

智能清洁纺织品的成本降低与清洁性能研究

田野,钟齐,王际平,张玲玲

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘要:以工业级的2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA)和聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(PEGMA)为单体原料,采用自由基聚合的方法合成温敏高分子聚(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);通过傅里叶红外光谱仪、紫外-可见分光光度计对P(MEO₂MA-co-EGMA)进行结构表征和温敏性能测试,并对其合成成本及扩大产量进行研究,并通过交联剂1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)使温敏高分子P(MEO₂MA-co-EGMA)与棉织物结合,制备得到智能清洁纺织品;通过扫描电镜、视频接触角测试仪和共聚焦显微镜对交联织物进行表面形貌分析、温敏性能及清洁效果测试。结果表明:使用工业级的单体能够合成具有温度响应的高分子P(MEO₂MA-co-EGMA),且能够有效地降低合成成本,并得到较高的产量;高分子P(MEO₂MA-co-EGMA)能够交联到棉织物上,在织物表面形成一层薄膜,赋予织物良好的温敏性及智能清洁效果。

关键词:工业级单体;自由基聚合;温敏高分子;交联;智能清洁

中图分类号:TS195.5

文献标志码:A

文章编号:1673-3851(2018)07-0390-06

0 引言

随着科学技术的快速发展以及人们生活水平的迅速提高,人们对于纺织品的要求越来越高,传统的纺织品已经逐渐无法满足人们的需求,因而智能型纺织品应运而生,并且迅速成为国内外纺织领域的研究热点^[1-3]。智能纺织品能给人类提供更加舒适、安全的生活,能为劳动者提供更好的防护并提升工作效率,能更“聪明”地为消费者服务^[1,4]。传统的纺织品大多功能单一,仅仅能够实现基本的服用性能。而智能纺织品不仅能够感知外界的刺激,并且能够对外界刺激作出响应,这类纺织品往往具有较高的附加值^[5-7]。

纺织品在人体穿着和使用过程中,容易沾上各种污渍,这些污渍不仅影响纺织品的外观,影响人们的使用,而且会带来卫生方面的隐患^[8]。随着人们生活节奏的加快,以及追求高质量生活的需要,人们对于纺织品的功能性有更高的要求,而智能清洁纺织品能够达到人们生产生活的需要,提高人们生活的质量,故具备良好的研究意义^[9-10]。

Zhong等^[11]制备温敏高分子P(MEO₂MA-co-EGMA)并将其引入织物得到智能清洁纺织品,但由于使用的单体价格过高,且温敏高分子产量较少,故限制该类智能清洁纺织品的规模化生产^[12-13]。单体的纯度会影响聚合产物的纯度,但在工业应用中可以通过提纯等方法对产物进行纯化,只需该产物仍具备温敏性能即可,故本文选用工业级的单体合成温敏高分子P(MEO₂MA-co-EGMA),并通过交联的方法将温敏高分子P(MEO₂MA-co-EGMA)引入棉织物,期望在赋予织物智能清洁效果的同时能有效的降低生产成本。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料:2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA)(工业级,广州莱裕公司);聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(PEGMA)(工业级,长沙晶康公司);无水甲醇、1,4-二氧六环、四氢呋喃、正己烷和1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)(分析纯,杭州高晶

精细化工有限公司);偶氮二异丁腈(AIBN)、次磷酸钠(SHP)(分析纯,Aladdin Industrial Corporation)。

实验器材:ML104/02 电子天平(Mettler Toledo), N-1200B 型旋转蒸发器(上海爱朗仪器有限公司), DZF-7000 型真空干燥箱(杭州蓝天化验仪器厂), Vertex 70 型傅里叶红外光谱仪(瑞士 Bruker 公司), UV/VIS Lambda 35 型紫外-可见分光光度计(Perkin Elmer), 轧车(杭州三锦科技有限公司), Vltra55 型扫描电镜(日本电子 JEOL), DSA-20 型视频接触角测试仪(KRüss GmbH Germany), C2 型共聚焦显微镜(日本尼康公司)。

