

BIẾN TÍNH MỘT SỐ LOẠI VẢI DÙNG TRONG QUÂN ĐỘI BẰNG CÁC POLYME METHACRYLAT SIÊU KỶ NƯỚC

LÊ ĐỨC MẠNH ⁽¹⁾, V. V. KLIMOV ⁽²⁾, ĐINH THỊ VÂN ⁽¹⁾,
HOÀNG ĐỨC QUANG ⁽¹⁾, NGUYỄN CHÍ CƯỜNG ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vải may mặc là một loại vật liệu phổ biến, được sử dụng rộng rãi trong đời sống hàng ngày. Nhờ sự phát triển của công nghệ, ngày nay người ta có thể chế tạo ra nhiều loại vải khác nhau với các đặc tính ưu việt như khả năng chống cháy, chống mài mòn, kháng khuẩn, kỵ nước và được sử dụng trong những trường hợp đặc biệt. Vải siêu kỵ nước là một loại vật liệu mới đang được nghiên cứu và phát triển trên thế giới. Nhờ khả năng chống dính ướt, tự làm sạch chúng có thể được ứng dụng để may các loại trang phục chống thấm ướt dùng cho các hoạt động thám hiểm, dã ngoại, các vận động viên thể thao, hay các loại trang phục mang mặc trong điều kiện trời mưa [1, 2].

Một vật liệu có bề mặt siêu kỵ nước khi góc tiếp xúc của nó với nước lớn hơn 150° . Khi đó nước trên bề mặt sẽ vo tròn thành các giọt và lăn khỏi nó mà không để lại các vết dính ướt. Trong tự nhiên hiện tượng này thường bắt gặp ở lá sen, lá khoai nước và nó có tên gọi khác là “hiệu ứng lá sen” [1, 3, 4]. Để một bề mặt đạt được tính chất siêu kỵ nước cần hai điều kiện. Một là bề mặt có cấu trúc vi nhám ở cấp độ kích thước nano hoặc micromet, hai là năng lượng bề mặt của vật liệu thấp nhằm giảm lực tương tác giữa vật liệu và nước [1]. Đối với các loại vải dệt, nhờ bề mặt của vải có các sợi tơ nhỏ ở nhiều mức độ kích thước khác nhau nên vải có được độ vi nhám cần thiết để có được tính chất siêu kỵ nước [5]. Để giảm năng lượng bề mặt của vải, thông thường người ta sẽ phủ lên các loại polyme có chứa nhóm ankyl mạch dài (từ 6 đến 18 nguyên tử cacbon), các loại axit béo hoặc các hợp chất có chứa flo [5, 6, 7].

Phuong Nguyen Tri và cs. [6] đã tạo lớp phủ trên bề mặt vải cellulose bằng cách tạo một lớp nano SiO_2 lên bề mặt vải đã được xử lý trong dung dịch NaOH hoặc bằng plasma, sau đó vải này được ngâm trong dung dịch tetraethylorthosilicat theo các tỷ lệ khác nhau. Vải thu được có tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt đạt đến 173° và lớp phủ bên trong các dung môi cũng như mài mòn cơ học.

Chao-Hua Xue và cs. [8] bằng cách nhúng vải cellulose trong dung dịch phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ chứa glucose nhằm thu được lớp nano bạc trên bề mặt vải sau đó nhúng trong dung dịch hexadecyltrimethoxysilan đã thu được loại vải mới có tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt đạt $157,3 \pm 1,6^\circ$ và có khả năng diệt khuẩn.

Ở các nghiên cứu trước [5, 7], chúng tôi đã sử dụng các copolyme glycidylmethacrylat và (flo) ankylmethacrylat phủ lên vải cotton loại màu trắng và thu được vải siêu kỵ nước với góc tiếp xúc đạt đến 165° . Theo đó, các nhóm của glycidyl methacrylat tương tác với các nhóm hydroxyl trên bề mặt của vật liệu được biến đổi và đóng vai trò như các “mỏ neo”, trong khi các nhóm chức của comonomer cung cấp các đặc tính cần thiết tại bề mặt của vật liệu.

