

文章编号: 1673-3851 (2015) 04-0492-06

氟碳表面活性剂的复配性能及其在棉织物脱水中的应用

刘晓芸^a, 陈涛^b, 罗魏^a, 游秋实^c, 王际平^{d,e}

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; c. 启新学院;
d. 教育部生态染整工程技术研究中心; e. 国家纺织与日用化学国际科技合作基地, 杭州 310018)

摘要:以阳离子氟碳表面活性剂全氟辛基季铵碘化物(I)为基础,研究复配对表面张力及棉织物在水中的表面能的影响,以及氟碳表面活性剂复配体系在棉织物脱水干燥中的应用。结果显示:I与十二烷基苯磺酸钠的复配可使表面张力降至15.91 mN/m;I与聚乙氧基硅类表面活性剂(V)的复配溶液可有效降低棉织物在水中的表面能;I与V复配质量浓度比为1:1时的溶液可使带液率降低至63.76%,脱水效率相对纯水提高21.86%。说明表面活性剂复配体系由于协同作用比单一体系更能有效降低棉织物在水中的表面能及表面张力,从而有效提高脱水效率。

关键词:氟碳表面活性剂;复配;表面张力;接触角;棉织物;脱水效率

中图分类号: TS190.3 **文献标志码:** A

0 引言

氟碳表面活性剂具有高表面活性、化学和热稳定性以及憎水、憎油等特性。迄今为止,在已知的表面活性剂中,氟碳表面活性剂是表面活性较高的一种^[1]。其中全氟辛基季铵碘化物在纺织轻工业中被广泛用作润湿剂、铺展剂、均染剂等。表面活性剂的复配其表面活性往往因协同增效作用比单一表面活性剂更优异,并且可以减少表面活性剂的用量,降低成本,从而提高使用效能^[2-4]。为此,氟碳表面活性剂的复配技术与增效作用以及复配后的表面特性与应用性能之间的关系已成为日用化学工业重要的研究方向。

织物和服装的脱水干燥在纺织行业及日常生活中极为常见,且耗能非常巨大,因此提高纺织品和服装在加工和护理过程中的脱水干燥效率,对减少能耗以及缩短干燥时间都具有重大的意义^[5-7]。美国P&G公司、美国佛罗里达大学等在该领域做过一些初期的研究,发现在织物干燥过程中,加入少量表

面活性剂可以提高脱水效率,但研究不够深入,也没有综合考察水的表面张力和织物的表面能对脱水效率的影响^[8-11]。若通过表面活性剂复配同时降低水的表面张力以及棉织物在水中的表面能,有望进一步提高脱水效率。

本文选用一种全氟辛基季铵碘化物阳离子氟碳表面活性剂,将其与其他表面活性剂进行复配,研究复配后溶液的表面张力及棉织物在溶液中的表面能的变化情况;最后,探讨部分氟碳表面活性剂复配体系在提高棉织物脱水干燥效率中的应用。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

表面活性剂(具体信息见表1);14.6 tex 纯棉平纹布(氧漂无后整理);K100全自动表面张力仪(德国Krüss公司);DSA20视频接触角测量仪(德国Krüss公司);Primo R多功能离心机(美国Heraeus Biofuge公司)。

收稿日期: 2014-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21302170);浙江理工大学化学工程与技术浙江省重中之重学科;浙江省重点科技创新团队(2010R50038-20)

作者简介: 刘晓芸(1989-),男,湖南衡阳人,硕士研究生,主要从事生态纺织染整新技术的研究。

通信作者: 王际平, E-mail: jipingwanghz@gmail.com

表1 实验所用表面活性剂

名称	代号	类型	结构式
全氟辛基季铵碘化物	I	阳离子	$C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3I^-$
全氟辛基磺酸胺	II	阴离子	$C_8F_{17}SO_3^-NH_4^+$
全氟辛基化合物	III	非离子	$C_8F_{17}SO_2R$
全氟辛基甜菜碱化合物	IV	两性离子	$C_8F_{17}SO_2NHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$
聚乙氧基有机硅化合物	V	非离子	$(CH_3SiO)_2Si(CH_3)(CH_2)_3O(C_2H_4O)_{12}CH_2CH(CH_3)C_2$
十二烷基苯磺酸钠	VI	阴离子	$C_{12}H_{25}(C_6H_4)SO_3Na$

