

UV 光固化型功能溶胶改性棉织物性能研究

殷允杰^{1,2} 王腾飞² 宋伟华² 赵 涛^{1*} 王潮霞²

(1.纺织面料技术教育部重点实验室(东华大学),上海 201620;

2.生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122)

摘 要 以正硅酸四乙酯(TEOS)为前驱体,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为乳化剂,盐酸为催化剂,制备 SiO₂ 水溶胶,加入一定量的双键偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPS)、十二烷基三乙氧基硅烷(DTES)和光引发剂 1173 制得 UV 光固化型功能溶胶。棉织物经功能溶胶浸轧处理和 UV 光固化后形成超疏水表面,其表面接触角可达 150°。当硅烷偶联剂为 8%(质量分数)DTES,光固化时间为 40s,改性织物表面接触角达到 150.63°,织物为超疏水状态。织物经过 10 次皂洗处理后仍具有一定的疏水效果,织物的拉伸断裂强力提高,而柔软性、透气性、透水性减弱。

关键词 功能溶胶,UV 光固化,超疏水性,棉织物

Research on property of cotton fabric modified by UV-cured functional sol

Yin Yunjie^{1,2} Wang Tengfei² Song Weihua² Zhao Tao¹ Wang Chaoxia²

(1.Key Laboratory of Textile Science & Technology (Donghua University),Ministry of

Education,Shanghai 201620;2.Key Laboratory of Eco-Textile (Jiangnan University),

Ministry of Education,Wuxi 214122)

Abstract With tetraethylorthosilicate(TEOS) as precursor,sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) as the emulsifier,hydrochloric acid as catalyst,SiO₂ hydrosol was prepared.The functional sol was prepared by adding γ -methacryloxy propyl trimethoxyl silane(MPS) double bond coupling agent,dodecyl triethoxy silane(DTES) and light initiator 1173.After the cotton fabric was treated with the functional sol and cured with UV light,the fabric surface was superhydrophobic,and the contact angle reached 150°.When DTES was 8% and the light curing time was 40s,the contact angle of modified fabric surface was 150.63°,and the fabric surface was superhydrophobic.After soaping 10 times,the treated fabric surface still presented certain hydrophobic effect.The tensile breaking strength was improved, but the softness,gas permeability and water permeability were reduced.

Key words functional sol,UV light curing,superhydrophobicity,cotton fabric

纺织品表面润湿调控性在智能纺织品的开发中具有重大研究意义,高性能的疏水纺织品具有自清洁、防沾污及抗粘着等优良特点^[1-2]。具有疏水性能的纺织品不仅在医疗、军用等方面得到广泛应用,在日常生活中也具有广泛的应用^[3]。溶胶-凝胶法具有反应温度低、工艺简单、反应易控制、改性容易等特点,其可以在织物表面形成具有较好牢度的透明氧化物薄膜,可赋予织物优异的疏水性^[4-5]。溶胶-凝胶法整理到织物上后,为了提高硅羟基的交联程度,需要在较高温度下对织物进行焙烘^[6-8]。而酸性溶胶整理的织物在焙烘过程中会使得纤维素纤维降

解,导致织物强力严重受损^[9]。UV 光固化的方法较传统热固法具有固化时间短、能量密度大、化学效应强等特点^[10-11]。这种固化方法被广泛用于材料改性以及高聚物固化反应中。它的改性过程一般不需要水作介质,较传统的工艺来说它省去了烘干和废水处理阶段,最重要的是减少了热处理过程对材料的损伤^[12-13]。

本研究通过溶胶-凝胶法制得 SiO₂ 溶胶,并将含双链的 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷和长烷基疏水链的十二烷基三乙氧基硅烷杂化其中,采用 UV 光固化的方法使其固着在织物表面,赋予织

基金项目:国家自然科学基金(51403083);中国博士后科学基金(2016M590409);纺织面料技术教育部重点实验室开放课题(KLTST201603);江苏省博士后科研资助计划(1601202C)

