

热敏材料变色技术的实际应用研究

王 勇 尹义臣 朱亚楠 (山东掘色新材料科技有限公司, 山东 新泰 271200)

摘 要: 热敏材料变色技术在中国有 50 年或 60 年的发展史, 海外发展大约有 30 年。在开发的初期阶段, 它们是不可逆的热敏变色材料, 主要包括温度指示涂层, 例如石油提炼装置的过热预警涂层和航空工业中指示材料的表面温度分布。在仪表上, 普遍采用的热敏纸的彩色耦合器。因为这种热致变色材料通常变色温度较高。在一九八零年后, 海外的热致变色材料的开发在低温下有可逆的发展趋势。除涂布以外, 还研制了具有变色墨水功能的低温可逆热致变色材料的新品种。它不但进行了高温指示应用, 还广泛用作于印染、纺织、服装、娱乐以及生活中的各个领域。而随着可逆热致变色材料使用的增加, 需求量也必然会与日俱增, 并越来越表现出潜在的经济价值与社会效益。

关键词: 热敏变色; 低温; 实际应用; 方法; 现状分析

0 引言

近年来, 随着高品位、高功能化的要求和功能要求的提高, 近年来高附加值、高效率的变色性纤维材料和纤维急速发展。变色织物指的是外部环境条件 (例如光、温度、压力等) 的变化和颜色不同的织物, 色彩变化不同的面料主要有 T 恤、泳衣、休闲运动服、工装裤、窗帘、甚至可以广泛用作布艺等军事迷彩以及其他领域。而随着新技术的进一步发展并引进这个新应用领域, 改变色彩面料也将不断发展。新色彩变化的纤维材料以及转色布的研究也有着发展前景与应用前景。其中温致变色面料指的是在周围环境温度变化期间色彩改变的面料。热敏织物的开发也能够解决纤维内部的热变色剂。通过将具有感温性微胶囊的聚合物溶剂涂于纤维表面上并进行热处理, 所制成溶液凝胶就能够达到可逆的热致变色效应。而能量储存纤维是把能量储存材料与用织物组合起来的一类高科技织物。它具备了自动吸收、储存、辐射和散热能量的功能。这种纤维材料可以根据周围温度的变化积极且智能地调节自己的温度, 并且在被称为智能温度调节纤维。

1 热敏变色材料概述

1.1 热敏变色材料的概述

热致变色材料 (TM) 是在特定的温度范围内经, 由升温或冷却而变化色彩的智能材料。这些色彩的改变通常带有记忆功能, 如果在温度改变后还能够回复到最初的色彩, 就被叫做可逆的热致变色材料了。热致变色现象于一八六七年最先被报道。Frith 发现空气中的四苯在光的影响下变成无色透明, 经加热后又变回了原色。带有这些特性的材料被叫做热致变色材料。热致转色材料的颜色或吸收光谱随着温度而改变, 但它们可能是同一个化合物或混合物。热致变色材料的色泽变化逐渐增加。相应颜色的变化比较明显。对国内外热敏材料的研究也很多, 作出了一定成绩。热致转色材料中的无机化合物, 主要是过渡金属化合物、有机金属络合物和其混合物, 的所有机型中主要是液晶和电供给性发色物。在

这些中, 也可以单独使用液晶, 但电供给体系的发色物质必须和某些化学物质混合, 形成热致变色材料。

1.2 热敏变色材料的变色原理

从现有可逆热致变色材料的组成和性质可以分为无机材料、液晶和有机材料三种。而具有和他们本身特点完全不同的变色机制。而无机互易性热材料的色变颜料, 主要是由碘化铋、络合物、Ag、Cu、Hg 等金属二重盐, 以及金刚石盐和镍盐六乙基四胺所组成的复合物。另外, 是 $Pb_{2-y}YCr_{1-x}MxO_5$ 、 MgO_4 等良好的无机可逆热敏材料。无机可逆性感温材料虽然拥有简化的制备流程以及成本优势, 但是温度指示精度受到较窄温度区域、变色与扩散能力、高毒性、小色差, 以及操作要求、加热时间与速度等的影响, 因此要求不高且对温度敏感的变色机制使用材料的固有特征, 而无法按照期望独立选择所希望的变色温度与颜色。而无机互易性的感温材料利用把物料加热至一定温度来达到指示温度的目的, 从而产生了物料中的感温色素的物理或化学变化, 从而改变分子结构或分子形式和颜色变化。

