

无氟酯化修饰法对涤纶织物的超疏水整理

张艳波

(武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200)

摘要: 根据荷叶效应的机理, 使用简单的化学刻蚀法, 以氢氧化钠溶液作为刻蚀剂, 在涤纶织物表面上构筑出具有微/纳米级双尺寸粗糙度的表面, 以低表面能有机物十八烷酸乙醇溶液进行酯化修饰。重点研究刻蚀动力学条件如刻蚀浓度、刻蚀温度、刻蚀时间等因素对纤维表面粗糙度、减量率、强力的影响规律。依据“较为理想的粗糙面、酯化修饰较为理想的接触角、较好的自清洁性能、不损失力学性能”原则, 优化了刻蚀剂浓度、温度和时间三个影响因素。通过对涤纶样的功能整理, 制备了超疏水涤纶织物样, 且通过一定次数的水洗, 仍然具有良好的疏水性。

关键词: 刻蚀法; 低表面能; 酯化修饰; 超疏水涤纶织物

中图分类号: TS195.57

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2014)06-0019-05

涤纶是非常重要的纺织原料, 自涤纶问世以来, 就得到了快速的发展, 无论从全球纤维产量来看, 还是从我国纤维产量来看, 涤纶都是非常重要的纺织原料^[1]。涤纶织物由于具有强度高、耐磨性好、尺寸稳定、抗皱性优良、不易霉变、虫蛀等优良性能已成为主要的服装面料^[2]。涤纶纤维以其特有的物理机械性能和化学性能不但广泛应用于服用纺织品, 而且广泛应用于非服用纺织品领域^[3]。因为雨天、垂钓、野外活动、水上作业、帐篷、仓库或堆场的遮盖物等, 则需要纺织品具有良好的疏水性和一定的自清洁性能。目前拒水剂进行疏水处理有不少的弊端, 其他处理方法和技术也不成熟, 急需探究新的方法、新思路对涤纶织物、或涤纶混纺织物进行疏水功能整理^[4-7]。

本试验根据根据荷叶效应的机理^[8-9], 使用简单的化学刻蚀法, 以氢氧化钠溶液作为刻蚀剂, 在涤纶织物表面上构筑出一定粗糙度的表面^[10], 以低表面能有机物十八烷酸乙醇溶液进行酯化修饰。

1 实验药品及仪器

1.1 实验药品

本实验所用药品见表1。

表1 实验药品

试剂名称	规格	生产厂家
氢氧化钠	分析纯	上海国药
透明皂	普通家用型	碧浪
无水乙醇	分析纯	上海国药
浓硫酸	分析纯	上海国药
丙酮	分析纯	上海国药
十八酸(硬脂酸)	分析纯	上海国药
OP-10	分析纯	上海国药
涤纶坯布	密度: 108*56; 纱支: 24*24; 织物组织: 平纹	会彬纺织厂(备注: 网购布料)

1.2 实验仪器

实验仪器见表2。

表2 实验仪器

仪器设备名称	型号	生产厂家
搅拌器	90—D	上海标本模型厂
智能数显恒温水浴锅	HH-2	巩义市予华仪器有限公司
恒温鼓风干燥箱	101-2AB	天津泰斯特仪器有限公司
光学接触角测试仪	DSA20	德国 kruss
数字式渗水性测定仪	YG(B)812 D-20 型	宁波纺织仪器厂
沾水性能测试仪	YB-813	宁波纺织仪器厂
电子天平	AUY-220	岛津仪器(苏州)有限公司
纯水机	AKHL-III-24	台湾艾柯

2 制备工艺流程及性能测试

2.1 制备工艺流程

涤纶纤维(PET)成分是聚对苯二甲酸乙二醇酯大分子组成,刻蚀时酯键水解,产生羟基端和羧基端,理论上刻蚀为酯化提供了羟基端。在确定好的刻蚀条件下刻蚀后,在涤纶织物表面上构筑出较为合适的粗糙表面后,再以低表面能有机物十八烷酸丙酮溶液进行酯化修饰。采用先刻蚀,后酯化修饰工艺,流程图如图1所示。

