到初始状态, 恢复速率随时间的增加逐渐减小, 并在 12 s 后变为 0。而如图 6b 所示, 光致变色微胶囊的恢复速率在黑镜紫外光照灯移开后的 40 s 内即能观察到明显的褪色, 在 40~240 s 之间, 颜色恢复速率变得较为缓慢。在 240 s 之后, 光致变色微胶囊的恢复速率变得更加缓慢, 直到 450 s 时, 变色后光致变色微胶囊的恢复状态接近未变色时。对比发现, 虽然光致变色微胶囊的恢复速率变化趋势与螺吡喃光变染料相似, 并最终趋向于 0, 但是其数值大小却远远小于螺吡喃光变染料的恢复速率, 表明制得的光致变色微胶囊具有良好的颜色保持性能。

2.6 光致变色微胶囊印花织物颜色性能

为了能够准确、形象地表示实际应用中光致变色微胶囊变色前后颜色的差异, 将制得的光致变色微胶囊通过印花的方式整理在棉机织白布上, 然后使用电脑测配色仪测试织物印花处变色前后的颜色参数, 结果如表 1 所示。

表 1 光致变色微胶囊印花织物的颜色参数

Table 1 Color parameters of photochromic microcapsules printed fabric

紫外光照时间/s	L^*	a^*	b^*	ΔE_{CMC}	K/S 值	颜色图片
0	91.24	-3.72	-0.88	无	0.031	
2	74.57	-0.83	-20.54	24.12	0.484	
5	72.17	2.18	-25.58	30.56	0.561	
10	68.99	3.19	-26.81	32.45	0.686	
15	65.87	5.08	-28.58	35.24	0.752	
20	65.03	5.83	-29.06	36.10	0.831	

以未变色时的织物印花处为标样, 从表 1 可以看出, 随着紫外光照时间的增加, 光致变色微胶囊印花织物的亮度 (L^*) 显著降低, 当紫外光照 20 s 时, 印花织物亮度与未照射时相比, 下降了 26.21。此外, 颜色红绿值 (a^*) 随着紫外光照时间的延长显著增加, 并随着紫外光照时间的延长而继续增加, 而黄蓝值 (b^*) 则在紫外光照后急剧减小, 说明织物在紫外光照后颜色向红、蓝色调加深。与变色前相比, 光致变色微胶囊印花织物在紫外光照 2 s 后的色差 (ΔE_{CMC}) 即可达到 24.12, 在经过 20 s 紫外光照后, 色差达到 36.10。此外, 在随着紫外光照时间的增加, 织物的 K/S 值由紫外照射 0 s 时的 0.031 逐渐增加至紫外光照 20 s 时的 0.831, 这都表明变色前后光致变色微胶囊印花织物的颜色差异明显。

2.7 光致变色微胶囊印花织物光变耐疲劳性能

光致变色微胶囊在使用过程中要想达到循环使用的目的, 需要有一定的光变耐疲劳性, 所以对光致变色微胶囊印花织物进行了耐疲劳性能测试, 结果如图 7 所示。

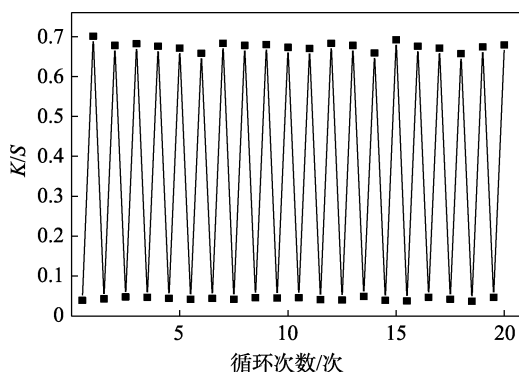


图 7 光致变色微胶囊印花织物的光变耐疲劳性能
Fig. 7 Photochromic fatigue resistance of photochromic microcapsules printed fabric

通过分析光致变色微胶囊印花织物的循环曲线可发现, 光变微胶囊印花织物变色前后的 K/S 值相差较大, 这是由于变色前的光致变色微胶囊呈白色

(K/S 接近于 0), 印在织物上后也没有明显变化, 但是当受到紫外光照射后, 光致变色微胶囊印花织物由白色变为蓝紫色, 从而导致 K/S 值的上升^[18]。同时从图 7 可以看到, 在 20 次变色循环内, 变色前后的 K/S 值基本处于同一水平状态, 虽然存在个别 K/S 值波动, 但数值变化较小且变色前后的 K/S 值处于相对稳定的状态, 原因可能是测试时仪器或操作引起的误差导致个别数据出现波动。经过 20 次变色循环后仍具有良好的光变耐疲劳性能。因此, 可以判断光致变色微胶囊的光变耐疲劳性能良好, 可用于实际应用。

