

摘 要

热敏变色储能纺织品对外界环境温度具有独特的智能响应性,在一定温度范围内,它可以因受热或冷却,颜色随温度发生转变,并且可自动调节纺织品局部温度,在一定时间或周期内实现温度基本恒定,具有热敏变色和调节温度的双重功能。

本课题首先以三芳甲烷类有机化合物为原料,采用相变材料作为热敏变色材料的溶剂,通过对原料不同质量比例制备出的变色材料的变色性能进行测试,得出最佳复配比例;然后以正硅酸乙酯为前驱体,采用溶胶-凝胶法对其进行包裹,通过对变色材料加入量、酯水比、pH 值、反应温度和陈化温度等单因素和正交实验分析确定出制备复合材料的最佳工艺;最后,采用浸-轧-烘的方式实现复合材料在织物上的沉积,通过对浸泡时间、预烘时间、预烘温度、焙烘时间和焙烘温度等单因素分析得出最佳工艺,使热敏变色储能复合材料与纺织品有效结合。

本文采用溶胶-凝胶法对热敏变色储能材料进行复合,使其被嵌入到最终形成的 SiO_2 三维网络结构中,构成了“笼结构”,使得相变材料在固-液相转变过程中呈液态时被禁锢在“笼结构”中,解决了其液相泄漏问题,最后通过复合材料在织物上的沉积,制备出具有热敏变色和相变储能双重效果的功能纺织品。

关键词 热敏变色; 相变储能; 纺织品; 溶胶-凝胶法

Abstract

Thermochromic and energy-storageing textile is an active smart textile which has special environment temperature responsive capability. Its color can change with temperature as heating or cooling in a certain temperature range. It can automatically adjust textile part temperature under variety of circumstance temperature and keep textile part temperature invariableness under certain time or cycle, which has dual functions of thermochromic and temperature-regulated.

At first, the triarylmethane organic compounds were used as raw material, and phase change materials were used as solvent of thermochromic material in this topic. The optimum compound proportion was obtained through testing chromogenic performance of thermochromic material prepared with different mass ratios of raw material. Then, it was enwrapped by sol-gel method which used TEOS as precursor. Single factors such as the dosage of thermochromic materials, the molar ratio of ester to water, pH Value, the reaction temperature, the aging temperature and orthogonal experiment were carefully researched to have acquired the optimal formulation of composite material prepared. At last, the dip-pad-dry process was adopt to realize deposition of composite material on textile. The optimal formulation was obtained through analyzing single factors such as soaking time, predrying time, predrying temperature, curing time and curing temperature. It makes a effective combination of composite thermochromic and energy-storageing material and textile.

The thermochromic and energy-storageing material was composited by sol-gel method in this paper. It was embedded in silicon dioxide three-network structure, which results in the "cage structure". It was fixed in the "cage structure" so that liquid-leaking problem of solid-liquid transformation in phase changing process was solved. At last, the functional textiles which have double effects of thermochromic and phase change energy-storageing are prepared by deposition of composite material on textile.

Key words thermochromic; phase change energy-storageing; textile; sol-gel method

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得天津工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：马世雄

签字日期：2009年1月5日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解天津工业大学有关保留、使用学位论文的规定。特授权天津工业大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：马世雄

导师签名：马晓亮

签字日期：2009年1月5日

签字日期：2009年1月5日

学位论文的主要创新点

- 一、以三芳甲烷类有机化合物为原料，制备出一系列不同复配比例的热敏变色材料，通过对其变色性能的测试得出最佳配比参数，并提出了变色灵敏度的计算公式。
- 二、采用相变材料作为变色材料的溶剂，利用溶胶-凝胶技术对其进行包裹，制备出变色效果明显和调温性能优异的热敏变色储能复合材料，有效解决了固-液相变过程中存在的液态泄漏问题。
- 三、采用浸-轧-烘工艺使热敏变色储能复合材料与纺织品相结合，制备出具有热敏变色和相变储能双重效果的功能纺织品。

第一章 绪论

1.1 热敏变色材料简介

热敏变色材料(Thermochromic Material, TM)是指在一定温度范围内,材料因受热或冷却,颜色随温度发生转变的一种智能型材料。当这种颜色变化具有记忆功能,温度变化后能够恢复到原来颜色时,又叫做可逆热敏变色材料^[1]。

热敏变色现象最早报道于1867年, Frithe发现空气中四并苯在光的作用下变为无色,加热又回复到原色,具有这种性质的物质称为热敏变色材料。热敏变色材料的颜色或吸收光谱能随温度变化,可以是单一的化合物,也可以是混合物。热敏变色材料的颜色变化伴随着焓变,焓变越大,相应的颜色变化也越明显。国内外对热敏材料的研究比较多,取得了一定的成果。

热敏变色材料中的无机类主要是一些过渡金属化合物和有机金属配合物及其混合物;有机类则主要是液晶和电子给予体类发色物质,其中,液晶可单独使用,而电子给予体类发色物质要和其他物质复配,才能成为热敏变色材料。

1.1.1 热敏变色材料的分类及变色机理

从目前现有的可逆热敏变色材料的组成和性能来看,可将其分为三大类:无机材料类、液晶类和有机材料类。按照变色效果来看又可分为可逆热致变色材料和不可逆热致变色材料。由于这些材料的性质不同,决定了它们具有各自的特点及不同的变色机理。

1.1.1.1 无机类

无机可逆热敏材料的变色颜料大多是含有 Ag、Cu、Hg 的碘化物、络合物、复盐以及由钴盐、镍盐六次甲基四胺形成的与合物也是较好的无机可逆热敏材料,如: $Pb_{2-y}M^+Cr_{1-x}MxO_5, MCrO_4$ 等等,常见的无机可逆温敏材料如表 1-1 所示。无机可逆热敏材料合成工艺简单、成本较低,但其温度范围窄、变色分散、毒性大、色差小以及受使用条件、加热时间和速度等限制,示温精度不是很高;且其温敏变色机理是利用物质的固有性质,无法自主选择所希望的变色温度和颜色,所以其应用也受到限制。

表1-1常见无机类可逆热敏材料

化合物	颜色变化	变色温度/℃
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	粉红色—天蓝色	39.6
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	粉红色—天蓝色	40
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	粉红色—绿色	50
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	桃红色—紫色	60
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	蓝色—翠绿色	76
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	绿色—蓝色	60
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	绿色—黄色	110
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	粉红色—绛红色	75
Ag_2HgI_4	黄色—橙色	50.7
CuHgI_4	洋红色—红棕色	71
HgI_2	红色—蓝色	137

无机可逆热敏材料是通过把材料加热到一定温度时,材料中的热敏颜料发生某些物理变化或化学变化,导致分子结构或分子形态变化引起颜色变化,从而达到指示温度的目的。

目前,无机热敏变色材料的分类及变色机理有下面几种:

1 无机热敏变色材料的分类

(1) 金属

金属的热色性发现较早,但种类较少,仅铜、银、金等金属及Cu—Zn、Au—Zn、Ag—Co、Au—Co等合金(变色温度195℃)

(2) 金属氧化物

最早发现的金属氧化物是氧化铁、氧化铅、氧化汞等简单化合物。含三价铬离子及Al、Ga、Mg—Al、La—Al—Ga等多种金属的氧化物都具有从红到紫到绿的连续的热致变色转变现象。而且这种含铬离子的多种金属氧化物组成的不同,其变色温度有明显区别。此外,还有氧钒化合物^[2]及新近研究出的多种金属氧化物多晶体,如 VO_2 、 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_8$ 、 $\text{BiO}^{1.5}\text{CdOAlO}_{1.3}$ 等^[3-5]。

(3) 金属卤化物

a. 金属氯化物 CoCl_2 。溶于水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和丙酮溶液,在25-80℃之间,呈粉红色与蓝色的可逆热色变化。b. 金属溴化物 CuBr_2 与丙酮溶液组成的热致变色组分在常温下是蓝色,加热至100℃溶液变黑。而且增加 Br^- 在溶液中的浓度有同样效果(卤致变色)。c. 金属碘化物 该类金属碘化物的变色温度一般高于100℃,如 HgI_2 、 AgI 、 Hg 、 HgI 、 Hg_4HgI_4 、 Ti_2HgI_4 、 Pb_2HgI_4 、

CuI 、 CuI_2 及 PbI_2 。而变色温度低于 100°C 的仅有两三个品种,如 Cu_2HgI 、 Ag_2HgI 。而且该类金属碘化物毒性大,颜色变化很相近(黄、红、橙等色之间),变色效果不明显。d.可逆热色性的金属络合物 可逆热色性的金属络合物大致可分为:席夫碱金属络合物类^[6-10](如由水杨醛、8-氨基喹啉和氯化铜反应制得的席夫碱络合物以及由水杨醛、4-氨基安替比林与 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等形成的络合物);三苯甲烷金属络合物类^[11-18](如甲基百里酚蓝、二甲酚橙与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等二价金属离子及镧系形成的三苯甲烷系列金属络合物);有机胺或铵金属络合物类(如胺或铵与无机离子 ClO_4^- 等及 Cu 、 Ni 等金属离子形成的络合物);配体是其他有机离子的金属络合物(如由卟啉衍生物和 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 形成的金属络合物^[19])。可逆热色性的金属络合物类其变色温度范围较宽,变色机理比较复杂,其应用范围有限,有待进一步研究。

2 无机热敏变色材料的变色机理:

(1) 晶型转变

无机热致变色材料是利用物质在一定的温度作用下其晶格发生位移,即由一种晶型转变为另一种晶型而导致颜色改变;当冷却到一定温度后晶格恢复原状,颜色也随之复原。

大多数金属离子化合物,其变色机理是由晶型转变引起的, HgI_2 就是晶型转变机理的典型代表。当温度低于 137°C 时, HgI_2 呈红色的正方形结构,而高于这一温度时转变为蓝色的斜方体晶型。其晶型转变如图1-1所示。

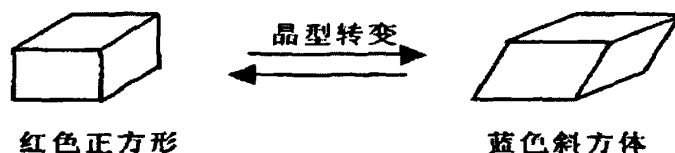


图1-1 HgI_2 晶型转变过程

这类热敏材料色差大,抗疲劳性好,变色范围狭窄,变色较灵敏。但由于随晶格变化而发生颜色变化的物质并不多,且变色温度低的更少,限制了这类材料的应用。而且,这种热敏材料在变色过程中,由于物质晶格位移的变化较慢,因此,导致颜色的变化滞后于温度变化,出现颜色“僵化”现象,同时晶型复原过程的颜色“僵化”现象更为明显。如图1-2所示:

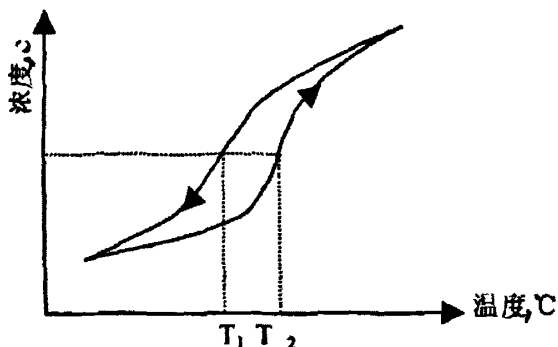
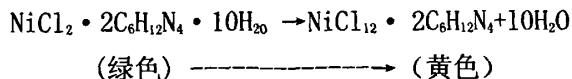


图1-2 晶型转变过程与复色和温度的关系

(2) 得失结晶水

含有内结晶水的物质当加热到一定温度，失去结晶水引起颜色变化；当冷却时重新吸收环境中的水汽，逐渐恢复到原来的颜色。这类物质多数是带结晶水的Co、Ni的无机盐。如六次甲基四胺合氯化镍十水盐在常温下为绿色，在110℃左右开始失去结晶水而呈黄色，一经冷却，该物质又能吸收空气中的水汽，逐渐恢复原来的颜色。其化学反应为：



这类热敏材料受热后变色快，但颜色复原需要较长的时间和较高的相对湿度，受环境影响较大。空气湿度，加热时间长短，加热速度等对其有较大的影响，且变色慢，不是很理想的可逆型热敏材料。

(3) 电子转移

有些热致变色材料是由电子在不同组分中转移而引起氧化还原反应，从而导致颜色的变化。例如 CrO_4^{2-} 在温度升高后，氧化能力增强，与 pb^{2+} 发生氧化还原反应，产生 pb^{4+} 。由于 pb^{4+} 与 pb^{2+} 之间的电荷转移，吸收波长较长的蓝紫光而显红色。温度越高，氧化产生的 pb^{4+} 越多，电荷转移所吸收的光量子越多，颜色越深。冷却时， pb^{4+} 变得不稳定，重新氧化 CrO_4^{2-} 的还原产物，颜色复原。故 PbCrO_4 型热敏变色材料颜色变化明显，可逆，精确度高，变色温度为100℃左右。

(4) 配位几何构型变化

这种热敏材料主要是金属配合物，常见的有机含氮的碱性物与 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 形成的配合物。例如， $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ ，变色温度43℃，颜色在绿色和黄色之间可逆变化，主要是结构或配位数的变化引起的。再如 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2]\text{CuCl}_3$ 在52℃以上时显橙色，而在52℃以下时显棕色，这是由于温度升高时 CuCl_3 阴离子中配合物几何构型改变。Pariyachandi报道了一种配合物 $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ ，L为反式1, 2-双胺环己烷，具有可逆热致变色现象，其变色机理是由于半配位的 NO_3^- 与

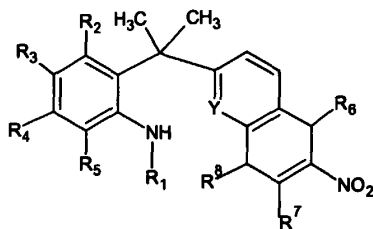
CuN₂平面之间轴的相互作用。Ferbinteanu Marilena报道了另一种典型无机热致变色材料, [Ni(AA)_{3-n}(BB)_n][PdX₄] (AA或BB=2, 2-联吡啶和C₁₂H₈N₂(二氮杂菲); n=0, 1; X=Cl, Br)。这种配合物变色机理是在Ni²⁺与Cu²⁺的配位区域之间配位体Cl和AA发生相互迁移, 配合物变成[Ni(AA)_{3-n}(BB)_nCl₂]中性混合物, 而导致颜色变化^[20]。这类热敏材料变色性状稳定, 耐热性好, 色差大。

1.1.1.2 有机类

有机可逆热色性的化合物较多, 如螺环类、双蒽酮类、席夫碱类、荧烃类、三苯甲烷类等。

(1) 螺环类可逆热敏变色化合物

螺环类可逆热色性化合物早期报道的主要是螺环吡喃类, 这类化合物发展很快, 其品种繁多。一般而言加热固体时, 伴随着熔融过程发生着无色或浅色与有色(如紫、蓝色等)的变化。在溶液中也常有溶剂热色现象。同时该类化合物往往既有热色性又有光色性在螺环吡喃母体各个碳位上, 可以有各种取代基。如最近报道的吲哚啉螺苯并吡喃衍生物, 如图1-3所示:



(R₁=C₁-20 芳烷基, 异丁烯酸甲酯, 异丁烯酸乙酯; R₂-R₇=H等;
R₈=H, 异丁烯酸甲酯等; Y=O, X)

图 1-3 吲哚啉螺苯并吡喃衍生物的分子结构

(2) 含有—CH=CH—的多芳环的可逆热色性有机物

该类可逆热色性有机化合物含有的碳碳双键往往是把含有苯环或类苯环的共轭体系连成大的共轭体系, 其碳碳双键中的碳原子或者是环上的桥头碳子, 或者与苯环等共轭基团相连。虽然该类可逆热色性有机化合物发现较早, 研究较多, 但其变色机理还不十分清楚, 可能是因为在加热过程中发生了平面构型扭转, 或者生成了双自由基。在双蒽酮、双沾吨等母体的各个碳位上, 可以是各种取代基, 如烷基、硝基、烷氧基、卤素、芳香基、苯并环等。该类可逆热敏变色性有机物的典型母体如如图1-4所示:

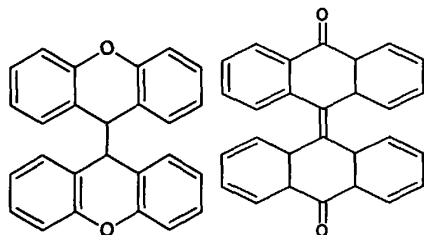


图1-4 含有一CH=CH—的多芳环的可逆热敏变色性有机物典型母体

(3) Schiff碱可逆热敏变色有机物

该类Schiff碱可逆热敏变色有机物的合成较易，一般都是由醛类和胺类在乙醇中加热回流得到。大多数该类Schiff碱可逆热敏变色有机物的变色温度偏低(-40°C)，仅有磺酰胺类席夫碱及双席夫碱等的变色温度较高($50-160^{\circ}\text{C}$)。该类Schiff碱大部分都是由含邻羟基的苯甲醛、萘醛、菲醛及其衍生物和胺类合成得到，其烯醇酮式互变异构的变色原理已有较多文献报道。与含邻羟基的苯甲醛、萘醛、菲醛及其衍生物反应的胺部分可以是苄胺、芳胺或取代芳胺、噻吩苄胺、吡啶胺、甾族类胺等。其通式如图1-5所示：

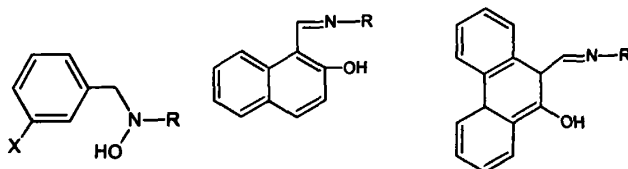


图1-5 Schiff碱可逆热敏变色有机物

(4) 通过电子转移表现出可逆热敏变色性的有机物

这类有机可逆热敏材料由电子给予体(隐色染料)，电子接受体、调节剂、增感剂及其他溶剂等组成。电子给予体和电子接受体之间因温度引起电子转移现象，通过加入调节剂和增感剂可以使混合物很好的混合，而且还在某一温度发生凝固与熔融的相互转变现象，控制电子的转移程度，使其实现可逆变化^[21]。常见有机可逆热敏材料的主要组分及作用如表1-2所示：

表1-2 常见有机可逆热敏材料的组成及作用

组成	有机化合物	功能
电子给予体	邻苯二甲酸二烯丙酯、聚烯丙基甲醇类、戊金胺类、隐色金胺类、若丹明、 β -内酰胺类、螺旋环砒喃类	决定颜色
电子受体	酚类、羧酸类、磷酸类、酸式	决定颜色变化深浅