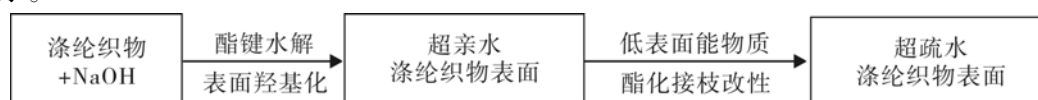


图1 酯化修饰法工艺流程图

2.2 性能测试

强力测试: 使用万能强力机,对规格试样 20*5cm 涤纶布样进行五经五纬向拉伸强力测试,并取其平均值。

接触角测试: 水量 5 μ L,当水滴与织物接触后 90s 后读数。在同一布样的不同位置测量 5 次,取平均值。

耐水洗性能测试: 按照 AATCC 测试方法 61-2003《洗涤不褪色,家用和商用:加速》的方法进行测定;

疏水效果: 参照国标 GB/T5554-1997《表面活性剂 织物助剂防水剂防水力测定法 标准法》标准执行;

淋水效果: 按照国标 GB/T4745-1997《纺织织物 表面抗湿测定沾水试验》描述的标准执行。

3 实验结果与分析

3.1 化学刻蚀剂浓度对涤纶织物失重率及力学性能的影响

对涤纶布样进行化学刻蚀后,随着布样的重量损失,其强力与伸长会有所降低。对于织物的最终用途来说无论是穿着还是工业用布其强力都要达到一定的要求。一般来说,其强力越高越好。为了得到布样失重率与强力损失的关系,本试验化学刻蚀时间为: 25min,化学刻蚀浴比为 1:60,刻蚀温度为: 75 $^{\circ}$ C(玻璃化温度 T_g 范围为 67-81 $^{\circ}$ C,因此选择此温度。化学刻蚀浓度对涤纶织物失重率及力学性能的影响如表3。

表3 涤纶织物失重率及力学性能的影响

刻蚀浓度 (g/L)	失重率 (%)	断裂强度 (N)	强力损失 (%)	断裂伸长 (%)
0	0.0	816.5	0.0	23.2
20	1.4	794.9	2.7	22.7
40	3.9	751.1	8.0	21.5
60	5.8	723.2	11.4	20.3
80	7.3	698.6	14.4	18.8
100	9.7	653.3	20.0	17.0
120	12.5	609.7	25.3	14.3

由表 3 可知，失重率随刻蚀浓度增大而增加，失重率越大强力损失也越大，大致情况是失重率每增加 1%，断裂强力损失增加 2%，同时断裂伸长也随着失重率的增加而减少，也可以说是涤纶布样的弹性和韧性随失重率增加而减弱。刻蚀浓度为 20-40 g/L 时，失重率、强力损失，断裂伸长等影响率不大，即不影响涤纶织物使用。因此选择刻蚀浓度为 30g/L。

3.2 刻蚀时间对涤纶织物失重率的影响

在浴比 1:60，处理温度为 75℃。氢氧化钠用量 30g/L 的条件下，化学刻蚀时间对涤纶布样失重率的影响如图 2 所示。

由图 2 可见：随着刻蚀时间的延长，织物的失重率也随之增加，但失重率变化逐渐缓慢。0 至 50min 处理时间段，失重速率均匀且不高、失重率平稳提高，所以该处理时间区间可以做为最终选择刻蚀时间段，选定刻蚀时间为 25min。

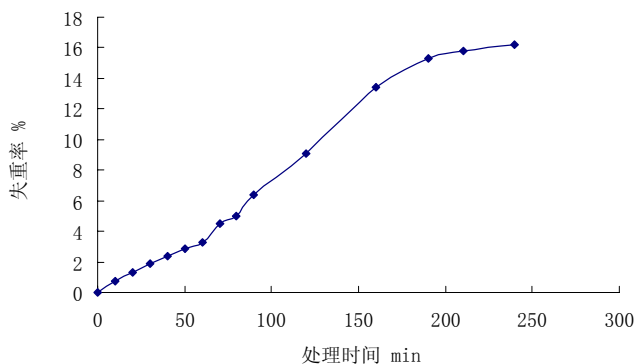


图 2 刻蚀时间对涤纶织物失重率的影响

3.3 化学刻蚀涤纶样在不同酯化修饰剂浓度下的测试及结果分析

化学刻蚀涤纶样酯化修饰处理是本试验的重要研究内容之一。化学刻蚀样在不同酯化修饰剂浓度下的测试结果如图 3、图 4。

由图 3、图 4 可以判断：酯化修饰质量浓度大概在 2.5%-3%，洗涤前后的增重率达到饱和，其中洗涤后增重率达到饱和的酯化修饰剂浓度为 2.5%，因此选择酯化修饰剂浓度为 2.5%。经过相似的实验和测试分析，选定了较为合适的酯化修饰时间为 45min。