1.2 温敏高分子的合成

利用自由基聚合方法合成无规共聚高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA), 反应过程如图 1。在 100 mL 圆底烧瓶中加入单体 MEO₂MA (3.317 mL, 18mmol) 和 EGMA (0.651 mL, 2 mmol), 充分混合后加入 20 mL 甲醇进行溶解;向反应瓶中鼓纯氮气除氧 15 min 之后加入 0.164 g (1 mmol) 引发剂 AIBN, 继续鼓泡除氧 15min, 除氧结束后密封移至 60 °C 油浴锅内搅拌反应 4 h。打开圆底烧瓶, 使用旋转蒸发器中除去甲醇得到黏稠状液体, 然后向圆底烧瓶中加入四氢呋喃使产物充分溶解后再加入正己烷沉淀, 静置后倒出上层液, 溶解—沉淀过程重复三次。最后在真空干燥箱(40 °C)中干燥过夜得到无色透明的黏稠状物质。在前期合成的基础上, 放大 5、10、20 和 30 倍进行合成。

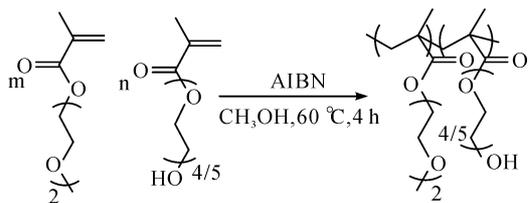


图1 温敏高分子合成方程式

1.3 智能纺织品的制备

温敏聚合物 P(MEO₂MA-co-EGMA) 与交联剂 (BTCA)、引发剂 (SHP) 和水混合, 配置成交联整理液。利用整理液对纺织品进行浸轧处理, 经预烘和焙烘, 使温敏聚合物 P(MEO₂MA-co-EGMA) 与织物发生交联反应, 制备智能清洁纺织品。制备流程: 基布准备→配浸轧处方(A%温敏聚合物 P(MEO₂MA-co-EGMA), 1/3A% BTCA, 1/6A% SHP, B% 水)→二浸二轧(轧液率 80%左右)→预烘(60 °C, 8 min)→焙烘(170 °C, 2 min)→水洗、烘干→测试和记录数据。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱分析

将合成的共聚物 P(MEO₂MA-co-EGMA) 溶于

1,4-二氧六环中配置成 100 mg/mL 的溶液, 并将其滴在洗净干燥的 PE 塑料片上, 置于干燥皿中干燥, 待溶剂完全挥发后, 即可制备获得附有温敏高分子薄膜的 PE 塑料片。通过测试共聚物 P(MEO₂MA-co-EGMA) 的红外图谱, 并和均聚物 PMEO₂MA、PEGMA 的红外图谱比较, 可以分析获得共聚物和均聚物的基团变化情况。

本实验中采用衰减全反射 (Attenuated total reflection, ATR) 法, 将附有高分子薄膜的 PE 塑料片置于傅里叶红外光谱仪上, 扫描波数范围 600~4000 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描时间 32 s。

1.4.2 紫外吸收光谱测试

将合成的高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA) 溶于去离子水中, 分别配置为浓度为 10、15 mg/mL 和 20 mg/mL 的水溶液, 在紫外-可见光分光光度计上测定不同温度下高分子水溶液在 500 nm 处的透射率。温度从 26 °C 逐渐升到 42 °C, 间隔为 1 °C, 升温速率为 0.2 °C/min。

1.4.3 增重率测试

将未交联温敏高分子的棉织物放在恒温恒湿房(温度(20±2) °C, 湿度(65±3)%)中 24 h, 待达到平衡后称重, 得到质量 m₁; 待交联高分子后再将棉织物放在恒温恒湿房(温度(20±2) °C, 湿度(65±3)%)中 24 h, 平衡后称重, 得到质量 m₂, 则增重率计算公式如下:

$$\text{增重率}/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

1.4.4 失重率测试

织物的交联牢度直接关系着产品的耐用性, 通过水洗的方法可以初步测试织物的交联牢度。实验中对织物水洗牢度测试工艺: 浴比为 1:50; 洗涤剂 Tide 为 1 g/L, 选择的洗涤方法是在水浴锅中室温下搅拌洗涤 15 min, 然后用去离子水淋洗数次, 烘干称重, 如此反复洗涤 5 次。将未交联的织物重量记为 m₀, 洗涤前的交联织物重量记为 m, 洗涤后交联织物重量记为 m₁, 则失重率计算公式如下:

$$\text{失重率}/\% = \frac{m_1 - m}{m - m_0} \times 100 \quad (2)$$

1.4.5 扫描电镜测试

扫描电镜 (SEM) 具有超高分辨扫描图像观察能力, 能够提供高倍数、高分辨扫描图, 可用于观察各种样品表面形貌。采用 Vltra55 型扫描电镜 (SEM) 观察交联前后棉织物的表面形态变化。