Trong các nghiên cứu đã công bố, người ta chủ yếu quan tâm đến việc tạo lớp phủ siêu kỵ nước lên bề mặt vải màu trắng, nghĩa là vải chưa được nhuộm. Đối với các loại vải thành phẩm đã được nhuộm màu người ta ít quan tâm nghiên cứu do quá trình biến tính có thể làm mất màu của vải và thuốc nhuộm ảnh hưởng đến quá trình phủ lớp siêu kỵ nước. Để mở rộng đối tượng vật liệu nền nghiên cứu sang các loại vải đã được nhuộm, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng các copolyme glycidylmethacrylat-co-laurylmethacrylat (poly(GMA-co-LMA)) và glycidylmethacrylat-co-2,2,2-trifluoethylmethacrylat (poly(GMA-co-3F)) để phủ lên các loại vải khác nhau thường được sử dụng trong quân đội để thu được tính chất siêu kỵ nước.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Trong bài báo đã sử dụng các hóa chất monome glycidylmethacrylat (GMA, 98%, sigma aldrich), laurylmethacrylat (LMA, 98%, Sigma Aldrich), 2,2,2-trifluoethylmethacrylat (3F, 98%, Sigma Aldrich), azobisisobutyronitril (AIBN, 99%, Aladin), isopropanol (99%, Scharlau), ethylmethyleketon (MEK, 99%, Scharlau), acetone (99%, Scharlau), ethanol (98%, Scharlau). Các loại vải do Công ty Cổ phần dệt may 7 / Quân khu 7 sản xuất bao gồm vải cotton 100% màu trắng không nhuộm, vải cotton 100% nhuộm màu xanh quân đội dùng may chăn, vải nhuộm màu rắn ri (65% cotton, 35% polyeste).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp copolyme P(GMA-co-LMA) và P(GMA-co-3F) bằng phương pháp trùng hợp trong dung dịch

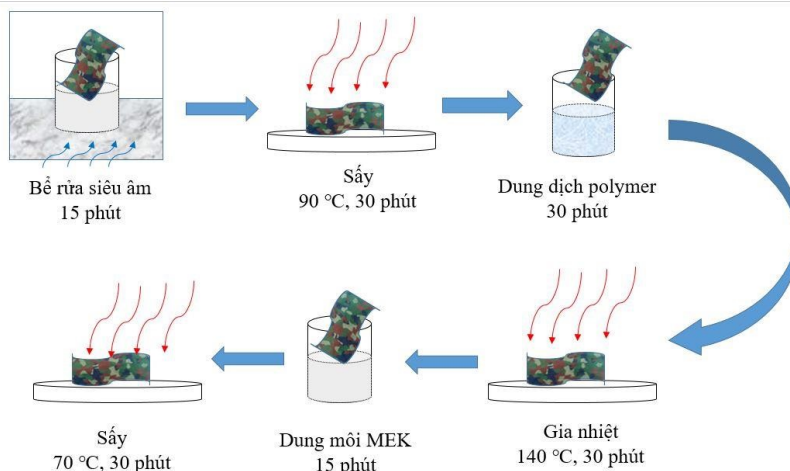
Copolymer poly(GMA-co-LMA) và poly(GMA-co-3F) được tổng hợp trong dung môi MEK bằng phương pháp đồng trùng hợp gốc tự do với chất khơi mào phản ứng AIBN. Tỷ lệ mol giữa các monomer lần lượt là GMA:LMA (7:3) và GMA:3F (1:1).