磷酸酯及金属盐

溶剂

醇、硫醇、酮、醚、磷酸酯、 决定变色温度、调节变色灵敏度
碳酸酯、亚硫酸酯、羟酸酯 度

通常，电子给予体和电子接受体的氧化还原电位接近，当温度变化时，二者氧化还原电位相对变化程度不同，使氧化还原反应的方向随着温度的改变而改变，通过电子的转移而吸收或辐射一定波长的光，表观上便有了颜色的变化，即所谓电子得失机理。例如：低温时CVL供给双酚A电子显蓝色，高温时发生熔融现象，CVL保留电子而呈淡蓝色，即显色凝固与熔融消色现象的转变是随着组成物相转变而变化的，其变色温度位于组成物中熔融性化合物熔点附近，其反应机理如图6所示。另外具有热致变色性能的三芳甲烷类、萤烷类、螺吡喃类等有机化合物，这种新型可逆示温材料由酸碱指示剂、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。其变色机理主要为：组成物中导致pH变化的可溶性化合物随着温度变化而熔化或凝固的同时，由于介质的酸碱变化或受热引起分子结构变化，从而产生物质可逆而迅速的变色。变色的关键是体系中的一个碳原子由 sp^3 杂化态转为 sp^2 杂化态，使原先被隔开的P体系转变为完整的大P体系，使化合物从无色变为有色。

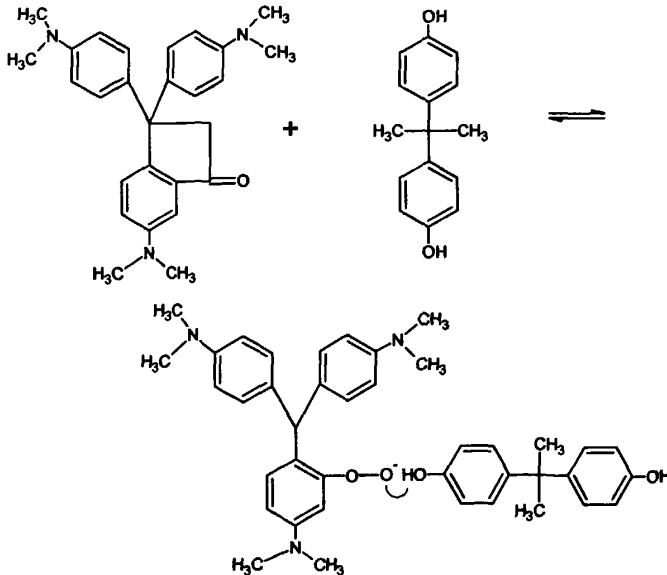


图1-6 有机可逆热敏材料变色机理

1.1.1.3 液晶类

液晶是介于固态与液态之间的中间态物相，即为三位有序的空间结构和各向

同性的均质熔融物质。按形成条件把液晶分为溶致变色液晶和热致变色液晶两大类，溶致液晶是指溶于溶剂形成液晶态物质；热致液晶是指在加热条件下形成液晶态物质。热致变色型液晶按光学组织结构不同又可分为近晶型液晶、向列型液晶和胆甾型液晶三种。而液晶可逆热敏材料以胆甾型液晶为主。这类化合物的分子结构为螺旋型，具有选择性反射有色光，螺旋距 ρ 以及反射光的色强依赖于温度变化，决定了它具有独特的光学活性和显著的温度效应。形成热色效应的机理可Ferguson的反射模型加以阐明：在零级近似下，胆甾相可看成具有平均折射率为 n 的各向同性介质；在一级近似下，光学性质受到空间结构周期半螺距 $\rho / 2$ 的调制 ($\rho / 2$ 相当晶体的品格常数 a)，产生布拉格反射。当可见光波长满足布拉格反射条件时，可观察到相应波长的颜色，随着温度的变化，螺距随之改变，从而产生色彩的变化，形成液晶的热色效应。

液晶变色材料的优点是变色灵敏度高，一般温度变化不到 1°C 就会引起颜色明显变化，而且选用不同液晶材料可在很广的温区发生变化。同时液晶变色材料耐光稳定性好，与其他有色物质不同，液晶变色材料是由于其分子在液晶中的形态和聚集态变化使之反射和透射而导致颜色发生变化的，光对分子本身影响小。据报导，国外已开发一些专门用于纺织品印花或染色的热变色液晶，变色温度在 $-30-100^{\circ}\text{C}$ ，变色的温度宽度可任意调节，颜色可以连续变化，温度变色灵敏度可达 0.02°C 。最适宜的纺织用热变色液晶的温区宽度约为 5°C 左右，一般变色起始温度(红色)接近 28°C ，变到蓝色接近 33°C 。因为这一温度符合环境温度及人体各部位温度变化。

液晶变色材料的缺点是价格高，而且对化学物质也非常敏感，容易降低变色效果，发色效应也比染料要低得多。同时，由于液晶对纤维没有亲和力，所以用于纺织品时，要通过涂层或涂料印花来提高粘着牢度。为了易于应用和提高它的稳定性，最好先将它制成微胶囊后再应用，并且最好是固着在黑地色上才有好的效果。但是应用过程中如果粘合剂等高分子物用量过多，又会降低它的颜色鲜艳度和产品的手感。这些缺点是当前它未被广泛应用的主要原因。

1.1.2 热敏变色材料的应用

1.1.2.1 无机可逆热敏材料的应用

无机可逆热敏材料耐温、耐久、耐光照，有足够的可逆重复寿命，变色的色彩、温度及可选择范围较广，同时，具有很好的混合加工性，使得其具有很广泛的应用范围。

(1) 化学防伪

化学防伪技术是指利用物质的化学反应性质进行真伪识别的方法。迄今为止,防伪领域所采用的方法多为激光防伪,其设备昂贵。而基于热敏原理的化学防伪方法具有制造简单、识别方便(手温即可使商品图案发生可逆变化)、成本低等特点,在技术保密性和防伪有效性等方面都有较大的优势。无机可逆热敏材料具有随温度变化颜色改变的特性,因此可将其涂在商标、封签、票据等上面,作为特殊的标记,根据其受热后颜色的变化来识别真伪。有人采用醇酸清漆为基料, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为热敏颜料,叶蜡石填料和二甲苯溶剂,制得可逆型热敏涂料,变色温度 39.6°C ,颜色在粉红色和天蓝色之间可逆变化,可用于生物发酵时温度的控制和防伪标志。

(2) 测温材料

可逆热敏材料可用于化学反应进行过程中温度变化及反应热的检测,也可用于化工生产中热交换器、反应釜和其他加热装置等的温度分布测定,还可以用于化学品、危险品容器及储存库适宜温度的指示等。胡智荣等采用镍盐 ($\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),无机非金属材料 (SiO_2) 作为填料,研制了低温可逆热敏涂料,变色温度 90°C ,颜色在绿色和黄色之间可逆变化,可用于工业监控等方面。可逆热敏材料还可用于家用电器适宜使用温度的指示;冷冻食品、蔬菜、水果等各类食品适宜保存温度的指示;还可以用于装饰、服装、娱乐等美化生活方面。例如,变色服装、变色家具、变色茶杯等,也可用于绘画、美术作品、广告中而产生一些奇特的效果。宋文学等利用氧化煅烧成功地制取了可逆热敏材料 BiVO_4 ,此热敏材料在黄(室温)一橙(120°C)一红(200°C)之间进行可逆变化,由于其安全无毒、性能稳定使得该材料在日常生活得到广泛的应用。

1.1.2.2 液晶可逆热敏材料的应用

液晶可逆热敏材料不但变色灵敏而且具有鲜艳而自然的色彩性能,被称作是一种有如自然界中色彩变幻的颜料。目前,已商品化的一些胆甾型液晶,如 HELICONE Sapphire(蓝宝石)隐色→蓝色,HELI. CONE scarabeus(金龟子甲壳)蓝→绿以及HELICONE Jade(翡翠)蓝绿→金色,这些液晶与有机成膜物混容好、易复配、颜色稳定、无毒。因此,在很多方面,液晶可逆热敏材料都已经得到了广泛的应用。

(1) 检测材料

将热色性液晶与高分子聚合物溶液均匀混合、搅拌、固化,形成分散的液晶微胶囊颗粒,采用涂布在黑色衬底的聚酯薄膜上并密封,可形成热敏液晶-高分子复合膜(简称热敏液晶膜)。热敏液晶膜可用于提供反复使用检测热色效应的器件,灵敏度目前可达 0.02°C ,空间分辨率 $<1\text{mm}$ 。这种热敏液晶膜根据变色温度范围不同有不同的用途。有人利用聚醇与异氰酸酯反应,制备的无黄变性乳胶,

按一定比例加入胆甾型液晶而制得可逆液晶热敏材料。该材料可用于橡胶制品、塑料制品缺陷的无损检测方面。

(2) 智能窗材料

这类材料通过光照的强弱来改变自身的颜色,从而调节光照的强度和改变人射光的颜色。但由于不用通过相变来储存热量,所以组成相对简单,适用的热变色材料也较多,包括聚合物、液晶等多种物质。这种智能窗与一般的含无机离子的光变色玻璃不同,它是通过在两层无色透明的载体中夹入一层变色物质制成的。对于中间变色材料,人们正不断研究以完善其性能和拓宽其变色波长范围。由于这类智能窗材料能够自动地调节光线的透过性,而且成本也不高,因此在建筑物、交通工具等的窗玻璃上都具有较好的应用前景。

(3) 医学领域中的应用

通常的末梢血管功能检查、神经疾病检查、肿瘤检查等的临床定量检查一般采用红外摄像装置,设备昂贵。而采用热敏液晶膜作上述定性检查,在此基础上再进行定量检查,既简便又价廉,可大大降低成本。其检查机理在于:病变部位的温度与其周围机体温度有明显差别。有人尝试用液晶测试法对这些疾病进行诊断,将热敏液晶膜紧贴于病变部位皮肤上,根据颜色的分布和温差可诊断病变部位和种类。除了癌变检查外,还有胚胎定位检查,由于胎盘比周围组织更热,知道了它的位置就可以帮助产科医生去判断婴儿能否顺产或剖腹是否合适。另外,热敏液晶膜还有显示人体的穴位、经络图的作用^[22]。

1.1.2.3 有机可逆热敏材料的应用

有机可逆热敏材料与无机可逆热敏材料相比,在变色温度的选择性、颜色组合自由度、显示色差、材料选择及价格等方面都有比较显著的优点,已得到了广泛的应用。

(1) 在工业领域的应用

有机可逆热敏材料在工业领域中常用于测温,如特殊低温工业的温度显示;化学反应进行过程中温度升降及反应热检测;精密仪器仪表的适宜使用温度范围管理;电气回路及电器过载发热的早期预警温度标识等。

最近研制出一种利用高分子材料复合体系中温度变化引起相容性变化,从而导致颜色可逆变化的可逆热敏材料。张宝心等以孔雀绿内酯(电子给予体)和4-羟基香豆素(电子接受体)以及高级脂肪醇(溶剂)制备热敏材料,PS作为基料,甲苯作为溶剂研制出了一种可逆热敏涂料,该涂料变色鲜明,变色温度50℃,颜色在蓝绿色和淡黄绿色之间可逆变化,用于工业示温、报警等方面。除示温外,有机可逆热敏材料还可用来制作一种电池电压测试片,通过测试片的导电层将电池电能转化为热能,使其中的可逆热敏层发生颜色改变,大致推测出干电池电压

的高低。

(2) 在出版印刷业中的应用

有机可逆热敏材料在出版印刷上的应用研究开始得较早，技术较为成熟，有些专利技术已经成功地实现产业化。如广泛地应用于印刷和热敏信息记录纸的变色油墨；可重复使用的变色纸张；可印刷保密文件的变色墨水以及变色的打印机墨水等。有人用甲酚红和钙黄绿素作为电子给予体，以8-羟基喹啉作为电子受体，以溶剂C作为溶剂，制备了低温可逆热敏材料，变色温度 40°C ，颜色在橙黄色和深橙红色之间可逆变化，广泛地应用于油墨、染料、出版印刷等。

(3) 纺织品中的应用

将热敏变色材料与织物结合，最早和最简便的方法是印花和染色，部分材料对纤维无亲和力，处理前变色材料常需制成微胶囊的形式，靠黏合剂固着在纤维上；部分材料需防止外界因素的作用，只有封闭在微胶囊中，才能维持变色的条件，产生变色效应。

与印花和染色技术相比，纤维技术发展稍晚。但随着功能织物的兴起，这种技术引起了日本诸多大公司的关注，开发专利不断出现。纤维技术有着明显的优点，它制成的织物具有手感好、耐洗涤性好，且变色效果较持久等特点。据文献介绍，纤维技术主要包括溶液纺丝法、熔融纺丝法和涂层法三种。

热敏变色纤维是近些年来迅速发展、极富生命力的高技术功能纤维，它具有高附加值和高效益。随着高新技术不断引入该领域，热敏变色纤维还会继续发展并完善。随着人们对服装高档化、个性化要求的日益增强和对功能性整理织物要求的提高，开发新型热敏变色织物将有良好的发展前途和广阔的应用前景。

1.1.3 本课题中变色材料的变色机理

本课题采用溴酚蓝、甲酚红、溴甲酚绿和溴甲酚紫四种具有内酯环结构的三芳甲烷类染料衍生物作为隐色体，当其与电子受体结合后，通过温度的改变，其结构将会由内酯环式与酮式之间进行互变，体系的颜色也会因此产生变化。其反应如下：

A. 溴酚蓝

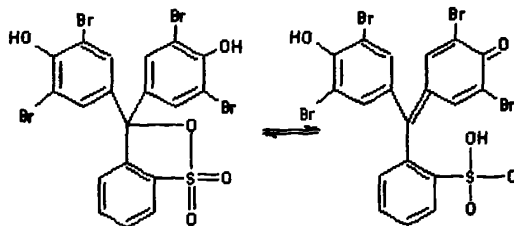


图1-7 溴酚蓝的内酯环式与酮式结构

B. 甲酚红

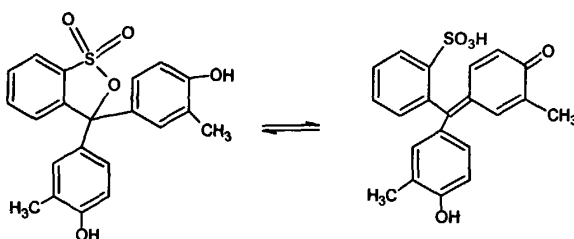


图1-8 甲酚红的内酯环与醌式结构

C. 溴甲酚绿

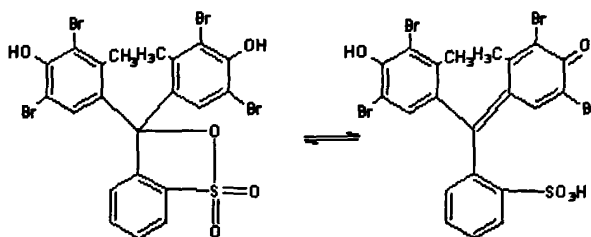


图1-9 溴甲酚绿的内酯环与醌式结构

D. 溴甲酚紫

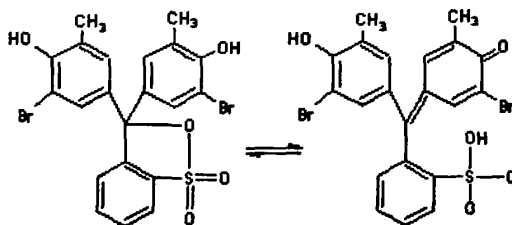


图1-10 溴甲酚紫的内酯环与醌式结构

1.1.4 热敏变色材料的研究现状与发展趋势

长期以来金属碘化物、络合物、复盐与液晶材料是主要的可逆热敏变色材料。金属络盐结晶的变色温度普遍较高，毒性大，颜色变化很相近，变色不明显。液晶热变色材料对温度很敏感，但同时它也是一种化学敏感物质，与其他物质接触，其作用效果就变差。另外这两种可逆变色材料，不能自由选择所希望的变色温度和颜色。日本近来研制出了的新型的通过电子转移表现出可逆热敏变色性的有机

物，现将其与过去可逆变色材料比较如表1-3所示：

表1-3 过去与现在的热变色材料对比

热色材料	变色温度	变色敏锐性	二次加工性能	选择变色温度及颜色组合自由度	价格
金属盐类	50—200℃	较好	不好	无	稍贵
液晶材料	—50—200℃	很好	较好	无	贵
电子授受类	—100—200℃	很好	较好	有	低

从上列各项可以看出电子授受类热敏变色材料是很有发展前途的材料，近期对这种电子授受类热敏变色材料的研究和开发十分活跃。日本近年来也研制出了新型的多种金属氧化物的多晶体，其组成为：(1) $Pb_{2-y}MyCr_{1-x}NxO_5$ ，M 为 Mo、W、S、Se、Te等，N为Ti、Zn、Hf、Ta、Nb、Sn等， $0 < z < 1$ ， $0 < y < 0.3$ ，如 Pb_2CrO_5 。(2) $Tl_2xMz_2(1-x)CrO_4$ ，M 为Na、K、Rb、Cs等，z为0-1间的实数，如 Tl_2CrO_4 。(3) $MCrO_4$ ，M 为 Na_2 、 K_2 、 Rb_2 、 Cs_2 、 Sr_2 、 Tl_2 、 $1/3(Tl_2Mg_2)$ 、 $1/2(Tl_2Sr)$ 、 $1/2(Tl_2Ba)$ ，如 $Tl_2Ba(CrO_4)_2$ 等。

这类多种金属氧化物的多晶体呈多色调变化，如 $Pb_2Cr_{1-x}MxO_5$ 随着温度升高，色调从橙色到赤橙到茶色，而且热跟踪性良好，没有热过程。同时这类无机热变色材料耐温，耐久，耐光照，有足够的可逆重复寿命，具有很好的混合加工性。针对胆甾型液晶化学稳定性差的缺点，日本等国利用微胶囊化的技术，使液晶在变色材料方面的应用有了很大进展。采用这种技术可使液晶产生一定的化学惰性，使其制成的变色材料在低于某确定温度时，能长期稳定存在。一旦达到某确定温度就迅速变色。国内在可逆热致变色材料研究方面报道较少，尤其在应用方面，并且这些热敏变色材料仍以金属汞、钴、镓的络合物等为变色主体。但这些络合物有毒或变色不明显，现已基本停止使用。近年来，国内有关科研单位，如北京航空航天大学、中科院化学所等已研制出了几种可逆热致变色材料。为了促进热敏变色材料的进一步发展，我国国家自然科学基金委已将热敏变色材料作为功能材料的一种，列为应用基础研究项目。由此，研究开发出具有灵敏度高、可逆性好、稳定性强、使用寿命长、合成工艺简单较实用的热敏变色材料已备受国内外的关注。

1.2 相变材料简介

相变是指某些物质在一定条件下其自身温度基本不变而相态发生变化的过程,相态变化时所吸收或放出的能量称为相变热或相变潜热,相变材料(PCMs, Phase Change Materials)就是一种利用相变潜热来贮能和放能的化学材料^[23]。

1.2.1 相变材料储能原理

相变是指在均匀单相内或在几个混合相中,出现了不同成分或不同结构(包括原子、离子或电子位置及位相的改变)、不同组织形态或不同性质的相^[24-25]。

相变机理可分为以下几类:

(1) 成核_生长机理(nucleation-growth transition)

