

棉织物的超疏水整理及其性能表征

郑君红^{1,2} 张 丹^{1,2*} 康怀萍³ 徐 丹⁴ 余光华^{1,2} 龙 柱^{1,2}

(1.江南大学纺织服装学院造纸研究室,无锡 214122;2.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;
3.河北科技大学化学与制药工程学院,石家庄 050018;4.天津医科大学临床医学院药理学系,天津 300270)

摘 要 通过采用溶液聚合法合成了含有全氟烷基的甲基丙烯酸酯类聚合物并用于织物的疏水整理,成功制备了具有超疏水性能的棉织物。利用红外光谱、核磁共振、扫描电子显微镜等手段对高聚物的结构及形貌进行表征,讨论了摩擦次数及皂洗次数对接触角的影响,随后考察了织物在整理前后的疏水特性以及白度、透气性、折皱回复角、断裂强力等性能的变化。结果表明:整理后棉织物与水的接触角可达到 160° 以上,断裂强力经向、纬向分别达到 644N、334N,经 5 次水洗或 50 次摩擦后织物仍能保持超疏水性能,而且整理后织物基本保持了原有的特性,只是透气性能和白度略微下降,断裂强力和折皱回复角有所上升。

关键词 棉织物,含氟聚合物,超疏水,溶液聚合,接触角

Superhydrophobic finish and property characterization of cotton fabric

Zheng Junhong^{1,2} Zhang Dan^{1,2} Kang Huaiping³ Xu Dan⁴ Yu Guanghua^{1,2} Long Zhu^{1,2}

(1.Laboratory of Papermaking,School of Textiles & Clothing,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.Key Laboratory of Eco-textiles,Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;
3.School of Chemical and Pharmaceutical Engineering,Hebei University of Science and Technology,Shijiazhuang 050018;4.Department of Pharmacy,School of Clinical Medicine,
Tianjin Medical University,Tianjin 300270)

Abstract The (meth) acrylic polymer containing perfluoroalkyl groups was synthesized by solution polymerization. The product was used in hydrophobic finishing for fabrics, providing cotton fabrics with superhydrophobic property. Subsequently, the polymer structure and morphology were characterized by FT-IR, NMR and SEM. The influence of friction times and the time of soap washing on the contact angle was discussed. In addition, some property changes of fabric before and after finishing were also studied, including the superhydrophobicity, whiteness, permeability, wrinkle recovery angle and breaking strength. The results showed that the contact angle of treated fabric was able to reach 160° , the warp and weft breaking strengths were 644N and 334N respectively. The fabric can maintain a higher hydrophobicity after washing 5 times or friction 50 times. Moreover, the finished fabric can basically maintain the original characteristics, but the breathability and whiteness may decline slightly, and the breaking strength and wrinkle recovery angle may have some increase.

Key words cotton fabric, fluoropolymer, superhydrophobicity, solution polymerization, contact angle

超疏水织物是指织物与水的接触角大于 150° 的织物,因其有特殊的润湿性能,同时还有防水、防污、抗腐蚀、抗结冰及抗油污等性能逐渐受到人们的青睐^[1]。超疏水织物的制备主要分为两类,第一是利用纳米粒子构筑粗糙基质来获得超疏水织物^[2],但是纳米粒子不仅会影响纤维材料本身的形貌、透气性及舒适性,而且它的易脱落性降低了纤维的超

疏水耐久性;第二是直接利用低表面能物质来构筑,如用含氟聚合物对纤维进行改性,无需引入纳米微粒^[3]。研究成果大多集中在如何构筑微纳米结构的粗糙基质方面,鲜见用多元共聚的含氟聚合物来构筑,直接用多元共聚的含氟聚合物来构筑以获得超疏水织物的同时而又不影响织物的应用性能,是值得研究的课题。

基金项目:国家自然科学基金青年基金(31600478);中国博士后科学基金(2015M581723);江苏省自然科学基金青年基金(BK20140145);江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政发[2014]37)

