



交联温敏微凝胶的棉织物舒适度调控性能

范娜^a, 钟齐^{a,b}, 王际平^{a,b}

(浙江理工大学, a.材料与纺织学院; b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要:以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀)和聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(EGMA)为单体,通过自由基乳液聚合的方法合成聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯-co-聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯)温敏微凝胶(P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA));利用傅立叶变换红外光谱(FTIR-ATR)、紫外可见分光光度计(UV-Vis)、动态光散射(DLS)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和视频接触角(CA)对 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 进行表征;采用 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 制备智能纺织品,通过扫描电子显微镜、智能白度测试仪、智能风格仪、多功能电子织物强力机等对织物的性能进行表征。结果表明,经过 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶整理后的棉织物柔软度下降,透湿性可以通过外界环境温度进行调节。

关键词: 温敏;微凝胶;智能纺织品;透湿性;舒适度调控

中图分类号: TS195.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)05-0292-08

Comfort control of cotton fabrics containing crosslinking thermosensitive microgels

FAN Na^a, ZHONG Qi^{a,b}, WANG Jiping^{a,b}

(a.College of Materials and Textiles; b.Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Poly(N-isopropyl acrylamide-co-Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate-co-ethylene glycol methacrylate) thermosensitive microgel (P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)) was synthesized with free radical emulsion polymerization by using N-isopropyl acrylamide (NIPAM), poly((ethylene glycol) methyl ether methacrylate) (OEGMA₃₀₀) and ethylene glycol methacrylate as monomers. The P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) microgels were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis), dynamic light scattering (DLS), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), video contact angle (CA). The P(NIPAM-co-POEGMA₃₀₀-co-EGMA) was used to produce smart textiles. The properties of the textiles were characterized by scanning electron microscopy, intelligent whiteness tester, smart style instrument and multi-function electronic fabric strength machine. The test results showed that the softness of cotton fabrics reduced after the finishing by P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) microgels and moisture penetrability could be adjusted by external circumstance temperature.

Key words: thermo-responsive; microgel; smart textiles; moisture permeability; comfort control

收稿日期: 2018-11-23 网络出版日期: 2018-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51403186, 51611130312)

作者简介: 范娜(1993-), 女, 陕西渭南, 硕士研究生, 主要从事温敏微凝胶及智能纺织品方面的研究。

通信作者: 钟齐, E-mail: qi.zhong@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,环境刺激响应性微凝胶在药物输送、智能纺织品和生物传感器等各个领域都受到越来越多的关注^[1-6]。温敏微凝胶由于温度的控制极易实现,成为研究较多的一类微凝胶^[7-8]。在温敏聚合物的应用研究中,聚 N-异丙基丙烯酰胺(Poly N-isopropyl acrylamide, PNIPAM)的体积相转变温度(Volume phase transition temperature, VPTT)接近人体生理温度,因此被广泛研究^[9-11]。PNIPAM 微凝胶通常可利用自由基乳液聚合法制备,在室温下,PNIPAM 微凝胶更倾向于与水形成分子间氢键,表现出亲水性,在水中处于溶胀状态;当温度升高到 PNIPAM 的 VPTT 以上,微凝胶与水形成的氢键被破坏,更倾向于自身分子链之间形成氢键,微凝胶表现出疏水性,在水中从溶胀状态变为收缩状态^[12-15]。Wang 等^[16]和 Chen 等^[17]对温敏高分子在纺织品上的应用进行一系列研究,通过对棉织物引入聚(N-异丙基丙烯酰胺)共聚((乙二醇)甲基丙烯酸酯)(P(NIPAM-co-EGMA))温敏聚合物实现织物的透湿率在 30 °C 和 44 °C 之间突变的效果,棉织物引入聚(2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯)共聚((乙二醇)甲基丙烯酸酯)(P(MEO₂MA-co-EGMA))温敏聚合物,实现棉织物的透湿率在 25 °C 和 45 °C 之间突变的效果。Save 等^[18]合成对 N-叔丁基丙烯酰胺(NTBA)和丙烯酰胺(Am)的无规共聚物,并将其高聚物薄膜涂层在棉织物上,使棉织物的水蒸气透过率随环境温度变化表现出明显的响应性。Zeiser 等^[19]使用聚 N-异丙基甲基丙烯酰胺(PNIPMAM, VPTT=44 °C)作为内核,聚 N-正丙基丙烯酰胺(PNNAM, VPTT=21 °C)作为外壳制备具有温度线性响应的核壳温敏微凝胶,该凝胶的线性响应范围为 25~41 °C,但制备方法比较复杂。Hou 等^[20]采用一种更简单的方法合成一种新型聚(2-甲氧乙基丙烯酸酯)共聚低聚((乙二醇)甲基丙烯酸酯)(P(MEA-co-OEGA))微凝胶。

