http://pmse.scu.edu.cn

界面聚合法制备耐热型山梨醇水溶液微胶囊

张艳杰[1,2]，赵 珍[1]，张旭波[3]，娄鸿飞[3]，李 巍[1,2]，周雪琴[1,2]

（1. 天津大学 化工学院，天津 300354；2. 天津化学化工协同创新中心，天津 300072；
3. 中国人民解放军陆军炮兵防空兵学院 南京校区，江苏 南京 210007）

摘要：为获得具有植物叶片近红外精细反射光谱特征的伪装材料，采用界面聚合法制备山梨醇水溶液微胶囊。选择聚脲为壁材，设计了两步升温的包覆工艺，通过反应温度的优化得到了水分含量达50%以上的山梨醇水溶液微胶囊。扫描电子显微镜下观察到微胶囊呈表面较为光滑的球形；紫外/可见/近红外分光光度计结果表明，微胶囊的反射光谱在1450 nm和1930 nm处呈现与绿色植被相似的水分吸收谷。微胶囊具有优良的水分保持能力，在25 ℃、相对湿度50% 环境中放置96 h后水分含量变化率不超过3%；热重分析和差示扫描量热结果表明，微胶囊水分的流失起始温度超过200 ℃。该微胶囊轻质、水分含量高、耐热性强，制备工艺简单，与植物叶片近红外反射光谱匹配度高，在对抗高光谱探测技术领域具有良好应用前景。

关键词：高光谱探测对抗；近红外伪装材料；绿色植被；反射光谱；微胶囊技术
中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0123-08

高光谱技术的探测范围涵盖可见光-近红外波段（380~2500 nm），光谱分辨率高达5~10 nm，对隐身伪装技术提出极大挑战。天然植被是伪装目标最基本的环境背景，也是伪装工程最基础的模拟对象[1]，其反射光谱呈现出明显的“峰和谷”特征，如Fig.1所示[2]。典型的绿色植物叶片反射光谱在可见光区反射率较低，在近红外区域反射率较高，且存在几个典型的吸收特征峰。研究人员采用特种绿色染料颜料以及相应的膜材物质结合叶片结构的仿生设计等已经实现了绿色植物在可见光波段的“同色同谱”模拟效果以及1200 nm以下近红外的高反射特性，然而仍然缺乏近红外波段的反射特征峰，无法有效对抗高光谱探测[3,4]。

绿色植被在1450 nm，1930 nm附近的2个反射率“低谷”主要是由其内部水分对近红外光线的吸收引起的。为此，研究人员采用不同的方式将水分子

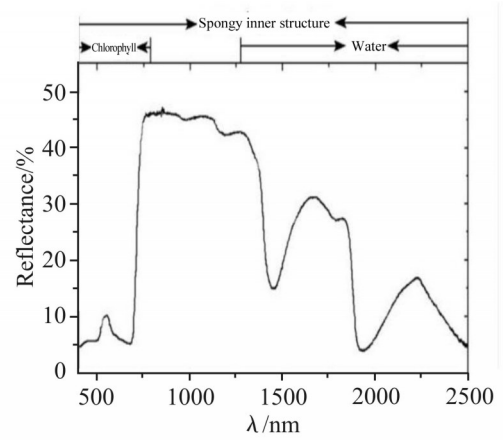


Fig. 1 Typical green plant leaf reflection spectrum

引入到伪装材料。前期研究直接采用自由水来模拟绿色植物水分吸收峰，例如将水为直接填料制备含水涂层或高吸水性材料[5,6]。此方法实现了近红外光谱的高度匹配，但是自由水在光照或受热时容易挥发，高吸水材料吸水后易导致自身结构发生改变，这

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0015
收稿日期：2023-04-06
通讯联系人：周雪琴，主要从事精细有机功能材料及应用研究，E-mail: zhouxueqin@tju.edu.cn

些都会导致反射光谱出现差异，限制了其应用。改变涂层结构和薄膜封装都可以在一定程度上延缓水分的挥发[7,8]，却仍然无法满足工程应用要求。为了克服这些缺点，结晶水化合物例如$BaCl_2\cdot 2H_2O$和$ZnSO_4\cdot 7H_2O$及层状双金属氢氧化物被应用到伪装材料中[9,10]，大幅度地提高了伪装材料的耐候性，但其密度大，会影响到伪装材料的质量等。因此，具有良好近红外反射光谱特性且密度适当的伪装材料一直是高光谱对抗伪装技术的核心。

微胶囊技术可通过高分子成膜材料形成具有核壳结构的微粒复合材料，能有效保护核内芯材，减缓液体芯材的流失[11]。涉及水溶性芯材微胶囊的研究和应用相对较少，大部分集中于医药、农药等领域对其缓释性能及发泡剂作用的研究[12~17]，水分的释放基本在低温下进行，耐热性不超过100 ℃。Qin等采用原位聚合法制备了包覆叶绿素和水分的脲醛树脂微胶囊，通过反射光谱分析确认了含水芯材微胶囊用于高光谱对抗伪装的可行性[18]，但缺乏其耐热性能和保水性能的研究，尚未实现应用。