1.2 复配方案的设计

本文采用氟碳类表面活性剂之间的复配以及氟碳类与非氟碳类表面活性剂的复配两种方案。其中前者采用双梯度质量浓度的复配方式,后者采用单梯度质量浓度的复配方式。两种复配方式中,前者浓度的间隔比较小,两组分浓度均梯度变化,且两个组分浓度之和为0.1 g/L,而后者浓度的间隔相对较大,并控制其中一组的浓度为0.05 g/L不变,另一组分的浓度呈梯度变化。

1.3 测试方法

1.3.1 表面张力测试

对配制好的表面活性剂溶液,在室温下使用Krüss K100全自动表面张力仪,采用铂金环拉脱法进行表面张力的测试。测试前校正水的表面张力为(72±0.5) mN/m。每个样品测试3次,并取3次测试的平均值作为测定结果。

1.3.2 棉织物在水中的接触角测试

捕泡法可在水中测定织物的接触角,相对于悬滴法其测定的接触角更为稳定且能体现织物在水中的表面能^[12]。本文采用捕正辛烷液滴法,使用DSA20视频接触角测量仪及其捕泡配件(型号:ST10MK2)测定棉织物在水中与正辛烷液滴之间的接触角,如图1所示。

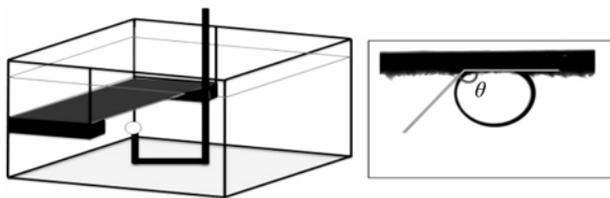


图1 捕正辛烷液滴法测接触角示意图

为使织物尽量平整以减少实验误差,实验前将棉织物粘在载玻片上,放入待测溶液中浸泡2 min,使进样器的注射针头形成6 μL的正辛烷液滴,操作载物台使粘在玻璃片上的织物靠近并接触液滴,织物向上移动时将带走正辛烷液滴,从而使液滴与织物接触。利用仪器拍摄图像并通过计算机处理,可得到正辛烷液滴在水中与棉织物所形成的接触角。

1.3.3 织物离心脱水及带液率测试

棉织物用少量洗衣液清洗后用清水漂洗两次,以清除织物表面的一般杂质,烘干后放置24 h待

用。将布样剪成一定形状,称干重后放入离心管内,然后将离心管浸入装有表面活性剂复配溶液的烧杯中浸泡2 min。浸泡过程中适当用玻璃棒搅动或挤压织物使织物完全浸湿。然后将离心管拿出放置在空烧杯中1 min,基本无水滴下后,置入离心机中脱水。最后将布样取出称重,计算带液率。本实验带液率及脱水效率相对纯水提高的百分率计算公式如下:

$$\text{带液率} = \frac{\text{脱水后织物湿重} - \text{脱水前织物干重}}{\text{脱水前织物干重}} \times 100\%$$

$$\text{脱水效率相对纯水提高百分率} =$$

$$\frac{\text{表面活性剂溶液脱水带液率} - \text{纯水脱水带液率}}{\text{纯水脱水带液率}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 氟碳表面活性剂的复配对表面张力的影响

2.1.1 单一表面活性剂的表面张力

表2所示为单一表面活性剂在室温下的表面张力(在0.1 g/L和1.0 g/L两种不同浓度下)。由表2可知,氟碳表面活性剂比碳氢类或有机硅类表面活性剂具有更佳表面活性,部分能在0.1 g/L的浓度即可使表面张力降到20 mN/m以下。将氟碳表面活性剂与其他表面活性剂复配,有望进一步提高其表面活性并降低氟碳表面活性剂的使用量^[13]。

表2 表面活性剂的表面张力

表面活性剂	表面张力/(mN/m)	
	C=0.1g/L	C=1.0g/L
I	16.72	15.14
II	46.47	19.27
III	24.54	15.31
IV	26.65	17.26
V	22.39	20.65
VI	34.25	29.08

2.1.2 氟碳类表面活性剂之间的复配

阳离子表面活性剂不仅能降低水的表面张力,而且可能由于电荷作用更易在带负电荷的棉织物表面吸附而改变棉织物在水中的表面能,进而对脱水效率产生影响。故本实验着重将探讨阳离子氟碳表面活性剂与其他类型表面活性剂的复配对表面张力的影响。

