

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171000906

10,12-二十五碳二炔酸改性聚氨酯/聚环氧乙烯纤维膜制备及其紫外光/热致变色性能

曾婵娟, 籍晓倩, 刘雯雯, 殷允杰, 王潮霞

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘要 为获得可用于化学防伪的响应变色材料,以 10,12-二十五碳二炔酸(PCDA)为变色化合物,通过静电纺丝技术制备聚氨酯/聚环氧乙烯(PU/PEO)复合纳米纤维膜。借助扫描电子显微镜分析 PU/PEO 共混质量比及纺丝液浓度对纤维膜微观形貌的影响,用测色仪对纤维膜的颜色值、K/S 值及吸收曲线进行分析,研究纤维膜紫外光/热致变色性能。结果表明:随 PEO 含量及纺丝液浓度增加,纺丝液黏度增大,纺丝连续性得到改善,但纤维的平均直径增大;经 254 nm 紫外光照射后,PCDA 成功聚合并使纤维膜从白色变成蓝色,复合纤维膜的 K/S 值随着 PCDA 的量以及光照射时间的增加而变大,但变化速率逐渐减缓;复合纤维膜在热刺激下从蓝色(25 ℃)逐渐变为红色(70 ℃),转变温度为 55 ℃,分子可见光最大吸收波长从 640 nm 转移到 545 nm。

关键词 10,12-二十五碳二炔酸; 聚氨酯; 聚环氧乙烯; 静电纺纤维膜; 光聚合; 热变色; 防伪材料

中图分类号: TS 155.6 文献标志码: A

Preparation of 10,12-pentacosadiynoic acid-modified polyurethane/poly(ethylene oxide) fiber membrane and its photo/thermochromic properties

ZENG Chanjuan, JI Xiaoqian, LIU Wenwen, YIN Yunjie, WANG Chaoxia

(Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract For the preparation of color-changing materials used for chemical anti-counterfeiting, with 10,12-pentacosadiynoic acid as a photo/thermochromic compound, diacetylene-embedded polyurethane/poly(ethylene oxide) (PU/PEO) composite fiber membrane were prepared by electrospinning. The influences of PU/PEO blending mass ratio and spinning solution concentration on the microstructure of fiber membrane were analyzed by scanning electron microscope, and the color parameters, K/S values and absorption curves of fiber membrane were measured by color spectrometer to investigate the photo/thermochromic properties at the same time. The results show that the viscosity of the spinning solution increases with the increase of the ratio of PEO and the concentration of the spinning solution, which facilitates continuous spinning but causes the increase of the fiber average diameter. Under the irradiation of 254 nm ultraviolet light, diacetylene is successfully polymerized, and the color of fiber changes from white to blue. The time required for photochromic discoloration and the discoloration depth of the fiber membrane increases with the increase of diacetylene content. Under thermal stimulation, the color of fiber membrane gradually changes from blue (25 ℃) to red (70 ℃), and the transition temperature is 55 ℃. Correspondently, the maximum wavelength of visible light absorbed by the molecule is shifted from 640 nm to 545 nm.

Keywords 10,12-pentacosadiynoic acid; polyurethane; poly(ethylene oxide); electrospun fiber membrane; photopolymerization; thermochromic; anti-counterfeiting material

收稿日期: 2017-10-09 修回日期: 2018-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(1174055); 2017 江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX17_0483); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号)

第一作者简介: 曾婵娟(1992—),女,硕士生。主要研究方向为变色纤维复合材料。

通信作者: 王潮霞, E-mail: wchaoxia@sohu.com。

防伪材料是利用防伪技术实现准确鉴别产品真伪,增大产品仿冒难度的一类功能材料。现有防伪技术主要包括物理、化学及生物防伪等^[1],变色材料因其变色直观性,在检测便利程度上具有显著优势,因而被广泛地应用于化学防伪中^[2]。二炔是一种无色单体,在 254 nm 紫外光诱导下会发生聚合,形成蓝色聚二炔(PDA)。这种具有 π -共轭主链的聚合物在热刺激作用下颜色发生显著变化,从蓝色变为红色,并产生强烈的荧光性^[3],因此,二炔是一种具有双重应激诱导变色性能的材料。