本文采用自由基乳液聚合的方法合成具有宽温度范围内响应的温敏微凝胶,聚合单体为 N-异丙基丙烯酰胺(N-isopropyl acrylamide, NIPAM)和聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯(Polyethylene glycol methyl ether methacrylate, OEGMA₃₀₀)和聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(EGMA),通过一步聚合法制备 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶;并且利用合成的微凝胶乳液为整理液,1,2,3,4-丁烷四

羧酸(1,2,3,4-Butane tetracarboxylic acid, BTCA)为交联剂,次磷酸钠(Sodium hypophosphite, SHP)为引发剂,通过浸渍-预烘-焙烘的方法将微凝胶整理到棉织物上,利用微凝胶在宽温度范围内粒径逐渐变化的特殊性质,以实现棉织物在宽温度范围内的舒适度调控。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料: N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)(98%, Macklin);聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀)(Sigma);聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(EGMA)(95%, Sigma);十二烷基硫酸钠(SDS)(99%, Macklin)N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)(99%, Macklin);过硫酸铵(APS)(99%, Macklin);1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)(99%, Alddin);次磷酸钠(SHP)(99%, Alddin)

仪器:ML104/02 电子天平(Mettler Toledo 上海有限公司);IKA EUROSTAR 60 型数显型悬臂搅拌器(德国 IKA 公司);Zetasizer Nano S 型纳米粒度及分子量分析仪(英国 Malvern 公司);Lambda 35 型紫外可见分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司);Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司);S-4800 型扫描电子显微镜(日立高新技术公司);CTH-100B 型恒温恒湿箱(上海施都凯仪器设备有限公司);PhabrOmeter 3 型智能风格仪(美国欣赛宝科技公司);JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社);WSB-2 型智能白度测试仪(杭州大成光电仪器有限公司);YG026H 型多功能电子织物强力机(宁波纺织仪器厂)。

1.2 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的合成

向装有冷凝管、氮气入口、搅拌器和进料口的四口烧瓶中加入 160 mL 超纯水后,通入氮气除氧 10 min。然后从中抽取 2 mL 装入样品瓶以溶解引发剂。本实验将搅拌速率暂定为 300 r/min。首先将表面活性剂 SDS(0.87 mmol)加入到烧瓶中,充分溶解后加入单体 NIPAM(24.00 mmol)、OEGMA₃₀₀(6.00 mmol)和 EGMA(1.60 mmol),待单体充分乳化后加入交联剂 MBA(0.87 mmol),然后将体系加热升温,同时持续通氮气 1 h,待体系温度达到 70 °C 后加入引发剂 APS(0.31 mmol),最后将体系密封,在氮气条件下反应 6 h。反应结束后,将体系的温度降低至室温,得到微凝胶分散液。

1.3 智能纺织品的制备

智能纺织品的制备步骤如下:浸渍前将棉织物放入 80 °C 烘箱中预烘 1 h,迅速称重,记为 m_0 ;取 120 mL 微凝胶乳液,加入 BTCA(2.40 mmol)和 SHP(1.20 mmol),充分搅拌至溶解,将棉织物在整理液中浸渍 10 min 后取出放入 80 °C 烘箱中预烘 30 min,重复此操作 5 次使织物的增重率达到 15%;放入 130 °C 烘箱中焙烘 5 min,使微凝胶与棉织物交联,并称量其重量,记为 m_1 。织物的增重率 WGR 计算公式如下:

$$WGR/\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: m_1 为经过微凝胶整理后棉织物的重量; m_0 为整理前原棉织物的重量。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱表征

取 5 cm×5 cm 大小的 PE 膜,首先用无水乙醇反复冲洗直至 PE 膜表面无杂质,然后用超纯水清洗干净,最后用氮气吹干。制备样品前,将合成好的微凝胶乳液用截取分子量为 500KD 的透析袋透析一周,除去乳液中未反应的单体,然后取适量透析后的乳液滴加在 PE 膜上,自然晾干,反复此操作 5 次以保证样品的厚度。利用衰减全反射法(ATR)测试微凝胶薄膜表面,以表征微凝胶的化学结构。实验参数设置如下:扫描次数 32 次,分辨率 4 cm⁻¹,扫描波数范围 700~4000 cm⁻¹。

1.4.2 紫外可见分光光度计表征

将合成好的微凝胶乳液用超纯水稀释 15 倍,测试样品在不同温度下的透光率(Transmittance, T),测试温度范围为 20~60 °C。利用连接恒温水浴循环槽的紫外可见分光光度计对样品进行测试,升温间隔为 5 °C,测试波长 500 nm。测试前,使样品在每个温度下平衡 15 min,以保证微凝胶的溶胀/收缩平衡,将测试的结果作 温度- $T\%$ 曲线。

