

尼龙滤布共辐射接枝 N-异丙基丙烯酰胺研究

于洋 蒋海青 李林繁 邓波 虞鸣 李景烨

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 通过共辐射接枝法,将 N-异丙基丙烯酰胺单体接枝聚合到尼龙滤布表面,通过测定接枝聚合前后尼龙滤布质量变化来计算接枝率。以无水甲醇为溶剂、硫酸铜为阻聚剂,考察了接枝率随单体浓度的变化规律,测试了接枝前后尼龙滤布表面与水的接触角(CA),并研究了接枝前后样品的热分解行为。利用扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行了表征。结果表明:接枝聚合后的样品热分解温度降低,单丝表观尺寸增大且表面粗糙度增加,随着接枝率的升高,改性尼龙滤布的接触角逐渐减小,亲水性增强,这与聚 N-异丙基丙烯酰胺在室温时的亲水性相符。

关键词 尼龙滤布,共辐射接枝,N-异丙基丙烯酰胺

中图分类号 O631.3

温敏材料是一类能够对外界温度变化作出响应,产生特定物理性能或者化学结构改变的新型智能材料^[1,2]。N-烷基取代丙烯酰胺类聚合物由于其显著的温敏性能、合理的温度响应范围以及良好的耐久使用性能而受到广泛关注^[3-5]。在低临界溶解温度(LCST)附近,这类线型聚合物大分子的 N-烷基和酰胺基发生构象变化,导致其亲疏水性的改变,从而可以发生可逆的溶解-沉淀相转变。例如,较小的温度变化就能导致其水凝胶出现极大的体积变化。

通常,低临界温度由分子链中亲水、疏水链段的比例来决定。其中疏水链段的比例越高,其临界温度越低。在各种常见的 N-烷基取代丙烯酰胺中,聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)的低临界温度约为 32℃^[6-8],最接近人体的生理温度,因而被深入研究^[9,10]。目前,PNIPAAm 在药物控制释放、生物酶固定、免疫分析、色谱分析以及催化等等诸多领域有着广泛而重要的应用。

尼龙纤维是机械性能良好的合成纤维,在物料分离、纺织服装等行业有着重要应用^[11,12]。如将 PNIPAAm 引入尼龙纤维表面,有望制备具有温敏效应的纺织品。然而,以物理涂覆法附着在纤维表面的温敏聚合物容易脱落,同时其水凝胶本身的机械性能又较差,导致使用寿命较短。采用辐射接枝

聚合方法^[13,14],能将 PNIPAAm 以化学键接枝聚合到纺织品纤维表面,可延长其使用寿命。

本工作采用共辐射接枝聚合方法将 N-异丙基丙烯酰胺接枝聚合到尼龙滤布表面。在给定吸收剂量下,考察了单体浓度对接枝率的影响规律;通过热重分析(TGA)考察了材料的热稳定性;利用扫描电子显微镜(SEM)表征了改性样品的表面形貌,测定了改性尼龙滤布纤维单丝直径;通过接枝改性前后尼龙滤布表面接触角(CA)测定,对其亲疏水性进行了评估。

1 实验材料和方法

1.1 材料试剂

尼龙滤布,300目,鑫奥过滤产品有限公司;无水甲醇(AR)、硫酸铜(AR),国药试剂集团;N-异丙基丙烯酰胺(AR),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。所有试剂使用前未经任何处理。

1.2 共辐射接枝聚合

将尼龙滤布裁成 10 cm×15 cm 大小,置于辐照管内备用,添加不同浓度的单体溶液,阻聚剂浓度均为 4 mmol/L,超声脱气 20 min 后再通氮气 20 min 除氧,将辐照管封闭,送入 ⁶⁰Co 源室内进行共辐射

