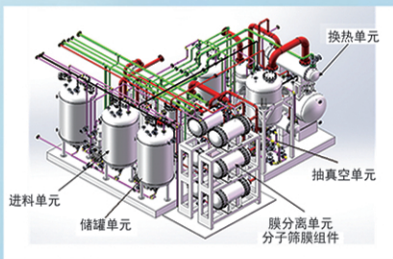




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

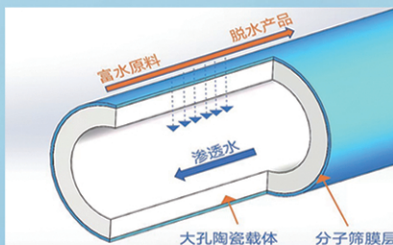


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

特种染料与颜料

宽温域热敏变色可擦笔微胶囊 色浆的制备及性能

李 彬^{1,2}, 蒋博睿^{1,2}, 姜 爽^{1,2*}, 张天永^{1,2*}

(1. 天津大学 化工学院 天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300354; 2. 天津市功能精细化学品技术工程中心, 天津 300354)

摘要: 以 3,3-双(4-二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯肽(结晶紫内酯, CVL)为隐色剂、双酚 AF (BPAF) 或 1-萘酚 (NPH) 或双酚 S (BPS) 为显色剂、4-苄氧基苯基乙基癸酸酯 (DPE) 或 1-十八酸 (STA) 或苯甲酸苯酯 (PBE) 为固体溶剂, 制备了三组分芯材复合物; 然后, 以脲醛树脂为壁材, 通过原位聚合方式对芯材进行微胶囊化, 制备了微胶囊色浆, 并对样品进行 SEM 表征。考察了 $m(\text{隐色剂}) : m(\text{显色剂}) : m(\text{固体溶剂})$ 、微胶囊色浆制备工艺、芯材和壁材质量比(简称芯壁比, 下同)对芯材和微胶囊色浆的粒径分布、消色和显色温度、稳定性的影响。结果表明, $m(\text{CVL}) : m(\text{BPAF}) : m(\text{DPE})=1 : 2 : 50$ 制备的三组分芯材的消色温度 $>55\text{ }^\circ\text{C}$, 并具有良好的变色滞后能力; 在质量分数 7% 的聚(甲基乙烯基醚马来酸酐)为乳化剂、乳化转速 10000 r/min、乳化时间 75 min、芯壁比 1 : 2 的条件下制备的微胶囊平均粒径为 879 nm, 多分散系数为 0.122, 色浆消色温度为 57~61 $^\circ\text{C}$, 完全显色温度为 -15~-20 $^\circ\text{C}$ 。制得的色浆色彩性质良好, 可擦性能符合 QB/T 2993—2015 使用要求。

关键词: 结晶紫内酯; 热致变色; 微胶囊; 脲醛树脂; 乳化工艺; 特种染料与颜料

中图分类号: TQ621; TQ622 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 02-0455-10

Preparation of wide temperature range thermochromic color-changing erasable pen microcapsule color paste

LI Bin^{1,2}, JIANG Borui^{1,2}, JIANG Shuang^{1,2*}, ZHANG Tianyong^{1,2*}

(1. Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China; 2. Tianjin Engineering Research Center of Functional Fine Chemicals, Tianjin 300354, China)

Abstract: Three component core materials were prepared using 3,3-bis(4-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophenyl peptide (crystal violet lactone, CVL) as leuco, bisphenol AF (BPAF) or 1-naphthol (NPH) or bisphenol S (BPS) as chromogenic agent, and 4-benzyoxy phenyl ethyl decanoate (DPE), or 1-octadecanoic acid (STA) or phenyl benzoate (PBE) as solid solvent, and then micro-encapsulated by urea-formaldehyde resin as wall material through *in situ* polymerization to obtain microcapsule color paste. The samples were then characterized by SEM, and the effects of $m(\text{leuco}) : m(\text{chromogenic agent}) : m(\text{solid solvent})$, preparation process conditions of microcapsule color paste, mass ratio of core material to wall material (referred to as core wall ratio, the same below) on particle size distribution, color loss and color development temperature as well as stability of core materials and microcapsule color paste were investigated. The results showed that the three component core material prepared from $m(\text{CVL}) : m(\text{BPAF}) : m(\text{DPE})=1 : 2 : 50$ exhibited a decoloration temperature of $>55\text{ }^\circ\text{C}$, and exhibited good color-changing hysteresis ability. The microcapsules prepared under the conditions of mass fraction 7% poly(methylvinyl ether maleic anhydride) as emulsifier, emulsifying speed 10000 r/min, emulsifying time

收稿日期: 2024-01-26; 定用日期: 2024-03-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240095

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3603101); 国家自然科学基金项目(22278315)

作者简介: 李 彬(1982—), 男, 副教授, 博士生导师, E-mail: libin@tju.edu.cn。联系人: 姜 爽(1987—), 女, 副教授, E-mail: shuangjiang@tju.edu.cn; 张天永(1966—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: tyzhang@tju.edu.cn。

75 min, core wall ratio 1 : 2 displayed an average particle size of 879 nm, polydispersity index of 0.122, decolorization temperature of 57~61 °C, and color development temperature of -15~-20 °C. The microcapsule color paste showed good color properties, with the erasable performance meeting the requirements of QB/T 2993—2015.

Key words: crystal violet lactone; thermochromism; microcapsules; urea-formaldehyde resin; emulsification process; special dyes and pigments

可逆热致变色色浆具备显色和消色随温度转换的能力,其在常温下显示某种颜色,受热消色后降至常温仍为无色,降至更低温度方可恢复有色状态。可逆热致变色色浆的染料组分微观上是由具备可逆热致变色能力的微胶囊构成^[1],其变色能力主要来源于微胶囊内包裹的热致变色芯材,此芯材主要以三组分热致变色为其发色、消色变化的机理。三组分可逆热致变色芯材主要由隐色剂、显色剂、溶剂三组分组成^[2],其中隐色剂与显色剂的反应主导芯材显示的色彩,显色剂与溶剂的相互溶解主导芯材消色过程及消色性质^[3-5];通过调配显色剂、溶剂的组成与配比可以对芯材的色彩性质进行精细的调节^[6-7];通过复配及调整分子结构的方式改性主导消、显色性质的溶剂部分,从而配出具有不同变色能力的芯材^[7],例如:使用苯基取代的羧酸酯类化合物作为溶剂,使用醇类、盐类作为滞后添加剂等^[8-9]。而用于可擦笔的热敏色浆的芯材应具有变色滞后性^[10],即显色温度与消色温度有较大差距。采用微胶囊技术对可逆热致变色芯材进行包裹可有效提高其使用过程中的稳定性及增强其变色滞后性的作用。

日本 Pilot 公司从 1993 年开始研发摩擦笔,2006 年正式投入市场,2008 年进入中国市场。受限于专利保护,国内的热致变色微胶囊色浆研发起步较晚^[11-12]。目前,市场中流通的国产色浆的消色温度较低(<50 °C),消色及显色的能级壁垒不够清晰,导致产品经常在运输过程中大量消色,且后续显色需要更低的温度(<-20 °C)。而海外主要竞品成熟工艺基本可以控制产品在 55 °C 时开始出现消色现象,降温至 -20 °C 时产品基本完全显色;此外,用于色浆的微胶囊的粒径需求为 500~5000 nm,目前国内主流工艺条件下生产的色浆粒径分布普遍大于 1500 nm^[13-15],相比于日本成熟工艺中的 400~600 nm 存在着粒径大小及分布的差异^[11],因此,目前国内工艺条件下色浆产品的市场竞争力不足^[16]。

