



短链含氟聚丙烯酸酯功能整理剂的制备及应用

周克^{a,b},郝海涛^{a,b},陈旭^{a,b},朱文浩^{a,b},于梦瑶^{a,b},李永强^{a,b,c}

(浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 生态染整技术教育部工程研究中心;

c. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 为制备耐水洗性能优良的三防整理剂,以丙烯酸十三氟辛酯(Tridecooctyl acrylate, C6F)和丙烯酸十八酯(Octaglycidyl acrylate, SA)为主要单体,甲基丙烯酸缩水甘油酯(Glycidyl methacrylate, GMA)为交联单体,通过细乳液聚合制备了一种短链含氟丙烯酸酯共聚物细乳液,并将其作为整理剂应用在棉织物上;通过红外光谱分析、粒径分析和热重分析对乳液进行表征,采用场扫描电镜和X射线光电子能谱仪对棉织物表面结构进行分析,探究C6F和SA的用量对该共聚物薄膜表面能的影响。结果表明:当C6F质量分数为50%,SA质量分数为25%时,共聚物薄膜的表面能低至9.16 mN/m;整理后棉织物的水接触角为150.8°,橄榄油接触角为141.2°,拒水等级4级,拒油等级4级,耐沾污等级5级;整理后棉织物经过20次水洗后水接触角仍有135.7°,橄榄油接触角为124.8°,表现出良好的耐水洗性能。该文可为制备短链C6型含氟丙烯酸酯共聚物提供数据参考。

关键词: 短链含氟丙烯酸酯;细乳液聚合;棉织物;三防性能;耐水洗性能

中图分类号: TQ314

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)01-0074-08

引文格式: 周克,郝海涛,陈旭,等. 短链含氟聚丙烯酸酯功能整理剂的制备及应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(1):74-81.

Reference Format: ZHOU Ke, HAO Haitao, CHEN Xu, et al. Preparation and application of short chain fluorinated polyacrylate functional finishing agent[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2024,51(1):74-81.

Preparation and application of short chain fluorinated polyacrylate functional finishing agent

ZHOU Ke^{a,b}, HAO Haitao^{a,b}, CHEN Xu^{a,b}, ZHU Wenhao^{a,b}, YU Mengyao^{a,b}, LI Yongqiang^{a,b,c}

(a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk);

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education;

c. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To prepare a three-proof finishing agent with good water-resistant properties, a short chain fluorinated polyacrylate miniemulsion was prepared by miniemulsion polymerization with tridecooctyl acrylate (C6F) and octaglycidyl acrylate (SA) as main monomers and glycidyl methacrylate (GMA) as crosslinked monomer, and was applied as a finishing agent on cotton fabrics. The emulsion was characterized by infrared spectrum analysis, particle size analysis and thermogravimetric analysis, and the surface structure of cotton fabrics was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The influence of the amount of C6F and SA on the surface energy of this copolymer film was investigated. The results showed that the surface energy of the copolymer film was 9.16 mN/m when the mass fraction of C6F was 50% and the mass fraction of SA was 25%. The finishing cotton fabric had a water contact angle of 150.8°, an olive oil contact angle of 141.2°, a water

收稿日期: 2023-04-27 网络出版日期: 2023-07-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103068); 浙江省自然科学基金项目(LY21E030019); 中国纺织工业联合会科技指导性项目(20190211)

作者简介: 周克(1997—),男,山西忻州人,硕士研究生,主要从事生态染整技术方面的研究。

通信作者: 李永强, E-mail: yqqli@163.com

repellency class 4, an oil repellency class 4 and a stain resistance class 5. After 20 washes, the water contact angle of the finished cotton fabric was still 135.7° , and the olive oil contact angle was 124.8° , demonstrating good water washing resistance. The results can provide data reference for the preparation of short chain C6 fluorinated acrylate copolymer.

Key words: short chain fluorinated acrylate; miniemulsion polymerization; cotton fabric; three-proof performance; water washing resistance

0 引 言

目前,国内市场上常用的三防整理剂大多数为长碳链含氟三防整理剂(C_nF_{2n+1} , $n \geq 8$),由于其分解产物含有对环境有害的全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)和全氟辛酸(PFOA),现已经被禁止使用^[1-4],因此目前学界主要研究开发环境友好的短链含氟整理剂和无氟整理剂。短链含氟三防整理剂(C_nF_{2n+1} , $n \leq 6$)借助氟原子的低表面张力实现三防效果,相比无氟整理剂在拒油功能方面具有显著优势^[5-6]。但是短链含氟三防整理剂的氟碳链段较短,结晶性较差,易发生表面重组,而且在高温作用下氟碳短链难以整齐地迁移并排列在织物表面,因此其拒水拒油性能很难与长链 C8 型三防整理剂相媲美。目前已有研究通过在聚合过程中引入长链单体来提高聚合物的结晶性,从而提高短链含氟三防整理剂的拒水拒油性能。Zhang 等^[7]、Jiang 等^[8]利用细乳液聚合法制备了一系列 C4、C6 类全氟烷基丙烯酸酯/硬脂酸酯类共聚物,硬脂酸酯的碳氢侧链与氟化侧链具有协同作用,可以有效提高共聚物的拒水拒油性能。Qiu 等^[9]以全氟丁基丙烯酸酯为含氟单体,结合长链单体丙烯酸十八酯和交联剂乙烯基三乙氧基硅烷,通过细乳液聚合法制备了一种短链 C4 自交联型含氟聚丙烯酸酯杂化乳液,丙烯酸十八酯侧链和交联结构对限制全氟烷基短链的表面重组具有协同作用,同时交联单体的加入提高了聚合物乳胶膜的耐水性和力学性能。