静电纺丝技术是目前发展较为成熟的制备聚合物纳米纤维的方法,工艺简单,成本低廉,并可在工艺上控制纤维的微观结构。Kim 等^[4]首次利用静电纺丝方法,将二炔纺入聚环氧乙烷(PEO)纤维中,通过紫外线(UV)光照成功引发纤维中二炔聚合,并发现在 100 °C 条件下诱导聚二炔发生热变色。同时研究了 PEO 相对分子质量、纺丝液浓度等因素对纤维膜纺丝及成形的影响,但对纤维膜变色行为并未深入探讨。聚氨酯(PU)是由软硬段交替组成的嵌段共聚物^[5],具有一定的弹性,采用 PU 纺丝可赋予纤维膜良好的力学性能。本文以 10,12-二十五碳二炔酸(PCDA)作为变色化合物,PEO 和 PU 为混合基材,制备具有弹性的静电纺变色纤维膜,并系统研究纤维膜光、热致变色性能,比较不同条件下纤维膜变色的差异,以期为其实际应用打下基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:10,12-二十五碳二炔酸,纯度为 98%,阿法埃莎(中国)化学有限公司;聚环氧乙烷,黏均分子量为 300 000,阿拉丁试剂(上海)有限公司;聚氨酯,实验室自制;二氯甲烷(DCM)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,国药集团上海化学试剂公司。

仪器:DW-P503-1AC 型高压直流电源(东文高压电源(天津)有限公司);LSP02-2A 型注射泵(河北兰格恒流泵有限公司);SU1510-2800B 型扫描电子显微镜(日本株式会社日立制作所);8400 型测色仪(美国仪器有限公司);WFH-204B 型手持式紫外分析仪(杭州齐威仪器有限公司);CN16DPT-330 型恒温加热控制器(美国 Omega 有限公司);S180H181 型超声波水浴(飞世尔实验器材(上海)有限公司);DZF-6050 型真空干燥箱(上海三发科

学仪器有限公司)。

1.2 变色纤维膜制备

在常温避光条件下,利用超声波水浴将 PCDA 溶解在 DCM 中;然后将一定量的 PEO、PU 混合物用 DMF(与 DCM 等质量)溶解后,与上述 PCDA 溶液混合得到均匀纺丝液。用注射器取 3 mL 纺丝原液,待静置消泡后,利用自制静电纺丝装置进行纺丝。具体工艺参数:流速为 0.3 mL/h,电压为 7.05 kV,接收距离为 15 cm,针头直径为 0.9 mm,整个纺丝过程均在室温下进行。将静电纺制备的 PCDA 纤维膜置于 50 °C 真空干燥箱中干燥 3 h 后,用 254 nm 紫外光照射,使 PCDA 发生聚合形成聚二炔,照射距离为 5 cm,功率为 6 W。

1.3 纤维膜形貌观察

利用扫描电子显微镜(SEM)对喷金后的复合纤维膜表面形貌进行分析。通过 Image-Pro 8.6 Plus 软件随机选取 SEM 照片中的 50 组纤维,测量其直径,结果取平均值。

1.4 纤维膜的颜色及其深度测定

利用测色仪在 D65 光源、10° 视角下测定光致变色过程中复合纤维膜的 K/S 值,以及纤维膜热致变色过程中 K/S 曲线和色度值。每个样品测试 3 个点,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PU 与 PEO 质量比对纤维形貌影响

采用 PU/PEO 混合物质量分数为 10%、PCDA 质量分数为 0.5% 的纺丝液进行纺丝,制备 PU 与 PEO 共混质量比分别为 3:7、4:4、5:5、6:4、7:3 的纤维膜,其 SEM 照片如图 1 所示。

PU/PEO 共混质量比对纤维形貌影响十分显著。当 PEO 的比例大于 PU 时,纤维连续性好但直径较粗,随着 PEO 比例的降低,纤维平均直径从 1 084 nm(见图 1(e))减小到 495 nm(见图 1(c))。而当 PEO 比例小于 PU 时,纤维出现断裂,随着 PEO 比例的进一步降低,纤维的断裂频率增大。这可能是由于自制的 PU 相对分子质量较小,而 PEO 分子链长度远大于 PU,表明 PEO 质量分数越大,纺丝液黏度越高,纺丝过程中射流不易被充分地拉伸取向^[6],而 PU 的存在不仅降低了溶液的平均相对分子质量,还阻碍了 PEO 分子间的相互作用,当 PU 大量存在时,纺丝液黏度过低而不足以平衡电场力的牵伸,导致纺丝不能连续进行。经以上分析可知,当 PU/PEO 共混质量比为 5:5 时,纤维直径较细,形貌较好。

