

文章编号 :0253-9721(2006)02-0013-04

微波等离子体引发接枝凝胶型智能棉针织品

马晓光,崔桂新,董绍伟

(天津工业大学 材料科学与化学工程学院,天津 300160)

摘要 用 Ar 微波等离子体引发接枝聚合法,将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)接枝聚合到棉针织物上,使 PAMPS 凝胶与纺织品相结合。通过正交设计及数理统计方法对接枝工艺进行了筛选和优化;用红外光谱法证明了 AMPS 被接枝到了棉针织物上;对接枝前后织物的表面状态、静水压、透湿性、顶破强力等性能进行了探讨。结果表明,棉针织物接枝 PAMPS 后,湿态织物静水压大幅度增加,织物对湿环境具有智能响应性;同时干态织物透湿性和顶破强力有所下降。

关键词 微波等离子体;引发;接枝;PAMPS;凝胶;智能棉针织品

中图分类号:TS102.69 文献标识码:A

Study of gel form intelligent cotton knitgoods with polymer grafting initiated by microwave plasma

MA Xiao-guang, CUI Gui-xin, DONG Shao-wei

(School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) was grafted onto the knitted cotton fabric by argon microwave plasma. The formation of the grafted fabric surface was confirmed by IR spectra. The grafting process conditions were optimized by orthogonal design, variance analysis and mathematical statistics method. The surface morphology, hydrostatic pressure, moisture permeability and bursting strength of the knitted cotton fabric before and after grafting were examined. The results show that the hydrostatic pressure of the grafted wet fabric increases greatly and it responds smartly to the change of moisture at the environment, whereas the grafted dry fabric shows slight decrease in moisture permeability and the bursting strength.

Key words microwave plasma; initiating; grafting; PAMPS; gel; intelligent cotton knitgoods

PAMPS 智能凝胶是一种含强亲水性磺酸基并具有三维网络结构特征的高聚物,它遇水或失水时能产生可逆的突跃性体积响应,使体积骤然发生溶胀或收缩,变化幅度可达上千倍,体现出对环境响应的智能性。将智能凝胶与纺织品相结合,可以开发出以体积变化传感的智能纺织品。在干态时这种智能纺织品与普通织物没有什么区别,织物上大量的孔隙使其具有良好的透气性和舒适性;但当遇到湿环境时,织物上凝胶吸水溶胀,将织物组织的孔隙堵塞,使静水压上升,透气性下降,具有阻水、隔热作用。当织物被晾干时,凝胶失水收缩,恢复原有的透气性。这种智能纺织品可用作军用抗浸服、蓄热调

温服装及特种防护服等。

本文利用微波等离子体引发聚合法的简单、快速、环保、高聚合度等优势^[1-3],采用 Ar 微波等离子体引发,使 AMPS 单体在棉针织物上接枝聚合,将 PAMPS 凝胶添加到纺织品上,使织物的静水压具有随环境湿度的变化而自动调节的智能性,为智能纺织品的开发提供了一个新途径。

1 实验部分

1.1 材料

纯棉针织物(18 tex, 120 g/m²), 棉毛布;2-丙烯

酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,瑞士 Samwing 国际公司; N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA),分析纯,天津市化学试剂研究所;氩气(99.999%)、氮气(99.95%),天津勃克气体有限公司。

1.2 仪器

AE200 型电子天平, METTLER(瑞士); YZ-1 型微波等离子体处理器,湖北国威高科技公司;电热恒温水浴锅,天津市中环实验电炉有限公司; DZG-40B 型真空烘箱,天宇试验仪器有限公司; Bruker Vector 33 型红外光谱仪,德国; XTS30 型电视光学显微镜,北京泰克仪器有限公司。

1.3 方法

流程: 织物预处理 → Ar 微波等离子体引发 → 接枝聚合 → 后处理。

1.3.1 样品预处理

将织物在 2 g/L 的皂粉溶液中浸泡 30 min,而后用清水冲洗干净,熨干后剪成 2.5 cm × 2.5 cm 的样品,称重待用。

1.3.2 Ar 微波等离子体引发

将上述织物样品放入等离子体处理器内,将系统抽真空至 2 Pa 后注入氩气,再抽真空,这样反复 3 次,最后注入氩气。在不同功率、时间、气体压力的条件下,用 Ar 微波等离子体对织物进行辐射处理。

