

PU/PNIPAM semi-IPN 微孔膜温度响应性研究*

代正伟¹ 赵书梅² 薛元^{1**}

(¹嘉兴学院材料与纺织工程学院 嘉兴 314001) (²东华大学纺织学院 上海 201620)

摘要 将聚氨酯(PU)与聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)半互穿网络聚合物(semi-IPN)通过浸入沉淀相转化方法制备成微孔膜,并从亲水性、吸水溶胀性以及透湿性等方面对其温度响应性进行了讨论. PNIPAM 的引入使膜的亲水性、吸水性和透湿性大为改善,并显著提高了膜的温度响应能力;但与此同时也使得膜的韧性降低. 当 PU/PNIPAM 为 3/1 时,可获得最好的综合性能. 同传统无孔致密膜相比,PU/PNIPAM semi-IPN 微孔膜的透湿机理是基于微孔的开闭,在维持显著的温敏透湿性的同时可实现较高的高温透湿量.

关键词 材料物理与化学, 温敏透湿膜, 互穿网络聚合物, 聚氨酯

形状记忆聚氨酯(SMPU)在其相转变温度附近,透湿气量会发生显著改变,这一特点可用于制备透气量可控的智能膜或智能涂层织物^[1,2],研究人员对其相转变温度、透湿性等性能特征已开展了大量的研究工作^[3-6],但多数工作均集中于无孔致密膜的研究,其溶解扩散机制使得该类温敏透湿膜在通量上受到一定的限制^[7-12]. 我们将聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)同聚氨酯(PU)通过互穿网络方法进行复合,获得了具有足够力学强度和良好温度响应性能的新型温敏性半互穿网络聚合物(semi-IPN)材料^[13]. 以上述 semi-IPN 材料为基础,通过浸入沉淀相转化方法制备成微孔膜. 膜基体吸水性的温度敏感性转变使得膜孔半径随温度发生不连续变化,从而使膜的透湿量随温度发生突变. 同传统无孔致密膜相比,上述微孔膜可实现较高的透湿量,因此在温敏透湿膜面料领域具有潜在的应用价值. 本文将着重讨论 PU/PNIPAM semi-IPN 微孔膜的温敏响应性及其与材料微观结构之间的关系.

1 实验部分

1.1 PU/PNIPAM semi-IPN 聚合物的合成

实验所用聚 ϵ -己内酰胺酯二醇(PCL3000, MW $\approx$ 3000,工业纯,嘉兴禾欣化学工业有限公司)经真空干燥提纯备用. 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,百灵威化学)、1,4-丁二醇(BDO,上

海化学试剂公司)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM,日本东京化成)、引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)和交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)均为市购分析纯试剂. *N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF,上海化学试剂公司)经 4 Å 分子筛过夜除水处理. 去离子水(18 MΩ)采用 LD75A 超纯水机(重庆利迪实验仪器有限公司)自制.

聚氨酯(PU)采用两步法自行合成^[13],第一步采用提纯过的 PCL3000 与过量 MDI 在 DMF 溶液中于 70℃ 下预聚反应,生成端基为—NCO 的聚氨酯预聚体. 第二步是在保证—NCO 与—OH 等当量条件下,加入扩链剂 BDO 扩链,产物分子式如图 1 所示.

PU/PNIPAM semi-IPN 采用原位引发交联聚合方法制备^[13]. 首先将所合成的 PU 溶解在 DMF 中配成溶液,并向其中加入单体 NIPAM、定量引发剂 AIBN 和交联剂 BIS,在 70℃ 下原位引发 NIPAM 单体聚合,最终形成 PU 与交联的 PNIPAM 分子链互相贯穿的 semi-IPN 结构.

1.2 PU/PNIPAM semi-IPN 微孔膜的制备与表征

PU/PNIPAM semi-IPN 微孔膜采用浸入沉淀相转化方法制备. 将所制备的 PU/PNIPAM semi-IPN 配成浓度为 30 wt% 的 DMF 溶液,并用刮涂器将铸膜液均匀刮涂在干燥玻璃板上,在空气中静置 5 min 后,浸入凝固浴中凝固 24 h 成膜.

