



防水防油剂的制备及其在非织造布后整理中的应用

樊 莎,李成才,朱海霖,刘国金

(浙江理工大学, a. 浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室;
b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 为获得具有防水防油功能的非织造布, 采用本体聚合法制备含氟防水防油剂, 然后以其为整理剂对非织造布进行后整理。优化制备防水防油剂的聚合条件, 探究整理液质量分数和整理温度等对非织造布防水防油性影响, 并表征整理所得纺黏非织造布的防水防油性能。结果表明: 当聚合温度为 70 ℃, 含氟单体与共聚单体甲基丙烯酸二甲氨乙酯的质量比为 5:5, 引发剂过氧化苯甲酸叔丁酯质量分数为 2.0% 时, 可获得性能良好的防水防油剂; 当整理液质量分数为 9.0%, 整理温度为 115 ℃ 时, 水和石蜡的接触角分别为 130.21° 和 114.85°; 相比未整理的非织造布, 整理后非织造布的纤维上负载有防油性物质, 防油等级测试可达到 6 级, 但断裂强度和断裂伸长几乎无变化, 透气性能也未受影响。该研究结果可为防水防油非织造布的制备提供参考。

关键词: 非织造布; 本体聚合; 后整理; 防水; 防油

中图分类号: TS174.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 03-0153-06

Preparation of a water-and oil-repellent agent and its application in non-woven fabric finishing

FAN Sha, LI Chengcai, ZHU Hailin, LIU Guojin

(a. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology;

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

Abstract: In order to obtain a non-woven fabric with water-and-oil-repellent functions, a fluorine-containing water-and-oil-repellent agent was prepared using bulk polymerization method and then it was used as a finishing agent for non-woven fabric finishing. Next, the polymerization conditions for the preparation of the water-and-oil-repellent agent were optimized to investigate the effects of finishing liquid mass fraction and finishing temperature on the water-and-oil-repellent performance of the nonwoven fabric. Then, the water-and-oil-repellent performance of the spunbonded non-woven fabric obtained after finishing was characterized. The results show that at the polymerization temperature of 70 ℃, when the mass ratio of fluorine-containing monomer to dimethylaminoethyl methacrylate is 5:5, and the mass fraction of initiator tert-butyl peroxybenzoate is 2.0%, it is feasible to obtain a good water-and oil-repellent agent; when the mass fraction of the finishing solution is 9.0% and the finishing temperature is 115 ℃, the contact angles of water and paraffin are 130.21° and 114.85°, respectively; compared with unfinished nonwoven fabric, the fibers of the nonwoven fabric after finishing are loaded with oil-repellent substances, and the oil-proof grade test can reach level 6, but the breaking strength and elongation at break almost

remain unchanged, and the air permeability is not affected. The research results can provide reference for the preparation of waterproof and oil-repellent nonwoven fabrics.

Key words: non-woven fabrics; bulk polymerization; finishing; water-proof; oil-proof

0 引言

聚丙烯非织造布具有优异的耐磨性、抗拉伸强度和透气性,且价格低廉,已成为制备医用防护服的主要材料^[1-2]。通常,医用防护服除了应具有一定的舒适性、透气性外,还应具有防水、防油、防污等性能^[3-4]。然而,直接以聚丙烯为原料制成的医用防护服并不具有较强的防水防油功效,在一些特殊场合使用可能会给医疗卫生工作者带来一定的安全隐患。开发具有防水防油功效的聚丙烯非织造布具有一定的现实意义。