本文以山梨醇水溶液为芯材，采用界面聚合法，设计两步升温的反应工艺来提高壁材致密性，制备出水分含量高、耐热性佳的微胶囊，并进一步对其保水性能和水分流失情况进行了研究。其中，微胶囊的水分含量达50%以上，密度低，具有优良的水分保持能力，与植物叶片近红外反射光谱匹配度高，是一种应用前景良好的植物叶片近红外高光谱探测对抗的伪装材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三乙烯四胺（TETA）：分析纯，阿拉丁生化科技股份有限公司；甲苯-2,4-二异氰酸酯（TDI）：分析纯，安徽泽升科技有限公司；1,2-二氯乙烷：分析纯，天津市大茂化学试剂厂；山梨醇水溶液：山东天力药业有限公司；二聚羟基硬脂酸酯（PEG-30）：广州隆盛生物科技有限公司；$ZnSO_4\cdot 7H_2O$：天津市致远化学试剂有限公司；$BaCl_2\cdot 2H_2O$：国药集团化学试剂有限公司；聚丙烯酸钠高吸水树脂：宜兴市可信的化工有限公司；去离子水：天津市元力化工有限公司；二氯甲烷：分析纯，利安隆博华（天津）医药化学有限公司。

光学显微镜：CX-31型，日本奥林巴斯公司；场发射扫描电子显微镜：S-4800型，日本日立公司；紫外/可见/近红外分光光度计：U-4100型，日本日立公司；傅里叶变换红外光谱仪：Nicolet 380型，美国赛默飞世尔科技公司；热重分析仪：Q500型，美国TA公司；差示扫描量热仪：Q20型，美国TA公司；实验室pH计：PHSJ-6L型，上海仪电科学仪器股份有限公司；循环水式多用真空泵：SHB-III型，郑州长城科工贸有限公司；电子分析天平：SQP型，德国赛多利斯公司；数显电动搅拌仪：DW-3型，巩义予华仪器有限责任公司；电子智能控温仪：ZNHW型，巩义予华仪器有限责任公司。

1.2 聚脲-山梨醇水溶液微胶囊的制备

将4.2 g TETA溶于12.0 g山梨醇水溶液中制成水相，将0.6 g PEG-30溶于39.5 g二氯乙烷中制成油相，将水相加入油相中，3000 r/min下机械搅拌15 min。调节转速至200 r/min，滴入8.3 g TDI，继续搅拌10 min，升温至25 ℃（T_1），反应30 min；然后，再次升温至70 ℃（T_2），反应30 min。终止反应，破乳，抽滤，滤饼用去离子水和DCM洗涤后，室温自然风干48 h以上，即可得到微胶囊粉末产品备用。

1.3 测试与表征

1.3.1 *微胶囊水分含量及包覆率的测定*：将干燥后的微胶囊样品（质量记为m_1）放入100 ℃烘箱中烘干至质量基本不变后，研磨，继续放入100 ℃烘箱中至恒量，质量记为m_2，m_t指质量为m_1的微胶囊100%包覆率时的水分质量。微胶囊的水分含量（C_c）和包覆率（E_c）分别按式（1）和式（2）计算

$$C_c = 1 - \frac{m_2}{m_1} \tag{1}$$

$$E_c = \frac{m_1 - m_2}{m_t} \tag{2}$$

1.3.2 *微胶囊密度测定*：取一定量的微胶囊样品，称量，质量记为m；将上述微胶囊粉末倒入装有无水乙醇的量筒中并使无水乙醇完全浸没微胶囊粉末，前后体积差记为V。则微胶囊的密度$\rho=m/V$。

1.3.3 *微胶囊形貌表征*：使用一次性滴管吸取反应液，通过光学显微镜（OM）观察制备过程中的微胶囊形貌；将干燥的微胶囊粉末涂于导电胶上，喷金处理，在扫描电镜（SEM）下观测微胶囊的形状和表面；

将干燥的微胶囊粉末充分研磨，涂于导电胶上，喷金处理，在SEM下观测破裂的微胶囊的形状和表面。

1.3.4 微胶囊的反射光谱特性分析：将微胶囊置于定制粉末样品池，在室温采用紫外/可见/近红外分光光度计在400~2500 nm波长范围内进行反射光谱分析。

1.3.5 微胶囊的化学结构分析：将微胶囊及壁材粉末与溴化钾混合后压片，在室温采用傅里叶变换红外光谱仪在500~4000 cm^{-1} 波长范围内进行红外光谱测试，测试分辨率为0.9 cm^{-1}，扫描次数为32次，分析微胶囊的化学结构。