1.4.6 接触角测试

使用 DSA-20 型视频接触角测量仪观察制备获得的交联棉织物表面水滴接触角的变化情况。用微

量注射器在样品上滴 2 μL 去离子水,通过视频分析仪实时记录水滴在织物表面的形状变化,测量得到其接触角。在同一样品上不同部位测量 3 次,取平均值。棉织物表面温度分别为 25、30、35、40 $^{\circ}\text{C}$ 和 45 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.7 智能清洁效果测试

利用 C2 型共聚焦显微镜观察染色后纤维表面的荧光强度,分别用 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 45 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水淋洗染色纤维 10 次,测定荧光强度。通过棉纤维表面荧光强度的比较,表征纤维的智能清洁性能。测试过程中,激光共聚焦显微镜的荧光强度设置为 62,激发波长 543 nm。

2 结果与讨论

2.1 温敏高分子的表征

2.1.1 红外光谱分析

共聚物和均聚物的基团变化情况可以通过红外光谱观测得到,图 2 为 PEGMA、PMEO₂MA 和 P(MEO₂MA-co-EGMA)的红外光谱图。在 PEGMA 的红外光谱图中,在 2900~2800 cm^{-1} 处为碳氢键的伸缩振动 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 的吸收峰;在 1740 cm^{-1} 附近出现的是羰基的伸缩振动 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 强而窄的吸收峰;1100 cm^{-1} 附近出现的强而宽的峰是 C-O-C 的伸缩振动吸收峰。由于 PEGMA 的侧链末端为羟基,在 3300~3600 cm^{-1} 附近可以观察到羟基的伸缩振动 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 吸收峰^[14]。在 PMEO₂MA 的红外光谱图中,于 2900~2800、1740 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 附近亦可以看到三个吸收峰。由于 MEO₂MA 侧链的末端为甲基,而非羟基,在 PMEO₂MA 的红外谱图中,没有出现羟基的吸收峰。而 P(MEO₂MA-co-EGMA)的红外谱图中,上述的基团吸收峰都可以被观察到,亦证明 P(MEO₂MA-co-EGMA)是由上述两种单体制备获得的聚合物。

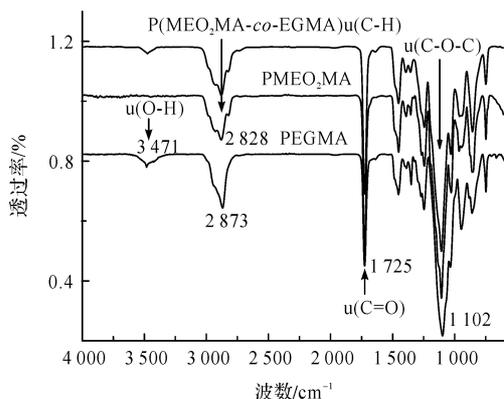
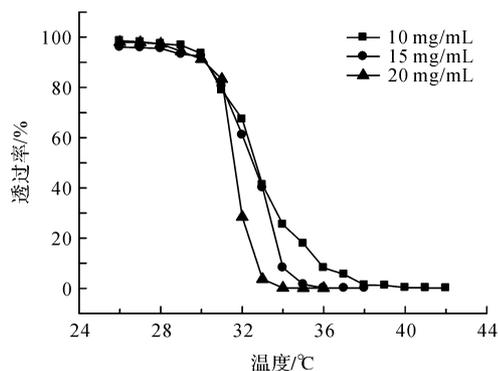


