

镍(II)系无机热敏材料的研究

周家茵 蔡尤训 周世光

(材料科学与应用化学系)

摘 要

制备出十余种镍(II)系热敏颜料,测定了它们的变色温度(T_c),较系统地研究了颜料组成、基料、填料及环境湿度等因素对变色特性的影响,初步讨论了颜料的变色机理。

关键词:镍,热致变色,热敏材料

1 引 言

无机热敏材料是无机功能材料之一,由热敏颜料、基料、填料及添加剂等构成,具有颜色随温度的变化而变化的特性,可用来指示物体表面的温度及温度分布状况;由它所制成的示温工具(如示温涂料、示温试纸、示温笔等)与温度计、热电偶等普通测温工具相比,有许多独特的优点^{[1][2]}。国内外将此技术应用于国防、航天、石油化工等领域已有数十年的历史^[8]。

热敏材料中起主要作用的是热敏颜料,即具有热致变色特性的物质。本文制备了十余种镍(II)系列热敏颜料,较系统地研究了它们的热致变色特性及其影响因素,对其热致变色机理提出了作者的看法。

2 实 验

2.1 热敏颜料的制备

用化学纯氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六次甲基四胺($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$)、吡啶(Py)、乙胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$)、乙二胺(en)、己二胺($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$)、二甲胺盐酸盐($(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、二乙胺盐酸盐($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$)及硫氰酸钾等分别配制成一定浓度的水溶液,然后将氯化镍溶液与上述某种配体溶液按一定的摩尔比混合,在适当的条件下反应,将所得产物浓缩结晶、纯化、干燥,即得各种热敏颜料,密闭保存备用。

2.2 示温试纸(片)的制作

将热敏颜料与15%的聚乙烯醇(水溶液)或醇酸清漆(香蕉水或松节油溶液)按一定重量比混匀后,用毛笔均匀涂刷于定性滤纸($10 \times 60\text{mm}$)、纯铝片(10×60)及刚玉片($\phi 30 \times 3$)等基体上,晾干。

3 结果与讨论

3.1 颜料的热致变色特性

用自行组装的测温装置(升温速度 $2.5-3.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测温误差 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)测定了十二种颜料的热致变色温度(表1)。可以看出, 所研究的十二种颜料的变色情况可分为可逆多变色型(1-11[#])和不可逆多变色型(12[#])两类。其中大多数颜料属可逆多变色型, 变色温度低且色变明显, 适用于制造低温(小于 300°C)范围的示温工具。

表1 镍(II)系列热敏颜料的热致变色性能(室温 20°C)