国家自然科学基金项目(11175234, 11105210)资助

第一作者:于洋,男,1983年10月出生,2006年毕业于内蒙古大学,获化学工程与工艺专业学士学位,现为中国科学院上海应用物理研究所无机化学专业博士研究生

通讯作者:李景烨,Email: jingyeli@sinap.ac.cn

收稿日期:初稿 2012-01-05,修回 2012-03-07

接枝聚合, 总吸收剂量为 30 kGy, 平均剂量率为 1.765 kGy/h。

1.3 接枝率

接枝聚合完成后, 分别以甲醇、去离子水进行抽提纯化 72 h。然后, 将接枝改性尼龙滤布置于 60℃ 烘箱干燥至恒重以计算接枝率。接枝改性尼龙滤布的接枝率计算公式如下:

$$DG = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, DG (Degree of grafting) 为接枝率, W_0 及 W_g 分别表示样品接枝聚合前后的质量。

1.4 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)

样品的红外光谱在 Nicolet Avatar 370 型红外光谱仪上测试。所有样品均采用 ATR 反射式测试, 扫描范围为 4000 cm^{-1} — 650 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次^[13]。所有样品在测试前均在真空烘箱内干燥 24 h。

1.5 热重分析 (TGA)

样品的热重分析在 Netzsch TG209 型热重分析仪上进行。测试温度范围为 100°C — 550°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 保护气流速为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。所有样品在测试前均在普通烘箱内干燥过夜。

1.6 扫描电子显微镜 (SEM)

样品的微观形貌分析在 TESCAN VEGA 3 型电子显微镜上进行, 加速电压为 5 kV。所有样品在测试前均在真空烘箱内干燥 24 h。

1.7 接触角 (CA) 测定

样品的接触角测试在 Theta Lite Optical Tensiometers 测试平台上进行。将样品贴于载玻片表面, 保持其平整, 再将 $5\text{ }\mu\text{L}$ 去离子水滴于样品表面并拍照, 将此图片进行拟合分析即可得到水在样品表面的接触角。每个接触角均为 10 次测量的平均值^[13]。

2 结果和讨论

2.1 单体浓度与接枝率的关系研究

图 1 是在给定剂量及平均剂量率下, 尼龙滤布共辐射接枝聚合 NIPAAm 单体浓度和接枝率的关系

曲线。从图 1 中可以看出, 曲线明显分为三个阶段。第一阶段, 单体浓度约在 0%—15% 的范围内。随着单体浓度增加, 接枝率上升缓慢。第二阶段, 浓度范围约为 15%—30%, 接枝率随单体浓度增加而迅速增加。最后一阶段, 单体浓度范围在 30% 以上, 随单体浓度的增加, 接枝率没有明显提高。因此如图 1 所示, 在总吸收剂量为 30 kGy、平均剂量率为 1.765 kGy/h 条件下, 单体浓度范围为 0%—30%, 接枝率随单体浓度升高而升高, 当单体浓度超过 30%, 接枝率变化不明显。

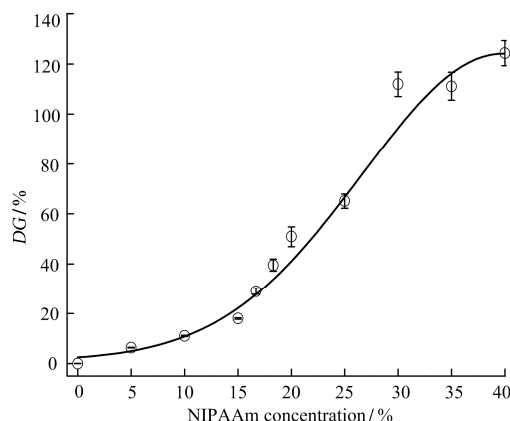


Fig.1 Effect of monomer concentration on DG induced graft polymerization of NIPAAm onto nylon sieves