本文拟以 3,3-双(4-二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯胺(结晶紫内酯, CVL)为隐色剂,双酚 AF (BPAF)、1-萘酚(NPH)、双酚 S (BPS)为显色剂,4-苄氧基苯基乙基癸酸酯(DPE)、1-十八酸(STA)、苯甲酸苯酯(PBE)为固体溶剂,制备三组分芯材。通过调整芯材成分种类、配比筛选出具

备适宜变色性质的芯材复合物;经乳化后以脲醛树脂^[17-19]为壁材对芯材进行包覆生成微胶囊,制备了可逆热致变色微胶囊色浆。考察微胶囊制备过程中,乳化工艺、不同芯壁比(即芯材与壁材质量比)对产物微胶囊的粒径、形貌的影响;探究微胶囊包覆对变色芯材色彩性质,以及产物色浆的稳定性、粒度、色彩信息的影响,以期三组分热致变色芯材微胶囊色浆生产提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CVL(质量分数 95%)、三乙醇胺(质量分数 98%)、氯化铵(质量分数 99%)、BPAF、PBE、乙二胺四乙酸(EDTA),分析纯,天津希恩斯生化科技有限公司;甲醛溶液(质量分数 37.5%),天津市立元化工有限公司;NaOH,分析纯,天津市江天化工技术股份有限公司;STA,分析纯,天津博迪化工股份有限公司;NPH、BPS,分析纯,上海迪柏生物科技有限公司;聚(甲基乙烯基醚马来酸酐)(平均聚合度 130000)、DPE,分析纯,上海毕得医药科技股份有限公司;尿素(质量分数为 99%),上海麦克林生化科技股份有限公司;实验用水为去离子水,自制。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、TG-16 型高速离心机、YLD-2000 型电热恒温鼓风干燥箱,巩义市予华仪器有限责任公司;FJ200-SH 型高剪切分散乳化机,上海沪析实业有限公司;KQ-300E 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,英国 Malvern 公司;Apreo S 场发射扫描电子显微镜(SEM),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;DSC2000 型差示扫描量热仪(DSC),美国 TA Instruments 公司;EyeOne Pro 型色度仪,美国 X-rite 公司。

1.2 方法

1.2.1 三组分热致变色芯材制备及筛选

采用表 1 配方制备三组分热致变色芯材。以芯材-9 的制备为例,具体过程为:在 75 °C 油浴加热及磁力搅拌下,按照 $m(\text{隐色剂}) : m(\text{显色剂}) : m(\text{固体溶剂}) = 1 : 2 : 50$,向 25 mL 烧瓶中加入 5.00 g 固

体溶剂 DPE, 加热, 待 DPE 完全融化后, 加入 0.10 g 隐色剂 CVL 和 0.20 g 显色剂 BPAF, 搅拌混合 30 min 后, 将混合液取出, 25 °C 下冷却凝固, 研碎后得到 5.19 g 芯材样品, 记为芯材-9。根据上述方法和步骤, 制备芯材-1~芯材-18。

表1 三组分热致变色芯材配方

Fig. 1 Formula of three component thermochromic core material formula

芯材	隐色剂	显色剂	固体溶剂	$m(\text{隐色剂}) : m(\text{显色剂}) : m(\text{固体溶剂})$
芯材-1	CVL	NPH	STA	1 : 2 : 120
芯材-2	CVL	NPH	PBE	1 : 4 : 150
芯材-3	CVL	NPH	DPE	1 : 3 : 50
芯材-4	CVL	BPS	STA	1 : 4 : 100
芯材-5	CVL	BPS	PBE	1 : 3 : 80
芯材-6	CVL	BPS	DPE	1 : 3 : 80
芯材-7	CVL	BPAF	STA	1 : 2 : 160
芯材-8	CVL	BPAF	PBE	1 : 3 : 80
芯材-9	CVL	BPAF	DPE	1 : 2 : 50
芯材-10	CVL	NPH	PBE	1 : 3 : 100
芯材-11	CVL	BPS	PBE	1 : 3 : 100
芯材-12	CVL	BPAF	PBE	1 : 3 : 100
芯材-13	CVL	BPAF	DPE	1 : 3 : 100
芯材-14	CVL	BPAF	DPE	1 : 3 : 120
芯材-15	CVL	BPAF	DPE	1 : 3 : 80
芯材-16	CVL	BPAF	DPE	1 : 3 : 60
芯材-17	CVL	BPAF	DPE	1 : 4 : 60
芯材-18	CVL	BPAF	DPE	1 : 2 : 60

1.2.2 热致变色芯材的微胶囊化

在配有油浴加热、机械搅拌的 100 mL 反应瓶中加入 13.00 g 甲醛溶液、5.00 g 尿素和 35 mL 去离子水, 调节搅拌转速为 200 r/min, 室温下搅拌至尿素完全溶解后, 迅速加入 0.20 mL 三乙醇胺调节溶液 pH=8.0。10 min 内升温至 75 °C, 机械搅拌反应 2 h, 冷却后加入去离子水定容至 50 mL, 得到脲醛树脂预聚物^[20]。

在 85 °C 油浴加热及机械搅拌下, 向 100 mL 反应瓶内加入 0.50 g EDTA、1.50 g NaOH、5.80 g 聚(甲基乙烯基醚马来酸酐) (占体系总质量的 7%) 和 45 mL 去离子水, 在 120 r/min 转速下搅拌溶解至黏稠状澄清透明溶液, 随后使用质量分数 5% 盐酸调节体系 pH=3.5。在另一反应瓶中加入 5.00 g 芯材-9 后加热至完全融化^[21], 将其加入到制备好的上述溶液中, 使用高剪切分散乳化机在 10000 r/min 的转速下剪切乳化 90 min, 获得乳白色均匀乳液。保持油浴加热温度为 85 °C, 改用机械搅拌, 在 300 r/min 转速搅拌下缓慢滴加 16.5 mL 新鲜制备的脲醛树脂预聚物(即芯材和壁材质量比 1 : 2), 30 min 内滴加完毕, 继

续搅拌反应 30 min 后向体系内缓慢滴加 10 mL 质量分数 10% 的 NH₄Cl 水溶液。降至 250 r/min 下搅拌并保温 85 °C 反应 3 h 后, 停止搅拌并撤除油浴, 静置, 自然冷却 12 h 后, 使用 3000 目滤布过滤, 即得热致变色色浆(记为色浆-9) 65 mL, 离心干燥(55~60 °C 干燥 12 h) 后获得微胶囊, 记为微胶囊-9。

按上述步骤, 固定乳化转速为 10000 r/min、乳化时间为 90 min, 分别使用占体系总质量 3%、4%、5%、6%、7%、8% 的聚(甲基乙烯基醚马来酸酐) 乳化剂进行乳化并制备微胶囊, 考察乳化剂质量分数对微胶囊粒径分布的影响。

按上述步骤, 固定乳化剂质量分数为 7%、乳化时间为 90 min, 分别使用 4000、6000、8000、10000、12000 r/min 的转速进行乳化并制备微胶囊, 考察转速对微胶囊粒径分布的影响。

按上述步骤, 固定乳化剂质量分数为 7%、转速为 10000 r/min, 分别使用 15、30、60、75、90、105、120 min 的乳化时间进行乳化并制备微胶囊, 考察乳化时间对微胶囊粒径分布的影响。

按上述步骤, 调整芯材和壁材(脲醛树脂预聚物) 的质量比(简称芯壁比, 下同) 为 1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4, 考察不同芯壁比对微胶囊微观形貌的影响。