编号	反应物(摩尔比)	变色性能
1 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51 $^{\circ}\text{C}$ 120 $^{\circ}\text{C}$ 183 $^{\circ}\text{C}$ 苹果绿 \longleftrightarrow 绿 \longleftrightarrow 黄绿 \longleftrightarrow 黄
2 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (1:2)	60 $^{\circ}\text{C}$ 70 $^{\circ}\text{C}$ 100 $^{\circ}\text{C}$ 浅绿 \longleftrightarrow 黄 \longleftrightarrow 紫 \longleftrightarrow 紫罗兰
3 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (1:6)	40 $^{\circ}\text{C}$ 54 $^{\circ}\text{C}$ 93 $^{\circ}\text{C}$ 浅绿 \longleftrightarrow 浅黄 \longleftrightarrow 黄 \longleftrightarrow 黄绿
4 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (1:2)	89 $^{\circ}\text{C}$ 104 $^{\circ}\text{C}$ 绿 \longleftrightarrow 兰 \longleftrightarrow 黄
5 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{P}_7$ (1:2)	59 $^{\circ}\text{C}$ 66 $^{\circ}\text{C}$ 74 $^{\circ}\text{C}$ 兰 \longleftrightarrow 绿 \longleftrightarrow 黄 \longleftrightarrow 橙黄
6 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{KI} \cdot \text{KCNS}$ (1:3:2)	77 $^{\circ}\text{C}$ 99 $^{\circ}\text{C}$ 深绿 \longleftrightarrow 浅黄 \longleftrightarrow 黄
7 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ (1:6)	78 $^{\circ}\text{C}$ 103 $^{\circ}\text{C}$ 苹果绿 \longleftrightarrow 黄 \longleftrightarrow 棕
8 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (1:3)	55 $^{\circ}\text{C}$ 浅绿 \longleftrightarrow 天兰
9 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} :$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (1:3:6)	40 $^{\circ}\text{C}$ 95 $^{\circ}\text{C}$ 160 $^{\circ}\text{C}$ 浅兰 \longleftrightarrow 绿 \longleftrightarrow 天兰 \longleftrightarrow 棕
10 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{CH}_2)_6\text{NH} :$ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (1:9:1)	30 $^{\circ}\text{C}$ 128 $^{\circ}\text{C}$ 160 $^{\circ}\text{C}$ 浅绿 \longleftrightarrow 桔红 \longleftrightarrow 灰褐 \longleftrightarrow 紫
11 [#]	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 :$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (1:1:3)	55 $^{\circ}\text{C}$ 67 $^{\circ}\text{C}$ 82 $^{\circ}\text{C}$ 98 $^{\circ}\text{C}$ 187 $^{\circ}\text{C}$ 292 $^{\circ}\text{C}$ 浅绿 \longleftrightarrow 黄 \longleftrightarrow 桔红 \longleftrightarrow 兰 \longleftrightarrow 浅紫 \longleftrightarrow 深紫 \longleftrightarrow 砖红
12 [#]	$\text{Ni}(\text{en})_3\text{Cl}_2$	88 $^{\circ}\text{C}$ 175 $^{\circ}\text{C}$ 203 $^{\circ}\text{C}$ 212 $^{\circ}\text{C}$ 紫红 \longrightarrow 浅紫 \longrightarrow 兰 \longrightarrow 黄 \longrightarrow 土黄 247 $^{\circ}\text{C}$ 269 $^{\circ}\text{C}$ 296 $^{\circ}\text{C}$ 654 $^{\circ}\text{C}$ \longrightarrow 褐 \longrightarrow 深棕 \longrightarrow 黑褐 \longrightarrow 黄绿

3.2 影响因素

3.2.1 颜料组成

测试了11[#]颜料在组成摩尔比不同时变色温度, 结果列于表2。

从表2可知, 当颜料组成中二乙胺盐酸盐含量增加时, 其第一变色温度从 93°C 降低至 40°C , 这可能是由于在此情况下更易生成 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2 \cdot \text{NiCl}_4$ 配合物所致^[4]。由于变色温度及颜色变化过程均受颜料组成的影响, 因此, 我们可以通过控制颜料组成, 研制出一系列不同变色性能的示温涂料以满足不同的要求。

表 2 颜料组成对变色性能的影响

摩尔比*	热致变色性能	
1:1:1	93℃ 127℃ 207℃ 316℃ 浅绿 ↔ 黄 ↔ 兰 ↔ 紫 ↔ 棕	
1:1:3	55℃ 67℃ 82℃ 98℃ 187℃ 292℃ 浅绿 ↔ 黄 ↔ 桔红 ↔ 兰 ↔ 浅紫 ↔ 深紫 ↔ 砖红	
1:1:5	48℃ 60℃ 75℃ 176℃ 194℃ 290℃ 浅绿 ↔ 黄 ↔ 浅紫 ↔ 紫 ↔ 灰紫 ↔ 砖红 ↔ 黄绿	
1:1:7	40℃ 56℃ 60℃ 90℃ 194℃ 290℃ 浅绿 ↔ 黄 ↔ 桔红 ↔ 浅紫 ↔ 深紫 ↔ 砖红 ↔ 黄褐	

