

聚多巴胺/SiO₂ 改性聚氨酯制备 含结构色复合材料

辛 华^{1,2}, 陈 悦^{1,2*}, 彭 琪^{1,2}, 李阳帆^{1,2}, 李新琦^{1,2}, 高腾腾^{1,2}

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用改良 Stöber 法制得了 187、245、274 nm 3 种粒径的单分散 SiO₂ 微球, 使用聚多巴胺 (PDA) 对单分散 SiO₂ 微球进行包覆, 制备了蓝色、绿色、红色 3 种不同颜色的非晶光子晶体 PDA/SiO₂; 将非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 引入到聚氨酯 (PU) 中制得了复合材料 PDA/SiO₂/PU。利用 FTIR、SEM、TEM、UV-Vis、DLS、接触角测定仪及万能试验机对 PDA/SiO₂ 及复合材料 PDA/SiO₂/PU 的结构与性能进行了表征。结果表明, 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的颜色取决于单分散 SiO₂ 微球的粒径; 通过调节 PDA 的包覆量可调整非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的色彩饱和度; 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 引入 PU 后可得到呈暗红结构色的聚氨酯, 其最大拉伸强度可达 40.28 MPa, 水接触角最大可达 113°, 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的引入使聚氨酯具有结构色性和优异的机械性能与疏水性。

关键词: 聚多巴胺; SiO₂; 非晶光子晶体; 结构色; 聚氨酯; 功能材料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 11-2394-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Polydopamine/SiO₂ modified polyurethane for preparation of composite materials containing structural colors

XIN Hua^{1,2}, CHEN Yue^{1,2*}, PENG Qi^{1,2}, LI Yangfan^{1,2}, LI Xinqi^{1,2}, GAO Tengteng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Amorphous photonic crystals PDA/SiO₂ in three different colors, blue, green and red, were prepared respectively by coating polydopamine (PDA) onto monodisperse SiO₂ microspheres with three particle sizes of 187, 245 and 274 nm synthesized *via* a modified Stöber method. Composite materials PDA/SiO₂/PU were then synthesized by introducing the amorphous photonic crystals PDA/SiO₂ into polyurethane (PU). The structure and properties of amorphous photonic crystals PDA/SiO₂ and composite materials PDA/SiO₂/PU were characterized by FTIR, SEM, TEM, UV-Vis, DLS, contact angle meter and universal testing machine. The results showed that the color of amorphous photonic crystals PDA/SiO₂ was controlled by the particle size of monodisperse SiO₂ microspheres, while the color saturation could be adjusted by the amount of PDA coated. The introduction of amorphous photonic crystals PDA/SiO₂ into PU led to a dark red structured polyurethane with a maximum tensile strength of 40.28 MPa and a maximum water contact angle of 113°, while gave the polyurethane structural chromogenicity and excellent mechanical properties and hydrophobicity.

Key words: polydopamine; silicon dioxide; amorphous photonic crystals; structural color; PU; functional materials

收稿日期: 2023-01-29; 定用日期: 2023-04-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230045

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51603117); 陕西省大学生创新创业训练计划项目 (S202010708055)

作者简介: 辛 华 (1980—), 女, 副教授, E-mail: xinhua@sust.edu.cn. 联系人: 陈 悦 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1006342077@qq.com.

聚氨酯 (PU) 弹性面料拥有优异的弹性、贴合性、形状记忆性及耐磨性, 在泳衣等服饰领域广泛使用。但材料本身颜色单一, 通常需要额外添加颜料赋予其更丰富的颜色^[1-3]。传统的着色方法, 着色剂与 PU 的相容性较差, 需要加入助剂以提高分散性, 同时需要保证聚合物体系稳定。传统颜料的颜色来自有机结构中的显色基团, 长期使用会褪色, 造成 PU 色泽不均匀, 使用性能下降, 对环境也会造成不同程度的污染^[4-5]。

而结构色不会因能量转化的损耗而褪色^[6-7], 结构色可分为光子晶体 (PCs) 结构色及非晶光子晶体 (APCs) 结构色^[8-10]。而非晶光子晶体只需保证局部的规整结构即可获得无角度依赖性且色彩饱和度较高的结构色。有序度要求的降低扩大了结构色材料的实用价值。根据变色龙改变皮肤中的纳米粒子间距改变自身颜色的原理, 衍生了一系列制备刺激响应光子晶体结构色的相关工作。王超等^[7]合成了一种快速响应的温敏光子晶体水凝胶 (C₁₂DMAO/PNIPAM-co-PDAAM-co-PAM) 与集成电加热板复合制备了结构色器件, 通过外部加热实现在 22~30 °C 颜色的快速变化。WANG 等^[11]设计了一种彩色可切换的柔性动态透明显示器, 使用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 浸润 SiO₂@CdTe@SiO₂ (SQS) 制备了具有夹层结构的 PDMS/SQS/PDMS 弹性薄膜。在外力或紫外线照射下会发生明显的颜色变化。但类刺激响应光子晶体的夹层结构制备过程复杂、工艺难度大, 无法规模化制备。REN 等^[12]利用类黑色素聚多巴胺 (PDA) 纳米粒子, 模仿鸟类羽毛中黑色素阵列的显色机理, 制备出具有单一色彩的非晶光子晶体结构色薄膜。此法制备的结构色材料对结构的有序性要求较低, 制备难度降低。但结构色薄膜的强度低, 易被破坏。

针对以上问题, 本文拟设计一种合成工艺简单, 且复合材料性能稳定的结构色 PU 薄膜。通过在 PU 中引入结构色颜料 (PDA/SiO₂) 来制备 PU 复合彩色材料。PDA 中存在的含大量活泼氢的氨基及羟基与 PU 具有良好的反应活性, 可改善色料在 PU 中的相容性, 同时实现 PU 优异的着色性能、疏水性能及机械性能, 使其作为弹性薄膜材料在纺织领域具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG1000), 工业级, 广东盛方化工有限公司;

三羟甲基氨基甲烷盐酸盐缓冲液 (Tris-HCl), pH=8.5, 美国 Amresco 生物科技有限公司; 氨水 (NH₃·H₂O, 质量分数 25%~28%), 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 盐酸多巴胺 (DA, 质量分数 98%), 阿达玛斯试剂有限公司; 无水乙醇 (EtOH), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 安阳九天精细化工有限责任公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 分析纯, 重庆元源科技发展有限公司; 1,4-丁二醇 (BDO), 分析纯, 上海凯茵化工有限公司; 去离子水, 自制。