Quy trình tổng hợp copolymer poly(GMA-co-LMA) được tiến hành như sau: Cân 0,0088g chất khơi mào phản ứng AIBN và hòa tan trong dung môi MEK trong lọ nắp xanh chịu nhiệt, sau đó dung dịch được sục khí argon trong vòng 20 phút để đuổi hết oxy. Tiếp theo đó, 1,5ml GMA và 1,42ml LMA lần lượt được thêm vào dung dịch AIBN và tiếp tục khuấy đều trong 20 phút đồng thời trong điều kiện sục khí argon. Dung dịch thu được được đặt trong tủ gia nhiệt ở 70°C trong 24h. Sau đó dung dịch được lấy ra làm nguội. Copolyme tạo thành được tách trong isopropanol lạnh và sấy chân không ở điều kiện nhiệt độ phòng đến khối lượng không đổi. Quy trình tổng hợp copolymer poly(GMA-co-3F) tương tự như quy trình tổng hợp poly(GMA-co-LMA).

Khối lượng phân tử của polyme được xác định bằng phương pháp sắc ký gel trên máy Aglient 1100, cột PLgel kích thước lỗ 104 Å, chất rửa giải-tetrahydrofuran ở nhiệt độ 40°C, tốc độ 1 ml/phút, máy dùng chất chuẩn polystyrene.

Tạo lớp phủ polyme siêu kỵ nước lên bề mặt vải và nghiên cứu tính chất của chúng: Các mẫu vải trước khi phủ polyme được rửa sạch lần lượt bằng nước cất 2 lần và ethanol trong bể siêu âm ở điều kiện nhiệt độ thường trong 15 phút. Mẫu vải

sau đó được sấy ở 90°C đến khối lượng không đổi, đem cân và ký hiệu m_1 sau đó ngâm trong dung dịch các copolyme với nồng độ 3% khối lượng trong dung môi MEK. Sau đó các mẫu vải được vớt ra, gia nhiệt trong tủ sấy ở nhiệt độ 140°C trong thời gian 30 phút, phần polyme dư thừa trên bề mặt vải được loại bỏ bằng cách rửa lại vải trong dung môi MEK, cuối cùng các mẫu vải được mang đi sấy ở 70°C đến khối lượng không đổi, khối lượng của mẫu sau khi sấy được mang cân và ký hiệu m_2 . Sơ đồ quy trình tạo lớp phủ polyme lên bề mặt vải được biểu diễn trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quy trình tạo lớp phủ polyme trên bề mặt vải

Lượng copolyme siêu kỵ nước bám dính trên bề mặt vải được tính theo công thức: $A = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100$

Trong đó: A là lượng polyme bám trên bề mặt vải (%);

m_1 và m_2 lần lượt là khối lượng mẫu vải trước và sau khi phủ polyme (g);

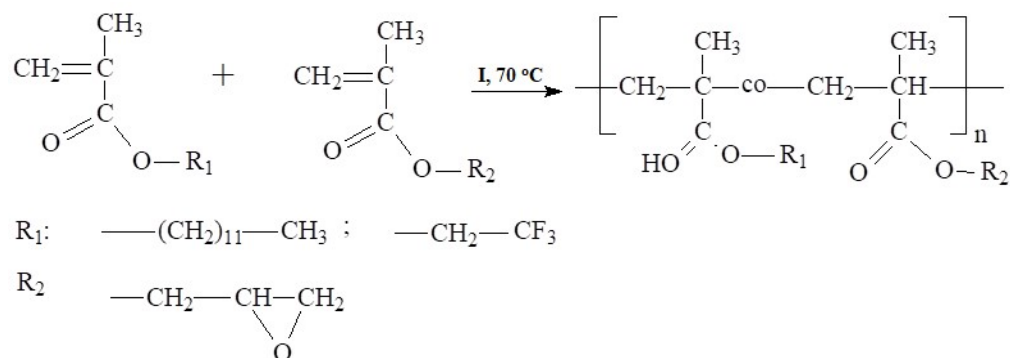
Độ thoáng khí của vải được đo theo tiêu chuẩn ISO 9237-95 tại Viện Nghiên cứu Dệt may, Chi nhánh thành phố Hồ Chí Minh.