* 第五届海内外中华青年材料科学技术研讨会口头报告;2011-12-30 收稿,2012-02-07 修稿;嘉兴市科技计划(项目号 2011AY1035)和浙江省高效节能短流程纺织先进加工技术重点科技创新团队(项目号 2010R50012)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

xueyuan168@yahoo.com.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11418

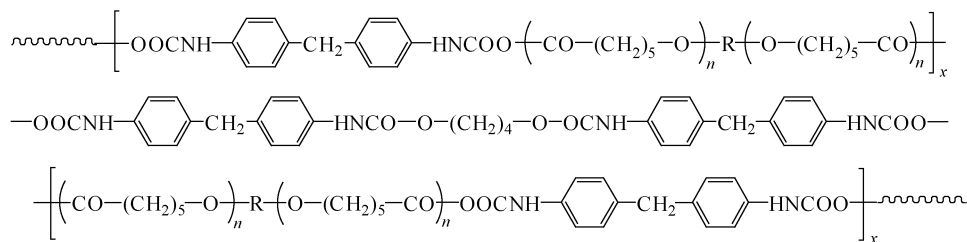


Fig. 1 Molecular structure of PU

采用扫描电子显微镜(JSM-5610, JEOL)对微孔膜截面微观形貌进行表征. 观察前将试样在液氮中冷却脆断, 并进行镀金(厚度 20 nm)处理. 加速电压为 10 kV. 孔隙率测定采用密度法进行^[14]. 将一定质量(M_1 , g)的微孔膜试样在无水乙醇中浸泡 24 h, 取出后用滤纸轻轻吸去表面附着的乙醇, 迅速称量(M_2 , g). 根据公式(1)计算微孔膜的孔隙率. 式中 ρ_1 是相应 semi-IPN 聚合物的密度; ρ_2 为乙醇的密度(0.790 g/mL).

$$\text{Porosity} = \frac{(M_2 - M_1) \times \rho_1}{(\rho_2 - \rho_1) \times M_1 + M_2 \times \rho_1} \quad (1)$$

表面亲水性通过表面水接触角进行评价. 表面水接触角的测定采用 JC2000C1 接触角测量仪(上海中晨)通过躺滴法进行测定. 每个样品测定 10 个不同位置取平均值作为该样品的接触角. 对膜材料的溶胀性能则通过浸没吸收法测定. 将质量为 M_d (g) 的干燥试样放入去离子水中恒温. 间隔一定时间取出称量, 直至质量不变, 计此时质量为 M_s (g). 平衡溶胀率(equilibrium swelling ratio, ESR)按公式(2)计算

$$\text{ESR} = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100\% \quad (2)$$

微孔膜在不同温度下的透湿性能根据 ASTM E96-80 采用透湿杯方法进行评价. 测试在 YG601 型电脑式织物透湿仪(宁波纺织仪器厂)上进行, 环境湿度控制为 50% RH. 测试温度设置在 20 ~ 50℃ 之间. 透湿量(water vapor permeability, WVP, 单位为 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$)按公式(3)进行计算. 式中 ΔM (g) 为透湿杯组合体实验前后质量差; S (m^2) 为试样面积; t (h) 为测试时间.

$$\text{WVP} = \frac{24 \times \Delta M}{S \times t} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 PU/PNIPAM semi-IPN 微孔膜的微观形貌与孔隙率

所制备的微孔膜截面结构如图 2 所示. 微孔膜截面呈现大孔和海绵状孔并存的孔结构, 大孔尺寸从上到下逐渐增加, 但是没有贯穿整个膜, 大孔之间和膜底部为海绵状孔结构, 因此整个膜横截面属于典型的不对称结构. 微孔膜形貌受到 semi-IPN 分子的显著影响. 由于常温下 PNIPAM 呈现亲水性, 因此 PNIPAM 含量的增加有利于稀相核的成长融合, 从而促进大孔的形成. 此外, 微孔结构特征还受到凝固液组成、凝固浴温度等成膜因素的影响. 在前期工作中, 我们针对影响微孔形貌的化学结构因素和成膜参数进行了详细的讨论^[15].