Vector-22 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; H-600 透射式电子显微镜, 日本日立公司; Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600 纳米粒度与 Zeta 电位仪, 英国马尔文仪器有限公司; FEI Verios 460 高分辨场发射扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计, 美国安捷伦科技公司; JC2000A 接触角测定仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; XWW-20 万能试验机, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 单分散 SiO₂ 微球的合成

通过改进的 Stöber 法^[13]制备单分散 SiO₂ 微球。将 45.50 mL 无水乙醇和 4.50 mL TEOS 混合均匀, 记为 A 组分; 将 16.25 mL 无水乙醇、9.00 mL 氨水、24.75 mL 去离子水混合均匀, 记为 B 组分。A 组分加入 250 mL 三口烧瓶中, 在 1100 r/min、30 °C 下快速倒入 B 组分搅拌 1 min 后, 调节转速为 400 r/min, 反应 2 h。反应结束后, 在 10000 r/min 下离心 10 min, 取下层沉淀使用无水乙醇洗涤 3 次, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 3 h 后, 进行研磨, 得到单分散 SiO₂ 微球, 其中, TEOS 体积分数为 4.5%, 将样品命名为 SiO₂-b。

其余产物的制备方法同上, 只需改变 TEOS 的体积分数, 将 TEOS 体积分数为 2.5%、6.5% 制得的不同粒径的单分散 SiO₂ 微球分别命名为 SiO₂-a、SiO₂-c, 原料组成及用量见表 1。

表 1 单分散 SiO₂ 微球的合成参数

Table 1 Synthesis parameters of monodisperse SiO₂ microspheres

样品名称	用量/mL			
	TEOS	EtOH	NH ₃ ·H ₂ O	H ₂ O
SiO ₂ -a	2.50	63.75	9.00	24.75
SiO ₂ -b	4.50	61.75	9.00	24.75
SiO ₂ -c	6.50	59.75	9.00	24.75

1.2.2 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的合成

取 1.00 mL 1 mol/L 的 pH=8.5 的 Tris-HCl 与 100 mL

去离子水, 加入 0.10 g SiO₂-a, 超声至分散均匀。将混合液倒入 250 mL 的三口烧瓶, 在 300 r/min、30 °C 下加入 0.03 g DA, 反应 20 h。产物使用去离子水洗涤 3 次, 抽滤, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 研磨得到深蓝色非晶光子晶体 PDA/SiO₂, 命名为 PDA/SiO₂-0.1a。

其余产物的制备方法同上, 只需改变 SiO₂-a、SiO₂-b、SiO₂-c 的质量分别为 0.10、0.20 g, 其余组分保持不变, 可制得蓝(深/浅)、绿(深/浅)、红(深/浅) 6 种不同的 PDA/SiO₂, 具体命名及 SiO₂ 微球用量见表 2。

表 2 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的合成参数

Table 2 Synthesis parameters of amorphous photonic crystal PDA/SiO₂

样品名称	SiO ₂ 微球/g	颜色	产物名称
SiO ₂ -a	0.10	深蓝	PDA/SiO ₂ -0.1a
SiO ₂ -a	0.20	浅蓝	PDA/SiO ₂ -0.2a
SiO ₂ -b	0.10	深绿	PDA/SiO ₂ -0.1b
SiO ₂ -b	0.20	浅绿	PDA/SiO ₂ -0.2b
SiO ₂ -c	0.10	深红	PDA/SiO ₂ -0.1c
SiO ₂ -c	0.20	浅红	PDA/SiO ₂ -0.2c

1.2.3 PU 及复合材料 PDA/SiO₂/PU 的合成

取 15.00 g PTMG1000、5.17 g HDI、15 mL DMF 于 250 mL 三口烧瓶中, 在 70 °C、200 r/min 的反应

条件下, 加入 0.02 g DBTDL, 反应 2.5 h。取 0.13 g PDA/SiO₂-0.1a 加入三口烧瓶, 再加入 0.985 g BDO 反应 30 min, 将反应物倒入规格为 50 mm × 50 mm × 5 mm 的聚四氟乙烯模具, 在 110 °C 真空干燥箱中进行熟化, 质量不变后降温至 90 °C 继续熟化 5 h, 结束后通过热压消除气泡, 得到复合材料 PDA/SiO₂/PU, 其中, PDA/SiO₂ 含量(以 PTMG1000、HDI、PDA/SiO₂、BDO 的质量为基准, 下同)为 0.6%, 记为 PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6。

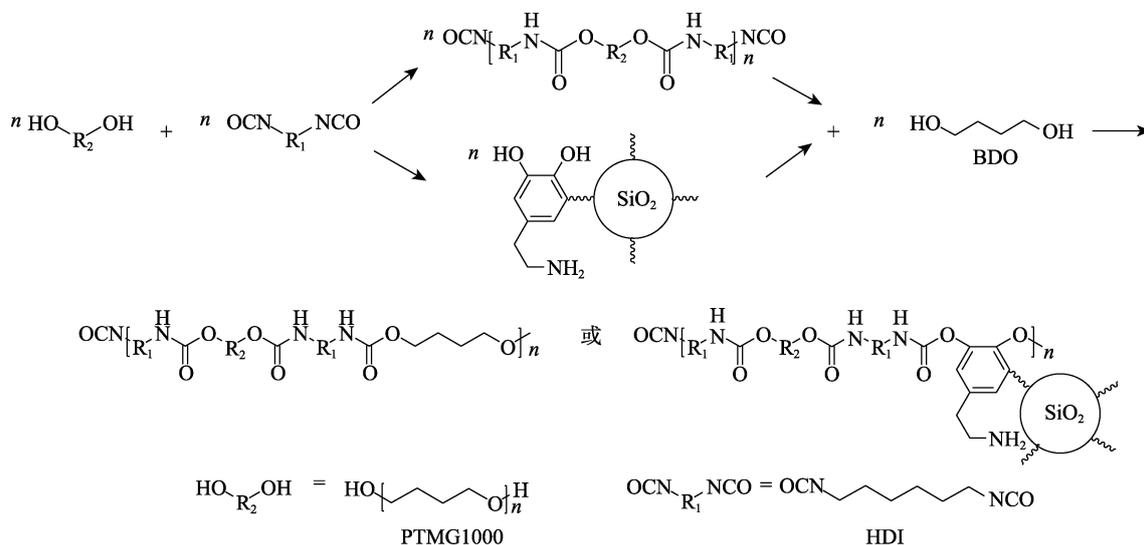
其余产物的制备方法同上, 只需控制 PDA/SiO₂ 含量为 0.6% 和 1.2%, 其余条件保持不变。具体 PDA/SiO₂ 用量及产物名称见表 3。其中, PU 的制备无需加入 PDA/SiO₂, 其余同上。

