

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018050200304

基于点击化学的形状记忆羊毛织物的制备

白烁傲¹, 王 炜^{1,2}, 俞 丹^{1,2}

(1. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620; 2. 三元集团控股有限公司, 浙江 杭州 311200)

摘 要: 为了使羊毛织物获得形状记忆的功能, 首先利用三(2-羧乙基)磷(TCEP)将羊毛大分子中的二硫键还原成巯基, 之后基于巯基-烯点击化学反应, 将N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)接枝到已被还原的羊毛大分子中, 可获得形状记忆的功能。通过红外光谱和扫描电镜测试, 观察并分析了形状记忆整理前后羊毛纤维结构和形态的变化。对整理后羊毛织物的接触角与形状记忆性能进行了测试。结果表明: 经该方法处理的羊毛织物亲水性得到了改善, 并具有一定的形状记忆功能, 临界相转变温度(LCST)为57.4 °C, 形状回复率为63.64%。

关键词: 形状记忆; 毛织物; 点击化学; N-异丙基丙烯酰胺

中图分类号: TS 195.5 文献标志码: A

Preparation of shape memory wool fabrics based on click chemistry

BAI Shuoao¹, WANG Wei^{1,2}, YU Dan^{1,2}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Saintyear Holding Group Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311221, China)

Abstract: In order to obtain the shape memory function for wool fabrics, tris(2-carboxyethyl)phosphorus(TCEP) was adopted to reduce the disulfide bonds in wool macromolecules to sulfhydryl groups. Subsequently, based on the thiol-ene click chemistry reaction, N-isopropyl acrylamide(NIPAAm) was grafted into the reduced wool macromolecules to obtain the shape memory function. The structure and morphology of the fiber was characterized by FTIR and SEM before and after grafted. Shape memory functions and contact angles of the finished wool fabrics were tested. The contact angle and shape memory performance of the finished wool fabrics were tested. The results showed that the hydrophilicity of wool fabric treated by this method was improved, and it had a certain shape memory function, the lower critical solution temperature(LCST) was 57.4 °C, and the shape recovery rate was 63.64%.

Keywords: shape memory; wool fabric; click chemistry; N-isopropyl acrylamide

形状记忆材料是指具有刺激-响应功能的智能材料^[1]。形状记忆材料应用于纺织品中主要是通过添加形状记忆合金或形状记忆聚氨酯,使纺织品获得如抗皱、温度响应等功能^[2]。毛织物的形状记忆整理主要使用物理法和化学法,如添加形状记忆整理剂,利用毛织物与形状记忆材料发生化学反应^[3-4]。本文利用聚N-异丙基丙烯酰胺

(NIPAAm)的温度响应性能,选择羊毛织物作为基底,通过紫外光催化巯基-烯的点击化学反应将NIPAAm反应到毛织物上,赋予毛织物温度响应的形状记忆功能,探究NIPAAm反应液浓度,紫外光照时长对羊毛织物增重率的影响,同时对改性后羊毛织物的形状记忆性能进行表征。

1 聚N-异丙基丙烯酰胺

聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)是一种具有温度响应性能的聚合物,在32~33 °C的低临界相转变温度(LCST),接近人体生理温度,从而被广泛应用于调节药物释放的研究^[5]。PNIPAAm多以水凝胶形态存在,单独存在的条件下具有温度响应速度

收稿日期: 2018-05-22

基金项目: 国家青年自然科学基金(51403032); 中央高校基本科研基金(16D110518)

第一作者简介: 白烁傲, 硕士生, 主要研究方向为纺织品功能整理。通信作者: 俞丹, 副教授, E-mail: yudan@dhu.edu.cn。

慢膨胀、收缩比低的缺点,且机械强度较差,使其难以单独加工成为具有稳定形态的功能型材料^[6]。在纺织品的应用上有研究人员通过 PNIPAAm 与棉织物接枝共聚生成具有温敏性的棉纤维 N-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物^[7]。

2 试验部分

2.1 材料与仪器

材料:羊毛织物(100%精细羊毛,面密度 387 g/m²),无水乙醇、碳酸钠、碳酸氢钠(国药集团化学试剂有限公司)、三羧乙基膦(TCEP)(上海泰坦科技股份有限公司)、N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)(北京百灵威科技有限公司)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)(Adamas 试剂有限公司)。

仪器:Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),TM-1000 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司),DSA 30 型接触角测试仪(德国 Kruss 公司),FA-2204B 型电子天平(上海佑科仪器仪表有限公司),204 F1 型差示扫描量热仪(德国 NETZSCH 公司)。