后整理方式是实现医用防护服防水防油功效常用的方法。目前,防水防油整理工艺主要是通过石蜡-铝皂、有机硅、含氟高聚物等整理剂进行后整理^[5-6]。石蜡-铝皂类的整理剂使用方法简单、价格低廉,但与纤维的黏着力差、耐洗性差;有机硅类整理剂具有良好的防水效果,并且可改善织物的手感,但防油性能不佳;含氟高聚物类整理剂,不仅具有高化学稳定性,良好的防水、防油效果,而且不会破坏织物本身的结构,因而得到广泛的推广和应用^[7-11]。张丽等^[12]通过乳液聚合法合成含氟整理剂,然后利用浸-轧-焙烘方式将其整理于织物上,获得了良好的防水、防油效果。然而,当前的大多数含氟防水防油剂都是以乳液聚合的方式制备得到的。由于乳液聚合过程需要加入大量的乳化剂,整理剂在使用过程中存在防水防油性降低的问题^[13]。本体聚合是单体在不加溶剂及分散剂的条件下,由引发剂引发进行的聚合反应,且本体聚合具有产物纯净的特点,因而有望克服含氟防水防油整理剂使用过程中出现性能降低的问题。

本文以2-全氟辛基乙基丙烯酸酯作为含氟单体,通过本体聚合法合成一种含氟防水防油剂,并将其用于纺黏非织造布的防水防油整理,以制备防水防油非织造布。优化防水防油剂的聚合条件,探究整理液质量分数、整理温度等工艺对非织造布防水防油性能的影响,并对整理后的纺黏非织造布进行表面形貌、力学性能、透气性能和防油等级的测试与表征。经本文所研制的防水防油整理剂后整理制备的纺黏非织造布具有良好的防水防油效果,有望在医疗防护服等领域得到应用。

1 实验部分

1.1 实验材料、药品和仪器

纺黏非织造布(白色,杭州诚品实业有限公司);2-全氟辛基乙基丙烯酸酯(纯度98%,上氟科技);甲基丙烯酸二甲氨乙酯(纯度99%,上海麦克林生化科技有限公司);过氧化苯甲酸叔丁酯(纯度98%,上海麦克林生化科技有限公司);无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);液体石蜡(杭州高晶精细化工有限公司);去离子水(电导率18.2 M Ω ·cm,实验室自制);十六烷(纯度98%,上海麦克林生化科技有限公司);十四烷(纯度98%,上海麦克林生化科技有限公司);十二烷(纯度98%,上海麦克林生化科技有限公司);正癸烷(纯度98%,上海麦克林生化科技有限公司);正辛烷(纯度96%,上海麦克林生化科技有限公司);正庚烷(分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司)。

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器(上海路晨科学仪器有限公司);P-A0型台式气压电动小轧车(佛山市亚诺精密机械制造有限公司);DHG-9073 A型鼓风干燥箱(上海精其仪器有限公司);JY-82B型视频接触角测定仪(承德鼎盛试验机检测设备有限公司);ULTRA5型场发射扫描电子显微镜(FESEM,德国ZEISS公司);YG026H型电子织物强力机(温州方圆仪器有限公司);YG461E型透气性测试仪(温州方圆仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 防水防油整理剂的制备

在室温(25℃)条件下,取反应单体2-全氟辛基乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸二甲氨乙酯各30.0 g,混合均匀后倒入100 mL的三口烧瓶中,并置于带集热式恒温加热磁力搅拌器的水浴锅中加热。待温度达到一定温度时,加入1.2 g过氧化苯甲酸叔丁酯引发反应,反应150 min后,加入30.0 g无水乙醇,终止反应,冷却至室温后即得到防水防油整理剂。反应全程氮气保护。

1.2.2 防油非织造布的制备

在室温下,用制备所得防水防油整理剂对未处理的非织造布进行浸轧整理。将非织造布浸没于质量分数为3.0%的防水防油整理剂中,取出在轧车

上进行压轧,控制轧液率 50%,随后取出放入烘箱进行干燥处理。

1.3 测试与表征方法

1.3.1 静态接触角

以去离子水测试防水性,以石蜡为油测试防油性,将体积为 3 μL 的去离子水滴和石蜡滴分别滴在防油整理后的非织造布表面,通过视频接触角测定仪测量水滴和石蜡滴的接触角大小。