短链含氟三防整理剂由含氟单体与其他功能性单体通过乳液聚合法共聚制得^[10-11]。相对于常规乳液聚合,细乳液聚合具有高聚合速率、高转化率和乳液粒径可控等优势,并且其液滴成核的机理使其特别适用于高疏水的单体混合体系^[12-13]。曹佳等^[14]以甲基丙烯酸十三氟辛酯为含氟单体,结合长链单体甲基丙烯酸十八酯和交联单体 N-羟甲基丙烯酰胺,以细乳液聚合法制备了一种耐久型短链含氟防水剂,整理后的棉织物经过 20 次水洗,水接触角仍有 136.7° ,具备较好的耐水洗性;但是 N-羟甲基丙

烯酰胺具有一定的致癌性,已被限制使用。蔡露等^[15]以全氟己基乙基丙烯酸酯为含氟单体,结合交联单体 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,制备了一种自交联氟化聚丙烯酸酯乳液,整理后棉织物的耐水洗性能得到提高,但是 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的使用降低了棉织物的拒水效果。因此,寻找合适的交联单体,同时赋予棉织物良好的耐水洗性能和拒水拒油效果具有重要意义。

本文以含氟单体丙烯酸十三氟辛酯(Tridecooctyl acrylate, C6F)和长链单体丙烯酸十八酯(Octaglycidyl acrylate, SA)为主要原料,引入环保型交联单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(Glycidyl methacrylate, GMA),通过细乳液聚合法制备了一种短链 C6 型含氟丙烯酸酯共聚物细乳液,并探究其在棉织物上的应用性能,在保证整理棉织物拒水拒油效果良好的情况下,提高其耐水洗性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

织物:纯棉织物(平方米质量 200 g/m^2 ,浙江同辉纺织股份有限公司)。

试剂:丙烯酸十三氟辛酯(C6F, 96%),购自哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;丙烯酸十八酯(SA, 97%)和 2,2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐(AIBA, 98%),购自百灵威科技有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA, 99%)、丙烯酸丁酯(BA, 99%)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA, 99%)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)与脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9, 99%),均购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 短链含氟丙烯酸酯共聚物乳液的合成

取 0.48 g CTAB 与 0.16 g AEO-9 溶于去离子水,配制成水溶液;将总质量 8 g 的混合单体 C6F、SA、MMA、BA 和 GMA 均匀搅拌,然后逐滴滴入乳化剂水溶液中,经剧烈搅拌 $15 \sim 20 \text{ min}$ 后形成预乳液;继续通过超声波细胞粉碎机(超声条件:功率 270 W ,超声 2 s ,间隔 1 s)在冰浴环境中超声分散

8 min,随后在氮气氛围下升温至 75 ℃;将 0.08 g 引发剂 AIBA 配制成水溶液,通过微量注射泵匀速注入反应体系中引发反应,保温反应 5 h;最后将反应体系冷却至室温,得到短链含氟丙烯酸酯共聚物乳液。

1.2.2 短链含氟丙烯酸酯共聚物薄膜的制备

将载玻片固定在实验涂布机的玻璃板上;在载玻片上滴加约 0.1 g 的乳液,用刮涂法将乳液均匀地涂于载玻片上;待室温干燥成形,在 60 ℃ 下于真空烘箱内干燥 48 h,达到恒重;然后在 160 ℃ 下焙烘 5 min,自然冷却至室温,得到短链含氟丙烯酸酯共聚物薄膜。

1.2.3 整理工艺

配制短链含氟丙烯酸酯共聚物乳液(60 g/L,调节 pH 值为 9~10)→二浸二轧(浸渍 15 min,轧液率 75%~80%)→预烘(100 ℃,3 min)→焙烘(170 ℃,4 min)→回潮(室温,24 h)。

1.3 测试方法

1.3.1 红外光谱分析

采用 Nicolet iS20 红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)测试共聚物薄膜的特征基团吸收峰,光谱扫描范围 4000~500 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,分辨率 4 cm^{-1} 。