Góc dính ướt trên bề mặt vải được đo trên thiết bị OCA-20ES của hãng Data physic, Đức, trên mỗi mẫu đo ít nhất 5 điểm, thể tích giọt nước là 9 μ l, các giá trị đo trên cùng mẫu vải lệch nhau không quá 5°, góc dính ướt là giá trị trung bình giữa các lần đo.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tổng hợp copolyme GMA và LMA, 3F và nghiên cứu tính chất của chúng

Các copolyme poly(GMA-co-LMA) tỷ lệ mol monomer 2,3 ÷ 1 và poly(GMA-co-3F) tỷ lệ mol monomer 1 ÷ 1 được sử dụng để phủ lên bề mặt vải cotton không nhuộm và một số loại vải đã được nhuộm màu sử dụng máy các loại trang phục trong quân đội. Sơ đồ phản ứng trùng hợp copolyme được thể hiện trong hình 2.



Hình 2. Sơ đồ phản ứng trùng hợp copolyme poly(GMA-co-LMA) hoặc poly(GMA-co-3F)

Kết quả đo khối lượng phân tử các copolyme được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Khối lượng phân tử của các copolyme tổng hợp

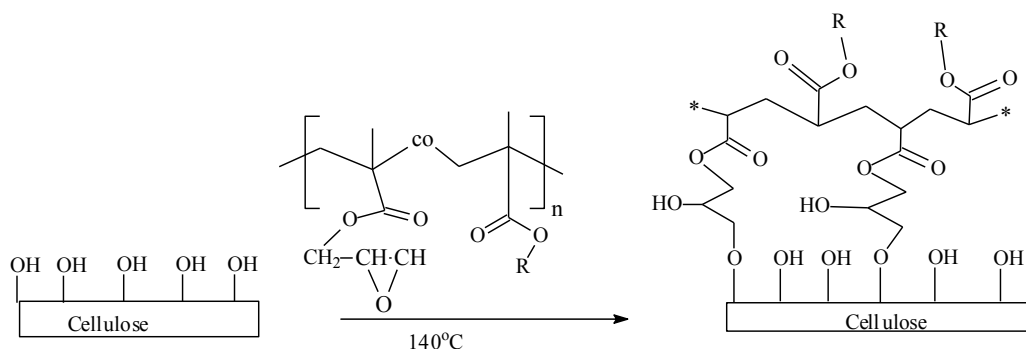
Copolymer Đại lượng	Poly(GMA-co-LMA) 2,33 ÷ 1	Poly(GMA-co-3F) 1 ÷ 1
Mn	41104	23701
Mw	75872	45812
D	1,846	1,932

Ghi chú: Mn: khối lượng phân tử trung bình số; Mw: khối lượng phân tử trung bình; D: độ phân tán khối lượng phân tử, $D = M_w/M_n$.

Dựa trên dữ liệu thu được, có thể thấy rằng copolyme thu được có khối lượng phân tử đạt khoảng 10^4 và độ phân tán khối lượng phân tử D xấp xỉ bằng 2.

3.2. Tạo lớp phủ polyme siêu kỵ nước lên bề mặt vải và nghiên cứu tính chất của chúng

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành tạo lớp phủ polyme lên các loại vải khác nhau bao gồm vải cotton 100% màu trắng không nhuộm; vải nhuộm màu rằn ri dùng may quân phục dã ngoại cho bộ đội, thành phần 65% cotton, 35% polyester; vải nhuộm màu xanh dùng may vỏ chăn bộ đội, thành phần 100% cotton. Việc phủ polyme được tiến hành bằng cách nhúng trực tiếp vải sau khi đã rửa sạch vào dung dịch polyme đã pha sẵn, sau đó vớt ra và gia nhiệt ở 140°C. Vì vậy, sau khi polyme bám dính lên bề mặt sợi vải bằng các lực bám vật lý, quá trình gia nhiệt còn có thể giúp các nhóm epoxy trong polyme phản ứng với các nhóm hydroxyl trên bề mặt sợi cellulose nhằm tạo ra các liên kết cộng hóa trị bền vững, điều đó đảm bảo lớp phủ polyme kỵ nước bám chắc hơn trên bề mặt các sợi vải. Sơ đồ phản ứng giữa polyme và vải được thể hiện trong hình 3.