图2所示为全氟辛基季铵阳离子表面活性剂I与其他氟碳类表面活性剂的复配结果。由图2分析可知,在两个表面活性剂的浓度之和为1 g/L的复配中,表面活性剂I与其他活性剂的协同增效作用均不明显,甚至与阴离子(II)或非离子(III)氟碳表面活性剂复配出现较大的负增效作用(表面张力变大)。但阳离子表面活性剂I与甜菜碱型两性离子表面活性剂IV的复配效果相对较稳定,图中曲线相对较平稳,且所得到的表面张力最低可降至15.91 mN/m。对于氟碳表面活性剂混合物在1 g/L这一相对较高的浓度下可能较易相互作用形成一种不溶性复合物,导致表面张力突然变大。尤其是因电荷作用,阳离子表面活性剂对阴离子表面活性剂更敏感,两性离子次之,与非离子无电荷作用,因而在组分I刚加入时,体系I/II就出现表面张力增大的情况,随着组分I的增加,表面张力又趋于较低水平。体系I/IV出现负增效所需组分I的量稍多,与非离子III出现负增效时阳离子组分I的所占比例最大。从相互作用参数方面来看,非离子-阳离子体系的相互作用参数绝对值最小,阳离子-阴离子体系相互作用参数绝对值最大。而阳离子-两性离子体系的相互作用参数在阳离子-阴离子和阳离子-非离子之间^[14]。因而在氟碳表面活性剂之间的复配中,阳离子与两性离子氟碳表面活性剂复配结果相对较稳定。除此之外,氟碳表面活性剂因分子间的范德华力较小而容易从溶液中移至溶液表面,但由于其憎水憎油的特点,碳氟疏水链之间的分子引力也较小,尤其是复配后两种氟碳表面活性剂分子在溶液表面排列相对较疏松,在其中一组分氟碳表面活性剂浓度增加的过程中也有可能引起表面张力的突然增大。结合表面活性剂的成本因素,一般来说,氟碳表面活性剂与碳氢表面活性剂之间的复配研究相对较多。

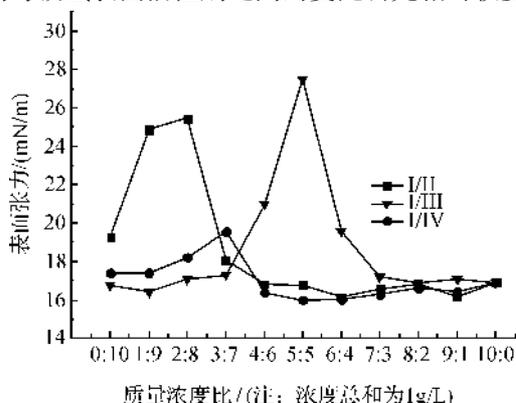


图2 阳离子氟碳表面活性剂I与其他氟碳表面活性剂复配的效果

2.1.3 氟碳类与非氟碳类表面活性剂的复配

氟碳表面活性剂的成本相对较高,不同表面活性剂的复配在提高表面活性的同时可以减小氟碳表面活性剂的用量。而阴离子与非离子表面活性剂的加入可削弱阳离子表面活性剂之间的同种电荷斥力^[15],故本实验选用阳离子表面活性剂分别与价格相对较低的阴离子表面活性剂和有机硅非离子表面活性剂进行复配。

图3为在质量浓度单梯度变化条件下表面活性剂I与V和VI的复配结果。由图3可知,I与VI的复配体系,在质量浓度比为1:1(摩尔浓度比约为1:2)的时候,出现最大协同增效。表面张力最低可降低到15.91 mN/m。在此比例下,阴离子表面活性剂组分稍有剩余,使表面活性剂正、负离子强电荷吸引作用最大化,导致吸附层中阳离子组分全部中和,减弱了表面吸附层中同电荷离子间的排斥作用而排布更为紧密,大大改变了表面性质,降低了表面能,使复配系统溶液的表面张力得以降低。另外,I与V的复配因V的高表面活性(表面张力约为20 mN/m)使得表面张力都保持在较低的水平,在1:1的质量浓度比(摩尔浓度约为1:1)时表面张力达到最低(16.24 mN/m)。表明不带电荷的非离子表面活性剂的加入削弱了阳离子表面活性剂的同种电荷的排斥作用,有助于两者在溶液表面更紧密地排列。且在组分V的含量继续增大后,表面张力仍保持较低,但质量浓度比超过1:2后显著增大,这种非离子有机硅组分的微量剩余保证了电荷排斥作用的最小化。因而其最佳复配的质量浓度比在1:1~1:2之间。