1.3.6 微胶囊的热稳定性及相变性能分析：在N_2氛围保护下以10 ℃/min的速率从40 ℃升温至800 ℃，气体流速20 mL/min，采用热重分析仪对微胶囊、失水微胶囊进行热重分析；在N_2氛围保护下以4 ℃/min的速率在从0 ℃升温至200 ℃，采用差示扫描量热仪对微胶囊、失水微胶囊的相变性能进行分析。

2　结果与讨论

2.1　微胶囊制备工艺优化

文献中使用界面聚合法制备微胶囊的工艺一般是在一个反应温度下反应一段时间后终止反应[19]。所以，本文首先尝试此工艺制备聚脲-山梨醇水溶液微胶囊。尝试若干反应温度，虽然反应过程稳定，微胶囊形貌较好(如Fig.2(a)和Fig.2(b))，但是后处理过程均难以得到固体粉末，产率极低。SEM下只能观察到不规则形状的碎片产品(Fig.2(c))，说明微胶囊包覆率很低，或者在后处理过程中被破坏，芯材泄露。碎裂的微胶囊在干燥后发生了团聚，导致其粒径明显增大。为此，需要控制微胶囊壁材的形成过程，使得壁材致密且有一定的强度，能满足后处理要求。

壁材聚脲是通过TETA与TDI反应形成，因此壁材的形成过程涉及到单体向界面的迁移与界面逐步缩聚反应2个过程。TDI单体反应活高，能与水发生反应，虽然其反应活性远低于伯胺，但是仍可能影响到壁材的致密性。为此，制备工艺设计时将TDI滴入乳状液中是在5 ℃以下的低温进行，此时TDI的反应活性相对较低，以TDI迁移为主；低温搅拌10 min使得TDI基本迁移至液滴表面。为了形成壁材，体系反应速率需要加快，首先以TDI单体完成迁移、反应活性较强的伯胺基与异氰酸酯基团发生反应形成外壳包裹芯材、初步形成微胶囊为主要目的，以实现芯材的高包覆率，为此体系进行第1次升温反应过程。由于伯胺的反应活性较强，过快的反应速率不利于芯材的包覆，这步反应的温度(T_1)不宜过高。接着，为促进反应活性相对较弱的仲胺基与异氰酸酯基发生反应，交联固化，为此体系设计进行第2次升温，此时的反应温度(T_2)应该相对较高，以强化第1次升温反应目标的完成，使2种单体反应完全，增强微胶囊壁材的力学强度。最后，基于以上思路，本文设计了如Fig.3所示的界面聚合工艺反应流程。

2.1.1 反应温度T_1对微胶囊形成过程的影响：调节反应温度T_1为15 ℃，25 ℃，35 ℃，45 ℃，观察反应30 min时微胶囊的形成情况。Fig.4为不同温度反应30 min时反应液的光学显微镜照片。当T_1=15 ℃，反应

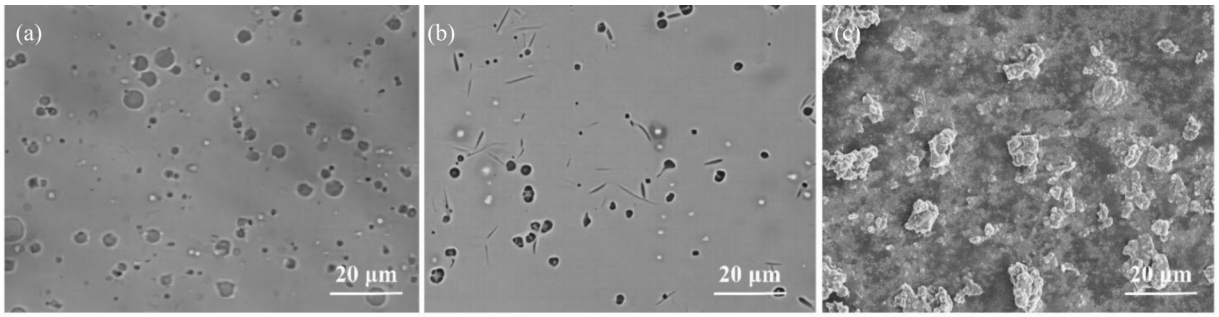


Fig. 2　Process and product morphology of preparing polyuria- sorbitol solution microcapsules by traditional one- step temperature programming for the encapsulation process

(a): OM diagram of microcapsules in the reaction process; (b): OM diagram of reaction end microcapsules; (c): SEM diagram of microcapsule products