1.3.2 乳液粒径及 Zeta 电位测试

将待测乳液稀释 10 倍后放入比色皿内,采用 Zetasizer Nano ZS90 纳米粒度仪(英国马尔文仪器公司)对乳液的粒径、多分散指数(PDI)和 Zeta 电位进行测试,并取 3 次测试的平均值作为最终值。

1.3.3 静态接触角及表面能测试

采用 DSA 20 型光学接触角测量仪(德国克鲁斯公司)测定共聚物薄膜和整理后棉织物的静态接触角,水滴体积 3.0 μL ,二碘甲烷(CH_2I_2)体积 0.5 μL 。共聚物薄膜的表面能^[13]按式(1)~(2)计算:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d}\left(\frac{\sqrt{\gamma_1^d}}{\gamma_1}\right) + 2\sqrt{\gamma_s^p}\left(\frac{\sqrt{\gamma_1^p}}{\gamma_1}\right) \quad (2)$$

其中: θ 为接触角, (°); γ_s 为材料表面能, mN/m ; γ_s^d 和 γ_s^p 分别为材料表面的色散和极性组分, mN/m ; γ_1 为被测液体的表面张力, mN/m , γ_1^d 和 γ_1^p 为被测液体的色散组分和极性组分, mN/m 。水的 γ^p 和 γ^d 为 51.0 mN/m 和 21.6 mN/m ,二碘甲烷的 γ^p 和 γ^d 为 0 mN/m 和 50.2 mN/m 。

1.3.4 热重分析

采用 NETZSCH STA 449F3 型热重仪器(德国

Netzsch 公司)分析共聚物薄膜的热稳定性。在氮气环境下,将 10 mg 共聚物薄膜干燥样品置于热重仪,设置温度范围 30~800 ℃,升温速率 20 ℃/min,观察其热降解情况。

1.3.5 织物表面形貌观察

采用场发射扫描电子显微镜 FESEM(德国 Carlzeiss 公司)对处理前后织物表面形貌进行观察,电压 1 kV。

1.3.6 织物 XPS 测试

采用 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)分析棉织物整理前后的表面成分。

1.3.7 织物三防性能测试

整理后棉织物的拒水等级测试根据 GB/T 4745—2012《纺织品 防水性能的检测和评价 沾水法》进行,拒油等级测试根据 GB/T 19977—2014《纺织品 拒油性 抗碳氢化合物试验》进行,耐油污等级测试根据 GB/T 30159.1—2013《纺织品 防污性能的检测和评价 第 1 部分:耐沾污性》液态沾污法(酱油)进行。

1.3.8 织物白度测试

棉织物整理前后的白度等级测试根据 GB/T 17644—2008《纺织纤维白度色度试验方法》进行。同块样品分别测试 3 次,取其平均值作为结果。

1.3.9 织物手感测试

根据 FZ/T 01054.1—1999《织物风格试验方法 总则》中的测试方法,通过智能风格仪(美国 Nucybrtek 公司)测试整理前后棉织物的手感值,包括硬挺度、柔软度、光滑度。

1.3.10 织物透湿性测试

整理前后棉织物的透湿性能根据 GB/T 12704.2—2009《纺织品 织物透湿性试验方法 第 2 部分:蒸发法》中的正杯法测试。将棉织物固定在装有 34 mL、38 ℃ 水的透湿杯上,置于测试箱中平衡 1 h,待箱内温度达到 38 ℃,相对湿度达到 50% 后进行测试,同块样品分别测试 3 次,取其平均值作为结果。

1.3.11 织物耐水洗性能测试

根据 GB/T 8629—2017《纺织品 试验用家庭洗涤和干燥程序》试验方法中的洗涤程序 3N,对织物进行水洗后翻转干燥。

2 结果与讨论

2.1 含氟单体用量对乳液性能的影响

保持单体总质量不变(其中 SA、MMA 和 BA

质量比为 2:1:1,GMA 质量为单体总质量的 3%),改变含氟单体 C6F 的用量,探讨不同含氟单体 C6F 用量(占单体总质量)对共聚物薄膜接触角和表面能的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可见,随着 C6F 用量的增加,薄膜的表面能呈降低趋势,当氟单体用量达到 50%时,膜表面能降至最低 9.16 mN/m。这是由于随着含氟单体用量的增加,共聚物中的含氟基团数量增加,膜表面存在大量的含氟基团导致表面能降低,接触角增大。当 C6F 用量超过 50%时,膜表面能不是趋于平衡而是略有增大。这可能是因为过量的含氟基团使得共聚物的电负性增大,乳液聚合体系分散不均匀,导致反应不充分,乳液性能受到影响,从而降低了接触角,表面能增大^[16]。同时氟单体价格较高,减少含氟单体的用量会降低一定的成本,故优选 C6F 质量分数为 50%。