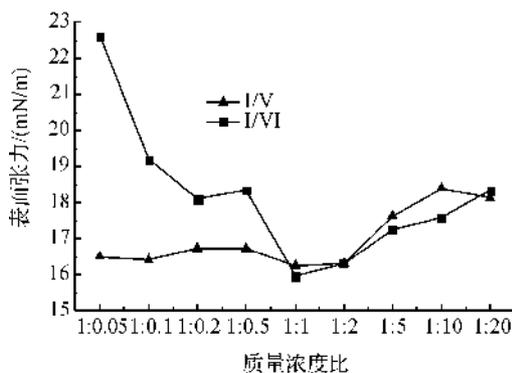


图3 阳离子氟碳表面活性剂I与表面活性剂V或VI的复配效果

注:I的浓度为1 g/L不变。

2.2 氟碳表面活性剂的复配对棉织物在溶液中的表面能的影响

一般织物的脱水效率与织物的亲水疏水性直接相关,除此之外,水的表面张力和织物在水溶液中的表面能也与其密切相关^[10-11]。织物在水溶液中的表

面能可用织物在溶液中与正辛烷的接触角来表征,捕泡法中织物在水中与正辛烷液滴的接触角越小,表面能越低^[16]。根据本课题组王际平等的前期研究^[17],棉织物在不同的氟碳表面活性剂溶液中浸泡后,通过X射线光电子能谱测定氟元素相对碳、氧元素的含量发现,相对其他类型氟碳表面活性剂,阳离子氟碳表面活性剂全氟辛基季胺碘化物I在棉织物表面吸附量最大。相应地,棉织物在该表面活性剂溶液中的表面能最小。说明棉织物在水中表面能与表面活性剂的吸附密切相关。

在此,考察全氟辛基季胺碘化物I复配体系降低织物在溶液中的表面能的情况。根据图3表面张力分布情况,本实验选择对棉织物在复配质量浓度比例为1:1体系,与1:1体系相邻的四个复配体系以及在单一组分表面活性剂溶液中的接触角进行测试,结果如图4所示。实验测得织物在纯水中与正辛烷液滴的接触角为158.48°。在表面活性剂溶液中,由于表面活性剂的存在,尤其是阳离子表面活性剂I由于电荷作用吸附于表面带有负电荷的棉织物,作为正辛烷与棉织物的界面亲和剂,有效地减小了正辛烷与棉织物之间的界面排斥,使得其与棉织物的接触角降低,棉织物的表面能也相应降低。从图4(a)、4(b)可知,棉织物在表面活性剂I与V和

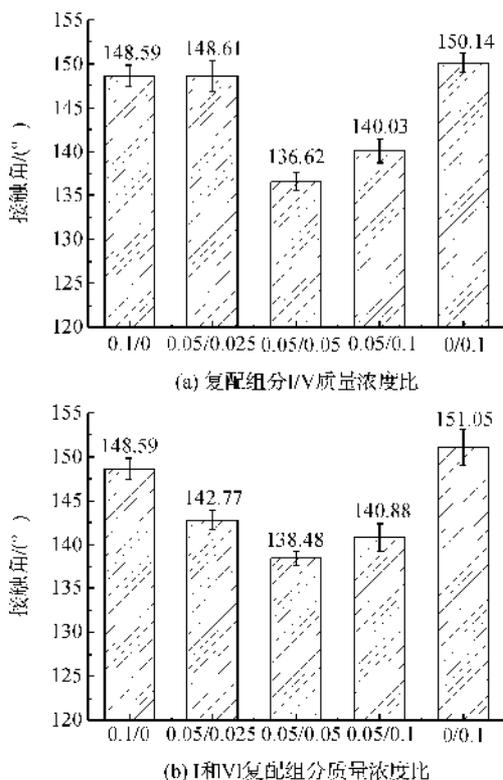


图4 棉织物在表面活性剂溶液中的接触角
注:浓度单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

VI的复配溶液中的接触角均在1:1的质量浓度比时达到最低,分别为136.62°和138.48°。在此基础上,无论增大或者减小组分V或VI的用量,复配效果都有所下降。其中,阳离子氟碳表面活性剂I与非离子有机硅表面活性剂V复配体系的接触角低于I与VI的复配体系。由此可见,通过氟碳表面活性剂的复配不但可以进一步降低水的表面张力,而且由于复配体系各组分间的协同作用,使得阳离子氟碳表面活性剂I因电荷作用可以更多地吸附在棉织物表面,从而降低棉织物在水中的表面能。