2.2 化学结构分析

图 2 是尼龙滤布共辐射接枝聚合 NIPAAm 前后样品的表面红外光谱图。峰位为 1646 cm^{-1} 和 1541 cm^{-1} 分别为酰胺基团特征的吸收 I 带及吸收 II 带。由于 PNIPAAm 以及尼龙本身均含有酰胺基团, 故此在峰位上两者存在重叠。在制备和测试样品的时候, 称量了样品的质量, 并且在绘制曲线时进行了归一化处理。因此, 红外谱图中相应吸收峰的强度可以作为半定量的依据。从图 2 中可以看出, 随着接枝率的升高, 这两处峰位的吸收峰强度逐渐变强, 间接地证明了 PNIPAAm 成功接枝到尼龙滤布表面。

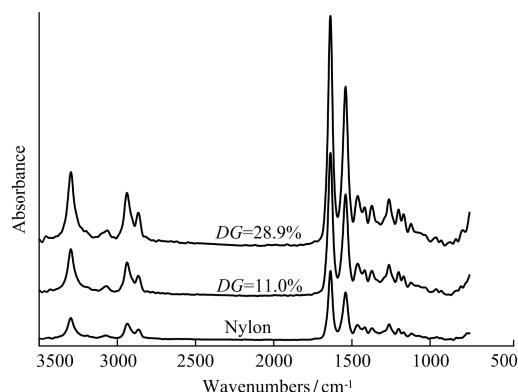


Fig.2 FT-IR spectra of the pristine and grafted nylon sieves

2.3 热稳定性分析

图3是尼龙滤布及接枝改性尼龙滤布的热分解曲线图。尼龙滤布的起始热分解温度在450℃左右,而PNIPAAm的起始热分解温度稍低,在420℃左右,改性尼龙滤布的热分解温度实际上是上述两者热分解温度的重叠。从图3中可以看出,接枝聚合后,随着接枝率的升高,由于PNIPAAm接枝侧链量的增加使改性尼龙滤布起始热分解温度逐渐降低。

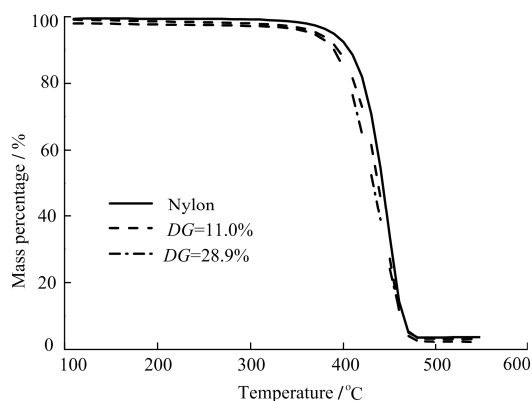


Fig.3 TGA curves of the pristine and grafted nylon sieves

2.4 微观形貌分析

图4是改性前后尼龙滤布的电镜照片。从图4中可以看出,改性前尼龙纤维表面较为光滑;而经过接枝聚合改性,尼龙纤维表面变得粗糙,且随着接枝率升高而其粗糙程度升高。在高接枝率下,纤维表面出现了沿纤维方向的条状裂纹。可能的原因是在低接枝率下,PNIPAAm在尼龙纤维表面部分覆盖,故此纤维表面比未改性尼龙要粗糙。随着接枝率的升高,PNIPAAm在尼龙纤维表面的覆盖程度逐渐升高,尼龙纤维表面的粗糙程度也随之升高。同时,在相同的SEM放大倍率下,随着接枝率的升高,尼龙纤维的表观尺寸也随之增加。改性尼龙纤维的表面粗糙程度增加及纤维表观尺寸增加,都可以证明接枝聚合成功。