表 3 复合材料 PDA/SiO₂/PU 的合成参数

Table 3 Synthesis parameters of composites PDA/SiO₂/PU

PDA/SiO ₂	PDA/SiO ₂ 用量/g	产物名称
PDA/SiO ₂ -0.1a	0.13	PDA/SiO ₂ -0.1a/PU-0.6
PDA/SiO ₂ -0.1a	0.26	PDA/SiO ₂ -0.1a/PU-1.2
PDA/SiO ₂ -0.1b	0.13	PDA/SiO ₂ -0.1b/PU-0.6
PDA/SiO ₂ -0.1b	0.26	PDA/SiO ₂ -0.1b/PU-1.2
PDA/SiO ₂ -0.1c	0.13	PDA/SiO ₂ -0.1c/PU-0.6
PDA/SiO ₂ -0.1c	0.26	PDA/SiO ₂ -0.1c/PU-1.2

复合材料 PDA/SiO₂/PU 的合成路线如下所示:



1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用 FTIR 对样品进行测试, 波数范围 4500~400 cm⁻¹, 分辨率 2 cm⁻¹。动态光散射 (DLS) 测试: 采用纳米粒度与 Zeta 电位测定样品粒径, 测试前将单分散 SiO₂ 微球用去离子水稀释 500 倍至透明状态, 超声静置后, 稳定在 25 °C 下进行测试。SEM 测试: 采用 SEM 观察样品微观形貌, 测试前将样品用去离子水稀释。TEM 测试: 采用

TEM 对样品包覆情况进行观测, 去离子水稀释样品的质量分数为 1%。紫外-可见-近红外分光光谱 (UV-Vis) 测试: 采用紫外-可见-近红外分光光度计对样品进行测试, 粉末样品研磨压平进行测试, 薄膜样品规格为 10 mm × 10 mm × 1 mm。接触角测试: 采用接触角测定仪对样品表面进行测试。力学性能测试: 采用万能试验机测试样品力学性能, 样品制成 45 mm × 10 mm 哑铃状样条, 样品夹持长度 20 mm,

拉伸速率 100 mm/min。其中断裂伸长率及拉伸强度按式 (1) 和 (2) 进行计算:

$$\varepsilon/\% = \frac{L_0 - L_h}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2)$$

式中: ε 为断裂伸长率, %; L_0 为最初标距长度, mm; L_h 为最终标距长度, mm; σ 为拉伸强度, MPa; F 为断裂负荷值, N; S 为试样原横截面, mm²。

2 结果与讨论

2.1 单分散 SiO₂ 微球的表征

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 SiO₂-a 的 FTIR 谱图。

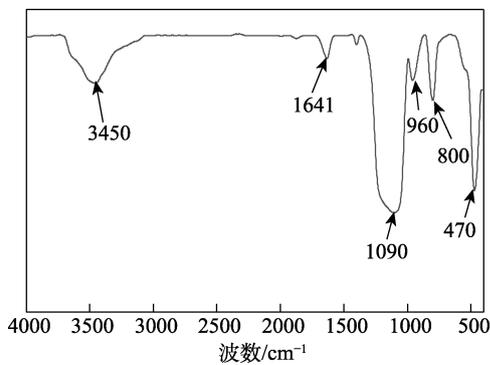


图 1 SiO₂-a 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of monodisperse SiO₂-a

由图 1 可知, 3450 和 1641 cm⁻¹ 处两个吸收峰分别为 SiO₂ 中结合水的一OH 键的反对称伸缩振动及弯曲振动。位于 1090、800、470 cm⁻¹ 处的 3 个吸收峰归属于 Si—O 键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动及弯曲振动, 证明单分散 SiO₂ 微球制备成功。

2.1.2 DLS 分析

图 2 为通过控制不同 TEOS 体积分数合成的单分散 SiO₂ 微球的粒径分布与平均粒径。由图 2 可以看出, 单分散 SiO₂ 微球的粒径随着 TEOS 体积分数的增加而增大, SiO₂-a、SiO₂-b、SiO₂-c 的平均粒径分别为 230、270、309 nm。

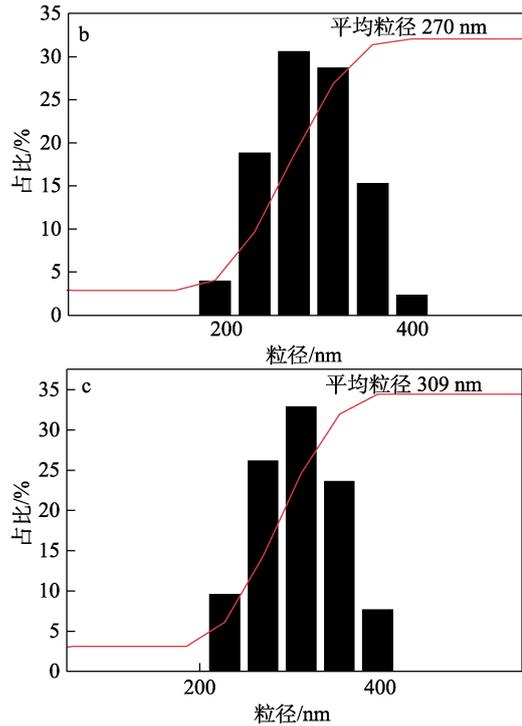
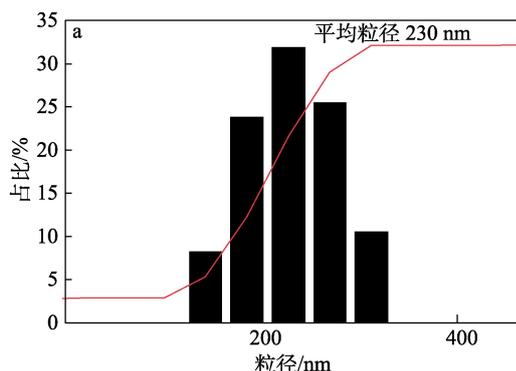