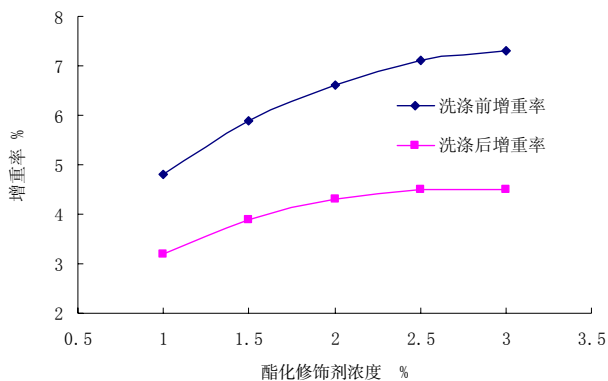


图 3 不同酯化修饰剂浓度下涤纶样增重率情况

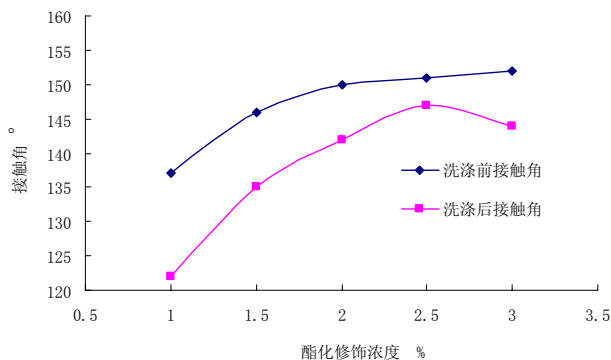


图 4 不同酯化修饰剂浓度下涤纶样接触角变化情况

3.4 在已定处理条件下的涤纶处理样各项性能测试分析

根据前面的结果与讨论，较为理想的涤纶样处理条件为：化学刻蚀浴比为 1:60、刻蚀温度已经定为 75℃、刻蚀时间定为了 25min、刻蚀浓度定为 30g/L、酯化修饰浴比为 1:60、酯化修饰浓度 2.5%、酯化修饰温度为 60℃、酯化修饰时间 45min、催化剂浓硫酸用量 0.5ml，目前的研究是在常压下进行酯化修饰。