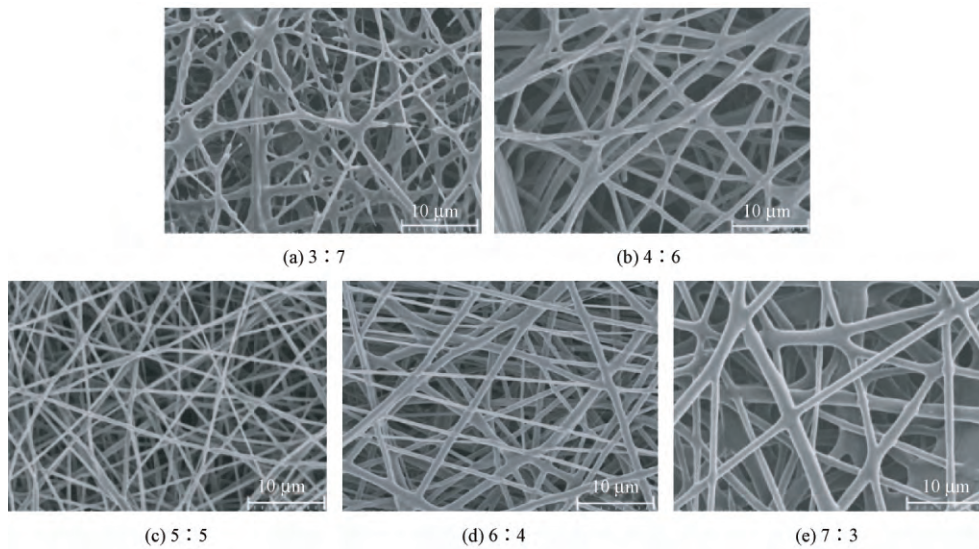


图 1 不同共混质量比的 PU/PEO 纤维膜扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of PU/PEO fiber membrane with different mass ratio

2.2 PU/PEO 质量分数对纤维形貌影响

为研究 PU/PEO 质量分数对纤维线密度的影响,在 PU 和 PEO 共混质量比为 5:5、PCDA 质量分

数为 0.5% 的条件下制备 PU/PEO 质量分数分别为 4%、7%、10%、13%、16% 的纺丝液并进行纺丝,纤维膜的 SEM 照片如图 2 所示。

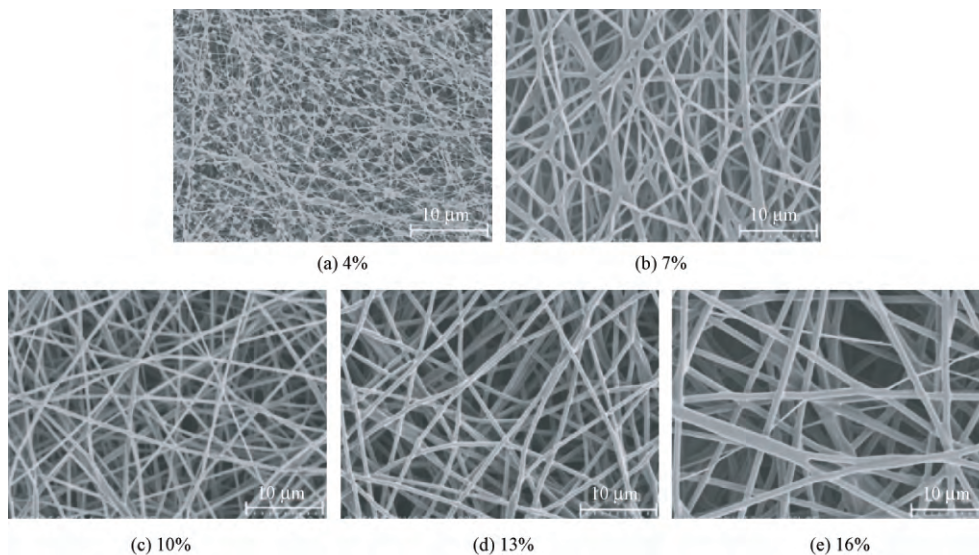


图 2 不同质量分数的纺丝液制得的 PU/PEO 纤维膜扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of PU/PEO electrospun fiber membrane with different mass fraction of spinning solution