1.3 无机热敏变色材料的变色机理

晶体形态转换无机热致变色材料使用在某一温度下 (即, 在另一晶体形态的作用下使晶格从一个晶体形态移动的物质) 来产生颜色变化。当冷却到某个温度时, 晶格恢复到原始状态, 颜色也恢复。对于大部分金属离子化合物, 变色机制是晶体形态转换引起的, 当温度低于 $137^{\circ}C$ 时是晶体取向转换机制。这种结晶形转换的热敏材料具有大的色差、良好的疲劳耐受性、窄的颜色变化范围和敏感的颜色变化。然而, 在颜色变化较小的材料中, 色温随着网格的变化而降低。因此, 在变色过程中, 材料的网格位移变化缓慢, 随着温度的变化, 颜色变为“刚性”颜色, “刚性”现象在恢复结晶度时最为明显。结晶水的增加或减少包括含有结晶水的物质。当加热到一定温度时, 结晶水的损失会导致冷却后的颜色变化。这些物质大部分是钴和镍的无机盐。例如, 脱水剂六亚甲基四胺氯化物在室温下呈绿色, 在约 $110^{\circ}C$ 时

失去结晶水。一旦冷却,这种热材料在加热后会迅速变化,但颜色会恢复,长时间保持较高的相对湿度,热致变色材料的电子转移会引起不同组分电子转移的氧化还原反应,导致颜色变化,如CR0在加热后提高氧化能力,并与Pb*反应形成Pb*。随着温度的升高,Pb*吸收发光的颜色、负载转移和氧化增加,Pb*变得不稳定,CR0*还原产物的再氧化和颜色恢复改变了pber0的颜色。热致变色材料具有明显的可逆性和高精度,热敏材料主要是碱金属配合物和有机氮配合物。CuCl阴离子的络合物形式为棕色。

1.4 有机热敏变色材料

存在许多有机可逆的热致变色化合物,如螺环,双螺旋加速器,六氯基,全油星,三苯基甲烷。最初报道了烈性可逆热致变色化合物。螺柱迅速发展,种类繁多。一般而言,作为加热固体,无色或淡色及颜色(例如紫色、蓝色等)因熔化工序而变化。溶剂热色素在溶液中也是常见的。同时,这些化合物通常具有热和光致变色特性。在螺柱体的每个碳位置存在各种取代基。一般来说,电子供体和容器的氧化还原电位非常接近。当温度变化时,氧化还原反应的方向随温度变化而变化。所谓的电子增益损失机制,如CVL提供的双酚A电子,在低温下呈蓝色,在高温下熔化。CVL引起电子和蓝色的显色现象,也就是说,颜色的发展、凝固和熔化会随着成分的相变而变化,其变色温度接近成分中熔化化合物的熔点。

1.5 液晶类热敏变色材料

液晶是介于固体和液体之间的中间相,即三位有序的空间结构和各向同性的熔融物质。其分子结构为螺旋状,能选择性地反射色光。研究发现,螺旋距离P和反射光的颜色强度是热致变色效应的机理,可以用Ferguson反射模型来解释。在第一种方法中,光学特性由周期性P/2半音空间结构调制。(P/2对应于晶体的特征常数a。)如果布拉格反射的可见波长对应,则可以观察到对应波长的颜色,液晶的颜色和热色效应随温度而变化,变色灵敏度高。通常,如果温度低于1.8451;颜色变化量很大。各种液晶材料在很宽的温度范围内改变颜色。同时液晶变色材料具有良好的耐光性和稳定性,液晶的颜色不同于其他变色材料。颜色的变化是由于液晶或凝聚态物质的形态变化引起分子的反射或透射,对分子本身几乎没有影响。国外已开发出两种用于印染的液晶。色温为-30-8451;变色温度可随时设定,颜色可连续变化,变色率达到0.02 8451;液晶的最佳温度范围为物质的热流温度约为5.8451;通常是变色的起始温度(红色)。如果温度接近28 8451;蓝色的变化是否接近33 8451;因为这个温度是通过改变环境温度和人体不同部位的温度形成的。液晶变色材料的缺点是价格昂贵,对化学品敏感,容易降低效果。同时,由于液晶的

不耐受性,有必要提高物质、染料、颜料和染料的粘度。为了提高其适用性和稳定性,微胶囊在实践中应优先考虑!但是,在涂敷工序中,黏合剂等的聚合物的量过多的话,其颜色的亮度和手感感就会下降。这些缺点是现在不广泛使用的主要原因。