作者简介:郑君红(1993-),女,硕士,主要研究方向为纤维材料的功能整理。

联系人:张丹(1981-),男,博士,副教授,主要研究方向为纤维材料的功能整理。

棉纤维作为超疏水领域中应用最广泛的材料,近年来得到了的大力发展。棉纤维本身具有多层次微米纳米粗糙结构^[4-5],因此为制备超疏水织物提供了有利条件。含氟聚合物^[6-9]不仅具有良好的拒水拒油性,而且经其整理后的织物仍能保持柔软的手感及良好的透气性^[10-12],由于其价格昂贵及成膜性和附着性差等,所以通常会引入其他单体来进行改善。

本研究采用了三元共聚法,以全氟烷基乙基甲基丙烯酸酯(FEMA)为含氟单体,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)作为辅助共聚单体制备了含氟丙烯酸酯高聚物溶液。利用微米级粗糙结构的多孔纯棉薄布为基材,通过一次浸渍成膜、烘焙固化的整理工艺制得对水的静态接触角达 160°以上的超疏水棉织物,并对超疏水织物表面的结构形貌和应用性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

纯棉平纹机织布(纱线线密度:20tex×20tex,经密纬密:580 根/10cm×273 根/10cm,克重:122.6g/m²),依次用丙酮和水进行超声波洗涤,然后 80℃烘干。

FEMA(工业品),哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;St(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;MMA、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、过氧化苯甲酰(BPO),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;洗衣粉(型号:AATCC1993 WOB),东莞市丰易仪器有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,S-570 型),日本 Hitachi 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,VECTOR-22 型),德国布鲁克公司;核磁共振仪(INOVA-400 型),美国 Varian 公司;电子式织物强力机[YG(B)026D-250 型],温州大荣纺织标准仪器厂;织物透气量仪[YG(B)461E 型],宁波纺织仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型),上海精宏仪器设备有限公司;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;液滴形状分析仪(DSA100 型),广州贝拓仪器设备有限公司;色牢度摩擦仪[Y(B)571-II 型],美邦仪器公司;全自动数字织物折皱弹性仪[YG(B)541D-I 型],温州大荣纺织仪器有限公司;全自动白度计(WSD-III 型),广州沪瑞明仪器有限公司。

1.2 含氟丙烯酸酯高聚物的合成

在装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管和氮气导入管的 250mL 四口烧瓶中,依次加入 DMF、

FEMA、St 和 MMA 的混合物,通氮气去氧以后,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌加热至 70℃(搅拌速度为 250r/min),然后再称取 20mL DMF 溶液,添加 0.125g BPO 后,采用滴管逐滴加入上述溶液中,加料完毕,继续在 70~75℃反应 8h,反应完成后,冷却至室温,经过双键加成反应制得含氟丙烯酸酯高聚物。改变含氟单体的添加量,可制得一系列不同含氟量的共聚物溶液。

1.3 织物整理工艺

配制一定浓度的共聚物溶液,将洁净棉织物浸渍入该溶液中 1min,取出,采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)在 100℃预烘 5min,再在 120℃烘焙 3min,然后在干燥箱中平衡 24h 后进行性能测试。

1.4 样品测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,VECTOR-22 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。

采用核磁共振仪(¹H-NMR,INOVA-400 型,美国 Varian 公司)对样品进行测试,核磁测定内标为四甲基硅烷(TMS)。

采用扫描电子显微镜(SEM,S-570 型,日本 Hitachi 公司)对样品进行测试,整理前、后的棉织物样品在干燥箱中室温平衡 24h,抽真空喷金。

采用液滴形状分析仪(DSA100 型,广州贝拓仪器设备有限公司)对织物样品与水的静态接触角进行测试,水量为 5μL,当水滴与织物样品接触 10s 后读数,在同一样品的不同位置测量 5 次,取其平均值。