由图 2 可以看出,PU/PEO 质量分数为 4% (见图 2(a)) 的纤维中存在大量纺丝串珠,随着纺丝液中 PU/PEO 质量分数的增大,串珠逐渐消失,纤维均匀性得到改善,平均直径从 405 nm (见图 2(b)) 增大到 787 nm (见图 2(e))。因为在 PU/PEO 质量分数较低的状态下,分子链交叠缠结程度小,纤维不能抵御外部电场作用而发生断裂收缩,同时溶剂分子在表面张力作用下发生聚集^[7],导致串珠产生。增大 PU/PEO 质量分数不仅使分子链断裂得到有效抑制,也使射流在牵伸过程中受力更加均匀,纤维成形

性变好,但溶液黏度增大阻碍了纤维伸长拉细,导致纤维直径增大。当 PU/PEO 质量分数达到 16% (见图 2(e)),纤维直径开始出现分化,部分纤维的直径(300 nm 左右)明显小于主体纤维直径(900 nm 左右)。这是由于纺丝液中 PU/PEO 质量分数较高时,射流表面积累大量电荷,使表面张力与电场力之间的平衡产生波动,纺丝稳定性降低,射流出现劈裂现象产生喷射支流^[8]。

由于 PU/PEO 共混质量比为 5:5,纺丝液质量分数为 10% 的纤维膜直径较小且粗细分布均匀,因

此 在后续研究中均采用该参数的纺丝液进行纺丝。

2.3 纤维膜的光致聚合变色

用测色仪测试并记录 UV 光照过程中纤维膜 K/S 值的变化情况 其结果如图 3 所示。可以看出: 随着 UV 光照时间的延长 纤维膜 K/S 值不断增大, 并逐渐趋于平衡; PCDA 质量分数越大 纤维膜颜色深度越深, 但 K/S 值起始变化速率相对较慢; 当 UV 照射时间达到 10 s 时, PCDA 质量分数为 5% 的纤维膜 K/S 值基本达到饱和状态, 而 PCDA 质量分数为 10% 的纤维膜 K/S 值仍有上升趋势。

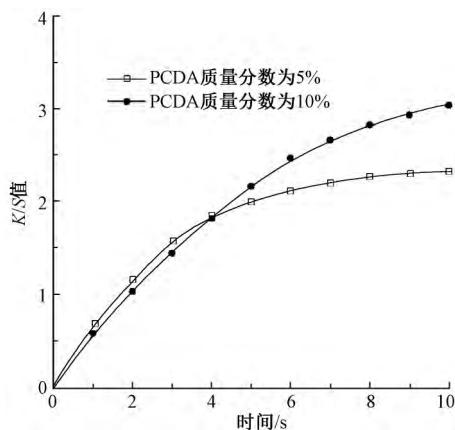


图 3 PCDA 纤维膜的 K/S 值随 UV 照射时间的变化曲线

Fig. 3 Curves of K/S value of PCDA fiber membranes under different UV irradiation time

在纤维成形过程中, 溶剂挥发及电场力牵伸促使 PCDA 发生自组装, 在紫外光诱导下, PCDA 成功地聚合形成蓝色聚二炔^[9], 其过程如图 4 所示。可知: PCDA 的双炔键发生断裂, 形成主链为烯-炔键交替的聚二炔 (PDA), 在可见光的激发作用下, 其共轭主链上的离域电子发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 使聚二炔

呈蓝色^[10]。在反应起始阶段, PCDA 聚合非常迅速, 当聚合的转化率达到一定程度时, 单晶态 PCDA 发生相变, 残留的单体活性降低, 聚合反应速率迅速下降。通常情况下, 紫外光不能使 PCDA 单体完全转化, 这与紫外光的穿透能力以及照射剂量有关。而在 UV 照射剂量一定的条件下, PCDA 质量分数越高, 平均到各个分子的辐射量则越少, 因而分子活性相对较弱, 聚合反应速率越慢。