1.3 表征与测试

1.3.1 色彩信息表征

使用色度仪对芯材的 L^* 、 a^* 、 b^* 、 C^* 、 h 值进行测定^[22-23], 每个样品测定 3 次后取算数平均值。 L^* 代表明亮度, 其值为 0~100, L^* 值越大代表样品越亮 ($L^*=0$ 代表纯黑色, $L^*=100$ 代表纯白色); a^* 代表红绿值 (a^* 为正值代表红色, 为负值代表绿色); b^* 代表黄蓝值 (b^* 为正值代表黄色, 为负值代表蓝色); C^* 代表色饱和度, 即颜色纯度和彩度; h 代表色相, 范围 0°~360° (结果讨论中都使用平均值), 其中 200°~270° 为蓝色至紫色。根据公式 (1) 计算色彩相比于白色的色差 (ΔE)。

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (1)$$

式中: L_1^* 为白色的色彩亮度, 取值为 100; L_2^* 为测量的色彩亮度; a_1^* 为白色的红绿值, 取值为 0; a_2^* 为测量的色彩红绿值; b_1^* 为白色的黄蓝值, 取值为 0; b_2^* 为测量的色彩黄蓝值。

1.3.2 变色温度表征

取 2.00 g 制备好的三组分芯材置于 5 mL 离心管内, 插入温度计, 将组装好的温度测量装置放入恒温水浴锅中, 从室温开始以 1 °C/min 的速率缓慢升温至消色, 再以 1 °C/min 的速率降至常温, 观察并记录离心管内芯材的颜色、性状变化及温度计所示温度。

1.3.3 粒径及微观形貌表征

取 1 mL 热致变色色浆, 加入 5 mL 去离子水稀释, 超声分散 5 min 后在 5000 r/min 下离心 20 min, 去除上层清液, 重复上述冲洗、离心步骤 3 次后获得洗净的微胶囊, 使用去离子水分散至石英片上, 喷金后使用 SEM 在 5 kV 工作电压下, 在 100~15000 nm 范围内进行观察。使用 Nano Measurer 软件测量并记录照片中微胶囊粒径大小, 统计分析得到微胶囊的平均粒径大小和分布。

使用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪在 25 °C 测量热致变色色浆水分散液中微胶囊的粒度信息。

1.3.4 DSC 测试

分别取 10 mg 芯材及微胶囊产品, 在氮气气氛下, 以 5 °C/min 的速率由常温升至 100 °C, 随后以 5 °C/min 的速率降温至 -60 °C, 测试芯材及其微胶囊化后的热流量^[24]。

1.3.5 色浆稳定性测试

酸碱稳定性: 取 5 mL 热致变色色浆, 加入去离子水稀释至 10 mL。分别使用质量分数 5% 盐酸、质量分数 5% 的 NaOH 溶液调节 pH 为 3~9, 保存 24 h, 记录色浆色彩信息。

循环变色稳定性: 取 10 mL 热致变色色浆在密封状态下依次经历升温至 70 °C、降温至 -35 °C, 重复变温过程, 分别记录循环前、循环 10 次、20 次、30 次后的色彩信息^[25]。

2 结果与讨论

2.1 芯材变色性质结果分析

表 2 和图 1~3 为芯材-1~芯材-9 的色彩信息。

从表 2 可看出, 三组分芯材的消色温度和所用溶剂的熔点相关, 均略低于固体溶剂 (STA 熔点 69 °C; PBE 熔点 68 °C; DPE 熔点 63 °C) 的熔点,

这是溶剂凝固析出结晶的过程中混合物凝固点降低效应的表现。

从图 1 可以看出, 使用不同溶剂复配得到的芯材在消色后重新恢复到有色状态的温度不同, STA 作固体溶剂时得到的芯材-7(图 1a)消色(53~59 °C)和显色(56~51 °C)的温度基本一致, 使用 PBE 作固体溶剂时^[25]芯材-8(图 1b)显色温度(42~36 °C)低于其消色温度(53~58 °C)16~17 °C, 而 DPE 作为固体溶剂时得到的芯材-9 显色温度(35~29 °C)比消色温度(53~61 °C)低 24~26 °C, 表现出较为明显的滞后现象。这是因为, PBE 和 DPE 分子中含有芳香环取代基的羧酸酯, 且较长的碳链可以强化这一滞后现象^[9]。

由图 2 结合表 2 可以看出, 三组分芯材的色彩与所选用的显色剂及溶剂都有关系, 选用显色剂会将芯材体系的 *h* 限定在某个小范围内^[22]。选用 NPH 作为显色剂时, 芯材-1~芯材-3 的 *h* 位于 264°~266°, 对应于 CIE-*LCh* 色系中钴蓝色、普鲁士蓝所处的区域; 选用 BPS 作为显色剂时, 芯材-4~芯材-6 的 *h* 位于 244°~258°, 对应于 CIE-*LCh* 色系中湖蓝、靛蓝色所处区域; 选用 BPAF 作显色剂时, 芯材-7~芯材-9 的 *h* 位于 267°~269°, 对应于 CIE-*LCh* 色系中藏蓝、蓝紫色所在区域。

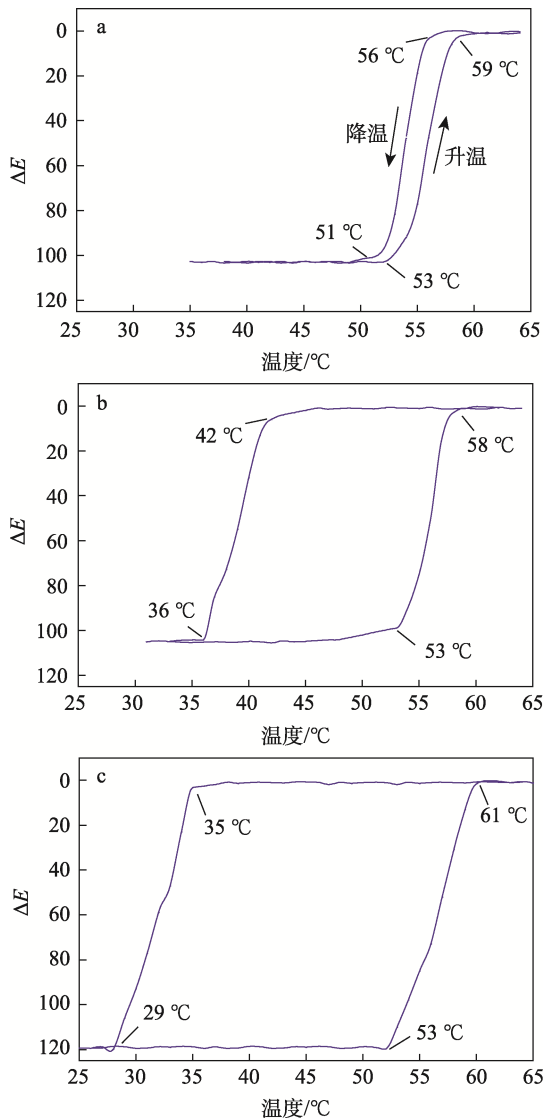
由图 3 并结合表 2 可以看出, 溶剂对芯材显色色彩的色差有一定的影响, 不同显色剂与溶剂搭配后显色的质量有所不同。由于 NPH 较另两种显色剂 (BPS 和 BPAF) 有更强的活性, 溶剂的改变对其显色能力的影响较小; BPS 反应活性最低, STA 提供的氢离子对芯材的色彩也会产生一定的影响, 在 BPS 作为显色剂时两种物质所产生的氢离子共同作用于 CVL, 提高了芯材色彩的 ΔE 。