参照 JISL0217—79 103 水洗法,采用洗衣粉(AATCC1993 WOB 标准)对织物样品进行洗涤,洗衣粉用量 2g/L,洗衣粉与水的配合比为 1:40,水温 30℃,时间 5min,织物样品洗涤后用流水清洗 2 次,每次 2min,脱水,即完成 1 次水洗,分别洗涤不同次数后,采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)烘干,测定织物样品耐洗效果。

按照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》,采用色牢度摩擦仪[Y(B)571-II 型,美邦仪器公司]对整理后疏水织物进行耐磨性测试。

按照 GB/T 3923.1—2013 标准,采用电子式织物强力机[YG(B)026D-250 型,温州大荣纺织标准仪器厂]对样品进行断裂强力测试,取棉布及整理后织物样品,沿经向、纬向剪成 30cm×5cm 的织物,每个样品测 3 条样品,取平均值。

按照 GB/T 3819—1997 标准,采用全自动数字

织物折皱弹性仪[YG(B)541D-I型,温州大荣纺织仪器有限公司]对样品进行折皱回复角测试。

采用织物透气量仪[YG(B)461E型,宁波纺织仪器厂]按照 GB/T 5453—1997《纺织品 织物透气性的测试》对样品进行透气性测试,在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(65 \pm 2)\%$ 的标准大气压条件下进行。

采用全自动白度计(WSD-III型,广州沪瑞明仪器有限公司)对样品进行白度测试,织物样品折叠成8层,按照 GB/T 8424.2—2001 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

含氟丙烯酸酯高聚物的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 1735cm^{-1} 和 1205cm^{-1} 处明显出现了归属于酯基 $\text{C}=\text{O}$ 键以及 $\text{C}-\text{O}$ 键的强伸缩振动吸收峰;而 1150cm^{-1} 处的强峰以及 704cm^{-1} 处的弱峰则归属于分子 $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_3-$ 中的 $\text{C}-\text{F}$ 键,表明含氟丙烯酸酯高聚物分子中存在大量氟碳基团; $\text{C}-\text{F}$ 键的摇摆特征峰出现在 660cm^{-1} 处,与单取代苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外振动峰发生重合;另外, 1637cm^{-1} 、 1560cm^{-1} 和 1461cm^{-1} 处是苯环骨架的振动特征峰;在 3027cm^{-1} 附近的微弱特征峰为苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动; 2925cm^{-1} 处对应 $-\text{CH}_3-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰。研究结果表明:各个单体之间发生了聚合反应^[13-14]。

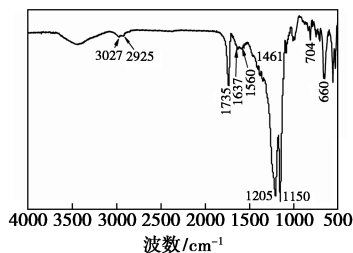


图1 含氟丙烯酸酯高聚物的 FT-IR 谱图

2.2 ^1H -NMR 分析

含氟丙烯酸酯高聚物的 ^1H -NMR 谱图见图 2。从图可以看出,与聚合物氟烷基有关的化学位移吸收峰(δ)主要发生在 $4.41(\text{h H})$ 和 $1.71(\text{i H})$ 处;与主链有关的 δ 主要发生在 $1.18(\text{e H})$ 、 $2.56(\text{f H})$ 处;与 St 链节中的苯环有关的 δ 则出现在 $5.9 \sim 6.5$ (b H 、 c H 、 d H) 处;另外 δ 为 $0.84(\text{a H})$ 和 $3.74(\text{g H})$ 的峰归属于聚合物分子中来自于 FEMA 和 MMA 链节的 a H 和 g H。可见,经聚合反应后, FEMA、St、MMA 确已通过共价键被化学键合在一起。

