

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*

刘今强^{1**} 张 芳¹ 邵建中¹ 李永强¹ 范钦国^{1,2}

(¹先进纺织材料与制备技术(浙江理工大学)教育部重点实验室 杭州 310018))

(²美国麻省大学材料与纺织系 Dartmouth, MA 02747 美国)

摘 要 以硝酸铈铵(CAN)、过硫酸钾(KPS)及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}$ (双氧水/抗坏血酸)为引发体系,采用溶液自由基接枝法制备了具有温敏性的棉纤维 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物(cotton-*g*-PNIPAAm)。在上述 3 种引发剂作用下的接枝反应可以达到的接枝率(*G*)排序为 $G(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}) > G(\text{KPS}) > G(\text{CAN})$ 。研究了其他因素如引发剂浓度、反应时间、反应温度和单体浓度等对接枝率的影响,得出了优化的接枝反应条件;接枝样品的 FTIR 分析图谱和 SEM 观察均表明样品表面已接枝了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺。DSC 分析显示,棉纤维 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的低临界溶解温度(LCST)与纯的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺凝胶(LCST = 32.48℃)相似,约为 32 ~ 33℃;接枝率的变化对试样 LCST 的影响很小,但其可逆焓变(ΔH)会随接枝率的提高而增加。采用滴水试验法(AATCC 79)和毛效试验法(FZ/T 01071)检测棉纤维的 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物在不同温度时的吸水性变化,显示试样具有温敏特性,其中接枝率介于 25% ~ 45% 的试样温敏性较高,过低或过高的接枝率均不利于获得高的温敏性。棉纤维的 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物试样的可逆焓变(ΔH)随试样膨胀/收缩时间变化的研究和分析结果表明,棉纤维的 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物对温度变化的响应比纯聚 *N*-异丙基丙烯酰胺凝胶快。

关键词 棉纤维, *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm), 接枝反应, 棉纤维的 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物, 温敏性

温敏性智能材料是指能感知外界温度刺激,并对之进行自判断、自分析、自处理,且作出适度响应的智能材料。在一系列潜在的温敏性高分子聚合物中,*N*-烷基丙烯酰胺类聚合物显示出了其特殊的温度敏感性能,即其线型大分子在低临界溶解温度(lower critical solution temperature, LCST)上下会发生在水中溶解/沉淀的可逆相转变,其交联的水凝胶在温度作用下体积能发生明显的膨胀/收缩变化^[1~5]。

不同结构的 *N*-烷基丙烯酰胺类聚合物,它们的相转变温度 LCST 也是不同的。LCST 的高低与分子链的亲水性和疏水性比例相关,分子链亲水性比例越高,其相转变温度也越高;反之,相转变温度越低^[6]。几种常见聚 *N*-烷基丙烯酰胺的 LCST 大约在 20℃ 至 80℃ 之间。其中,聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)的相转变温度为 32℃,最接近人体的生理温度,是备受关注的一类温敏性聚合物,在药物控制释放、酶的固定、物料的分离、免疫分析、色谱分析、催化等方面都有着广阔的应用

前景^[7~19]。

然而,PNIPAAm 聚合物多以水凝胶形态存在,温度响应速度慢、响应效率(膨胀/收缩比率)低,而且水凝胶的机械强度很差,难以加工成具有精细结构和形态的功能型材料,从而在很大程度上限制了它的应用^[20]。采用共聚接枝方法,使 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)与机械物理性能较好的纤维材料复合,制备具有优异加工性能的柔性温敏材料,是解决上述应用难题的有效途径^[21]。更值得期待的是,通过接枝共聚,可以使普通的纤维材料获得特殊的温度敏感性,成为智能化的纺织复合材料,为制备智能化纺织品开辟新的途径。

棉纤维是产量最高和最重要的天然纤维,具有大多数合成纤维不可比拟的服用舒适性,在纺织和服装领域的应用极为广泛。采用棉纤维作为 *N*-异丙基丙烯酰胺的接枝共聚基质,具有很好的应用前景。

本文分别选用硝酸铈铵(CAN)、过硫酸钾(KPS)、双氧水/抗坏血酸($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}$)氧化还原引

* 2008-12-26 收稿,2009-02-12 修稿。先进纺织材料与制备技术(浙江理工大学)教育部重点实验室开放基金(基金号 11125A4X05016)资助; ** 通讯联系人, E-mail: jqliu@zstu.edu.cn

发体系,通过溶液自由基反应,将 NIPAAm 与棉纤维接枝共聚,制得了具有温敏性的棉纤维 *N*-异丙基丙烯酸酰胺接枝共聚物(cotton-*g*-PNIPAAm). 研究表明,3 种引发体系中,双氧水/抗坏血酸(H₂O₂/H₂A)氧化还原引发体系具有最高的接枝率. 对该引发体系的接枝聚合条件如单体浓度、引发剂浓度、反应时间对接枝率(*G*)的影响作了系统的考察,并采用扫描电镜(SEM)、傅利叶转换红外光谱(FTIR)和示差扫描量热(DSC)等分析技术对棉纤维接枝前后的表面形貌、化学结构以及温敏性质等进行了检测分析.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

