

自修复光致变色聚氨酯复合织物的制备与性能

李含 郭阳 白松 吴焕岭 林玲 冒海燕

Preparation and properties of self-healing photochromic polyurethane composite fabric

LI Han, GUO Yang, BAI Song, WU Huanling, LIN Ling, MAO Haiyan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231214.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多价金属离子增强琼脂-聚丙烯酸复合双网络水凝胶及其自修复性能

Self-healing properties of various multivalent cations reinforced Agar-Polyacrylic acid composite double network hydrogels

复合材料学报. 2017, 34(7): 1416-1422 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160926.005>

环氧树脂-脲醛树脂@2-甲基咪唑微胶囊/环氧树脂复合材料的制备及自修复性能

Preparation and self-healing properties of epoxy resin-urea formaldehyde resin@2-methylimidazole microcapsules/epoxy resin composites

复合材料学报. 2019, 36(9): 2013-2022 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181210.003>

碳纤维改性对不饱和聚酯自修复复合材料性能的影响

Effects of carbon fibers modification on the properties of unsaturated polyester self-healing composites

复合材料学报. 2017, 34(10): 2164-2170 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161227.001>

连续长玻璃纤维/聚氨酯复合材料的制备与力学性能

Preparation and mechanical properties of continuous long glass fiber/polyurethane composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 617-623 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180726.005>

抗氧化剂/光稳定剂对3D打印光致变色木塑复合材料性能的影响

Effect of antioxidant/light stabilizer on properties of 3D printed photochromic wood-plastic composites

复合材料学报. 2021, 38(3): 761-769 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200617.002>

本征型自修复高聚物粘结炸药的制备与损伤愈合性能

Preparation and damage healing behavior of intrinsic self-repairing polymeric bonded explosives

复合材料学报. 2021, 38(11): 3850-3860 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210107.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

自修复光致变色聚氨酯复合织物的制备与性能



分享本文

李含, 郭阳, 白松, 吴焕岭, 林玲, 冒海燕*

(盐城工学院 纺织服装学院, 盐城 224051)

摘要: 为提高光致变色涂层织物耐用性能, 采用光致变色微胶囊 (PM) 与两性离子聚氨酯 (ZPU) 制备 PM/ZPU 薄膜, 并热压到棉织物上得到自修复光致变色 PM/ZPU 复合织物。对 PM/ZPU 复合织物的结构和形貌进行表征, 并详细探讨了 PM/ZPU 复合织物的光致变色性能、自修复及回收利用能力。结果表明: 经紫外光照射后, PM/ZPU 复合织物的最大吸收波长由 470 nm 转移到 530 nm, 颜色由黄橙色变为红褐色, 且具有良好的耐疲劳性能; 基于两性离子的动态可逆性, PM/ZPU 复合织物划痕可以在 80℃ 下完全修复, 断裂的复合织物在 60℃ 下的粘合强度达到 1.47 MPa, 展现了优异的自修复性能; 通过简单的溶解法可将废弃织物上的涂层进行回收并再利用, 重新制备 PM/ZPU 复合织物依然具有良好的光致变色性能。

关键词: 聚氨酯; 光致变色; 自修复性能; 回收再利用; 复合织物

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)08-4189-11

Preparation and properties of self-healing photochromic polyurethane composite fabric

LI Han, GUO Yang, BAI Song, WU Huanling, LIN Ling, MAO Haiyan*

(School of Textile & Clothing, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

Abstract: In order to improve the durability of photochromic coated fabrics, the photochromic microcapsules (PM) and zwitterionic polyurethane (ZPU) were used to prepare PM/ZPU films, which were then hot-pressed onto cotton fabrics to obtain the self-healing PM/ZPU composite fabrics. The structure and morphology of PM/ZPU composite fabric were characterized, and the photochromic properties, self-healing and recycling ability of PM/ZPU composite fabric were discussed in detail. The results show that the maximum absorption wavelength of PM/ZPU composite fabric changes from 470 nm to 530 nm, the color changes from yellow-orange to reddish-brown, and the fabric has good fatigue resistance. Based on the dynamic reversibility of zwitterionic, the scratches of PM/ZPU composite fabric can be completely repaired at 80℃, and the bond strength of the fractured composite fabric reaches 1.47 MPa at 60℃, showing excellent self-healing properties. The coating on the waste fabric can be recycled and reused by a simple dissolution method, and the PM/ZPU composite fabric can still be prepared with good photochromic properties.

Keywords: polyurethane; photochromism; self-healing property; recycling; composite fabric

光致变色材料可以根据光照条件的变化快速地做出可观测、可逆的颜色信号变化, 在纺织服装、防伪识别、环境监控、军事防护等领域得到了广泛的应用^[1-3]。其中, 将光致变色材料应用到

纺织品上可制得光致变色纺织品, 从而使纺织品产生动态色彩效果, 给人以赏心悦目的感觉, 提高了纺织品的应用价值^[4-5]。然而, 光致变色纺织品在使用过程中不可避免地受到磨损、划伤等物

收稿日期: 2023-10-24; 修回日期: 2023-11-25; 录用日期: 2023-12-01; 网络首发时间: 2023-12-15 09:34:59

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231214.004>

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (52103067); 江苏省自然科学基金项目 (BK20191045)

National Natural Science Foundation of China (52103067); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20191045)

通信作者: 冒海燕, 博士, 副教授, 研究方向为刺激响应性聚氨酯的制备及应用 E-mail: maohaiyan@ycit.edu.cn

引用格式: 李含, 郭阳, 白松, 等. 自修复光致变色聚氨酯复合织物的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 4189-4199.

LI Han, GUO Yang, BAI Song, et al. Preparation and properties of self-healing photochromic polyurethane composite fabric[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 4189-4199(in Chinese).

理损伤,导致其美观性、耐用性大大降低^[6]。此外,损坏的光致变色织物若直接废弃,将造成资源浪费和环境污染。如果损伤的变色纺织品能够进行自修复及回收再利用,不仅可以有效提高其耐用性能,而且能降低生产成本并减少环境污染,对智能纺织品及其应用领域的可持续发展具有重要的现实意义^[7-9]。

聚氨酯是一种有机高分子材料,因其分子结构可裁剪、物理化学性质易调控和可加工性优异而被广泛应用于纺织品、涂料、胶粘剂、弹性体、泡沫、可穿戴设备、柔性电子产品等领域^[10-13]。根据电荷性质,聚氨酯通常分为非离子型、阳离子型、阴离子型和两性离子型^[14]。其中,两性离子聚氨酯是一种中性聚电解质,在聚合物链内具有相等的阳离子基团和阴离子基团,可以在材料表面形成水合层作为物理和能量屏障,使其具备优良的综合性能^[15-18]。王学川等^[19]将含有阴离子磺酸基的水溶性聚酯多元醇引入到阳离子性的水性聚氨酯分子结构中,制备出含有阴、阳两性离子型水性聚氨酯,相比单一离子型水性聚氨酯更容易产生胶粒与胶粒间作用力,表现出更大的粘性,更适合制备粘合剂;Huang等^[20]设计了一种具有高含量的磺酸甜菜碱两性离子聚氨酯,通过相互扩散的结构化涂层使疏水性丙烯酸聚氨酯具有表面亲水性,同时具有良好的抗菌性能。两性离子除了在粘合剂和抗菌性等方面有着广泛的应用,在自修复材料中也有着优异的表现。两性离子可以通过分子内或分子间可逆离子相互作用重新形成,以在温和的修复条件下实现分子重组,作为动态非共价键之一,离子相互作用具有比氢键更高的键能,并且可以进一步形成具有比单个离子键更高缔合能的离子多重态或簇。陈心怡等^[21]合成一种以降冰片为骨架的基于两性离子的自修复聚合物电解质,该电解质断裂后,在60℃、10 h下修复效率可达91.4%;Wang等^[22]以两性离子型聚氨酯为基体,制备了一种无规则组装自修复摩擦纳米发电机,具有良好的机械自修复性能(修复效率约为96%)和优异的电击穿自修复性能(修复效率为95%)。因此,通过向聚氨酯分子主链上引入阴阳两性基团,可以提高聚氨酯分子间内聚力、附着力和自修复能力,并且改善聚氨酯粘结牢度和修复效率^[23-25]。因此,两性离子聚氨酯在制备智能涂层方面具有广泛的应用价值。但