表 2 芯材显色色彩信息及变色温度

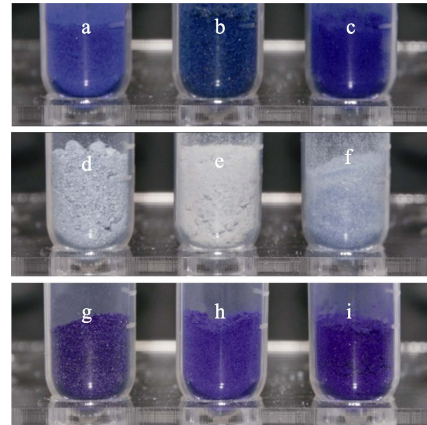
Table 2 Color information and discoloration temperature of core materials

芯材	固体溶剂	显色剂	<i>m</i> (隐色剂): <i>m</i> (显色剂): <i>m</i> (固体溶剂)	消色温度/ °C	显色温度/ °C	<i>L</i> *	CIE- <i>Lab</i> ^①		CIE- <i>LCh</i> ^②	
							<i>a</i> *	<i>b</i> *	<i>C</i> *	<i>h</i> /(°)
芯材-1	STA	NPH	1 : 2 : 120	53~58	55~52	32.33±0.13	32.03±0.02	-69.14±0.33	93.13±0.13	265.13±0.16
芯材-2	PBE	NPH	1 : 4 : 150	55~59	46~42	31.03±0.18	30.15±0.11	-71.06±0.14	94.25±0.04	264.07±0.01
芯材-3	DPE	NPH	1 : 3 : 50	54~59	43~37	34.05±0.09	32.42±0.05	-69.74±0.03	95.01±0.18	266.33±0.05
芯材-4	STA	BPS	1 : 4 : 100	52~57	55~50	57.62±0.12	9.07±0.08	-50.29±0.19	81.17±0.08	258.51±0.13
芯材-5	PBE	BPS	1 : 3 : 80	52~59	43~38	66.93±0.03	-7.51±0.13	-33.47±0.13	57.52±0.11	244.42±0.17
芯材-6	DPE	BPS	1 : 3 : 80	55~61	40~33	67.54±0.15	0.16±0.04	-34.08±0.07	57.13±0.07	252.03±0.08
芯材-7	STA	BPAF	1 : 2 : 160	53~59	56~51	33.88±0.08	32.08±0.06	-62.77±0.08	85.07±0.05	268.17±0.09
芯材-8	PBE	BPAF	1 : 3 : 80	53~58	42~36	32.16±0.03	38.07±0.09	-69.51±0.04	96.03±0.13	267.05±0.12
芯材-9	DPE	BPAF	1 : 2 : 50	53~61	35~29	23.73±0.05	50.17±0.05	-76.17±0.11	86.18±0.07	269.22±0.08

注: 消色温度为开始消色至完全无色或色差 $\Delta E < 3$ 时的温度; 显色温度为开始显色至颜色基本无进一步变化时的温度; ①、② 本文色彩基于国际照明委员会 (CIE) 颜色系统测定, 下同。



a—芯材-7 (STA); b—芯材-8 (PBE); c—芯材-9 (DPE)
 图 1 BPAF 为显色剂时不同固体溶剂芯材升降温过程中 ΔE 的变化
 Fig. 1 ΔE change during the rising and cooling process of different solvent core materials when BPAF as color developing agent



a—芯材-1; b—芯材-2; c—芯材-3; d—芯材-4; e—芯材-5; f—芯材-6; g—芯材-7; h—芯材-8; i—芯材-9
 图 2 不同芯材常温下的照片
 Fig. 2 Photos of different core materials at room temperature

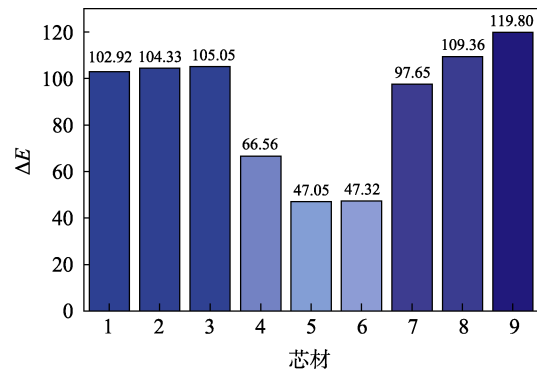


图 3 不同芯材的 ΔE
 Fig. 3 ΔE of different core materials

而使用 PBE、DPE 两种酯类溶剂时, 由于溶剂对 CVL 显色无贡献, 芯材的 ΔE 相对较低, 仅为 47.05、47.32 (芯材-5、芯材-6); BPAF 与 DPE 两者相互之间的相容性及性质搭配最好, 所制备的芯材-9 的 ΔE 分别比使用 STA (芯材-7) 与 PBE (芯材-8) 时高 22.15、10.44。

表 3 为相同质量比不同显色剂的色彩信息及芯材消色温度。

表 3 相同质量比不同显色剂芯材的色彩信息及消色温度

Table 3 Color information and color elimination temperature of core materials from different color developing agents with the same mass ratio

芯材	显色剂	$m(\text{隐色剂}) : m(\text{显色剂}) : m(\text{固体溶剂})$	消色温度/°C	L^*	CIE-Lab		CIE-LCh	
					a^*	b^*	C^*	$h/(^\circ)$
芯材-10	NPH	1 : 3 : 100	52~56	32.09±0.02	28.36±0.18	-69.12±0.32	93.54±0.04	264.33±0.18
芯材-11	BPS	1 : 3 : 100	53~60	66.33±0.11	-7.02±0.03	-30.93±0.19	51.67±0.09	243.45±0.12
芯材-12	BPAF	1 : 3 : 100	54~60	32.64±0.05	38.73±0.08	-71.28±0.04	95.82±0.13	267.03±0.33

从表 3 可以看出, 在芯材三组分质量比 (1 : 3 : 100) 相同时, 使用不同显色剂得到的芯材的蓝色色相 h 分别为: 芯材-10, 显色剂 NPH, 钴蓝色 $h=264.33^\circ$; 芯材-11, 显色剂 BPS, 湖蓝色 $h=243.45^\circ$; 芯材-12,

显色剂 BPAF, 藏蓝色 $h=267.03^\circ$ 。得到的同蓝色的饱和度 C^* 为: 芯材-12 (95.82) > 芯材-10 (93.54) > 芯材-11 (51.67)。这是因为, 不同显色剂得到的蓝色饱和度与显色剂的氢离子活性有关, 显色剂氢离

子反应活性较高时,更易与隐色剂 CVL 反应使其显色,从而使芯材的显色浓度即色彩的饱和度 C^* 更高。综上所述,较为适宜的显色剂、溶剂搭配为显色剂 BPAF 与溶剂 DPE (芯材-9)。

表 4 为以不同质量比的 CVL、BPAF、DPE 为三组分的芯材色彩信息。

表 4 不同三组分配比下芯材的色彩信息

Table 4 Color information of core materials with different three-component ratio

芯材	$m(\text{CVL}) : m(\text{BPAF}) : m(\text{DPE})$	消色温度/ $^{\circ}\text{C}$	ΔE	L^*	$h(^{\circ})$
芯材-13	1 : 3 : 100	54~60	116.28	28.31±0.12	270.03±0.13
芯材-14	1 : 3 : 120	55~60	113.26	29.03±0.03	269.88±0.04
芯材-15	1 : 3 : 80	53~58	118.97	26.33±0.08	270.35±0.32
芯材-16	1 : 3 : 60	未消色	120.13	25.89±0.04	270.78±0.22
芯材-17	1 : 4 : 60	未消色	121.68	25.56±0.12	269.92±0.46
芯材-18	1 : 2 : 60	52~57	117.75	26.35±0.08	270.35±0.04
芯材-9	1 : 2 : 50	53~61	119.03	23.73±0.05	269.22±0.08