实验用棉纤维采用纯棉平布,纱线规格 40 × 40,经纬密度 143 × 112,经过退浆、煮练和氧漂,广东溢达纺织有限公司产品,实验前在 1% NaOH 溶液中煮沸 2 h,用去离子水冲洗至中性,烘至恒重,置于干燥器中备用; *N*-异丙基丙烯酸酰胺单体(NIPAAm),日本和光纯药工业株式会社产品,在正己烷中重结晶纯化处理; 抗坏血酸(H₂A),杭州化学试剂有限公司产品,分析纯; 硝酸铈胺(CAN),天津市德兰精细化工厂产品,分析纯; 过硫酸钾(KPS),上海瑞逸化工有限公司产品,分析纯.

1.2 棉纤维/聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺接枝共聚物(cotton-*g*-PNIPAAm)的制备

选用双氧水/抗坏血酸(H₂O₂/H₂A)、硝酸铈胺(CAN)及过硫酸钾(KPS)等 3 种引发体系,分别按以下过程制备棉纤维/聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺接枝共聚物.

H₂O₂/H₂A 引发接枝共聚是将一定量的 NIPAAm 单体和去离子水加到锥形瓶中,充分溶解后,通入 N₂ 气 20 min 以驱除氧气,加入一定量的棉织物和 H₂O₂,密闭锥形瓶,升温至预定温度; 浸渍 2 h 后加入抗坏血酸(H₂A),反应至设定时间,取出织物,于室温下用 5 g/L 的净洗剂 209 溶液在搅拌下充分水洗,以除去纤维表面未接枝的单体和吸附的均聚物,然后,置于干燥箱中,105℃ 烘至恒重.

CAN 或 KPS 引发接枝共聚是将一定量

NIPAAm 单体和去离子水加入锥形瓶中,充分溶解后,通 N₂ 气 20 min 以驱除氧气,加入一定量的棉织物和引发剂(CAN 或 KPS),密闭锥形瓶,升温至预定温度,反应至设定时间,按前述方法水洗和干燥.

样品的接枝率(*G*)按下式计算^[22]:

$$G(\%) = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中,*M*₀ 为接枝前棉纤维的质量; *M*₁ 为接枝后共聚物的质量.

1.3 测试与表征

1.3.1 仪器分析 FTIR 分析,用 Nicolet 5700 傅里叶转变红外光谱仪对接枝前后的棉纤维进行红外光谱分析,扫描范围为 4000 ~ 500 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹,扫描次数 100 次.

SEM 分析,采用日本电子的 5610LV 型扫描电镜观察接枝前后织物的表面形貌变化; 测试条件为加速电压 5 kV,电流 5 mA.

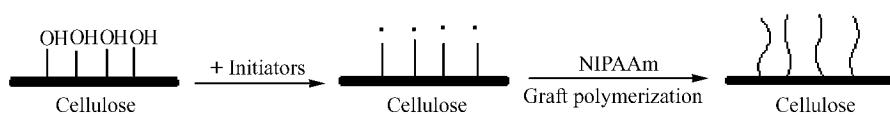
DSC 分析,采用 Pyris Diamond 型差示扫描量热仪测定接枝后共聚物的低临界溶解温度(LCST). 将达到溶胀平衡的接枝织物从去离子水中取出,称取 10 mg 左右,用滤纸擦去表面的水分,放入样品池中,密封样品池,在氮气保护下,从 25℃ 升温至 40℃,升温速率为 2.5 K/min,所得的 DSC 热流量与温度关系曲线的峰值温度定义为该样品的 LCST^[23,24].

1.3.2 温敏性测试 将接枝共聚物分别置于 20℃ (低于 LCST) 和 50℃ (高于 LCST) 的环境中平衡 24 h,根据纺织行业标准 FZ/T 01071《纺织品毛细效应试验方法》和美国纺织化学家和染色家协会 AATCC 79 滴水法,在相应温度下,分别测定 5 min 内水在上述接枝棉织物上的毛细上升高度 *h*₁ 和 *h*₂,以及水滴完全渗入棉织物的时间 *t*₁ 和 *t*₂,两者的差异越大,说明样品的温度敏感特性越高.

2 结果与讨论

2.1 引发体系对接枝聚合反应的影响

2.1.1 引发体系的选择 棉纤维溶液自由基引发接枝聚合的原理示意如下:



引发体系在反应中具有重要作用. 本研究中
选用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}$ 、CAN 及 KPS 等 3 种引发体系进行

接枝聚合, 结果如表 1 所示.