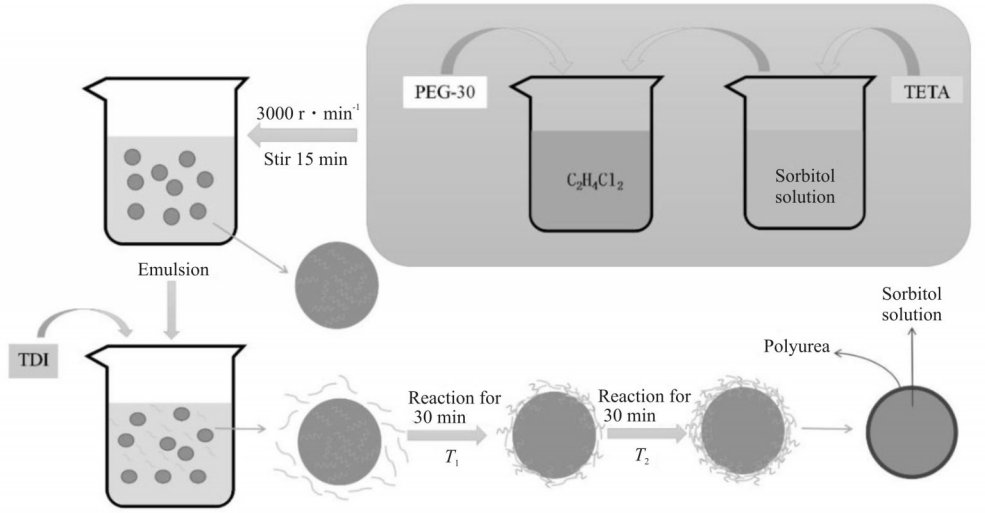


Fig. 3 Process flow chart of preparing polyurea-sorbitol solution microcapsules by improved interfacial polymerization

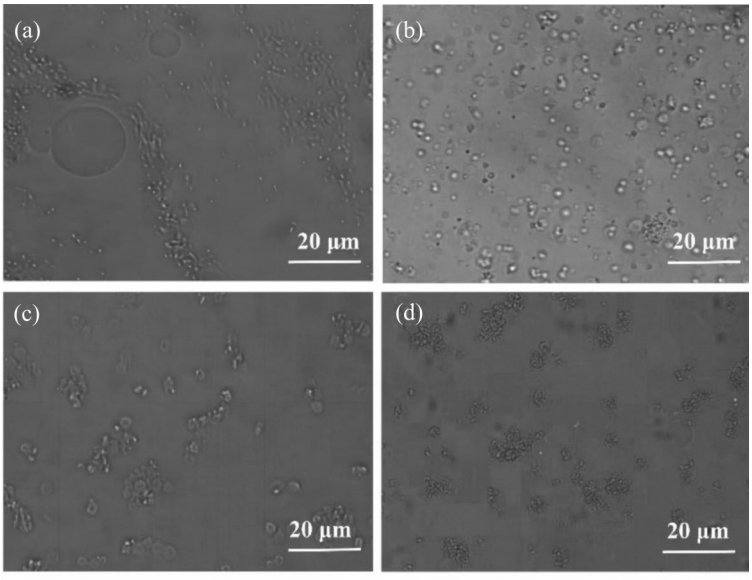


Fig. 4 OM pictures of reaction solution at different reaction temperature T_1 for 30 min through two-step temperature programming for encapsulation process
(a): T_1=15 ℃; (b): T_1=25 ℃; (c): T_1=35 ℃; (d): T_1=45 ℃

液中形成微胶囊但存在部分液滴碰撞增大的情况；当T_1=25 ℃，可以观察到较多单分散且形貌较好的微胶囊；随着T_1继续升高，微胶囊出现粘连现象。实验结果表明，温度升高可以加快反应速率加速微胶囊形成，但过高的反应速率会导致粘连严重，不利于微胶囊的形成。因此，选择T_1 =25 ℃为宜。

2.1.2 反应温度T_2对水分含量及包覆率的影响：微胶囊壁材的力学强度直接影响后处理过程中微胶囊的被破坏情况，从而影响到微胶囊的水分含量和包覆率。微胶囊的水分含量是指被包埋在微胶囊中的水分与微胶囊产品的质量比，反映的是微胶囊应用价值的一个直观指标，文中用C_c表示；微胶囊的包覆率是指微胶囊产品中芯材的含量与制备微胶囊时初始加入的芯材含量之比，反映的是微胶囊制备过程中芯材的保留率，文中用E_c表示。在反应温度T_1=25 ℃，分析了不同反应温度T_2时所获得的微胶囊水分含量与包覆率情况，结果如Tab.1。

Tab. 1 Moisture content and encapsulation efficiency of microcapsules at different reaction temperatures T_2 by a two- step temperature programming for encapsulation process