从表 4 可以看出,同一种显色剂 (BPAF) 在不同的三组分配比下使隐色剂 CVL 出现的颜色基本相同;提高显色剂的比例可以使芯材颜色的明度加深,即肉眼观察下感知的色彩更饱满。使用过量比例的 BPAF 时的 L^* 为 25~26,且使用 BPAF 作为显色剂的芯材的色相 h 始终在 $269^{\circ}\sim 270^{\circ}$,呈蓝紫色,无论是提高还是降低显色剂的比例,都不会大幅改变显色剂本身反应活性带来的显色性能。这是因为,在固定固体溶剂时,单一显色剂反应显色的颜色基本是固定的,提高显色剂比例至过量,无法大幅度改变显色蓝色的色相,也无法继续加深显色的饱和度。除受溶剂本身占比高低的影响外,芯材的消色温度和显色剂占比也有相关性,随着三组分比例中显色剂占比的提高,芯材消色会变得更加困难,例如:芯材-16 体系高温下溶解后仍无法消色。结合表 2 可以得出,三组分芯材中固体溶剂成分的占比越低,其消色温度低于固体溶剂熔点的差距越大,即受到的凝固点降低效应的影响越大。

综上分析, h 在 $269^{\circ}\sim 270^{\circ}$ 之间的蓝紫色色相为使用中更美观的蓝色色相,将会拥有更大的市场竞争力,芯材-9 的 $h=269.22^{\circ}\pm 0.08^{\circ}$ 、 $\Delta E=119.03$ 足够满足应用场景的色彩需求。

2.2 微胶囊化条件的优化

2.2.1 制备条件对微胶囊粒径的影响

图 4 为不同乳化剂质量分数下制备的微胶囊的粒径分布。可以看出,随着乳化剂质量分数由 4% 升至 7%,色浆中微胶囊的整体粒径变小,分布范围变窄。当乳化剂质量分数为 4% 时,产物微胶囊的粒

径有少量 >10000 nm,主要集中在 5950 nm;当乳化剂质量分数为 7% 时,产物微胶囊的粒径则分布在 $200\sim 1100$ nm,主要集中在 700 nm;而将乳化剂质量分数提升至 8% 时,产物微胶囊的粒径出现了两段式的分布情况,一部分在 $100\sim 1100$ nm,而另一部分则在 $3000\sim 6000$ nm。当乳化剂质量分数为 3% 时,最终产物中几乎观察不到微胶囊(数据未列出)。这是因为,要使体系均匀乳化,需要满足乳化剂的质量分数最低值,只有高于此值后,体系才会开始出现较好的乳化效果,且继续提高乳化剂的质量分数,可以搭配乳化机制备得到更为细腻、均一的乳液,而进一步提高到更高的乳化剂质量分数(8%)时,会导致体系的黏度增大,导致无法均匀乳化。

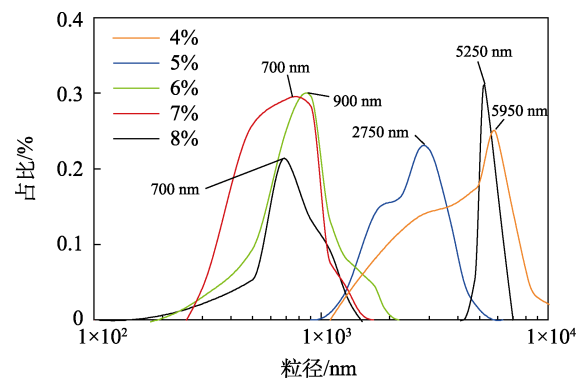


图 4 不同乳化剂质量分数下制备的微胶囊的粒径分布
Fig. 4 Particle size distribution of microcapsules prepared with different emulsifier mass fraction

图 5 为不同乳化转速下制备的微胶囊的粒径分布。

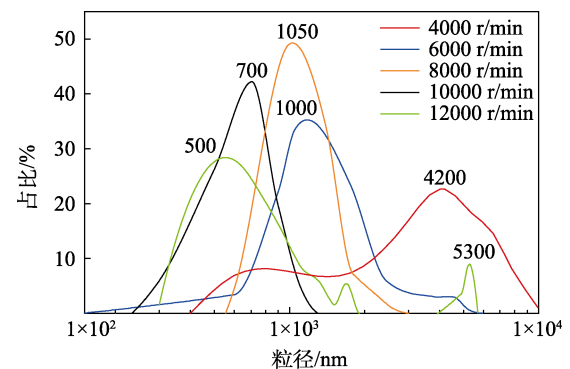


图 5 不同乳化转速下制备的微胶囊的粒径分布
Fig. 5 Particle size distribution of microcapsules prepared at different emulsification speeds

从图 5 可以看出,4000~12000 r/min 的乳化转速都具备将体系乳化的能力,但乳化转速为 4000、6000 r/min 时,经乳化分散后的乳液粒径分布范围广泛,处在 $100\sim 10000$ nm 之间,不符合后续使用的 $500\sim 3000$ nm 的粒径要求;8000~10000 r/min 的乳化转速下生成的乳液粒径分布较窄,产物中粒径大于 2000 nm 的微胶囊基本未见,同时 10000 r/min 的乳

化转速下制备的微胶囊产品粒径分布在 500~1500 nm 之间, 符合产品应用的要求。继续提高乳化转速至 12000 r/min 时, 产品微胶囊的粒径分布再次出现两段式分布。这是因为, 体系存在一定黏度时, 乳化转速过快带来的小范围的快速变化的剪切力无法完全作用于整个反应体系, 靠近剪切中心的部分会得到更彻底的乳化, 而分布在反应器边缘的部分体系则难以被混合, 导致体系内的流动情况不均一。另外, 当乳化转速为 6000 r/min 时, 体系内存在 100 nm 左右的微胶囊, 而继续提高乳化转速后体系内最小微胶囊的粒径呈现逐渐增大的趋势。这是因为, 过快的乳化转速在将乳液分散为更小的乳液液滴的同时, 也持续作用于已形成的乳液液滴, 导致乳液絮凝、聚合、熟化变大。

表 5 为不同乳化时间下制备的微胶囊的平均粒径和分散系数 (PDI)。

表 5 不同乳化时间下制备的微胶囊的粒径分布

Table 5 Particle size distribution of microcapsules prepared at different emulsification time

乳化时间/min	平均粒径/nm	PDI
15	—	—
30	3370	0.542
60	1830	0.255
75	879	0.122
90	932	0.113
105	955	0.193
120	1021	0.192

注: “—”表示因未生成微胶囊而无数据。

从表 5 可以看出, 制备较好的乳液需要至少 30 min 的乳化时间。随着乳化时间的增加, 生成的微胶囊的平均粒径呈现出先降低后升高的趋势。这是因为, 随着乳化时间的增加, 体系内输入的能量会使得体系乳化深度不断加深。但根据乳化原理, 输入过多的能量会导致体系内的乳化状态被破坏, 75 min 的乳化时间足以让体系乳化状态达到所需的效果, 平均粒径达到 879 nm, PDI=0.122。当继续增加乳化时间至 105 min 时, 体系内由于能量过多输入, 高能下小分子乳液液滴发生聚合, 导致体系分布情况变差, 平均粒径增加, PDI 增加至 0.193。