Table 1 The Effect of the different initiating systems on the degree of grafting (%)

Initiating system	Concentration (mmol/L)	G = Degree of grafting (%)				
		25℃	40℃	50℃	60℃	70℃
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}^*$	5	45.52	45.34	45.54	45.51	44.82
CAN	5	9.05	9.02	8.89	8.99	8.87
KPS	5	19.87	19.65	18.70	21.99	20.63

* In the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}$ system, the mole ratio of H_2O_2 to H_2A is 1:0.6 ;
Reaction conditions : cotton fiber 0.5 g ; liquor ratio = 1:30 (fiber weight : solution weight) ; dosage of NIPAAm = 10% (to solution) ; reaction time = 1 h
(for $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}$ initiating system) and 5 h (for CAN or KPS initiating system)

由表 1 可见, 3 种引发体系均可在常温
(25℃) 下在棉纤维上引发接枝聚合, 接枝率 (G)
高低的排列顺序为 $G(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}) > G(\text{KPS}) > G$
(CAN) ; 显然, 相对于 CAN 和 KPS 引发体系,
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}$ 氧化还原引发体系是效率最高的接枝
引发体系, 这是由于氧化还原引发体系的反应活
化能较低, 从而可以提高引发和聚合速率 (后文涉
及的棉纤维接枝 NIPAAm 的聚合反应试验均采用
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}$ 作为引发体系).

表 1 数据也表明, 提高接枝共聚反应的温度
对提高接枝率并无明显作用. 从实验现象的观察
和以上实验数据的分析, 本文认为这一接枝共聚
反应的温度效应与 PNIPAAm 的温敏特性密切相
关, 虽然提高温度通常会增加纤维的膨化程度, 有
利于接枝剂向纤维内部的扩散, 同时也会加速化
学反应的进行, 但对于温敏性材料 PNIPAAm 而
言, 情况比较特殊, 当温度高于 LCST 时, 先行接
枝在纤维上的 PNIPAAm 发生收缩, 覆盖在纤维表
面, 阻碍了单体对纤维表面的吸附和引发剂的扩
散, 影响接枝率继续提高. 故该接枝共聚反应的优
选温度不能太高, 以采用常温 25℃ 为宜.

2.1.2 引发剂浓度对接枝率的影响 图 1 为
引发剂 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}$) 浓度 (以 H_2O_2 摩尔浓度表示,
 H_2O_2 与 H_2A 摩尔比为 1:0.6) 与接枝率 (G) 的关
系图. 由图 1 可知, 接枝率随引发剂浓度的增加先
提高后下降. 显然, 反应初始时, 随引发剂浓度的
增加, 纤维上生成的自由基量增加, 棉纤维上活性
中心数目增加, 接枝率上升 ; 当引发剂浓度达到
7.5 mmol/L 时, 接枝率达到最大值 ; 由于纤维上潜
在的有效活中心数目有限, 引发剂用量的继续
增大时, 纤维上活性自由基数目并不能大幅度增
加, 而过多的引发剂反而加剧了溶液中 NIPAAm
的均聚反应, 使有效单体的浓度迅速降低, 导致接

枝率下降.

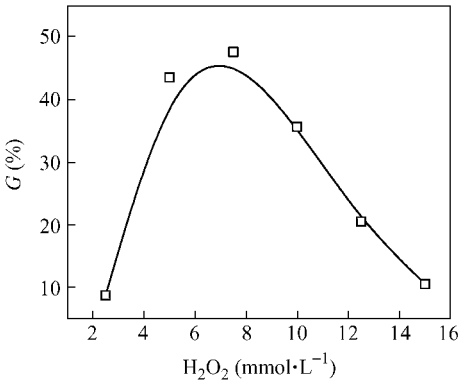


Fig. 1 The effect of H_2O_2 concentration on the degree of grafting The
mole ratio of H_2O_2 to H_2A = 1:0.6 ; Concentration of NIPAAm =
10% ; Reaction time = 1 h ; T = 25℃

2.1.3 反应时间对接枝率的影响 图 2 为反
应时间与接枝率的关系曲线图. 由图 2 可知, 开始
时接枝率随时间的延长而增加, 到 1.5 h 后基本
到达平衡. 可见, 氧化还原体系的活化能低, 引发
聚合速率较快, 较短时间内反应即能达到平衡. 之
后, 纤维上引发的自由基浓度下降, 纤维逐渐‘失

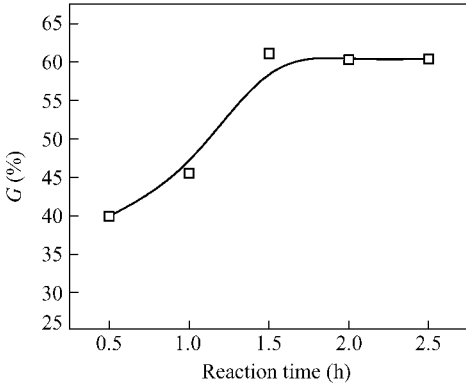


Fig. 2 The effect of reaction time on the degree of grafting
Concentration of NIPAAm = 10% ; Concentration of H_2O_2 = 5 mmol/
L ; T = 25℃