图 2 高分子的红外光谱图

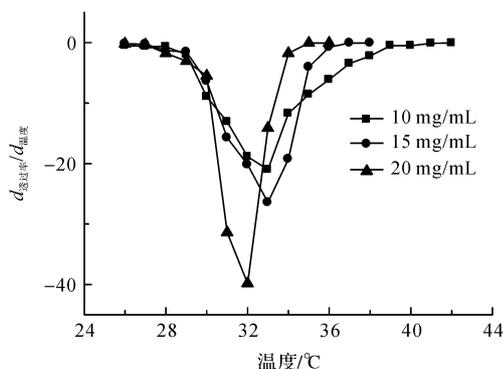
2.1.2 紫外吸收光谱测试

图 3a 为不同浓度的 P(MEO₂MA-co-EGMA) 水溶液的透光率随温度变化的曲线,温敏高分子溶

液浓度分别为 10、15 mg/mL 和 20 mg/mL。通过对透过率随温度变化曲线一阶求导,可得到透过率对温度一阶导数随温度的变化曲线(图 3(b))。P(MEO₂MA-co-EGMA)水溶液的最低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST),可定义为随温度变化曲线的最低点所对应的温度。从图 3 中可以看出高分子溶液浓度分别为 10、15 mg/mL 和 20 mg/mL 时所对应的 LCST 分别在 33、33 $^{\circ}\text{C}$ 和 32 $^{\circ}\text{C}$,造成这种现象的原因可能是:随着高分子溶液浓度的提高,溶液中高分子的含量增加,高分子间相互碰撞的几率增加,高分子链段更易于相互聚集形成分子间氢键,实现温敏高分子的相转变,表现为 LCST 的降低^[11-12]。此外,当高分子浓度达到 20 mg/mL,LCST 趋于稳定,因此取 20 mg/mL 的高分子溶液的 LCST 为 P(MEO₂MA-co-EGMA)的 LCST,则高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)的 LCST 为 32 $^{\circ}\text{C}$,高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)的 LCST 接近人体的生理温度,可用于纺织品。



(a) P(MEO₂MA-co-EGMA)水溶液随温度变化透过率曲线



(b) P(MEO₂MA-co-EGMA)水溶液透过率对温度的一阶导变化曲线

图 3 P(MEO₂MA-co-EGMA)水溶液的紫外吸收光谱测试结果

2.2 温敏高分子合成成本及产量研究

表 1 为工业级和试剂级单体 MEO₂MA、PEGMA 的价格比较。结果表明,1 kg 工业级 MEO₂MA 价格仅为试剂级的 1/10,1 kg 工业级 PEGMA 价格为试剂

级的 1/3,原料的价格明显降低。经计算使用试剂级单体合成 1g 的高分子的成本约为 8 元,而使用工业级单体合成 1g 高分子的成本约为 1 元,仅为试剂级的 1/8,因此更换为工业级单体能够有效的降低合成成本。

表 1 单体价格

单体	价格/(元·kg ⁻¹)
试剂级 MEO ₂ MA	5000
工业级 MEO ₂ MA	500
试剂级 PEGMA	6000
工业级 PEGMA	2000

在前期合成的基础上,放大 5、10、20 和 30 倍进行合成,表 2 为温敏高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)的产量及产率随合成倍数放大变化表。由表可以看出,随着合成倍数的增加,产率有所增加,这可能是因为合成倍数比较小的时候,在倒出上层清液的同时易把产物倒出,所以会导致产率较小,而当合成倍数放大后,烧瓶内的液体较多,不易把产物倒出,所以表现为合成倍数的增加,产率有所增加。由表 2 还可看出,该温敏高分子的合成能够得到较高的产率和产量,为工业化生产提供可能。

表 2 高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)产量及产率

合成倍数	产量/g	产率/%
1	2.8~2.9	69~71
5	14.5~15.0	71~73
10	30.7~32.0	72~75
20	62.3~65.0	76~80
30	96.0~100.0	78~82

2.3 棉织物的增重率及失重率分析

图 4 为交联 P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物的增重率随高分子浓度变化图,由图可看出,随着高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)含量的增加,增重率增大,高分子含量为 4%、8%、12%和 16%交联的棉织物的增重率分别为 2.56%、4.12%、6.37%、9.05%,由此表明高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)已经被成功地交联到纺织品上。