图 2 SiO₂-a (a)、SiO₂-b (b) 和 SiO₂-c (c) 的粒径分布
Fig. 2 Particle size distribution of SiO₂-a (a), SiO₂-b (b) and SiO₂-c (c)

利用 Barrg-Snell 公式^[14]可推算出, 光子带隙形成的反射峰位置与单分散 SiO₂ 微球的粒径关系为 $\lambda = 2.3874d$ (其中, λ 为反射光的波长, nm; d 为单分散 SiO₂ 微球的粒径, nm), 带入可见光范围内的反射光中心波长 (390~780 nm), 即可得到理论所需单分散 SiO₂ 微球粒径范围 (163~318 nm)。对比实验结果, 合成的单分散 SiO₂ 微球的直径在理论值的合理范畴内。已知, 红色波长范围 (760~620 nm)、绿色波长范围 (577~492 nm)、蓝色波长范围 (492~435 nm)^[15]。将 230、270、309 nm 带入上述公式可得, 对应光子带隙的理论光子带隙的中心波长及对应颜色。具体数值如表 4 所示, 其中, D_{DLS} 为 DLS 测得的单分散 SiO₂ 微球的水合粒径, nm; λ_{DLS} 为单分散 SiO₂ 微球的水合粒径对应光子带隙的中心波长, nm。

表 4 TEOS 体积分数对单分散 SiO₂ 微球粒径分布的影响
Table 4 Effect of TEOS volume fraction on particle size distribution of monodisperse SiO₂ microspheres

样品	$\varphi(\text{TEOS})/\%$	D_{DLS}/nm	λ_{DLS}/nm
SiO ₂ -a	2.5	230	549
SiO ₂ -b	4.5	270	644
SiO ₂ -c	6.5	309	737

2.1.3 SEM 分析

图 3 为单分散 SiO₂ 微球的 SEM 图, 具体参数

如表 5 所示,其中, D_{SEM} 为 SEM 测得的单分散 SiO_2 微球的实际粒径, nm; λ_{SEM} 为单分散 SiO_2 微球的实际粒径对应光子带隙的中心波长, nm。

通过图 3 可以得到 SiO_2 -a、 SiO_2 -b、 SiO_2 -c 的实际粒径分别为 187、245、274 nm, 且微球均一度较高。鉴于 DLS 测试原理的限制, 导致测得的水合粒径与实际粒径存在误差^[16]。带入 Barrg-Snell 公式^[14]得到对应光子带隙的中心波长及可见光颜色, 实际粒径及对应颜色的波长都在合理范畴内。

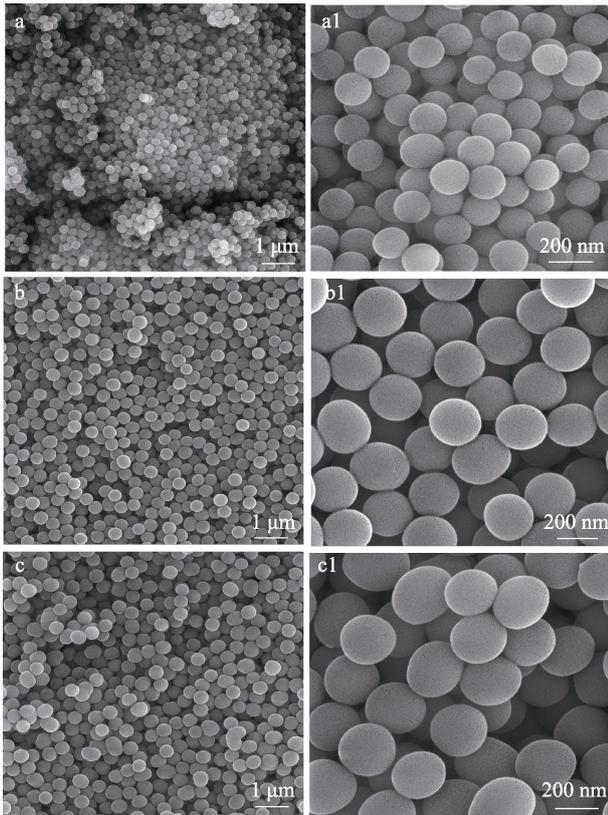


图 3 SiO_2 -a (a, a1)、 SiO_2 -b (b, b1) 和 SiO_2 -c (c, c1) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of SiO_2 -a (a, a1), SiO_2 -b (b, b1) and SiO_2 -c (c, c1)

表 5 SEM 和 DLS 测定的粒径及波长的参数对比

Table 5 Comparison of SEM and DLS particle size and wavelength parameters

样品	D_{SEM}/nm	λ_{SEM}/nm	D_{DLS}/nm	λ_{DLS}/nm	颜色
SiO_2 -a	187	446	230	549	蓝
SiO_2 -b	245	585	270	644	绿
SiO_2 -c	274	654	309	737	红

2.2 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的表征

2.2.1 FTIR 分析

图 4 为 SiO_2 -a 和 PDA/ SiO_2 -0.1a 的 FTIR 谱图。由图 4 可以看出, SiO_2 -a 经 PDA 包覆后, 3375 cm^{-1} 处的吸收峰变宽。PDA 与 SiO_2 形成氢键与羟基的

伸缩振动峰重合, 同时在 1510 cm^{-1} 处出现了 N—H 键的弯曲振动吸收峰, 表明 PDA/ SiO_2 的成功包覆。

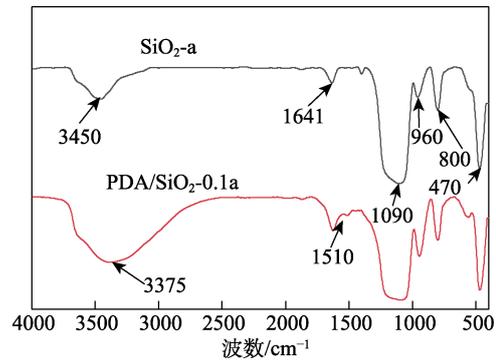


图 4 SiO_2 -a 和 PDA/ SiO_2 -0.1a 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of SiO_2 -a and PDA/ SiO_2 -0.1a