是,目前关于两性离子聚氨酯的报道大多聚焦于结构设计和性能研究,而将两性离子聚氨酯应用于纺织品涂层方面的研究较少。

本文以两性离子聚氨酯(ZPU)、光致变色微胶囊(PM)为主要原料,通过热压法制备具有光致变色和自修复功能的PM/ZPU复合织物,详细研究了该复合织物的润湿性能、透气性能、光致变色行为、自修复及回收能力,以解决智能复合织物的耐用性差及难以回收再利用等问题。

1 实验部分

1.1 原材料

光致变色微胶囊(氨基树脂,90%;二氯荧光素,6%;1,3,3-三甲基吡啶-6'-(1-哌啶基)螺吩噁嗪,4%),东莞市千色变新材料有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,99%)、二月桂酸二丁基锡(95%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;四氢呋喃(THF,99.5%,无水级)、N-甲基二乙醇胺(MDEA,99%)、1,3-丙烷磺酸内酯(PST,98%),N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.9%),安耐吉化学有限公司;聚碳酸酯二醇(PCDL,分子量1 000),山东佰一化学有限公司;无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 PM/ZPU 复合织物的制备

PM/ZPU复合织物制备过程如图1所示。首先,以异佛尔酮二异氰酸酯、聚碳酸酯二醇和N-甲基二乙醇胺为原料,通过NCO和OH反应制备聚氨酯预聚体,然后加入1,3-丙烷磺酸内酯,与N-甲基二乙醇胺中的叔氨基进行开环反应制备两性离子聚氨酯(ZPU),各组分摩尔比为4:2:2:2^[16]。接着将5%PM加入ZPU四氢呋喃溶液中,搅拌使两者混合均匀后,倒入聚四氟乙烯模具中,在室温下干燥48 h,在60℃下再干燥24 h,去除四氢呋喃溶剂,得到PM/ZPU薄膜。将该薄膜放置在棉织物上,通过平板硫化仪(ST-15YP,昆山鹭工精密仪器有限公司)热压到棉织物表面(热压条件3~8 MPa/80℃/1 min),从而制得自修复光致变色PM/ZPU复合织物。

1.3 表征与测试

1.3.1 红外光谱和微观形貌分析

将复合织物在配备有衰减全反射(ATR)的傅里叶红外光谱仪(FTIR, NEXUF-670,美国NICOLET公司)上进行。测试条件:波数范围500~4 000 cm⁻¹、室温、分辨率4 cm⁻¹。

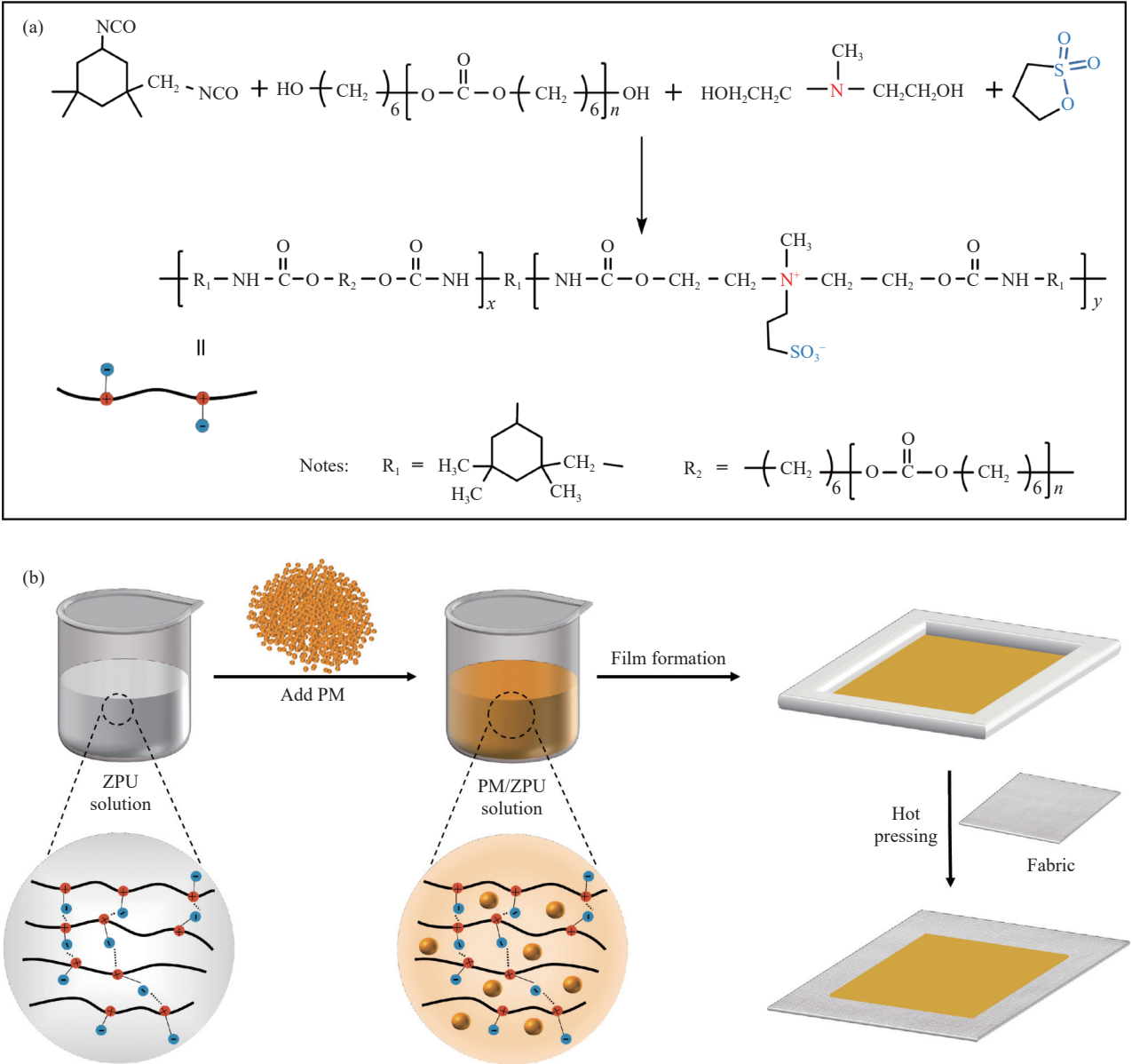


图1 (a)两性离子聚氨酯(ZPU)的合成;(b)光致变色微胶囊(PM)/ZPU复合织物的制备

Fig. 1 (a) Synthesis of zwitterionic polyurethane (ZPU); (b) Preparation of photochromic microcapsules (PM)/ZPU composite fabric