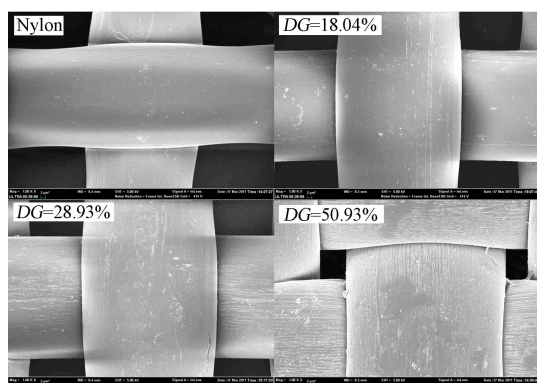


Fig.4 SEM of the pristine and grafted nylon sieves

2.5 接触角测试

图5是尼龙滤布及改性后滤布室温下的接触角测定结果。尼龙滤布采用直纹编织方式,未改性的尼龙滤布的接触角约为112°。由于亲水性NIPAAm接枝侧链的引入,改性后的尼龙滤布,随着接枝率的增加,其接触角逐渐减小,亲水性逐渐增强,这与常温下NIPAAm的亲水性一致。

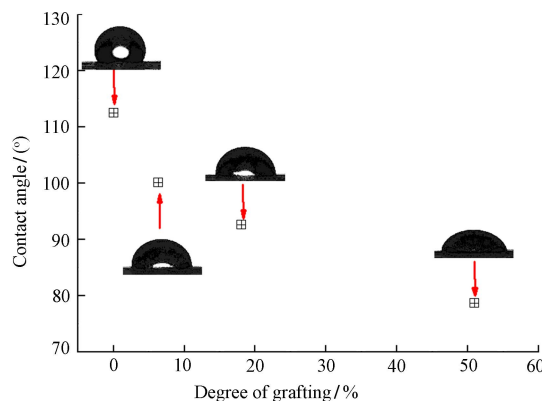


Fig.5 The contact angle of water against the pristine and grafted nylon sieves

3 结论

本文采用了共辐射接枝聚合方法,以无水甲醇作为溶剂、硫酸铜作为阻聚剂,将NIPAAm接枝聚合到尼龙滤布表面。对改性前后的尼龙滤布样品分别进行了FT-IR测试、热重分析、SEM分析和接触角测试。热重分析表明接枝后样品的初始分解温度降低。SEM表面形貌分析表明,随着接枝率的升高,PNIPAAm在尼龙纤维单丝表面的覆盖程度逐渐升高,在较高的接枝率下(50.9%)甚至沿轴向出现裂纹。通过SEM对改性前后的尼龙滤布进行观察,发现随着接枝率升高,单丝的平均直径增加,由此可以得出接枝聚合成功实施的结论。由于PNIPAAm接枝链的引入,改性后的尼龙滤布接触角显著下降、亲水性增强,与常温下NIPAAm的亲水性保持一致。

参考文献

- 1 SUN Li, HUANG Weimin, DING Zhi, *et al.* Stimulus-responsive shape memory materials: A review [J]. *Materials and Design*, 2012, **33**: 577-640
- 2 LIU Chengliang, LIN Chiahung, KUO Chiching, *et al.* Conjugated rod-coil block copolymers: Synthesis, morphology, photophysical properties, and stimuli-responsive

- applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(5): 603-637
- 3 Kaizhong Fan, Melanie Bradley, Brian Vincent. Photo-responsive properties of poly (NIPAM-co-AAc) microgel particles with absorbed, hydrophobically modified organic salts [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **368**(1): 287-291
- 4 Joseph Adelsberger, Ezzeldin Metwalli, Alexander Diethert, *et al.* Kinetics of collapse transition and cluster formation in a thermoresponsive micellar solution of P(S-b -NIPAM-b-S) induced by a temperature jump [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, **33**(3): 254, 259
- 5 Shinji Sugihara, Kenta Yamashita, Keiji Matsuzuka, *et al.* Transformation of living cationic polymerization of vinyl ethers to raft polymerization mediated by a carboxylic RAFT agent[J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(2): 794-804
- 6 CAO Zhihai, Katharina Landfester, Ulrich Ziener. Preparation of dually, pH-and thermo-responsive nanocapsules in inverse miniemulsion[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(2): 1163-1168
- 7 Scherzinger C, Holderer O, Richter D, *et al.* Polymer dynamics in responsive microgels: influence of conon-solvency and microgel architecture [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(8): 2762-2768
- 8 田晓冬, 前田宁. N-异丙基丙烯酰胺共聚物的合成及温敏性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, **26**(4): 29-32
- TIAN Xiaodong, MAEDA Yasusi. Synthesis and thermosensitive research of N-Isopropylacrylamide copolymers [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, **26**(4): 29-32
- 9 Yasuhiro Shiraishi, Shigehiro Sumiya, Kenji Manabe. Thermoresponsive copolymer containing a coumarin-spiropyran conjugate: Reusable fluorescent sensor for cyanide anion detection in water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(12): 4649-4656
- 10 宋江莉, 王秀芬. 荧光探针研究聚 N-异丙基丙烯酰胺水凝胶的相转变[J]. *北京化工大学学报*, 2003, **30**(4): 48-51
- SONG Jiangli, WANG Xiufen, Phase transition of poly (N-isopropylacrylamide)hydrogels determined by fluorescence probe technique [J]. *Journal of Beijing University of Chemistry and Technology*, 2003, **30**(4): 48-51
- 11 刘宁, 翟茂林, 李军, 等. PVA-g-NIPAAm 凝胶的辐射制备与缓释研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2000, **36**(2): 172-177
- LIU Ning, ZHAI Maolin, LI Jun, *et al.* Preparation of PVA-g-NIPAAm hydrogel by γ -radiation and its controlled release research [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2000, **36**(2): 172-177
- 12 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**(12): 1266-1273
- LIU Jinqiang, ZHANG Fang, SHAO Jianzhong, *et al.* Preparation of PNIPAAm grafted cotton and its thermal sensitivity [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2009, **12**(12): 1266- 1273
- 13 杨璇璇, 邓波, 虞鸣, 等. 预辐射接枝丙烯酰胺改性 PVDF 粉体及其亲水性滤膜的制备[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2011, **29**(4): 209-213
- YANG Xuanxuan, DENG Bo, YU Ming, *et al.* Hydrophilic microfiltration membranes prepared from acrylamide grafted PVDF powder by γ -rays pre-irradiation [J]. *J Radiat Res Radiat Process*, 2011, **29**(4): 209-213
- 14 许立新, 王秀芬, 张立群, 等. 海藻酸钠与 N-异丙基丙烯酰胺接枝共聚及其温度、pH 敏感特性研究[J]. *功能高分子学报*, 2005, **18**(2): 204-209
- XU Lixin, WANG Xiufen, ZHANG Liqun, *et al.* Study on preparation and property of temperature and ph sensitive grafting copolymer SA-g-PNIPAAm [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2005, **18**(2): 204-209

Preparation of thermal responding textile using radiation grafting *N*-isopropylacrylamide onto nylon sieve

YU Yang JIANG Haiqing LI Linfan DENG Bo YU Ming LI Jingye

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT In this paper, *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm), as hydrophilic group, is successfully grafted onto nylon sieve by γ -rays radiation induced graft polymerization. The degree of grafting (DG) is acquired by weighing method. The effect of monomer concentration on DG is studied under the condition of methanol as the solvent and copper sulphate as the inhibitor. Both of samples before and after the graft polymerization are tested using FT-IR, TGA for thermal decomposition temperature, SEM for the surface topography and contact angle (CA) against water for the hydrophilicity. The results show that the thermal decomposition temperature of grafted sample is lower than that of the original sample; the apparent size of the yarn of the grafted sample is bigger than that of the original sample. Furthermore, the value of CA of grafted sample decreases gradually with the increasing value of DG, which indicates the hydrophilicity of the samples is improved.

KEYWORDS Nylon sieve, Radiation induced graft polymerization, *N*-isopropylacrylamide

CLC O631.3