2.2.2 TEM 分析

图 5 为 SiO_2 -c 和 PDA/ SiO_2 -0.1c 的 TEM 图。

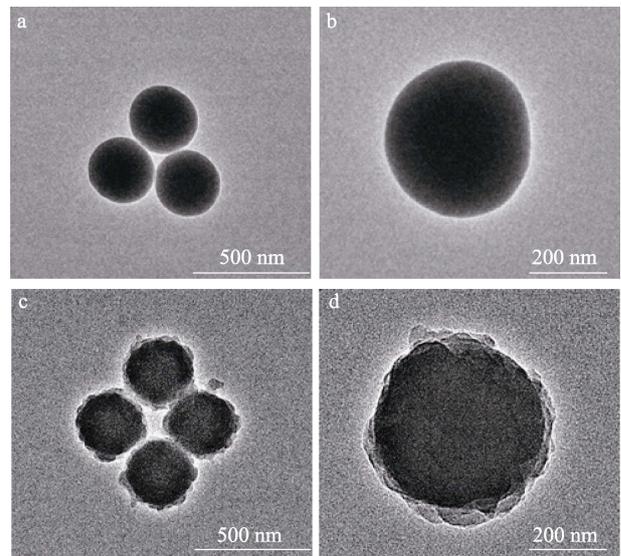


图 5 SiO_2 -c (a, b) 和 PDA/ SiO_2 -0.1c (c, d) 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of SiO_2 -c (a, b) and PDA/ SiO_2 -0.1c (c, d)

由图 5 可见, 圆滑规整的 SiO_2 经 PDA 包覆后呈明显粗糙的“树莓状”。PDA 均匀地包覆在单分散 SiO_2 微球上, 且包覆程度较为一致, 因 SiO_2 表面的硅羟基会与 DA 的酚羟基和氨基形成较强的氢键, 从而诱导 DA 以 SiO_2 为核进行自聚, 形成以 SiO_2 为核、具有较强黏附性及反应活性的 PDA 为不规则状外壳的“树莓状”结构。由图 5a、c 可以看出, 随着 PDA 包覆的完成, 单分散 SiO_2 微球间在自排布过程中不再以热力学为主导的“点对点”的形式结合。PDA 具有的黏附性及大量氨基及羟基增大了微球间的接触面积导致黏结强度提高。PDA/ SiO_2 -0.1c 的聚集程度增大, 导致结构强度和稳定性有所提升。非晶光子晶体 PDA/ SiO_2 -0.1c 在小尺度内表现为有序结构, 达到非晶光子晶体形成的条件。

2.2.3 光学性能分析

图 6 为非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的 UV-Vis 漫反射光谱, 图 7 为单分散 SiO₂ 微球及非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的光学数码照片。

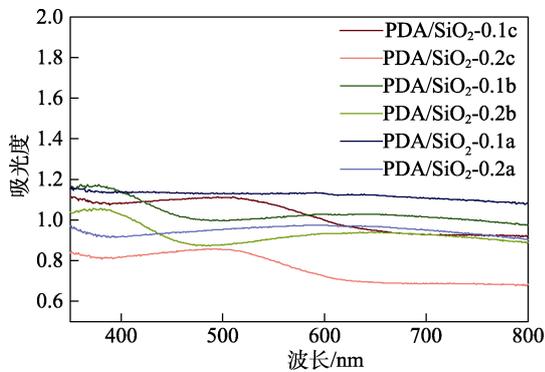


图 6 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的 UV-Vis 漫反射光谱
Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of amorphous photonic crystals PDA/SiO₂

非晶光子晶体内部结构存在入射光的条件下可

产生光子禁带, 处于禁带位置的价电子不会进行跃迁, 导致吸收率陡然降低, 禁带结束后价电子继续跃迁, 吸收率回升^[17]。

由图 6 可知, PDA/SiO₂-0.1c 与 PDA/SiO₂-0.2c 的光子禁带中心波长在 600 nm 附近的吸光度明显小于其他波段, 与 SEM 验算推测的波长存在微小差异, 可推测为理论值是基于光子晶体的高度规整, 以面心立方为参数带入公式推演, 而非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 存在的结构缺陷造成部分差异^[18-19]。如图 7 所示, PDA/SiO₂-0.1c 与 PDA/SiO₂-0.2c 仍保持在红色波长范围, 且与外观颜色一致。而深蓝色的 PDA/SiO₂-0.1a 外观颜色近乎于黑, 进而在整个可见光波段的吸光度均>1。同一粒径在包覆量不同的情况下, 深色的吸光度比浅色的吸光度高, 表现为谱线的上移, 与图 7 表现一致。可以得出, 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 可以通过调节 PDA 用量实现饱和度的调控。



图 7 单分散 SiO₂ 微球及非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 样品的光学数码照片

Fig. 7 Optical digital photographs of monodisperse SiO₂ microspheres and amorphous photonic crystal PDA/SiO₂ samples

2.3 复合材料 PDA/SiO₂/PU 表征

2.3.1 FTIR 分析

图 8 为 PU 及复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6 的 FTIR 谱图。由图 8 可知, 3580 及 1643 cm⁻¹ 为氨基甲酸酯基团中的 N—H 键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰。2354 cm⁻¹ 为一 NCO 的特征峰, 因 PU 为一 NCO 封端, 所以吸收峰较为尖锐。且 PDA/SiO₂ 的引入没有影响 PU 的结构, PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6 在 3598、

2356 及 1685 cm⁻¹ 处的吸收峰透过率较 PU 均发生了一定程度的增强, 是由于 PDA/SiO₂ 中的 N—H 键与 PU 发生部分重合。1100 cm⁻¹ 为 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动峰, 以上分析表明, PDA/SiO₂ 已成功引入复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6 中。

2.3.2 光学性能分析

图 9 为 PU 膜及复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜的 UV-Vis 光谱, 图 10 为 PU 膜及复合材料 PDA/SiO₂/