T_2/℃	C_s/%	E_s/%
50	33.9	35.3
60	41.1	41.1
70	52.3	64.4
80	32.7	42.6

随着反应温度T_2从50 ℃逐步升高到80 ℃，水分含量及包覆率都呈现先上升后下降的趋势，在T_2=70 ℃时，水分含量达到最高，为52.3%；包覆率达到最高，为64.4%。说明仲氨基与异氰酸酯基团在70 ℃反应情况最好，低于70 ℃反应不完全外壁过薄，在后处理过程中破裂；高于70 ℃反应速率过快导致粘连严重，同时温度过高会使芯材中的水分在反应过程中挥发，均会影响微胶囊对水分的包覆情况。因此，适宜温度T_2为70 ℃。

2.2　聚脲-山梨醇水溶液微胶囊性能

本文最终选择TDI在反应温度T_1=25 ℃，T_2=70 ℃的条件来制备微胶囊，微胶囊呈球形,表面致密光滑(Fig.5(a)和Fig.5(b))。将微胶囊破坏后，SEM图片(Fig.5(c))显示微胶囊内壁致密光滑，壁厚约为300 nm，这有利于微胶囊的水分保持，根据破裂微胶囊壁厚情况计算出微胶囊内水分含量约为41%，与实测值42%接近。Fig.6(a)是微胶囊及失水微胶囊的红外光谱图。在失水微胶囊中，3286 cm^{-1}为N—H的伸缩振动峰，2923 cm^{-1}和2858 cm^{-1}分别为亚甲基C—H不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰，2360 cm^{-1}和2276 cm^{-1}为累积双键的非对称伸缩振动峰，1653 cm^{-1}为酰胺的C=O伸缩振动峰，1600 cm^{-1}，1539 cm^{-1}，1508 cm^{-1}和1450 cm^{-1}为苯环的骨架振动峰，1419 cm^{-1}为C—H面内弯曲振动峰，1226 cm^{-1}为H—C—N伸缩振动峰，1120 cm^{-1}为C—O伸缩振动峰，1003 cm^{-1}为苯环C—H面内变形峰，877 cm^{-1}，814 cm^{-1}和754 cm^{-1}为苯环的三取代特征峰，675 cm^{-1}为N—H键的面内摇摆振动峰。在界面聚合微胶囊的红外谱图中，除包含失水微胶囊的特征峰外，还在3200~3700cm^{-1}处有1个宽峰，为O—H的伸缩振动峰。同时，不同聚脲-山梨醇溶液微胶囊的反射光谱图也证明山梨醇水溶液通过界面聚合法被成功包覆。如Fig.6(c)所示，所有获得的微胶囊在1930 nm和1450 nm处都有明显的水分特征吸收谷，与典型的绿色植物叶片近红外反射光谱(Fig.1)匹配度达0.95以上。随着微胶囊水分含量的增加，水分吸收谷的强度逐渐增大，可用于模拟不同季节不同植物的近红外反射特性。

Fig.6(b)和Fig.6(d)为水分含量42%的微胶囊及失水微胶囊的TG和DSC曲线。微胶囊在104.8 ℃有1个明显的吸热峰，这是由于所包封的水汽化所致。该温度高于水的沸点(100 ℃)，说明胶囊内压力较大，间接表明微胶囊壁材具有很好的致密性，能够有效抑制水汽的挥发。对比微胶囊及失水微胶囊的TG曲线，二者的失重趋势基本相同，虽然在105 ℃左右微胶囊内所包封的水分汽化了，但是没有出现明显的失重，二者都在225 ℃以上发生明显失重。这一结果表明水分的流失是在壁材被破坏的时候才一起发生，再次确认了壁材对水分的保护作用。失水微胶囊加热到800 ℃时残余量为8.45%，根据此结果可以估算微胶囊的残余量约为(1－42%)×8.45% = 4.9%，也与实际测出的残余量4.87%一致。

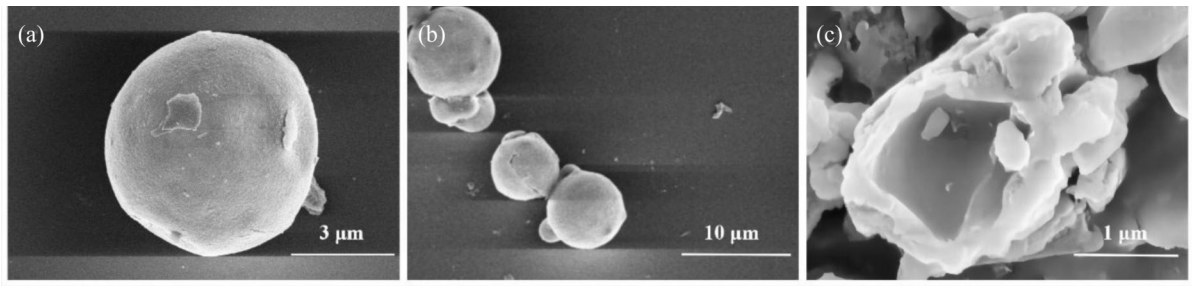


Fig.5 (a,b)SEM images of polyurea- sorbitol aqueous solution microcapsules prepared by two- step temperature programming for encapsulation process; (c)SEM image of ruptured microcapsules