表 1 不同 C6F 质量分数的共聚物薄膜对水和二碘甲烷的静态接触角和表面能

C6F 质量 分数/%	$\theta_{\text{water}}/(^{\circ})$	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}/(^{\circ})$	$\gamma_s/$ (mN·m ⁻¹)
35.00	110.0±0.4	98.3±0.5	11.15
43.75	114.5±0.3	98.8±0.4	10.13
47.50	116.7±0.3	99.6±0.2	9.57
50.00	117.1±0.6	100.8±0.7	9.16
56.25	115.7±0.7	99.4±0.4	9.77
62.50	114.7±0.4	100.5±0.3	10.19

注: θ_{water} 为水接触角, $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ 为二碘甲烷接触角。

2.2 长链非氟单体用量对乳液性能的影响

保持单体总质量不变(其中 MMA 和 BA 质量比为 1:1,C6F 质量分数为 50%,GMA 质量为单体总质量的 3%),改变 SA 的用量,探讨不同 SA 用量(占单体总质量)对共聚物薄膜接触角和表面能的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可见:随着 SA 用量的增加,膜表面能呈递减趋势。这是因为 SA 的侧链长链烷基具有良好的结晶性,引入其可以增强聚合物的结晶性,共聚单体中的结晶长碳氢侧链可以限制表面氟化分子运动,从而促进含氟共聚物的拒水拒油性能^[7]。当 C6F 和 SA 质量比为 2:1 时,膜表面能达到最低;继续增大 SA 比例,膜表面能增大。其原因可能是由于 SA 具有强疏水性,在水中溶解度较小,用量过多时乳液易凝聚,并且过多的长碳链段会包覆 C6F 的短链^[17],导致膜表面的含氟基团减少,膜表面能增大。因此,优选 SA 质量分数为 25%。

2.3 乳液性能分析

根据上述研究,对最佳单体配比(C6F 和 SA 质

表 2 不同 SA 质量分数的共聚物薄膜对水和二碘甲烷的静态接触角和表面能

C6F 和 SA 质量比	SA 质量 分数/%	$\theta_{\text{water}}/(^{\circ})$	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}/(^{\circ})$	$\gamma_s/$ (mN·m ⁻¹)
2.6:1.0	19.2	111.3±0.3	97.2±0.5	11.17
2.4:1.0	20.8	114.2±0.2	97.8±0.6	10.48
2.2:1.0	22.7	117.0±0.5	99.8±0.6	9.47
2.0:1.0	25.0	117.6±0.8	100.6±0.4	9.16
1.8:1.0	27.8	115.6±0.3	100.0±0.7	9.61
1.6:1.0	31.2	113.1±0.2	98.7±0.6	10.40

量比为 2:1,MMA 和 BA 质量比为 1:1,GMA 质量为单体总质量的 3%)合成的乳液进行相关性能表征。

2.3.1 红外光谱

共聚物薄膜的红外光谱图如图 1 所示。其中 GMA 交联样品为上述最佳单体配比合成的乳液,原样为单体配比(C6F 和 SA 质量比为 2:1,MMA 和 BA 质量比为 1:1)合成的乳液。由图 1 可见:2920、2854 cm⁻¹ 和 1460 cm⁻¹ 处峰值为甲基—CH₃ 和亚甲基—CH₂ 中 C—H 键的伸缩振动峰,1734 cm⁻¹ 处峰值为—C=O 的伸缩振动,1238~1080 cm⁻¹ 处峰值为—CF₂ 和—CF₃ 的伸缩振动峰与—C—O—C 的吸收峰,747 cm⁻¹ 处峰值为—C—F 键的弯曲振动,同时 1640 cm⁻¹ 附近的 C=C 特征峰消失,表明共聚物已成功合成。相比原样,GMA 交联样品在 911 cm⁻¹ 处出现环氧基团的特征吸收峰,表明 GMA 已成功合入聚合物上。

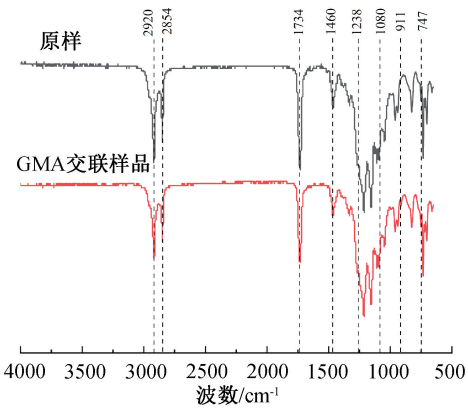


图 1 共聚物薄膜的红外光谱图

2.3.2 乳液的粒径分布及 Zeta 电位

图 2 为乳液的粒径分布及 Zeta 电位图。由图 2 可见:乳液的平均粒径为 100.3 nm,且粒径分布较窄,PDI 为 0.152;乳液的 Zeta 值为 47.6 mV,表明乳液带正电,稳定性好。

