

橡胶籽油基温致变色手印薄膜研究

薛乐然, 仲 岩, 张 飞*

江苏警官学院刑事科学技术学院, 江苏 南京

收稿日期: 2026年7月8日; 录用日期: 2026年8月31日; 发布日期: 2026年9月9日

摘 要

以橡胶籽油为生物基原料, 制备橡胶籽油基聚氨酯丙烯酸酯(PUA)预聚体, 并构建聚脲包覆温致变色微胶囊, 进一步制备具有可逆温致变色性能的光固化薄膜材料。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(^1H NMR)、扫描电子显微镜(SEM)及实时红外技术对材料结构、微观形貌及光固化动力学进行表征。研究微胶囊粒径及添加量对树脂固化性能、热致变色性能及手印采集效果的影响。结果表明: 所制备温致变色薄膜在 $40^\circ\text{C}\sim 45^\circ\text{C}$ 范围内具有良好的可逆变色特性, 变色响应时间低于3 s; 微胶囊化处理显著提高了复配物循环稳定性, 20次热循环后颜色衰减率低于8%; 当微胶囊添加量为15 wt%、平均粒径为 $3.2\ \mu\text{m}$ 时, 所得薄膜兼具较高双键转化率(86.4%)与优良手印成像效果, 能够清晰呈现乳突纹线及细节特征。研究表明, 橡胶籽油基温致变色PUA薄膜在绿色生物基功能材料及刑事科学技术领域具有良好的应用前景。

关键词

橡胶籽油, 聚氨酯丙烯酸酯, 温致变色, 微胶囊, 手印采集

Preparation of Thermochromic Fingerprint Film Based on Rubber Seed Oil

Leran Xue, Yan Zhong, Fei Zhang*

School of Criminal Science and Technology, Jiangsu Police Institute, Nanjing Jiangsu

Received: July 8, 2026; accepted: August 31, 2026; published: September 9, 2026

Abstract

A bio-based polyurethane acrylate (PUA) prepolymer derived from rubber seed oil was synthesized, and thermochromic microcapsules coated with polyurea were prepared to fabricate UV-curable thermochromic films. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton nuclear

*通讯作者。

文章引用: 薛乐然, 仲岩, 张飞. 橡胶籽油基温致变色手印薄膜研究[J]. 化学工程与技术, 2026, 16(5): 341-346.
DOI: 10.12677/hjct.2026.165033

magnetic resonance (^1H NMR), scanning electron microscopy (SEM), and real-time infrared spectroscopy were employed to characterize the structure, morphology, and photocuring kinetics of the materials. The effects of microcapsule size and content on curing behavior, thermochromic performance, and fingerprint imaging quality were investigated. The results showed that the prepared films exhibited reversible thermochromic behavior within $40^\circ\text{C}\sim 45^\circ\text{C}$, with a response time below 3 s. Microencapsulation significantly improved thermal cycling stability, and the color attenuation rate remained below 8% after 20 cycles. When the microcapsule content was 15 wt% and the average particle size was $3.2\ \mu\text{m}$, the film achieved a high double-bond conversion rate of 86.4% and excellent fingerprint imaging quality. Continuous ridge structures and clear minutiae details were successfully obtained. The study demonstrates the promising application of rubber seed oil-based thermochromic PUA films in sustainable functional materials and forensic science.

Keywords

Rubber Seed Oil, Polyurethane Acrylate, Thermochromism, Microcapsule, Fingerprint Collection

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

手印样本采集是刑事技术鉴定中的关键环节,其质量直接影响后续比对鉴定结果。目前传统油墨捺印法仍广泛应用于基层公安实践,但该方法存在操作复杂、污染性强、受操作经验影响较大等问题。近年来,电子指纹采集技术虽获得快速发展,但仍存在设备成本高、环境适应性差以及对手指表面清洁程度要求较高等不足[1]-[3]。因此,开发绿色、高效、便捷的新型手印样本采集材料具有重要现实意义。

温致变色材料因能够在温度刺激下产生可逆颜色变化,被广泛应用于智能包装、传感器及防伪领域[4]。已有研究表明,将温致变色材料用于指纹采集能够获得较好的纹线对比效果[5]。然而,传统温致变色体系普遍存在循环稳定性差、机械性能不足及成膜性较弱等问题,限制了其实际应用。