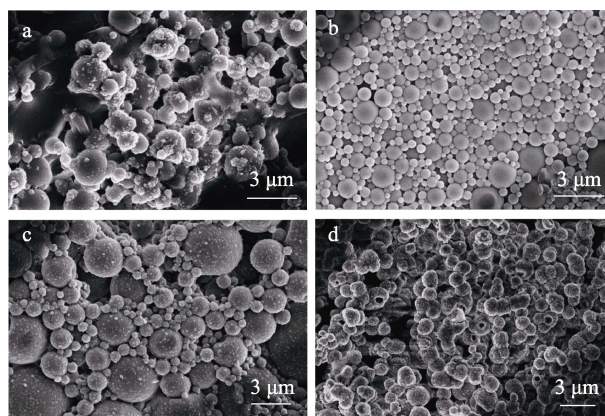
综上所述, 最适宜的乳化条件为乳化剂质量分数 7%、乳化转速 10000 r/min、乳化时间 75 min。此时, 微胶囊的平均粒径 879 nm, PDI=0.122。

2.2.2 芯壁比对微胶囊微观结构的影响

图 6 为不同芯壁比的微胶囊 SEM 图。

从图 6 可以看出, 当芯壁比为 1:1 时, 制备的色浆中还存在较多大块的未被包裹的芯材交联物质

(图 6a)。这是因为, 壁材的添加量过少, 无法完全包裹所有乳化好的芯材, 因此未被包裹的芯材会在后续的搅拌、离心过程中破乳化, 进而聚集并结合在一起, 最终形成胶块状物质, 导致微胶囊颗粒聚集在一起, 影响产品色浆的稳定性及使用性质。当芯壁比为 1:2 时所制备的微胶囊包裹良好, 形貌清晰, 分散正常, 相互之间无黏连(图 6b)。当芯壁比为 1:3 时, 部分过量的脲醛树脂壁材在形成的微胶囊表面凝结并聚集, 硬化为不溶的颗粒(图 6c), 会影响微胶囊在色浆中的分散及润湿性能。同时, 由于壁材量过多, 粒径较大的微胶囊含量较高, 可能为多核微胶囊, 导致体系内粒径分布极不均匀。继续提高壁材用量, 当芯壁比为 1:4 时, 色浆中的微胶囊除了表面附着不溶颗粒外, 还产生了更为严重的聚集现象(图 6d), 导致色浆产品易于聚沉, 且无法再次分散, 同时过多的壁材会导致生成的微胶囊表面结构不稳定, 无法形成光滑的微胶囊壳体。



a—1:1; b—1:2; c—1:3; d—1:4

图 6 不同芯壁比的微胶囊的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of microcapsule products with different core and wall ratio

综上所述, 微胶囊化过程中, 芯壁比为 1:2 制备的微胶囊产品的表面形貌、分散性均最佳。

2.3 微胶囊化前后的性质测试结果分析

图 7 为芯材-9 和微胶囊-9 随温度变化的 ΔE 和 DSC 曲线。

从图 7a、b 可以看出, 色浆-9 在 46 °C 时开始逐渐消色, 56 °C 时消色进程开始进一步加快, 在 61 °C 时基本消色完全; 从图 7c 可以看出, 芯材-9 在 40 °C 时开始放热, 随后放热速度不断加快, 在约 60 °C 时到达放热峰最高点, 在 65 °C 时放热基本结束。完全消色继续升温后仍有放热现象的出现, 这是消色后芯材完全融化的过程。微胶囊-9 的升温段色彩变化情况和放热情况与芯材-9 基本一致, 在 57~61 °C 间完全消色, 说明微胶囊壁并没有明显阻隔芯材

与外界的热量交换。降温过程中，芯材-9 的放热峰集中在 25 °C 左右，略低于变色温度测试时的显色温度。这是因为，在芯材量较少时，芯材的滞后现象会更为明显，且在一定范围内质量越低，其滞后现象越明显。微胶囊化后的 DSC 曲线证实，相同的芯材在微胶囊化后降温曲线中的放热峰出现在 -5~20 °C 之间，说明在微胶囊化后，被包裹的微量芯材的变色滞后效应被加强，且完全显色温度在 -15~20 °C 之间。因此，制备的色浆消色温度高于 55 °C，提高了产品在高温下的保存能力，低于 -5 °C 的显色温度符合大多数情况下的使用要求，而最低不高于 -25 °C 的显色温度有效减少了生产过程中完全显色所需消耗的降温能量，具备有效且有竞争力的变色能力。

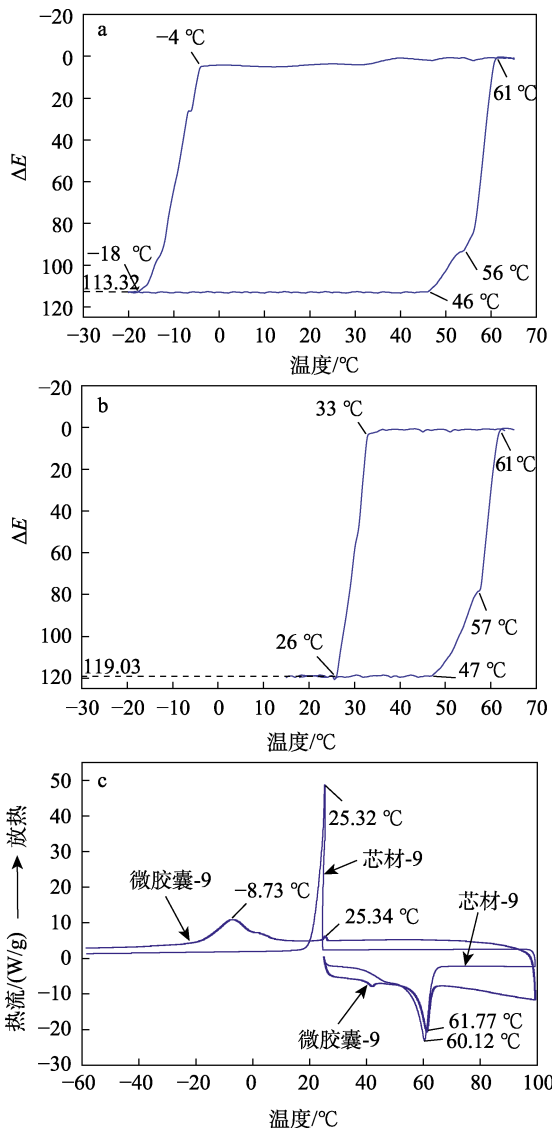


图 7 色浆-9 (a) 和芯材-9 (b) 随温度变化的 ΔE ; 色微胶囊-9 和芯材-9 的 DSC 曲线 (c)
 Fig. 7 ΔE change of color paste-9 (a) and core material-9 (b) with temperature; DSC curves of microcapsule-9 and core material-9 (c)

图 8 为芯材-9 和色浆-9 的 L^* 、 a^* 、 b^* 值对比; 图 9 为芯材-9 和色浆-9 的色彩记录图。

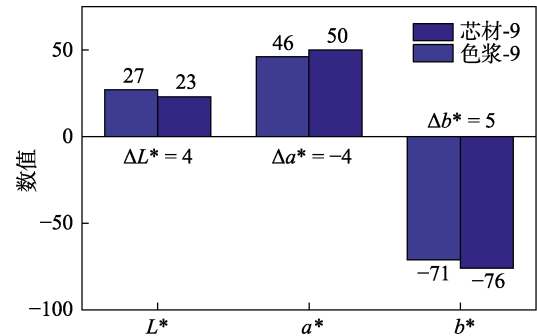


图 8 芯材-9 和色浆-9 的 L^* 、 a^* 、 b^* 及 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^*
 Fig. 8 L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔL^* 、 Δa^* and Δb^* of core material-9 and color paste-9