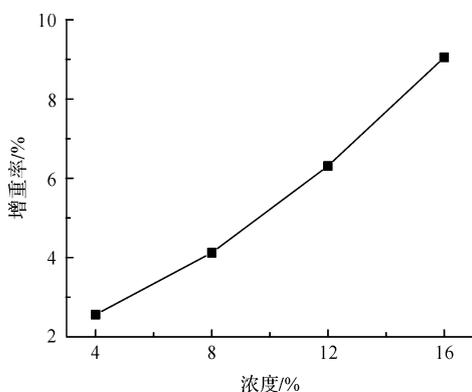


图 4 交联 P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物的增重率

通过水洗的方法可以初步测试织物的交联牢度^[15],图 5 为 8% P(MEO₂MA-co-EGMA)交联织物的耐洗牢度测试结果。由图 5 看出,交联温敏高分子的棉织物有一定的失重,但随着洗涤次数的增加,失重率基本趋于稳定,因此织物上的温敏高分子是以化学键与织物相结合的,具有一定的牢度。失重率的结果也可以表明高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)已经交联到纺织品上。

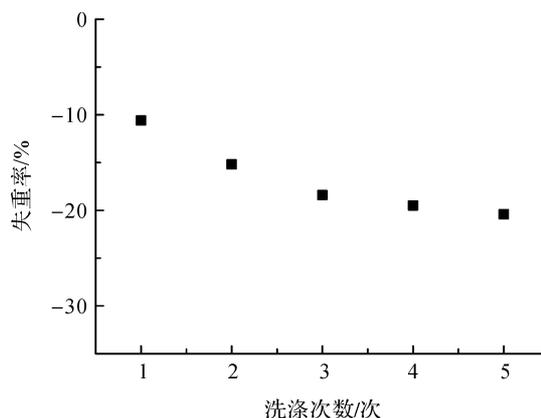


图 5 织物耐洗牢度测试结果

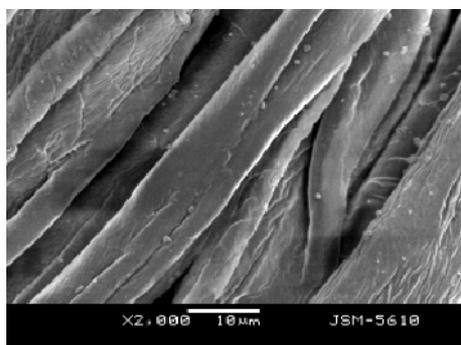
2.4 智能清洁纺织品的形貌及性能表征

2.4.1 表面形貌分析

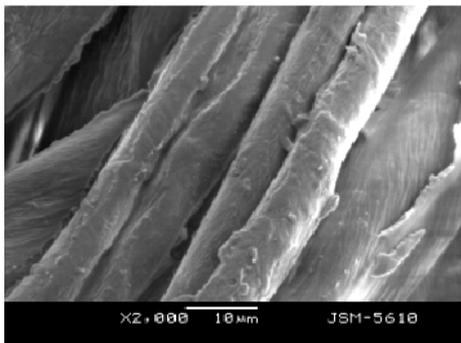
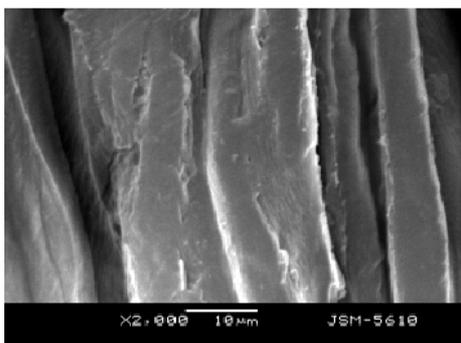
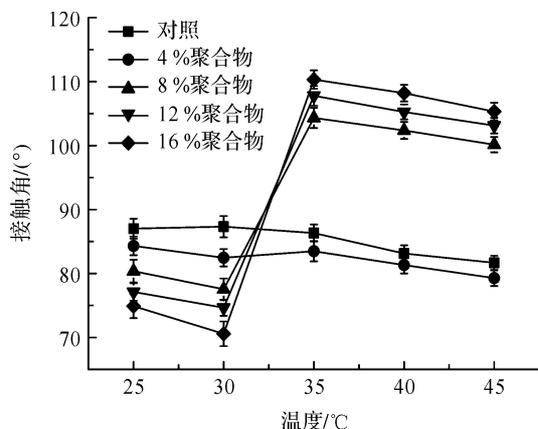
为了观察高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)对棉织物表面形态的变化,测试未交联以及交联不同百分含量 P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物的 SEM 图,结果如图 6 所示。结果表明,交联前后棉织物表面形态差异明显:未交联 P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物表面光滑,交联 P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物表面粗糙不平,纤维表面明显被一层较薄的膜包裹。同时,从图 6 中也可以看出随着高分子百分含量的提高,表面薄膜的厚度增加。