作者简介:殷允杰(1983-),男,博士,副教授,主要研究方向为生态纺织染整加工技术。

联系人:赵涛(1965-),男,研究员,博士研究生导师,主要从事纺织品染整工艺与理论研究。

物优异的疏水性能。研究了 UV 光引发的原理及织物疏水性能,并重点分析改性织物的力学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纯棉府绸机织物(经退浆和精练,141.0g/m²,经纱支数和纬纱支数 40×40,经纬密度 133 根/英寸×72 根/英寸);正硅酸四乙(TEOS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、盐酸、无水碳酸钠,均为分析纯,国药化学(上海)试剂有限公司;γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPS)、十二烷基三乙氧基硅烷(DTES),均为工业纯,曲阜晨光化工有限公司;光引发剂 1173(工业纯),南京瓦力化工科技有限公司。

液滴形状分析仪(DSA100 型),德国 Krüss GmbH 公司;扫描电镜(SEM,JSM-5610 型),日本日立株式会社;焙烘机(R-3 型),台湾瑞比染色仪器有限公司;A 耐洗色牢度试验机(SW-12 型),无锡纺织仪器厂;数字式透气量仪器(YG461E 型),宁波纺织仪器厂;织物风格仪(KES-FB 型),日本加藤株式会社;热重分析仪(TG,TGA/SDTA851E 型),瑞士梅特勒公司。

1.2 UV 光固化型功能溶胶的合成

称取 6.0g TEOS 和 100.0g 去离子水,混合并加入 0.4g/L SDBS,于室温下剧烈搅拌 1h,均匀分散后逐滴加入 3mL 0.1mol/L 盐酸,搅拌反应 3h,静置一段时间,制得 SiO₂ 水溶胶。

取含量 2%(wt,质量分数,下同)MPS 逐滴加入已经配制好的 SiO₂ 水溶胶中,在磁力搅拌器上常温搅拌 1h,之后取一定量(质量分数分别为 2%、4%、6%、8% 和 10%)DTES 于烧杯中,在磁力搅拌器上常温搅拌 3h,即制得 5 种 UV 光固化型功能溶胶。

1.3 改性棉织物的合成

在上述 5 种 UV 光固化型功能溶胶中添加 2% 光引发剂 1173 并于磁力搅拌器上搅拌 10min。棉织物预清洗和烘干后,在上述 UV 光固化型功能溶胶中浸轧处理,两浸两轧(轧液率 80%),在 50℃ 下预烘 20min,在 UV 灯箱中光固化 40s,得改性棉织物,备用。

1.4 性能测试

室温条件下,用液滴形状分析仪进行接触角测试,在改性棉织物上剪取 10mm×25mm 的小试样制成测试样,将 5μL 蒸馏水水珠滴在棉织物上,等

待 3s 后进行拍照,进行接触角测试,每个样品需测定 3 次,取平均值。

采用 FT-IR 对棉织物表面物质进行分析,将棉织物按照规定尺寸制好样品,样品尺寸 3cm×4cm,测试环境为室温 21±5℃,湿度≤65%。

采用 TG 对棉织物进行测试,测试前需经干燥处理,在氮气氛围下,将织物完全剪碎并控制织物样品质量在 3~5mg,升温范围为 25~500℃,升温速度为 10℃/min。

采用风格仪对棉织物的拉伸、剪切性能、弯曲刚度、弯曲滞后矩、压缩以及厚度性能进行测试,用来表征棉织物的手感性质。实验需在恒温恒湿环境下进行,样品尺寸大小为 20cm×20cm,经向和纬向各进行一次测试。

透水性能可用来表征棉织物润湿性能以及水穿透棉织物的能力,可自行设计实验用来表征对比,准备若干样品,样品尺寸与滤纸保持一致,实验时将棉织物样品放在漏斗上,将漏斗下方放置一个量筒用以测量水透过棉织物的量,取相同体积的水倒入漏斗中,用秒表进行计时,记录 1min 内量筒中水的体积。透过棉织物的水分越少,棉织物的疏水性越好。