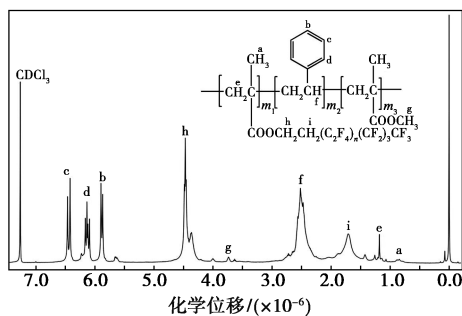


图2 含氟丙烯酸酯高聚物的 ^1H -NMR 谱图

2.3 棉织物 SEM 分析

棉纤维表面的微观形貌可影响其应用性能^[15]。整理后棉织物的 SEM 图见图 3。从图可以看出,整理后的棉织物纤维表面的条痕和沟壑只隐约可见,这是因为棉织物纤维经含氟丙烯酸酯高聚物整理后,表面包裹了一层均匀且致密的疏水膜,该层膜赋予织物优良的超疏水性能,接触角测定结果显示,在未处理棉纤维表面,水滴在 $3 \sim 6\text{s}$ 内被织物完全吸收,而经含氟丙烯酸酯高聚物溶液处理后,棉织物与水的静态接触角达到 160° ,具有较好的超疏水性能。

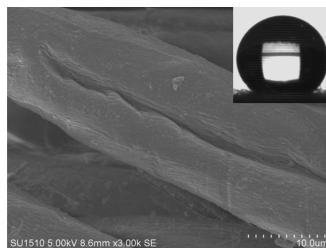


图3 整理后棉织物的 SEM 图

2.4 水洗次数对接触角的影响

整理后的棉织物采用洗衣粉分别皂洗 5、10、15、20、25 和 30 次,测试皂洗后织物与水的静态接触角,整理后棉织物皂洗次数对接触角的影响见图 4。从图可以看出,在未水洗前,整理后棉织物的静态接触角达到 162.74° ,具备超疏水能力,随着皂洗次数的增加,接触角呈下降趋势,经 5 次洗涤后,接触角为 149.46° ,几乎仍能达到超疏水的标准,具备良好的疏水效果;随着皂洗次数的进一步增加,疏水能力逐渐下降,30 次皂洗后,织物与水的接触角

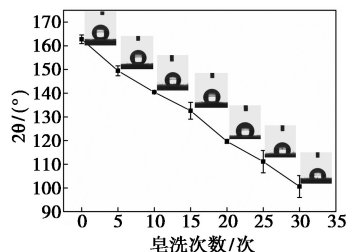


图4 整理后棉织物皂洗次数对接触角的影响

为 100°,仍表现出较好的疏水性能。

2.5 摩擦次数对接触角的影响

超疏水整理后的棉织物经 50、100、150、200、500 和 1000 次摩擦后,测试其与水的接触角,整理后棉织物摩擦次数对接触角的影响见图 5。从图可以看出,随着摩擦次数的增加,超疏水整理后棉织物的接触角逐渐减小,超疏水整理后棉织物经 50 次摩擦后,接触角仍达到超疏水标准(152°),具有良好的疏水效果;在超疏水整理后棉织物 200 次摩擦过程中,接触角下降较为明显。这是因为经含氟丙烯酸酯高聚物整理的棉织物,其表面有部分聚合物的吸附不够牢固,经过机械摩擦后这些粒子容易逐渐脱落,因而接触角会出现明显的下降;随着摩擦次数进一步增加,接触角减小趋势呈平缓态势,1000 次摩擦后,织物与水的接触角为 127°,仍表现出较好的疏水性能。

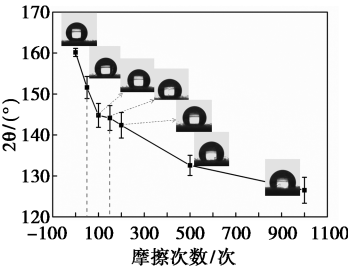


图 5 整理后棉织物摩擦次数对接触角的影响

2.6 棉织物物理机械性能分析

整理前后棉织物的物理机械性能见表 1。从表 1 可知,整理后棉织物的经向、纬向断裂强力分别达到 644N、334N,接触角达到 160°,已达到超疏水效果,与整理前棉织物相比白度及透气性能略有下降,而断裂强力和折皱回复角则略微增加。原因是经过含氟丙烯酸酯高聚物溶液浸渍后的棉纤维上形成一层均匀的薄膜,该膜在一定程度上降低了织物的白度与透气性能,但增加了织物的断裂强力和折皱回复角。总之,整理前后棉织物的物理机械性能变化不大,不会影响棉织物的服用性能。