2 热敏变色材料的应用

2.1 无机可逆热敏材料的应用

无机可逆热敏材料具有耐热性、耐久性、耐光性和足够的可逆迭代寿命,色彩变化、温度和广泛的可选范围,他们具有良好的混合加工应用范围。化学防伪技术涉及通过使用物质的化学反应特性来识别真实性的方法。到目前为止,在伪造的领域中使用的方法大部分都是激光伪造的,那个装置很贵。基于热原理的化学反伪造方法是简单的制造特征,简单地识别(由于手的温度引起的商品图案的可逆变化)和低成本。有着技术性的机密性和防伪效果的大的优点。无机可逆性热敏材料具有因温度而发生的颜色变化的特性,因此可以加上商标,如贴纸、账单等,作为特殊标志,根据加热后颜色的变化来识别可靠性。有人使用醇酸作为碱性材料,也有热感受性颜料、填充物、二甲苯溶剂。准备可逆热敷。变色温度为39.6℃,颜色在粉色和天蓝色之间可逆变化。它可以用于生物发酵期间的温度调节和反伪造标志。使用温度测量材料可逆热敏材料,在化学反应过程中检测温度变化和反应热,测量热交换器、反应器和其他加热装置的温度分布。并表示化学物质、危险物容器及仓库的适当温度。胡 zheirong 等人开发了以镍盐(nicl1-2chpn4 10h₂o)和无机非金属材料(sioz)为填充物的低温可逆热机涂层。变色温度为90℃,颜色在绿色和黄色之间可逆变化。可逆的热敏材料还可用于显示家电产品的适当服务温度冷冻食品、蔬菜、水果等食品的适当储存温度;另外,装饰、衣服、娱乐和生活也可以用于美化其他方面。例如,颜色变化的衣服、颜色变化的家具和颜色变化的茶杯,为了产生若干奇怪的影响,也可以在画、艺术作品和广告中使用。歌 wenwen 等人成功地通过氧化预烧制备可逆热材料 bivo。这种热材料在黄色(室温)-橙色(120℃)-红色(200℃)之间可逆地变化。由于其安全性、无毒性和稳定性能,这种材料广泛用于日常生活中。

2.2 有机可逆热敏材料的应用

与无机可逆热敏材料相比,有机可逆热敏材料广泛用于材料选择和价格。在工业领域、温度范围管理、电路和电过热加热的早期警告温度识别等用途中,最近已经开发了可逆的热敏材料,这利用聚合物复合系统中的温度变化引起相溶性变化。可逆的颜色变化的结果。张巴基辛使用甲苯、温度指示、警报等电池电压试验的种类作为基材,其材料有:在试验片的传导层中将电池电能转换成热能,使可逆的热层的颜色发生变化,从而感

染大致干燥的电池电压的电平。出版及印刷行业有机可逆热材料应用在出版及印刷工业研究中的应用。在专利文献中,印刷电视剧和热信息记录用纸中广泛使用的变色油墨等的工业化取得了成功。可再利用的颜色变更纸;也有作为电子供给体使用甲酚红和甲苯,作为电子受体使用 8-羟基磷脂,在低温下可逆地将热敏材料作为乙酰酒精的溶剂制备的。变色温度为 40℃,在橙色和暗橙色红色之间可逆地发生颜色变化。广泛用于墨水、染料、出版、印刷。