2.3 氟碳表面活性剂复配体系在棉织物脱水中的应用

从复配的结果来看,氟碳类表面活性剂之间的复配的协同增效不明显,结合经济因素笔者考虑选择氟碳类与非氟碳类表面活性剂的复配体系进行脱水应用测试。图5为棉织物在表面活性剂溶液中的脱水结果。表面活性剂的添加,可有效提高棉织物脱水效率。实验测得棉织物浸泡纯水后的脱水带液率为81.6%,图5可见,而全氟辛基季胺碘化物I在浓度为0.1 g/L时可将棉织物脱水后的带液率降低至65.48%,脱水效率相对纯水提高了19.75%;表面活性剂I与V按1:1比例(0.05/0.05 g/L)复配后的体系可将棉织物脱水后的带液率降至最低,达到63.76%,相对于纯水提高了21.86%。表面活性

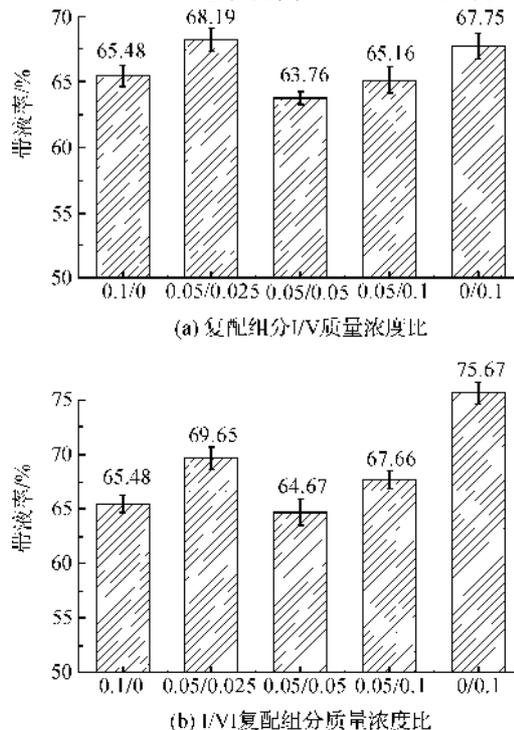


图5 棉织物在不同表面活性剂溶液中的脱水效果
注:浓度单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

剂 I 与 VI 的复配体系同样也能降低带液率至 64.67%，相比之下，即使效率不及前者，但 SDBS 价格相对低廉，从成本考虑后者的复配体系同样具有重要意义。由此可见，氟碳表面活性剂的复配相比于单一组分表面活性剂不但可以使棉织物的脱水效率有所提高，并且氟碳表面活性剂用量也减少。结合图 3 可知，表面活性剂 I 与 V 复配体系的表面张力也是在 1:1 的复配比下达到最低，无论增加或者减小其中任意一个组分的用量，效果将变差。表面活性剂 I 与 VI 复配体系的脱水效果与前者变化情况基本类似，但脱水效率不及 I 与 V 复配体系，相同条件下脱水后棉织物的带液率为 64.67%。而图 3 显示其表面张力比前者更低，表明表面张力不是影响脱水效率的唯一因素，棉织物在水中的表面能也与棉织物脱水效率密切相关，接触角越低，织物在水中的表面能越低，水分越容易从织物表面离心脱去。

综上所述可知，棉织物的脱水效率由水的表面张力和其在水溶液中的表面能两因素综合决定。氟碳表面活性剂的复配不仅可以降低水的表面张力，还可以降低棉织物在水中的表面能。其中，全氟辛基季铵盐阳离子表面活性剂 I 与有机硅表面活性剂 V 复配质量浓度比为 1:1 时可以同时降低表面张力及表面能，因而脱水效率最佳；I 与 SDBS 的复配体系即便在脱水效果上稍逊于前者，但因其价格低廉仍将具有一定的应用价值。

3 结 论

a) 相比单一组分表面活性剂，氟碳表面活性剂复配体系可以更有效地降低水的表面张力，其中全氟辛基季铵盐阳离子表面活性剂 I 与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)复配最低可使表面张力降至 15.01 mN/m；复配体系因各组分的协同作用，可提高溶液中表面活性剂分子在棉织物表面的吸附，从而降低了棉织物在水中的表面能，其中全氟辛基季铵盐阳离子表面活性剂 I 与有机硅表面活性剂 V 复配体系效果最佳。

b) 阳离子表面活性剂 I 与有机硅表面活性剂 V 或碳氢表面活性剂 VI 的复配溶液在有效降低溶液表面张力的同时也降低了织物在水中的表面能，其中 I 与 V 的复配体系应用于棉织物脱水时可使带液率最低降至 63.76%，脱水效率相对纯水提高了 21.86%。