2.4.2 温敏性能测试

交联高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物的温敏性能可用接触角测试表征^[16],图 7 为原棉及交联棉织物的接触角随温度变化曲线。结果显示,随着棉织物表面温度的升高,原棉的接触角并没有随温度变化而有明显的变化,交联浓度为 4%的棉织物接触角也变化不大,可能是因为交联在织物上的高分子量太少。而交联浓度达到 8%、12%和 16%的棉织物在 LCST(33℃)附近,接触角发生明显的跃迁,接触角发生明显的跃迁,说明该布样具有温敏性能。且从图 7 可以看出当温度低于 LCST 时,交联高分子的棉织物较原棉接触角都有所下降。



(a) 原棉

(b) 8%高分子P(MEO₂MA-co-EGMA)交联织物(c) 16%高分子P(MEO₂MA-co-EGMA)交联织物图6 未交联和交联不同百分含量P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物的SEM图图7 交联高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA) 棉织物的接触角随温度变化曲线

2.4.3 智能清洁效果测试

本文对工业级原料制备纺织品与试剂级原料制备纺织品的清洁效果进行比较,图8为激光共聚焦显微镜观察油的洗涤过程图。由图8(a)可以看出,原棉纤维用25℃的水冲洗和用45℃冲洗的荧光强度和未冲洗的荧光强度没有显著的差异,交联P(MEO₂MA-co-EGMA)棉织物上的纤维,25℃水冲洗后的荧光强度较45℃水冲洗有明显的减弱;图8(b)中原棉纤维分别用25℃和45℃水冲洗后,荧光强度变化不大,而交联织物的纤维用25℃水冲洗后,荧光强度也发生明显的减弱;图8(a)和(b)比较的结果表明,使用25℃水冲洗之后,荧光强度减弱的幅度基本相似,表明本文使用工业级原料制备获得的交联P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物与使用试剂级原料制备获得的交联P(MEO₂MA-co-EGMA)的棉织物清洁效果接近^[11]。

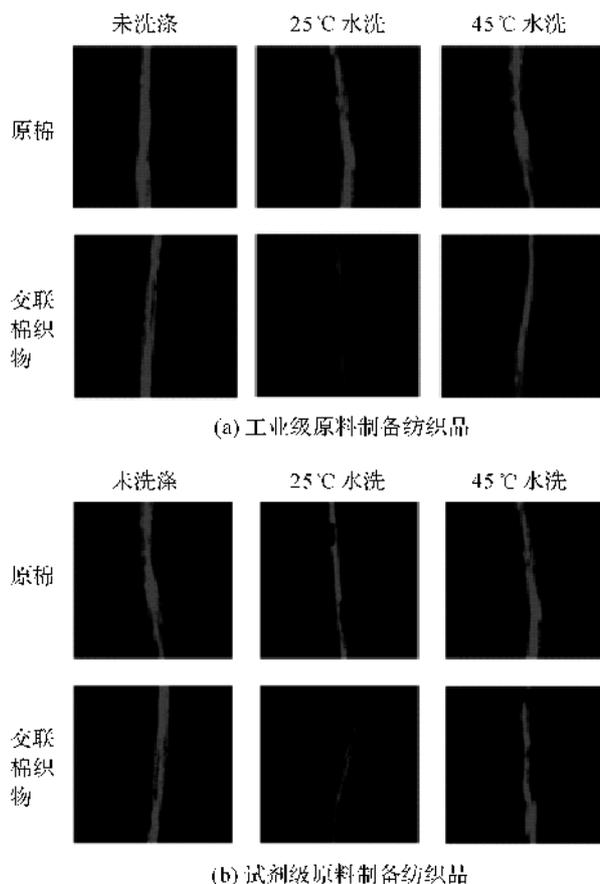


图8 激光共聚焦显微镜观察油的洗涤过程照片

3 结论

本文采用自由基聚合的方法制备获得温敏高分子P(MEO₂MA-co-EGMA),对其分子结构、温敏性能及扩大生产进行研究,并通过交联涂覆的方法,将温敏高分子P(MEO₂MA-co-EGMA)引入棉织物,