活”,而且体系中单体和引发剂浓度也大幅度降低,接枝率不再增加。

2.1.4 单体浓度对接枝率的影响 图 3 为单体浓度与接枝率的关系曲线图。由图 3 可知,在其他接枝聚合条件不变的情况下,接枝率随单体浓度的增加开始呈线性增加后趋向平衡。这是由于该反应体系为非均相接枝共聚反应体系,反应速率主要受扩散速度控制。随单体浓度的增加,扩散至链自由基的 NIPAAm 单体分子数增加,链增长加快,接枝率提高,符合自由基聚合的动力学原理。但由于棉纤维大分子上被引发产生的自由基数量有限,单体浓度增至一定程度后,继续增加单体浓度,接枝率不再提高。故在一定范围内通过调节体系中的单体浓度可控制接枝率的高低。考虑到 NIPAAm 单体在水溶液中的溶解度问题,本实验中 NIPAAm 的浓度选在 5% ~ 15%。

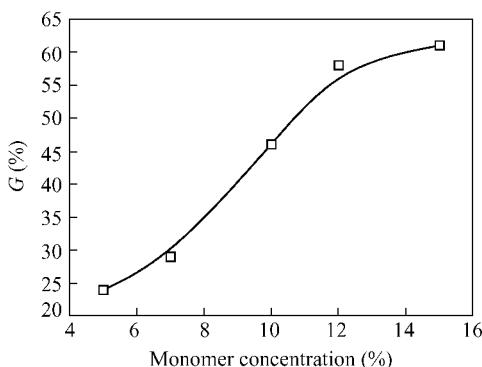


图 3 单体浓度对接枝率的影响
Concentration of H_2O_2 = 5 mmol/L ; Reaction time = 1 h

2.2 红外光谱分析

图 4 为未接枝棉纤维与接枝率为 45% 的接枝棉纤维共聚物的红外光谱图。比较未接枝棉纤维红外光谱曲线(a),可以看出接枝后的共聚物曲线(b)中除保留了未接枝棉纤维的特征谱带外,还在 2967.5、2857.4、1623.9、1540.3、1457.4、1385.6、1365.4 cm^{-1} 等处产生新的红外谱带。其中,2967.5 cm^{-1} 为 $(-CH_3)$ 基团的 C—H 反对称伸缩振动吸收峰;2857.4 cm^{-1} 为 $(-CH_3)$ 基团的 C—H 对称伸缩振动吸收峰;1457.4 cm^{-1} 为 $(-CH_3)$ 基团的 C—H 反对称弯曲振动吸收峰;1623.9 cm^{-1} 为酰胺 I 带,即羰基(C=O)的伸缩振动;1540.3 cm^{-1} 为酰胺 II 带,即 $(-N-H)$ (面内)弯曲振动和 $(-C-N)$ 的伸缩振动吸收峰;1385.6 cm^{-1} 和 1365.4 cm^{-1} 为异丙基 $[-CH(CH_3)_2]$ 的 C—H 对称

弯曲振动的特征双峰^[25]。上述 FTIR 分析表明,在棉纤维大分子上已接枝了聚合物 PNIPAAm。

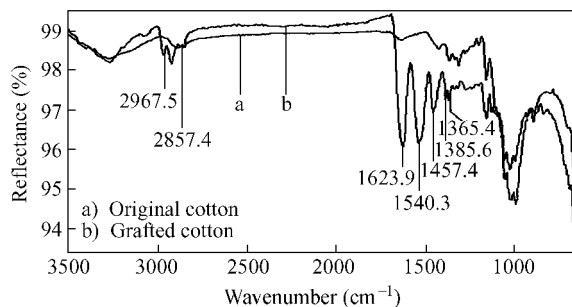


图 4 FTIR 光谱图 of the cotton fiber before and after NIPAAm grafting

2.3 温度敏感性测试

图 5 显示各种接枝率棉纤维(织物)试样在 20℃ 和 50℃ 时的吸水性数据(a 图由滴水法测定, b 图由毛细管效应法测定)差异。由图可知,未接枝试样的吸水性优异,而且温度对其影响甚微。随着接枝率的提高,试样的吸水性逐渐下降,显然这是因为接枝到纤维表面的 PNIPAAm 本身的亲水性不及棉纤维所致,但同一接枝率的试样在不同