采用扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM 450, 美国 FEI 公司) 观察涂层织物表面和横截面微观形貌, SEM 成像在 5 kV 和 10 kV 的加速电压下进行, 工作距离为 10 mm。使用 AZtec X-Max^N80 能谱仪 (EDS) 进行元素表征。

1.3.2 复合织物润湿性及透气性能测试

使用接触角测量仪 (JC200 D3, 上海中晨数字技术设备有限公司) 测量复合织物的接触角。实验将去离子水滴加在复合织物表面, 通过量高法测量其接触角大小, 评估其润湿性能。

按照 GB/T 5453—1997《纺织品织物透气性的测定》^[26] 测试复合织物的透气性。具体步骤为:

将待测复合织物完全覆盖在盛有定量水的小瓶口上, 分别在室温及 90℃ 条件下记录烧杯在 5 h 内的质量变化, 根据下式计算织物的透气速率 (Water vapor transmittance rate, WVTR):

$$\text{WVTR} = \frac{m_1 - m_2}{ST} \tag{1}$$

式中: m_1 和 m_2 分别是测试前后小瓶的质量 (g); S 是烧杯口的面积 (cm²); T 是测试时间 (h)。

1.3.3 复合织物颜色性能测试

采用纺织品电脑测色配色仪 (CE7000 A, 美国爱色丽有限公司) 测试 PM/ZPU 复合织物的表面颜色深度 (K/S 值)。 K/S 值用 Kubelka-Munk 方程

确定:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

其中: K 为吸收系数; S 为散射系数; R 为彩色织物在最大反射率波长处的分数反射率(取值范围 0~1)。

测试条件: CIE 实验室系统、D65 光源、 10° 视场参数, 样品折叠 4 层。每个样品测试 3 次, 取平均值。

1.3.4 自修复性能测试

为了评估 PM/ZPU 复合织物细小划痕自修复性能, 将其表面划伤并在一定时间和温度下进行热压, 观察涂层表面修复情况。为探讨复合织物从较大损伤中修复的情况, 将 PM/ZPU 复合织物从中间切成两块, 然后将两块搭接在一起, 在连接部分滴加去离子水, 在一定温度下放置 2 h, 通过拉伸测试评估其粘合强度 B_s (MPa), 并根据下式进行计算:

$$B_s = \frac{F_{\max}}{A} \quad (3)$$

式中: F_{\max} 为拉伸断裂最大力 (N); A 为截面粘合面积 (mm^2)。

1.3.5 可回收性能测试

将 PM/ZPU 复合织物分别放置于不同溶剂中一段时间, 将溶解后的溶液制膜, 然后重新热压到棉织物上。通过测色配色仪对重制的 PM/ZPU 复合织物进行颜色参数测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

首先通过红外光谱分析对 ZPU 复合织物和 PM/ZPU 复合织物进行结构表征, 如图 2 所示。在 3500 cm^{-1} 处未发现属于棉织物上大量的羟基。 3357 cm^{-1} 、 1729 cm^{-1} 和 1537 cm^{-1} 处的峰分别属于氨基甲酸酯中 N—H 、 C=O 和 C—N 的伸缩振动。 $2950\sim 2860\text{ cm}^{-1}$ 的峰属于甲基和亚甲基的不对称和对称伸缩振动峰。 1249 cm^{-1} 处的强峰属于聚碳酸酯二醇中酯基的 C—O 伸缩振动。这些特征峰表明了氨基甲酸酯 (—NHCOO—) 结构的形成。在 2270 cm^{-1} 未发现属于 —NCO 的特征吸收峰, 表明异氰酸酯已完全转化为氨基甲酸酯键。在 1066 cm^{-1} 的吸收峰属于磺酸基团中 S—O 的伸缩振动, 同时 871 cm^{-1} 处的弱吸收峰归因于亲水扩链剂 MDEA 中的季铵基团 ($\text{—N}^+\text{—}$), 证明了两性

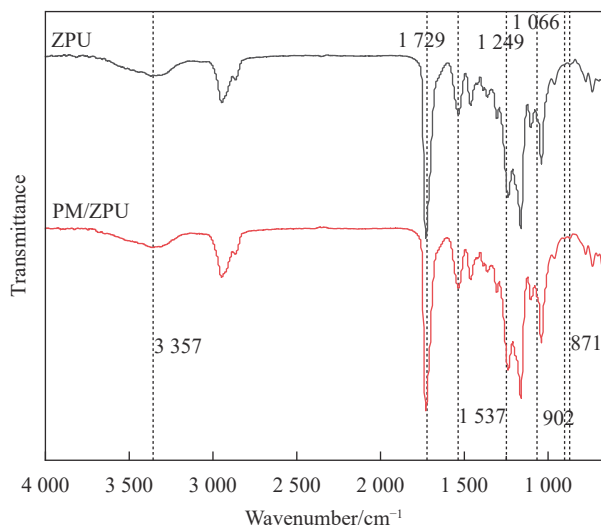


图2 ZPU 复合织物和 PM/ZPU 复合织物的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of ZPU and PM/ZPU composite fabrics

离子的存在。此外, 与 ZPU 复合织物相比, PM/ZPU 复合织物在 902 cm^{-1} 处出现了新的弱吸收峰, 属于 PM 中含有苯环结构成分上 C—H 的面外伸缩振动吸收峰。以上特征峰表明两性离子聚氨酯及光致变色微胶囊已成功复合于棉织物表面。

进一步通过扫面电镜观察 ZPU 复合织物和 PM/ZPU 复合织物表面和截面微观形貌, 如图 3 所示。ZPU 复合织物表面 (图 3(a)) 相比于 PM/ZPU 复合织物 (图 3(b)) 没有明显差别, 表观相近, PM 基本包裹在涂层内; 对比复合织物截面图, 可以看出 ZPU (图 3(a')) 内里光滑紧致, 而 PM/ZPU (图 3(b')) 里有 PM 均匀分布在 ZPU 中 (圈出部分 PM 颗粒凸出明显, 此外也存在部分孔洞, 如图 3(b') 中的嵌入图), 从而影响其表面粗糙程度。通过 EDS 能谱扫描得到 PM/ZPU 复合织物的元素组成成分和相对含量 (图 3(c)), 其中含有聚氨酯所具备的 C、O、N 元素及两性离子中少量的 S 元素。以上表征结果说明 ZPU 包裹着 PM 渗透棉织物内外形成了 PM/ZPU 复合织物。

2.2 润湿性及透气性

棉织物经过薄膜复合后其润湿性及透气性通常会受到一定程度的影响。首先, 通过测试接触角评估复合织物的润湿性。纯棉织物有很强的亲水性, 当水滴接触其表面时便立即铺展润湿 (图 4(a))。与纯棉织物相比, ZPU 复合织物的接触角 (图 4(b)) 上升为 83.73° , 润湿性能降低。这是由于复合后 ZPU 覆盖了棉织物表面的亲水基团并填补了棉纤维之间的空隙, 同时 ZPU 分子结构中