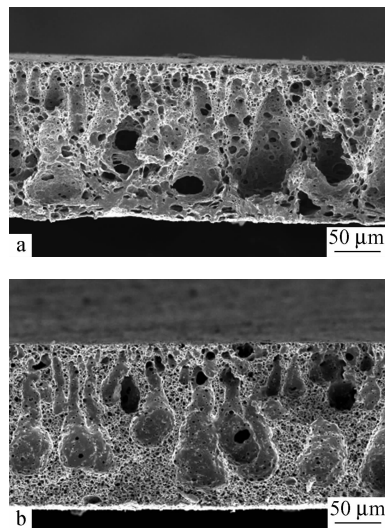


Fig. 2 SEM images of the cross-sections of membranes prepared from semi-IPNs with the mass ratio of PU/PNIPAM as (a) 4/1 and (b) 3/1

进一步对孔隙率的测定讨论表明, 上述影响微孔形貌的化学结构因素和成膜参数同样影响微

孔膜的孔隙率大小. 以 semi-IPN 化学组成对孔隙率的影响为例(表 1), 当 PNIPAM 含量较少(PU/PNIPAM = 4/1)时, PNIPAM 无法形成贯穿结构, 而是以不连续颗粒状结构存在并为 PU 所包覆, 因此 PNIPAM 的亲水性对成膜过程影响很小. 另一方面, PNIPAM 的交联结构反而阻止分子链的运动, 延迟分相的进行, 所以此时孔隙率相比纯 PU 有所下降. 随着 PNIPAM 含量的增加, PNIPAM 逐渐形成连续贯穿结构, 在常温下其亲水性对分相过程的影响开始显现出来. 微孔中的大孔结构逐渐增加, 相应的孔隙率也逐步提高. 此外, 提高凝固浴温度由于可使 PNIPAM 由亲水性向疏水性转变, 阻止了大孔结构的生成, 因此使孔隙率显著降低. 例如对于 PU/PNIPAM = 3/1 样品, 在 20℃ 下凝固孔隙率为 $(44.0 \pm 2.5) \%$, 而相同条件下在 50℃ 凝固得到的孔隙率为 $(37.2 \pm 4.1) \%$.

Table 1 Porosity of membranes prepared from semi-IPNs with various PNIPAM contents

PU/PNIPAM (mass ratio)	PU	4/1	3/1	2/1
Porosity (%)	40.5 ± 3.4	32.5 ± 3.8	44.0 ± 2.5	59.9 ± 3.7

2.2 PU/PNIPAM semi-IPN 微孔膜的亲水性与溶胀性

在湿热的条件下, 为改善织物的舒适性, 需要相对地减少织物与皮肤之间的相对湿度, 这就要求面料具有一定的吸湿吸水性, 使人体不会有闷热感. 因此亲水性是表征服装面料穿着舒适性的重要因素. 我们通过表面水接触角对 PU/PNIPAM semi-IPN 膜的亲水性进行了表征. 为了消除表面形貌对水接触角造成的影响, 全部实验采用致密膜进行. 从图 3 所示结果可以知道, 与纯 PU 相比, PNIPAM 的加入使水接触角均发生了不同程度的降低, 这表明 PNIPAM 能够改善复合膜的亲水性, 提高其穿着舒适度.