2.3.3 热稳定性

通过热重分析法分析共聚物薄膜的热稳定性,

结果如图 3 所示。由图 3 可以看出:共聚物薄膜升温到 330 ℃时失重约 8%,这归因于体系中水分的蒸发和其他有机小分子的分解;在 330~463 ℃时失重约 90%,这归因于体系中主碳链段的分解,其中在 417 ℃左右达到最大热分解速率;从 463 ℃升温

到 800 ℃,体系质量变化不大,共聚物薄膜的降解过程基本结束,最终残留量为 2.47%。以上结果表明所制得的短碳链含氟丙烯酸酯共聚物薄膜具有良好的耐热稳定性。

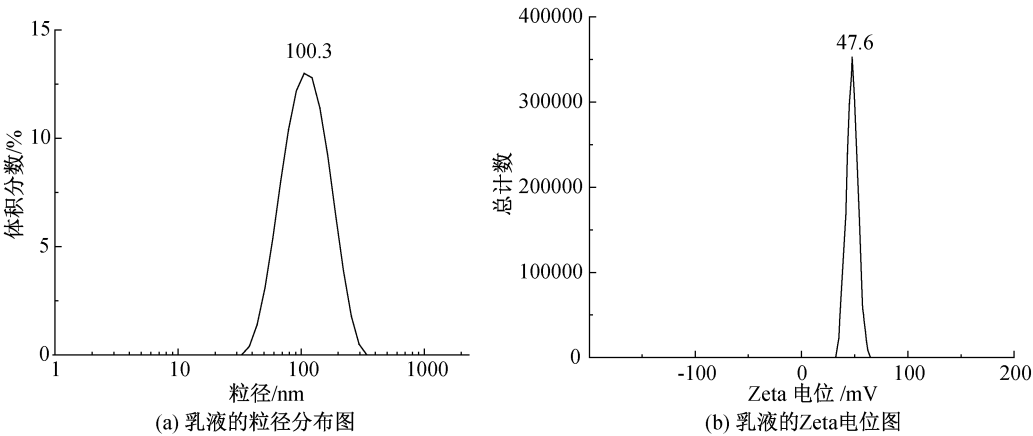


图 2 乳液的粒径分布及 Zeta 电位图

2.4 整理后棉织物的性能分析

对最佳单体配比(C6F 和 SA 质量比为 2:1, MMA 和 BA 质量比 1:1,GMA 质量为单体总质量的 3%)合成的乳液整理后棉织物的结构和性能进行表征。

2.4.1 表面形貌

通过 FESEM 观察棉织物整理前后纤维的微观形貌,结果如图 4 所示。由图 4 可见:原棉表面粗糙,沟壑明显;整理后棉织物表面沟壑减少,表面变得光滑,说明整理剂已在棉织物上得到了良好的整理,已在其表面形成了一层平滑的含氟薄膜。