这是最普遍的机理,如单晶硅的形成,溶液中析晶等,都属于这类.在这个过程中新相的核先形成然后以较快的速度生长.亚稳相到稳定相的转变属于这个类型,亚稳相是理论上不能稳定存在,而实际却能够稳定存在的一种状态,如果要发生相变,新相必须先成核,成核温度低于相变温度,这就是过冷现象。但是如果有杂质或是外界能量影响下,可以减轻过冷现象。

(2) 斯宾那多分解(spinodal decomposition)

又称为不稳定分解,拐点分解或旋节分解,是由于组成起伏引起的热力学上的不稳定性而产生的。

(3) 马氏体相变(martensite phase transformation)

金属或合金发生的相变,这种相变发生时,成分不变,原子只做有规则的重排。如钢在加热到一定温度迅速冷却即会使钢的硬度增强.就是发生了马氏体相变的结果。

(4) 有序-无序转变(disorder-order transition)

固-固相变的一种机理,即固体中的原子或分子排列由有序变为无序或无序变为有序。

各类不同相变按热力学分类(Ehrenfest 分类),可分为一级相变和高级(二级、三级...)相变,各有其热力学参数改变的特征。

晶体的凝固、沉淀、升华和熔化,金属及合金的多数固态相变都属于一级相变。超导态相变、磁性相变、液氮的 λ 相变以及合金中部分的无序-有序相变都为二级相变,二级以上的高级相变并不常见。可见,相变材料所发生的相变属一级相变。

由热力学定律知,焓变即相变潜热 ΔH_{tr} 的数学表达式为:

$$\Delta H_{tr} = T_{tr} \Delta S_{tr} = \Delta U - p \Delta V_{tr}$$

式中：T 为温度，S 为熵，p 为压强，V 为体积

根据上述结果，可以得出以下结论：

- (1) 相变材料在储能时，即发生相变时，体系的体积肯定会发生变化。
- (2) 要使相变材料具有尽量大的潜热，应选择熵变大的体系。
- (3) 相变潜热与相变温度成正比，相变温度高的焓值大。
- (4) 相变潜热与体系内能变化及体积功 ($p\Delta V$) 有关，要使体积功的影响小，极端情况是体积不变。如固-固相变，这时的潜热的大小只与内能变化有关。

系统中存在的相可以是稳定的，亚稳的或不稳定的，系统在某一热力学条件下只有当能量具有最小值的相才是最稳定的，系统的热力学条件改变时，自由能会发生变化，相的结构也相应发生变化。这样就会发生相变。物质由低能状态转变为高能状态时，吸收潜热，反之则放出潜热。

1.2.2 相变材料的分类

从目前来看，常见的相变材料可分为固-液相变材料、固-固相变材料和复合相变材料。

1.2.2.1 固-液相变材料

目前，国内外研制的固-液相变材料主要有无机和有机相变材料两类。

(1) 无机相变材料

无机相变材料包括结晶水合盐、熔融盐、金属合金和其它无机物，其中以结晶水合盐研究的最多^[26]。结晶水合盐提供了从几摄氏度到一百多摄氏度熔点的近 70 种可供选择的相变材料。该类相变材料通常是中低温相变材料的最重要的一类，其优点是熔解热大、导热系数大、价格便宜，一般成中性；缺点是过冷度大和易析出分离，这势必会大大限制其广泛应用。虽然可以通过一些办法解决其过冷度大及易析出等缺点，但效果不是很明显，可逆相变循环次数低，因此，还有待于科研工作者做进一步研究。

(2) 有机相变材料

有机相变材料包括石蜡、有机酸、醇及其他有机物^[27]。石蜡由直链烷烃混合而成，分子式为 C_nH_{2n+2} ，随分子链的增加，其熔点和熔解热增加，常用相变材料 ($n=12\sim 36$) 的熔点为 $-12\sim 75^\circ\text{C}$ ，熔解热为 $150\sim 250\text{J/g}$ 。其优点是熔解热大、一般不过冷、不析出、性能稳定、无腐蚀性且价格低廉，缺点是导热系数小和密度小，而其最大的一个缺点是作为提炼石油的副产品，石蜡的熔点是一个熔程，因而对于应用到要求具有单一相变温度的领域（如调温织物）上则失去了研究和

使用的意义,而具有特定熔点的纯石蜡价格极其昂贵,这势必会大大降低其使用范围。有机酸也是常用的有机相变材料,分子式为 $C_nH_{2n}O_2$,其性能特点与石蜡相似,且具有特定的熔点,是一类应用广泛的相变材料。

1.2.2.2 固—固相变材料

固—固相变材料具有较高的相变潜热,最大的特点是其表现出固态相变行为,即在升温相变过程,相变材料由一种结晶固体转变成另外一种固体(结晶固态或无定形固态),相变过程中没有液体的出现,故不会出现液体的泄漏。另外该类相变材料还具有相变过程中体积的变化较小,过冷程度很低,无腐蚀性、热效率高、寿命长等优点。目前已经开发出的具有技术和经济潜力的固—固相变材料主要有以下三种^[28]:多元醇、高分子类和层状复钛钙。多元醇虽具有固—固相变材料的诸多优点,但其成本高、有升华现象等缺点,限制了其广泛应用。高分子类相变材料主要是指一些高分子交联树脂,由于交联点的密度难以控制,过度交联将会导致高分子材料由热塑性高分子变成热固性高分子而丧失相变蓄热的能力,因此这类相变材料的应用受到一定限制。层状钙铁矿是一种有机金属化合物,由于其相变温度高、价格较贵等原因较少使用。

综上所述,虽然固—固相变材料有诸多优点,但其自身存在的缺点限制了其广泛应用,因而在实际应用领域中其应用价值并不高,反而以固—液相变材料使用最为普遍,而其中又以有机相变材料应用最为广泛,本课题就是采用有机相变材料作为课题研究的原材料。

1.2.2.3 复合相变材料

相变材料复合的目的在于充分利用各类相变材料的优点,克服不足^[29]。其中以复合定型相变材料研究居多,这类复合相变材料将相变材料分散于能够起到承载作用的有机物/无机物固体基质中,通过相互混合形成复合定型相变材料,它能有效克服单一固—液相变材料存在诸如液体泄漏等问题,但是由于固体基质的加入势必会大大降低复合相变材料的相变焓,使其应用在对潜热有具体要求的领域受到一定限制;还有一类就是先将相变材料单体通过复配的方法合成具有特定相变温度和较高相变焓的复合相变材料,然后通过后处理的方法将其应用到特定领域中,它能解决一些领域对相变温度和相变焓有具体要求的问题,但会出现诸如有机相变材料在相变过程中存在液体泄漏等问题,这就需要后处理加工来进一步来完善,虽然这类复合相变材料有一定的研究,但将其应用到具体领域的报道并不是很多。

本课题就是通过复合相变材料应用到纺织品上,最终制成具有优良蓄热调温功能的功能性纺织品。

纵观复合相变材料多年的发展历史，其大致可分为以下五类：

- (1) 微胶囊型复合相变材料^[30-34]
- (2) 具有多孔基体型复合相变材料^[35-36]
- (3) 以高密度聚乙烯为基体型复合相变材料
- (4) 有机—无机纳米复合相变材料
- (5) 高分子固态复合相变材料^[37-38]

1.2.3 复合相变材料的研究进展

随着科学的发展，需要利用相变材料的应用领域越来越多。但在实际使用中由于现有各种相变材料自身的一些缺点与不足而限制了它们的广泛使用，这些问题已经引起人们的重视。针对相变材料单独使用时存在的问题，近年来人们在拓宽相变材料的应用范围和开发新型实用的相变材料等方面进行了研究工作，主要是采用各种复合工艺来制备复合相变材料。这种材料既能有效克服单一的无机物或有机物相变材料存在的缺点，又可以改善相变材料的应用效果并能拓展其应用范围。因此，研制复合相变材料已成为相变材料领域的热点研究课题，而其中又以复合定型相变材料研究最为突出，该类复合相变材料多为固—液相变材料与有机物/无机物固体基质的复合材料，该材料相变过程中保持为宏观上的固体形态，但相变介质的相变行为实质是固—液相变，具有极大的发展潜力。

1.3 溶胶-凝胶法

1.3.1 溶胶-凝胶法简介

溶胶—凝胶技术是一种由金属有机化合物、金属无机化合物或上述两者混合物经过水解缩聚过程，逐渐凝胶化进行相应的后处理，而获得氧化物或其他化合物的新工艺。1846年 J.J.Eblmen 首先开展这方面的研究工作，20世纪30年代 W.Geffcken 利用金属醇盐水解和胶凝化制备出了氧化物薄膜，从而证实了这种方法的可行性，但直到1971年联邦德国学者 H.Dislich 利用溶胶—凝胶法成功制备出多组分玻璃之后，溶胶—凝胶法才引起科学界的广泛关注，并得到迅速发展。从80年代初期，溶胶—凝胶法开始被广泛应用于铁电材料、超导材料、粉末冶金、陶瓷材料、薄膜的制备及其他材料的制备等。

溶胶(sol)是指在液体介质中分散了1~100nm粒子(基本单元)的体系。溶胶也是指微小的固体颗粒悬浮分散在液相中，并且不停地进行布朗运动的体系。

凝胶 (gel) 是指包含两种固相离子, 其中一种固相在液相中形成网状结构失去活性。胶体颗粒或高聚物分子相互交联, 空间网络状结构不断发展, 最终使得溶胶液逐步失去流动性, 在网状结构的孔隙中充满液体的非流动半固态的分散体系, 它是含有亚微米孔和聚合链的相互连接的坚实的网络。凝胶在干燥后形成干凝胶或气凝胶, 这时, 它是一种充满空隙的多孔结构。一般来说, 凝胶结构可分为四种: (1) 有序的层状结构; (2) 完全无序的共价聚合网络; (3) 由无序控制, 通过聚合形成的聚合物网络; (4) 粒子的无序结构。溶胶-凝胶技术是溶胶的凝胶化过程, 即液体介质中的基本单元微粒发展为三维网络结构——凝胶的过程。

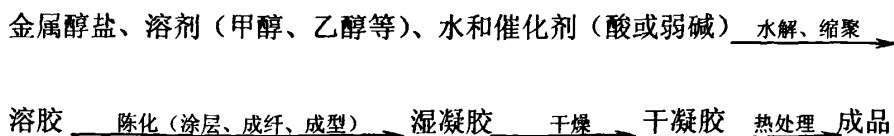
溶胶-凝胶法制备材料属于湿化学法 (包括化学共沉淀法、水热法、微乳液法等) 中的一种, 该法利用液体化学试剂 (或将粉末溶于溶剂) 为原料 (高化学活性的含材料成分的化合物前驱体), 在液相下将这些原料均匀混合, 并进行一系列的水解、缩合 (缩聚) 的化学反应, 在溶液中形成稳定的透明溶胶液体系; 溶胶经过陈化, 胶粒间缓慢聚合, 形成以前驱体为骨架的三维聚合物或者湿颗粒空间网络, 网络中充满失去流动性的溶剂, 这就是凝胶; 凝胶再经过干燥, 脱去其间溶剂而成为一种多孔空间结构的干凝胶或气凝胶; 最后, 经过烧结固化制备所需材料^[39]。

溶胶-凝胶法是一种可以制备从零维到三维材料的全维材料湿化学制备反应方法。该法的主要特点是利用液体化学试剂 (或将粉状试剂溶于溶剂中) 或溶胶为原料, 而不是用传统的粉状物体, 反应物在液相下均匀混合并进行反应, 反应生成物是稳定的溶胶体系, 经放置一定时间转变为凝胶, 其中含有大量液相需借助蒸发除去液体介质, 而不是机械脱水, 在溶胶或凝胶状态下即可成型为所需制品。

溶胶-凝胶技术目前已经广泛应用于电子、复合材料、生物、陶瓷、光学、电磁学、热学、化学以及环境处理等各个科学技术领域和材料科学的诸多领域。

1.3.2 溶胶-凝胶法原理

溶胶-凝胶法制备材料的基本过程可以分为分散法和醇盐水解法, 最常采用的是醇盐水解法^[39], 如下图所示:



采用醇盐水解方法时，第一步制取含金属醇盐和水均相溶液，以保证醇盐的水解反应在分子水平上进行。由于金属醇盐在水中的溶解度不大，一般选用醇作为溶剂，醇和水的加入量应适量，习惯上以水/醇盐的物质的量之比计算。催化剂对水解速率、缩聚速率、溶胶凝胶在陈化过程中的结构演变都有重要影响，常用的酸碱催化剂分别为 HCl 和 NH_4OH 。为保证前驱溶液的均相性，在配制过程中需施以强烈的搅拌。

第二步是制备溶胶。制备溶胶有两种方法：聚合法和颗粒法，两者间的差别是加水量的多少。所谓聚合溶胶，是在控制水解的条件下使水解产物及部分未水解的醇盐分子之间继续聚合而形成的，因此加水量很少；而粒子溶胶则是在加入大量水使醇盐充分水解的条件形成的。金属醇盐的水解反应和缩聚反应是均相溶液转变为溶胶的根本原因，控制醇盐的水解、缩聚的条件如：加水量、催化剂、和溶液的 pH 以及水解温度等，是制备高质量溶胶的前提。

第三步是将溶胶通过陈化得到湿凝胶。溶胶在敞口或密闭的容器中放置时，由于溶剂蒸发或缩聚反应继续进行而导致向凝胶的逐渐转变。此过程往往伴随粒子的 Ostward 熟化，即因大小粒子溶解度不同而造成的平均粒径增加。在陈化过程中，凝胶粒子逐渐聚集形成网络结构，整个体系失去流动特性，溶胶从牛顿型流体向宾汉型流体转变，并带有明显的触变性，制品的成型如成纤、涂膜、浇注等可在此期间完成。

第四步是凝胶的干燥，湿凝胶内包裹着大量的溶剂和水，干燥过程往往伴随着很大的体积收缩，因而很容易引起开裂，防止凝胶在干燥过程中开裂是至关重要而又较为困难的一环，特别对尺寸较大的块状材料，为此需要严格控制干燥条件，或添加控制干燥的化学添加剂，或采用超临界干燥技术。

最后对干凝胶进行热处理，其目的是消除干凝胶中的气孔，使制品的相组成和显微结构能满足产品性能要求。

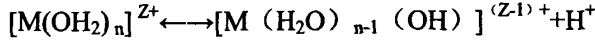
溶胶—凝胶法 (Sol-Gel) 是新兴的一种制备材料的湿式化学法，由于这种方法能够通过低温化学手段剪裁和控制材料的微观结构，并且可以制得用传统方法较难得到的材料，所以得到迅速发展。

Sol-Gel 制备工艺所用的主要原料为金属无机盐或金属醇盐，其主要反应步骤是：金属盐（或金属醇盐）溶于溶剂中（水或有机溶剂）形成均相溶液以保证醇盐的水解反应在分子均匀的水平上进行，由于金属醇盐在水中的溶解度不大，一般选用醇作为溶剂；溶质与溶剂发生水解或醇解反应，生成物聚集成 1nm 左右的粒子并形成溶胶；溶胶经陈化后转变为凝胶。

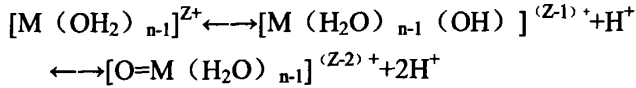
Sol-Gel 法中最基本的反应有：

(1) 溶剂化反应：这一反应主要是针对能电离的反应原料，如对金属无机

盐而言。金属无机盐溶于纯水后，电离出金属阳离子 M^{Z+} （其中 Z 为 M 离子的价数）， M^{Z+} 吸引水分子形成溶剂单元 $[M(H_2O)_n]^{Z+}$ ，为了保证 M 的配位数，溶剂单元 $[M(H_2O)_n]^{Z+}$ 有强烈地释放 H^+ 的趋势，即：

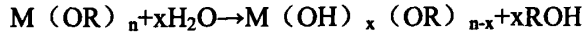


溶液的酸度不同，溶剂单元释放 H^+ 的程度（亦即为电荷转移的大小）也不同，金属盐在水中的溶剂化反应应存在以下平衡关系：

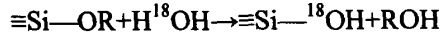


因此，任何金属无机盐的水解产物都可以粗略地写成 $[MO_NH_{2N-h}]^{(Z-h)}$ ，其中 N 是 M 的配位数， Z 是 M 的原子价， h 为水解摩尔比。

(2) 水解反应：这一反应主要是针对非电离式的反应原料，如对金属醇盐 $M(OR)_n$ 而言（其中 n 为 M 的原子价），金属醇盐的水解反应式如下：

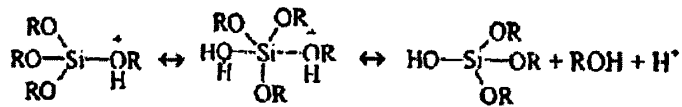


此反应可延续进行，直至生成 $M(OR)_n$ 。同位素 O^{18} 跟踪实验表明：大多数金属醇盐的水解反应是亲核取代反应。即是水中的氧原子与金属原子作亲核结合。以硅醇盐为例，水解机理可表示为：

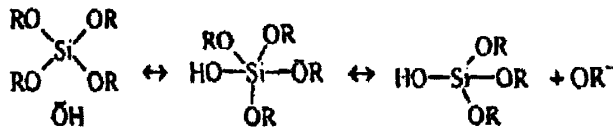


这里同样有溶剂化效应，溶剂的极性、偶极矩和对活泼质子的获取性对水解反应有重要影响，并且在不同的介质中金属醇盐的水解反应也有所差异，以硅醇盐为例：

在酸性介质中，硅醇盐的水解机理是键合在硅原子上的 $-OR$ 基或 $-OH$ 基的快速去质子亲电反应，即

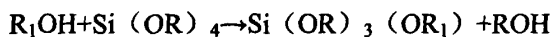


在碱性介质中，硅醇盐的水解机理则是由 $-OR$ 基或 $-OH$ 基直接进攻硅原子的亲核取代反应，即



水解反应是可逆反应，如在反应时排除醇与水的共沸组成，可以阻止逆反应的进行。另外，如溶剂的烷基不同于所用金属醇盐的烷基，体系会产生转移性酯

化反应:

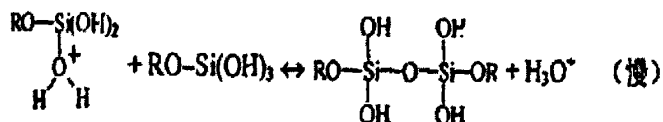
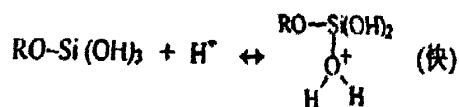


这对合成多组份氧化物是很重要的。

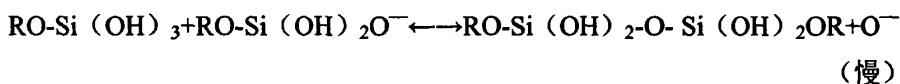
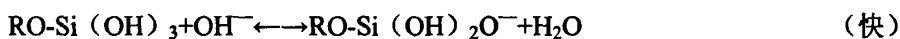
(3) 缩聚反应: 金属醇盐的缩聚反应与水解同时发生, 分为失水缩聚和失醇缩聚两种:



反应机理都属于亲核取代反应, 介质不同, 金属醇盐的缩聚反应机理也稍有差异。以硅醇为例: 在酸性介质中缩聚反应的机理为:



在碱性介质中缩聚反应的机理为:



硅醇盐经水解、缩聚反应逐渐形成聚合物粒子, 生成稳定溶胶, 溶胶颗粒长大连接为链状, 组成三维网络而形成凝胶。

1.4 本课题的研究内容

为了制备出热敏变色储能纺织品, 本课题可分为热敏变色储能材料的制备、复合热敏变色储能材料的制备和热敏变色储能纺织品的制备三个阶段。

1.4.1 热敏变色储能材料的制备

通常在热敏变色材料中, 隐身体决定材料的颜色, 显色剂决定材料颜色的深浅, 溶剂决定材料的变色温度, 因此, 复配物中比例的确定至关重要, 隐身体、显色剂和溶剂的过多过少都会影响复配物的变色性能, 这对后期的研究具有相当

大的影响。因此，通过一系列实验找出最佳配比参数，以期制备出变色性能优异、变色温度适中的热敏变色材料。

1.4.2 热敏变色储能材料的复合

本课题采用有机醇类化合物作为变色热敏材料的溶剂，由于有机醇类化合物具有较高的相变焓，是一种常用的相变储能材料，它具有升温吸热和降温放热的相变储能特性，因此，通过该方案制备出的复配物是一种具有热敏变色和相变储能双重功能的智能材料。但是，醇在发生吸热熔融时，“固-液”相转变会给织物外观带来类似油浸状的负面影响，导致表现性差。为了解决这一问题，采用溶胶-凝胶法以硅酸酯为前驱体，利用二氧化硅网络结构对热敏变色储能材料进行有效包裹，使材料中的醇类物质在发生相变时不会从“笼结构”中析出，即所谓“笼效应”，使其在相变过程中宏观上一贯显示出固态，从而解决了“固-液”相变过程存在的液态材料泄漏难题。

通过对酯水摩尔比、变色材料加入量、反应的 pH 值、反应温度和陈化温度等因素的研究，得出最佳工艺，制备出变色效果好和储能性能优异的复合热敏变色储能材料。

1.4.3 热敏变色储能纺织品的制备及研究

通过最佳工艺制备出的复合热敏变色储能材料采取浸-轧-烘的方式，沉积到织物上，对浸入时间、培烘时间和培烘温度进行单因素分析，得出最佳工艺，并对其变色前后的色差和调温性能进行测试。

1.5 本课题研究特色及意义

随着科技的发展，具有单一功能的材料早已不能满足人们的需要，研究具有双重或多种功能的智能材料是当前材料研究的发展趋势之一。具有变色和蓄热双重效果的功能材料在国内很少见到。

本课题先对热敏变色储能材料进行材料筛选，并确定出最佳复配比例，在此基础上，采用溶胶-凝胶法，利用二氧化硅网络结构对热敏变色储能材料进行有效包裹，然后再与织物相结合。该工艺解决了相变材料在温度较高时发生液体泄漏问题，最终制备出具有热敏变色和相变储能双重功能的智能纺织品。本课题的研究不仅是对传统染整加工技术的挑战，它对于新型智能纺织品的开发、大幅提高产品的附加值、满足市场需求；对于带动各类新型智能纺织品加工技术的发展都有着积极和重要的意义，必将会带来良好的经济效益和社会效益。

第二章 热敏变色材料的制备及研究

2.1 试验准备

2.1.1 主要试剂

表 2-1 主要试剂

名称	规格	生产商
溶剂 A (有机脂肪醇类)	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溶剂 B (有机脂肪醇类)	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溶剂 C (有机脂肪醇类)	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溶剂 D (有机脂肪醇类)	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溴甲酚紫	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溴甲酚绿	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
甲酚红	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溴酚蓝	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
双酚 A	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
硼酸	分析纯 (AR)	天津市化学试剂三厂
8-羟基喹啉	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
MgCl ₂ · 6H ₂ O	分析纯 (AR)	天津市耀华化工厂

2.1.2 主要仪器与设备

表 2-2 主要设备

名称	型号	生产商
秒表	DM1—002	上海秒表厂
电子天平	LT	沈阳龙腾电子有限公司
分析天平	TG328A(S)	上海精科天平
电热鼓风干燥箱	DL-101-1	天津市中环实验电炉有限公司
集热式恒温加热磁力加热搅拌器	DF-101S	河南省巩义市英峪予华仪器厂
Datecolor 分光光度测色仪	SF—600	瑞士 Datecolor 公司
生化培养箱	LH—150	上海益恒实验仪器有限公司

2.1.3 热敏变色材料的制备

称取一定比例的隐色体、显色剂和溶剂于烧杯中，采用磁力搅拌器水浴加热搅拌，持续保持温度在 90℃左右，1 小时后取出。

2.1.4 测试方法

(1) 变色时间的测定

把制备出的热敏变色材料样品置于一定温度下的生化培养箱中，用秒表计时，记录样品变色前后所需的时间。

(2) 样品变色前后色差的测定

采用 SF—600 分光光度测色仪对变色前后的样品进行测试，并读取变色前后的色差值和反射率曲线。

2.1.5 变色灵敏度

变色灵敏度可以用单位时间内的色差变化来衡量，我们用 S 值来表示，公式为：

$$\text{色变灵敏度: } S = \Delta E / t$$

(ΔE : 样品变色前后的色差值 t : 样品从开始变色到不再变色为止的时间)

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 热敏变色材料溶剂的选择

首先采用溴甲酚绿和 8-羟基喹啉作为变色材料的电子给予体和接受体，采用几种不同的有机类高级醇作为变色材料的溶剂，通过对其变色温度的测试，对溶剂做出合理的选择，结果如下表所示：

表 2-3 不同溶剂对变色温度的影响

溶剂	溶剂 A	溶剂 B	溶剂 C	溶剂 D
变色温度	24℃	36℃	47℃	55℃

通常溶剂决定变色材料的变色温度，不同溶剂制备出的变色材料，其变色温度也不相同。通过表 2-3 可以看出，随着醇类碳链的增长，复配物的变色温度相应升高，采用溶剂 D 作为溶剂，其变色温度可以达到 55℃。由于制取的热变色材料主要用于纺织品，因此变色温度不宜过高，溶剂 A 和溶剂 B 比较接近室温，因

此较为合适。但是溶剂 A 的熔点过低，在室温下已经接近融化，特别在夏天会影响变色材料的稳定性，因此，选择溶剂 B 作为制备变色材料的溶剂。

2.2.2 热敏变色材料最佳搭配的选择

采用溶剂 B 作为溶剂，把四种隐色体和四种显色剂进行搭配，制备出了十六种变色材料，并采用 SF—600 分光光度测色仪对变色前后样品的色差值进行测试，其变色效果如下表所示：

表 2-4 不同隐色体/显色剂变色情况

	双酚 A	硼酸	8-羟基喹啉	MgCl ₂ ·6H ₂ O
溴甲酚绿	不明显	不明显	明显	明显
溴甲酚紫	明显	明显	不明显	明显
溴酚蓝	不明显	不明显	一般	一般
甲酚红	不明显	不明显	一般	不明显

如表 2-4 所示，在十六中不同复配物中只有五种变色材料效果比较显著，这五种材料分别是：溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B、溴甲酚绿/MgCl₂·6H₂O/溶剂 B、溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B、溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B、溴甲酚紫/MgCl₂·6H₂O/溶剂 B。

为了更加直观地表示出这五种变色材料的变色情况，对变色材料变色前后的反射率进行测试，如下图所示：

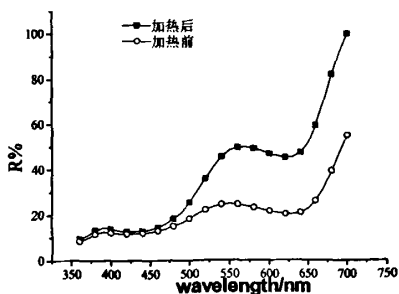


图 2-1 溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B

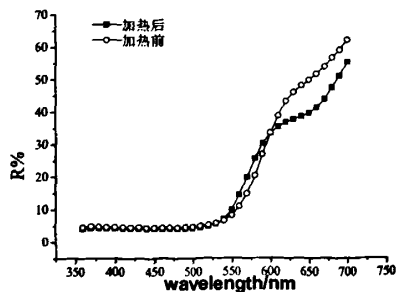


图 2-2 溴甲酚绿/ MgCl₂·6H₂O/溶剂 B

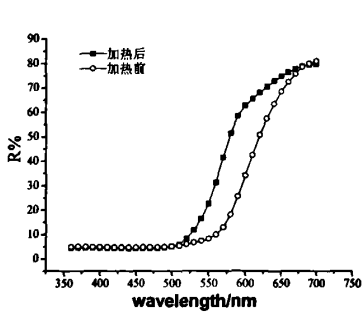


图 2-3 溴甲酚紫/ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /溶剂 B

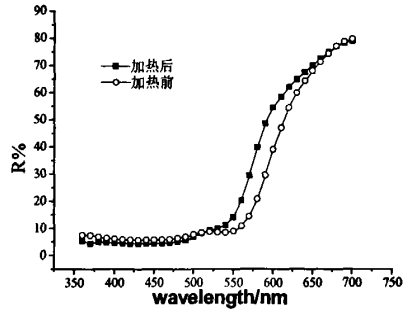


图 2-4 溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B

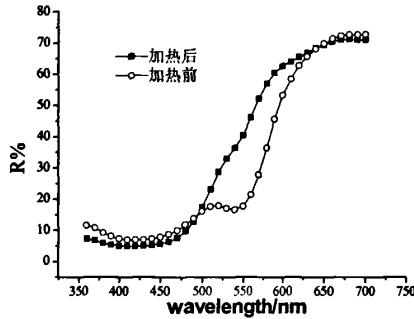


图 2-5 溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B

对于一些变色不明显的变色材料，其反射率曲线在温度升高前后几乎重合，例如甲酚红/双酚 A/溶剂 B，其变色前后的反射率如下图所示：

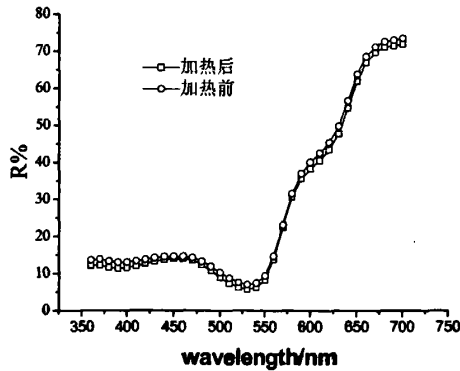
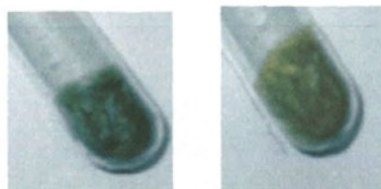


图 2-6 甲酚红/双酚 A/溶剂 B

从图中 2-6 可以看出，该变色材料变色前后的反射率曲线几乎是重合的，因此颜色变化并不明显。

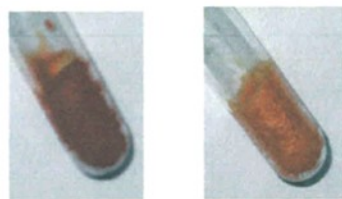
为了进一步展现变色材料的变色情况，把前面五种变色效果明显的材料和变色不明显的甲酚红/双酚 A/溶剂 B 组分材料变色前后的图片进行比较。如图 2-7

到图 2-12 所示, 前五种材料的变色情况十分的明显, 而且都趋近于变成黄色, 而变色情况不明显的甲酚红/双酚 A/溶剂 B 组分材料, 变色前后的颜色几乎没什么变化, 图 2-7 到 2-12 如下:



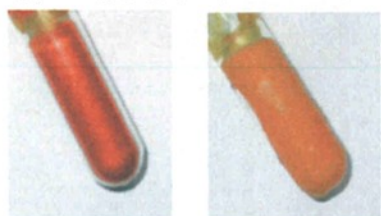
(a) 变色前 (b) 变色后

图 2-7 溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B



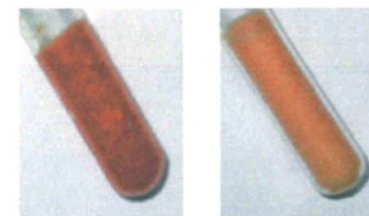
(a) 变色前 (b) 变色后

图 2-8 溴甲酚绿/ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /溶剂 B



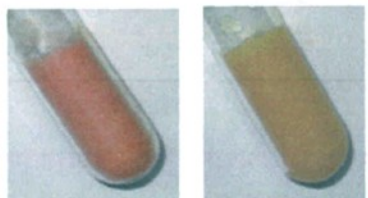
(a) 变色前 (b) 变色后

图 2-9 溴甲酚紫/ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /溶剂 B



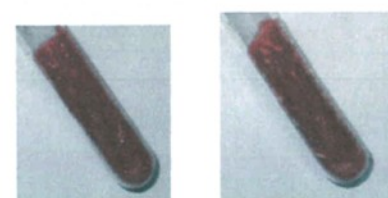
(a) 变色前 (b) 变色后

图 2-10 溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B



(a) 变色前 (b) 变色后

图 2-11 溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B



(a) 变色前 (b) 变色后

图 2-12 甲酚红/双酚 A/溶剂 B

2.2.3 热敏变色材料最佳比例的筛选

对五种变色情况比较明显的变色材料按照不同的比例进行复配, 并对其变色时间和变色灵敏度 S 值进行测试, 表格中 $a:y:x$ =隐色体:显色体:溶剂 B (质量比), 结果如下表所示:

表 2-5 溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B 复配物的变色时间及 S 值

1:y:x	1:1:x		1:2:x		1:3:x		1:4:x		1:5:x	
	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值
1:y:30	75s	0.195	70s	0.201	71s	0.216	65s	0.231	67s	0.232
1:y:40	72s	0.158	65s	0.218	67s	0.217	63s	0.226	62s	0.226
1:y:50	67s	0.151	61s	0.234	62s	0.225	61s	0.213	53s	0.227
1:y:60	66s	0.148	58s	0.198	57s	0.223	54s	0.199	50s	0.230
1:y:70	58s	0.168	51s	0.183	50s	0.216	49s	0.197	47s	0.196
1:y:80	44s	0.198	42s	0.203	41s	0.214	41s	0.189	38s	0.231

表 2-6 溴甲酚绿/MgCl₂ · 6H₂O/溶剂 B 复配物的变色时间及 S 值

1:y:x	1:1:x		1:2:x		1:3:x		1:4:x		1:5:x	
	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值
1:y:30	115s	0.186	107s	0.169	101s	0.188	96s	0.203	94s	0.211
1:y:40	108s	0.146	102s	0.155	96s	0.168	94s	0.189	93s	0.210
1:y:50	97s	0.148	92s	0.158	88s	0.169	80s	0.189	81s	0.214
1:y:60	85s	0.128	83s	0.149	81s	0.146	77s	0.217	77s	0.192
1:y:70	77s	0.137	74s	0.162	70s	0.139	66s	0.176	64s	0.215
1:y:80	69s	0.145	65s	0.137	62s	0.156	61s	0.174	59s	0.207

表 2-7 溴甲酚紫/MgCl₂ · 6H₂O/溶剂 B 复配物变色时间及 S 值

1:y:x	1:1:x		1:2:x		1:3:x		1:4:x		1:5:x	
	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值	变色 时间	S 值
1:y:30	95s	0.235	83s	0.282	77s	0.302	68s	0.358	68s	0.376
1:y:40	88s	0.245	80s	0.292	71s	0.338	65s	0.36	66s	0.369
1:y:50	84s	0.260	75s	0.279	65s	0.342	63s	0.359	61s	0.35
1:y:60	76s	0.239	69s	0.259	61s	0.311	54s	0.309	54s	0.242
1:y:70	63s	0.258	62s	0.245	58s	0.307	49s	0.304	48s	0.356
1:y:80	55s	0.241	56s	0.269	54s	0.248	48s	0.254	47s	0.329

表 2-8 溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B 复配物变色时间及 S 值

1:y:x	1:1:x		1:2:x		1:3:x		1:4:x		1:5:x	
	变色	S 值	变色	S 值	变色	S 值	变色	S 值	变色	S 值
	时间		时间		时间		时间		时间	
1:y:30	53s	0.471	53s	0.466	48s	0.506	46s	0.515	45s	0.505
1:y:40	51s	0.474	52s	0.473	45s	0.545	44s	0.521	44s	0.459
1:y:50	45s	0.456	48s	0.491	41s	0.522	40s	0.536	39s	0.442
1:y:60	45s	0.452	44s	0.472	40s	0.516	37s	0.542	37s	0.525
1:y:70	39s	0.521	38s	0.492	36s	0.504	35s	0.532	36s	0.537
1:y:80	37s	0.526	35s	0.515	34s	0.516	33s	0.504	31s	0.536

表 2-9 溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B 复配物变色时间及 S 值

1:y:x	1:1:x		1:2:x		1:3:x		1:4:x		1:5:x	
	变色	S 值	变色	S 值	变色	S 值	变色	S 值	变色	S 值
	时间		时间		时间		时间		时间	
1:y:30	88s	0.289	86s	0.31	81s	0.355	74s	0.418	73s	0.416
1:y:40	82s	0.305	83s	0.319	77s	0.361	72s	0.439	70s	0.432
1:y:50	74s	0.329	72s	0.363	69s	0.397	66s	0.445	65s	0.433
1:y:60	67s	0.367	65s	0.386	64s	0.393	60s	0.462	61s	0.452
1:y:70	61s	0.366	61s	0.411	56s	0.456	54s	0.453	53s	0.461
1:y:80	55s	0.377	54s	0.434	52s	0.432	48s	0.441	45s	0.459

从表 2-5 到表 2-9 我们可以看出,当隐色体与显色体质量比例不变时,随着表格纵向溶剂质量的增加,变色材料的变色时间变短,这说明了变色材料的变色更加敏锐。而当溶剂质量不变时,隐色体与显色体的质量比随着显色体的增多变色时间变短,但 1:4 和 1:5 的变色材料变色时间比较接近,这说明显色体的增多能够使变色材料更加灵敏,但当显色剂增加到一定程度之后,变色时间不再有明显变化,这与 D. C. MACLAREN 等人对结晶紫内酯 (CVL) 的研究结果类似^[40]。

2.2.4 Datercolor SF—600 分光光度测色仪分析

对变色效果明显的五种复配物按照表 2-5 到表 2-9 中的各个质量比例进行测试,其反射率曲线分别如图 2-7 到 2-11 所示:

(1) 溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B

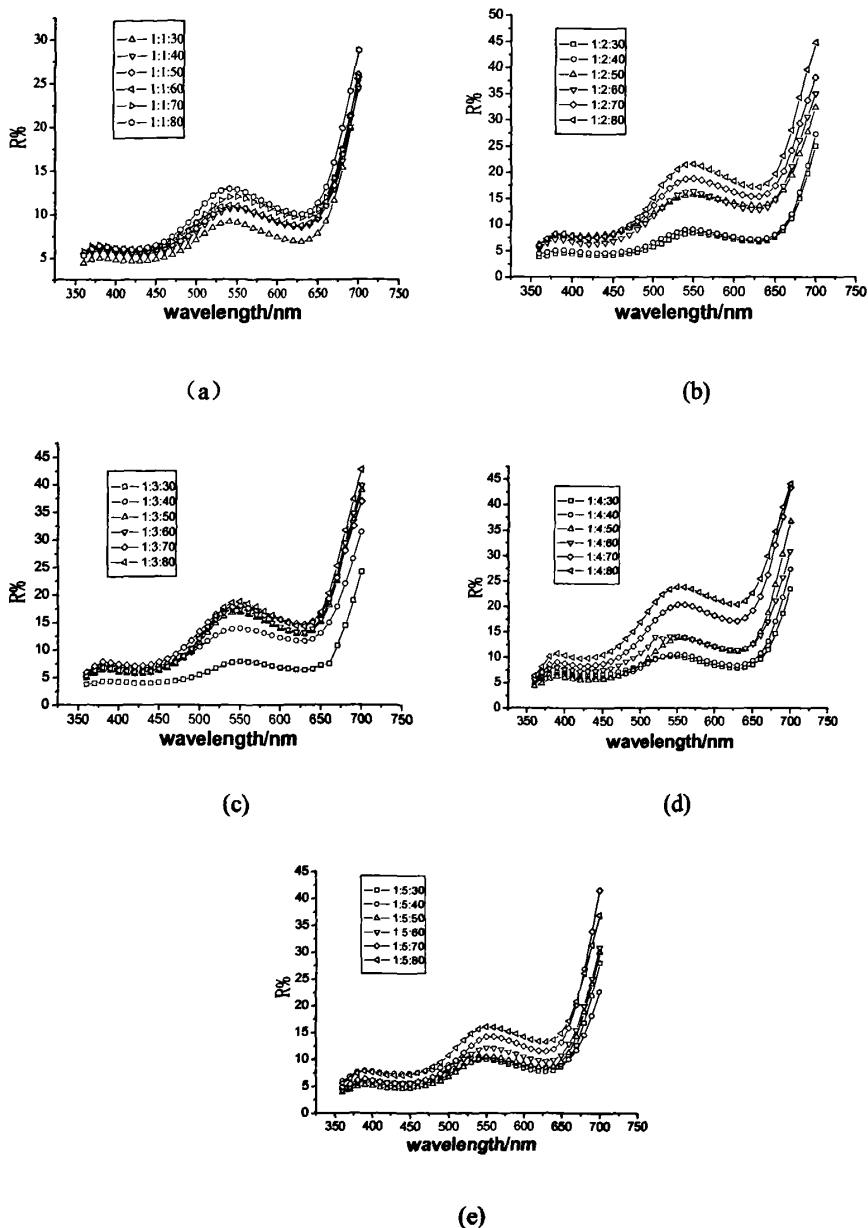
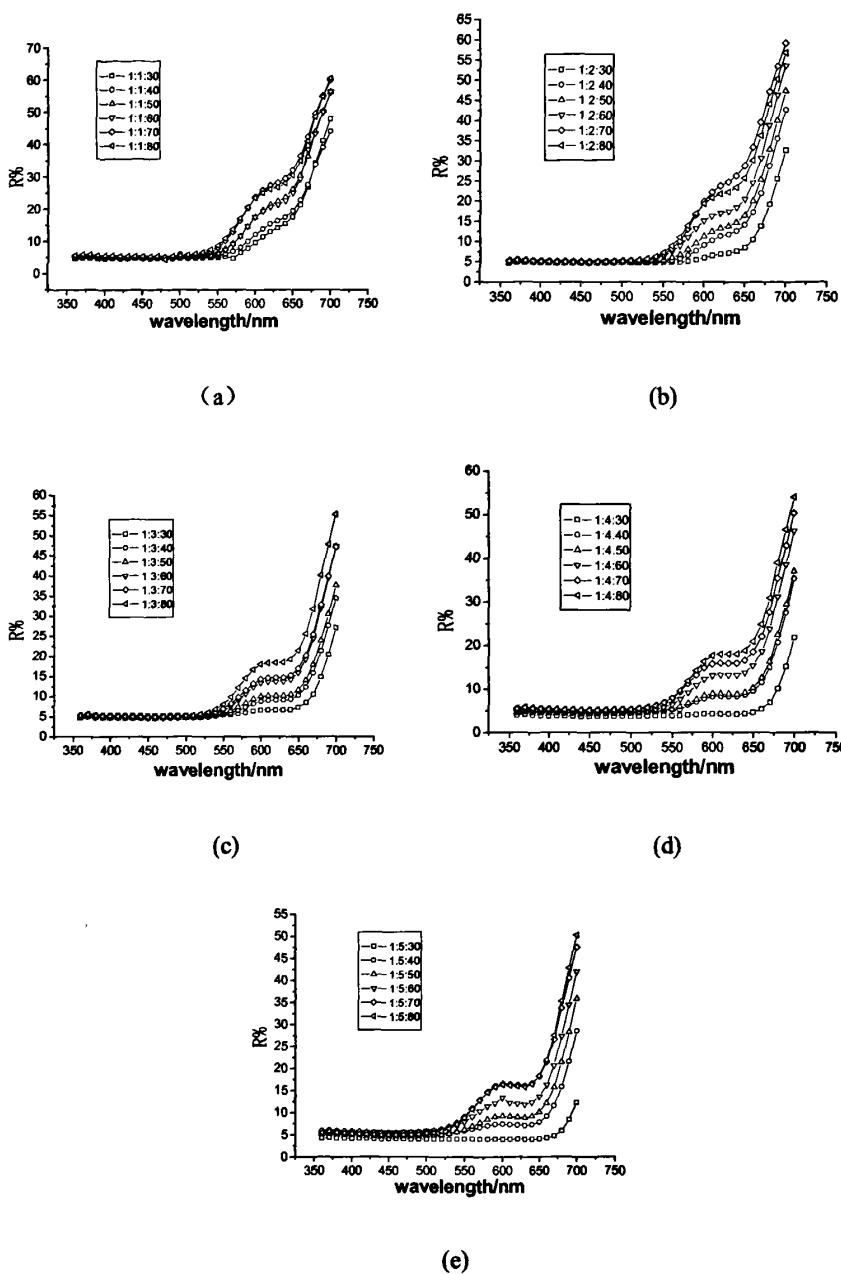


图 2-7 (a)-(e) 不同比例的反射率(溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B)

从图 2-7 中可以看出, 当隐色体和显色体质量比一定时, 随着溶剂质量的逐渐增多, 变色材料反射率也相应的发生变化, 颜色会越来越浅。但是表 2-5 表明当隐色体和显色体质量比一定时, 溶剂越多变色时间又会越短。因此, 为了能够筛选出变色时间短和变色前后色差又大的最佳比例, 综合图 2-7 和表 2-5, 质量比为 1:2:50 时变色灵敏度最大, 因此作为溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B 组份的最佳质量比例。

(2) 溴甲酚绿/ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /溶剂 B图 2-8 (a)-(e) 不同比例的反射率(溴甲酚绿/ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /溶剂 B)

从图 2-8 中可以看出, 当隐色体和显色体质量比一定时, 随着溶剂质量的逐渐增多, 变色材料反射率也相应的发生变化, 颜色会越来越浅。但是表 2-6 表明当隐色体和显色体质量比一定时, 溶剂越多变色时间又会越短。因此, 为了能够筛选出变色时间短和变色前后色差又大的最佳比例, 综合图 2-8 和表 2-6, 本实验采用变色灵敏度作为指标, 即以单位时间下变色材料的色差变化来判断最佳比

例。表 2-6 中，质量比为 1:4:60 时变色灵敏度最大，因此作为溴甲酚绿/ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /溶剂 B 组份的最佳质量比例。

(3) 溴甲酚紫/ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /溶剂 B

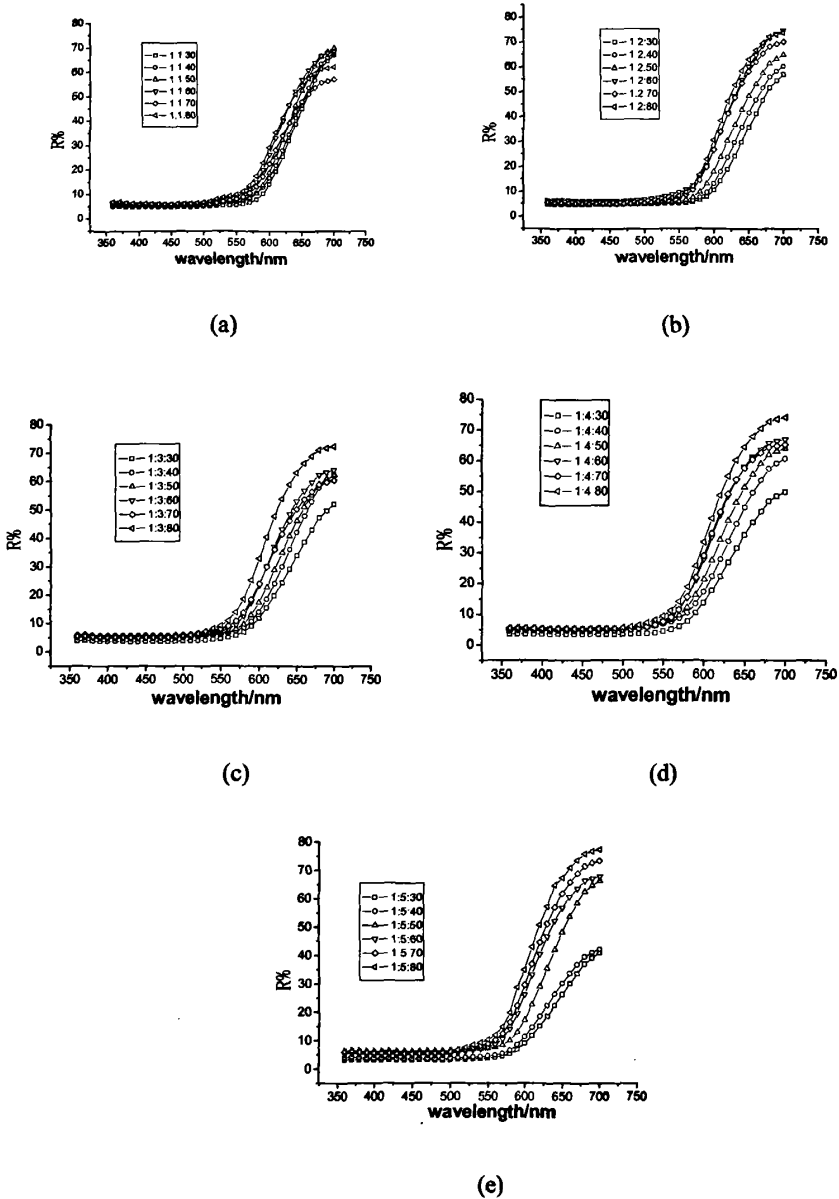


图 2-9(a)-(e) 不同比例的反射率(溴甲酚紫/ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /溶剂 B)

根据图 2-9 和表 2-7 可以看出，其规律和以上两种材料一样，当隐色体和显色体质量一定时，随着溶剂质量增多，变色时间变短，以变色灵敏度作为指标，选择 1:3:50 作为最佳质量比例。

(4) 溴甲酚紫/ 硼酸/溶剂 B

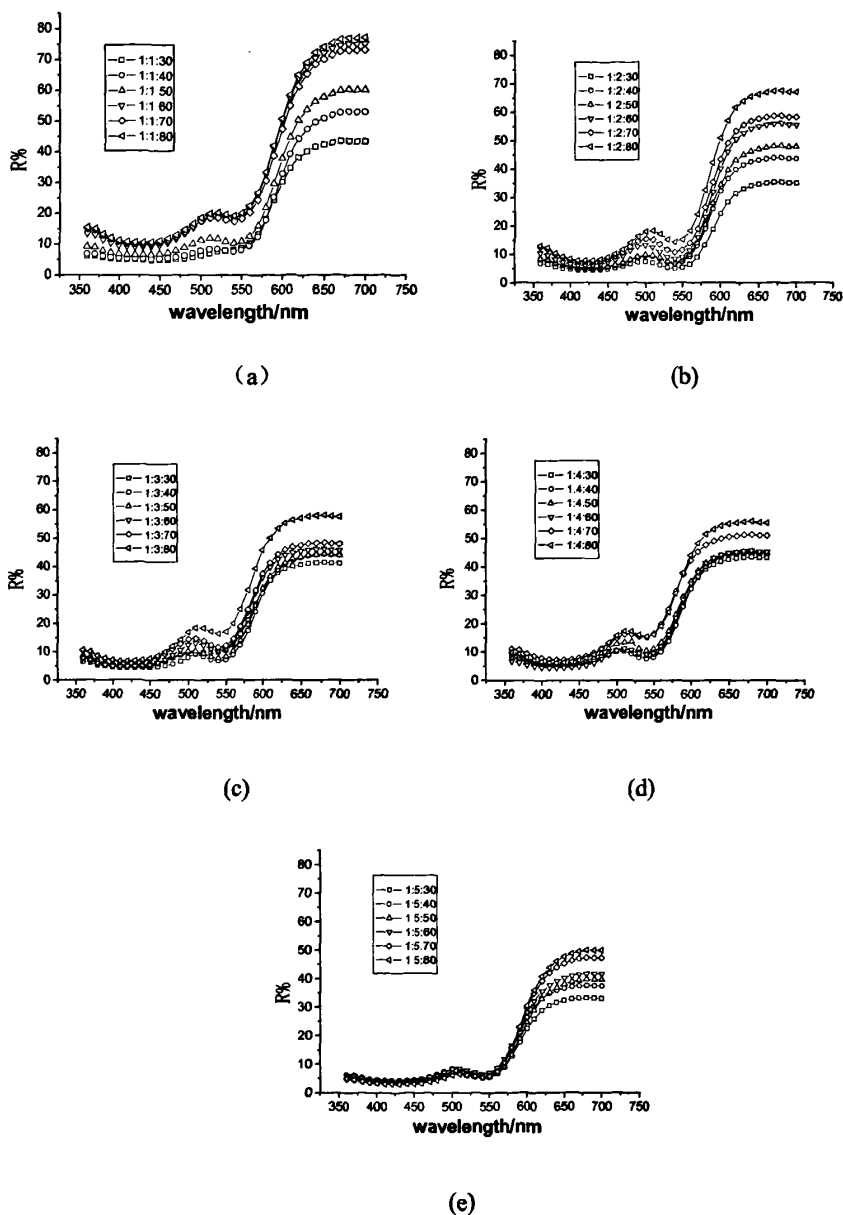


图 2-10(a)-(e)不同比例的反射率(溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B)

根据图 2-10 和表 2-8 可以看出, 其规律上面一致, 当隐色体和显色体质量一定时, 随着溶剂质量增多, 变色时间变短, 以变色灵敏度作为指标, 选择 1:3:40 作为最佳质量比例。

(5) 溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B

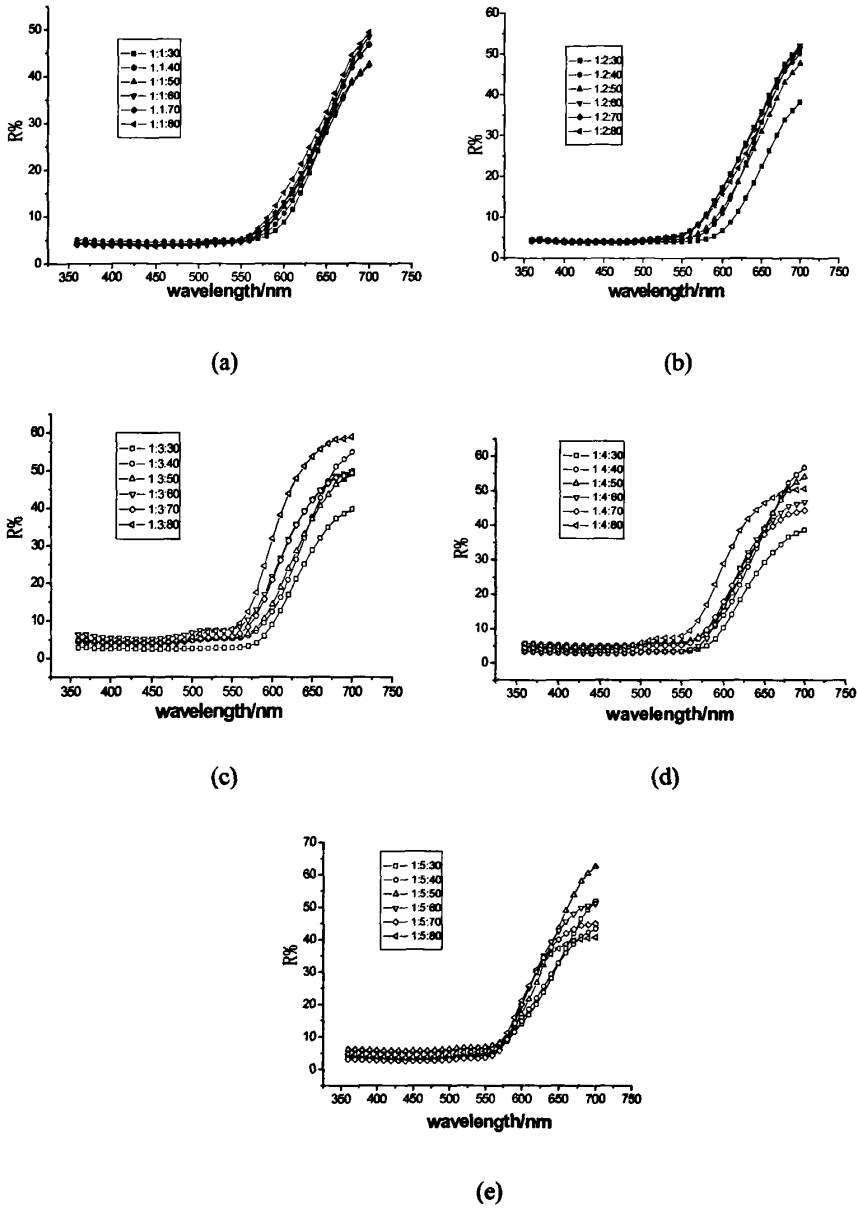


图 2-11 (a)-(e) 不同比例的反射率(溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B)

根据图 2-11 和表 2-9 可以看出，其规律与上面一致，当隐色体和显色体质量一定时，随着溶剂质量增多，变色时间变短，以变色灵敏度作为指标，选择 1:4:60 作为最佳质量比例。

2.2.5 动态测试

为了进一步表示变色材料的变色过程,本课题对五种变色明显的变色材料进行动态测试,即把变色材料加热到变色完成后,在室温下使之自然复色,采用 SF-600 分光光度测色仪对其进行测试,每间隔一定时间读一次数,如下图所示:

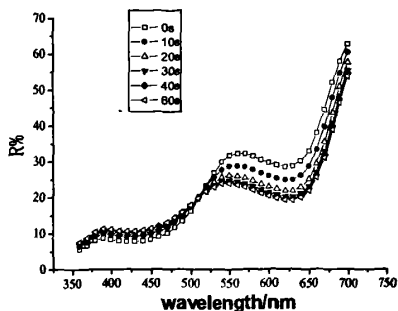


图 2-12 溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B

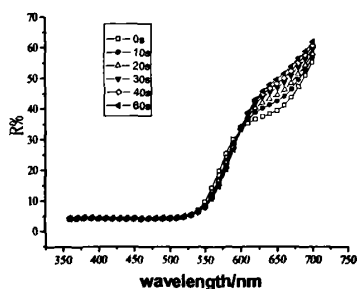
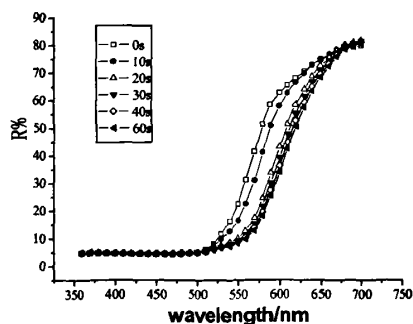
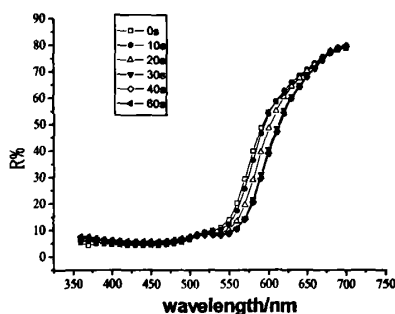
图 2-13 溴甲酚绿/ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /溶剂 B图 2-14 溴甲酚紫/ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /溶剂 B

图 2-15 溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B

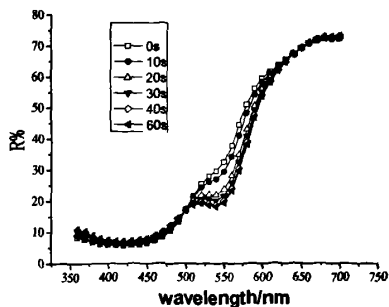


图 2-16 溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B

图 2-12 到图 2-16 可以看出,热敏变色材料在复色过程中反射率发生了明显的变色,在前 30 秒中反射率曲线区别较大,说明变色较快,在 40 秒和 60 秒时的曲线接近重合,说明在这个时间阶段变色开始接近停止。整个变色过程大约在

1 分钟内完成，具有良好的变色性能。

2.3 本章小结

- (1) 采用有机醇类化合物作为溶剂，对隐色体和显色体进行复配，制备出变色效果显著的五种热敏变色材料。
- (2) 对五种变色材料的变色效果进行测试，得出隐色体、显色体和溶剂的最佳质量比例。
- (3) 溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B 的最佳质量比例为：1:2:50。
- (4) 溴甲酚绿/ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /溶剂 B 的最佳质量比例为：1:4:60。
- (5) 溴甲酚紫/ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /溶剂 B 的最佳质量比例为：1:3:50。
- (6) 溴甲酚紫/ 硼酸/溶剂 B 的最佳质量比例为：1:3:40。
- (7) 溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B 的最佳质量比例为：1:4:60。

第三章 热敏变色储能复合材料的制备及研究

3.1 实验准备

3.1.1 主要试剂

表 3-1 主要试剂

名称	规格	生产商
溶剂 B (有机脂肪醇类)	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溴甲酚紫	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溴甲酚绿	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
HCL	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
正硅酸乙酯 (TEOS)	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
乙醇	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
硼酸	分析纯 (AR)	天津市化学试剂三厂
8-羟基喹啉	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司

3.1.2 仪器与设备

表 3-2 主要设备

名称	型号	生产商
秒表	DM1-002	上海秒表厂
电子天平	LT	沈阳龙腾电子有限公司
分析天平	TG328A(S)	上海精科天平
电热鼓风干燥箱	DL-101-1	天津市中环实验电炉有限公司
集热式恒温加热磁力加热搅拌器	DF-101S	河南省巩义市英峪予华仪器厂
Datecolor 分光光度测色仪	SF-600	瑞士 Datecolor 公司
生化培养箱	LH-150	上海益恒实验仪器有限公司

3.1.3 热敏变色材料的制备

称取一定比例的隐色体、显色体和溶剂 B 于烧杯中, 采用 90℃ 水浴加热搅拌

1 小时。

3.1.4 热敏变色储能复合材料的制备

按一定比例将 TEOS、蒸馏水、乙醇于烧杯中均匀混合，置于磁力搅拌器中并保持恒温水浴。高速磁力搅拌 15min 后，用盐酸调节 pH。继续搅拌 30min 后，加入一定量热敏变色材料，之后继续高速搅拌 105min。总共 150min 后，将烧杯取出，置于烘箱中进行陈化。

3.1.5 测试方法

(1) 样品变色前后色差的测定

采用 SF—600 分光光度测色仪对变色前后的样品进行测试，并读取变色前后的色差值和反射率曲线。

(2) 降温时间

取 1g 样品放入试管，将点温计探头没入样品中（注意：在对几个样品分别进行测试时，点温计探头没入位置应一致），将试管放入 60℃ 水浴中，待样品温度升至 50℃，取出试管，记录样品降到 25℃ 所需时间。

(3) 热性能曲线

升温：取 1g 样品放入试管，将点温计探头没入样品中（注意：在对几个样品分别进行测试时，点温计探头没入位置应一致），将试管放入一定温度的水浴中，待样品逐渐升温，每 10s 对点温计读数采点一次，然后作图。

降温：取 1g 样品放入试管，将点温计探头没入样品中（注意：在对几个样品分别进行测试时，点温计探头没入位置应一致），将试管放入一定温度水浴中，待样品温度升至 45℃，取出试管，在常温下降温，每 10s 对点温计读数采点一次，然后作图。

3.2 实验结果与讨论

首先设定基本工艺：按一定比例将 5.21g TEOS、3.15 g 蒸馏水、12 g 乙醇于烧杯中均匀混合，置于磁力搅拌器中并保持恒温水浴 60℃。高速磁力搅拌 15min 后，用盐酸调节 pH 等于 3。继续搅拌 30min 后，加入 14g 变色材料，之后继续高速搅拌 105min。总共 150min 后，将烧杯取出，置于 80℃ 烘箱中记录成胶时间，最终制成样品。

本实验首先依次改变酯水比、pH 值、变色材料用量、反应温度和陈化温度来进行单因素分析。然后采用正交实验对溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B 和溴甲酚

紫/硼酸/溶剂 B 两种热敏变色储能复合材料的降温时间和变色前后的色差进行测试，并对其热性能进行测试。最后，对采用溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B 制备的热敏变色储能复合材料进行红外谱图分析。

3.2.1 酯水摩尔比的确定

选取酯水摩尔比为 1:2, 1:4, 1:7, 1:9, 1:11。采用基本工艺制备热敏变色材料样品。首先测定其变色性能，变色情况如表 3-3 所示：

表 3-3 酯水比的影响

酯水比	色差
1: 2	9.108
1: 4	10.455
1: 7	11.76
1: 9	10.34
1: 11	----

表 3-3 表明：酯水比为 1: 7, 1: 4, 1: 9, 1: 2 的热敏变色储能复合材料，色差越来越小，表明变色性能依次降低，而 1: 11 未能成胶。这是由于当 r ($H_2O/TEOS=r$ mol 比) 值过小时，溶胶粘度增大，且 TEOS 水解不完全，出现凝聚不均匀，即转变为沉淀的状态；当 r 值过大时，溶质水化度增加，胶体中的含水量很大、粘度小、凝胶时间将延长，因为过量的水冲淡了缩聚物的浓度。两种情况皆不利于包覆变色材料，致使变色材料与其不能均匀地复合，影响复合材料的质量。

酯水比对胶凝时间的影响如图 3-1 所示：

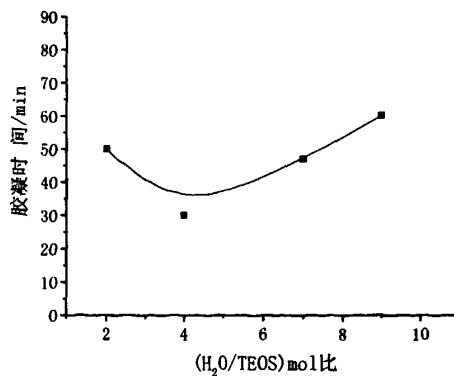


图 3-1 H_2O 与 TEOS 的摩尔比对凝胶时间的影响

图 3-1 表明：当 $r < 4$ 时，随着 r 的增加胶凝时间减小，当 $r > 4$ 时，随着 r 的增加，胶凝时间增加显著。这是因为： $r=4$ 为 TEOS 完全水解所需要的水的化学

计量数。当 $r < 4$ 时，随 r 增加，TEOS 水解后形成的 Si-OH 基团浓度增加，有利于缩聚反应的进行，因而凝胶时间减小；当 $r > 4$ 时，随 r 的增加，硅酸乙酯水解后形成的 Si-OH 基团浓度逐渐减小，基团间难以碰撞发生反应，同时，水作为缩聚反应的产物，浓度越大，对缩聚反应越不利，这两种因素导致了胶凝时间随 r 增加而增大。

综合考虑：当酯水比为 1:7 时，热敏变色材料效果最好且其胶凝时间不至于过长，因此宜选用酯水比为 1:7。

3.2.2 反应温度的确定

选取反应温度为 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃。采用基本工艺制备复合热敏变色材料样品，色差情况如表 3-4 所示：

表 3-4 反应温度的影响

反应温度	色差
40	10.108
50	10.630
60	11.76
70	8.561
80	8.319

表 3-4 表明：反应温度不同，样品的色差不同。反应温度为 40℃, 50℃, 60℃ 的样品，色差依次增大，基本上都显示出了较好的变色性能；反应温度为 70℃ 和 80℃ 的样品，色差减小，即变色能力下降。

这是由于：在反应过程中，TEOS 的水解速率随着温度的升高而升高，溶剂的挥发程度也逐渐加剧，当反应温度为 60℃ 时，TEOS 的水解速率与反应温度最为匹配，复合材料变色效果最好，当反应温度进一步升高时，溶剂挥发过快，破坏了凝胶的生长过程，因此产品质量下降。

反应温度对胶凝时间的影响如图：

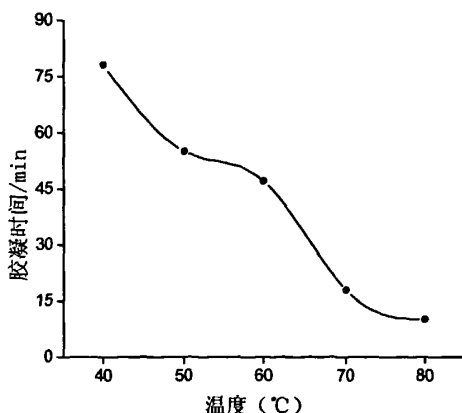


图 3-2 反应温度对胶凝时间的影响

图 4-7 表明：升高温度可以缩短体系的胶凝时间。这是由于 TEOS 本身的水解活性较低，体系的温度升高后，体系中分子的平均动能增加，分子运动速率提高，这样不仅提高了 TEOS 与水分子间的碰撞概率，而且使更多的 TEOS 分子成为活化分子，相当于提高了 TEOS 的水解活性，从而促进了水解反应的进行，最终使体系的胶凝时间缩短。

综合考虑：当反应温度为 60℃ 时，热敏变色储能复合材料变色效果最好且其胶凝时间不至于过长，因此宜选用反应温度为 60℃。

3.2.3 pH 值的确定

选取 pH 值为 1, 3, 5, 7, 9。采用基本工艺制备复合热敏变色材料样品，色差情况如表 3-5 所示：

表 3-5 pH 值的影响

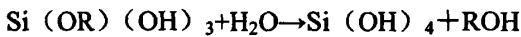
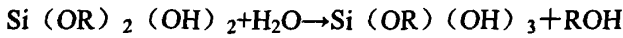
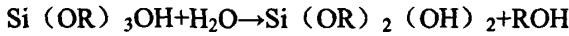
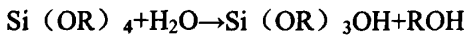
pH 值	色差
1	7.548
3	11.76
5	6.242
7	5.667
9	-----

表 3-5 表明：pH=3, pH=1, pH=5, pH=7 的色差依次减小，即表明样品变色性能依次变差，而 pH=9 时未能成胶。

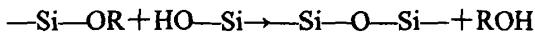
这是由于 pH 不同时，溶胶缩聚反应的机理不同所致。当 pH 小于 2（即 pH 小于 SiO₂ 溶胶粒子的等电点 IEP, isoelectric point, 溶胶粒子的电荷迁移为零）时，溶胶粒子表面可以吸附一定数量的 H⁺，通过分子振动及化学键的断裂，将产

生 $\equiv\text{Si}^+$ ，它可以进攻其他溶胶粒子中的 $\text{Si}-\text{OH}$ ，发生缩聚反应。其缩聚反应的机理是亲电反应机理，水解速度较快，但随着水解的进行，TEOS 水解活性因其分子上 $-\text{OR}$ 基团数量减少而下降，因而很难形成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，聚合反应较慢，多为脱醇缩聚反应，聚合物多为链状大分子。当 pH 大于2(即 pH 大于溶胶粒子的IEP)时，溶胶粒子表面可以吸附一定数量的 OH^- ，通过分子振动及化学键的断裂，将产生 $\equiv\text{SiO}^-$ ，它可以进攻其他溶胶分子的中心 Si 原子，发生缩聚反应。其缩聚反应机理是亲核反应机理，水解速度较慢，但醇盐水解活性却随分子上 $-\text{OR}$ 基团数量减少而增大，因而很容易生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，聚合反应较快，多为脱水缩聚反应，聚合物多为规则的网状大分子。具体反应如下：

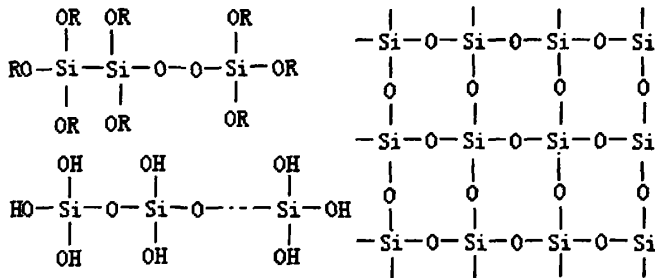
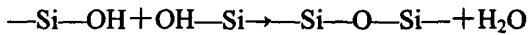
水解反应：



脱醇缩聚反应：



脱水缩聚反应：



二氧化硅溶胶聚合物（链状） 二氧化硅溶胶聚合物（粒状）

当溶胶聚合物形成链状大分子时，其结构形成松散的网络状态，这为变色材料的包覆提供了有利的条件，在其网络空隙中可以大量注入变色材料；当溶胶聚合物形成网状规则大分子时，实际上也就形成了二氧化硅晶体颗粒，这对于变色材料的包覆不利，其形成的网络空间较小，因此对于变色材料的包覆量也大为减少。

体系 pH 值对胶凝时间的影响如图3-3所示：

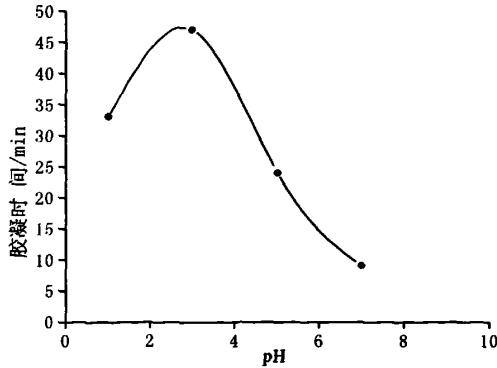


图 3-3 体系 pH 与胶凝时间的关系曲线

图 3-3 表明：随着 pH 的升高，胶凝时间先少量增加后显著减少，其拐点在 pH=2（溶胶粒子的 IEP）。这是因为：当 pH<2（即 pH 小于溶胶粒子的 IEP）时，其缩聚反应的过渡态为以氧为中心原子的三配位态 $\equiv\text{Si}(\text{OH}^+)\text{Si}\equiv$ ，过渡态失去 H^+ ，转化为产物。由于 H^+ 的存在，使得 $\equiv\text{Si}^+$ 的产生，过渡态形成变得容易。因而 $[\text{H}^+]$ 越大，即 pH 越小，缩聚反应进行得越快，体系胶凝时间越短；当 pH 大于 2（即 pH 大于溶胶粒子的 IEP）时，其缩聚反应的过渡态为以硅氧硅键为轴的三棱柱态 $\equiv\text{SiOSi}(\text{OH})^-(\text{OR})_3$ ，过渡态失去对位 OH ，转化为产物。由于 OH^- 的存在，使得 $\equiv\text{SiO}^-$ 离子容易产生，反应的过渡态容易形成。因而 $[\text{OH}^-]$ 越大，即 pH 越大，缩聚反应进行的越快，体系胶凝时间越短。

综合考虑：当 pH=3 时，样品变色能力最强，选择 pH=3 为宜。

3.2.4 陈化温度的确定

选取陈化温度分别为：50℃，60℃，70℃，80℃，90℃。采用基本工艺制备热敏变色储能复合材料样品，色差情况如表3-6所示：

表3-6 陈化温度的影响

陈化温度	色差
50	10.94
60	11.32
70	11.50
80	11.76
90	10.322

表 3-6 表明：陈化温度不同，样品色差不同。反应温度为 50℃，60℃，70℃，80℃ 的样品，色差逐渐增大，基本上都显示出了较好的变色能力；反应温度为 90℃ 的样品，色差减小，即变色能力下降。这是因为：随着陈化温度的提高，溶

剂的挥发速度加快，在 50℃到 80℃的范围内，其加快的程度不至于影响到成胶的过程，而当温度升高至 90℃时，对成胶效果的影响发生了突变，凝胶体系来不及响应溶剂挥发所造成的破坏，影响了变色材料与凝胶体系的包容性。

陈化温度对胶凝时间的影响：

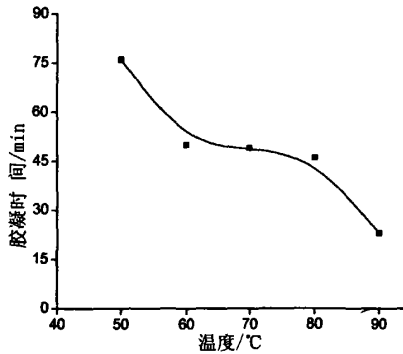


图 3-4 陈化温度对凝胶时间的影响

从图 3-4 中可以看出，随着陈化温度的提高，溶胶向凝胶转变的速度明显缩短，这是由于 TEOS 本身的水解活性较低，体系的温度升高后，体系中分子的平均动能增加，分子运动速率提高，这样不仅提高了 TEOS 与水分子间碰撞的概率，而且使更多的 TEOS 分子成为活化分子，相当于提高了 TEOS 分子的水解活性，从而促进了水解反应的进行，最终使体系的胶凝时间缩短。