1.3.2 表面形貌

将防油整理后的非织造布制成样品,贴在样品测试台上,然后利用 FESEM 观察样品的表面形貌。

1.3.3 断裂强力

参照《织物断裂强力和断裂伸长率的测试 条样法》(GB/T 3923.1—1997),对非织造布的力学性能进行测试。测试参数:试样宽度为 50 mm,长度 300 mm;试样夹持距离为 200 mm;测试移动速度为 100 mm/min。

1.3.4 透气性能

根据《纺织品 织物透气性的测定》(GB/T 5453—1997),采用透气测试仪测量透气率 (mm/s)。取未处理的非织造布和防油整理后的非织造布各 3 块,设定试样测试面积为 20 cm^2 ,试样压差 200 Pa,孔板号为 7,测量 3 次取平均值。

1.3.5 防油等级测试

根据 *Oil Repellency: Hydrocarbon Resistance Test* (AATCC 118—2007),测定整理所得非织造布的防油性。以 8 种表面张力逐渐减小的同系物溶剂作为标准液,将不同等级的测试液滴在整理后的非织造布表面,观察织物 30 s 后表面润湿情况。若所用测试液不润湿布面,则该等级即为所测试样的防油等级。1 级为防油性最差,8 级为防油性最好。

2 结果与讨论

2.1 防水防油整理剂的制备工艺优化

2.1.1 聚合温度

聚合温度对本体聚合的聚合反应有着重要的影响,会直接影响引发剂的分解速率,从而影响聚合反应的进程和聚合物的性能。在保持聚合时间和引发剂质量分数等因素不变的条件下,探究不同温度下合成的整理剂整理所得非织造布的水和石蜡接触角变化情况,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着防水防油整理剂聚合温度的不断升高,整理后非织造布的水接触角和石蜡接触角都在不断增大。当聚合温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,非织造布的

水接触角为 130.13 $^{\circ}$,石蜡接触角为 111.22 $^{\circ}$,可见非织造布的防水防油效果较为显著,水滴和液体石蜡在布面难以渗透;若进一步提高聚合温度 (75 $^{\circ}\text{C}$),反应体系发生爆聚,体系黏度急剧上升而出现“凝胶现象”。当聚合温度较低 (50 $^{\circ}\text{C}$ 和 55 $^{\circ}\text{C}$) 时,水接触角大于 120.00 $^{\circ}$,但石蜡接触角几乎为 0,说明此时的防水性较好,但防油效果很差。这是由于聚丙烯本身具有较好的疏水性,会导致由其组成的非织造布水接触角较大,而在较低聚合温度下,引发剂的分解速率过慢,聚合速率低,在特定聚合时间内单体转化率低,聚合物的分子量过低,不足以得到防油性能良好的防水防油剂。随着温度的升高,整理得到的非织造布的水、石蜡接触角在不断增大,当到达 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,单体间聚合程度较好,非织造布的防水防油的效果也较佳。因此,当聚合温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,防水防油剂整理所得非织造布具有良好的防水防油效果。