1.3.3 接枝聚合

用等量的 NaOH 对称量好的 AMPS 进行中和,再加入一定量的交联剂(MBAA),以水为溶剂溶解后倒入试管,通 N₂ 保护,然后将经微波等离子体处理后的织物立即放入试管中进行接枝聚合反应,继续通 N₂ 直到体系粘度有所增大,封管;在恒温水浴锅内 30 °C 继续反应 10 h。

1.3.4 后处理

待接枝聚合反应完成后,破管取出织物,用刀片刮去接枝样品表面附着的凝胶;经蒸馏水冲洗并浸泡 48 h 后,用刀片刮样品表面,重复“泡—刮”过程 5 次;再用蒸馏水沸煮 1 h,以进一步去除未反应单体和其它试剂,然后在 50 °C 的真空烘箱内烘干、称重,测接枝率。接枝率 = [(接枝后质量 - 接枝前质量)/接枝前质量] × 100 %。

1.4 接枝棉织物性能测试

红外分析用 KBr 压片法,测其红外谱图;透湿性

用 LCK-131 织物透湿实验箱按 GB/T 12704—1991 进行测试;顶破强力用 YG031 破裂强力试验机按 GB/T 14800—1993 进行测试;静水压用 YG(L)812 数显式织物静水压测试仪按 FZ/T 01004—1991 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 接枝工艺优化

为确定微波等离子体引发接枝聚合工艺,实验采用五因子、五水平正交设计,如表 1 所示。

表 1 因子与水平编列表

水平	p/Pa	P/W	t/min	$M/\%$	$B/\%$
1	30	60	1	20	1.5
2	60	80	2	25	2.25
3	90	100	3	30	3
4	120	120	4	35	4.5
5	150	150	5	40	6

注: p 为 Ar 等离子体气体压力, P 为等离子体处理功率, t 为等离子体处理时间, M 为 AMPS 单体质量分数, B 为交联剂 MBAA 摩尔分数。

以接枝率 y_i 为参比指标,采用 L₂₅(5⁶) 正交表,对实验数据予以分析^[4-6],如表 2 所示。

表 2 棉织物接枝 AMPS L₂₅(5⁶) 正交表数据处理

水平	p/Pa	P/W	t/min	$M/\%$	$B/\%$	$y_i/\%$
I _j	7.99	7.79	7.25	7.34	7.28	
II _j	8.44	7.99	8.82	7.13	7.72	$W = \sum y_i^2 =$
III _j	7.20	8.05	7.64	7.94	7.83	58.95
IV _j	7.17	7.23	7.98	7.50	8.00	$G = \sum y_i =$
V _j	6.36	6.10	5.47	7.25	6.33	37.16
I _j ²	63.84	60.68	52.56	53.88	53.00	$G^2 = 1380.86$
II _j ²	71.23	63.84	77.79	50.84	59.60	$CT = G^2/25 =$
III _j ²	51.84	64.80	58.37	63.04	61.31	55.23
IV _j ²	51.41	53.27	63.68	56.25	64.00	$S_T = W - CT =$
V _j ²	40.45	37.21	29.92	52.56	40.07	3.71
Σ ₁	278.77	278.81	282.32	276.57	277.97	$S_e = S_T - S_1 -$
Σ ₂	55.75	55.76	56.46	55.31	55.59	$S_2 - S_3 - S_4 - S_5$
Σ ₃	0.52	0.53	1.23	0.084	0.36	$= 0.82$
S _i	0.52	0.53	1.23	0.084	0.36	

查分布表: $F_{0.01}(4, 4) = 15.98$, $F_{0.05}(4, 4) = 6.39$, $F_{0.10}(4, 4) = 4.11$ 。由表 2 数据可得: $F_p = 0.63$; $F_P = 0.65$; $F_t = 1.5$; $F_M = 0.10$; $F_B = 0.44$, 将计算结果与分布表结果相比较。