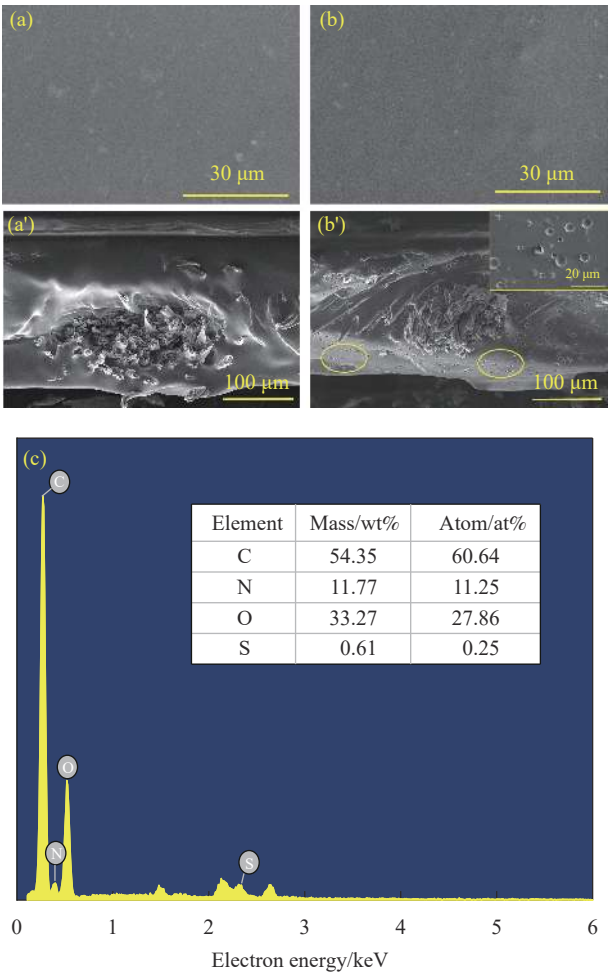


图 3 复合织物的表面 ((a), (b))、截面 ((a'), (b')) SEM 图像和复合织物的 EDS 图像 (c)

Fig. 3 SEM images of the surface ((a), (b)) and cross-sectional ((a'), (b')) for composite fabrics, and EDS image (c) of composite fabrics

的聚碳酸酯二醇具有一定的疏水性，从而使 ZPU 复合织物的疏水性提高。加入 PM 后，PM/ZPU 复合织物的接触角为 76.83° (图 4(c))，相较于仅含有 ZPU 的复合织物其疏水效果稍有降低，可能是由于 PM 的加入使 PM/ZPU 复合织物表面略微粗糙，从而使接触角降低。

分别在室温与加热 90℃ 条件下测试复合织物透气性能 (图 5)。在室温条件下水分子活跃度低，且棉织物表面的聚氨酯层封闭了棉织物中的亲水基团并堵塞织物空隙，导致复合织物透气速率比空白织物低，室温下 PM/ZPU 复合织物 5 h 的透气速率约为 0.002 g/(cm²·h)。与之相比，90℃ 下 PM/ZPU 复合织物 5 h 的透气速率提高到 0.07 g/(cm²·h)，这是水分子及织物上的聚氨酯层在 90℃ 下较活跃导致的。此外，复合织物的透气速率随时间增加逐渐降低，其原因可能是 ZPU 中

两性离子亲水基团形成较厚的水化层，堵塞复合织物空隙。PM/ZPU 复合织物相比于 ZPU 复合织物，其内含有 PM，可能拓宽了部分分子链间距，使分子链网络不致密，从而水分子较易通过 [27]。

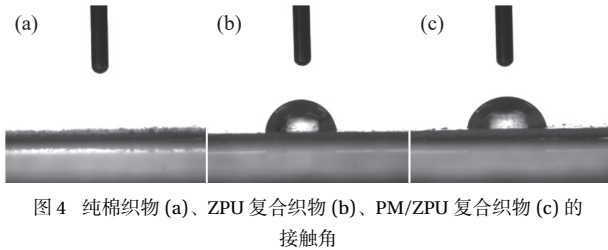


图 4 纯棉织物 (a)、ZPU 复合织物 (b)、PM/ZPU 复合织物 (c) 的接触角

Fig. 4 Contact angle of pure cotton fabric (a), ZPU composite fabric (b), PM/ZPU composite fabric (c)