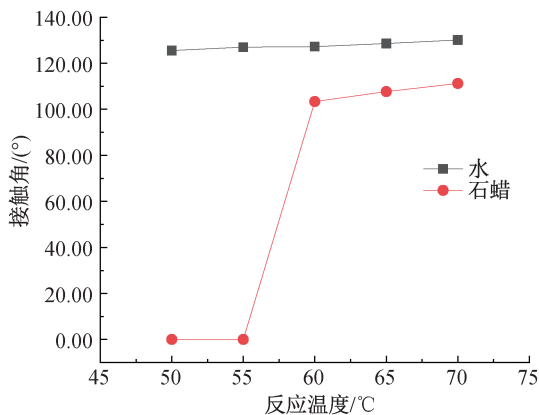


图 1 不同聚合温度下合成的防水防油剂整理所得非织造布的水、石蜡接触角变化情况

2.1.2 聚合单体配比

2-全氟辛基乙基丙烯酸酯是参加反应的含氟单体,是防水防油整理剂的重要成分,其含量可影响整理剂成膜后的表面张力,从而对整理所得非织造布的防水防油性能造成影响。在保持其他制备条件不变的情况下,探究不同单体配比下合成所得防水防油剂整理后非织造布的水接触角和石蜡接触角变化情况,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着含氟单体在反应单体中的占比不断增大,整理的非织造布水、石蜡接触角会呈现出先增后减的趋势;当含氟单体与甲基丙烯酸二甲氨乙酯的配比为 5:5 时,水接触角达到 130.13 $^{\circ}$,石蜡接触角达到 111.22 $^{\circ}$;含氟单体与甲基丙烯酸二甲氨乙酯的配比不断增大 (6:4、7:3),接触角的大小反而减小。这说明当含氟单体与甲基丙烯酸二甲氨乙酯的质量比超过某一个

值后,继续增加含氟单体,并不能进一步提高整理剂的防油性能。综合来看,当含氟单体与甲基丙烯酸二甲氨乙酯配比为 5:5 时,合成的整理剂处理非织造布,具有良好的防水防油效果。

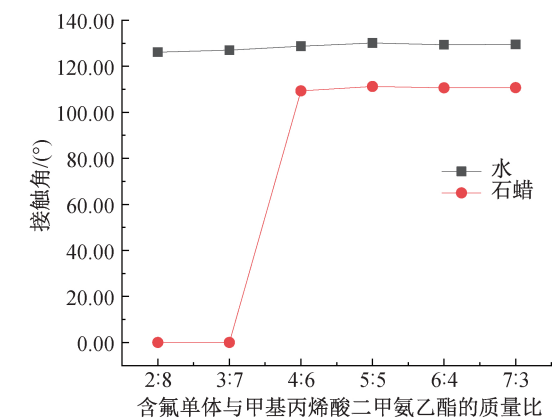


图2 不同单体配比下合成的防水防油剂整理所得非织造布的水、石蜡接触角变化情况

2.1.3 引发剂质量分数

引发剂的质量分数影响着聚合反应中的聚合速率,进而影响着反应体系的黏度和分子量,对合成所得防水防油剂的性能产生影响。在保证聚合温度和单体配比等条件不变的情况下,研究不同引发剂质量分数下合成的防水防油剂整理非织造布后的水和石蜡接触角变化情况,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着引发剂质量分数的不断提高,水接触角和石蜡接触角都在增大。当引发剂含量较低时(0.5%、1.0%),石蜡接触角几乎为 0,不具备防油性,这是因为引发剂含量较低时,聚合反应速率慢,反应不够完全;当引发剂质量分数为 2.0% 时,防水防油的效果良好;继续增加引发剂的质量分数,当引发剂质量分数为 2.5% 时,反应体系发生“爆聚”。综合考虑,选择质量分数为 2.0% 的引发剂合成防水防油剂。

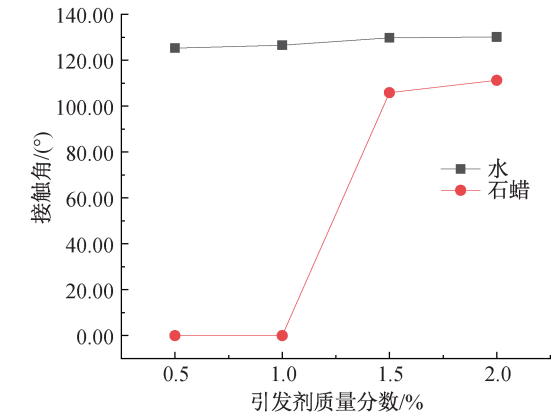


图3 不同引发剂质量分数下合成的防水防油剂整理所得非织造布的水、石蜡接触角变化情况

2.2 非织造布防油整理工艺优化

2.2.1 整理剂质量分数

防水防油整理剂的质量分数的大小会直接影响非织造布的防水防油性能。在保持其他整理条件不变的情况下,探究整理剂质量分数对非织造布水、石蜡接触角的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以发现,当整理液质量分数较低如 1.0% 时,整理所得非织造布的石蜡接触角较小,这是由于此时整理液中的防油聚合物含量低;随着质量分数增大至 9.0%,石蜡接触角达到 114.79°,水接触角达到 128.91°,此时水滴和石蜡很难下渗,说明非织造布的防油、防水效果良好;质量分数大于 10.0% 时,接触角出现减小趋势。因此,当整理液的质量分数为 9.0% 时,整理后的非织造布的防水防油性能才保持稳定而优异。