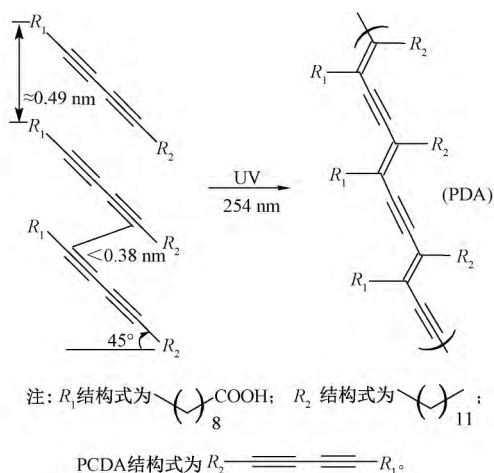


图 4 PCDA 的拓扑化学聚合

Fig. 4 Topochemical polymerization of PCDA

2.4 纤维膜的热致变色

PCDA 的 UV 聚合时间可能会影响聚二炔分子结构及其在纤维中的质量分数, 对 PCDA 质量分数为 5% 的纤维膜进行不同时间 (1 s 和 10 s) 的 UV 光照处理, 比较其 K/S 值及颜色随温度变化情况, 结果如图 5、6 所示。经不同时间 UV 光照处理的复合纤维膜热变色规律基本相同, 随着温度上升, 复合纤维膜的最大吸收波长从 640 nm 转移到 545 nm, 当温度达到 55 °C 时, 蓝色 PCDA 纤维膜出现过渡色, 而在

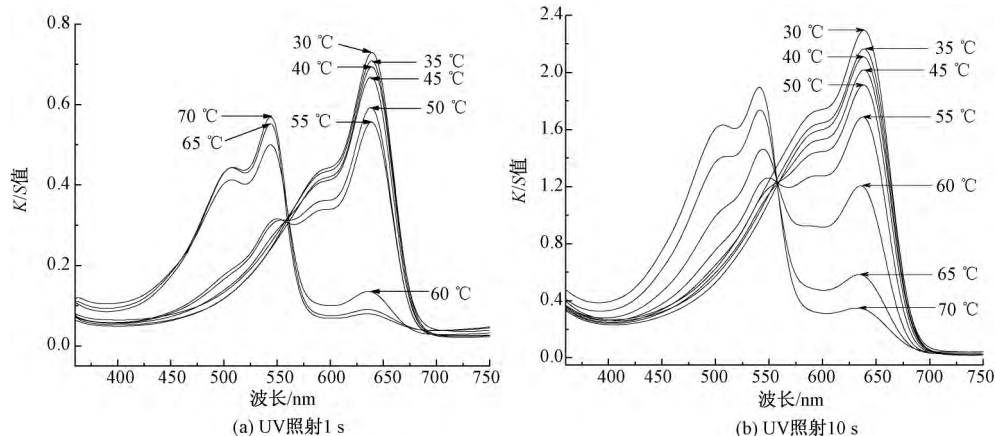
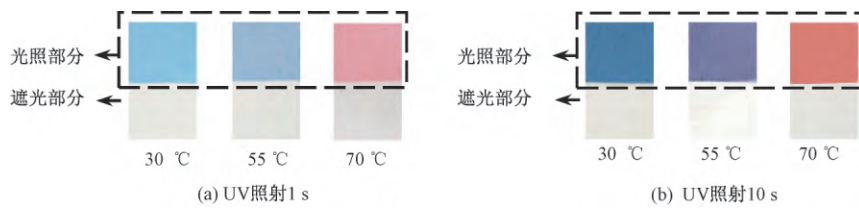


图 5 不同时间 UV 照射下复合纤维膜的 K/S 值曲线

Fig. 5 K/S curves of fiber membrane at different irradiation time. (a) UV irradiation 1 s; (b) UV irradiation 10 s

70 °C 时 纤维膜 K/S 曲线在 640 nm 处的特征吸收峰基本消失 纤维膜变为红色。UV 照射不同时间的纤维

膜中聚二炔质量分数不同 因此 在变色过程中 纤维膜的颜色有所差异。



注: 在 UV 照射纤维膜之前, 用锡纸遮住部分纤维膜以作为参照。

图 6 不同时间 UV 照射下复合纤维膜的颜色变化

Fig. 6 Colors of fiber membrane at different time. (a) UV irradiation 1 s; (b) UV irradiation 10 s