亦分析交联 P(MEO₂MA-co-EGMA) 织物的表面形貌、温敏性能及智能清洁效果,主要研究结果如下:

a) 合成的产物为 P(MEO₂MA-co-EGMA), 且高分子 P(MEO₂MA-co-EGMA) 的 LCST 值接近人体的生理温度,可用于纺织品。

b) 使用工业级的单体能有效降低成本,且随着合成倍数的增加能够得到较大产量,为工业化生产提供可能。

c) 采用浸轧的方法能将 P(MEO₂MA-co-EGMA) 成功地交联到棉织物上,并在织物表面形成一层薄膜。

d) 交联 P(MEO₂MA-co-EGMA) 织物具有温敏性能,且智能清洁效果与试剂级单体制备的织物基本接近。

参考文献:

- [1] 尹博. 智能纺织品的研究现状与发展趋势[J]. 纺织报告, 2017(7): 39-42.
- [2] 张育香. 智能纺织品概述及其在不同领域中的应用[J]. 染整技术, 2017, 39(2): 6-9.
- [3] Chernack K, Pieterse LV. Smart textiles: Challenges and opportunities[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(9): 749-773.
- [4] Stylios G K. An introduction to smart textiles [J]. International Journal of Clothing Science & Technology, 2004, 16(5): 418-426.
- [5] 高洁. 功能纤维与智能材料[M]. 北京: 纺织工业出版社, 2004: 243-244.
- [6] 李小兰. 智能纤维与智能纺织品概述[J]. 棉纺织技术, 2009, 37(6): 62-64.
- [7] 刘艳. 纺织领域的新秀: 智能纺织品[J]. 中国纤检, 2010(4): 80-82.
- [8] 王宗乾, 何铠君, 吴开明, 等. 自清洁功能性纺织品研究进展[J]. 现代纺织技术, 2014, 22(1): 60-64.
- [9] 李芮. 自清洁纺织品开发进展[J]. 印染, 2009, 35(18): 55-56.
- [10] 俊林. 回顾与前瞻: 自清洁纺织品的研发[J]. 中国纤检, 2008, (1): 64-65.
- [11] Zhong Q, Chen Y, Guan S, 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.
- [12] 吴金丹, 钟齐, 王际平. 温敏智能纺织材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2014, 33(11): 649-660.
- [13] 刘书芳, 顾振亚. 温敏性水凝胶在智能纺织品开发中的应用[J]. 纺织学报, 2007, 28(11): 139-143.
- [14] Stadler V, Kiemse R, Beyer M, et al. PEGMA/MMA copolymer graftings: Generation, protein resistance, and a hydrophobic domain [J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2008, 24(15): 8151.
- [15] 楼才英. 纺织品耐洗色牢度检测技术探讨[J]. 印染, 2008, 34(22): 38-40.
- [16] 万灵书, 孟祥麟, 仰云峰, 等. 聚异丙基丙烯酸酯接枝聚丙烯膜表面接触角温敏性“黏滑”行为研究[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(4): 434-434.

Study on cost reduction and cleaning performance of smart cleaning textile

TIAN Ye, ZHONG Qi, WANG Jiping, ZHANG Lingling

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: By using industrial grade MEO₂MA and EGMA as the monomers, thermo-responsive polymer P(MEO₂MA-co-EGMA) was synthesized by the method of free radical polymerization. The structure and thermo-responsive properties of thermo-responsive polymer P(MEO₂MA-co-EGMA) were characterized by Fourier infrared spectrometer and ultraviolet-visible spectrophotometer, and the synthesis cost and the expansion of the output were also studied. Then the thermo-responsive polymer P(MEO₂MA-co-EGMA) was combined with the cotton fabric through the action of the crosslinking agent BTCA to produce smart cleaning textiles. The surface morphology, thermo-responsive properties and cleaning effect of the crosslinked fabrics were analyzed by scanning electron microscope, video contact angle tester and confocal microscope. The results show that industrial monomers can be used to synthesize polymer P(MEO₂MA-co-EGMA) with a temperature response, and can effectively reduce the synthesis cost and get a higher yield. Polymer P(MEO₂MA-co-EGMA) can be cross-linked onto cotton fabric to form a thin film on the fabric surface, giving the fabric good temperature sensitivity and smart cleaning effect.

Key words: industry grade; free radical polymerization; thermo-responsive polymer; cross-linking; smart cleaning

(责任编辑: 廖乾生)