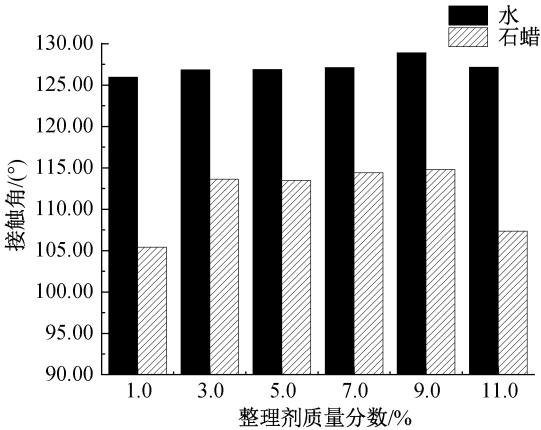


图4 整理所得非织造布的水、石蜡接触角随整理剂质量分数变化的情况

2.2.2 整理温度

保持整理时间、整理剂质量分数、轧液率等因素不变,改变整理温度,研究其对整理的非织造布防水防油性能的影响。图 5 显示了在不同整理温度下非织造布经整理后得到的水、石蜡接触角变化情况。从图 5 可以看到,随着温度的变化,水接触角和石蜡接触角呈现出先增大后减小的趋势。当温度低于 85 °C 时,水接触角和石蜡接触角的增加趋势不大,这说明在较低温度下,整理剂在织物表面成膜性不好,导致液滴能下渗,从而使得接触角增幅不大;温度超过 100 °C 后,水接触角和石蜡接触角都出现了明显的增大,当温度为 115 °C 时,水接触角为 130.21°,石蜡接触角达到了 114.85°,此时整理剂在非织造布表面成膜性好,非织造布因此也具备好的防水防油性;温度达到 130 °C 时,非织造布的水接触角和石蜡接触角都变小,这可