R: $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$

Hình 3. Sơ đồ phản ứng giữa polyme và sợi cellulose trong quá trình biến tính vải

Lượng polyme bám dính trên bề mặt sợi vải được thể hiện trong bảng 2.

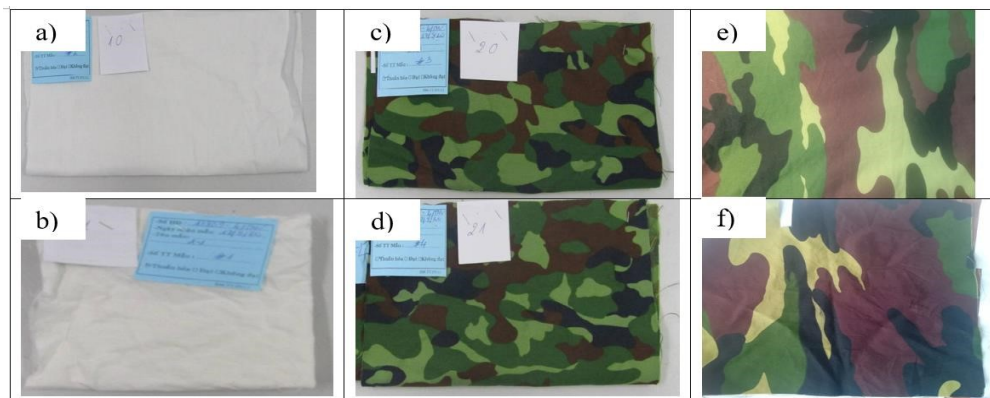
Bảng 2. Khối lượng polyme bám trên bề mặt các loại vải sau khi biến tính (%)

Loại vải	poly(GMA-co-LMA)	poly(GMA-co-3F)
Cotton trắng	0,86	0,75
Vải chần (cotton nhuộm xanh bộ đội)	0,88	0,72
Vải rằn ri	0,63	0,53

Từ bảng 2 nhận thấy lượng polyme bám trên bề mặt vải sau khi biến tính là rất nhỏ, khối lượng chỉ chiếm dưới 1% khối lượng vải vì vậy có thể nói lượng polyme phủ lên vải không ảnh hưởng đến trọng lượng của vải. Điều này có thể giải thích rằng quá trình phủ polyme, sau bước rửa vải trong dung môi thì toàn bộ lượng polyme dư thừa bám dính lỏng lẻo trên bề mặt sợi vải đều được rửa trôi, lượng polyme còn lại là thành phần đã tạo được các liên kết hóa học chắc chắn trên sợi vải.

Để nhận thấy đối với vải cotton trắng và vải cotton đã nhuộm (vải chần), khối lượng từng loại polyme bám trên bề mặt hai loại vải này là tương đương nhau và lớn hơn trên vải rằn ri. Điều đó có thể giải thích rằng đối với vải cotton, các sợi vải cellulose có lượng nhóm hydroxyl trên bề mặt lớn hơn trên bề mặt các sợi vải rằn ri (thành phần 65% cotton, 35% polyester), bên cạnh đó, diện tích bề mặt sợi vải trên một đơn vị diện tích mảnh vải của vải rằn ri là nhỏ hơn nhiều so với vải cotton, vì vậy lượng polyme bám dính trên sợi vải cotton sẽ cao hơn trên sợi vải polyester.

Do lượng polyme bám dính trên bề mặt sợi vải rất nhỏ nên không ảnh hưởng đến các đặc tính của vải. Từ hình 4 nhận thấy các mẫu vải sau khi phủ polyme siêu kỵ nước có kiểu dáng bên ngoài không khác so với vải trước khi biến tính, đặc biệt màu sắc và độ mềm của vải cũng không thay đổi. Vì vậy, vải sau khi phủ polyme vẫn có thể sử dụng cho các mục đích may mặc thông thường.