综合考虑：当陈化温度在 50℃时，样品的凝胶时间最长，且变色效果也较差，90℃时虽然凝胶时间短，但变色效果也不是最好，而 80℃的变色效果最好且凝胶时间也略小于 60℃和 70℃，因此最终选择陈化温度为 80℃。

3.2.5 热敏变色材料加入量的确定

选取热敏变色材料加入量分别为：8g，10g，12g，14g，16g。采用基本工艺制备热敏变色储能复合材料样品。色差情况如表3-7所示：

表3-7 变色材料加入量的影响

材料加入量	色差
8	6.031
10	7.534
12	9.674
14	11.76
16	12.233

表 3-7 表明样品在加入量为 8g、10g、12g、14g 和 16g 时变色能力依次增强，

即变色材料含量越多,复合热敏变色材料的变色能力越强。但在实验中发现当加入量为 8g、10g、12g 和 14g 时,复合热敏变色材料在温度为 80℃ 时,仍可呈固态。但当继续增加变色材料量为 16g 时,包覆效果变差,即超出了凝胶的包覆能力,复合相变材料变的较软,不能很好的固化。

原因是变色材料的加入,一方面,变色材料在溶胶颗粒表面形成吸附层,使得胶体颗粒变大;另一方面,由于变色材料的加入,促进了小溶胶颗粒之间的团聚,形成小簇团。由于布朗运动,这些小簇团相互碰撞或渗透,形成大簇团,逐步形成三维网络的凝胶结构,迅速凝胶化。因此,当变色材料的加入量过大时,容易使胶体中变色材料在胶体颗粒中的填充不均匀,并会破坏凝胶的生长过程,会导致胶体出现分层现象。

综上选择热敏变色材料加入量为 14g。

3.2.6 正交实验复合热敏变色储能材料

为了系统考察制备工艺条件对热敏变色储能复合材料变色情况和储能性能的影响,以及各工艺条件对复合材料质量的影响权重进行比较。选定了以下五个制备过程中的主要因素:酯水比、变色储能材料用量、pH 值、陈化温度、反应温度,正交实验采用 $L_{25}(5^5)$ 正交表,各因素水平值见表 2-4,并以变色前后的总色差 ΔE 和降温时间 M 作为试验的指标。

表 3-8 试验因素及水平设置表

因素 \ 水平	1	2	3	4	5
A 酯水比	1: 5	1: 6	1: 7	1: 8	1: 9
B 材料用量/g	12	13	14	15	16
C pH 值	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
D 反应温度/℃	50	55	60	65	70
E 陈化温度/℃	70	75	80	85	90

(1) 溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B

表 3-9 试验设计方案[$L_{25}(5^5)$]正交表

样品号	A	B	C	D	E	ΔE	M
1	1	1	1	1	1	8.131	186
2	1	2	2	2	2	9.038	454
3	1	3	3	3	3	10.648	658
4	1	4	4	4	4	10.831	667
5	1	5	5	5	5	11.443	716

6	2	1	2	3	4	8.210	209
7	2	2	3	4	5	9.541	473
8	2	3	4	5	1	9.872	514
9	2	4	5	1	2	10.198	522
10	2	5	1	2	3	11.812	768
11	3	1	3	5	2	9.824	275
12	3	2	4	1	3	10.235	512
13	3	3	5	2	4	11.062	603
14	3	4	1	3	5	11.790	715
15	3	5	2	4	1	12.133	893
16	4	1	4	2	5	8.195	207
17	4	2	5	3	1	9.376	423
18	4	3	1	4	2	9.957	556
19	4	4	2	5	3	10.878	707
20	4	5	3	1	4	12.015	812
21	5	1	5	4	3	8.217	213
22	5	2	1	5	4	9.392	436
23	5	3	2	1	5	10.382	578
24	5	4	3	2	1	11.791	712
25	5	5	4	3	2	12.619	865

I	50.091	42.577	51.082	50.961	51.303
II	49.633	47.582	50.641	51.898	51.636
III	55.044	51.921	53.819	52.643	51.790
IV	50.421	55.488	51.752	50.679	51.510
V	52.401	60.022	50.296	51.409	51.351
I/5	10.018	8.515	10.216	10.192	10.261
II/5	9.927	9.516	10.128	10.380	10.327
III/5	11.001	10.384	10.764	10.529	10.358
IV/5	10.084	11.098	10.350	10.136	10.302
V/5	10.480	12.004	10.059	10.282	10.270
R	1.074	3.489	0.705	0.393	0.097

I	2681	1090	2661	2610	2728
II	2486	2298	2841	2744	2672
III	2998	2909	2930	2870	2858
IV	2705	3323	2765	2802	2727
V	2804	4054	2477	2648	2689
I/5	536	218	532	522	546
II/5	497	460	568	549	534
III/5	596	582	586	574	572
IV/5	541	665	553	560	545
V/5	561	811	495	530	538
R	99	593	91	52	38

(2) 溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B

表 3-10 试验设计方案[L₂₅(5⁵)正交表

样品号	A	B	C	D	E	ΔE	M
1	1	1	1	1	1	25.364	207
2	1	2	2	2	2	28.476	477
3	1	3	3	3	3	31.577	679
4	1	4	4	4	4	31.732	685
5	1	5	5	5	5	34.580	740
6	2	1	2	3	4	25.463	231
7	2	2	3	4	5	28.589	494
8	2	3	4	5	1	28.712	536
9	2	4	5	1	2	31.379	557
10	2	5	1	2	3	34.740	786
11	3	1	3	5	2	28.698	296
12	3	2	4	1	3	31.534	537
13	3	3	5	2	4	34.632	625
14	3	4	1	3	5	34.788	736
15	3	5	2	4	1	37.121	914
16	4	1	4	2	5	25.235	229
17	4	2	5	3	1	28.326	448
18	4	3	1	4	2	28.981	575
19	4	4	2	5	3	31.617	729

20	4	5	3	1	4	37.018	835
21	5	1	5	4	3	25.145	226
22	5	2	1	5	4	28.410	458
23	5	3	2	1	5	31.397	599
24	5	4	3	2	1	34.479	734
25	5	5	4	3	2	37.385	887

I	151.729	129.905	152.283	156.692	154.002
II	148.883	145.335	154.074	157.562	154.919
III	166.773	155.299	160.361	157.539	154.613
IV	151.177	163.995	154.598	151.568	157.255
V	156.816	180.844	154.062	152.017	154.589
I/5	30.346	25.981	30.457	31.338	30.800
II/5	29.777	29.067	30.815	31.512	30.984
III/5	33.355	31.060	32.072	31.508	30.923
IV/5	30.235	32.799	30.920	30.314	31.451
V/5	31.363	36.169	30.812	30.403	30.918
R	3.578	10.188	1.615	1.198	0.651

I	2788	1189	2762	2735	2839
II	2604	2414	2950	2851	2792
III	3108	3014	3038	2981	2957
IV	2816	3441	2874	2894	2834
V	2904	4162	2596	2759	2798
I/5	558	238	552	547	568
II/5	521	483	590	570	558
III/5	622	603	608	596	591
IV/5	563	688	575	579	567
V/5	581	832	519	552	560
R	101	594	89	49	33

由上表可得知：影响复合材料变色和调温时间的各因素极差大小顺序依次为：B>A>C>D>E。

变色储能材料的加入量影响最为显著，对调温时间和变色效果的影响所占权

重最大，这是因为该材料在调温和变色过程中起主要作用，加入量越大，其调温和变色性能越明显。但是过多的加入又会超过网络结构的包裹能力，使复合材料不能很好的固化。

其次为酯水比，它对实验结果的影响也较显著，因为溶胶—凝胶过程是酯的水解—缩聚过程，水的量过小时，会使酯水解不完全，大大影响了之后形成凝胶的包裹能力，水的量过大时，又会影响缩聚反应的进行，甚至在加入相变材料后出现分层现象，不利于相变材料的包裹，也造成凝胶时间延长。

pH 值也会对实验结果产生较显著的影响，因为实验中盐酸为催化剂，在酸性条件下， H^+ 先进攻 TEOS 分子中的一个—OR 并使之质子化，造成电子云向—OR 偏移，使硅原子核的另一侧表面空隙加大并呈现亲电子性，负电性较强的 Cl^- 进攻 Si^{2+} 使 TEOS 水解。而 TEOS 的水解情况会影响之后凝胶包裹相变材料的能力。

反应温度对实验结果也有影响，因为在反应过程中，TEOS 的水解速率随着温度的升高而升高，但是水解速率应与反应时间匹配。不然在反应过程中进行的搅拌会影响凝胶的网状结构，继而影响凝胶的包裹能力。

陈化温度所占权重最少，它对复合材料的变色和调温能力影响最小。

由正交试验确定的最佳工艺条件为变色材料加入量为 14g，酯水比为 1:7(mol)，pH 值为 3，反应温度为 60℃，陈化温度为 80℃。

3.2.7 热性能测试

由于采用相变材料作为变色材料的溶剂，其具有存储热量的性能。因此对采用最佳工艺制备出的溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂B和溴甲酚紫/硼酸/溶剂B两种组分的复合材料放置于模拟环境中，对其在升降温过程中的热性能进行测试，结果如下图所示：

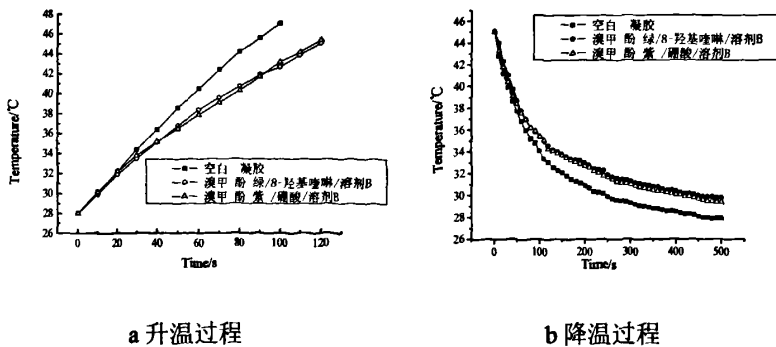


图 3-5 复合热敏变色储能材料的调温性能曲线

从图 3-5 可以看出,两种复合材料的调温性能与空白凝胶相比都具有良好的调温性能,并且两种材料虽然采用的隐色体和显色体不同,但是具有储能效果的醇是相同的,而且用量是也一样,因此,从图中可以看出,两种材料的升温 and 降温曲线几乎重合,且具有显著的储热性能。

3.2.8 红外谱图分析

本文对采用溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B 组份制备的复合前后的变色材料进行红外测试,观察复合前后物质的情况,结果如下:

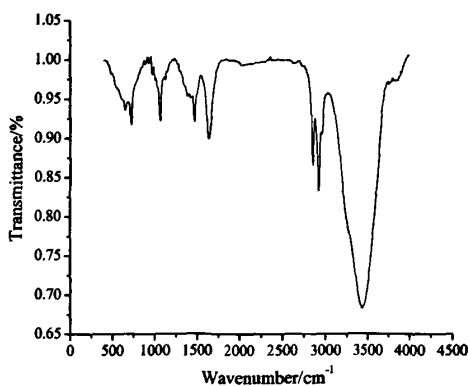


图 3-5 变色储能材料红外谱图

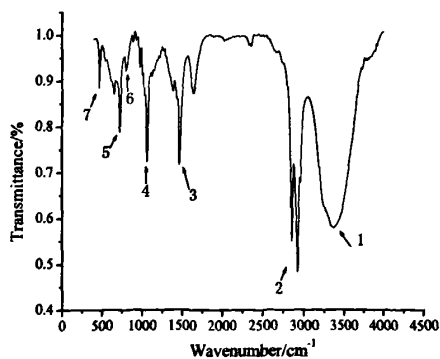


图 3-6 变色储能复合材料红外谱图

表 3-11 红外谱图分析

序号	波数/cm ⁻¹	特征
1	3298	-OH 特征吸收峰
2	2980,2850	饱和烃 C-H 的伸缩振动吸收
3	1467	CH ₃ 不对称弯曲振动及 CH ₂ 剪式振动
4	1063	C-O 伸缩振动

5	724	(-CH ₂) _n 的摇摆振动 n>4
6	797	Si-O 伸缩振动
7	465	四面体 Si-O 弯曲振动

图 3-5 和图 3-6 为材料复合前后的红外谱图。其中 3298cm⁻¹ 为 -OH 特征吸收峰；2980 cm⁻¹、2850 cm⁻¹ 为饱和烃 C-H 的伸缩振动；1467 cm⁻¹ 对应 CH₃ 不对称弯曲振动及 CH₂ 剪式振动；1063 cm⁻¹ 对应 C-O 伸缩振动；724 cm⁻¹ 为 (-CH₂)_n (n>4) 的摇摆振动吸收；这些分别与表 3-11 中序号 1~5 相对应，说明两物质具有相同官能团，相变材料已经进入复合材料内。

其中 797 cm⁻¹ 对应 Si-O 的伸缩振动；四面体 Si-O 弯曲振动在波数为 453 cm⁻¹ 左右；1643 cm⁻¹ 处有弱吸收峰，HOH 的弯曲振动，主要是毛细孔水和放置后表面吸水。这些与表 3-11 中序号 6~7 大致相符，复合材料含有 SiO₂ 对应的特征吸收峰，说明相变材料 X 被包覆于 SiO₂ 三维网状结构内，进而构成了热敏变色储能复合材料。

另外，通过对比曲线发现，曲线上没有新的吸收峰，说明没有其他物质产生。由此可以证明，复合材料仅由热敏变色材料和 SiO₂ 构成，两者之间仅是简单的嵌合关系，没有新物质生成。

3.3 本章小结

- (1) 采用溶胶-凝胶法成功制备出了热敏变色储能复合材料。
- (2) 通过单因素分析和正交实验确定出制备复合材料的最佳工艺为：变色材料加入量为 14g，酯水比为 1: 7(mol)，pH 值为 3，反应温度为 60℃，陈化温度为 80℃。
- (3) 对采用最佳工艺制备出的两种热敏变色储能复合材料进行升降温测试，结果表明与空白样品相比，复合材料具有良好的热性能。
- (4) 红外测试表明，热敏变色储能材料和 SiO₂ 之间仅是简单的嵌合关系，复合材料中没有新官能团生成。

第四章 热敏变色储能纺织品的制备及研究

4.1 实验准备

4.1.1 主要试剂

表 4-1 主要试剂

名称	规格	生产商
溶剂 B (有机 脂肪醇类)	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
溴甲酚紫	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
硼酸	分析纯 (AR)	天津市化学试剂三厂
HCL	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
正硅酸乙酯 (TEOS)	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
乙醇	分析纯 (AR)	天津市科密欧化学试剂有限公司
T/C 织物	65/35, 45×45, 110×76	“天一” 纺织集团有限公司

4.1.2 仪器与设备

表 4-2 主要设备

名称	规格及型号	厂家
电子天平	LT (百分之一)	沈阳龙腾电子有限公司
数位温度表	JT1310	深圳市经腾威实业有限公司
生化培养箱	LRH-150	上海一恒科技有限公司
恒温加热磁力搅拌 器	DF-101S	河南省巩义市英峪予华仪器厂
针板拉幅式焙烘机	DK-5E	日本
气压实验轧液机 强力机	NM-450 YCO65	日本 山东莱州电子仪器有限公司

4.1.3 热敏变色材料的制备

按一定比例称取溴甲酚紫、硼酸和溶剂 B 于烧杯中, 采用 90℃ 水浴加热搅拌

1 小时。

4.1.4 热敏变色储能复合材料的制备

按一定比例将 TEOS、蒸馏水、乙醇于烧杯中均匀混合，置于磁力搅拌器中并保持恒温水浴。高速磁力搅拌 15min 后，用盐酸调节 pH，继续搅拌 30min 后，加入一定量热敏变色材料，之后继续高速搅拌 105min。

4.1.5 热敏变色储能织物的制备

织物在热敏变色储能复合材料溶胶里浸泡→二浸二轧→预烘→焙烘→热敏变色储能织物样品

4.1.6 测试方法

(1) 样品变色前后色差的测定

采用 SF—600 分光光度测色仪对变色前后的样品进行测试，并读取变色前后的色差值。

(2) 降温时间

把织物样品置于生化培养箱中，加热至 45℃ 后开始降温，每间隔十秒读一次数，然后以时间为横坐标、温度为纵坐标，绘制降温过程时间-温度曲线。

(3) 增重率

单位面积织物上的增重，单位为 g/m^2 。

$$\text{增重率} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

其中： W_1 —处理前织物的重量(g)； W_2 —处理后织物的重量(g)；

(4) 物理机械性能

参照 GB/T3923.1-1997 条样法，用强力机测试织物的物理机械性能。

4.2 实验结果与讨论

4.2.1 浸泡时间的选择

织物在溶胶里浸泡时间不同会影响织物上变色储能材料的增重率，因此，对不同浸泡时间下（10s、20s、30s、40s、50s、60s、90s、120s、180s 和 240s）的织物增重率进行测试，结果如下图所示：

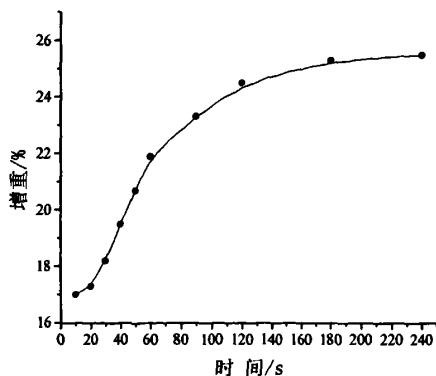


图 4-1 不同浸泡时间下织物的增重率

从图中可以看出，在 180s 之前，织物的增重率随浸泡时间的延长而急剧增加，当达到 180s 后曲线趋于平衡，这说明当刚放入织物进入溶胶后，织物吸附剧烈，在 180s 左右，吸附量接近饱和。

4.2.2 浸泡时间的确定

从上图可以看出，织物放置于溶胶里 180s 左右增重率趋于平衡，因此选取 10s、30s、50s、90s 和 180s 作为参数选择，对制备出的热敏变色储能织物变色前后的色差和降温曲线进行测试，其结果如下：

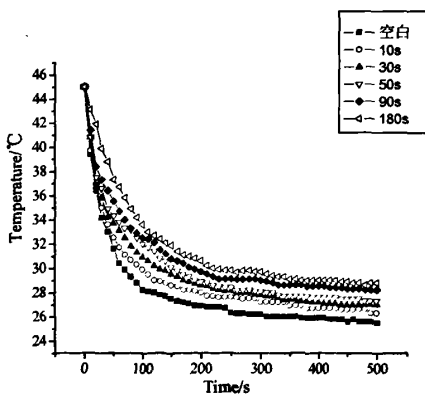


图 4-2 浸泡时间对织物的热性能的影响

表 4-3 浸泡时间的影响

浸泡时间	10s	30s	50s	90s	180s
色差	24.316	29.539	30.871	31.466	31.851

从图 4-2 中可以看出，与空白织物相比，经溶胶浸泡整理后织物表面温度下降明显缓慢，显示出了良好的调温性能，并且随着浸泡时间的延长，调温效果越

明显，在 180s 的时候降温更加缓慢。

从表 4-3 中可以看出，不同浸泡时间下的织物变色前后的色差并不相同，随着浸泡时间的延长，其色差也逐渐增大，在 180s 为最大值。

综上所述，为了使织物具有良好的储能性能和变色性能，选取 180s 作为织物的最佳浸泡时间。

4.2.3 预烘条件的确定

预烘条件是影响热敏变色储能织物的变色和储能性能的因素之一。预烘时间太短，预烘温度过低，会造成织物仍然呈现一种湿态，会影响复合热敏变色储能材料溶胶向凝胶的转变；预烘时间太长，预烘温度过高，复合材料中相变材料等有效物质挥发过多，单位面积织物上相变材料的量减少，从而给织物热性能带来负面影响，同时也会影响织物的变色性能。