1.4.3 动态光散射表征

粒子扩散速度的信息可以通过动态光散射获得,流体动力学直径(Hydrodynamic diameter, D_H)由 Stokes-Einstein 方程获得^[21]。将样品稀释 2 倍并在 40 Hz 下的超声波中超声分散 30 min;在测量过程中,将样品从 10 °C 加热到 60 °C,升温间隔为 5 °C。在每个温度测试之前,将样品平衡 120 s,使微凝胶在水溶液中达到溶胀/收缩平衡,同时每个温度测量 3 次取平均值,将测试的结果作 温度- D_H 图。

1.4.4 扫描电子显微镜表征

将合成的微凝胶乳液稀释 2 倍并将其放在 40 Hz 下的超声仪中超声分散 30 min,均匀分散的乳液滴加在导电胶上,自然晾干;利用喷金仪对样品进行喷金处理,并用 S-4800 型扫描电子显微镜测试微凝胶在干燥状态下的分布情况。测试参数为加速电压 10 kV,工作距离 10.8 mm,放大倍数 10000 倍。JSM-5610LV 型场发射扫描电子显微镜对棉织物的表面形貌进行观察,测试参数为加速电压 5 kV,工作距离 19 mm,放大倍数 1000 倍。

1.4.5 微凝胶在织物上的耐洗性表征

将制备好的棉织物放入浴比 1:50,洗涤剂为 1 g/L 的去离子水中,在 25 °C 下恒温搅拌 30 min,取出织物后用去离子水反复冲洗几次,烘干并称量其重量记为 w_2 ,反复此洗涤操作 5 次,计算织物的失重率,失重率 WLR 计算公式如下:

$$WLR/\% = \frac{w_2 - w_1}{w_1 - w_0} \times 100 \quad (2)$$

其中: w_1 为经过微凝胶整理后棉织物的重量; w_0 为整理前原棉织物的重量; w_2 为经过洗涤后织物的重量。

1.4.6 白度表征

本实验采用 WSB-2 型智能白度测试仪,按照 GB 8425-1987 标准方法进行测试。将整理后棉织物以及未整理的棉织物分别对折 2 次,测量织物的白度,测试时在织物的正反两面共取 3 个不同的点进行测量,结果取平均值。

1.4.7 柔软度和硬挺度表征

将织物裁剪成直径为 11.3 cm 的圆,然后放在恒温恒湿箱($T = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 65\% \pm 2\%$)中平衡 24 h。测量其重量和厚度作为柔软度和硬挺度的参数设置。对于每种织物测量 3 个平行样,结果取平均值。

1.4.8 断裂强力表征

参照标准(GB/T 3923.1-1997)对织物进行断裂强力的测定。对每组实验样品剪取经向试样和纬向试样各 3 块,每块试样的宽度为 60 mm,长度为 30 mm,然后将试样两边各扯去 15 根纱线的毛边。测试条件如下:测试温度 20 °C,湿度 65%。测试参数设置为:夹持距离 200 mm,移动速度 100 mm/min。

1.4.9 透湿率表征

透湿率的测试参考(GB/T 12704.2-2009)规定的蒸发法。测试原理是通过将装有超纯水和织物

的透湿杯在一定温湿度条件下放置一定时间后,根据透湿杯质量的变化计算织物的透湿率。具体实验步骤如下:将装有 34 mL 超纯水,织物,垫圈和压环的透湿杯用宽度大于 10 mm 的乙烯胶带从侧面封住透湿杯,然后将透湿杯放置在温湿度一定 ($RH = 90\% \pm 2\%$) 的恒温恒湿箱中,平衡 1 h 后盖上杯盖取出,且迅速称重记为 M_1 。整个试验组合体称重过程应在 15 s 内完成,以减小实验误差。称量结束后再次将透湿杯放置在上述实验条件下平衡 1 h,且使用同样的方法称重记为 M_2 。则织物的透湿率 WVT 计算公式如下:

$$WVT/\% = \frac{\Delta M}{A \times t} \times 100 \quad (3)$$

其中: ΔM 为 $M_2 - M_1$, g; A 为组合体中有效的透湿面积, 0.00283 m^2 ; t 为两次称量时间之差, h。

2 结果与讨论

2.1 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 的 FTIR 表征

红外光可以激发分子内原子核之间的振动和转动能级的跃迁,红外吸收光谱可以通过测定能级跃迁的信息来研究被测物质的分子结构,不同的基团存在不同的特征吸收峰,因此可以通过对不同特征吸收峰的分析来判断聚合物中官能团的信息^[22]。图 1 为 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的红外光谱图。由图 1 可知, $3509 \sim 3293 \text{ cm}^{-1}$ 为 PNIPAM 中酰胺键上 N-H 的伸缩振动峰和 PEGMA 中 O-H 的伸缩振动峰, 2929 cm^{-1} 处的一组吸收峰为微凝胶分子结构中 C-H 的伸缩振动峰, 1726 cm^{-1} 和 1645 cm^{-1} 分别为 POEGMA₃₀₀ 中酯基上 C=O 的伸缩振动峰和 PNIPAM 中酰胺键上 C=O 的伸缩振动峰, 1540 cm^{-1} 为酰胺键上 N-H 弯曲振动峰, 1367 cm^{-1} 为分子结构中 C-H 的弯曲振动峰, 1108 cm^{-1} 既是 POEGMA₃₀₀ 和 PEGMA₃₆₀ 中醚键的伸缩振动,也是 PNIPAM 中 C-N 的伸缩振动峰。温敏聚合物随温度变化具有突变的性质,不同单体聚合的温敏聚合物具有特定的 VPTT, PNIPAM 微凝胶在一个极小的温度范围内 ($25 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$) 完成转变^[23]。本文合成的 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶是均聚物,粒径的测试结果会观察到两个 VPTT 区间(分别对应两种均聚物)。

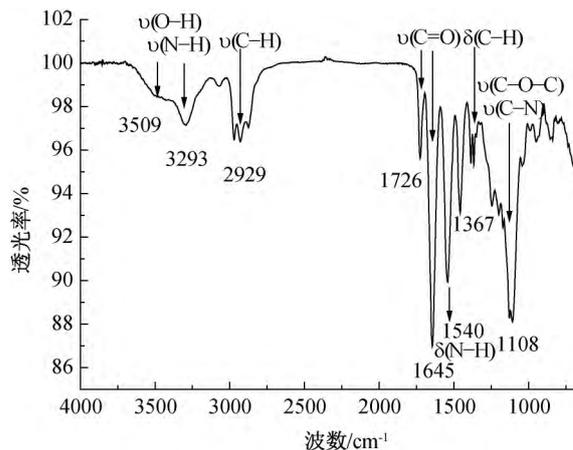


图 1 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的红外光谱图

2.2 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 的 UV-Vis 表征

紫外可见光分光光度计可以测定微凝胶在温度变化过程中透光率的变化,从而可以反应微凝胶的温敏性能。分散液的透光率主要由微凝胶与水之间的折射指数决定,折射指数相差越大,分散液的透光率越小;折射指数相差越小,分散液的透光率越大^[24-25]。图 2 为 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的透光率随温度变化曲线,由图 2 知,微凝胶的透光率随温度的升高逐渐降低,说明微凝胶发生体积相转变;并且透光率的变化证明合成的 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶具有温敏性,温度升高到 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,乳液的透光率呈线性变化,说明合成的微凝胶具有温度线性响应性。

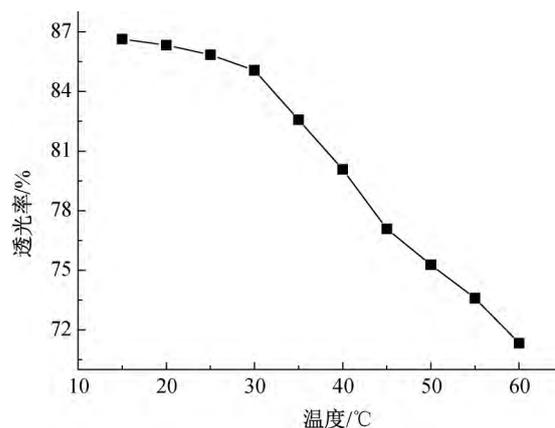


图 2 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的透光率随温度变化图

2.3 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 的粒径及其稳定性表征

在低温状态下,微凝胶分子链上的亲水基团酰

胺键(CO-NH),乙氧基(C-O-C)易于与溶剂中的水分子形成氢键,导致微凝胶网络结构中囊括许多水分子,同时由于乳化剂的乳化作用,微凝胶在水中处于溶胀状态^[26]。温度升高,微凝胶与水形成的氢键稳定性较差,易于断裂,导致微凝胶网络结构中的水分子被逐渐排出,微凝胶分子链自身之间形成氢键的结合,微凝胶逐渐收缩,粒径减小^[26]。图3为微凝胶的粒径随温度的变化图,由图3可知,P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径随温度的升高而减小。随着温度的升高,微凝胶粒径随温度的变化呈线性趋势。P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀)微凝胶中含有两种不同VPTT的聚合物,其中由NIPAM单体所组成的聚合物PNIPAM的VPTT约为32℃,而POEGMA₃₀₀单体所组成的聚合物POEGMA₃₀₀的VPTT约为64℃^[27-28]。20~30℃,未达到PNIPAM的VPTT,在低温条件下形成的PNIPAM与水分子间的氢键仍然会逐渐发生断裂,表现为微凝胶逐渐发生收缩,当温度继续升高时,达到PNIPAM的VPTT,微凝胶继续收缩,但是由于本文合成的微凝胶由PNIPAM和POEGMA₃₀₀两种组份组成,因此微凝胶的收缩会受到POEGMA₃₀₀的限制,收缩程度在PNIPAM的VPTT时没有纯的PNIPAM剧烈。因此在20~35℃,P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶粒径的收缩主要靠PNIPAM与水分子之间的氢键断裂作用实现;在35~50℃之间时,微凝胶的收缩则主要依靠POEGMA₃₀₀与水分子之间的氢键断裂作用而实现。