PU 膜在熟化前后颜色变化的光学数码照片。

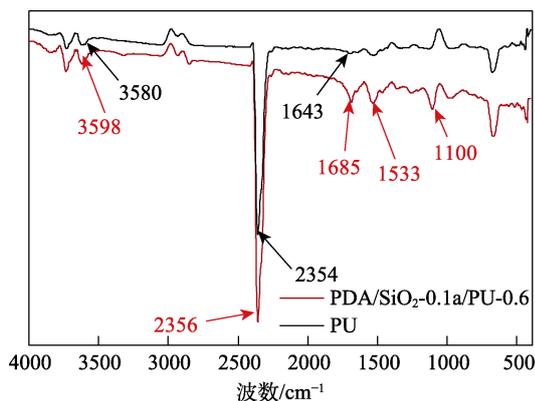


图 8 PU 和复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6 的 FTIR 谱图
Fig. 8 FTIR spectra of PU and composite PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6

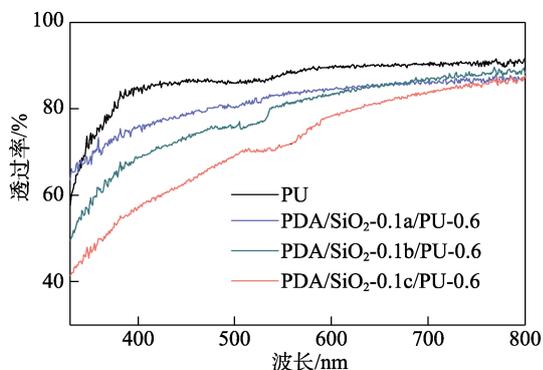


图 9 复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜的 UV-Vis 光谱
Fig. 9 UV-Vis spectra of composite PDA/SiO₂/PU films

由图 9 可知，复合材料 PDA/SiO₂/PU 的透过率

均在 500~600 nm 范围内有不同程度的降低。其中，PDA/SiO₂-0.1c/PU-0.6 膜的透过率下降程度最明显，且最大吸收波长及结构色保持一致，呈暗红色。由于 PU 为预聚合成，在后熟化过程中，芳香族的多异氰酸酯在热氧化和紫外线照射下会生成醌类化合物，导致原本透明的 PU 黄化。由图 10 可以看出，熟化前 PDA/SiO₂-0.1a/PU-1.2、PDA/SiO₂-0.1b/PU-1.2、PDA/SiO₂-0.1c/PU-1.2 3 种复合材料的颜色呈明显的蓝、绿、暗红。熟化过程中，颜色区分度逐渐降低，3 种颜色均趋于暗红色。熟化结束后结构色与 PU 本身黄化的颜色进行了叠加，造成对结构色的掩盖，导致 3 种复合材料 PDA/SiO₂/PU 颜色变暗，从而导致结构色在特征波段处透过率降低。

2.3.3 接触角分析

图 11 为 PU 膜及不同复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜的接触角。由图 11 可知，PU 膜的水接触角为 77°，浸润性较好，呈亲水性。复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6、PDA/SiO₂-0.1b/PU-0.6、PDA/SiO₂-0.1c/PU-0.6 3 种膜的水接触角呈减小趋势。而复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-1.2、PDA/SiO₂-0.1b/PU-1.2、PDA/SiO₂-0.1c/PU-1.2 3 种膜的水接触角进一步增加。其中，PDA/SiO₂-0.1a/PU-1.2 膜的最大水接触角可达 113°，呈疏水性，非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 的加入促使 PU 的表面能降低，复合材料的疏水性提升。

一方面，单分散 SiO₂ 微球经包覆后，光滑的微球表面粗糙度增加；另一方面，非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 上的羟基会与 PU 分子链段发生反应，进一步降低亲水性。

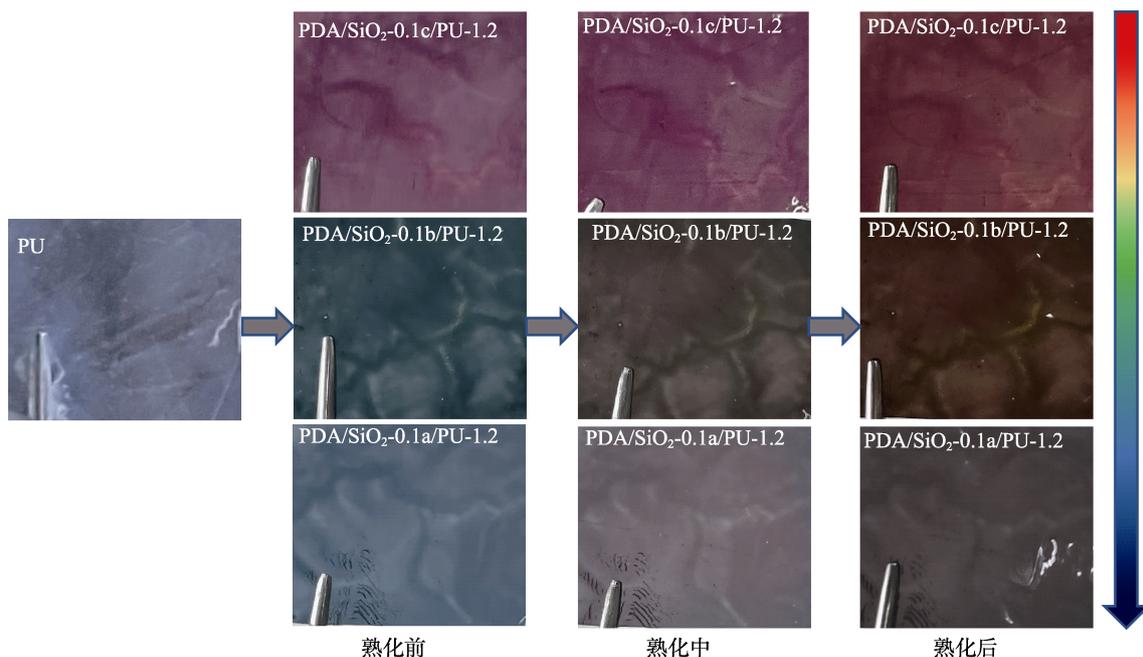


图 10 PU 膜及复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜在熟化前后颜色变化的数码照片

Fig. 10 Digital photographs of PU film and composite PDA/SiO₂/PU films before and after maturation for colour change