图 7 示出纤维膜在 70 °C 环境中颜色随时间的变化情况。可以看出 经 UV 照射 1 s 的纤维膜在受热第 3 s 时几乎已达到充分变色状态(照片颜色的

R、G、B 无较大变化) 而照射 10 s 的纤维膜 其变色在受热第 5 s 时也达到稳定。可知 纤维膜的热变色响应时间在 5 s 以内, 热变色灵敏性较好。

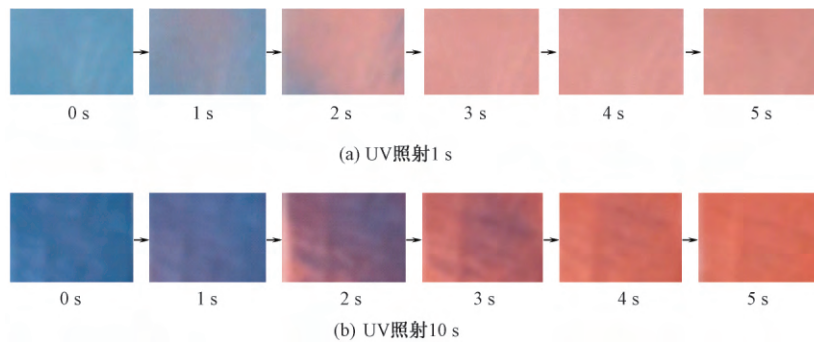


图 7 纤维膜热变色过程照片

Fig. 7 Photographs of rapid thermochromatic processes for fiber membrane. (a) UV irradiation 1 s; (b) UV irradiation 10 s

表 1 示出 UV 照射 1 s 和 10 s 的纤维膜在不同温度下的色度值。随温度上升, 纤维膜 L^* 值(明度) 变化幅度不大, 且几乎没有规律, 而 a^* (红绿色)、 b^* (黄蓝色) 均由负值逐渐变为正值, 这也反映了纤维膜颜色由蓝到红的转变过程。此外, 经 UV 照射

10 s 纤维膜的 C^* 值(彩度) 在变色过渡阶段(50 ~ 60 °C) 出现大幅下降, 说明纤维膜颜色纯度较低, 结合图 5 发现, 此段温度对应的纤维膜 K/S 值曲线在 640、545 nm 处的吸收峰值比较接近, 纤维膜颜色为紫色 照射 1 s 的纤维膜则未出现上述变化。

表 1 热变色过程中纤维膜的色度值

Tab. 1 Color parameters of fiber membrane in thermochromic process

温度/ °C	UV 照射 1 s					UV 照射 10 s				
	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
30	74.57	-2.20	-18.17	17.14	262.53	59.74	-3.45	-24.57	24.81	261.17
35	74.37	-1.86	-18.17	16.96	263.61	58.73	-2.72	-24.17	24.32	262.00
40	74.20	-1.51	-17.88	16.93	264.91	58.76	-1.25	-24.50	24.53	263.57
45	74.33	-1.09	-17.74	16.73	266.27	58.49	0.65	-23.74	23.75	267.09
50	74.25	0.51	-17.28	16.04	272.15	58.22	4.08	-21.99	22.37	271.58
55	74.06	2.43	-16.47	15.84	279.04	58.32	11.61	-17.63	21.13	280.50
60	73.97	6.01	-15.50	15.30	293.12	59.67	22.76	-8.11	24.30	303.35
65	74.56	12.00	-3.06	15.90	319.03	60.25	28.39	-1.68	28.44	340.11
70	75.20	17.90	1.89	19.11	339.45	61.52	32.79	5.89	32.90	356.61

注: h° 为色相角。

聚二炔的颜色与主链的有效共轭长度有关, 有效共轭长度越长, 分子吸收的可见光波长越大^[11]。

在热刺激作用下, 聚二炔侧链发生运动重排, 主链所积累的应力得到释放, 分子链的空间结构从平面转

变为非平面,主链的有效共轭长度变短,使纤维膜的最大吸收波长向低波段转移^[12],发生从蓝到红的颜色转变。而不同 UV 照射时间所得到的纤维膜的最大吸收波长相同,说明 UV 聚合时间长短对聚二炔分子链结构不产生影响。但照射时间长的纤维膜中所含聚二炔的质量分数较多,在变色过渡阶段,外界给予的能量只能激发部分聚二炔变色,因此纤维膜中同时存在红、蓝二相的聚二炔分子,使其呈现出紫色效果。此外,从 55 °C 升至 60 °C 过程中,纤维膜在 640 nm 和 545 nm 处特征吸收的变化幅度最大,这可能是由于纤维膜中 PEO 软化使得聚二炔结构发生了较大的变形。