2.2 试验方法

2.2.1 羊毛织物的预处理

取 0.5 g 羊毛织物,放入无水乙醇溶液中超声清洗 20 min 以去除表面油污。

配制 TCEP 还原液,取水和乙醇体积比为 1:1 做还原液溶剂,浴比 1:50,还原液溶剂中 TCEP 浓度为 20 mol/L,用碳酸钠/碳酸氢钠作为缓冲液调节还原液 pH 值至 7。

将清洗后的羊毛织物置于配置好的 TCEP 还原液中,密封,常温下反应 4 h,反应结束后用去离子水清洗,60 °C 条件下真空干燥 30 min。

2.2.2 巯基-烯点击反应

利用水作溶剂,浴比 1:50,将羊毛织物浸入表面皿中,加入质量分数 10% 的 NIPAAm,质量分数 0.5% 的催化剂 DMPA,密封,在 500 W 紫外光灯照射下反应 2 h,照射时灯距为 15 cm。

2.2.3 SEM 测试

采用 TM-1000 型扫描电子显微镜分别观察清洗后的羊毛织物、TCEP 还原后羊毛织物和 NIPAAm 接枝后羊毛织物的表面形貌变化,从而评价 TCEP 以及 NIPAAm 处理对羊毛织物表面形貌的影响。图像放大倍数为 3 000 倍,工作电压为 15 kV。

2.2.4 红外光谱测试

采用 Nexus-6700 型傅里叶红外光谱仪对清洗后羊毛织物、TCEP 还原后羊毛织物和 NIPAAm 接枝后羊毛织物进行测试,观察 3 种羊毛纤维大分子

官能团的变化情况,分辨率为 4 cm⁻¹。

2.2.5 增重率测定

NIPAAm 处理后羊毛织物的增重率计算公式:

$$G = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_1 为清洗后羊毛织物的质量, g; M_2 为 NIPAAm 改性后羊毛织物的质量, g。

2.2.6 接触角测试

采用 DSA 30 型接触角测试仪测试清洗后羊毛织物、TCEP 还原后羊毛织物和 NIPAAm 接枝后羊毛织物的接触角。液滴为 3 μ L 的去离子水。

2.2.7 DSC 测试

采用 204 F1 型差示扫描量热仪测试 NIPAAm 接枝后羊毛织物的 LCST,在氮气保护下,将样品从 20 °C 加热至 80 °C,升温速率为 2.5 °C/min,在 80 °C 保持 5 min,冷却至 20 °C,降温速率为 2.5 °C/min。NIPAAm 接枝后羊毛的 LCST 由所得 DSC 曲线的峰值决定。

2.2.8 形状回复率测试

样品尺寸为 50 mm×12 mm×5 mm,接枝后的羊毛织物形状回复率(R_r)通过角度变化来确定,使用式(2)计算形状回复比:

$$R_r = (R - R_0) / (R - R') \quad (2)$$

式中: R_r 为形状回复率, %; R 为固定后样品的弯曲角度(°); R_0 为样品热响应变化后的弯曲角度(°); R' 为样品降温恢复后的弯曲角度(°)^[8]。

3 结果与分析

3.1 SEM 测试分析

乙醇清洗羊毛织物、TCEP 还原羊毛织物和 NIPAAm 接枝羊毛织物的 SEM 照片如图 1 所示。可以看出,经乙醇清洗后羊毛纤维表面有排列紧密的鳞片层,经过 TCEP 还原后,鳞片层的边缘有部分剥落,但整体变化不大,说明此过程未对羊毛纤维造成严重损伤;NIPAAm 接枝后的羊毛纤维表面涂覆盖了一层 NIPAAm,包裹住鳞片层,其表面变得光滑。

3.2 红外光谱分析

图 2 为乙醇清洗羊毛织物、TCEP 还原羊毛织物和 NIPAAm 接枝羊毛织物的红外测试图。可以看出, TCEP 还原后的羊毛织物,在 2 552 cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰,说明二硫键经过 TCEP 还原后转化为巯基; NIPAAm 接枝后的羊毛织物,接枝后巯基的伸缩振动峰消失,说明发生了巯基-烯点击化学反应。