另一方面,随着绿色化学理念的发展,植物油基光固化树脂因具有来源可再生、环境友好及固化效率高等优点受到广泛关注[6]。橡胶籽油作为天然木本油脂,富含不饱和脂肪酸,可通过环氧化、羟基化及丙烯酸化反应制备高官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂[7]。但目前关于橡胶籽油基 PUA 在刑事科学技术领域中的应用研究较少。

基于此,本研究以橡胶籽油为原料制备生物基 PUA 预聚体,并通过乳液聚合法构建聚脲包覆温致变色微胶囊,进一步制备具有可逆温致变色性能的光固化薄膜材料。重点研究微胶囊结构对树脂光固化动力学、热响应性能及手印采集效果的影响,以为生物基功能光固化材料在刑事技术领域中的应用提供理论基础与技术支持。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

橡胶籽油,工业级;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯;季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),分析纯;热敏玫红、结晶紫内酯,化学纯;对硝基苯酚,分析纯;肉豆蔻醇,分析纯;2-羟基-2-甲基苯丙酮(1173),工业级;苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA),工业级。

2.2. 橡胶籽油基 PUA 预聚体的制备

首先采用过氧乙酸法对橡胶籽油进行环氧化反应, 在 60℃ 条件下反应 5 h 后获得环氧化橡胶籽油。随后加入乙二醇进行开环羟基化反应, 得到羟基化橡胶籽油。将羟基化橡胶籽油加入三口烧瓶中, 在氮气保护条件下加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 控制 NCO/OH 摩尔比为 1.05:1, 并加入二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 质量分数 0.05 wt%)作为催化剂。在 70℃ 条件下反应 2 h, 通过二正丁胺滴定法监测异氰酸酯基团含量。当体系达到理论 NCO 含量后, 加入季戊四醇三丙烯酸酯(PETA), 控制丙烯酸酯基团与剩余 NCO 基团摩尔比为 1:1, 在 60℃ 继续反应 3 h, 得到橡胶籽油基 PUA 预聚体。

2.3. 温致变色微胶囊的制备

聚脲壳层采用界面聚合法制备。首先将热敏玫红、对硝基苯酚及肉豆蔻醇按照质量比 1:4:25 构建芯材体系, 并溶解于油相中。随后加入 SMA 稳定剂形成 O/W 乳液, 在 4500 r/min 高速剪切条件下乳化 10 min。加入 IPDI(芯材质量的 xx wt%)后, 再滴加二乙烯三胺水溶液, 使其与异氰酸酯发生界面聚合反应, 形成致密聚脲壳层。反应 3 h 后, 经离心、洗涤和真空干燥获得温致变色微胶囊。

2.4. 温致变色薄膜的制备

将 PUA 预聚体、活性稀释剂、1173 光引发剂及一定比例温致变色微胶囊混合均匀, 脱泡后倒入聚四氟乙烯模具中, 在 365 nm 紫外光下照射 60 s 制备温致变色薄膜。

2.5. 性能测试

采用 FT-IR 与 ^1H NMR 分析产物结构; 利用 SEM 观察微胶囊形貌; 通过实时红外技术测定双键转化率; 采用恒温加热平台研究薄膜热响应行为; 利用滚动捺印方式进行手印样本采集实验。

3. 结果与讨论

3.1. PUA 预聚体结构分析

FT-IR 结果表明, 在 1725 cm^{-1} 处出现明显氨基甲酸酯羰基吸收峰, 1635 cm^{-1} 处出现 C=C 伸缩振动峰, 说明 PUA 预聚体成功合成。 ^1H NMR 谱图中, 5.8~6.4 ppm 处出现丙烯酸酯双键特征峰, 进一步验证了目标产物结构。

3.2. 微胶囊形貌分析

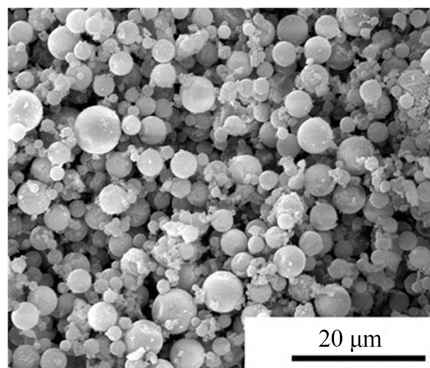


Figure 1. SEM image of polyurea-coated thermochromic microcapsules
图 1. 聚脲包覆温致变色微胶囊 SEM 图