此外, 为了研究 PU/PNIPAM semi-IPN 膜对温度的响应性, 我们对其在不同温度下的表面水接触角进行了对比研究(图 3). 在常温下 PNIPAM 呈现亲水性, 因此 semi-IPN 中 PNIPAM 含量的增加使得膜表面水接触角不断下降. 但是当测量温度升高到 50℃ 时, PU/PNIPAM semi-IPN 膜的亲水性发生了变化. 同室温状态相比, 膜的表面接触角发生显著升高, 而且 PNIPAM 含量越大, 这种改变越明显. 这主要是由 PNIPAM 在高温下

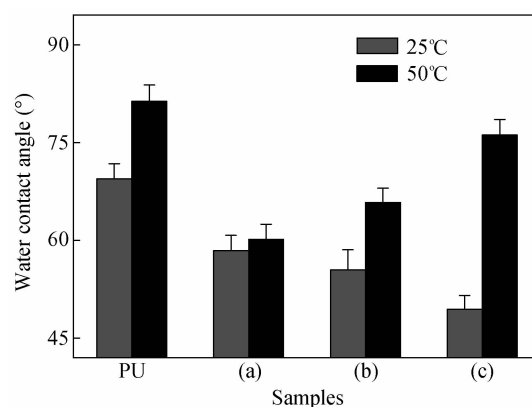


Fig. 3 Surface hydrophilicity of PU/PNIPAM semi-IPN samples with the mass ratio of PU/PNIPAM as (a) 4/1, (b) 3/1 and (c) 2/1

由亲水性向疏水性的转变引起的. 上述现象表明, PNIPAM 的加入显著提高了 semi-IPN 膜的温度敏感性.

亲水性的增加提高了 semi-IPN 膜的吸水溶胀能力. 由于 PNIPAM 组分的温敏特性, semi-IPN 膜的吸水溶胀能力也随着环境温度的不同而产生了显著变化, 如图 4 所示. 单纯的 PU 作为对比样, 其溶胀率随着温度的升高略有上升. 这是因为随着温度的上升, PU 分子链段运动加剧, 膜内部的自由体积增加, 有利于水分子的进入. 与 PU 相比, semi-IPN 膜的溶胀率则随着温度的升高而发生非常明显的降低, 且 PNIPAM 的含量越高, 所制备的 semi-IPN 膜的溶胀行为的温度敏感性也越显著. 这主要是因为随着温度的升高, PNIPAM 由亲水性转变为疏水性, 原来蓄积在 PNIPAM 相区中并且同 PNIPAM 分子链相结合的水分子被排出, 从而导致膜的平衡溶胀率在温度升高时显著下降.

2.3 PU/PNIPAM semi-IPN 微孔膜的温敏透湿性

溶胀率的温敏性变化导致微孔膜的孔径随环境温度的变化而发生改变. 孔径的变化则意味着透湿能力的变化. 我们通过 ASTM E96-80 方法研究了 semi-IPN 微孔膜透湿量随温度的变化, 结果如图 5 所示. 可以看到, 单纯 PU 所构成的微孔膜的透湿通量随温度上升呈现一定的增加. 当在 semi-IPN 中只添加少量 PNIPAM 时, 微孔膜的透湿通量随环境温度的变化趋势与 PU 膜类似. 而当微孔膜中 PNIPAM 含量进一步增加时, 微孔膜的透湿通量对温度变化呈现出很强的敏感性, 表现在高

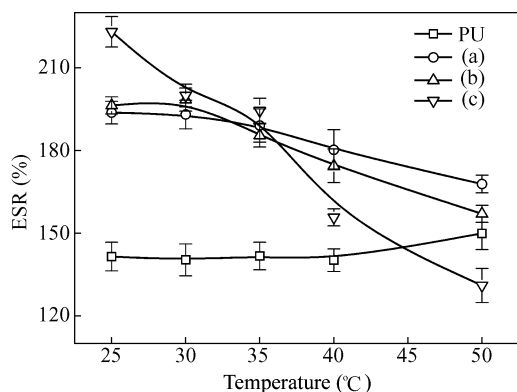


Fig. 4 Equilibrium swelling ratio of semi-IPN membrane samples with the mass ratio of PU/PNIPAM as (a) 4/1, (b) 3/1 and (c) 2/1

温阶段的透湿量与 PU 膜相比显著增加. 以高温 (50 °C) 和低温 (25 °C) 时的透湿量比值来看, 当材料中不含 PNIPAM 或仅含有少量 PNIPAM 时, 透湿量比值大约只有 2 左右. 但是当 PNIPAM 含量较高时, 其透湿量比值可达到 4 以上.