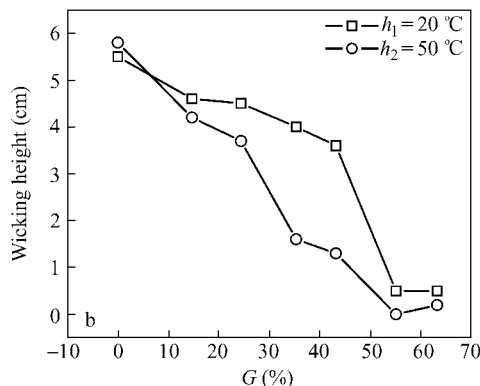
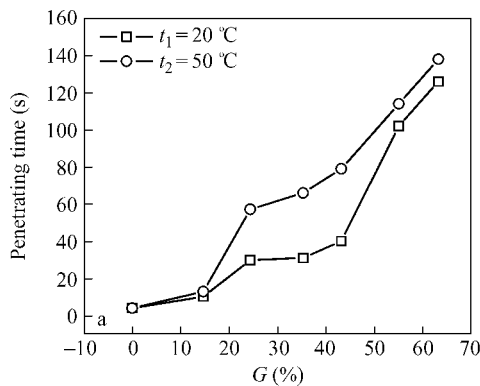


图 5 不同接枝率棉纤维(织物)试样的吸水性
a) Tested using falling-drop method AATCC 79 ; b) Tested using capillary rise method FZ/T 01071

温度下的吸水表现不尽相同. 图 5(a) 显示, 滴水法试验中, 同一接枝试样的水滴渗透速度在 20℃ 即低于 LCST 时, 水渗入时间 t_1 较短, 而在 50℃ 即高于 LCST 时, 水渗入时间 t_2 大幅度增加, 表现出明显的温度敏感性. 形成这一现象的主要原因可用图 6 所示作简单说明, 在较低温度下 (低于 LCST), 接枝的 PNIPAAm 链与游离的水分子能形成大量氢键, 分子链呈伸展状态, 织物有较好的亲水性, 故水渗入时间 t_1 较短; 反之, 在较高温度下 (高于 LCST), 由于热运动加剧, 导致接枝链与水分子之间的氢键作用被破坏, 结合水发生游离, PNIPAAm 分子链呈收缩状态, 织物呈现出疏水性, 故水渗入时间 t_2 较长, 即 $t_2 > t_1$. 同样, 图 5(b) 显示, 同一接枝率的棉纤维 (织物) 在 20℃ 时, 毛效上升高度 h_1 较大, 在 50℃ 时, 毛效上升高度 h_2 较小, 同样表现出明显的温度敏感性, 且两种方法的温敏性规律基本一致.

由图 5(a) 和 5(b) 可知, 上述以吸水性表征

的温敏特性在棉纤维上接枝率达到 25% ~ 45% 时较为明显. 接枝率过低或过高时, 温敏性都不显著, 也即不同温度下的吸水性差距下降. 影响接枝织物吸水性的因素较为复杂, 既与基体材料、也与接枝材料的亲水性和表面性能相关, 而且还与影响毛细现象的纱线及织物结构相关, 接枝率很低时, 接枝到织物上的 PNIPAAm 量很少, 试样的吸水性主要决定于基体材料棉纤维的亲水性及棉纱和织物的结构特性, 温敏性不显著. 而接枝率过高时温敏性下降的现象, 很可能跟接枝在纤维表面的 PNIPAAm 及其温敏特性导致试样毛细效应的改变有关, 接枝率高时, PNIPAAm 在不同温度下的膨胀和收缩足以改变纤维和纱线之间的毛细管性状, 温度低于 LCST 时, PNIPAAm 伸展, 有可能堵塞原有的毛细通道; 温度高于 LCST 时, PNIPAAm 收缩, 对毛细通道的影响较小. 显然, 当接枝率较低时, 上述现象不易发生.

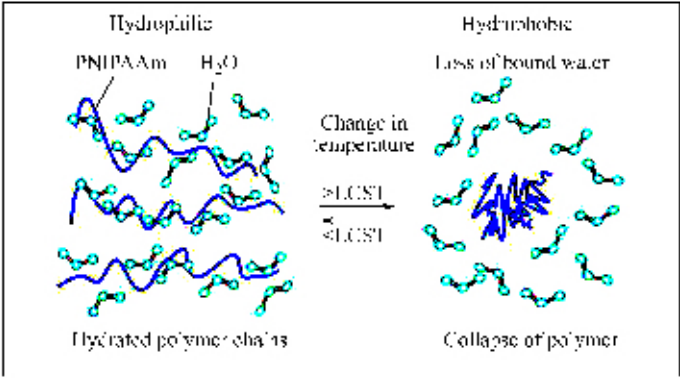


Fig. 6 Transition between hydrophilicity and hydrophobicity of PNIPAAm chains

2.4 DSC 分析

PNIPAAm 随环境温度变化而发生伸展/收缩变化, 本质上是一种相分离过程, 伴有相变热^[26], 因而可以用 DSC 测其相转变温度. 图 7 为未接枝棉纤维、PNIPAAm 和不同接枝率的 cotton-g-PNIPAAm 热流量与温度关系曲线图. 由图 7 可知, 接枝率为 24.41% 的 cotton-g-PNIPAAm 的 LCST 为 32.44℃, 可逆焓变值 ΔH 为 0.4651 J/g; 接枝率为 43.23% 的 cotton-g-PNIPAAm 的 LCST 为 32.58℃, 可逆焓变值 ΔH 为 0.5477 J/g; 接枝率为 63.28% 的 cotton-g-PNIPAAm 的 LCST 为 32.38℃, 可逆焓变值 ΔH 为 0.6991 J/g; 未接枝的棉纤维则不出现此相变峰. 由此可知, 接枝棉纤维的 LCST 约在 32℃ ~ 33℃ 之间, 与纯 PNIPAAm 的