2 结果与讨论

2.1 UV 光固化对功能溶胶成膜透明性的影响

将 UV 光固化型功能溶胶(DTES 含量 8%)均匀涂在玻璃片上进行 UV 光固化,探究溶胶成膜透明性,结果见图 1。

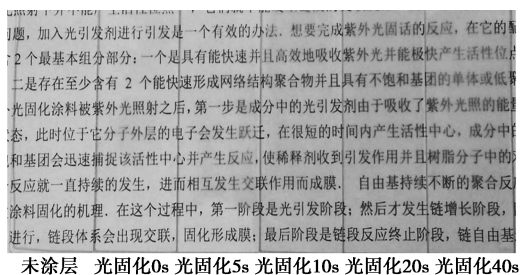


图 1 UV 光固化时间对 UV 光固化型功能溶胶成膜透明性的影响

由图可知,经过 UV 光固化后,UV 光固化型功能溶胶在玻璃片表面均能形成膜结构,具有较好的成膜性,并且随着光固化时间的增长,其表面的膜结构越来越稳定牢固。成膜之后玻璃片的透明度都发生一定的变化,随着光固化时间的延长,膜的透明度降低,但仍具有一定的透明性。经过 UV 光固化后,双键偶联剂的双键打开相互交联形成更稳定的三维结构,光固化的时间越长,固化的程度越彻底,

形成的膜越稳定。

2.2 FT-IR 分析

原棉织物和改性棉织物(DTES 含量 8%)的 FT-IR 谱图见图 2。

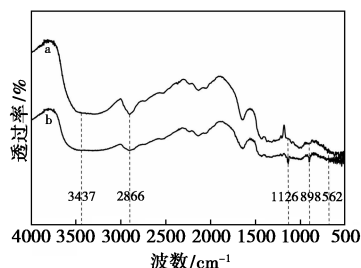


图 2 原棉织物(a)和改性棉织物(b)(DTES 含量 8%)的 FT-IR 谱图

由图可知,原棉织物在 3437cm^{-1} 处较宽峰属于—OH 的伸缩振动吸收峰, 2866cm^{-1} 处为亚甲基 C—H 伸缩振动峰, 1640cm^{-1} 处为水羟基的弯曲振动峰。改性棉织物(DTES 含量 8%)在 3437cm^{-1} 处的—OH 伸缩振动吸收峰和 2866cm^{-1} 处的亚甲基的 C—H 伸缩振动峰强度都有所降低,说明棉织物表面已覆盖成膜物质,另外 1126cm^{-1} 和 899cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Si 的反对称、对称伸缩振动峰,说明棉织物表面沉积了一层 SiO_2 膜。

2.3 TG 分析

原棉织物和改性棉织物(DTES 含量 8%)的 TG 曲线见图 3。由图可知,当温度升高至 500°C 时,原棉织物的剩余量达到最低,为 2.67%,此时棉织物几乎完全被分解。而改性棉织物在 500°C 时的剩余量为 10.01%,说明改性棉织物表面已接有长链疏水偶联剂的 SiO_2 颗粒。因此,经过浸轧处理和 UV 光固化处理后,UV 光固化型功能溶胶膜已沉积在棉织物表面。

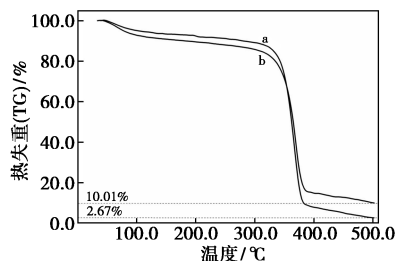


图 3 原棉织物(a)和改性棉织物(b)(DTES 含量 8%)的 TG 曲线图

2.4 DTES 含量对改性棉织物疏水性能的影响

DTES 含量对改性棉织物疏水性能的影响见图 4。

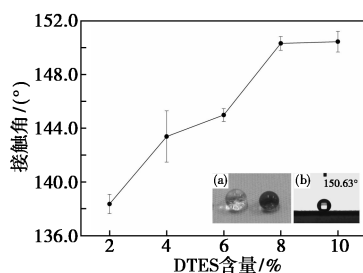


图 4 DTES 含量对改性棉织物疏水性能的影响
(插图 a 为液滴在织物上形态;插图 b 为织物接触角图)