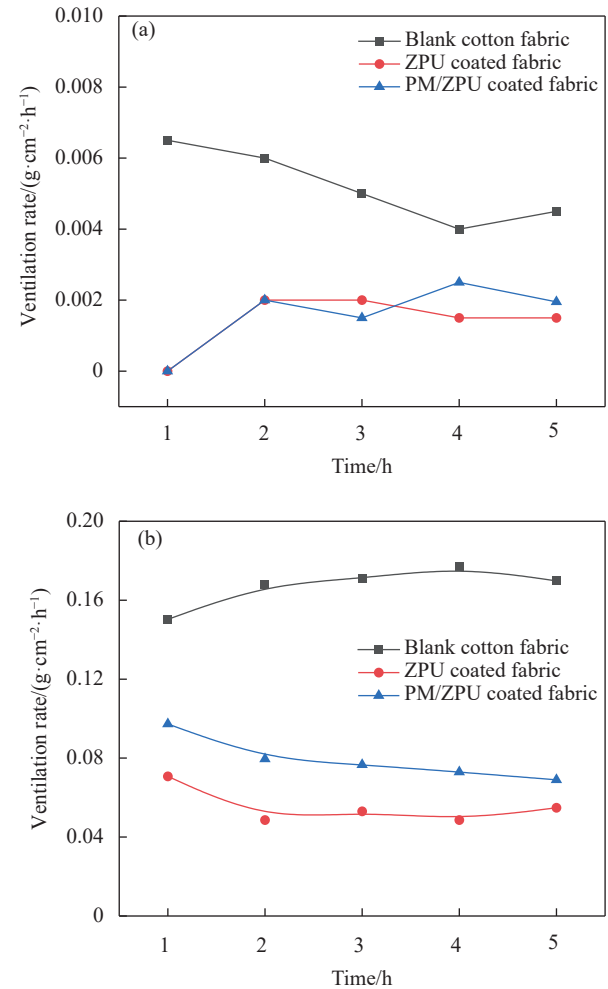


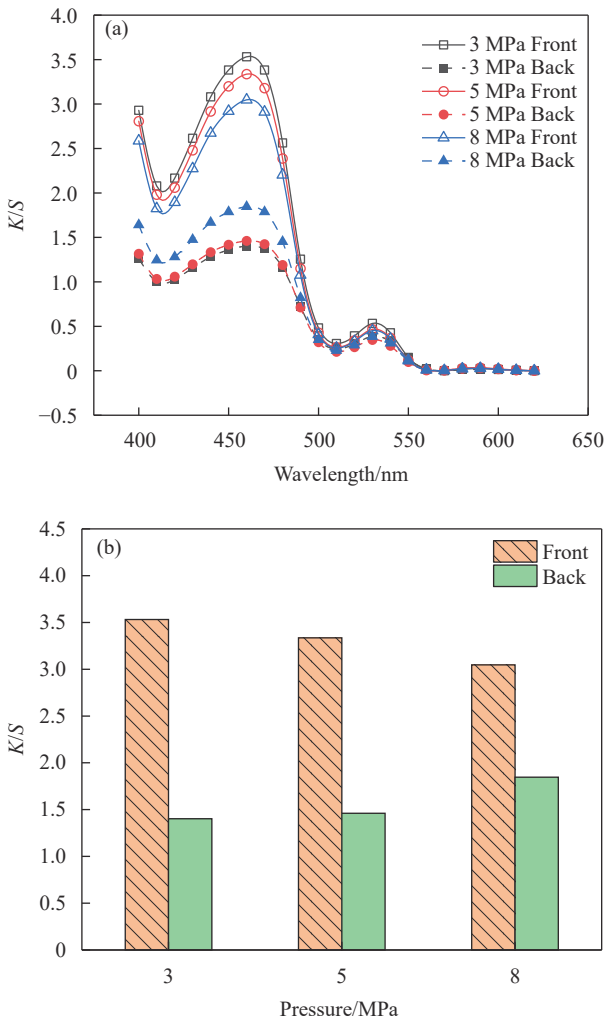
图 5 PM/ZPU 复合织物在室温 (a) 和 90℃ (b) 下的透气性

Fig. 5 Permeability of PM/ZPU composite fabrics at room temperature (a) and 90℃ (b)

2.3 颜色性能

热压工艺的压力和温度控制对复合织物的平整性、耐用性及颜色深度有显著影响。为了研究

热压过程中压力大小对织物颜色性能的影响，分别测试了 3 MPa、5 MPa、8 MPa (80℃、1 min) 下复合织物的 K/S 值，结果见图 6。随着压力的增大，复合织物正面的 K/S 值由 3.532 逐渐降低到 3.047，而反面的 K/S 值由 1.402 逐渐增加至 1.846。这是由于在一定的温度下，织物表面的 ZPU 薄膜熔化，分子链运动增强，随着压力的增加，更多的 ZPU 分子裹挟着 PM 从织物一面通过纤维间的空隙逐渐渗透到织物的另一面，使复合织物正反面的表现得色量逐渐接近。



K —Absorption coefficient; S —Scattering coefficient

图 6 (a) 不同压力下 PM/ZPU 复合织物正反面的 K/S 值;
(b) 在最大吸收波长处的 K/S 值

Fig. 6 (a) K/S values of the front and back surfaces of PM/ZPU composite fabrics under different pressures; (b) K/S value at maximum absorption wavelength

2.4 光致变色性能及可逆性

将 PM/ZPU 复合织物置于紫外灯下照射一段时间，测试其变色过程中的 K/S 值。从图 7(a) 可

以看出，PM/ZPU 复合织物在 470 nm 和 530 nm 处存在一强一弱的两个吸收峰，分别是固有色素成分二氯荧光素和变色成分螺噁嗪的吸收峰，颜色为橙黄色；随着紫外光照射时间的延长，两处吸收峰对应的 K/S 值逐渐增加，且 530 nm 处的吸收峰逐渐超过 470 nm 处的吸收峰， K/S 值由初始最大吸收波长 470 nm 处的 4.745 转变为最大吸收波长 530 nm 处的 9.776，相应地复合织物颜色由橙黄色转变为红褐色。图 7(b) 为 PM/ZPU 复合织物在完全变色后随避光时间的延长其 K/S 值的变

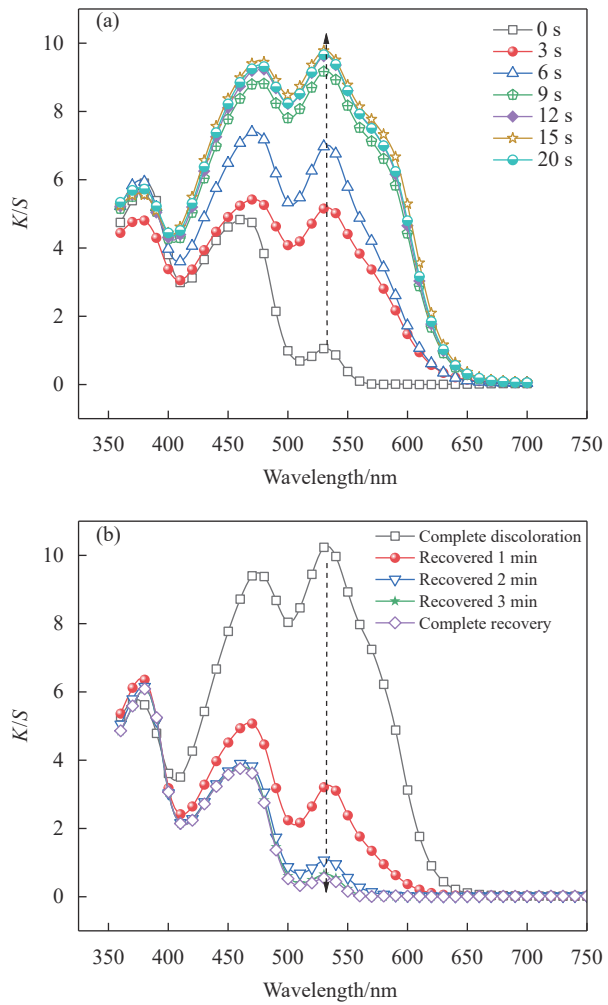


图 7 (a) 复合织物随紫外光照射时间变化的 K/S 曲线; (b) 完全变色后复合织物随时间褪色的 K/S 曲线; (c) PM 可逆光致变色机制

Fig. 7 (a) K/S curves of PM/ZPU composite fabric with UV irradiation time; (b) K/S curves of composite fabric fading with time after complete discoloration; (c) Reversible photochromic mechanism of PM

化情况。完全变色的复合织物在黑暗中放置 1 min, 470 nm 和 530 nm 处的吸收峰均显著降低, 且 530 nm 处的吸收峰下降程度更大, 复合织物表面颜色变浅; 随着避光时间的延长, 最大吸收波长又转移回了 470 nm 处, 其 K/S 值逐渐恢复接近原数值, 复合织物表面颜色逐渐恢复到原来的橙黄色。该复合织物呈现出优异的可逆光致变色性能, 是由于在紫外光照射下, PM 中螺噁嗪的 C—O 键断裂形成开环的部花菁结构, 共轭程度增加; 该开环体在可见光或避光条件下, 又重新闭环形成螺噁嗪结构, 形成光致可逆变色(图 7(c))。

耐疲劳度是 PM/ZPU 复合织物耐用性的重要指标之一。进一步研究 PM/ZPU 复合织物的耐疲劳性能, 将复合织物在紫外灯下照射 20 s 使其完全变色, 而后放置于暗处等待其恢复, 测试其完全变色后在波长 $\lambda_{\max}=530\text{ nm}$ 处的 K/S 值, 重复该过程多次, 结果如图 8 所示。经过多次循环紫外光照射, 复合织物虽在 530 nm 波长处的 K/S 值略有波动, 但基本稳定(最大吸收波长处的 K/S 值约 8.8), 表现出良好的光致变色和变色可逆性能。这一方面是由于微胶囊结构将光致变色化合物包覆在壳内, 避免光致变色化合物直接接触外界环境而受到影响; 同时 ZPU 将 PM 均匀封装在涂层中, 进一步保护 PM, 从而使复合织物的光致变色性能具有优异的耐疲劳度。