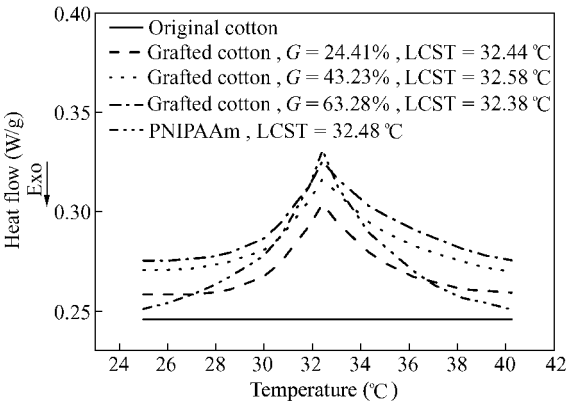


Fig. 7 DSC spectrogram of PNIPAAm, original cotton fiber and grafted cotton fibers

LCST 32.48℃ 非常接近, 且随着接枝率的增大,

LCST 基本保持不变,而可逆焓变值 ΔH 有所增加.这主要是因为随着接枝率的增加,接枝在织物上的 PNIPAAm 增加,其溶胀程度也越高,当温度升高时,从聚合物中游离出来的水分子也越多,因此,脱水吸收的热量越多,故可逆焓变值越大.

PNIPAAm 水凝胶的温度响应性速度较为缓

慢,特别是溶胀过程,需 2 h 才能吸收 80% 的水,收缩时 also 需 1 h 挤出 70% 的水.聚合物温度响应速率的大小可通过对其在膨胀和收缩时可逆焓变 ΔH 随时间的变化率的测定来进行分析.图 8 为测定所得 cotton-*g*-PNIPAAm 的 ΔH 与溶胀、收缩平衡时间之间的关系曲线.

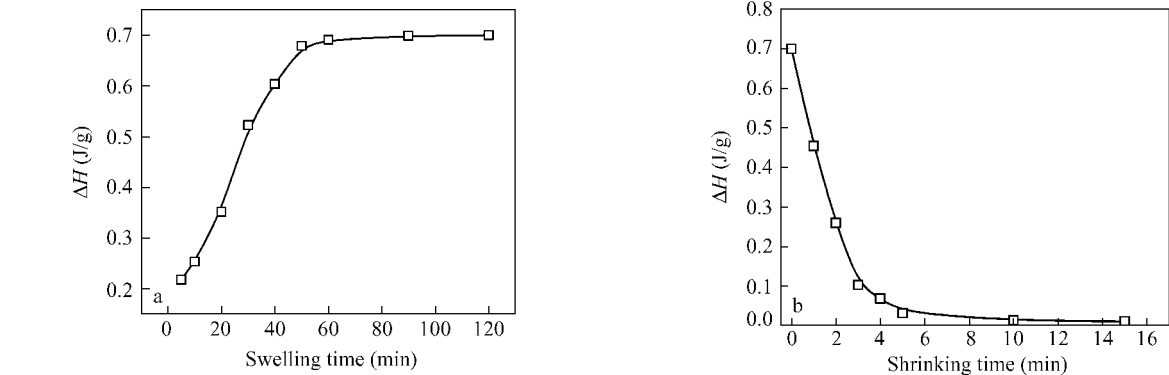


图 8 The relationship between ΔH and swelling time (a) and shrinking time (b) of grafted cotton fiber
Tested sample cotton-*g*-PNIPAAm, $G = 63.28\%$

由图 8(a)可知,通过接枝法制得的接枝率为 63.28% 的 cotton-*g*-PNIPAAm,其可逆焓变随着溶胀平衡时间的延长,增加很快,50 min 后织物焓变几乎达到平衡;由图 8(b)可知,完全溶胀平衡的接枝织物的可逆焓变随收缩平衡时间的延长,可逆焓变的下降十分迅速,10 min 后接枝织物的焓变几乎为零.可见,与水凝胶相比,接枝织物的温度响应性更灵敏,因为接枝在棉纤维上的

PNIPAAm 比表面积大,温度的变化能促使水分子更快地进入或被挤出.