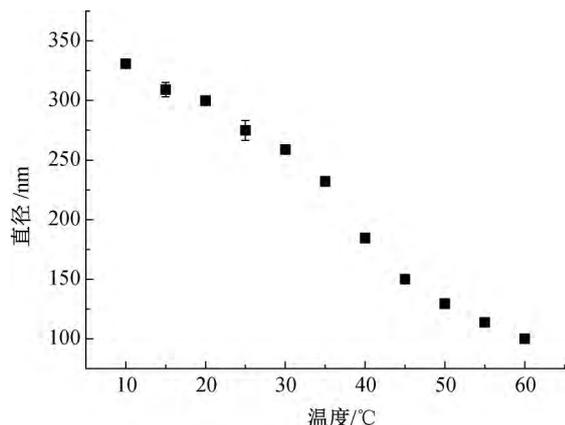


图3 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径随温度变化图

图4是P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径在25~50℃之间的拟合曲线,由图4可知,P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的拟合度为0.98054,由图4 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径在25~50℃

之间的拟合曲线可知,微凝胶的粒径在25~50℃范围内随温度变化具有逐渐变化的效果;合成微凝胶的单体不具备温敏性,因此可以推断出合成的微凝胶属于共聚物。

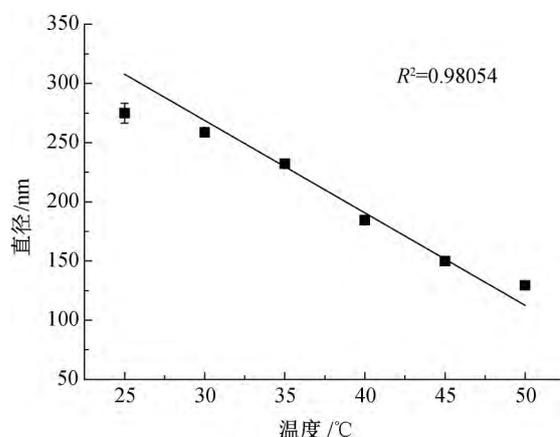


图4 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径在25~50℃之间的拟合曲线

P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶放置稳定性测试结果图5所示。图5表明,微凝胶经过放置2个月和4个月 after 粒径仍然没有发生较大的变化,且仍然具有温度线性响应性。P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶具有良好的放置稳定性,为其在纺织品上的应用奠定基础。由于P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶通过交联作用固定于棉织物表面,并形成一层具有疏松结构的微凝胶薄膜,其粒径随温度的变化无法直接测试获得。只能通过间接的方法进行探究。由于微凝胶的存在而导致整理后织物的透湿率随温度的变化与未整理棉织物的透湿率随温度的变化,表现出明显的差别,微凝胶粒径随温度的变化发挥作用,因此P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶在织物上基本处于稳定状态,具有良好的宽温度范围响应特性。

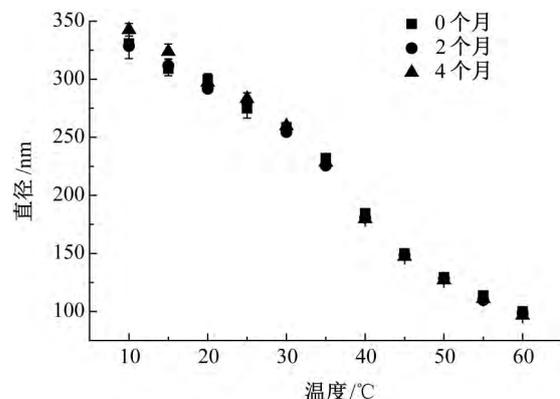


图5 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶粒径放置稳定性图

2.4 P (NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 的 FE-SEM 表征

通过扫描电子显微镜可以直观的观察微凝胶在干燥状态下的表面形貌及粒径分布。图 6 为微凝胶在干燥状态下 SEM 分析结果,图 6 显示,合成的微凝胶明显的呈球状颗粒,且大小分布比较均一旦微凝胶的粒径分布在 200~500 nm 之间。