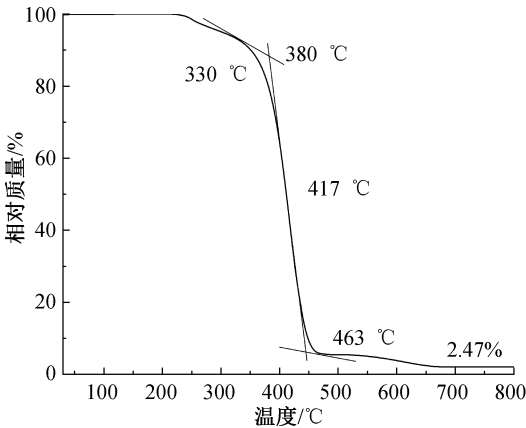


图 3 共聚物薄膜的热重曲线图

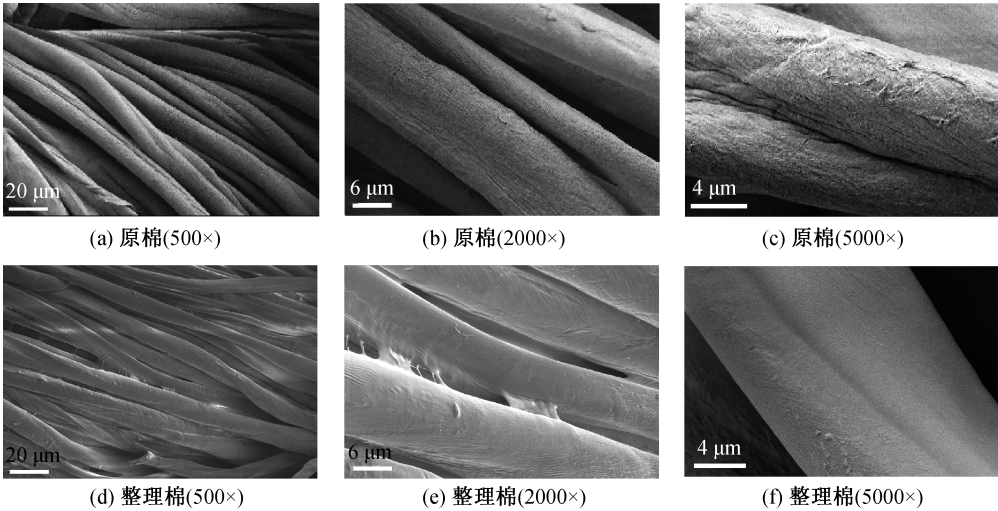


图 4 整理前后棉织物的 FESEM 图

2.4.2 XPS 分析

整理前后棉织物的 XPS 谱图如图 5 所示。图 5

显示:相比原棉,整理后棉织物表面出现 F 元素,含量达 32.13%,F 与 C 的原子比为 0.58,高于理论 F

与 C 的原子比 0.4,表明整理剂中的含氟组分由于热迁移性质在高温烘焙下富集在棉织物表面。从分峰后的各元素谱图中可以看出:C 有 5 种化学环境,主要有一CF₃、—CF₂、—C=O、C—O 和 C—C,酯

基中的两个 O 元素在化学环境上存在着一些差别,但其峰型比较接近,F 的化学环境比较类似,表现为单峰分布。

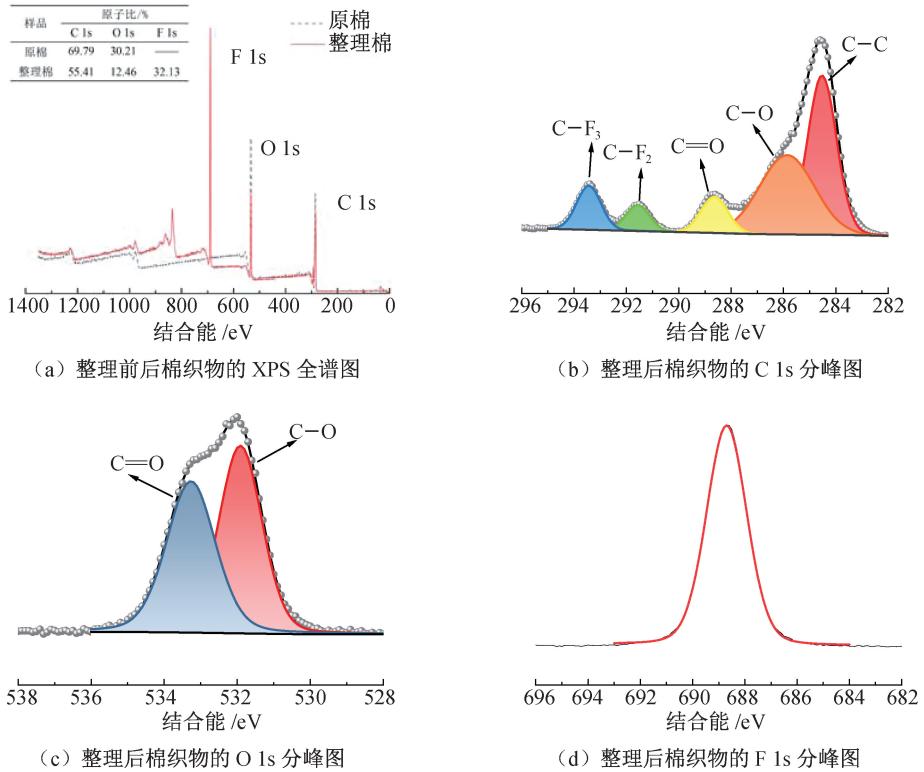


图 5 整理前后棉织物的 XPS 谱图

2.4.3 三防性能

整理后棉织物的拒水拒油耐沾污性能测试见表 3;各实物照片如图 6 所示,其中:图 6(a)—(b)中的液滴为水,图 6(c)—(d)中的液滴为正十四烷,图 6(e)—(f)中的液滴为酱油。通过喷淋实验后棉织物表面没有润湿,且仅有少量水珠,表明拒水等级为 4

级;通过将正十四烷滴在整理后的织物上,30 s 后观察织物无润湿现象,表明拒油等级为 4 级;通过将酱油滴在整理后的织物上,30 s 后观察织物无润湿现象,且液滴清晰,具有较大接触角的完好弧形(图 6),表明耐沾污等级为 5 级。

表 3 整理后棉织物的拒水拒油耐沾污性能测试

测试项目	依据的标准		测试结果
拒水等级	GB/T 4745—2012《纺织品	防水性能的检测和评价 沾水法》	4 级
拒油等级	GB/T 19977—2014《纺织品	拒油性 抗碳氢化合物试验》	4 级
耐沾污等级	GB/T 30159.1—2013《纺织品	防污性能的检测和评价 第 1 部分:耐沾污性》液态沾污法(酱油)	5 级