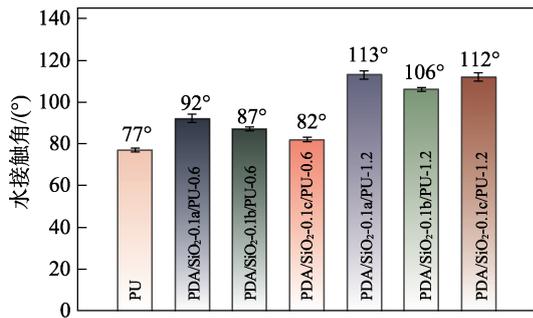


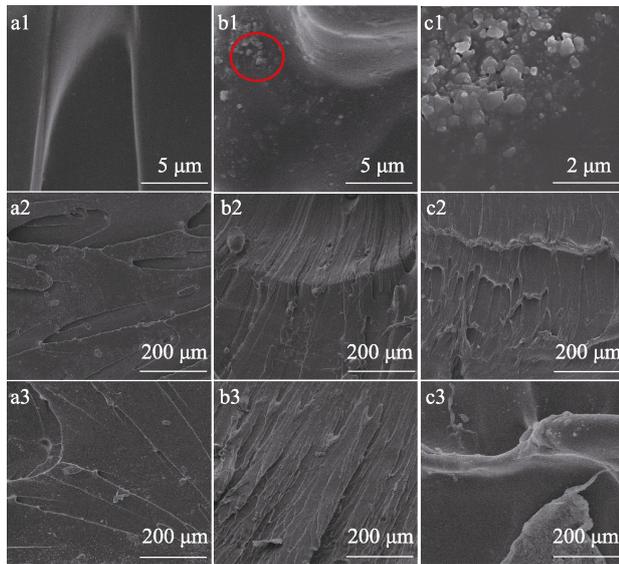
图 11 PU 及复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜的水接触角

Fig. 11 Water contact angle of PU and composite PDA/SiO₂/PU films

非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 在 PU 中充当了物理交联点, 形成了一定程度的交联结构。交联程度随 PDA/SiO₂ 含量的增加而增加, 从而当 PDA/SiO₂ 的含量由 0.6% 增至 1.2% 时, 复合材料 PDA/SiO₂/PU 的致密性进一步增加, 膜的水接触角变大, 从而疏水性能提升。

2.3.4 SEM 分析

图 12 为 PU 膜、复合材料 PDA/SiO₂-0.1c/PU-0.6、复合材料 PDA/SiO₂-0.1c/PU-1.2 的拉伸断面 SEM 图。



PU (a1、a2、a3)、PDA/SiO₂-0.1c/PU-0.6 (b1、b2、b3) 和 PDA/SiO₂-0.1c/PU-1.2 (c1、c2、c3); PDA/SiO₂ 在 PU 中的分散及团聚程度 (b1、c1), PU 及复合材料 PDA/SiO₂/PU 断面内部受力情况 (a2、a3、b2、b3、c2、c3)

图 12 PU 及复合材料 PDA/SiO₂/PU 的拉伸断面 SEM 图
Fig. 12 SEM images of tensile sections of PU and composite PDA/SiO₂/PU

由图 12a1~a3 可知, PU 拉伸断面的纹理规整, 表明 PU 结构内部受力较为均匀, 整体力学性能较好。由图 12b1 可知, 复合材料 PDA/SiO₂-0.1c/PU-0.6 中非晶光子晶体 PDA/SiO₂-0.1c 呈纳米尺寸的集集体分散在 PU 中。由图 12b2、b3 可知, 断面整体仍

较为平整, 出现了更多的小条带和凸起, 表明应力在材料中均匀地传递, 力学性能较好。由图 12c1 可以看出, 非晶光子晶体 PDA/SiO₂-0.1c 在 PU 中出现更大程度的团聚。由图 12c2、c3 可知, 断面出现高程度无规褶皱, 同时层间产生了一定的堆积, 削弱了 PU 的一部分力学性能。

2.3.5 力学性能分析

图 13 为 PU 膜及复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜的应力-应变曲线, 表 6 为对应的应力-应变参数。

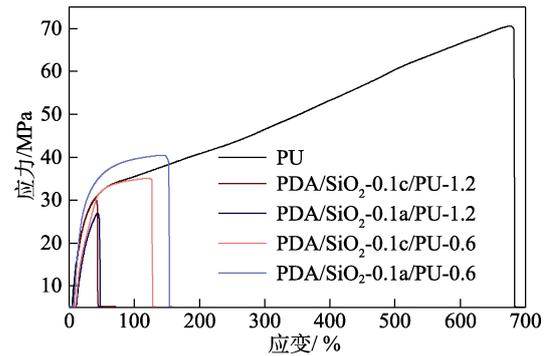


图 13 PU 及复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜的应力-应变曲线

Fig. 13 Stress-strain curves for PU and composite PDA/SiO₂/PU films

表 6 PU 及复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜的应力-应变曲线参数
Table 6 Stress-strain curve parameters for PU and composite PDA/SiO₂/PU films

样品名称	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PU	70.60	704.72
PDA/SiO ₂ -0.1c/PU-0.6	35.00	132.79
PDA/SiO ₂ -0.1c/PU-1.2	30.39	72.51
PDA/SiO ₂ -0.1a/PU-0.6	40.28	157.50
PDA/SiO ₂ -0.1a/PU-1.2	26.88	51.67

由图 13 和表 1 可知, PU 膜的最大拉伸强度为 70.60 MPa, 断裂伸长率为 704.72%。加入非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 后, 复合材料 PDA/SiO₂/PU 膜出现不同程度的下降, 因 PDA/SiO₂ 上的羟基与 PU 发生反应而形成不同程度的交联, 限制了分子链的运动, 导致断裂伸长率下降。交联程度不均一的结构会在膜层受到外力作用时产生应力集中现象, 导致拉伸强度的降低。因此, 复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-1.2 的最大拉伸强度降至 26.88 MPa, 断裂伸长率降至 51.67%。由于 PDA/SiO₂ 的团聚会导致 PU 内部受力不均, 所以应力集中现象进一步增强。当 PDA/SiO₂-0.1a 含量减至 0.6% 时, 复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6 的最大拉伸强度回升至 40.28 MPa, 断裂伸长率回升至 157.50%。PU 在加入 PDA/SiO₂ 后出现了明显的力学性能下降, 因 SiO₂ 经 PDA 改性后表面粗糙程度增加, 表面能下降, 提升了其在 PU 中

的分散性。为保证非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 结构的局部有序, PDA/SiO₂ 为纳米尺度内的集聚体, 在保证结构色的同时会影响 PU 的力学性能。