2.3 液晶可逆热敏材料的应用

液晶可逆的感光材料不仅对颜色变化敏感,而且具有明亮自然的颜色特性。是一种改变了自然颜色的颜料。现在市面上有几种胆固醇型液晶→蓝色、直升飞机。玉米标牌(甲虫壳)蓝色→绿色和螺旋状胶体→金,这些液晶很好地混合,与稳定的颜色和无毒的有机皮膜形成材料混合。因此,液晶可逆性热敏材料在许多方面被广泛使用。检测材料均匀混合、搅拌、固化热致变色液晶和聚合物溶液以形成分散的液晶微胶囊颗粒。可以使用涂在黑色基板上的聚酯膜形成热敏性液晶高分子复合膜(短时间热敏性液晶膜),可以使用热敏性液晶膜检测热色效果并反复使用。灵敏度为 0.02℃,空间分辨率为 < 1mm。该加热膜根据色变温度范围来区分使用。有些人使用聚酯来准备黄色游离修饰乳液,以某种比例添加人的胆固醇液晶,以与异氰酸酯反应,以某种比例准备可反转的液晶热敏材料。材料用于橡胶制品和塑料制品的缺陷的无损检查。智能窗口材料通过光的强度改变颜色,调整光的强度,改变入射光的颜色。但是,由于没有通过相变化来积累热量,所以组成相对简单,存在大量含有高分子、液晶等物质的热致变色材料。这与包括无机离子的普通光致变色玻璃不同。这是通过将整片变色材料层加入无色透明载体的两层而制成的。对于中间光致变色材料,人们总是在研究改善其性能并扩大其光致变色波长范围。这种智能窗口材料可以自动调节透光率,成本不高,所以在建筑物中广泛使用,对汽车的玻璃窗等有很好的应用前景。神经疾病检查和肿瘤检查一般使用红外线照相机装置,装置价格昂贵。但是,为了进行上述的质的讨论,使用了热液晶膜,对简便且便宜的这个基准进行了定量的讨论。已知病变的温度和周围体温之间存在显著差异。也有人使用液晶检查法来诊断这些疾病。热敏性液晶膜接近病变皮肤,可以根据颜色分布和温度差来诊断病变部位和类型。除了癌症检查外,还有胎儿局部检查。胎盘比周围的组织热,所以很难诊断出知道其位置的这些疾病。另外,热液晶膜还可以显示人体的 acupoints 和经络。纺织品的应用是将织物和热变色材料结合在一起。最快的方法是印刷和染色。也有纤维不亲和的物质。变色的材料,往往需要在处理前以微胶囊的形式制作,它被黏合剂固定在纤维上;一

些材料需要防止外部因素的作用。仅在微胶囊密封的情况下,通过维持染色条件,将染色效果与印染技术进行比较,纤维技术的开发稍晚。

3 热敏变色材料的研究现状与发展趋势

金属 Iodides、配合物、复盐和液晶是主要的长期可逆材料。复合金属盐的变色温度通常是有毒的,液晶材料对温度和化学反应非常敏感,这两种颜色的可逆变色材料不能自由选择所需的变色温度和颜色。日本最近开发了一种新的有机化合物,通过电子传输显示可逆的热折衷。与传统可逆热致变色材料相比,发现电子受体热致变色材料具有广泛的应用。这些金属氧化物的多晶现象表明,crmxo 的灰色随着温度的升高从橙色变为红色,并且在不进行热处理的情况下具有良好的散热性能。无机热致变色材料具有耐热性、耐用性、耐光性、足够的可逆时间和良好的混合性能。在日本和其他国家,利用微胶囊技术将液晶应用于变色材料方面取得了很大的进展。当它们达到一定温度时,颜色会急剧变化。然而,如果这些化合物是有毒的,没有明显的颜色变化,它们的使用将被严重中断。

4 小结

热敏变色能源储藏纺织品对外部环境温度有独特的知识性反应。在一个温度范围内,可以通过加热或冷却来改变颜色,并且可以自动调节纤维的局部温度以在一定时间或周期内基本上达到恒定的温度。具有热变色和温度调整的双重功能。

参考文献:

- [1] 张团红,胡小玲等.可逆示温材料的变色机理及应用进展[J].涂料涂装与电镀,2016,4(4):15-20.
- [2] 朱传方,徐汉红.可逆热色性化合物的研究进展[J].化学进展,2013(4):261-261.
- [3] 刘优昌,布岩,薛璐,等.新型功能材料——变色材料在纺织品中的应用[J].中国纤检,2011(19):77-79.
- [4] 陈纯馨,陈忻,刘爱文.硼酸类复配物的固相制备及其热变色性能研究[J].化工新型材料,2006,34(2):46-48.
- [5] 胡智荣,陈声宗,钟旭东.低温可逆变色涂料的研究[J].湖南大学学报(自然科学版),2000,27(2):35-39.
- [6] 万震,王炜,谢均.热敏变色材料及其在纺织品上的应用[J].丝绸,2003(08):44-46.
- [7] 苏德波.低温热敏变色材料在纺织品上的应用[D].长春:长春工业大学,2015.
- [8] 李青.复合热敏变色储能材料的研究及其应用[D].天津:天津工业大学,2009.
- [9] 黄慧华,刘及时.几种变色染料的变色机理以及在纺织品上的应用[J].化纤与纺织技术,2006(1):24-28.
- [10] 张晓颖,邓新华,边栋材,等.光致变色材料在纺织中的应用发展[C]//第7届功能性纺织品及纳米技术研讨会,2010.