从图 8 可以看出，浅色或无色微胶囊壁的包裹使得体系的明度 L^* 增加，红绿值 a^* 及黄蓝值 b^* 都偏向中心 0。这可以解释色浆-9 的色彩 ΔE (113.32) 略低于芯材-9 的 ΔE (119.03) 的原因 (图 7a、b)。

从图 9 可以看出，芯材-9 和色浆-9 的蓝紫色色相和 ΔE 符合实际应用的需求。

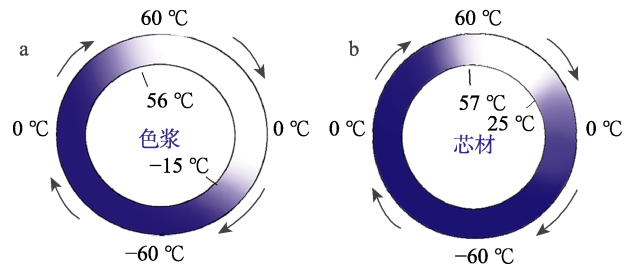
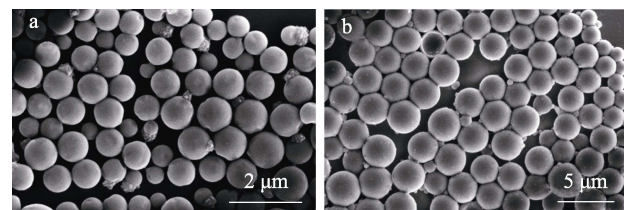


图 9 可逆循环变色的色浆-9 (a) 和芯材-9 (b) 内的色彩记录图
 Fig. 9 Color recording diagrams of reversible cycle color-changing paste-9 (a) and core material-9 (b)

2.4 微胶囊粒径分布及 SEM 分析

图 10 为微胶囊-9 的 SEM 图。可以看出，微胶囊色浆-9 中的微胶囊形貌完好，粒径分布均匀，分散性能良好，相互之间无黏连。其中，离心分离后上层色浆中微胶囊的粒径基本分布在 1500 nm 以下，粒径大小符合投入应用的要求，而离心分离的下层固体则为少量粒径较大 (1500~2500 nm) 的产品。



a—离心上层色浆; b—离心下层固体

图 10 微胶囊-9 的 SEM 图
 Fig. 10 SEM images of microcapsule-9

2.5 色浆稳定性测试结果分析

2.5.1 色浆成品

图 11 为色浆-9 显色和消色的实物图、涂写和摩擦热致消色效果图。

从图 11 可以看出,经 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温冷冻后恢复到常温,色浆-9 显示出了蓝紫色(图 11a);而升温至 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 消色后恢复到常温后则可保持无色的图像(图 11b)。色浆-9 在纸面的书写附着情况良好(图 11c),可以被橡皮摩擦擦除(图 11d)。表明色浆-9 具备可擦笔应用所需要的色彩变化性质,同时符合 QB/T 2993—2015 的擦拭实验要求,可擦性质良好。

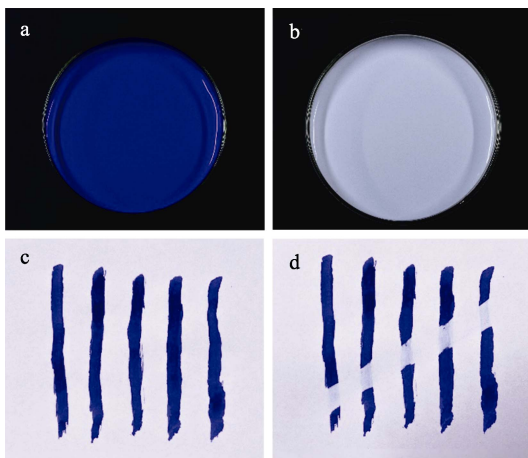


图 11 25 $^{\circ}\text{C}$ 下的显色色浆-9 (a); 65 $^{\circ}\text{C}$ 消色后降温为 25 $^{\circ}\text{C}$ 的无色色浆-9 (b); 色浆-9 的涂写效果 (c); 摩擦热致消色效果 (d)

Fig. 11 Color paste-9 at 25 $^{\circ}\text{C}$ (a); colorless color paste-9 that cools to 25 $^{\circ}\text{C}$ after decolorization at 65 $^{\circ}\text{C}$ (b); Printing effect of color paste-9 (c); Display of thermal achromatic properties of grinding friction (d)

2.5.2 酸碱稳定性

图 12 为色浆-9 在不同 pH 下储存 24 h 后的色彩 ΔE 。

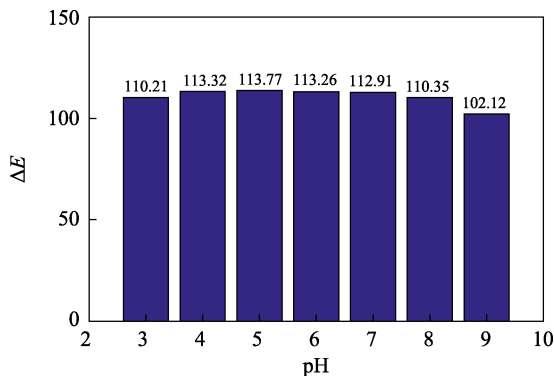


图 12 色浆-9 在不同 pH 下储存 24 h 后的色彩 ΔE

Fig. 12 Color ΔE of color paste-9 after 24 h storage at different pH

从图 12 可以看出,色浆-9 的 pH 约为 4.5。对色浆-9 的 pH 进行调节,在 pH=3~8 的条件下,色

浆-9 可以稳定保存。表明色浆-9 可以在后续工艺中调节至中性使用,且盐酸和 NaOH 溶液可以用于色浆的 pH 调节工艺。

2.5.3 热致变色循环稳定性

表 6 为色浆-9 循环变色后的色彩信息。

表 6 色浆-9 循环变色后的色彩信息

Table 6 Color information of color paste-9 after cyclic change

循环次数/次	L^*	a^*	b^*	ΔE
1	29.12 \pm 0.03	59.03 \pm 0.15	-87.39 \pm 0.04	109.05
10	28.33 \pm 0.19	60.52 \pm 0.08	-86.05 \pm 0.05	108.53
20	29.03 \pm 0.12	59.33 \pm 0.15	-84.02 \pm 0.33	106.67
30	28.01 \pm 0.31	58.23 \pm 0.05	-83.12 \pm 0.06	105.05

从表 6 可以看出,色浆-9 在多次循环后依然具备对应的浓郁蓝紫色色彩及强烈的 ΔE ,足以抵抗生产、运输、销售、使用流程中的变色过程对色浆所显示的色彩带来的影响。循环后显色的色浆的 ΔE 略低于刚制备的初始色浆,原因是循环过程中有极少量的包裹不够完好的微胶囊发生破裂,导致部分微胶囊被其他溶剂侵入,使其失去变色能力。

3 结论

通过调整三组分质量比、芯壁比,采用微胶囊化工艺,成功制备了摩擦微胶囊色浆。

(1) $m(\text{CVL}) : m(\text{BPAF}) : m(\text{DPE}) = 1 : 2 : 50$ 可以制备出色相 $h = 269.22^{\circ}\pm 0.08^{\circ}$ 、色彩 $\Delta E = 119.03$ 、消色温度高于 55 $^{\circ}\text{C}$ 、具备良好变色滞后性质的芯材(芯材-9)。

(2) 使用质量分数 7% 的聚(甲基乙烯基醚马来酸酐)作乳化剂、乳化转速 10000 r/min、乳化时间 75 min、芯壁比 1 : 2,制备的微胶囊-9 的平均粒径 879 nm, PDI = 0.122。

(3) 选用氢离子活性更强的显色剂 BPAF,同时尽可能地在保证发色性能的前提下提高固体溶剂组分的比例,可以最大限度地提升芯材的消色温度。

(4) 温敏可逆变色滞后现象的出现和酯类溶剂分子中的非共面苯环有较大关联,存在非共面苯环时,长碳链可以进一步强化滞后现象,减少芯材相对比例,溶剂分子的结构产生的滞后效应更为明显。

参考文献:

- [1] ZETIE K, TRETIKOV A. Thermochromic ink displays hysteresis [J]. Physics Education, 2011, 46(6): 655.
- [2] ZHANG F (张凤), GUAN P (管萍), HU X L (胡小玲). Color-changing mechanism and application progress of organic reversible thermochromic materials[J]. Materials Reports (材料导报), 2012, 26(9): 76-80.
- [3] DOU T Y, CHEN Z H, GUAN Y, et al. A novel guanidine-containing polyoxotantalate with reversible thermochromism property[J].