SEM 结果显示(图 1), 所得温致变色微胶囊整体呈规则球形, 粒径分布较均匀, 未出现明显团聚现象。微胶囊表面较为完整致密, 说明界面聚合法形成的聚脲壳层能够有效包覆温致变色芯材。部分微胶囊表面存在轻微褶皱, 这可能与干燥过程中壳层收缩有关。所得微胶囊平均粒径约为 3~5 μm , 适用于后续光固化树脂体系的均匀分散。当乳化转速为 4500 r/min 时, 微胶囊平均粒径约为 3.2 μm , 分布较均匀。随着乳化转速提高, 粒径逐渐减小, 但粒径分布变宽(表 1)。

Table 1. Changes in microcapsule particle size at different emulsification speeds
表 1. 不同乳化转速下微胶囊粒径变化

乳化转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	平均粒径/ μm	分散系数
3000	6.8	0.42
4500	3.2	0.27
6000	1.6	0.39

3.3. 温致变色性能分析

实验发现, 未经微胶囊化处理的复配物在循环加热过程中颜色衰减明显, 而微胶囊化后循环稳定性显著提高, 见表 2。薄膜在 35℃ 附近开始褪色, 在 45℃ 时基本呈无色状态; 降温后颜色恢复良好。温致变色体系主要基于隐色染料 - 显色剂 - 溶剂三组分可逆作用机制。当温度低于相变温度时, 肉豆蔻醇处于固态, 显色剂与隐色染料之间形成稳定的氢键结合, 使染料分子处于共轭结构状态, 从而表现出明显颜色。当温度升高至肉豆蔻醇熔融温度附近时, 溶剂由固态转变为液态, 体系极性环境发生改变, 氢键作用减弱, 染料分子内共轭结构被破坏, 导致吸收峰减弱, 实现褪色过程。降温后体系重新结晶, 分子间作用恢复, 实现颜色可逆恢复。

Table 2. Comparison of thermal cycling stability before and after microencapsulation
表 2. 微胶囊化前后热循环稳定性对比

热循环次数	未包覆复配物颜色保持率/%	微胶囊颜色保持率/%
5	86.4	97.8
10	71.2	94.5
20	52.6	92.1

3.4. 光固化动力学分析

Table 3. The effect of microcapsule addition amount on the conversion rate of double bonds
表 3. 微胶囊添加量对双键转化率的影响

添加量/wt%	双键转化率/%	体积收缩率/%
5	78.3	6.2
10	83.5	5.6
15	86.4	5.1
20	80.2	4.7

随着微胶囊添加量增加, 树脂体系双键转化率呈先升高后下降趋势。当添加量为 15 wt% 时, 双键转化率达到最大值 86.4%, 见表 3。继续增加微胶囊含量会导致体系透光率下降, 从而降低固化效率。微胶

囊颜色保持率 20 次循环后达到 92.1% (如表 2 所示)。聚脲壳层不仅限制了温敏组分的迁移, 还提高了芯材与外界环境之间的隔离作用。在重复热循环过程中, 壳层结构能够缓冲温度变化产生的体积膨胀和收缩应力, 减少低分子组分挥发及泄漏。同时, 微胶囊化降低了温敏染料与光引发体系之间的直接接触, 避免自由基聚合过程中对变色组分造成破坏, 因此显著提高了循环稳定性。

3.5. 手印采集效果分析

由图 2 可知, 随着温度升高, 温致变色薄膜对手印纹线的响应逐渐增强。在 25℃ 条件下, 仅能观察到较弱的轮廓信息; 当温度升高至 35℃ 时, 乳突纹线开始清晰显现; 在 45℃ 条件下, 纹线与犁沟之间形成明显反差, 细节特征最为完整; 继续升高至 55℃ 时, 由于整体背景区域发生较大程度变色, 导致图像对比度下降。因此, 40℃~45℃ 为较优的手印采集温度区间。