2.5 扫描电镜分析

图 9 为未接枝棉纤维(a)及接枝棉纤维(b,c)的 SEM 图像.由图 9 可清晰看到,接枝棉纤维的纤维表面和纤维之间都有较为明显的聚合物,进一步证明,在 H_2O_2/H_2A 氧化还原引发体系的作用下,PNIPAAm 与棉纤维发生了接枝共聚.

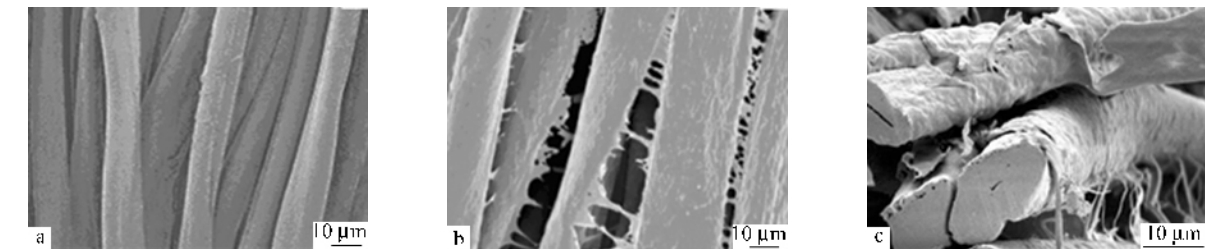


图 9 SEM images of original cotton fiber and grafted cotton fiber
a) Original cotton fiber ; b), c) Views of grafted cotton fiber in different directions ; $G = 64.09\%$

3 结论

以硝酸钾铵(CAN)、过硫酸钾(KPS)、双氧水/抗坏血酸(H_2O_2/H_2A)氧化还原体系为引发剂,采用溶液自由基接枝共聚方法,制备了具有温敏性的棉纤维 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物(cotton-*g*-PNIPAAm),3 种引发体系接枝率高低的排列顺序为 $G(H_2O_2/H_2A) > G(KPS) > G(CAN)$.

通过毛效法和滴水法测定接枝棉纤维(织物)在 20℃ 和 50℃ 温度下的吸水性,证明了棉纤维 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物具有温度敏感特性,且当接枝率在 25% ~ 45% 之间,温度响应最敏感.

DCS 分析表明棉纤维 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的低临界溶解温度(LCST)为 32 ~ 33℃,与纯聚 *N*-异丙基丙烯酰胺凝胶的 LCST 接近.随

接枝率的提高, cotton-*g*-PNIPAAm 的 LCST 基本不变, 而可逆焓变值(ΔH)有所增加.

棉纤维 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的可逆焓变(ΔH)与膨胀及收缩平衡时间之间关系的

分析表明, 棉纤维 *N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物具有比纯聚 *N*-异丙基丙烯酰胺凝胶高的温度响应速度.

REFERENCES

1 Chauhan G S, Lal H, Mahajan S. J Appl Polym Sci, 2004, 91(1) 479 ~ 488

2 Cai W S, Gan L H, Tan K C. Colloid Polym Sci, 2001, 279(9) 793 ~ 799

3 Luke M G, Declan M D, Michael J D, James E K. Eur Polym J, 2006, 42(10) 2540 ~ 2548

4 Guilherme M R, Silva R D, Rubira A F. React Funct Polym, 2004, 61(2) 233 ~ 243

5 Serizawa T, Wakita K, Akashi M. Macromolecules, 2002, 35(1) 10 ~ 12

6 Takashi I, Yoshinobu M, Yukio O. Polymer, 2005, (45) 8098 ~ 8106

7 Hoare T, Pelton R. Macromolecules, 2004, 37(7) 2544 ~ 2550

8 Hsiue G H, Hsu S H, Yang C C, Lee S H, Yang I K. Biomaterials, 2002, 23(2) 457 ~ 462

9 Zhao C, Wang Q. Current Appl Phys, 2005, 5(5) 497 ~ 500

10 Moura M R, Aouadaa F A, Guilherme M R, Radovanovica E, Rubiraa A F, Muniz E C. Polym Test, 2006, 25(7) 961 ~ 969

11 Uhrich K E, Cannizzaro S M, Langer R S, Shakesheff K M. Chem Rev, 1999, 99(11) 3181 ~ 3198

12 Ren Yanrong(任彦荣), Huo Danqun(霍丹群), Hou Changjun(侯长军). Materials Review(材料导报), 2004, 18(11) 54 ~ 60

13 Liang L, Feng X, Liu J, Rieke P C, Fryxell G E. Macromolecules, 1998, 31(22) 7845 ~ 7850

14 Shi Yanli(石艳丽), Li Zhen(李珍), Zhang Gaoqi(张高奇), Ma Jinghong(马敬红), Liang Borun(梁伯润). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2005, (1) 111 ~ 116