3.3 NIPAAm 接枝率的影响因素

3.3.1 NIPAAm 用量

接枝率决定了改性后羊毛织物的热响应性能,

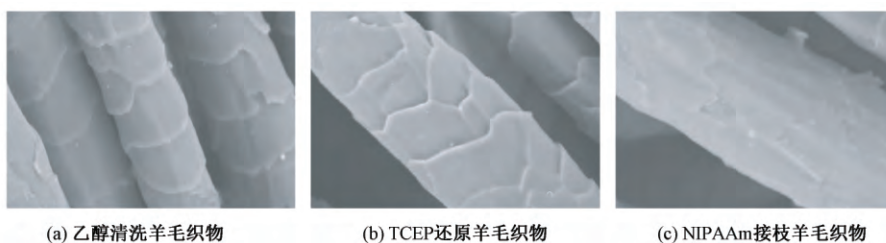
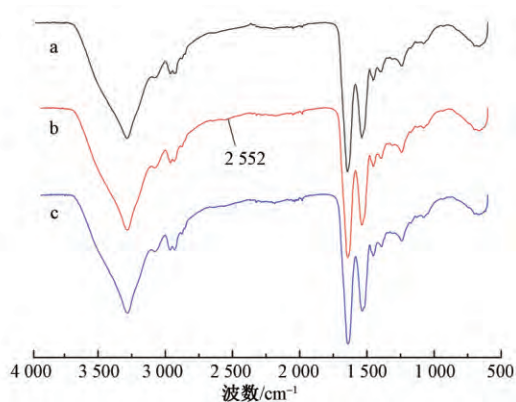


图 1 羊毛织物表面纤维 SEM 照片 (×3 000)



a—乙醇清洗羊毛织物; b—TCEP 还原羊毛织物;
c—NIPAAm 接枝羊毛织物。

图 2 不同条件下羊毛织物的红外光谱图

NIPAAm 的用量直接影响接枝率。NIPAAm 用量对羊毛织物增重率影响如表 1 所示。可以看出, NIPAAm 用量不同,羊毛织物的增重率是不同的,而接枝 NIPAAm 的数量直接影响着羊毛织物的温度响应效果,增重率越高,温度响应效果越明显。因此对 NIPAAm 的用量进行单因素分析,确定反应过程中最优 NIPAAm 用量为 10%,此时羊毛织物的增重率为 52.47%。

表 1 NIPAAm 用量对羊毛织物增重率的影响 %

NIPAAm 用量	增重率
4	14.54
6	25.56
8	42.23
10	52.47
12	51.53

3.3.2 紫外光照时间

除 NIPAAm 用量影响羊毛织物的增重率外,另一个重要的影响因素为反应时间,本文所利用的巯基-烯点击化学反应是在添加 DMPA 为催化剂,进行紫外光照射条件下进行的,紫外光照射时间决定了羊毛织物增重率大小。紫外光照射时间对增重率的影响如表 2 所示。可以看出,反应时间为 120 min 时可以得到较优效果,增重率可以达到 52.47%。

表 2 紫外光照时间对羊毛织物增重率的影响

紫外光照时间/min	增重率/%
10	19.06
30	28.80
60	45.36
90	50.81
120	52.47

3.4 接触角测试

天然羊毛织物呈现疏水特性^[9],而本文试验使用的 NIPAAm 在环境温度低于 LCST 时表现出亲水性,接枝到羊毛织物可改善羊毛织物的亲水性。不同羊毛织物的接触角测试结果如表 3 所示。可以看出:乙醇清洗后,织物表面呈现拒水性,TCEP 还原后羊毛织物的接触角相比于乙醇清洗后羊毛织物无明显变化,NIPAAm 接枝后羊毛织物的接触角在 40 s 的时间内,水滴润湿了织物表面,说明改性后羊毛织物的亲水性得到了改善。

表 3 不同羊毛织物的接触角

接触时间/s	乙醇清洗织物	TCEP 还原织物	NIPAAm 接枝织物
0			
10			
20			
30			
40			

3.5 DSC 分析

NIPAAm 接枝后的羊毛织物 DSC 曲线如图 3 所示。可以看出,织物的 LCST 为 57.4 °C,而 PNIPAAm 的 LCST 在 32~33 °C,接枝 NIPAAm 后的

羊毛织物在蛋白质大分子结构上引入了和 PNIPAAm 相似的侧链结构,PNIPAAm 的温度敏感性是由加热过程中聚合物的脱水引起的^[10],温度升高,其侧链结构由卷曲变为球状,酰胺基团结构形成链内与链间氢键,而在吸收水分后,羊毛织物自身也会结合大量的水,一个主要原因是角质蛋白分子中含有亲水性的羟基、氨基、羧基和酰胺键等,而亲水性基团的存在,使水分子的脱离需要更多能量,其 LCST 也相应升高^[11]。