$F_M < F_{0.10}$, 选取水平 III 较好, 即选单体质量分数 M 为 30% 为佳; $F_B < F_{0.10}$, 选取水平 IV, 即选取交联剂质量分数为 4.5% 较好; $F_p < F_{0.10}$, 选取水平

II、III为好,即选取处理功率为80 W或100 W较好; $F_p < F_{0.10}$,选取水平 II,即选取处理气体压力60 Pa为佳; $F_t < F_{0.10}$,选取水平 II,即选取处理时间2 min为宜。

从以上计算结果可认为, $p_2 P_3 t_2 M_3 B_4$ 为优化方案,即气体压力60 Pa,处理功率100 W,处理时间2 min,单体质量分数30%,交联剂摩尔分数4.5%。按优化的工艺条件对棉织物进行接枝,并以此为样品对接枝织物的性能进行研究。

2.2 红外分析

棉织物接枝前后的红外谱图如图1所示,其红外分析结果见表3^[7]。

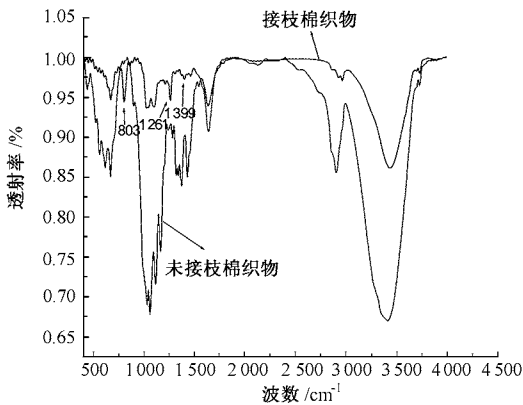


图1 棉织物接枝前后红外谱图对比

表3 AMPS接枝棉织物红外分析

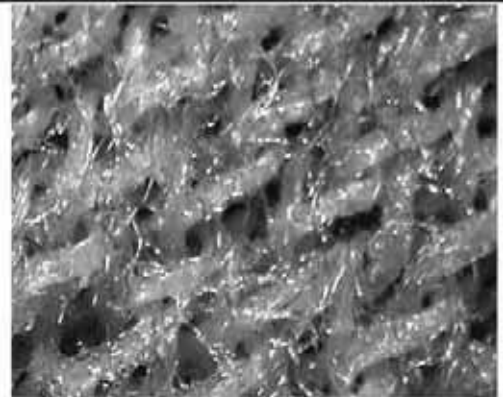
编号	波数/cm ⁻¹	特征
1 [#]	3 436	-OH的宽峰吸收和仲酰胺的N-H伸缩振动吸收
2 [#]	2 962, 2 872	饱和烃C-H的伸缩振动吸收
3 [#]	1 650	酰胺的C=O伸缩振动和糖环的环状骨架振动吸收
4 [#]	1 460	饱和烃C-H的变形振动吸收
5 [#]	1 399	协二甲基双吸收峰
6 [#]	1 261	磺酸基-SO ₂ -OH的SO ₂ 反对称伸展振动,对称伸展振动,仲酰胺的C-N指纹区伸缩振动和C-O-C的伸缩振动吸收
7 [#]	803	S-O-C反对称和对称伸展振动吸收

从表3看出,1[#]~4[#]为棉和PAMPS的共同吸收峰;5[#]~7[#]则是棉织物接枝后新增峰;5[#]说明有协二甲基存在,6[#]和7[#]说明接枝棉织物上有磺酸基-SO₂-OH的存在,这些均证明有AMPS接枝到纤维素上。