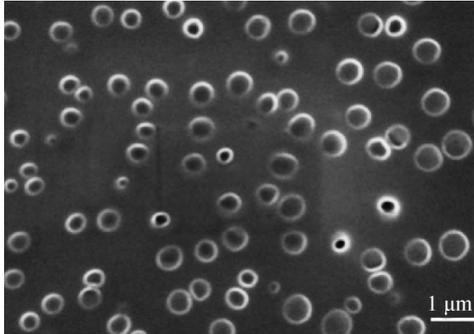
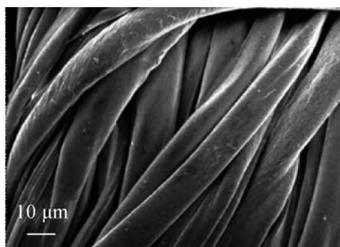


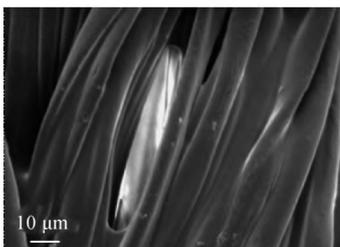
图 6 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的 FE-SEM 图

2.5 棉织物的 SEM 表征

图 7 为未整理棉织物以及经过微凝胶整理后的棉织物的扫描电镜图,从图 7 中可以直观的观察微凝胶在织物表面的分布情况。图 7(a)为未整理棉织物的扫描电镜图,天然的棉纤维表面光滑,且具有天然扭曲。图 7(b)表明,增重率为 15% 的棉织物表面明显被一层温敏微凝胶所覆盖,且纤维与纤维的间隙之间被温敏微凝胶填充。扫描电镜的测试结果表明,微凝胶被成功引入棉织物表面,P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶在交联于棉织物后,形成一层具有疏松结构的微凝胶薄膜层,单个的未发生交联的微凝胶在交联后的清洗过程中已经去除,在扫描电镜中未能观察到。



(a) 未整理棉织物



(b) 整理后棉织物

图 7 棉织物的 SEM 图

2.6 微凝胶在棉织物上的耐洗性

微凝胶在棉织物上的耐洗性反映微凝胶与棉织物交联程度,织物的失重率越小,说明微凝胶与棉织物交联度越好,反之,交联度越差。微凝胶交联程度可以通过交联后织物的增重率表示,结果如图 8 所示。图 8 表明,经过 5 次洗涤后织物的失重率基本在 35% 左右,35% 的微凝胶在洗涤过程中被洗去,其原因可能是微凝胶与织物通过物理吸附的方式相结合,并没有真正形成共价键。

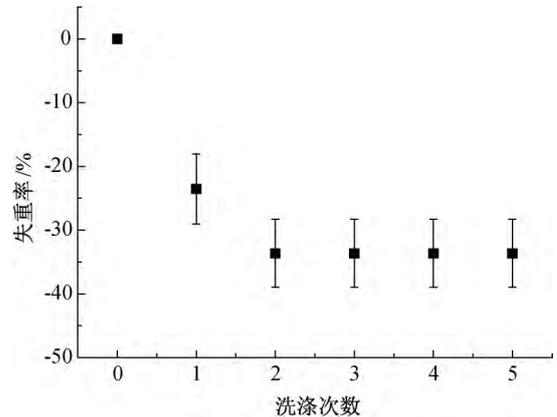


图 8 棉织物的耐洗性测试

2.7 棉织物在不同温度下的透湿率测试

微凝胶调节织物的舒适度可以通过不同温度下织物的透湿率来表征,孔隙是影响织物透湿率的重要因素,织物的孔隙越多,织物的透湿率越高^[29]。图 9 为织物的透湿率比随温度变化的曲线,其中 WVT_T/WVT_{20} 为不同温度下织物的透湿率与其 20 °C 的透湿率之比。由图 9 可知,当温度升高到 25 °C 时,未整理棉织物与 20 °C 的透湿率比为 1.5,说明升高温度后织物的透湿率变化不大;增重率为 15% 的棉织物 25 °C 的透湿率与 20 °C 相比有所提高,表现为透湿率比值大于 2。并且随着温度的升高,织物的透湿率比值逐渐增加。因此,织物的透湿率不仅和织物的孔隙有关,还可能与水分子的运动有关。