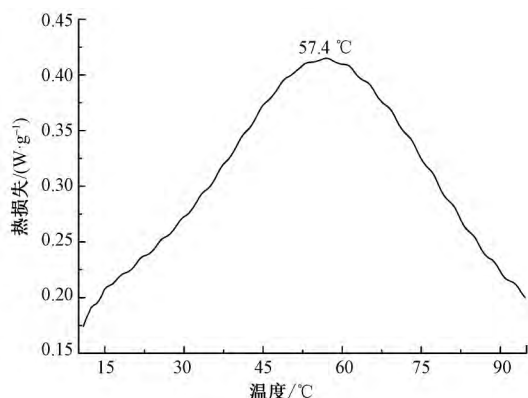


图 3 NIPAAm 接枝后羊毛织物 DSC 曲线

3.6 形状记忆效果测试

NIPAAm 接枝后的羊毛织物响应环境变化的效果如图 4 所示。可以看出,在 20 °C 时,接枝 NIPAAm 的羊毛织物几乎垂直于地面,当温度升高至 60 °C 时,高于 LCST,织物脱水,NIPAAm 结构蜷缩,引起织物卷曲,在温度达到 60 °C 后,这一变化在 30 s 内完成。当温度降低至 20 °C 后,NIPAAm 结构舒展,并随着水分的吸收织物逐渐回复至接近原本的形态,但回复速度较慢,这一变化需要 5 min 左右完成,而空气湿度的大小则会对回复速度产生影响,湿度越高,回复速度越快,而在 20 °C 条件下滴加水于织物上,可以使这一回复过程在 30 s 以内快速完成。

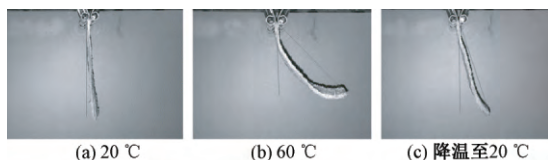


图 4 接枝 NIPAAm 羊毛织物在不同温度时的形态变化

4 结束语

本文介绍了一种在紫外辐射下用硫醇-烯化学改性羊毛织物的新方法。结果表明,通过 SEM、

FTIR 以及 DSC 等测试方法证实,这种表面改性在羊毛织物上是有效的。形状记忆效果与接枝 NIPAAm 的量有关,增重率越高效果越明显。该改性工艺赋予羊毛织物以形状记忆功能,形状记忆羊毛织物样品的 LCST 为 57.4 °C,形状回复率为 63.64%。回复过程响应速度较慢,在空气中需要约 5 min,而湿度的上升有利于回复速度的增加,当表面润湿时,回复速度可增快至 30 s 以内。

参考文献:

- [1] 吴青松,卢金富,王晓敏,等.形状记忆材料的研究和应用[J].化工新材料,2014,42(8):190-191,195.
- [2] 刘森,王磊.形状记忆材料及其在纺织中的应用[J].化纤与纺织技术,2013,42(4):27-29,35.
- [3] 刘荣欣.不同形状记忆整理方法对毛织物性能的影响[J].毛纺科技,2016,44(12):27-30.
- [4] XIAO X, ZHOU H, QIAN K. Mechanism study of biopolymer hair as a coupled thermo-water responsive smart material [J]. Smart Material Structures, 2017, 26(3):035023.
- [5] DON T M, LU K Y, LIN L J, et al. Temperature/pH/enzyme triple-responsive cationic protein/PAA-b-PNIPAAm nanogels for controlled anticancer drug and photosensitizer delivery against multidrug resistant breast cancer cells. [J]. Mol Pharm, 2017, 14(12):4648-4660.
- [6] 李斌,陈文广,王晓工,等.聚丙烯表面接枝 PNIPAAm 膜 I:光接枝反应和表面形态结构研究[J].高分子学报,2002(6):780-785.
- [7] 刘今强,张芳,邵建中,等.棉纤维的 N-异丙基丙烯酰胺接枝共聚及产物的温敏性研究[J].高分子学报,2009(12):1266-1273.
- [8] GUO H, LI Y, ZHENG J, et al. High thermo-responsive shape memory epoxies based on substituted biphenyl mesogenic with good water resistance [J]. Rsc Advances, 2015, 82(5):67247-67257.
- [9] 胡懿.基于点击化学的蛋白质纤维改性研究[D].上海:东华大学,2017.
- [10] FUTSCHER M H, PHILIPP M, MÜLLERBUSCHBAUM P, et al. The role of backbone hydration of poly(N-isopropyl acrylamide) across the volume phase transition compared to its monomer [J]. Sci Rep, 2017, 7(1):17012.
- [11] 孙晓君,张钦,尚岩,等.亲水型温敏凝胶聚合物的制备与性能分析[J].哈尔滨理工大学学报,2010,15(5):1-5.