Hình 4. Các mẫu vải trước và sau khi được phủ các loại polyme siêu kỵ nước
a) vải cotton trắng chưa biến tính; b) vải cotton trắng phủ Poly(GMA-co-LMA);
c) vải rằn ri chưa biến tính; d) vải rằn ri phủ Poly(GMA-co-LMA);
e) vải chần chưa biến tính; f) vải chần phủ Poly(GMA-co-LMA);

Vải sau khi được phủ polyme sẽ được xác định độ thoáng khí và đo góc dính ướt. Hệ số thoáng khí của vật liệu cho biết lượng không khí đi qua 1m^2 vải trong 1 giây ở một độ chênh lệch áp suất nhất định trên cả hai mặt vải. Do tính thoát hơi nước và độ thoáng giúp quá trình thoát mồ hôi trao đổi nhiệt giữa da người với môi trường được dễ dàng, vì vậy, đây là tính chất quan trọng của vải may mặc. Ở đây chúng tôi lựa chọn các mẫu vải cotton 100% và vải rằn ri thành phần 65% cotton 35% polyester trước và sau khi phủ poly(GMA-co-LMA) $2.33 \div 1$ để đo độ thoáng khí. Kết quả đo được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3 cho thấy hệ số thoáng khí của vải giảm nhẹ so với vải ban đầu, điều này chứng tỏ rằng khi polyme được phủ lên bề mặt vải chúng không tạo thành một lớp màng bịt kín các khe hở của vải mà chỉ bám trên các sợi vải nhờ lực bám vật lý và hóa học, nhờ đó, vải không bị mất đi tính chất thoáng khí ban đầu.

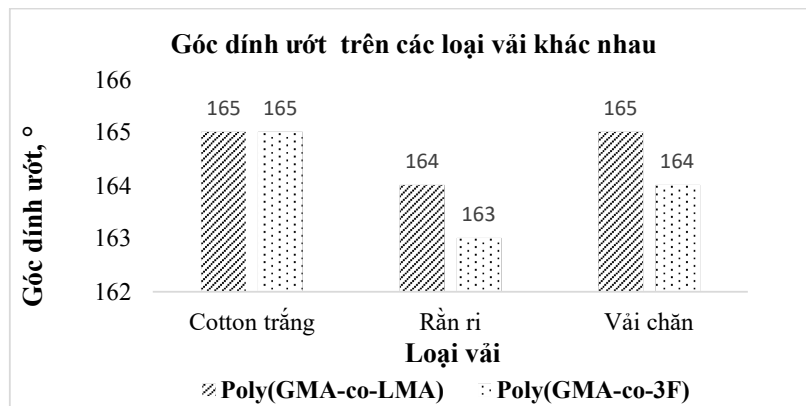
Bảng 3. Độ thoáng khí của vải trước và sau khi phủ polyme

Loại vải	Vải cotton 100% ban đầu	Vải cotton 100% đã biến tính	Vải rằn ri chưa biến tính	Vải rằn ri sau khi biến tính
Độ thoáng khí $\text{cm}^3/\text{s}/\text{cm}^2$	430,8	357,5	168,2	166,1
Mức độ suy giảm, %	-	17,0	-	1,2

Độ thoáng khí của vải rằn ri sau khi biến tính giảm (1,2%) ít hơn so với vải cotton (17%) có thể được giải thích rằng do lượng polyme bám dính trên bề mặt vải rằn ri thấp hơn trên vải cotton.

Để xác định tính chất kỵ nước của vải, chúng tôi đã tiến hành đo góc dính ướt trên bề mặt từng loại vải trước và sau khi được phủ các loại polyme khác nhau. Kết quả đo được thể hiện trên biểu đồ hình 5.

Đối với các mẫu vải đã phủ polyme, góc dính ướt trên bề mặt vải đạt từ 162°, điều đó chứng tỏ sau khi phủ polyme các mẫu vải đều đạt được tính chất siêu kỵ nước. Tính siêu kỵ nước của vải cotton, vải chần có xu hướng cao hơn so với vải rần ri. Poly(GMA-co-LMA) có xu hướng tạo được tính siêu kỵ nước cao hơn poly(GMA-co-3F) trên mẫu rần ri và vải chần nghiên cứu.