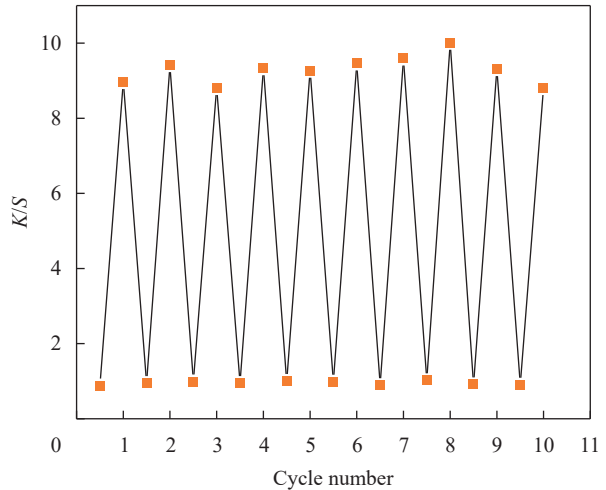


图 8 PM/ZPU 复合织物的耐疲劳性

Fig. 8 Fatigue resistance of PM/ZPU composite fabrics

2.5 自修复性能

如果复合织物被损伤后能够修复, 则可以有效延长其使用寿命。为了研究复合织物修复物理损伤的能力。用小刀在 ZPU 和 PM/ZPU 复合织物

(热压条件: 80℃、5 MPa、5 min) 表面划上若干条划痕, 考察其在不同温度、1 MPa 压力下热压 1 min 后的修复情况。

从图 9 可以看出, 在 40℃ 下修复 1 min 后, 复合织物表面上的划痕仍较明显, 表明在该条件下复合织物难以修复; 在 60℃ 下修复 1 min 后, 划痕几乎消失但仍有部分细微划痕存在, 织物上的划痕部分修复; 当温度继续升高到 80℃ 时, 复合织物表面上的划痕完全消失, 表面恢复平整, 表明在该温度下划痕完全修复。这是由于当复合织物经受热处理时, 聚氨酯链流动性增强, 迅速移动到划伤部位; 同时, 聚氨酯链中季铵阳离子和磺酸阴离子之间通过静电相互作用在新的位点重新结合成离子键, 从而修复损伤(图 9(f))。

进一步测试了 PM/ZPU 复合织物修复前后接触角的变化情况, 如图 9(g) 所示。复合织物初始接触角为 76.83°, 而其表面被划伤后水可以通过划痕渗透受损区域, 复合织物的接触角下降到 63.21°。经 80℃ 处理后, 断裂的 ZPU 涂层在静电作用下形成新的物理交联, 重新覆盖在织物表面, 因此复合织物的接触角 (72.81°) 几乎恢复到原涂层水平。

为了考察 PM/ZPU 复合织物修复严重损伤的能力, 将复合织物完全剪断, 用去离子水润湿断裂处, 后将这两块断裂织物紧密接触, 并在室温下放置 2 h。如图 10(a) 所示, 修复后的复合织物可以任意弯曲, 并能承受 500 g 质量的拉伸, 具有一定的拉伸强度。这是由于在润湿条件下 ZPU 软化, 分子链流动性增强, 同时聚氨酯中的两性离子通过静电作用重新结合从而使复合织物重新粘结在一起, 显现出一定的自动缝合能力。

为了定量评估 PM/ZPU 复合织物断裂后自动缝合的能力, 将两块 PM/ZPU 复合织物分别在室温、室温物体重压 (800 g, 简称物压)、40℃、50℃、60℃ 的条件下重叠放置 2 h, 重叠面积为 50 mm², 然后测试其搭接粘合强度, 结果如图 10(b) 所示。室温下修复的复合织物的粘合强度达到 0.83 MPa, 拉伸过程中重叠面滑脱; 随着温度增加, 粘合强度逐渐增加, 在 60℃ 粘合强度达到 1.47 MPa, 提高了 77%, 重叠面未滑脱, 断裂处位于重叠面一侧, 修复能力有了极大的提升; 室温下复合织物重叠界面滑脱, 而在 60℃ 时重叠界面难以被拉开, 可看出温度的增加可以使复合织物表面粘合处更牢固。此外, 在室温并施加 800 g

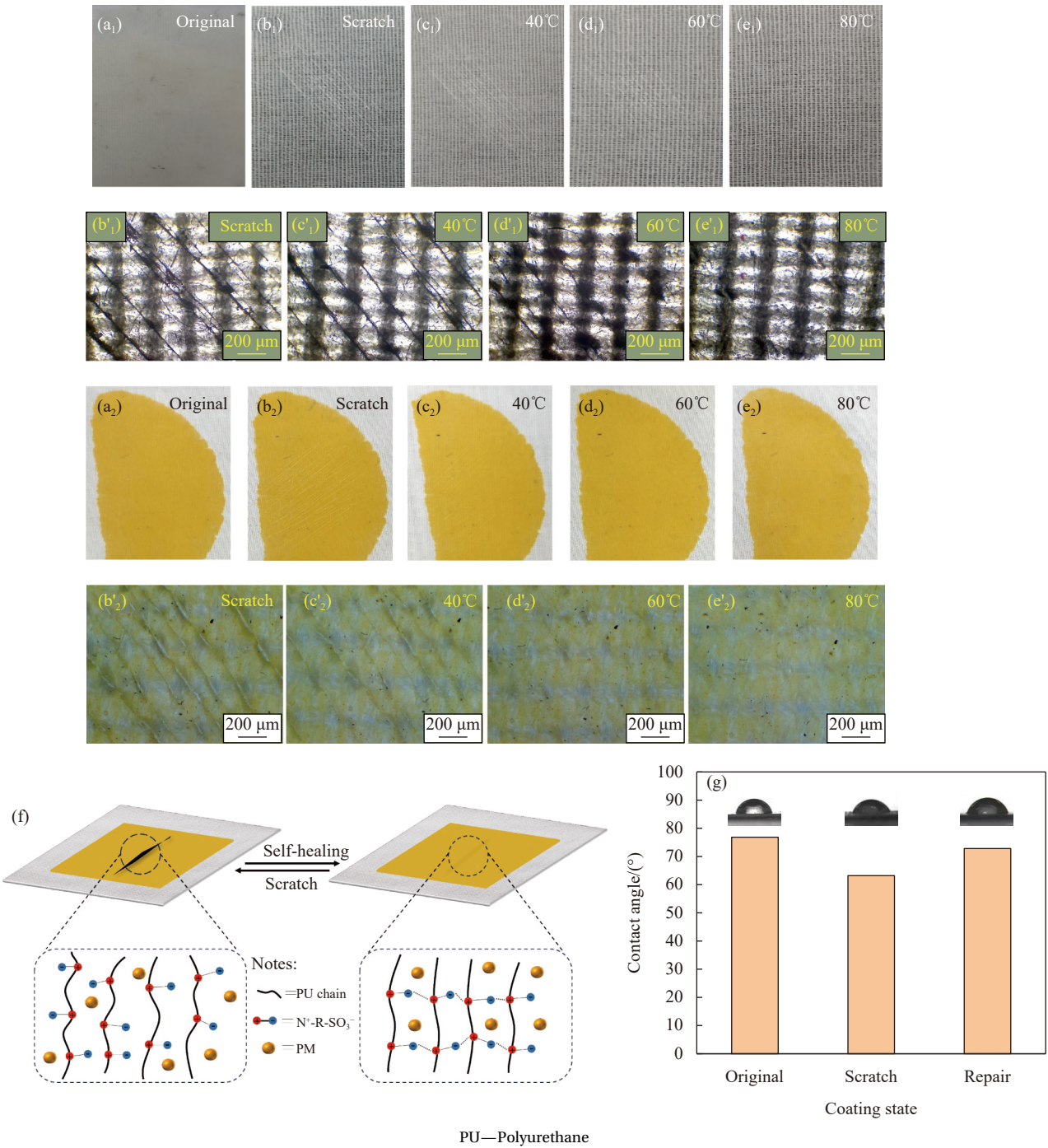


图 9 复合织物划痕在不同温度下的自修复情况及机制

Fig. 9 Self-healing process and mechanism of composite fabric under varied temperatures