能是因为此温度会导致聚丙烯非织布发生软化，产生回缩现象，影响了其防水防油性能。由此，为获得适宜的防油效果，应该选择 115 ℃ 作为最佳整理温度。

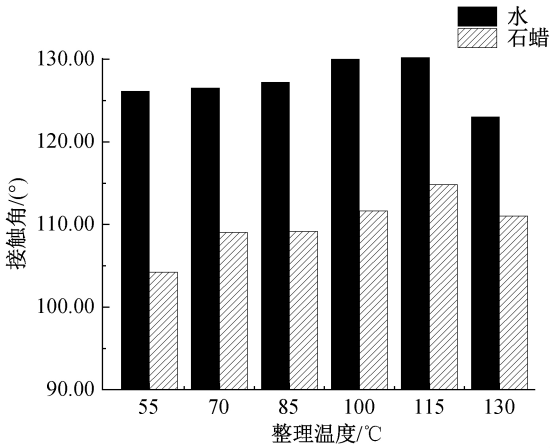


图 5 防油整理所得非织造布的接触角随整理温度变化的直方图

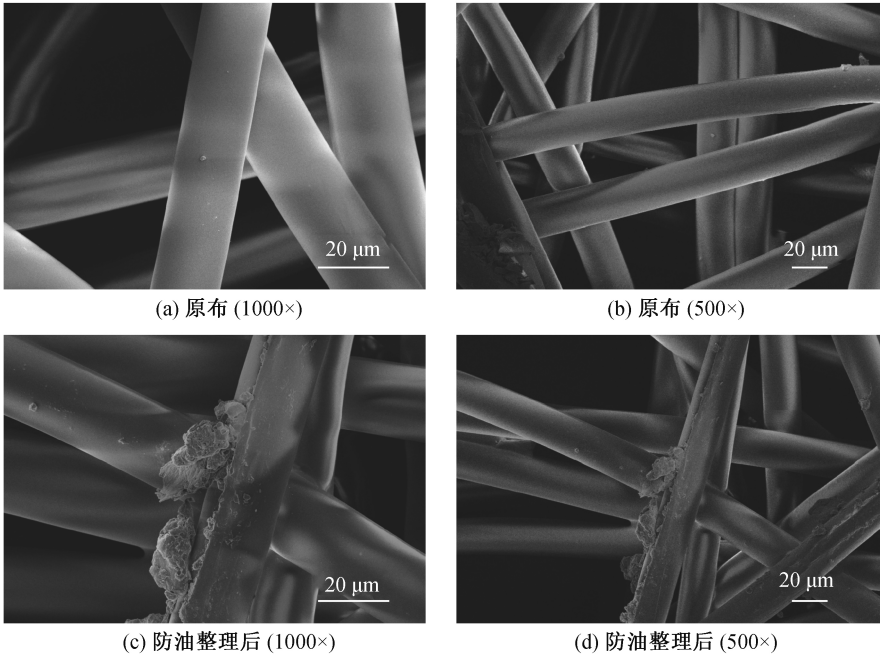


图 6 防油整理前后非织造布的 FESEM 图像

表 1 防水防油整理前后非织造布的力学性能			
测试样品	断裂强度/N	断裂伸长/mm	断裂伸长率/%
未整理的非织造布	26.03	124.50	62.70
整理后非织造布	25.65	114.80	54.10

2.3.3 透气性能

图 7 为非织造布的透气性能测试结果，以透气率来进行衡量。从图 7 中可见，整理前非织造布的透气率为 5110.16 mm/s，经过防水防油整理后，非

2.3 防油整理后非织造布的性能分析

2.3.1 表面形貌

对防油整理前后的非织造布进行表面形貌测试，图 6 是其 FESEM 图。从图 6(a)和(b)可见，未整理的非织造布纤维的表面较光滑，纤维之间存在的间隙和孔洞较大。而从图 6(c)和图 6(d)中可得出，经防油整理后，可以直接观测到非织造布表面具有一些防油性物质，其包裹着原本光滑的纤维。在这样的状态下，当水滴和石蜡滴先与此防油性物质接触，使得液滴与防油物质之间的表面张力减小，液滴的渗透性显著降低，从而使得非织造布的防水防油性得到很大的提升。

2.3.2 力学性能

表 1 是非织造布防水防油整理前后的力学性能测试结果。从表 1 中可以看出，防水防油整理后的非织造布各项力学性能与未整理的非织造布相比并未发生明显变化，说明经过防水防油整理之后，其力学性能并未受到影响。

织造布的透气率为 5340.61 mm/s，透气率比原试样还略微增大。由此表明，防水防油整理后的非织造布透气性能良好。

2.3.4 防油等级

表 2 是防油整理后的非织造布的防油等级测试情况。以石蜡、十六烷、十四烷、十二烷、正癸烷分别作为测试液体，分别滴在整理的非织造布表面，观察经过 30 s 后液滴是否润湿非织造布。根据测试标准，测得防油整理后的非织造布的防油等级达到 6 级。

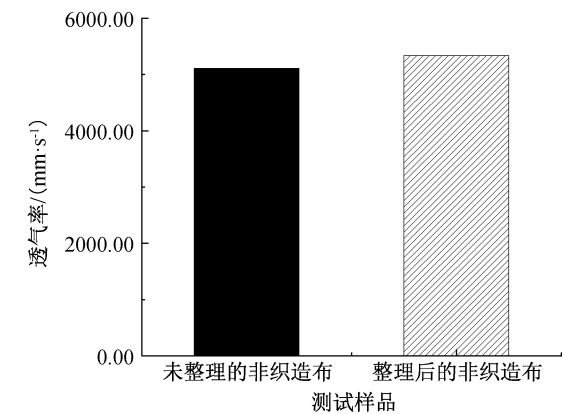


图 7 防油整理前后非织造布的透气性能

表 2 防油整理后的非织造布防油等级测试情况

测试试剂	测试效果	防油等级
石蜡	30 s 未润湿布面	2
十六烷	30 s 未润湿布面	3
十四烷	30 s 未润湿布面	4
十二烷	30 s 未润湿布面	5
正癸烷	30 s 未润湿布面	6
正辛烷	30 s 润湿布面	7
正庚烷	30 s 润湿布面	8