Hình 5. Giá trị góc dính ướt trên bề mặt các loại vải khác nhau được biến tính bằng polyme LMA và 3F

4. KẾT LUẬN

- Nghiên cứu đã tạo được lớp phủ siêu kỵ nước từ các copolyme Poly(GMA-co-3F) và Poly(GMA-co-LMA) lên các loại vải không nhuộm và đã nhuộm màu mà không làm vải bị thay đổi màu sắc và các đặc tính vật lý của vải.

- Vải sau khi được biến tính vẫn giữ được tính chất thoáng khí như ban đầu và có tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt từ 163-165° tùy từng loại vải. Các loại vải này có thể được sử dụng để may các trang phục dã ngoại, ba lô, giày, dù cho bộ đội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Teisala H., Tuominen M. and Kuusipalo J., *Superhydrophobic coatings on cellulose-based materials: Fabrication, properties, and applications*, Adv. Mater. Interfaces, 2014, **1**(1):1-20.
2. Wei D. W. et al. *Superhydrophobic modification of cellulose and cotton textiles: Methodologies and applications*, J. Bioresour. Bioprod., 2020, **5**:1-15.
3. Wu Y. et al., *Superhydrophobic modification of cellulose film through light curing polyfluoro resin in situ*, Cellulose, 2018, **25**(3):1617-1623.
4. Koch K., Bhushan B. and W. Barthlott, *Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics*, Prog. Mater. Sci., 2009, **54**(2):137-178.
5. Klimov V. V. et al., *An investigation of the hydrophobic property stability of grafted polymeric coatings on a cellulose material surface*, Polymer Science - Series D, 2016, **9**(4):364-367.

6. Nguyen Tri P., Altiparmak F., Nguyen N., Tuduri L., Ouellet-Plamondon C. M. and Prud'Homme R. E., *Robust Superhydrophobic Cotton Fibers Prepared by Simple Dip-Coating Approach Using Chemical and Plasma-Etching Pretreatments*, ACS Omega, 2019, **4**(4):7829-7837.
7. Bryuzgin E. V., Klimov V. V., Dvoretzskaya O. V., Man' L. D., Navrotskiy A. V. and Novakov I. A., *Hydrophobization of cellulose-containing materials with fluoroacrylic polymers and fatty carboxylic acids*, Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, **87**(8): 1119-1125.
8. Xue C. H., Chen J., Yin W., Jia S. T. and Ma J. Z., *Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles*, Appl. Surf. Sci., 2012, **258**(7):2468-2472.

SUMMARY

MODIFICATION OF MILITARY TEXTILES BY SUPERHYDROPHOBIC METHACRYLATE POLYMERS

Herein, the dyed and undyed cotton fabrics were modified with methacrylate to achieve superhydrophobicity. In this regard, two methacrylate copolymers, poly(GMA-co-LMA) and poly(GMA-co-3F) was first synthesized via radical copolymerization and then were used to coat onto these cotton fabric surfaces by immersion technique in the combination with heating at 140°C. The molecular weight of these resultant copolymers was 7.5×10^4 and 4.5×10^4 daltons respectively and the polymer dispersion index (PDI) was around 2. Under the Data physic's OCA - 20ES device, the water contact angle of modified fabrics with poly(GMA-co-LMA) or with poly(GMA-co-3F) was in range 162°-165°, revealing the superhydrophobic of the resultant fabric. Compared to the as-prepared cotton fabrics, there were effectively no changes in color and breathability after modification, promoting the potential application in the apparel industry.

Keywords: Cotton fabric, wettability contact angle, superhydrophobic, camouflage fabric, methacrylate copolymer, vải cotton, góc dính ướt, siêu kỵ nước, vải rắn ri.

Nhận bài ngày 20 tháng 7 năm 2021

Phản biện xong ngày 29 tháng 9 năm 2021

Hoàn thiện ngày 06 tháng 10 năm 2021

⁽¹⁾ Chi nhánh Phía Nam, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

⁽²⁾ Đại học tổng hợp kỹ thuật Volgograd, TP. Volgograd, Liên bang Nga