由图可知,当 DTES 含量不同时,改性棉织物表面所表现出的疏水效果不同,改性棉织物的接触角随 DTES 含量增大而增大。 Si—O—Si 的键角为 110° , O—Si—O 的键角为 130° ,这种结构可使存在于 Si—O 间的甲基在较大空间内旋转,并且甲基可将 Si—O 键包裹在其中,因此产生较强拒水性。DTES 水解后能与棉织物上的羟基发生反应,显著降低改性棉织物的表面张力,并且随着 DTES 含量的增大,表面张力降低的也就越多,改性棉织物表现的疏水性越强^[14-16]。从原子水平分析,与不旋转的甲基相比,旋转中甲基的氢原子占据的空间大大增加,增加了相邻分子间的距离并且显著降低了表面能。当 SiO_2 颗粒在织物中固着,与其连接的长链硅烷同时也在织物表面发生沉积,较好提高了改性棉织物表面的粗糙度,溶胶与棉织物在高温焙烘后发生结合,显著提高了棉织物的表面疏水性。同时伴随着 DTES 的水解,产生的一 OH 基团也随之增多,使棉纤维及 DTES 交联更充分,最终导致改性棉织物的疏水性也随之提高,其接触角为 150.63° ,达到超疏水级别(150° 以上)(图 4 插图)。但当 DTES 含量大于 6% 时,改性棉织物接触角的增大幅度都有所减小,DTES 含量大于 8% 时,改性棉织物接触角几乎不再变化,这是因为烷基碳链都是连接在 SiO_2 颗粒表面,由于空间位阻效应,DTES 含量达到一定值后, SiO_2 颗粒表面无法再连接更多的烷基碳链,即在棉织物表面形成的疏水成分达到最大值,其后随着 DTES 含量增加,改性棉织物疏水效果几乎不再变化。

2.5 DTES 含量对改性棉织物透水性的影响

DTES 含量对改性棉织物透水性的影响见表 1。由表可知,原棉织物的透水性较强,在 1min 内透过棉织物的水的体积为 150mL,明显高于改性棉织物。但改性棉织物的透水性也相差较大,这是因为随着 DTES 含量的增加,改性棉织物的透水性降低。在 DTES 含量大于 4% 时,UV 光固化型功能

溶胶处理的棉织物在 1min 内的透水量为 0mL。产生上述不同现象的原因主要有两方面,一是因为改性棉织物的孔隙率远远小于未改性棉织物,透过水的含量在一定程度上有所降低;二是改性棉织物表面覆盖一层疏水性膜物质,使其表面张力和表面能都有所降低,产生了疏水性表面,水分无法透过棉织物的空隙^[17]。

表 1 DTES 含量对改性棉织物透水性的影响

样品	DTES 含量/%	透水量/mL
原棉织物	0	150
	2	22
	4	0
改性织物	6	0
	8	0
	10	0

2.6 棉织物风格

改性棉织物(DTES 含量 8%)的风格测试结果见表 2。

表 2 改性棉织物(DTES 含量 8%)的风格测试结果

指标	原棉织物		改性棉织物	
	经向	纬向	经向	纬向
拉伸线性度	0.86	0.85	0.85	0.82
拉伸能量/(N·cm·cm ⁻²)	3.80	17.50	5.90	18.65
拉伸回弹性/%	68.42	42.57	57.63	40.21
剪切刚度/(N·cm ⁻¹ ·deg ⁻¹)	2.52	2.03	2.73	2.04
$\ddot{O}=0.5^\circ$ 滞后力/(N·cm ⁻¹)	3.13	2.60	3.48	2.50
$\ddot{O}=5^\circ$ 滞后力/(N·cm ⁻¹)	6.90	7.83	7.45	8.10
弯曲刚度/(N·cm ² ·cm ⁻¹)	0.1342	0.0317	0.1483	0.0334
弯曲滞后矩/(N·cm·cm ⁻¹)	0.0764	0.0117	0.0800	0.0131