图 14 为复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6 (蓝) 与 PDA/SiO₂-0.1c/PU-0.6 (红) 膜对比蒽醌蓝-PU (蓝) 与茜草素-PU (红) 膜的力学性能。从图 14 可以看出, 复合材料 PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6 (蓝) 与复合材料 PDA/SiO₂-0.1c/PU-0.6 (红) 膜的拉伸强度总体优于蒽醌蓝-PU (蓝) 与茜草素-PU (红) 膜^[20]。蒽醌蓝, 茜草素此类有色基团自身反应活性低, 且加入 PU 后会对单体的反应活性产生影响, 对 PU 力学性能有所影响。非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 在低使用量下可以较为均匀地分布在 PU 基体中, 其良好的界面相互作用可以有效地将应力负载从 PU 转移到纳米粒子。同时, 非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 可以在 PU 中起交联作用, 有效提升 PU 的力学性能。

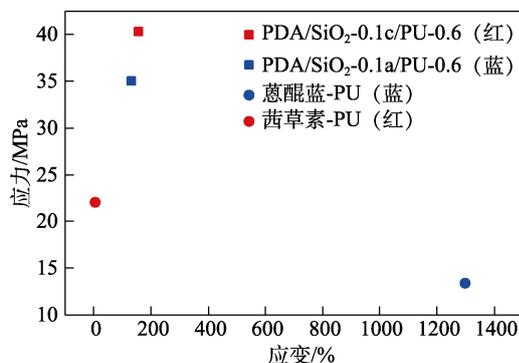


图 14 不同样品的力学性能对比

Fig. 14 Mechanical properties comparison of different samples

3 结论

本文通过控制 TEOS 体积分数制备了不同粒径单分散 SiO₂ 微球, 利用 DA 在碱性条件下自聚合的特点对 SiO₂ 进行了包覆, 制得非晶光子晶体 PDA/SiO₂, 将其引入到 PU 中制备了含结构色复合材料 PDA/SiO₂/PU。利用 FTIR、接触角测定仪、SEM、TEM、UV-Vis、DLS 对其进行了测试, 得到以下结论:

(1) 单分散 SiO₂ 微球粒径可控, 均一性良好, 粒径随 TEOS 体积分数的增加而增大。TEOS 体积分数 2.5%、4.5%、6.5% 对应可制得 187、245、274 nm 3 种粒径的单分散 SiO₂ 微球;

(2) 187、245、274 nm 3 种粒径的单分散 SiO₂ 微球经 PDA 包覆后对应表现为蓝色、绿色和红色的非晶光子晶体 PDA/SiO₂;

(3) 将非晶光子晶体 PDA/SiO₂ 成功引入到 PU 中, 制得呈暗红结构色的复合材料 PDA/SiO₂/PU。其中, PDA/SiO₂-0.1a/PU-1.2 的水接触角达到 113°,

具有良好的疏水性。PDA/SiO₂-0.1a/PU-0.6 的最大拉伸强度为 40.28 MPa, 断裂伸长率为 157.50%, 具有良好的力学性能。

本文在结构色材料的制备上, 保证工艺精简的同时加强了光子晶体结构内部的稳固, 从而使结构色更加稳定。为进一步解决 PU 传统彩色材料在长久使用过程中的褪色问题、热迁移色彩不均匀问题等提供了研究基础, 且为后续制备更丰富的结构色材料提供了思路。

参考文献:

- [1] SANTOS H, SILVA M, SILVA V R, *et al.* Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 406-413.
- [2] WANG C, WU C Y, LI Y C, *et al.* Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 29(1): 668-676.
- [3] LI X R, LI J, WANG J Y, *et al.* Recent applications and developments of polyurethane materials in pavement engineering[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 304: 124639.
- [4] CHEN H H (陈欢欢), GAO W H (高伟洪), CHEN K K (陈凯凯), *et al.* Research progress on the fabrication and application of textile materials with photonic crystal structural colors[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(8): 4327-4340.
- [5] WANG W T (王文涛), LAI X T (赖欣婷), HE X B (何旭斌), *et al.* Degradation of dye wastewater by reductive organic acids coupled with ferric supported activated carbon fiber[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1023-1029.
- [6] ZHAO Y J, XIE Z Y, GU H C, *et al.* Bio-inspired variable structural color materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 3297-3317.
- [7] WANG C (王超), NIU W B (牛文斌), LI S M (李胜铭), *et al.* Self-adaptive photonic crystal structure color device and its application in camouflage field[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1619-1625.
- [8] KOU D H (寇东辉), MA W (马威), ZHANG S F (张淑芬), *et al.* Research progress on applications of one-dimensional photonic crystal materials with structural colors[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(4): 1468-1479.
- [9] ZENG Q (曾琦), LI Q S (李青松), YUAN W (袁伟), *et al.* The mechanism is the application of amorphous photonic crystals with structural color[J]. *Materials Report (材料导报)*, 2017, 31(1): 43-55.
- [10] AGUIRRE C I, REGUERA E, STEIN A. Colloidal photonic crystal pigments with low angle dependence[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3257.
- [11] WANG W T, ZHOU Y C, YANG L, *et al.* Flexible displays with multimode reversible switching between transparent and colorful states[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 11(5): 2202418.
- [12] REN G Y, SU H J, WANG S D. The combined method to synthesize silica nanoparticle by Stöber process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020, 96: 108-120.
- [13] CHENG Y Y (程妍妍), WANG C Y (王驰宇), YANG J H (杨佳豪), *et al.* Bragg reflection and photoluminescence spectroscopy of carbon-dots/opal photonic crystal composites[J]. *Chemical Research (化学研究)*, 2021, 32(6): 471-478.
- [14] WANG X M (王雪敏), SHEN J (申晋), XU M (徐敏), *et al.* Effect of angular error on weighting coefficient in multiangle dynamic light scattering[J]. *Infrared and Laser Engineering (红外与激光工程)*, 2018, 47(10): 327-333.
- [15] XU D S (徐代升), GAN L Q (甘亮勤), DU X R (杜旭日). Describing dispersion of light through a glass prism as it is based on mapping relationship between visible wavelength and color[J]. *Journal of Jinggangshan University-Natural Science (井冈山大学学报-自然科学版)*, 2013, 34(1): 27-30.

(下转第 2420 页)