重物压力下，复合织物的粘合强度 (0.93 MPa) 比室温下的有所提高，这是由于在重物挤压下，复合织物内更多的聚氨酯分子链相互接触，两性离子连接位点增加，使粘合强度提升。

2.6 可回收性能

复合纺织品完全废弃后的回收和再利用可以有效缓解资源和环境危机。利用两性离子键的动

态可逆性，PM/ZPU 薄膜中两性离子之间形成的物理交联在溶剂的作用下断裂，ZPU 和 PM 从织物上脱落下来，从而赋予 PM/ZPU 复合织物的可回收性。将 PM/ZPU 复合织物分别在 N,N 二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF) 和无水乙醇中 (图 11(a)) 浸泡 48 h 后发现：复合织物表面的 PM/ZPU 薄膜在 DMF 中基本完全溶解，而在极性较低

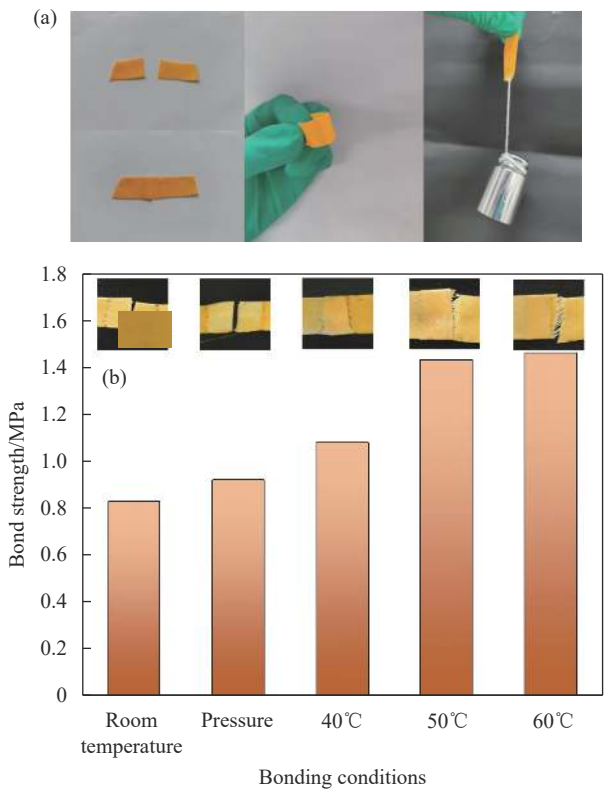


图 10 PM/ZPU 复合织物断片自修复能力

Fig. 10 Self-healing ability of PM/ZPU composite fabric fragments

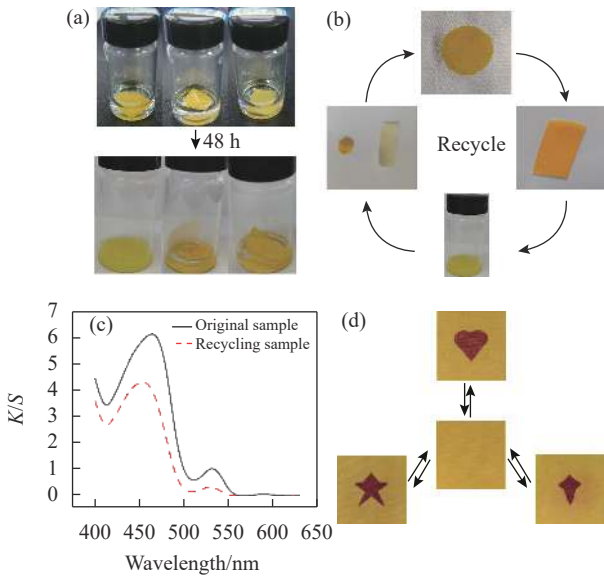


图 11 PM/ZPU 复合织物的可回收性和再利用性

Fig. 11 Recyclability and reusability of PM/ZPU composite fabrics

的 THF 和无水乙醇中涂层部分溶解。因此，可选用 DMF 作为回收的溶剂。随后将溶解在 DMF 中的 PM/ZPU 溶液倒在膜具中，待其成膜后，通过热压法重新制成 PM/ZPU 复合织物 (图 11(b))。用回收溶液重新制备的复合织物和原复合织物的颜

色曲线 (图 11(c))、可逆的光致变色性能 (图 11(d)) 基本相同，表明 PM/ZPU 具有良好的可回收再利用能力，有利于节省资源、降低生产成本。

3 结论

(1) 将两性离子聚氨酯 (ZPU) 与光致变色微胶囊 (PM) 进行物理共混，通过热压的方法制备 PM/ZPU 复合织物实现了提高 PM/ZPU 复合织物耐用性能的目的。涂层紧密包裹着 PM 起到了保护作用，这为 PM/ZPU 复合织物的耐疲劳性能提供了基础。

(2) PM/ZPU 复合织物在紫外光照射下 20 s 颜色由橙黄色变为红褐色，且经过多次循环照射，变色性能基本稳定，具有优异的可逆性和耐疲劳度。

(3) PM/ZPU 复合织物表面的划痕在 80℃ 下能够完全修复；且断裂的复合织物在 60℃ 下的粘合强度高达 1.47 MPa，显示出出色的自动缝合能力。

(4) 此外，该 PM/ZPU 能够用 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂进行回收，并重新制得 PM/ZPU 复合织物。

综上所述，制备的 PM/ZPU 复合织物具有良好的光致变色性、优异的自修复及回收再利用能力，显著提高了 PM/ZPU 复合织物的耐用性、环保性，在智能、多功能材料领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 曾娟娟, 籍晓倩, 刘雯雯, 等. 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 [J]. 纺织学报, 2018, 39(8): 9-14.

ZENG Chanjuan, JI Xiaoqian, LIU Wenwen, et al. Preparation of 10, 12-25 carbodiacylenic acid modified polyurethane/polyepoxy-ethylene fiber film and its UV/thermo-chromic properties [J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(8): 9-14(in Chinese).

[2] HUANG N, YAN X X, ZHAO W T. Influence of photo-chromic microcapsules on properties of waterborne coating on wood and metal substrates [J]. Coatings, 2022, 12(11): 1750.