表 1 整理前后棉织物的物理机械性能变化

样品	白度/ %	透气性/	断裂		折皱回复角		2θ/ (°)
		(mm· s ⁻¹)	强力/N		(T+W)/(°)		
			经向	纬向	急弹	缓弹	
未整理棉织物	93.87	101.45	621	313	194.3	230.4	—
整理后棉织物	93.41	83.70	644	334	207.6	259.8	160

3 结论

采用共聚反应合成了含氟丙烯酸酯高聚物,并

用于棉织物的疏水整理,成功制得具有超疏水性能的棉织物。合成的高聚物具有预期的分子结构,整理后棉织物的棉纤维表面包裹了一层均匀且致密的疏水膜,该层膜赋予织物优良的疏水性能,整理后棉织物与水的接触角达到 160°,断裂强力经向、纬向分别达到 644N、334N,经 5 次水洗或 50 次摩擦后织物仍能保持超疏水性能。

参考文献

[1] Huang P Y,Chao Y C,Tyan L Y.Enhancement of the water repellency durability of the fabrics treated by fluorinated nanocopolymer emulsions[J].Journal of Applied Polymer Science,2007,104(4):2451-2457.

[2] Zhang X,Shi F,Niu J,et al.Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application[J].Journal of Materials Chemistry,2008,18(6):621-633.

[3] Chen T L,Ghosh D S,Mkhitaryan V,et al.Hybrid transparent conductive film on flexible glass formed by hot-pressing graphene on a silver nanowire mesh[J].ACS Applied Materials and Interfaces,2013,5(22):11756-11761.

[4] Wang X,Zhi L J,Mullen K.Transparent,conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells[J].Nano Letters,2007,8(1):323-327.

[5] Qu A L,Wen X F,Pi P H,et al.Synthesis of composite particles through emulsion polymerization based on silica/fluoroacrylate-siloxane using anionic reactive and nonionic surfactants[J].Journal of Colloid and Interface Science,2008,317(1):62-69.

[6] Xiao X Y,Liu J F.Synthesis and characterization of fluorine-containing polyacrylate emulsion with core-shell structure[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2008,16(4):626-630.

[7] Huang J Q,Meng W D,Qing F L.Synthesis and repellent properties of vinylidene fluorine-containing polyacrylates[J].Journal of Fluorine Chemistry,2007,128(2):1469-1477.

[8] Chen Y J,Zhang C C,Chen X X.Emulsifier-free latex of fluorinated acrylate copolymer[J].European Polymer Journal,2006,42(3):694-701.

[9] 安秋风,袁俊敏,王前进,等.氟代聚丙烯酸酯的合成与膜形貌及疏水性能[J].高分子材料科学与工程,2011,27(2):16-19.

[10] 王薇,施秋萍,朱泉,等.含氟拒水拒油整理剂 WR-1 与防皱整理剂在棉织物上同浴整理探讨[J].印染助剂,2010,27(5):43-46.

[11] 陈从阳,曾林泉,陈启宏.有机氟三防整理的问题及对策[J].印染,2006,32(6):28-30.

[12] 朱洪敏,张明俊,孙仁斌,等.短链全氟烷基拒水拒油整理剂的合成及应用[J].印染,2009,35(8):5-7.

[13] Xiao X Y,Wang Y.Emulsion copolymerization of fluorinated acrylate in the presence of a polymerizable emulsifier[J].Colloids and Surfaces A-Physicochem Engineering Aspects,2009,348(1/3):151-156.

[14] 程时远,陈艳军.氟化丙烯酸酯聚合物的制备及表面性能的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2003,19(3):49-53.

[15] 薛朝华,章琳,贾顺田,等.超疏水阻燃棉织物的制备[J].印染,2015,41(4):21-24.