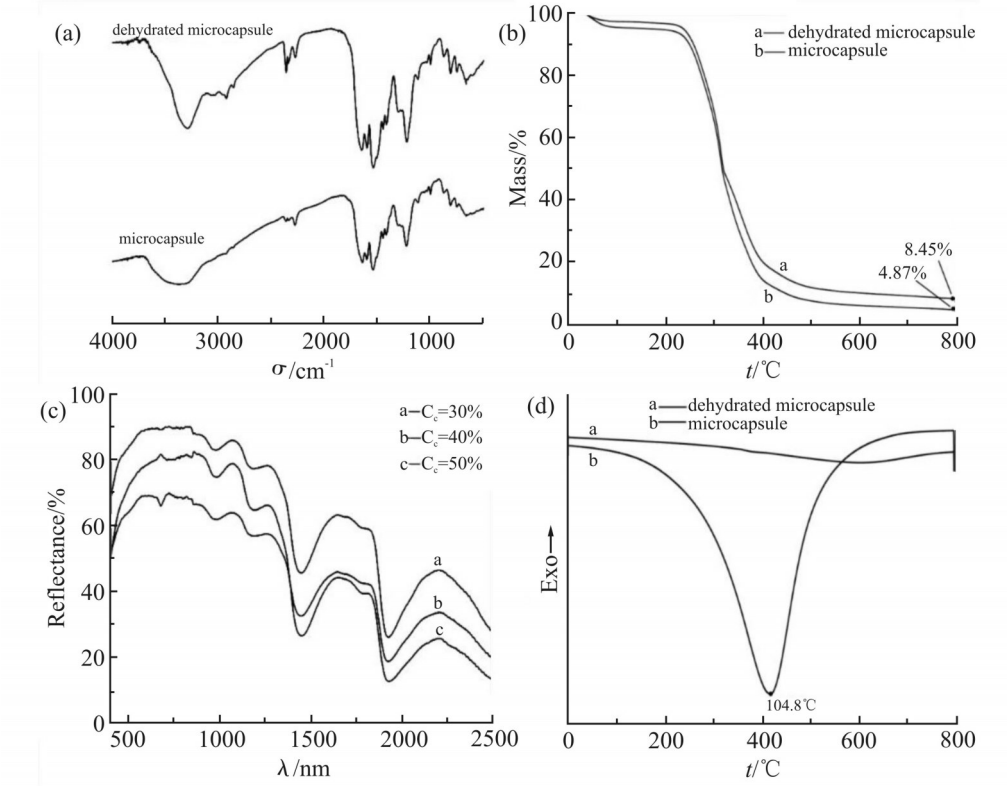


Fig.6 (a)IR spectra, (b)TG and (d)DSC curves of polyurea- sorbitol aqueous solution microcapsules and dehydrated microcapsules; (c)reflectance spectra of polyurea-sorbitol aqueous solution microcapsules

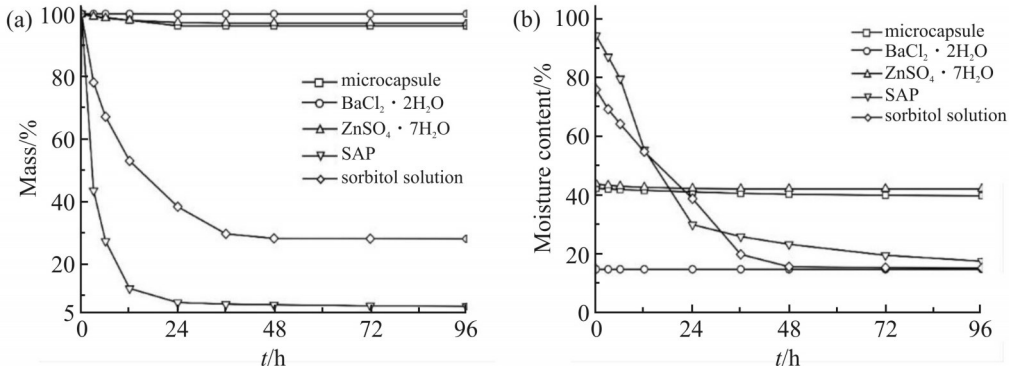


Fig.7 (a) mass change and (b)moisture content curves with time for different water-bearing materials (conditions: 25 ℃, relative humidity 50%)

这些结果都确认了所获得的微胶囊具有良好的热稳定性。

2.3 微胶囊与其它材料保水性能对比

将水分质量相等的聚脲-山梨醇水溶液微胶囊、$BaCl_2 \cdot 2H_2O$、$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$、聚丙烯酸钠高吸水树脂、山梨醇水溶液芯材装在培养皿中，放在温度25 ℃、相对湿度50%环境中，每隔一段时间取出称重记录，至质量恒定，根据几种材料水分含量随时间的变化曲线，对其保水性能进行评价。