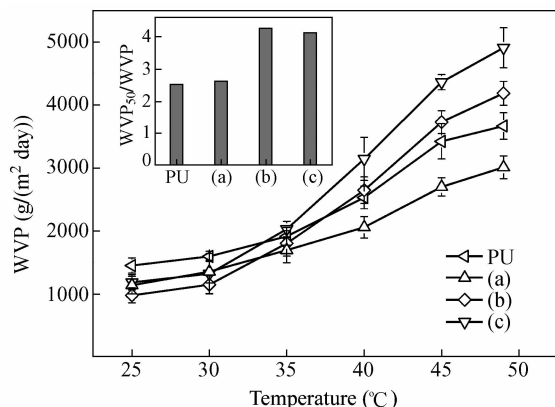


Fig. 5 Water vapor permeability of semi-IPN membranes with the mass ratio of PU/PNIPAM as (a) 4/1, (b) 3/1 and (c) 2/1

在机理方面, 同传统研究不同^[7~12], 我们所制备的 IPN 温敏性微孔膜的透湿机理主要是基于

膜材料自身的温敏性体积变化所导致的微孔开闭实现的. 纯 PU 在体积变化方面对温度不敏感. 其透湿量的增加主要可归因于温度升高所导致的水的蒸发速度的增加和水蒸汽分子运动的加快. 当 PNIPAM 含量较少时, 无法形成有效的 semi-IPN 结构, 因此 PNIPAM 的体积变化只能产生局部效应, 对孔的开闭影响不大, 因此虽然在溶胀效应上能够体现出 PNIPAM 的作用, 但透湿通量的变化仍然同纯 SMPU 类似. 随着 PNIPAM 含量的增加, 贯穿整个体系的 semi-IPN 结构开始逐渐形成, semi-IPN 中的 PNIPAM 的体积相变带动全部 IPN 体系发生了明显的温敏性变化. 在温度升高时, PNIPAM 中原来所蓄积的水分被排出, semi-IPN 发生了显著的体积收缩, 膜微孔的孔径于是相应的增加, 从而导致其透湿能力同 PU 膜相比在高温下具有更明显的提高. 从以上分析可以看到, 微孔膜的温敏透湿性同 semi-IPN 材料的体积相变行为存在密切的联系. 而作为复合材料, semi-IPN 的宏观体积相变性质则同其微相分离结构密切相关^[16,17], 对此, 我们将在接下来的工作中开展系统研究.

3 结论

通过浸入沉淀相转化方法制备了基于 PU/PNIPAM semi-IPN 的微孔膜, 所制备的微孔膜表现出显著的温度敏感性. Semi-IPN 材料的结构对微孔膜的温度响应行为包括溶胀性和透湿通量等方面具有重要影响. PNIPAM 的引入使膜的亲水性、吸水性和透湿性及温度敏感性大为改善. 但与此同时也使得膜的韧性降低. 因此, 需要根据实际应用需求优化选择适当的 semi-IPN 组成与结构. 在本研究中, 当 PU/PNIPAM 为 3/1 时, 可获得最好的综合性能.

REFERENCES

- Chen Y, Liu Y, Fan H J, Li H, Shi B, Zhou H, Peng B Y. *J Membr Sci*, 2007, 287: 192 ~ 197
- Cho J W, Jung Y C, Chun B C, Chung Y C. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 2812 ~ 2816
- Lin C Y, Liao K H, Su C F, Kuo C H, Hsieh K H. *J Membr Sci*, 2007, 299: 91 ~ 96
- Jeong H M, Ahn B K, Cho S M, Kim B K. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2000, 38: 3009 ~ 3017
- Kim B K, Lee S Y. *Polymer*, 1996, 37: 5781 ~ 5793
- Hu J L, Zeng Y M, Yan H J. *Text Res J*, 2003, 73: 172 ~ 178
- Lee B S, Chun B C, Chung Y C, Sul K I, Cho J W. *Macromolecules*, 2001, 34: 6431 ~ 6437
- Behl M, Ridder U, Feng Y, Kelch S, Lendlein A. *Soft Matter*, 2009, 5: 676 ~ 684
- Behl M, Razzaq M Y, Lendlein A. *Adv Mater*, 2010, 22: 3388 ~ 3410