参考文献:

- [1] Kissa E. Fluorinated Surfactants and Repellent[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 2001: 8882.
- [2] 钱国砥, 桂玉梅. 表面活性剂复配原理及其在纺织印染工业中的应用[J]. 日用化学工业, 1999(2): 19-25.
- [3] 聂秋林, 戒宗明, 胡英. 表面活性剂复配规律的研究: 温度组成相图法[J]. 日用化学工业, 1993(2): 1-5.
- [4] 姜英涛. 表面活性剂的复配[J]. 上海涂料, 2012, 50(3): 53-53.
- [5] 王建庆, 毛志平, 李戎. 印染行业节能减排技术现状及展望[J]. 印染, 2009(1): 47-54.
- [6] 陈立秋. 降低织物上非结合水分减少干燥能耗[J]. 节能技术, 1995(4): 36-39.
- [7] 晓燕. 纺织染整技术中的生态与经济潜能[J]. 中国纤检, 2009(10): 60-61.
- [8] Carter D L, Shah D O. The role of surface tension on the residual water content of fabrics[J]. J Surfactants Deterg, 2005, 8(1): 91-94.
- [9] Carter D L, Draper M C, Shah D O, et al. Importance of dynamic surface tension to the residual water content of fabrics[J]. Langmuir, 2005, 21(22): 10106-10111.
- [10] Tu J L, Liu J Q, Wang J P, et al. The impact of liquid surface tension on fabric drying efficiency[J]. Adv Mater Res, 2012, 441: 613-618.
- [11] 钱春杰. 基于表面化学原理对提高棉织物脱水效率的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011: 37-38.
- [12] Baek Y, Kang J, Theato P, et al. Measuring hydrophilicity of ro membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: a comparative study [J]. Desalination, 2012, 303: 23-28.
- [13] 刘忠文. 含氟表面活性剂研究进展[J]. 化工新型材料, 2004, 32(8): 46-49.
- [14] 王世荣, 李祥高, 刘东志. 表面活性剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 207-208.
- [15] 南延青, 郝力生. 正负离子表面活性剂复配系统[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1291-1300.
- [16] 张民, 蒋官澄, 邢晓璇, 等. 捕泡法进行气体润湿性定量评价及界面能计算[J]. 大庆石油地质与开发, 2012, 31(3): 84-88.
- [17] Chen T, Liu X Y, You Q S, et al. The impact of in-situ fabric surface energy on dehydration of fabrics[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2015, 18(3): 397-403.

Compound Property of Fluorocarbon Surfactant and Its Application in Dehydration of Cotton Fabric

LIU Xiao-yun^a, CHEN Tao^b, LUO Wei^a, YOU Qiu-shi^c, WANG Ji-ping^{d,e}

(a. School of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Ministry of Education; c. School of Qixin; d. Eco-Dyeing and Finishing Engineering Research Center, Ministry of Education; e. National Base for International Science and Technology Cooperation in Textiles and Consumer-Goods Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, 310018, China)

Abstract: Based on cationic fluorocarbon surfactant (N,N,N-trimethyl-3-(perfluorooctylsulfonamido) propan-1-aminiumiodide (I), this paper studied the effects of compound on surface tension and surface energy of cotton fabrics in water as well as application of fluorocarbon surfactant compound system in dewatering and drying cotton fabrics. The results indicate that the mixture of I and sodium dodecyl benzene sulfonate can make surface tension drop to 15.91 mN/m; compound solution of I and ethyoxyl silicone surfactant (V) can reduce surface energy of cotton fabrics in water; when compound mass concentration of I and V is 1 : 1, the solution can make residual moisture content (RMC) of cotton fabric down to 63.76%; dehydration efficiency increases by 21.86%, compared with pure water. The results indicate that the compound system can more effectively reduce surface energy and surface tension of cotton fabrics than single system due to synergistic effect so as to effectively improve the dehydration efficiency.

Key words: fluorocarbon surfactant; compound; surface tension; contact angle; cotton fabric; dehydration efficiency

(责任编辑:张祖尧)