Fig.7(a)是不同材料质量随时间变化曲线。微胶囊和结晶水合物的质量变化很小，而高吸水树脂和山梨醇水溶液在36 h内出现了大幅度的失重，即发生了明显的水分挥发。Fig.7(b)是几种材料的水分含量随时间变化曲线。聚丙烯酸钠高吸水树脂和山梨醇水溶液均在24 h内有显著的失水现象，最终的水分含量分别维持在17%和15%左右。对比未经包覆

的山梨醇水溶液芯材，聚脲-山梨醇水溶液微胶囊的失水速率显著降低，水分含量从最初的42%，在24 h内缓慢下降至41%，并在48 h后基本不变，最终的水分含量在40%左右，总体变化率在3%以内，是微胶囊处于不同环境下表面吸附水的差异导致的。$BaCl_2 \cdot 2H_2O$和$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$的水分含量随时间变化很小，分别维持在15%和42%左右。虽然$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$的水分含量高于聚脲-山梨醇水溶液微胶囊，但$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$在39 ℃时开始失水，100 ℃时水分流失80%以上[20]，且其密度（1.96 g/cm^3）明显大于微胶囊（0.84 g/cm^3），在加工工艺及应用方面受到限制。

3　结论

(1) 以聚脲为壁材，采用界面聚合法成功制备了聚脲-山梨醇水溶液微胶囊，通过对壁材单体迁移及界面缩聚2个过程的把控，设计了两步升温的微胶囊包覆工艺，提高了壁材的致密性。

(2) 优化反应温度，在T_1=25 ℃，T_2=70 ℃的工艺条件下，微胶囊内水分含量可达50%以上，形貌良好呈表面较为光滑的球形，反射光谱在1450 nm和1930 nm处呈现与绿色植被相似的典型吸收谷。

(3) 聚脲-山梨醇水溶液微胶囊具有优良的保水性能，在25 ℃、相对湿度50%环境下放置96 h水分含量变化率在3%以内；具有良好的热稳定性，水分流失的起始温度可达200 ℃以上。

(4) 本文通过深入探讨界面聚合法的两步升温工艺，制备出轻质、高水分含量、高水分保持能力、制备工艺简单的微胶囊，可以用作植物叶片精细反射光谱特征的伪装材料，对对抗高光谱探测具有重要现实意义。

参考文献：

[1] 祖梅, 鄢峰, 甘沅丰, 等. 模拟绿色植被光谱特征的高光谱伪装材料与技术研究进展[J]. 红外技术, 2022, 44(10): 1018-1026.
Zu M, Yan F, Gan R F, *et al*. Progress on hyperspectral camouflage materials and techniques for spectral characteristic simulation of green vegetation[J]. Infrared Technology, 2022, 44 (10): 1018-1026.

[2] 杨玉杰, 胡碧茹, 吴文健. 植物叶片仿生伪装材料的设计与制备[J]. 国防科技大学学报, 2011, 33(5): 50-53.
Yang Y J, Hu B R, Wu W J. Design and preparation of bionic camouflage materials by simulating plant leaves[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2011, 33(5): 50-53.

[3] Goudarzi U, Mokhtari J, Nouri M. Camouflage of cotton fabrics in visible and NIR region using three selected vat dyes[J]. Color Research and Application, 2020, 39: 200-207.

[4] 程刚, 陈宏书, 胡志毅, 等. 颜料填充硬质聚氨酯泡沫塑料隐身性能的研究[J]. 红外技术, 2009, 31(10): 614-618.
Cheng G, Chen H S, Hu Z Y, *et al*. Research on stealth properties for rigid polyurethane foam filled by the pigment[J]. Infrared Technology, 2009, 31(10): 614-618.

[5] 郭利, 徐国跃, 李澄, 等. 一种新型近红外伪装涂层的制备及光谱性能研究[J]. 红外技术, 2012, 34(10): 588-592.
Guo L, Xu G Y, Li C, *et al*. Research on preparation and spectral properties of a new near-infrared camouflage coating[J]. Infrared Technology, 2012, 34(10): 588-592.

[6] 李敏, 李澄, 郑顺丽, 等. 模拟绿色植物光谱的填料设计与涂层制备研究[J]. 红外技术, 2015, 37(9): 788-792.
Li M, Li C, Zheng S L, *et al*. Research on filler design and coating preparation of simulating green vegetation spectra[J]. Infrared Technology, 2015, 37(9): 788-792.

[7] Ye H, Gao Y, Li S M, *et al.* Bionic leaves imitating the transpiration and solar spectrum reflection characteristics of natural leaves[J]. Journal of Bionic Engineering, 2015, 12: 109-116.