2.4.4 服用性能

通过测试棉织物整理前后的白度、手感值(柔软度、光滑度、硬挺度)、透湿性等性能来表征整理前后棉织物的服用性能,测试结果如表 4 所示。由表 4 可知,相比原棉,整理后棉织物的白度、透湿率有所降低,分别下降 3.7%、6.4%。这是由于高温焙烘使得棉织物受到损伤,织物的黄变现象导致白度降低,整理剂在棉织物表面形成的薄膜会遮盖部分的纤维空隙,导致透湿率降低;整理后棉织物的硬挺度

稍有提高,柔软度稍有降低,光滑度变化不明显,综合手感值稍有降低,仍能满足日常服用要求。

2.4.5 耐水洗性能

将整理后棉织物经 GB/T 8629—2017 方法水洗不同次数,通过测试棉织物的水、橄榄油接触角的变化程度来研究其耐水洗性能,结果如图 7 所示。由图 7 可见,经多次水洗后,整理后棉织物水、油接触角呈下降趋势,这可能是因为水洗过程中的物理摩擦作用导致棉织物表面的部分共聚物薄膜破裂;

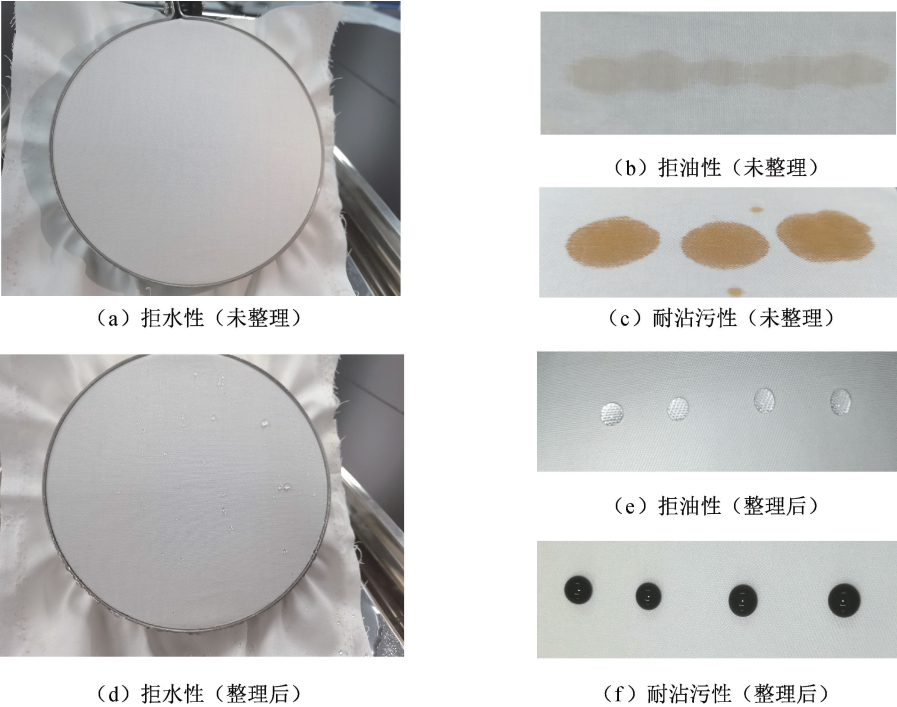


图 6 棉织物的三防性能实物示意图

表 4 棉织物整理前后的服用性能

材料	白度/%	透湿率/ (g·m ⁻² ·d ⁻¹)	硬挺度	柔软度	光滑度
原棉	74.24	2762	73.67	72.56	81.99
整理棉	71.45	2586	75.12	69.15	81.80

经过 20 次水洗后,整理后棉织物的水接触角从 150.8°下降至 135.7°,橄榄油接触角从 141.2°下降至 124.8°,仍保持良好的拒水拒油性能,这是因为反应过程中引入了交联单体 GMA,其可与棉织物表面的一OH 形成化学交联,进一步增强了棉织物表面薄膜的强度,因而使得棉织物具有良好的耐水洗性能。