由表可知,改性棉织物的拉伸线性度与拉伸回弹性均有所降低,经向方向降低率分别为 1.16%和 15.77%,纬向降低率分别为 3.53%和 5.54%,表明改性棉织物的柔软感以及棉织物的变形回弹性均有所降低。而改性棉织物的拉伸能量有所提高,经向提高率和纬向提高率分别为 55.26%和 6.57%,表明改性棉织物的变形抵抗能力得到提高。同时,改性棉织物的剪切刚度在经向上有所提高,提升率为 8.33%,且改性棉织物经向上在 $\ddot{O}=0.5^\circ$ 和 $\ddot{O}=5^\circ$ 时的滞后力有所提高,分别提高了 11.18%和 7.97%,纬向方向分别提高了 0.498%和 3.45%。说明改性棉织物在经向上的畸变抵抗能力和畸变回弹性提高更显著。同时,由表可知,改性棉织物在经向和纬向的弯曲刚度分别增大了 10.51%和

5.36%,弯曲滞后矩分别增大了 4.71%和 11.97%。弯曲刚度和弯曲滞后矩的增大说明棉织物偏硬,手感下降。产生上述变化的主要原因是功能溶胶处理后的棉织物表面形成了一层致密的膜结构,使其表面力学性质和风格发生了一定变化。但由于数据增大不多,改性棉物手感整体无显著变化。

3 结论

使用 DTES 作为疏水偶联剂时,改性棉织物的接触角可达到 150.63°,达到超疏水状态。改性棉织物表面的接触角随 DTES 含量的增大呈上升趋势,当 DTES 含量达到 8%时,改性棉织物表面接触角达到一定值后不再上升。改性棉织物的断裂强力得到了提高,柔软感、变形回弹性、透气性减弱,透水性也减小。

参考文献

- [1] Kim Y N, Shao G N, Jeon S J, et al. Sol-gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO₂-SiO₂ aerogels and their photocatalytic property under UV irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231(9): 502-511.
- [2] 庄伟, 徐丽慧, 徐壁, 等. 改性 SiO₂ 水溶胶在棉织物超疏水整理中的应用[J]. 针织工业, 2011, 32(10): 68-68.
- [3] Dou W W, Wang P, Zhang D, et al. An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO₂ film by sol-gel method [J]. Materials Letters, 2015, 167: 69-72.
- [4] 郭宁. 电化学沉积法 SiO₂ 水溶胶织物表面疏水性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [5] Darmanin T, Tarrade J, Celia E, et al. Superoleophobic meshes with relatively low hysteresis and sliding angles by electropolymerization: importance of polymer-growth control [J]. Chempluschem, 2014, 79: 382-386.
- [6] El-Maiss J, Darmanin T, de Givenchy E T, et al. Superhydrophobic surfaces with low and high adhesion made from mixed (hydrocarbon and fluorocarbon) 3, 4-propylenedioxythiophene monomers [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2014, 52: 782-788.
- [7] 李倩. 纳米 TiO₂/SiO₂ 复合微粒的制备及在棉织物抗紫外超疏水整理上的应用[D]. 上海: 上海工程技术大学, 2016.
- [8] 冯磊, 徐壁, 蔡再生. 导电双疏涤纶织物制备与性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 91-95.
- [9] 徐丽慧, 蔡再生, 沈勇, 等. 超疏水棉织物的硅水溶胶制备法[J]. 印染, 2014, 40(5): 5-9.
- [10] Darmanin T, de Givenchy E T, Amigoni S, et al. Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes [J]. Adv Mater, 2013, 25: 1378-1394.
- [11] Wu L K, Hu J M, Zhang J Q. One step sol-gel electrochemistry for the fabrication of superhydrophobic surfaces [J]. J Mater Chem A, 2013, 1: 14471-14475.

(下转第 218 页)