15 Ista L K, Mendez S, Perez-Luna V H, Lopez G P. Langmuir, 2001, 17(9) 2552 ~ 2555

16 Song Jiangli(宋江莉), Wang Xiufen(王秀芬). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2003, 30(4) 48 ~ 51

17 Yuan Yanhua(袁燕华), Chen Mingqing(陈明清), Liu Xiaoya(刘晓亚). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2005, 21(5) 71 ~ 74

18 Xu Lixin(许立新), Wang Xiufen(王秀芬), Gan Ni(甘霓). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2005, 32(1) 55 ~ 58

19 Yin Weisi(尹唯斯), Yang Hu(杨琥), Zheng Yun(郑云). Journal of Nanjing University(Natural Sciences)(南京大学学报(自然科学)), 2005, 41(2) 133 ~ 138

20 Li Bin(李斌), Chen Wenguang(陈文广), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其库). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, 12(6) 780 ~ 785

21 Xie J B, You-Lo H. J Appl polym Sci, 2003, 89(4) 999 ~ 1006

22 Liu Nin(刘宁), Zhai Maojun(翟茂林), Li Jun(李军), Yi Min(伊敏). Acta Scientiarum Naturalium University Pekinensis(北京大学学报(自然科学版)), 2000, 36(2) 172 ~ 177

23 Wang L Q, Tu K H, Yu P L, Zhang J. Chinese chemical Letters, 2003, 14(4) 407 ~ 410

24 Xu Lixin(许立新), Wang Xiufen(王秀芬), Zhang Liqun(张立群), Liu Li(刘力). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2005, 18(2) 204 ~ 209

25 Wang Zongming(王宗明), He Xinxiang(何欣翔), Sun Dianqing(孙殿卿). Applied Infrared Spectroscopy(实用红外光谱学), 2nd ed(第二版). Beijing(北京) Petroleum Industrial Press(石油工业出版社), 1986. 208 ~ 290

26 Chen Zhaowei(陈兆伟), Chen Mingqing(陈明清), Liu Xiaoya(刘晓亚), Yang Cheng(杨成), Zhu Xueyan(朱雪燕). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2004, 17(1) 46 ~ 50

PREPARATION OF PNIPAAm GRAFTED COTTON AND ITS THERMAL SENSITIVITY

LIU Jinqiang¹, ZHANG Fang¹, SHAO Jianzhong¹, LI Yongqiang¹, FAN Qinguo^{1,2}

⁽¹⁾ Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University),
Ministry of Education, Hangzhou 310018)

⁽²⁾ Department of Materials & Textiles, University of Massachusetts, Dartmouth, MA 02747, USA)

Abstract The thermal sensitive cotton-*g*-PNIPAAm was prepared through free radical grafting reaction initiated by different initiators including ammonium ceric nitrate (CAN), potassium persulfate (KPS) and hydrogen peroxide/ascorbic acid (H₂O₂/H₂A system). The degrees of grafting (*G*) achieved by different initiators could be sorted into descent order as following: $G(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{A}) > G(\text{KPS}) > G(\text{CAN})$. The other factors affecting the degree of grafting, such as the concentration of initiator, reaction time, temperature and the concentration of monomer, were studied. The results showed that the optimal conditions for grafting reaction using H₂O₂/H₂A initiating system were: initiator dosage 7.5 mmol/L (mole ration of H₂O₂ to H₂A = 1:0.6), reaction time 1.5 h, monomer concentration 5% ~ 15% and the reaction temperature 25°C. FTIR spectrogram of grafted cotton fiber showed characteristic absorptions of —CH₃, C=O, —N—H, —C—N and —CH(CH₃)₂ groups at 2967.5, 2857.4, 1623.9, 1540.3, 1457.4 cm⁻¹, 1385.6 and 1365.4 cm⁻¹ giving the evidence for the successful grafting of PNIPAAm onto cotton fiber surface. The extraneous polymer attached to fiber surface can be observed in SEM images of grafted cotton samples. DSC analysis revealed that all grafted cotton fibers had the LCST around 32 ~ 33°C which was very close to the LCST of pure PNIPAAm gel (32.48°C). The raising of grafting degree has little impact on LCST but increases the reversible enthalpy change (ΔH) of the cotton-*g*-PNIPAAm. In the falling-drop test (AATCC 79) and capillary rise test (FZ/T 01071), the fabric samples of cotton-*g*-PNIPAAm demonstrated different water absorbing abilities at different temperatures which meant that the cotton fiber had been endowed with thermo sensibility by PNIPAAm grafting. A grafting degree between 25% ~ 45% is suitable for creating high thermo sensitivity. Other grafting degrees out of above range were not suggested. The analysis and discussion about the relationship between ΔH and swelling/shrinking time of cotton-*g*-PNIPAAm indicated that cotton-*g*-PNIPAAm reacted to temperature much quickly than pure PNIPAAm gel.

Keywords Cotton, Poly(*N*-isopropylacrylamide), Grafting, Cotton-*g*-PNIPAAm, Thermal sensitivity