* 摩尔比指: $NiCl_2 \cdot 6H_2O : (CH_2)_6N_4 : (C_2H_5)_2NH \cdot HCl$

3.2.2 填料

研究表明,填料的种类对颜料的变色性能有较大的影响(见表3)。对不同的填料,实验证明钛白粉最佳,不但变色明显,而且是可逆多变色型;其次是 Al_2O_3 ; MgO 和 ZnO 效果最差。这种明显的差异性可能跟它们的酸碱性等性质有关。

填料的用量也影响变色温度和变色过程,但影响程度较小。

表 3 填料对变色性能的影响

型号	颜料:填料:基料*	热致变色性能
D ₁	1:1:4(TiO_2)	41℃ 82℃ 99℃ 210℃ 白 ↔ 黄 ↔ 紫 ↔ 深紫 ↔ 黄绿
D ₂	1:1:4(Al_2O_3)	120℃ 168℃ 白 ↔ 浅紫 ↔ 黄
D ₃	1:1:4(MgO)	128℃ 白 ↔ 黄 (色差小,不明显)
D ₄	1:1:4(ZnO)	168℃ 白 ↔ 黄 (色差小,不明显)

* 重量比,颜料同表2,摩尔比为1:1:5;括号内为填料化学式;基料为15%聚乙烯醇

3.2.3 基料

基料的选择原则是不与颜料起化学反应,耐温,附着力强,能使颜料产生明显的色变。镍(II)系颜料为酸性颜料,因而只能选用弱酸性或中性的基料才行。对于由脱水一吸水而引起变色的颜料,不宜选用改性有机硅树脂、环氧树脂、虫胶清漆等不溶于水的基料,否则会妨碍颜料受热后的脱水过程,以致变色不明显。表4的结果证明了这一点。

表 4 基料的影响

颜料*, 填料, 基料(重量比)	热致变色性能	效果
D: TiO_2 :15%聚乙烯醇 (1:1:4)	41℃ 82℃ 99℃ 168℃ 白 ↔ 黄 ↔ 紫 ↔ 深紫 ↔ 黄绿	变色明显
D: TiO_2 :醇酸清漆 (1:1:4)	48℃ 90℃ 110℃ 白 → 黄 → 桔红 → 棕	变色不明显

* 颜料D: $NiCl_2 \cdot 6H_2O - (CH_2)_6N_4 - (C_2H_5)_2NH \cdot HCl(1:1:5, 摩尔比)$

不仅基料的种类影响热致变色性能，基料的用量对变色的影响也较大。一般基料用量越大，热致变色温度提高，而且变色越不明显。

3.2.4 环境湿度

不溶于水的颜料，环境湿度对其变色温度无影响。而对易溶于水的颜料，其变色温度受湿度的影响很大，测试结果见表5。

湿度对变色温度 T_c 值的影响与颜料的变色机理包含脱水过程有关，即环境中的水分子对脱水—吸水平衡有直接影响；一般湿度越大，变色温度越高。

表5 湿度对变色性能的影响

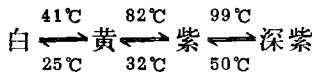
相对湿度	热致变色性能					
	51℃	68℃	82℃	98℃	187℃	278℃
89%	浅绿	黄	桔红	兰	浅紫	深紫
78%	浅绿	黄	兰	深紫	砖红	

说明：颜料为 $NiCl_2 \cdot 6H_2O - (CH_2)_6N_4 - (C_2H_5)_2NH \cdot HCl(1:1:3)$ 。

3.2.5 热滞后现象

据报道^[5]，热滞后现象在固态热致变色配合物中普遍存在。即对可逆变色涂料，当涂料受热后从高温冷却至室温过程中，其逆变色温度 T_c' 均低于正向变色温度 T_c 。