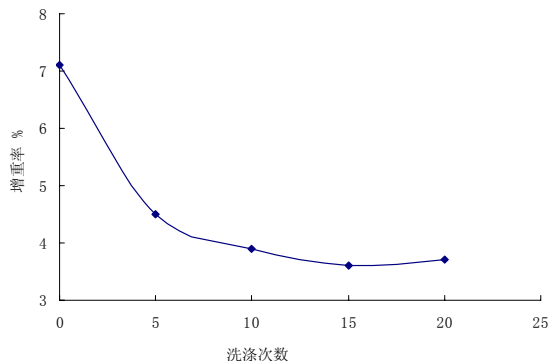


图 5 涤纶处理样增重率随洗涤次数的变化情况
注：洗涤次数为“0”表示洗涤前。

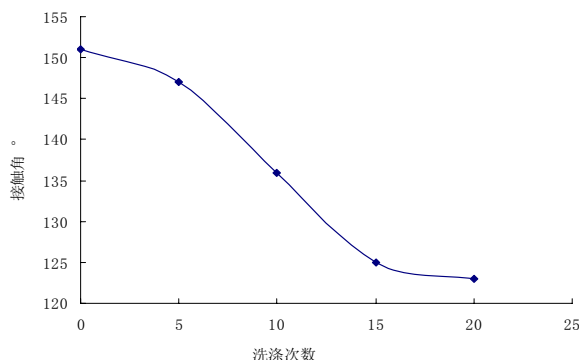


图 6 涤纶处理样接触角随洗涤次数的变化情况
注：洗涤次数为“0”表示洗涤前。

3.4.1 涤纶处理样洗涤前及不同洗涤次数后的增重率和接触角情况

对于处理样的稳定性问题,对涤纶处理样不同洗涤次数后的增重率和接触角情况进行了测试分析,测试结果见图5、图6。

根据图5可以判断:涤纶处理样增重率随洗涤次数的增多而减少,洗涤次数相对较少时,增重率减少更明显,洗涤10次以后增重率减少情况基本上达到稳定。根据图6可以判断:涤纶处理样接触角随洗涤次数的增多而减小,洗涤次数相对较少时,接触角减小更明显,洗涤15次以后接触角减小情况基本上达到稳定,均超过 120° ,结合图5增重率数据可以分析出的原因就是:有稳定量的十八酸通过化学键结合到涤纶样上了,而使处理样较为稳定的疏水性。

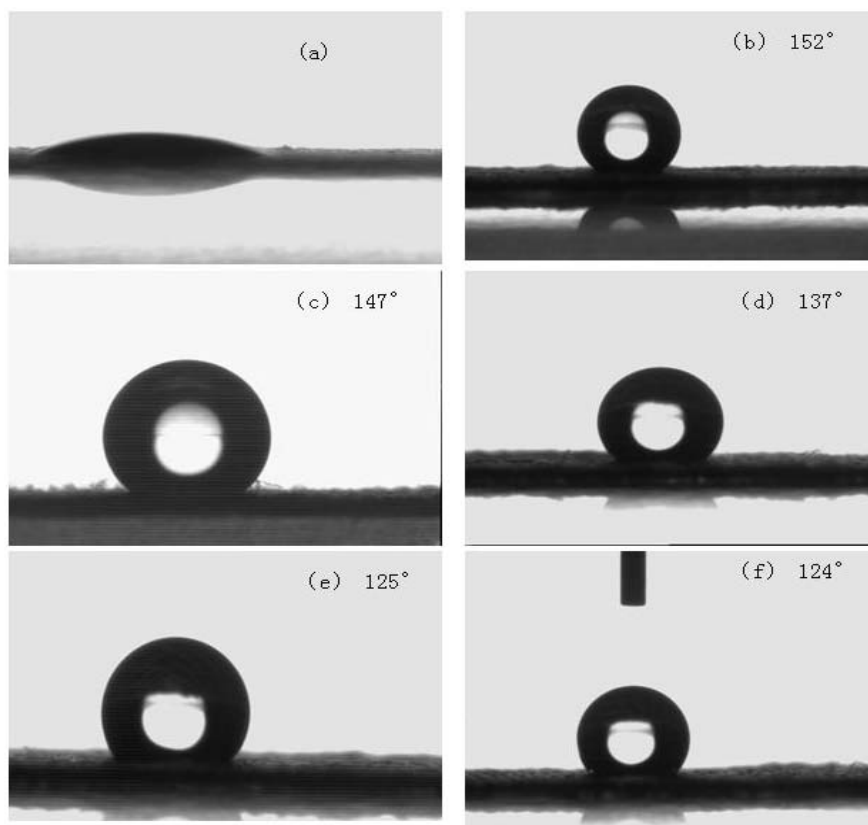


图7 酯化修饰处理涤纶样经洗涤后的接触角情况

对经化学刻蚀酯化修饰后的涤纶处理样进行与水的接触角测试,测试结果如图7。(注:其中图片(a)除外,仅作为对照观察)。在图7中,(a)为仅经过化学刻蚀处理并烘干后在1秒钟内,测得的接触角值,由图看出水滴基本上被涤纶布样吸收完毕,表现出很强的亲水性;(b)酯化修饰完毕而未经洗涤后测得的接触角值,取的是求平均值时五次值中较大一个值;(c)、(d)、(e)、(f)分别为经过5次、10次、15次、20次洗涤后测得的其中各自相对应的求平均值时五次值中的某一个值。