3 结论

采用溶剂挥发法制备了聚苯乙烯壁材螺吡喃光变染料光致变色微胶囊, 通过微胶囊包覆的方法实现了提高螺吡喃光变染料使用性能的目的。制备得到的光致变色微胶囊形状呈规则的球形, 表面光滑, 包覆严密, 这为光致变色微胶囊的结构稳定性提供了基础。

制备的光致变色微胶囊在紫外光照射下短时间内即能变色, 达到变色饱和值所需时间约为 20 s, 具有较好的光致变色性能。光致变色微胶囊在达到最大变色程度后, 于黑暗中恢复到初始状态所需的时间为 450 s, 远大于螺吡喃光致变色染料的 12 s, 表明光致变色微胶囊变色后的颜色维持时间长。

光致变色微胶囊印花织物变色前后的色差为 36.10, 变色前后差异较明显, 而且在经过 20 次变色循环后仍保持优异的变色性能, 表明使用聚苯乙烯对螺吡喃光变染料进行包覆提升了螺吡喃光变染料的使用性能, 使其在智能纺织材料等领域有良好的应用潜力。

参考文献:

- [1] PARAMONOV S V, LOKSHIN V, FEDOROVA O A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2011, 12(3): 209-236.
- [2] HUANG Z N (黄震年), ZHAO W L (赵伟利), FAN M G (樊美公). New organic photochromic materials for optical storage—Research overview of diaryl heterocyclic ethylene compounds[J]. *Chemistry Bulletin (化学通报)*, 1996, 12(30): 16-21.
- [3] YU Z P (余仲平). Synthesis and study on photochromic spiropyran materials[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2018.
- [4] TU Z R (涂赞润), REN H T (任宏图). Synthesis of photochromic microcapsules and their application in textiles[J]. *China Dyeing and Finishing (印染)*, 1999, 25(10): 5-8.
- [5] ZHOU Y H, YAN Y F, DU Y, *et al*. Preparation and application of melamine-formaldehyde photochromic microcapsules[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, (188): 502-512.
- [6] HE Z C (何智超). Preparation and properties of photochromic fabrics based on microcapsule technology[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2021.
- [7] LIU Y X (刘永霞), YU C Y (于才渊). Application and recent progress of microencapsulation technology[J]. *China Powder Science and Technology (中国粉体技术)*, 2003, (3): 36-40.
- [8] YANG W F (杨文芳), LU S (路硕), YAO L Z (姚连珍), *et al*. Preparation and characterization of intelligent photochromic and energy storage temperature adjustment microcapsules[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2015, (17): 17131-17134, 17139.
- [9] LI P Y (李鹏瑜), LIU H R (刘红茹), WANG X C (王晓春), *et al*. Preparation and property test of organic thermochromic microcapsule prepared with melamine resin[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2021, 49(9): 122-125.
- [10] XUE Q (薛琪), WANG T (王婷), SUN F W (孙福文), *et al*. Preparation of urea-formaldehyde photosensitive microcapsules and its application on cotton fabric[J]. *Textile Auxiliaries (印染助剂)*, 2018, 35(5): 18-22.
- [11] YANG H (杨红), WU G (吴刚), CHEN H Z (陈红征), *et al*. Oil core/polymer shell microcapsules prepared by solvent evaporation technique[J]. *China Sciencepaper (中国科技论文在线)*, 2009, 4(4): 288-291.
- [12] FAN F (范菲). Application of photochromic material in textiles[J]. *Cotton Textile Technology (棉纺织技术)*, 2016, 44(12): 80-84.
- [13] WANG T F (王腾飞), YIN Y J (殷允杰), WANG C X (王潮霞). Preparation of high sealing photochromic microcapsules via solvent evaporation method[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 919-923, 961.
- [14] LIU X N (刘晓妮), MENG J G (孟家光), WANG H X (王红兴). Preparation and properties of polyurethane-spiroxazine photochromic microcapsules[J]. *China Dyeing and Finishing (印染)*, 2021, 47(1): 1-5.
- [15] FAN F (范菲), WANG C X (王潮霞). Photochromic performance and optics mechanism of single/double shell microcapsules[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2015, 36(2): 81-85.
- [16] ZHANG T (张婷). The photochromism and photoresponse mechanism of spiropyran in different surroundings[D]. Guangzhou: Guangzhou University of Technology (广东工业大学), 2016.
- [17] FAN M G (樊美公). Fundamentals of photochemistry and photonic materials[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2001: 226.
- [18] HUANG J Y (黄俊宇), CHEN L H (陈丽华). Influence of light on discoloration fatigue of photochromic fabric[J]. *Wool Textile Journal (毛纺科技)*, 2020, 48(3): 11-14.