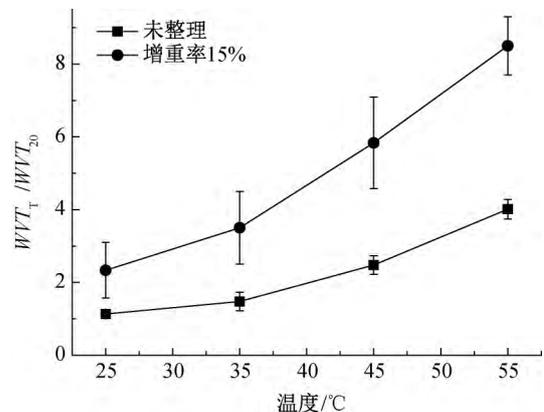


图 9 棉织物的透湿率比随温度的变化曲线

2.8 棉织物的白度测试

整理前后织物的白度会发生改变,因此测量整理前后织物的白度变化以衡量微凝胶及实验条件,如焙烘温度等对织物白度的影响,如高温焙烘会使织物泛黄和手感变硬,因此通过测试织物的白度评价微凝胶对织物的影响。未整理棉织物的白度为 78.9,增重率为 15% 的棉织物白度为 75.7,略有下降,但是下降并不明显,因此微凝胶及实验条件(焙烘温度和时间)对织物的白度影响较小。

2.9 棉织物的柔软度和硬挺度测试

柔软度是表征织物手感的重要方法之一,通过测量未整理织物与整理织物的柔软度来比较微凝胶及实验条件对织物手感的影响。影响织物手感的主要原因是由微凝胶的性质决定的,微凝胶的玻璃化转变温度(T_g)越高,微凝胶在常温下的硬度越大,交联到棉织物上织物的手感越差^[30]。表 1 为未整理织物与整理织物的柔软度与硬挺度变化,由表 1 可知,经过微凝胶整理的棉织物柔软度明显降低,微凝胶对织物的柔软度具有较大的影响。由于微凝胶中 PNIPAM 的玻璃化转变温度(T_g)大于 100 °C,在温度低于 T_g 时,高分子只有振动运动使得聚合物变硬,导致织物柔软度下降;同时,经过整理的棉织物硬挺度有所提高,使得智能纺织品的应用具有一定的局限性。

表 1 织物的柔软度和硬挺度变化表

WGR/%	柔软度/%	硬挺度/%
0(未整理)	80.45	44.63
15	66.58	58.68

2.10 棉织物的断裂强力测试

织物的强力容易受到实验条件的影响,尤其是反复预烘和高温焙烘^[31]。通过对未整理棉织物和整理棉织物的强力测试可以表征织物的强力损伤情况,利用 YG026H 型多功能电子织物强力机分别测试未整理棉织物和整理后棉织物的断裂强力,测试结果如下图 10 所示。由图 10 可知,经过整理的棉织物断经向的/纬向的裂强力有略微的提升。

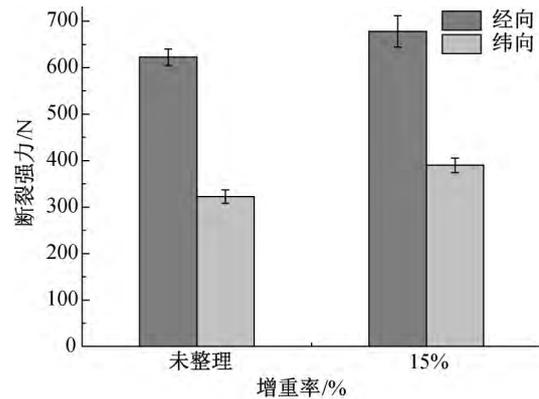


图 10 棉织物的断裂强力变化图

3 结论

本文采用自由基乳液聚合的方法合成 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 温敏微凝胶,对其温度线性响应性进行研究,并通过浸渍-预烘-焙烘的方法,将温敏微凝胶引入到棉织物上,并对棉织物的舒适度调节性能进行研究,主要研究结果如下:

- 合成的 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 温敏微凝胶在 25~50 °C 具有温度线性响应性,可用于智能纺织品的制备。
- 使用浸渍-预烘-焙烘的方法可以将微凝胶交联到棉织物上得到智能纺织品。
- 制备的智能纺织品的透湿性能随温度提高而增加,从而实现了较宽的温度范围内对舒适度的调节。

参考文献:

- [1] Berndt I, Richtering W. Doubly temperature sensitive core-shell microgels[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(23): 8780-8785.
- [2] Tauer K, Gau D, Schulze S, et al. Thermal property changes of poly(N-isopropyl acrylamide) microgel particles and block copolymers[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 287(3): 299-312.
- [3] Zhong Q, Chen Y Y, Guan S L, et al. Smart cleaning cotton fabrics cross-linked with thermo-responsive and flexible poly(2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-co-ethylene glycol methacrylate)[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(48): 38382-38390.
- [4] Debord J D, Lyon L A. Synthesis and characterization of pH-responsive copolymer microgels with tunable volume phase transition temperatures[J]. *Langmuir*, 2003, 19(18): 7662-7664.
- [5] Richter A, Paschew G, Klatt S, et al. Review on