由图7可判断:酯化修饰法可制备超疏水涤纶织物,经过多次洗涤仍具有稳定而良好的疏水性,接触角能达到 120° 以上。

3.4.2 涤纶处理样在不同洗涤次数条件下的淋水测试情况

根据表4的疏水等级分类,涤纶处理样在不同洗涤次数条件下的淋水测试情况见表5。

表4 织物疏水等级描述

等级	等级描述
0	织物的正反面均被润湿
1	正面几乎全部润湿
2	表面有一半以上的部分被润湿
3	正面仅有少量的不连续的部分被润湿
4	正面没有被润湿但是有少量的液滴粘附
5	正面没有被润湿也没有液滴粘附

表5 所产物超疏水涤纶织物耐水洗等级表

洗涤次数	0	5	10	15	20
对照等级	5级	5级	4级	4级	4级

根据表 4、5, 可以判断: (1) 酯化修饰后的 C 组样, 在少于等于 5 次的洗涤条件下, 疏水等级达到最高级别 5 级; (2) 酯化修饰后的 C 组样, 经过 20 次的洗涤, 疏水等级仍可以达到 4 级; (3) 虽然 10 次、15 次、20 次洗涤后, 涤纶处理 C 组样仍可以达到 4 级, 但从表面上观察, 有细微的减弱。

4 结论

(1) 酯化修饰后未经水洗的涤纶样平均接触角达到 151° , 达到超疏水的效果; 经 10 次以下的洗涤接近超疏水状态; 经过 10 次以上洗涤, 即使相当于皂液 20 次洗涤处理样的接触角也能达到 123° , 涤纶样有较好的疏水效果, 且能达到稳定状态;

(2) 经过一整套工艺流程的涤纶处理样: 实际质量基本不变, 强力损失大约在 5% 左右, 机械性能影响较小, 不影响使用。

参考文献:

- [1] 何良震, 季莉, 邵改芹. 涤纶及其混纺织物染整加工(第一版)[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009. 1. 61.
- [2] 刘文超. 涤纶织物表面处理对拒水性能的影响[D]. 江门: 五邑大学, 2005.
- [3] 顾浩, 俞春林. 涤纶织物亲水整理工艺探讨[J]. 针织工业, 2001, (5): 58-60.
- [4] 高琴文. 纺织品无氟溶胶-凝胶法拒水整理[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [5] 杨栋樑. 纺织品疏水化技术的进展[J]. 印染, 2011, (24): 46.
- [6] 杨栋樑. 纺织品疏水化技术的进展[J]. 印染, 2012, (2): 47-49.
- [7] 彭洪阳, 徐丽慧, 赵亚萍, 等. 纳米 SiO_2 /含氟聚合物复合乳液在涤纶织物上的拒水性能研究[J]. 印染助剂, 2011, 28(6): 35-38.
- [8] 高雪峰, 江雷. 天然超疏水生物表面研究的新进展[J]. 物理, 2006, 35(7): 559-564.
- [9] 张梅, 孟军锋, 等. 低表面能涂层在飞机除冰领域的研究应用[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(9), 11-12.
- [10] 徐飞燕, 刘丽君, 覃健, 等. 液相法制备具有双尺寸粗糙度的超疏水铜表[J]. 物理化学学报, 2012, 28(3): 693-698.

Method of Super Hydrophobic Finishing of Polyester Fabric without Fluoride Esterification Modified

ZHANG Yan-bo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China)

Abstract: In this work, the superhydrophobic PET fabrics were fabricated via a simple chemical etching method based on the lotus-leaf effect after modification of low-surface-energy stearic acid. As for the chemical etching process, the sodium hydroxide aqueous solution was acted as the etchant and a lot of micro-/nanoscale roughness was constructed on the surface of the PET fabrics. The effects of etching kinetics including the concentration of etchants, etching temperature and etching time on the surface roughness, weight loss and mechanical properties were specially studied. To obtain a relatively ideal surface roughness, a large contact angle after esterification modification exhibiting a relatively good anti-washing and anti-abrasion ability. Note that the obtained superhydrophobic PET fabrics after a simulation experiment. they still have a good anti-washing, after washing more times.

Key words: Etching; Low surface energy; Esterification; Superhydrophobic PET Fabrics