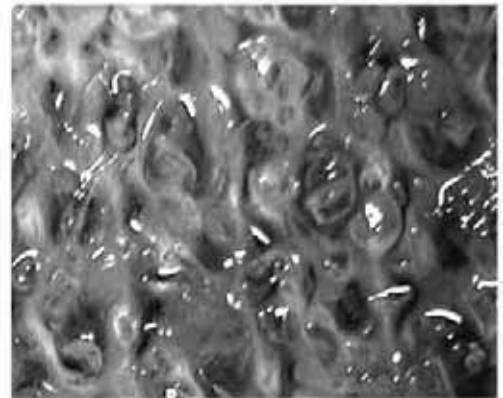
2.3 接枝棉织物表面状态

为了进一步研究接枝棉织物在吸水前后表面状

态以及纱线、纤维间缝隙变化情况,特对相应样品拍摄了体视光学显微成相图,如图2所示。



(a) 干态接枝



(b) 湿态接枝

图2 接枝棉织物吸水前后表面体视光学显微成相图

由图2(a)可知,干态接枝纤维、纱线表面有明显的粘附痕迹,并有呈颗粒状物质,表面不再平整、光滑,有明显的接枝迹象。接枝后织物纱线粗细不匀,纱线、纤维之间的一些缝隙可能被干态凝胶堵塞,使得这部分缝隙尺寸变小,甚至被堵死,结果导致干态接枝织物透湿性有所下降,静水压略有上升。由图2(b)可知,从吸水达溶胀平衡的湿态接枝织物来看,凝胶吸水溶胀,织物表面布满一层溶胀的凝胶,已看不出织物组织结构以及纱线、纤维之间的缝隙。由于所有缝隙被完全堵死,结果导致静水压大幅上升,透风、透气性能指标几乎降为零。

2.4 接枝棉织物性能指标

棉织物接枝前后静水压的变化见表4。由于接枝到棉织物上的PAMPS凝胶吸水溶胀,堵塞了纤维、纱线之间的缝隙,可使织物的耐静水压大幅提高。从表4可以看出,接枝棉的静水压由0升高到22.93 kPa,说明经微波等离子体引发接枝处理后棉织物在水中的抗渗水能力有显著提高。

表 4 棉织物接枝前后性能指标比较

试样	静水压/ kPa	干态透湿量/ ($\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})^{-1}$)	顶破强力/ N
未接枝棉织物	0	5 593	237.2
接枝棉织物	22.93	5 245	208.3

实验表明干态接枝棉织物的透湿量有所下降,这与理论上推测的结果相符。接枝棉织物经烘干脱水后,干态织物上 PAMPS 凝胶阻塞了织物部分孔隙,阻碍水汽透出,透湿量有所下降。但下降数值较小,因此干态接枝棉织物仍有较好的透湿透气性。

表 4 表明,接枝后棉织物顶破强力也有所下降。其原因可能是由于接枝聚合反应的不均匀,导致织物纤维大分子产生某些缺陷;纤维大分子之间可能发生的交联,也可使织物承受外力的能力降低。另外接枝聚合时 AMPS 的酸碱度调节不佳,也可能使部分纤维素纤维发生降解,使织物强力降低。

3 结 论

1) 接枝聚合反应受多种因素的影响,通过红外谱图证明 PAMPS 被接枝到了棉针织物上。

2) 棉织物接枝 PAMPS 后,湿态织物静水压大幅度增加,耐水渗透性明显提高,干态织物透湿性稍有下降,织物的顶破强力有所下降;织物的静水压对湿环境具有智能响应性。

3) 用 Ar 微波等离子体引发接枝聚合,可以将 PAMPS 凝胶接枝添加到棉织物上,并使织物具有 PAMPS 的环境敏感性,该研发思路及实验方案可行。

FZXB

参考文献:

- [1] 温贵安,章文贡,林翠英. 等离子体引发聚合机理初探[J]. 高分子通报,1999,(4) :67 - 70 .
- [2] 吴浩波,彭金辉,何霭平,等. 微波等离子体在材料制备中的应用[J]. 有色金属设计,1999,26(3) :38 - 41 .
- [3] 张卫华,梁红军. 等离子体引发聚合[J]. 化学通报,1999,(8) :26 - 30 .
- [4] 汪荣鑫. 数理统计[M]. 西安:西安交通大学出版社,2002. 122 - 168 .
- [5] 李忠. 纺织数理统计方法[M]. 重庆:重庆出版社,1986. 97 - 197 .
- [6] 上海市科学技术交流站组. 正交试验设计法[M]. 上海:上海人民出版社,1975. 219 - 229 .
- [7] 张正行. 有机光谱分析[M]. 北京:人民卫生出版社,1995. 39 - 103 .