[8] 胡安然. 仿植物叶片光谱特征材料的制备及其性能[D]. 无锡: 江南大学，2020.
Hu A R. Preparation and properties of spectral characteristic simulation materials of plant leaves[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.

[9] 夏晨硕. 一种新型高光谱涂层的设计与研制[D]. 南京: 南京大学，2018.
Xia C S. Design and development of a new hyperspectral coating [D]. Nanjing: Nanjing University, 2018.

[10] Yuan L, Wang C, Qing X L, *et al.* Synthesis and fine spectroscopy tuning of the hyperspectral simulation material based on organic anions intercalated Mg- Al layered double hydroxide[J]. Infrared Physics and Technology, 2020, 107: 103328.

[11] Niu Y W, Wu J H, Kang Y X, *et al*. Encapsulation technique and application progress of mechanical stimuli- responsive microcapsules[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 176: 107390.

[12] Wei Z, Xin J, Heng L, *et al*. Onion- structure bionic hydrogel capsules based on chitosan for regulating doxorubicin release[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 209: 152-160.

[13] Wang Y X, Tan C, Yan B, *et al*. Development of microcapsules

using chitosan and alginate via W/O emulsion for the protection of hydrophilic compounds by comparing with hydrogel beads[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 177: 92-99.

[14] Li Q G, Yan X M, Chen J L, *et al*. Preparation and characterization of potassium monopersulfate/ethyl cellulose microcapsules and their sustained release performance[J]. Journal of Renewable Materials, 2021, 9: 1673-1684.

[15] Ajelou Z, Nikfarjam N, Taheri- Qazvini N. In- situ modified cellulose nanocrystals as water droplet stabilizer in polystyrene beads targeted for water expanded foam[J]. European Polymer Journal, 2019, 121: 109343.

[16] Zuo J D, Dong B Q, Xing F, *et al.* Preparation of polystyrene/ sodium monofluorophosphate microcapsules by W/O/W solvent evaporation method[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27: 1086-1092.

[17] Ying X, Gao J X, Lu J, *et al*. Preparation and drying of water-in-oil- in- water (W/O/W) double emulsion to encapsulate soy peptides[J]. Food Research International, 2021, 141: 110148.

[18] Qin R, Xu G Y, Guo L, *et al*. Preparation and characterization of a novel poly(urea – formaldehyde) microcapsules with similar reflectance spectrum to leaves in the UV – Vis – NIR region of 300 – 2500 nm[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136: 737-743.

[19] 金佳赢, 张茗珺, 张琲瑶, 等. 亚麻油微胶囊的制备及环氧涂层的自修复性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(5): 121-128.
Jin J Y, Zhang M J, Zhang F Y, *et al.* Preparation of linseed oil-loaded microcapsules and self- healing properties of epoxy coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022,38 (5): 121-128.

[20] 杨万万,杨军.七水硫酸锌热解过程的吉布斯自由能最小原理及TG-DTA分析[J]. 无机盐工业, 2014, 46(2): 31-33.
Yang W W, Yang J. Gibbs free energy minimization and TG-DTA analysis for thermal decomposition of zinc sulfate heptahydrate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(2): 31-33.

Preparation of Heat-Resistant Sorbitol Aqueous Solution Microcapsules by Interfacial Polymerization

Yanjie Zhang[1,2], Zhen Zhao[1], Xubo Zhang[3], Hongfei Lou[3], Wei Li[1,2], Xueqin Zhou[1,2]

(*1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China;*
2. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China;
3. PLA Army Academy of Artillery and Air Defense, Nanjing 210007, China)

ABSTRACT: In order to obtain camouflage materials with near-infrared fine reflection spectral characteristics of plant leaves, interfacial polymerization was used to prepare sorbitol aqueous solution microcapsules. Selecting polyurea as wall material, a two-step temperature programming for the encapsulation process was designed, and sorbitol aqueous solution microcapsules with a moisture content of over 50% were obtained by optimizing reaction temperature. By SEM, it is observed that the microcapsules are spherical with relatively smooth surface. The results of UV-Vis-NIR indicate that the reflection spectra of microcapsules exhibit water absorption valleys similar to those of green vegetation at 1450 nm and 1930 nm. Microcapsules have excellent water retention ability, of which the moisture content hardly changes (within 3%) after being kept for 96 h under the condition of 25 ℃ and 50% relative humidity environment for 96 h. The test results of TGA and DSC indicate that the initial temperature of water loss in microcapsules exceeds 200 ℃. The microcapsules are lightweight, high in moisture content, and have a strong heat resistance, showing high matching with the near-infrared reflectance spectra of plant leaves. The preparation process is simple. It has good application prospects in the field of anti hyperspectral detection technology.

Keywords: hyperspectral detection countermeasure; near- infrared camouflage material; green vegetation; reflection spectrum; microcapsule technology