通过对表3 D_n 系列颜料热致变色性能的研究，也发现了热滞后现象，结果如下（对 D_1 ）：



热滞后现象可能是由在两种变温过程中热载体的热容不同及变温速度不同所引起的。

4 热致变色机理

经研究，镍系热敏化合物的变色机理大多包含脱水过程，这与镍(II)离子的强水合作用有关。1*颜料 $Ni(H_2O)_6Cl_2$ 室温时为苹果绿色，完全脱水成为无水氯化镍时为黄色。在逐步升温的过程中是逐渐脱水的，因而显示不同的颜色。热分析(DTA—TG)结果(表6)证实了这一推论。

表6 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 的热分析结果

DTA峰温	(GT失重%)		说 明
	计 算	实 测	
68℃, 吸热	7.6%	8%	$NiCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow NiCl_2 \cdot 5H_2O + H_2O$
125℃, 放热		—	相 变
128℃, 吸热	24.6%	24.4%	$NiCl_2 \cdot 5H_2O \rightarrow NiCl_2 \cdot 2H_2O + 3H_2O$
185℃, 吸热	21.7%	21.6%	$NiCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow NiCl_2 + 2H_2O$

2[#]颜料的变色也与脱水有关。因为将2[#]颜料加热至紫色后,立即放进干燥器内保存,其紫色不变;若放在空气中则迅速变回浅绿色。如果直接将浅绿色2[#]颜料放进干燥器内,长时间后,颜料表面会因失水而变黄,一旦取出又变为浅绿色;但2[#]的水溶液无热致变色现象。这些事实证明2[#]颜色的变化与脱水相关。

除脱水机理外,许多不可逆变色颜料的变色则是由于配合物分解、配位数减小以致配合物对称性降低所致。12[#]是 $\text{Ni(en)}_3\text{Cl}_2$,室温时为紫红色、具有 D_3 对称性的配合物。由于乙二胺易挥发,受热后配合物即逐渐分解,乙二胺逸出,使配合物构型改变,导致热致变色现象。该配合物在加热过程中可能经历以下几种构型转变^[6]:

D_3 对称性 \longrightarrow 畸变八面体 \longrightarrow 畸变四面体 \longrightarrow 平面正方形。

随着颜料组成的复杂化,一种颜料的变色机理可能同时包含上述两种,甚至还同时存在其它机理,如相变等。关于这一点有待进一步研究。

致谢 王秀华及易淑纯两位同志曾参加部分热致变色温度的测试工作,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 谢凯,周家茵,化学世界,(1985)12:442
- [2] 高南、夏绪余等,特种涂料,上海科技出版社,1984:297
- [3] 示温涂料科技成果报告,科技文献出版社,1979
- [4] Ferraro, J.R., et al. Inorg. chem., 1978, 17: 2198
- [5] Bloomquist, D.R., et al. Coord. chem. Rev., 1982, 47:125
- [6] [英]R.B.赫斯洛普, K·琼斯,高等无机化学(下册),人民教育出版社,1983:195

Effect of Intercritical Heat Treatment (IHT) on Low-temperature Toughness of Three Kinds of Structural Steel

Lu Xingang

Abstract

Effect of IHT on low-temperature toughness of welten-80P 20CrMnSi and 20CrMnSiNi2A has been investigated in this paper. The results show that the impact toughness of IHT is increased 1—3 times as high as that of the conventional Heat Treatment. The Fracture appearance transition teapeatwe (FATT) is decreased by at utmost 54°C. Therefore IHT is a measure of increasing low-temperature toughness. In this way it is possible to apply this technology to production.

Key words: Heat treatment of metal, Structural steel, Intercritical temperature, Low-temperature toughness

Reseaches on Inorganic Thermosensitive Materials of Nickel Series

Zhou Jiayin Qi Youxun Zhou Shiguang

Abstract

Twelve Kinds of thermochromic Nickelous compound series are developed and their thermochromic temperatures (T_c) have been determined seperately. The effects of the pigment composition, base stock, filler and environmental relative humidity on the thermochromic characteristics of cited series are investigated. The thermochromic mechanism is discussed.

Key words: Nickel, Thermo-chromism, Thermo-sensitive materials