3 结 论

本文先通过本体聚合反应合成防水防油剂,然后采用浸-轧-焙烘的方式将防水防油剂负载于非织造布上,制备防水防油非织造布,优化了对防水防油剂的反应条件,并分析了不同整理条件下所得防水防油非织造布的各项性能,所得主要结论如下:

a) 以 2-全氟辛基乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸二甲氨乙酯为反应单体,过氧化苯甲酸叔丁酯作为引发剂来制备防水防油剂,在聚合温度为 70 ℃,聚合时间为 150 min,引发剂质量分数为 2.0%,含氟单体与甲基丙烯酸二甲氨乙酯配比为 5:5 时,所得防水防油剂没有凝胶现象产生,可赋予非织造布良好的防水防油性。

b) 以本体聚合所得防水防油剂为整理剂对非织造布进行后整理,在整理液质量分数 9.0%,整理温度为 115 ℃的工艺条件下,整理后的非织造布的水接触角 130.21°,石蜡接触角达 114.85°,具有优

良的防水、防油性能。
c) 经防水防油整理剂整理之后,非织造布的纤维表面附着有黏性物质;相比于未处理的非织造布,防油整理所得的非织造布力学性能变化不大,透气性能几乎没有差别;经过防油等级测试,整理后的非织造布防油等级达到 6 级。

参考文献:

[1] 梁肇文,李建强,杨云.SMS 非织造布的三防整理[J]. 武汉科技学院学报, 2008,21(5): 29-34.

[2] 朱坤福,祝蕾.医用隔离防护纺织复合材料的应用研究[J]. 化纤与纺织技术, 2020,49(9): 7-8.

[3] 刘莹,辛玉军.一次性医用防护服的研发现状及发展趋势[J]. 西部皮革, 2021,43(6): 55-56.

[4] 赵博.医用聚丙烯 PP 纺粘非织造布综合性能测试与分析[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2019,18(3): 8-19.

[5] 张向阳,李成才,朱海霖,等.基于二氧化硅硅胶的聚丙烯非织造布亲水后整理[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020,43(4): 457-463.

[6] Li Z, Rabnawaz M. Oil-and water-resistant coatings for porous cellulosic substrates[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(1): 103-111.

[7] 陈通,盛杰,谢俊贤,等.涂布型食品防油防溶剂纸的制备与表征[J]. 包装工程, 2020,41(7): 98-106.

[8] 白小慧,张楠,代宏哲.浅谈氟硅防水防油剂研究进展[J]. 广东化工, 2016,43(1): 89,78.

[9] 蒋国忠.氟碳防水防油剂的研究进展及发展趋势[J]. 合成技术及应用, 2008,23(4): 37-40.

[10] Liu Y, Qu R, Zhang W, et al. Lotus-and mussel-inspired PDA-PET/PTFE Janus membrane: toward integrated separation of light and heavy oils from water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(22): 20545-20556.

[11] 周文敏,李小瑞,李培枝,等.全氟聚丙烯酸酯纸张防油剂的制备与应用[J]. 纸和造纸, 2010, 29(8): 35-37.

[12] 张丽,李正雄,竹百均,等.防水防油剂的合成及应用[J]. 印染, 2013,39(15): 14-16.

[13] 李智斌,樊增禄,李庆,等.核壳型含氟硅无皂拒水拒油整理剂的合成及性能[J]. 广州化工, 2020,48(18): 40-43, 77.

(责任编辑:张会巍)