3 结 论

将 PCDA 与 PU/PEO 进行共混,利用静电纺丝方法制备光/热双致变色纳米纤维膜。增大纺丝液中 PU/PEO 质量分数及 PEO 共混比,使纺丝液黏度增大,纺丝连续性好,纤维的平均直径增大。随着 PCDA 质量分数的增大,纤维膜光致变色(白-蓝)的颜色加深,变色所需时间延长。温度导致纤维中聚二炔的可见光最大吸收波长从 640 nm 转移到 545 nm,纤维膜发生变色,从蓝色转变为红色,转变温度为 55 °C,UV 照射时间不会影响复合纤维膜热变色的温度范围(55 ~ 70 °C)。纤维膜热致变色过渡阶段因聚二炔质量分数不同而有所差异,因此,可通过改变 PCDA 质量分数或 UV 照射时间来对纤维膜热致变色行为进行调控。 **FZXB**

参考文献:

- [1] 程淇俊. 可调色荧光防伪功能复合材料的制备及性能研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2015:1.
CHENG Qijun. Investigation on preparation and luminescence of tunable fluorescent anti-counterfeiting functional composite materials [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015:1.
- [2] WANG J, GAO Y, ZHANG J, et al. Invisible photochromism and optical anti-counterfeiting based on D-A type inverse diarylethene [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(18): 4571-4577.
- [3] 傅凯昱. 热致可逆变色的聚二炔材料的构筑和性质研究[D]. 上海:复旦大学,2014:7-8.
FU Kaiyu. The molecular construction and properties of polydiacetylene materials with reversible thermochromism [D]. Shanghai: Fudan University, 2014:7-8.
- [4] YOOH J, KIM J. Fabrication of conjugated polymer supramolecules in electrospun micro/nanofibers [J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2008, 209(21): 2194-2203.
- [5] 冒海燕. 水性聚氨酯基高分子染料的合成及性能[D]. 无锡:江南大学,2017:8.
MAO Haiyan. Synthesis and property of polymeric dyes based on waterborne polyurethane [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017:8.
- [6] 闫虹,张正东,阚莹,等. PEO/SiO₂ 水溶液流变性研究[J]. 计量技术,2014(7):3-6.
YAN Hong, ZHANG Zhengdong, KAN Ying, et al. Study on rheological properties of PEO/SiO₂ aqueous solution [J]. Measurement Technique, 2014(7):3-6.
- [7] 李智勇,周惠敏,夏鑫. 含氟聚氨酯/聚氨酯纳米纤维膜复合织物的制备及其防水透湿性能[J]. 纺织学报,2016,37(10):83-88.
LI Zhiyong, ZHOU Huimin, XIA Xin. Preparation and waterproof and water-permeable properties of electrospun fluorinated polyurethane polyurethane nanofiber membrane composite fabrics [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(10):83-88.
- [8] 刘芸,戴礼兴. 静电纺丝纤维形态及其主要影响因素[J]. 合成技术及应用,2005,20(1):25-29.
LIU Yun, DAI Lixing. Fiber morphology and the main influencing factors in electrospinning [J]. Synthetic Technology & Application, 2005, 20(1):25-29.
- [9] CHAE S K, PARK H, YOON J, et al. Polydiacetylene supramolecules in electrospun microfibers: fabrication, micropatterning, and sensor applications [J]. Advanced Materials, 2007, 19(4):521-524.
- [10] 王亚丽. 含偶氮功能基元的聚二炔材料的合成及光学性质研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2010:5.
WANG Yali. Synthesis and optical properties of polydiacetylene materials containing azo functional elements [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010:5.
- [11] TIEKE B, LIESER G. Influences of the structure of long-chain diynoic acids on their polymerization properties in Langmuir-blodgett multilayers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1982, 88(2):471-48.
- [12] CHEN X, ZHOU G, PENG X, et al. Biosensors and chemosensors based on the optical responses of polydiacetylenes [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(13):4610-4630.