4.2.3.1 预烘时间的确定

为了寻求适合的预烘时间，选取 4min、5min、6min、7min 和 9min 作为实验参数，分别对整理后变色储能织物的变色和储能性能进行测试，结果如下：

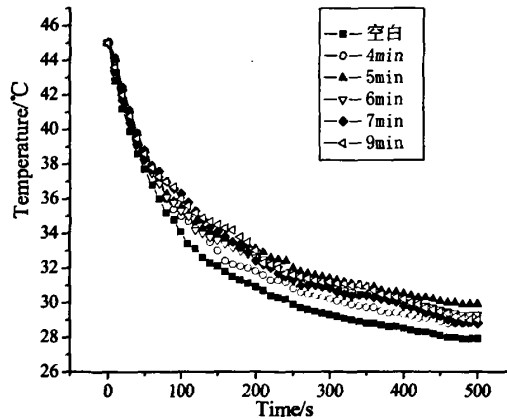


图 4-3 预烘时间对织物的热性能的影响

表 4-4 预烘时间的影响

预烘时间	4min	5min	6min	7min	9min
色差	29.932	32.151	31.850	31.289	30.738

从图 4-3 中可以看出，与空白织物相比，经整理后的织物表面温度下降明显缓慢，显示出了良好的调温性能。不同预烘时间下的织物样品降温曲线差别不大，在 4min 时的调温性能稍差，因此选取 5min 作为预烘时间。

从表 4-4 中可以看出,不同预烘时间下的织物样品变色前后的色差差别不是很大,只有 4min 稍微小一点,说明织物上的溶胶都基本上转变成了凝胶。

综上所述,选取 5min 作为工艺的预烘时间。

4.2.3.2 预烘温度的确定

为了寻求适合的预烘温度,选取 65℃、70℃、75℃、80℃和 90℃作为实验参数,分别对整理后变色储能织物的变色和储能性能进行测试,结果如下:

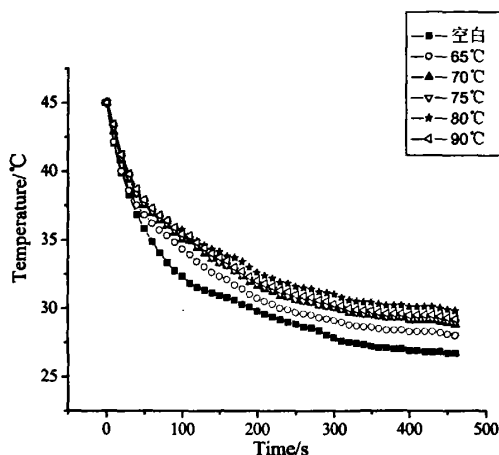


图 4-4 预烘温度对织物的热性能的影响

表 4-5 预烘温度的影响

预烘温度	65℃	70℃	75℃	80℃	90℃
色差	31.122	31.735	32.496	32.510	31.897

从图 4-4 中可以看出,在 35℃之前,相变材料未发生相变,各曲线形状相同。35℃以后,相变材料发生液-固相变,凝固吸热,减缓了温度的下降。可以看出,与空白织物相比,调温织物表面温度下降明显缓慢,显示出良好的调温性能。另外,图中表明织物在 80℃的预烘温度下储热性能最佳。这是由于温度过低会影响溶胶向凝胶的转变,从而影响其调温性能;而温度过高,相变材料容易挥发,单位面积织物上相变材料的量减少,同样也会影响织物的调温性能。

从表 4-5 中可以看出预烘温度在 75℃和 80℃条件下的色差值最大,这是由于温度过低会影响凝胶的形成,而过高的温度会导致相变材料的挥发,由于相变材料是在变色材料中作为溶剂,因此也会影响其变色性能。

综上所述,选取 80℃作为工艺的预烘温度。

4.2.4 焙烘条件的确定

焙烘条件是影响热敏变色储能织物的变色和储能性能的因素之一。焙烘时间太短,焙烘温度过低,会降低复合材料与织物之间的结合牢度;相反,焙烘时间太长,焙烘温度过高,又会使相变材料等有效物质挥发过多,从而给织物的变色性能和储能性能带来负面影响。

4.2.4.1 焙烘时间的确定

为了寻求适合的焙烘时间,选取 1.5min、2min、3min、3.5min 和 4min 作为实验参数,分别对整理后变色储能织物的变色和储能性能进行测试,结果如下:

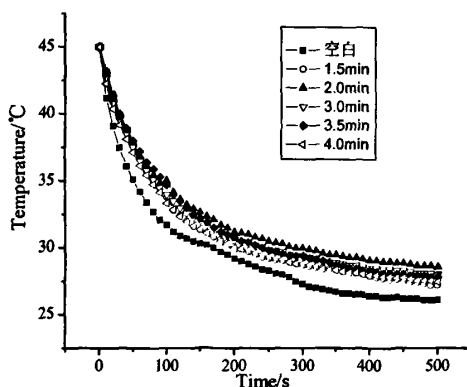


图 4-5 焙烘时间对织物的热性能的影响

表 4-6 焙烘时间的影响

焙烘时间	1.5min	2min	3min	3.5min	4min
色差	32.134	32.479	31.976	31.035	30.769

从图 4-5 中可以看出,与空白织物相比,经整理后的织物表面温度下降明显缓慢,显示出了良好的调温性能。不同焙烘时间下的织物样品降温曲线差别不大,在 2min 时的调温性能稍好。

从表 4-6 中可以看出,不同焙烘时间下的织物样品变色前后的色差差别不是很大,3.5min 和 4min 稍差,可能是因为焙烘时间过长造成相变材料的微弱挥发造成。

综上所述,选取 2min 作为焙烘时间。

4.2.4.2 焙烘温度的确定

为了寻求适合的焙烘温度,选取 80°C、90°C、100°C、110°C 和 120°C 作为实验参数,分别对整理后变色储能织物的变色和储能性能进行测试,结果如下:

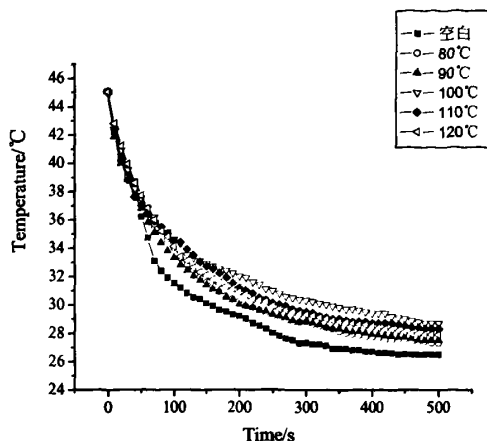


图 4-6 焙烘温度对织物的热性能的影响

表 4-7 焙烘温度的影响

焙烘温度	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C
色差	31.138	32.375	33.267	32.597	31.557

从图 4-6 中可以看出,与空白织物相比,经整理后的织物表面温度下降明显缓慢,显示出了良好的调温性能。由于焙烘温度的过高或则过低都会影响织物的储能性能,从图中表明,在 100°C 时织物的调温性能最好。

从表 4-7 中可以看出,不同焙烘温度下的织物样品变色前后的色差在 100°C 时最大,80°C 和 120°C 最差。

综上所述,选取 100°C 作为焙烘的最佳温度。

4.2.5 织物的物理机械性能

为了考察浸-轧-烘工艺对织物机械性能的影响,对整理前、后织物强力及断裂伸长率进行测试。对比结果见表 4-8 所示:

表 4-8 整理前、后织物的物理机械性能

	经向强力/N	断裂伸长率/%	纬向强力/N	断裂伸长率/%
整理前	762.0	13.6	448.0	22.8
整理后	848.6	13.1	456.0	19.6
变化率/%	11.4	-3.7	1.7	-14

从表 4-8 中可以看出,整理后织物比空白织物的经、纬向强力均有所提高,而断裂延伸率却略微有所降低,但整体物理机械性能变化不大。这是因为热敏变色储能复合材料仅仅只是作用在织物表面,并没有深入涉及纤维内部,对纤维内部结构不构成影响,因而整理前后织物强力变化不大。但由于织物经整理后在纱线表面沉积了大量细小的复合材料颗粒,在赋予织物热性能和变色性能的同时,

增强了纤维之间的抱合作用，同时提高抵御外界作用力的能力，因而整理后织物强力有所提高。另外，由于众多的颗粒增加了纤维之间的摩擦力，从而限制了纤维之间的相互移动，导致断裂伸长率的降低。总之，整理前后织物机械性能变化不大，处理工艺对织物服用性能不构成影响。

4.3 本章小结

- (1) 通过浸-轧-烘工艺使热敏变色储能复合材料沉积到织物上，制备出具有热敏变色和储能调温双重功能的功能纺织品。
- (2) 通过单因素分析得出制备工艺为：浸泡时间 180s，预烘时间 5min，预烘温度 80℃，焙烘时间 2min，焙烘温度 100℃。
- (3) 织物经整理后机械性能变化不大，处理工艺对织物强力不构成影响。

第五章 结论

经过一年多的实验研究,已经基本完成了预期的各项工作,采用溶胶-凝胶法解决了当前存在的一些技术难题。本课题的研究工作大致分为三个部分:第一部分是热敏变色储能材料的制备;第二部分是采用溶胶-凝胶法对热敏变色储能材料进行复合,第三部分是采用浸-轧-烘工艺使复合材料与纺织品相结合。经过反复的实验和论证后,得出了以下结论:

- (1) 采用有机醇类化合物作为溶剂,对隐色体和显色体进行复配,制备出变色效果显著的五种热敏变色材料。通过对这五种变色材料的变色效果进行测试,得出隐色体、显色体和溶剂的最佳质量比例:溴甲酚绿/8-羟基喹啉/溶剂 B 为 1:2:50;溴甲酚绿/ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /溶剂 B 为 1:4:60;溴甲酚紫/ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /溶剂 B 为 1:3:50;溴甲酚紫/硼酸/溶剂 B 为 1:3:40;溴甲酚紫/双酚 A/溶剂 B 为 1:4:60。
- (2) 采用溶胶-凝胶法对热敏变色材料进行复合,通过单因素分析和正交实验确定出制备复合材料的最佳工艺:变色材料加入量为 14g,酯水比为 1:7(mol),pH 值为 3,反应温度为 $60^\circ C$,陈化温度为 $80^\circ C$ 。对采用最佳工艺制备出的两种热敏变色储能复合材料进行升降温测试,结果表明与空白凝胶相比,复合材料具有良好的热性能。
- (3) 红外测试表明,热敏变色材料和 SiO_2 之间仅是简单的嵌合关系,复合相变材料中没有新官能团生成。
- (4) 通过浸-轧-烘工艺使热敏变色储能复合材料沉积到织物上,制备出具有热敏变色和储能调温双重功能的功能性纺织品。通过单因素分析得出最佳制备工艺:浸泡时间 180s,预烘时间 5min,预烘温度 $80^\circ C$,焙烘时间 2min,焙烘温度 $100^\circ C$ 。
- (5) 织物经整理后机械性能变化不大,处理工艺对织物强力不构成影响。

参考文献

- [1] 毛庆禄, 赵贵文, 可逆热变色材料, 化学世界, 1994, 第四期:169~172
- [2] 吴道掇, 周世光, 应用化学, 1991, 8(2): 69
- [3] Valmalette JC, Gavarrri J R, Sol.Energy. Mater SolCells, 1994, 83(2): 135
- [4] Ikuya T, Mitsuhiro H, Tetsu Jchi K, Jpa J Appl, Phys, Part 2, 1996, 35(4): 488
- [5] Danping C, Yoshinari M, Tokuro Nr, Akjyoshi O J, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, 104: 79
- [6] Donia A M, Thermcehimica Act, 1998, 217: 825
- [7] Donia A M, Amer S A, Ayaad M M, Thermochimica Acta, 1989, 187: 189
- [8] Donia A M, Ebeid E M, Thermochimica Acta, 1988, 131: 1
- [9] Donia A M, Boraey H A, Transition Met, Chem, 1993, 18: 315
- [10] Matsumoto N, Kimoto K, Ohyoshi At Maeda Y, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1984, 57: 3307
- [11] Ihara Y, FukuiT, Thermochimiea Acta, 1994, 236: 199
- [12] Laenova LG, Yudina NG, Ikorskii VN, Varnek VA, et al, Polyhedron.1995, 14(10): 1333
- [13] Taha A, Linert W, Fukuda Y.J.Coord, Chem, 1993, 30: 53
- [14] Ryuichi I, Kyoko K, Hiroshi O, Shin'ichi I, et al, J Mol, Struet, 1995, 345: 159
- [15] Pariya C, Ghosh A, Chaudhuri N R J, Chem ReS (S), 1994: 488
- [16] Chandi P, AshutoshG, Mohan MB, BLna N, et al, Polyhedron, 1998, 17(19): 326
- [17] Bloomquist D R, Willett R D, Coord.Chem Rev, 1982, 47: 125
- [18] 周家茁, 周世光等, 国防科技大学学报, 1991, 13(1): 45
- [19] Masaaki T, Masahim I, Kentaro K.Z, et al, 1995, 50(4): 545
- [20] 张团红, 胡小玲等, 可逆示温材料的变色机理及应用进展, 涂料涂装与电镀, 2006, 8第四卷第四期: 15~20
- [21] 朱传方, 徐汉红, 可逆热色性化合物的研究进展, 化学进展, Vol.13(4), July, 2001: 261~267
- [22] 张团红, 胡小玲等, 可逆示温材料的变色机理及应用进展, 涂料涂装与电镀, 2006, 8第四卷第四期: 15~20
- [23] 宋肇棠, 调温纤维及其纺织品, 印染助剂, 2004, 3(21): 1~4
- [24] 徐祖耀, 相变原理, 科学出版社, 2000, 116~122

- [25] 张东, 周剑敏, 吴科如, 相变储能材料的相变过程温度模型, 同济大学学报(自然科学版), 2006, 34(7): 928~932
- [26] Hammond MJ, Reversible liquid/solid phase change compositions, United States Patent 5, 785, 884, July 28, 1998
- [27] D.Feldman, M.M.Shapiro, D.Banu, Organic phase change materials for thermal energy storage, Solar Energy Materials, 1986, 13, 1~10
- [28] 李爱菊, 张仁元, 黄金, 定形相变蓄能材料的研究进展及其应用, 新技术新工艺, 2004, (2): 45~48
- [29] 余晓福, 张正国, 王世平, 复合蓄热材料研究进展, 新能源, 1999, 21(9): 35~38
- [30] 郑立辉, 方美华, 程四清, 微胶囊化石蜡的制备和热性能, 应用化学, 2004, 21(2): 200~202
- [31] 蔡利海, 张兴祥, 相变材料微胶囊的研究与应用, 材料导报, 2002, 16(12): 61~64
- [32] 邹光龙, 兰孝征, 谭志诚, 正十六烷聚脲微胶囊化相变材料, 物理化学学报, 2004, 20(1): 90~93
- [33] Akiyama T, Yagi J, Encapsulation of phase change materials for storage of high temperature waste heat, High Temperature Materials and Processes, 2000, 19(3-4): 219~222
- [34] Fossett AJ, Maguire MT, Kudirka AA, et al, Avionics passive cooling with microencapsulated phase change materials, Journal of Electronic Packaging, 1998, 120(3): 238~242
- [35] 李辉, 方贵银, 具有多孔基体复合相变储能材料研究, 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 842~844
- [36] 张正国, 文磊, 方晓明, 复合相变储热材料的研究与发展, 化工进展, 2003, 22(5): 462~465
- [37] 吕社辉, 郭元强, 陈鸣才, 复合高分子相变材料研究进展, 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 37~40
- [38] 张伟, 黄荣荣, 俞强, 高分子固-固相转变储能材料的研究进展, 现代塑料加工应用, 2003, 15(63): 52~56
- [39] 黄剑锋, 溶胶-凝胶原理与技术, 北京: 化学工业出版社, 2005
- [40] D. C. MACLAREN, M. A. WHITE, Design rules for reversible thermochromic mixtures, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2005, 40: 669~676

发表论文和科研情况

一、发表论文:

1. 易世雄, 马晓光, 溶胶-凝胶法制备热敏变色复合材料的工艺研究, 天津工业大学学报, 2008, 27 (5): 75~79
2. Yi Shi-xiong, Ma Xiao-guang, Zhang Ying, Preparation of Composite Phase Change Material Based on Sol-Gel Method and Its Temperature-Adjustable Textile, Journal of Donghua University (已录用)
3. 易世雄, 马晓光, 相变储能材料溶胶-凝胶复合法研究, 天津工业大学学报(已录用)
4. 张莹, 马晓光, 易世雄, 硅烷偶联剂对复合相变材料性能的影响, 纺织学报(已录用)

二、参与完成项目

“蓄热调温纺织材料关键性问题及可行性研究”, 2005Z17, 福建省重大科技计划项目。

致 谢

两年多的求学生涯即将结束，在论文完成之际，我要借此机会向这两年半来指导、关爱和帮助过我的老师和同学们表示衷心的感谢！

本论文是在导师马晓光教授的悉心指导下完成的。从论文的选题、资料的收集、实验的顺利进行、到论文的完成及定稿，马老师都倾注了大量的心血。马老师严谨的治学态度、精深的学术造诣、平易近人的作风，不仅为本论文的开展创造了宽松、自由的学术环境，而且在生活上给予了我无微不至的照顾和关怀，使我在培养独立从事科研工作的能力的同时也丰富了学习生活。在此，谨向我的导师马晓光教授表示最诚挚的感谢和崇高的敬意。

本论文的顺利完成还要感谢材化学院的张宝华、刘建勇、杨文芳等老师的无私帮助，他们在实验仪器使用和测试方面提供了大力支持，为我课题研究的顺利进行提供了有力保障，特此向他们表示诚挚的谢意。另外，我要感谢我的小师妹06级研究生张莹和师弟07级研究生李青在我实验过程中对我提出了宝贵意见，另外，04级本科生李群根和范玉峰等同学对本论文的完成也做了很多工作，付出了很大心血，这里一同向他们表示感谢。

最后，我要特别感谢我的父母在我二十多年的求学生涯中，始终给予我巨大的支持和鼓励，是他们最真挚、无私的爱给了我克服一切困难的勇气和力量，他们的支持是我永远的精神支柱和不断进取的动力，我的论文里也闪烁着他们的汗水！愿我的父母永远健康、幸福！

感谢所有关心和帮助过我的人们，谢谢！

易世雄

2008年12月于工大