[3] WANG X Y, MA X H, CUI S Q, et al. Preparation of a photo-chromic diarylethene microcapsule with high fatigue resistant and printed on cotton fabric [J]. Materials Letters, 2023, 346: 134530.

[4] 陈鑫, 费良, 殷允杰, 等. 溶剂挥发法制备聚苯乙烯壁材光致变色微胶囊 [J]. 精细化工, 2023, 40(1): 63-68.

- CHEN Xin, FEI Liang, YIN Yunjie, et al. Photochromic microcapsules of polystyrene wall materials were prepared by solvent volatilization[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(1): 63-68(in Chinese).
- [5] HUO Y N, ZHOU J X, XU Z S, et al. Preparation and properties of water-based photochromic polyurethane coatings containing Er(III)-doped WO_3 [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2023, 55(4): 288-295.
- [6] GAO Y, ZHANG W H, HAN N, et al. Cotton fabric containing photochromic microcapsules combined thermal energy storage features[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129249.
- [7] 鲍利红, 孙佳逊. 水性光致变色聚氨酯的制备及其性能研究[J]. *涂料工业*, 2015, 45(12): 7-13.
- BAO Lihong, SUN Jiaxun. Preparation and properties of waterborne photochromic polyurethane[J]. *Coatings Industry*, 2015, 45(12): 7-13(in Chinese).
- [8] 郭静, 胡凯, 张红娟, 等. 光致变色纺织品的制备方法及其应用[J]. *上海纺织科技*, 2022, 50(12): 8-12, 43.
- GUO Jing, HU Fan, ZHANG Hongjuan, et al. Preparation method and application of photochromic textiles[J]. *Shanghai Textile Science*, 2022, 50(12): 8-12, 43(in Chinese).
- [9] BAO B, FAN J, WANG W, et al. Photochromic cotton fabric prepared by spiropyran-terminated water polyurethane coating[J]. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(4): 733-742.
- [10] 丁子寒, 邱华. 纳米二氧化硅改性水性聚氨酯防水透湿涂层的制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2021, 42(3): 130-135.
- DING Zihan, QU Hua. Preparation and properties of waterborne polyurethane waterproof permeable coating fabric modified by nano silica[J]. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(3): 130-135(in Chinese).
- [11] 张聪聪, 郑梦凯, 李伯耿. 软段结构对聚氨酯弹性体性能的影响[J]. *化工学报*, 2019, 70(10): 4043-4051.
- ZHANG Congcong, ZHENG Mengkai, LI Bogeng. Influence of soft segment structure on properties of polyurethane elastomers[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(10): 4043-4051(in Chinese).
- [12] LIU Y Y, TIAN F Y, HU J, et al. Photochromic polyurethane coatings with cross-linked structure and self-healing behavior based on the FRET Effect[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(13): 2300097.
- [13] 闫欣悦, 丁楠洋, 王成忠. 基于 D-A 反应的热可逆聚氨酯合成及其碳纤维复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 41(4): 1914-1922.
- YAN Xinyue, DING Nanyang, WANG Chengzhong. Preparation and properties of thermoreversible polyurethane synthesis and carbon fiber composites based on D-A reaction[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 41(4): 1914-1922(in Chinese).
- [14] 刘明光, 刘吟松, 晏欣, 等. 磺酸甜菜碱内盐聚氨酯的制备与性能[J]. *聚氨酯工业*, 2015, 30(5): 18-21.
- LIU Mingguang, LIU Yinsong, YAN Xin, et al. Preparation and properties of polyurethanes containing betaine sulfonic acid[J]. *Polyurethane Industry*, 2015, 30(5): 18-21(in Chinese).
- [15] 孙振龙, 张桢焱, 周容涛, 等. 两性离子聚合物材料杀菌/抗黏附功能自适应转化的设计策略[J]. *材料导报*, 2020, 34(23): 23199-23204.
- SUN Zhenlong, ZHANG Zhenyan, ZHOU Rongtao, et al. Design strategy for adaptive transformation of bactericidal/anti-adhesion function of zwitterionic polymer materials[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(23): 23199-23204(in Chinese).
- [16] MAO H Y, ZHANG Q, LIN L, et al. A self-healable and recyclable zwitterionic polyurethane based on dynamic ionic interactions[J]. *Polymers*, 2023, 15(5): 1270.
- [17] ZHANG Z W, PENG P P, WU Q Y, et al. Preparation and antibacterial properties of poly(hexamethylene guanidine hydrochloride) modified ionic waterborne polyurethane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 156: 106246.
- [18] 朱航, 刘静, 雷西萍, 等. 十四酸改性 SiO_2 /超支化 PDMS 自修复涂层的制备及其超疏水性[J]. *复合材料学报*, 2023, 41(1): 227-239.
- ZHU Hang, LIU Jing, LEI Xiping, et al. Preparation and superhydrophobic properties of tetradecanoic acid modified SiO_2 /hyperbranched PDMS self-healing coatings[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 41(1): 227-239(in Chinese).
- [19] 王学川, 张哲, 郭子东, 等. 两性离子型水性聚氨酯构效关系研究[J]. *功能材料*, 2016, 47(4): 4040-4044, 4049.
- WANG Xuechuan, ZHANG Zhe, GUO Zidong, et al. Study on structure-activity relationship of zwitterionic aqueous polyurethane[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(4): 4040-4044, 4049(in Chinese).
- [20] HUANG Z X, SINA N, CHENG K, et al. Scalable interdiffused zwitterionic polyurethanes for durable antibacterial coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130085.
- [21] 陈心怡, 李瑀, 封伟. 基于两性离子的自修复准固态聚合物电解质[J]. *高分子学报*, 2022, 53(11): 1349-1357.
- CHEN Xinyi, LI Yu, FENG Wei. Self-healing quasi-solid polymer electrolyte based on zwitterion[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(11): 1349-1357(in Chinese).
- [22] WANG M M, SHI X, LIU W Q, et al. A zwitterionic polyurethane-based self-healing triboelectric nanogenerator for efficient self-powered sensing[J]. *Materials Letters*,

2023, 333: 133629.

[23] XIAO X, CHEN H, CHEN S J. New zwitterionic polyurethanes containing pendant carboxyl-pyridinium with shape memory, shape reconfiguration, and self-healing properties[J]. *Polymer*, 2019, 180: 121727.

[24] 王有朋. 具有多重响应形状记忆和自修复两性离子聚合物的制备研究 [J]. 高分子通报, 2020(6): 43-49.

WANG Youpeng. Preparation of self-healing zwitterionic polymers with multiple response shape memory[J]. *Polymer Bulletin*, 2020(6): 43-49(in Chinese).

[25] CHEN K, ZHU H X, ZHANG Z Y, et al. Self-healing polyurethane coatings based on dynamic chemical bond synergy under conditions of photothermal response[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145811.

[26] 国家技术监督局. 纺织品织物透气性的测定: GB/T 5453—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.

The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Textiles—Determination of the permeability of fabrics to air: GB/T 5453—1997[S]. Beijing: Standards Press of China, 1997(in Chinese).

[27] 胡勇杰. 纳米二氧化硅/聚醚共聚乙酰胺防水透气涂层织物的研制及其性能 [J]. 纺织学报, 2018, 39(10): 104-109.

HU Yongjie. Preparation and properties of nano silica/polyether copolymer acetamide waterproof breathable coating fabric[J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(10): 104-109(in Chinese).