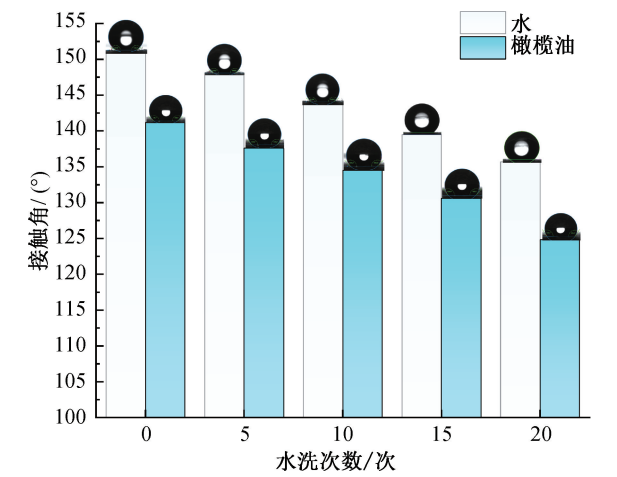


图 7 整理后棉织物的耐水洗性能

3 结 论

本文采用细乳液聚合法,以 C6F 和 SA 为主要单体,GMA 为交联单体,结合辅助单体 MMA 和 BA,通过调控单体比例制备出粒径较小、稳定性较好的短链含氟丙烯酸酯共聚物细乳液,并将其应用在棉织物上;通过 FESEM 和 XPS 对整理后棉织物的表面结构进行表征,探究不同质量分数的 C6F 和 SA 对共聚物薄膜表面能的影响。主要结论如下:

- a)共聚物薄膜表面能随着 C6F 用量的增加呈递减趋势,加入适量 SA 可以进一步降低膜表面能。当 C6F 质量分数为 50%,SA 质量分数为 25%时,共聚物薄膜表面能低至 9.16 mN/m。
- b)整理后棉织物表面形成一层光滑的薄膜,且表面氟元素富集,含量达 32.13%。
- c)整理后棉织物的三防性能优异,且综合服用性能可以满足日常纺织品要求;经过 20 次水洗后,整理后棉织物仍保持较好的拒水拒油性能,表明引入 GMA 可赋予棉织物良好的耐水洗性能。

参考文献:

[1] Islam M T, Al Mamun M A, Hasan M T, et al. Scalable coating process of AgNPs-silicone on cotton fabric for developing hydrophobic and antimicrobial properties [J]. Journal of Coatings Technology and

- Research, 2021, 18(3): 887-898.
- [2] 杨文倩, 罗均龙, 姚迎梅. 环境友好型丙烯酸树脂合成及发展方向[J]. 中国涂料, 2015, 30(4): 29-31.
- [3] 李振猛, 李志文, 杨硕, 等. 含氟聚(甲基)丙烯酸酯乳液的研究进展[J]. 精细化工, 2020, 37(6): 1116-1124.
- [4] 涂伟文. 纺织品防水防油剂的历史、现状和发展方向[J]. 印染, 2022, 48(5): 82-89.
- [5] 史雅娜, 郑朝晖, 潘毅, 等. 具有自分层效应的环保型含氟环氧自分层涂层的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3): 126-132.
- [6] 郑君红, 李可昕, 黄婵娟, 等. 含氟丙烯酸酯乳液的制备及对织物的整理与应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2): 29-35.
- [7] Zhang Q H, Wang Q Y, Jiang J X, et al. Microphase structure, crystallization behavior, and wettability properties of novel fluorinated copolymers poly(perfluoroalkyl acrylate-co-stearyl acrylate) containing short perfluorohexyl chains[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2015, 31(16): 4752-4760.
- [8] Jiang J X, Zhang G F, Wang Q Y, et al. Novel fluorinated polymers containing short perfluorobutyl side chains and their super wetting performance on diverse substrates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(16): 10513-10523.
- [9] Qiu X Z, Li J W, Gu J J, et al. Novel self-cross-linking fluorinated polyacrylate latex films with short chain perfluoroalkyl group: surface free energy and surface reorganization[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 172: 105185.
- [10] Song L Y, Wang R G, Niu K K, et al. Design, synthesis, characterization, and surface activities of comb-like polymeric fluorinated surfactants with short fluoroalkyl chains [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 609: 125666.
- [11] Fang C, Xue J J. Preparation and characterization of polyacrylate emulsion pressure-sensitive adhesives with various lengths of fluorinated side chains[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2022, 36 (10): 1041-1059.
- [12] 钟瑞英, 付长清, 申亮. 细乳液聚合最新研究进展[J]. 涂料工业, 2019, 49(8): 81-87.
- [13] 盛婷, 张佳文, 徐天祺, 等. 基于纳米粒子改性短链含氟整理剂的棉织物拒水拒油整理[J]. 现代纺织技术, 2022, 30(2): 169-177.
- [14] 曹佳, 吴鑫磊, 曹志海. 短链氟代丙烯酸酯共聚物乳液的制备及其应用[J]. 印染助剂, 2022, 39(5): 27-32.
- [15] 蔡露, 康佳良, 吕存, 等. 自交联氟化聚丙烯酸酯乳液的制备及其应用性能[J]. 纺织学报, 2021, 42(2): 161-167.
- [16] 刘金庭. 短碳链全氟丁基丙烯酸酯乳液的合成及其在织物整理中的应用[D]. 武汉: 湖北大学, 2017: 27.
- [17] 钱海洪. 短链含氟丙烯酸酯拒水拒油整理剂的制备及其应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018: 22-23.

(责任编辑:张会巍)