- 10 Schmidt A M. *Macromol Rapid Comm*, 2006, 27: 1168 ~ 1172
- 11 Hu J L, Jiang Y. *Compos Part A: Appl Sci*, 2002, 22: 725 ~ 734
- 12 Gugliuzza A, Clarizia G, Golemme G, Drioli E. *Eur Polym J*, 2002, 38: 235 ~ 242
- 13 Wang Y C, Dai Z W, Xue Y. *Adv Mater Res*, 2012, 399: 359 ~ 362
- 14 Gao Changyou (高长有), Hu Xiaohong (胡小红), Guan Jianjun (管建军), Li An (李安), Shen Jiacong (沈家骢), *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2001, (6): 351 ~ 356
- 15 Zhao S M, Dai Z W, Lv H N, Xue Y. *Adv Mater Res*, 2012, 399: 1547 ~ 1551
- 16 Pang Y Y, Dong X, Zhao Y, Charles C, Wang D J. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121: 445 ~ 453
- 17 Liu G M, Guan Y, Wen T, Wang X W, Zhang X Q, Wang D J, Li X H, Loos J, Chen H Y, Walton K, Marchand G. *Polymer*, 2011, 52: 5221 ~ 5230

TEMPERATURE-SENSITIVITY OF PU/PNIPAM SEMI-IPN MICROPOROUS MEMBRANES

Zheng-wei Dai¹, Shu-mei Zhao², Yuan Xue¹

(¹ College of Material and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001)

(² College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract In order to achieve fabrics with both good warmth retention at low temperature and fine sweat volatility at high temperature, a novel semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) based on polyurethane (PU) and poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) was synthesized *via* the strategy of *in situ* crosslinking polymerization, and the semi-IPNs were fabricated into microporous membranes by immersion precipitation phase inversion method. The relationship of the morphology and porosity of the membranes with the chemical structure of the semi-IPNs and fabrication parameters of membranes was investigated. The hydrophilicity, swelling properties and water vapor permeability of the membranes at various temperatures were then evaluated and compared. Generally, the water contact angle decreases with the introduction of PNIPAM content in the semi-IPN. Therefore, the PU/PNIPAM semi-IPN membranes have better hydrophilicity than the membranes prepared from pure PU. On the other hand, the surface hydrophilicity of the semi-IPN membranes is inhibited at high temperatures. The temperature-sensitivity was also found in the swelling properties of the semi-IPN membranes. The equilibrium swelling ratio (ESR) of PU membrane increases slightly with temperature. But with the increase of PNIPAM content, the membrane ESR decreases significantly with temperature, revealing the obvious volume contraction of the semi-IPN material at high temperatures, which is endowed by the hydrophilic-hydrophobic transition of PNIPAM with temperature. The pore diameter of the semi-IPN membranes is therefore enlarged. The enlargement could be confirmed by the results in water vapor permeability (WVP). The WVP of PU membrane at 50°C is about 2 times of that at 25°C, which is caused by the enhancement of vaporization rate and molecular mobility of water vapor. In contrast, the WVP of semi-IPN membranes at 50°C can reach more than 4 times of that at 25°C. These results prove that by the method proposed in this paper, membranes with fine temperature-sensitivity and high water vapor permeability can be prepared, and such membranes are highly valuable in the applications of intelligent garments.

Keywords Material physics and chemistry, Temperature-sensitive membranes, Interpenetrating polymer network, Polyurethane