- Journal of Solid State Chemistry, 2024, 330: 124498.
- [4] PANAK O J, DRZKOVA M, SVOBODA R, *et al.* Combined colorimetric and thermal analyses of reversible thermochromic composites using crystal violet lactone as a colour former[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 127(1): 633-640.
- [5] HU Y (胡勇), ZHENG L H (郑立辉). Screening of color developer and thermochromic properties of thermochromic compound[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2014, 34(12): 96-99.
- [6] ZHANG G P (张国平), LI X (李翔), YU Z Y (喻宗沅). Structural characterization of novel reversible thermochromic ink solvents 2-(4-oxy-phenyl)ethyl decanoate and 2-(4-oxy-yl)ethyl laurate[J]. Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程), 2012, 29(3): 48-51.
- [7] LIU D F, ZHANG C F, CHEN S Y, *et al.* Reversible thermochromic ink based on crystal violet lactone/boric acid/hexadecyl alcohol for anti-counterfeiting printing[J]. Journal of Imaging Science and Technology, 2022, 66(2): 28-34.
- [8] FUJITA K, ONO Y. Reversibly thermochromic aqueous ink composition and writing instrument and writing instrument set each utilizing same: US8845799B2[P]. 2014-09-30.
- [9] DAI P W (戴平望). The development of the preparation and the performance of the different core material microcapsule[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2023, 42(12): 2147-2150.
- [10] CAMPBELL D J, BOSMA W B, BANNON S J, *et al.* Demonstration of thermodynamics and kinetics using friction erasable pens[J]. Journal of Chemical Education, 2012, 89(4): 526-528.
- [11] YAO H Z (姚鹤忠). Behind the success of the "friction" pen-Analysis of the series patents of "reversible thermochromic" of Pilot Ltd. in Japan[J]. China Writing Instruments (中国制笔), 2020(3): 23-29.
- [12] GUO Y (郭影). The invention discloses a heat-sensitive erasable pen ink microcapsule pigment particle and a preparation method: CN114196259A[P]. 2022-03-18.
- [13] CAI L F (蔡力锋), CHEN Y (陈宇), LIN S Y (林素英), *et al.* Investigations on synthesis of thermosensitive blue microcapsule[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2017, 44(5): 47-48.
- [14] WANG L (王莉). Study on thermochromic reversible colored pencil lead[J]. China Writing Instruments (中国制笔), 2022(1): 9-12.
- [15] ZHOU L, YE J P, CAI Q Z, *et al.* Study on preparation, characterization and application of mixed colorants thermochromic microcapsules[J]. Particuology, 2024, 88: 39-97.
- [16] JIANG Z L (江振林), ZHOU W (周炜), WANG C S (王潮生), *et al.* Reversible color-changing neutral ink microcapsule properties[J]. China Writing Instruments (中国制笔), 2015(3): 4-10.
- [17] ZHONG L Z (钟丽桢), LI L (李莉), HE L B (何淋波), *et al.* Preparation of reversible thermochromic microcapsules by *in situ* polymerization of TF-R1-Urea formaldehyde resin[J]. Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程), 2023, 40(9): 60-64.
- [18] CHEN X (陈鑫), FEI L (费良), YIN Y J (殷允杰), *et al.* Preparation of polystyrene wall photochromic microcapsules by solvent evaporation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(1): 63-68.
- [19] WANG X G (王信刚), CHEN Z F (陈忠发), XU W (徐伟), *et al.* Preparation and thermal properties of capric acid phase change microcapsules[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(11): 2207-2212.
- [20] WEI N (魏娜), SUN C (孙诚), HAO X X (郝晓秀), *et al.* Preparation and printing performance of reversible thermochromism offset printing ink[J]. Packaging Engineering (包装工程), 2010, 31(17): 145-147, 161.
- [21] JIANG X T (江晓婷). Preparation and study on property of thermochromic reversible gel ink paste[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2017.
- [22] RAHELA K, MOJA F, NINA H, *et al.* Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks[J]. Dyes and Pigments, 2010, 86(3): 271-277.
- [23] WANG X G (王信刚), LEI W Y (雷为愉), ZHU J L (朱街禄), *et al.* Thermal response and photothermal conversion performance of reversible thermochromic phase change microcapsules[J]. Materials Reports (材料导报), 2023, 37(20): 198-203.
- [24] WANG W (王薇). Organic reversible thermochromic compounds and their microencapsulation research[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2021.
- [25] ZHOU X Q (周雪琴), WANG W (王薇), LIU D Z (刘东志), *et al.* Study on thermosensitive black ODB reversible thermochromic compounds and their microencapsulation[J]. Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程), 2017, 34(1): 36-40, 59.

(上接第 438 页)

- [14] QU M F (曲萌菲), WANG Y X (王艺璇), ZHANG H (张杭), *et al.* Preparation and drug loading properties of hydroxypropyl chitosan/oxidized methyl cellulose self-healing hydrogel[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(8): 1734-1741.
- [15] CHENG Z H, HUANG J, HU S, *et al.* Effects of hydroxypropyl degree on physiochemical activities of chitosan from squid pens[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 65: 246-251.
- [16] CHEN X F, MEI Q S, YU L, *et al.* Rapid and on-site detection of uranyl ions *via* ratiometric fluorescence signals based on a smartphone platform[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(49): 42225-42232.
- [17] WANG X L, ZENG R, CHU S N, *et al.* A quencher-free DNzyme beacon for fluorescently sensing uranyl ions *via* embedding 2-aminopurine[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 135: 166-172.
- [18] LIN N, REN W S, HU J N, *et al.* A novel tetraphenylethene-based fluorescent sensor for uranyl ion detection with aggregation-induced emission character[J]. Dyes and Pigments, 2019, 166: 182-188.
- [19] SHAMSIPUR M, MOLAEI K, MOLAABASI F, *et al.* One-step synthesis and characterization of highly luminescent nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots and their application as highly selective and sensitive nanoprobe for low level detection of uranyl ion in hair and water samples and application to cellular imaging[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 257: 772-782.
- [20] PAN N, LI L, DING J, *et al.* Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 309: 107-115.
- [21] ZHAI H Y (翟好英), ZHAO W L (赵文林), ZHOU W J (周文俊). Ratiometric fluorescence determination of levofloxacin based on fluorescence resonance energy transfer between tetramethylbenzidine and acridine orange[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2024, 44(2): 426-433.
- [22] LIU G K, JENSEN M P. Theoretical analysis of optical spectra of uranyl in complexes[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 499(1/2/3): 178-181.
- [23] WANG F, LIAO Y, XIA L S. Poly(amidoamine) dendrimer decorated dendritic fibrous nano-silica for efficient removal of uranium(VI)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 303: 122511.