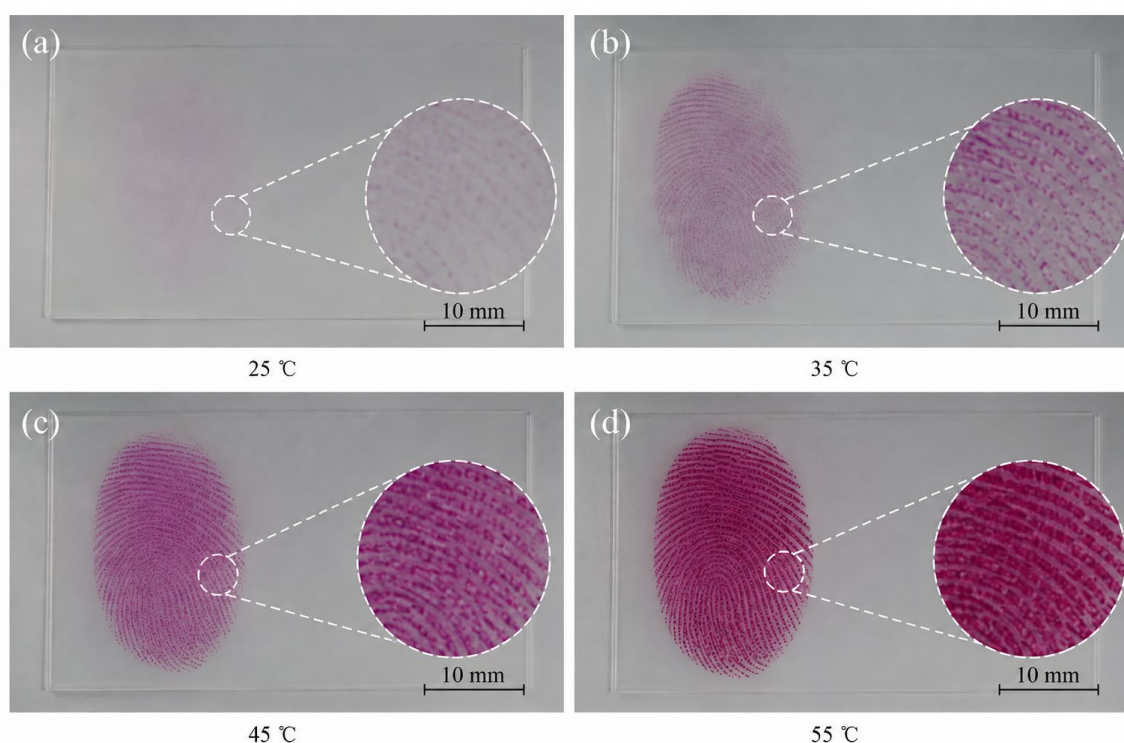


Figure 2. Illustration of handprint collection under different temperature conditions

图 2. 不同温度条件下手印采集效果图

4. 结论

(1) 成功制备了橡胶籽油基聚氨酯丙烯酸酯预聚体及聚脲包覆温致变色微胶囊, 并获得具有良好成膜性能的光固化温致变色薄膜。

(2) 微胶囊化处理显著提高了温致变色体系的循环稳定性与热响应性能, 20 次热循环后颜色保持率仍高于 90%。

(3) 当微胶囊粒径为 3.2 μm 、添加量为 15 wt% 时, 所得薄膜兼具较高双键转化率及优良手印成像效果, 可清晰呈现乳突纹线及细节特征。

(4) 橡胶籽油基温致变色 PUA 薄膜兼具绿色可再生及智能响应特性, 在刑事科学技术手印采集领域具有较好的应用前景。

基金项目

市厅级, 江苏省高校自然科学研究一般项目(21KJB430037); 校级, 江苏警官学院大学生创新训练项目(X2026103290106)。

参考文献

- [1] 毛巨勇. 2012 年生物识别市场发展态势分析[J]. 中国安防, 2012(12): 66-69.
- [2] 王冬. 压感指纹识别系统关键技术的研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江理工大学, 2011.
- [3] Cheng, Y. and Larin, K.V. (2006) Artificial Fingerprint Recognition by Using Optical Coherence Tomography with Autocorrelation Analysis. *Applied Optics*, **45**, Article No. 9238. <https://doi.org/10.1364/ao.45.009238>
- [4] 丁佩. 基于材料变色性能的指纹采集方法研究[D]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2016.
- [5] Liu, G. and Chen, Z. (2013) Capturing the Vital Vascular Fingerprint with Optical Coherence Tomography. *Applied Optics*, **52**, 5473-5477. <https://doi.org/10.1364/ao.52.005473>
- [6] Fertier, L., Koleilat, H., Stemmelen, M., Giani, O., Joly-Duhamel, C., Lapinte, V., *et al.* (2013) The Use of Renewable Feedstock in UV-Curable Materials—A New Age for Polymers and Green Chemistry. *Progress in Polymer Science*, **38**, 932-962. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.12.002>
- [7] Zhang, F., Hu, Y., Zhang, J.S., Huang, J., Liu, R., Liu, C., *et al.* (2020) High-Performance UV-Curable Polyurethane Acrylate Resins Derived from Low-Iodine Woody Plant Oils. *Materials Today Communications*, **25**, Article ID: 101526. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101526>