- hydrogel - based pH sensors and microsensors [J]. *Sensors*, 2008, 8(1):561-581.
- [6] Suzuki A, Tanaka T. Phase transition in polymer gels induced by visible light[J]. *Nature*, 1990, 346(6282): 345-347.
- [7] 罗宣干, 王坦. N-异丙基丙烯酰胺系温度敏感聚合物和水凝胶的研究进展[J]. *化学通报*, 1996(4):10-15.
- [8] 张胜兰, 沈新元, 杨庆, 等. 热敏水凝胶的研究进展[J]. *河南师范大学学报:自然科学版*, 2000, 28(1):42-46.
- [9] Oya T, Nikodem T, Aliakbar J, et al. Influence of the length and grafting density of PNIPAM chains on the colloidal and optical properties of quantum dot/PNIPAM assemblies [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(26): 265701-265706.
- [10] Guan Y, Zhang Y J. PNIPAM microgels for biomedical applications: From dispersed particles to 3D assemblies [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(14):6375-6384.
- [11] Wang W, Kaune G, Perlich J, et al. Swelling and switching kinetics of gold coated end-capped poly(N-isopropyl acrylamide) thin films[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2444-2452.
- [12] Tauer K, Gau D, Schulze S, et al. Thermal property changes of poly(N-isopropyl acrylamide) microgel particles and block copolymers[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2009, 287(3):299-312.
- [13] Schild H G. Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application [J]. *Progress in Polymer Science*, 1992, 17(2):163-249.
- [14] Ging-Ho H, Shan-Hui H, Chih-Chao Y, et al. Preparation of controlled release ophthalmic drops, for glaucoma therapy using thermosensitive poly-N-isopropyl acrylamide[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(2): 457-462.
- [15] Mackov H, Hork D. Effects of the reaction parameters on the properties of thermosensitive poly(N-isopropyl acrylamide) microspheres prepared by precipitation and dispersion polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(2): 968-982.
- [16] Wang J, Chen Y, An J, et al. Intelligent textiles with comfort regulation and inhibition of bacterial adhesion realized by cross-linking poly(N-isopropylacrylamide-co-ethylene glycol methacrylate) to Cotton Fabrics[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(15): 13647-13656.
- [17] Chen Y, An J, Zhong Q, et al. Smart control of cotton fabric comfort by cross-linking thermo-responsive poly(2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-co-ethylene glycol methacrylate)[J]. *Textile Research Journal*, 2017, 87(13): 1620-1630.
- [18] Save N S, Agrawal A K. Smart breathable fabric[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2005, 34(3): 139-155.
- [19] Zeiser M, Freudensprung I, Hellweg T, Linearly thermoresponsive core-shell microgels: Towards a new class of nanoactuators[J]. *Polymer*, 2012, 53(2012): 6096-6101.
- [20] Hou L, Wu P Y. Microgels with linear thermosensitivity in a wide temperature range[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(16), 6095-6100.
- [21] Chanteau B, Fresnais J, Berret J F. Electrosteric enhanced stability of functional sub-10 nm cerium and iron oxide particles in cell culture medium [J]. *Langmuir*, 2009, 25(16):9064-9070.
- [22] 杨睿. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010: 27-28.
- [23] Karl K, Thomas H, Wolfgang E. Structural changes in PNIPAM microgel particles as seen by SANS, DLS, and EM techniques [J]. *Polymer*, 2001, 42(15): 6631-6639.
- [24] 刘维俊, 范娉萍, 周丽绘, 等. 浊度法表征温敏性微凝胶体积的相转变行为[J]. *功能高分子学报*, 2007, 19/20(4):352-357.
- [25] Woodward N C, Chowdhry B Z, Snowden M J, et al. Calorimetric investigation of the influence of cross-linker concentration on the volume phase transition of poly(N-isopropyl acrylamide) colloidal microgels [J]. *Langmuir*, 2003, 19(8):3202-3211.
- [26] 任彦荣, 霍丹群, 侯长军. 温敏性聚合物聚N-异丙基丙烯酰胺及其应用[J]. *材料导报*, 2004, 18(11): 54-56.
- [27] Yu Y, Kieviet B D, Liu F et al. Stretching of collapsed polymers causes an enhanced dissipative response of PNIPAM brushes near their LCST[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(43):8506-8516.
- [28] Jean-Franois L. Polymerization of oligo(ethylene glycol)(meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 3459-3470.
- [29] 吕海荣, 杨彩云. 机织物孔隙率对织物性能的影响及预测方法[J]. *河北纺织*, 2008(4): 20-25.
- [30] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2006: 22-24.
- [31] 韩国军, 刘卫, 焦真, 等. 抗皱整理对纯棉织物拉伸性能的影响[J]. *青岛大学学报:工程技术版*, 2010, 25(2):24-26.

(责任编辑: 廖乾生)