

双交联长链烷烃/有机硅防水剂的制备及其耐磨性能

于丹凤¹, 黄佳胜¹, 伍家忠^{2,3}, 徐秀彬¹, 郭玉良⁴, 吴旭^{1*}

(1. 广州大学 化学化工学院, 广东省节能环保精细化学品工程技术研究中心, 广东 广州 510006; 2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 3. 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083; 4. 广东德美精细化工集团股份有限公司, 广东 佛山 528305)

摘要: 以十八烯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸丁酯、*N*-(羟甲基)丙烯酰胺、*N,N*-二甲基乙醇胺、丙烯酸和单乙烯基封端聚二甲基硅氧烷 (Vi-PDMS) 为单体制备了无氟防水剂。采用 ¹HNMR、凝胶渗透色谱仪、纳米粒度及电位分析仪、光学接触角仪对其进行了结构表征和性能测试。将其用于纯棉织物的整理, 对整理织物的性能进行了测试。结果表明, 当 Vi-PDMS 相对分子质量为 2000、含量为单体总质量的 3%、制备的无氟防水剂质量分数为 10% 时, 整理织物的防水效果最佳。水在整理织物表面的接触角可达 157°, 滚动角为 6°; 整理织物在机械压力摩擦 1000 次、强酸强碱浸泡 10 min、水洗 5 个周期后仍具有良好的疏水效果。整理前、后织物透气性变化不大, 透气率分别为(697±54)和(720±35) mm/s, 解决了传统涂层型防水织物疏水而不透气的问题。

关键词: 防水剂; 无氟; 低表面能; 透气性; 织物; 功能材料

中图分类号: TS195.25 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 03-0600-08

Preparation and wear resistance property of double crosslinked waterproofing agent based on long chain alkane and organicsilicone

YU Danfeng¹, HUANG Jiasheng¹, WU Jiazhong^{2,3},
XU Xiubin¹, GUO Yuliang⁴, WU Xu^{1*}

(1. Guangdong Engineering and Technology Research Center for Energy Conservation and Environmental Protection Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 3. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Beijing 100083, China; 4. Guangdong Dymatic Chemicals, Inc., Foshan 528305, Guangdong, China)

Abstract: A fluorine-free waterproofing agent was prepared from monomers of octadecene, octadecyl methacrylate, butyl methacrylate, *N*-(hydroxymethyl)acrylamide, *N,N*-dimethylethanolamine, acrylic acid and vinyl-terminated polydimethylsiloxane (Vi-PDMS), and characterized by ¹HNMR, gel permeation chromatography, nano size and potential analyzer, and optical contact angle analyzer for structure and property analyses. The fluoride-free waterproofing agent obtained was then applied in finish of cotton fabric, of which the properties were investigated. The results showed that the finished fabric displayed the best waterproofing when the content of Vi-PDMS with a relative molecular mass of Vi-PDMS of 2000 was 3% of the total mass of monomers, and 10% of the fluoride-free waterproof agent prepared. The water contact angle of the fabric finish could reach 157°, with the rolling angle of 6°. Meanwhile, the finish fabric still maintained good hydrophobic effect after 1000 times of mechanical pressure friction, 10 min of strong acid and strong alkali immersion, and 5 cycles of washing. Moreover, the air permeability, (697±54) and

收稿日期: 2022-07-18; 定用日期: 2022-08-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220670

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22008043, 21878059)

作者简介: 于丹凤 (1986—), 女, 博士, 讲师, E-mail: ccyudanfeng@gzhu.edu.cn。联系人: 吴旭 (1984—), 男, 博士, 教授, E-mail: xuwu@gzhu.edu.cn。

(720±35) mm/s before and after finishing respectively, showed little change, which solved the airtight problem of traditional hydrophobic waterproof finish.

Key words: waterproofing agent; fluorine-free; low surface energy; air permeability; fabric; functional materials

随着科学技术的快速发展和人民生活水平的提高,人们对织物的要求不再仅仅局限于遮体、防寒、保暖等基础性实用功能,而是上升到了织物能具有防水防污、舒适排汗等特殊功能^[1-2]。例如:利用氟化物来降低体系的表面能或通过引入SiO₂构建表面微纳结构都能赋予织物表面超疏水性能^[3-4]。然而, SiO₂等粒子在织物使用或洗涤过程中不耐磨、机械稳定性差,是其在实际应用中不可忽视的缺陷^[5-6]。另外,氟化物及其含氟试剂具有生物毒性,废弃后织物中的氟化物在环境中的迁移和释放引起了广泛关注^[7-8]。随着含氟防水剂流通禁令的陆续发布,含氟防水剂逐渐被限制使用^[9-10]。因此,设计、开发机械稳定性高、环境友好的无氟防水剂已成为当前防水织物领域亟待解决的关键问题。

目前,无氟防水剂的应用和研究主要集中在两大类:一类是长链烷烃类,主要包括金属皂类、石蜡类、羟甲基化合物类、吡啶类、聚丙烯酸类、聚氨酯类等^[11-16],此类防水整理剂可以采用浸渍法或浸轧法,通过物理作用或化学交联来提高对极性纤维表面的黏附,但其防水性差、不耐水洗,而且交联剂和黏合剂的加入使织物手感变差,使用受到限制^[17-18];另一类是有机硅类防水剂,以甲氧基硅烷类、聚二甲基硅氧烷类为主^[19-20],此类防水剂整理后的织物手感柔软,缺点是耐久性差,容易从织物表面剥离脱落^[21-22]。此外,提高织物表面的粗糙度有助于提高织物的防水性能^[23],但引入纳米粒子的防水剂体系不耐磨、不耐水洗^[24-25]、制作工艺复杂、对实验条件要求苛刻,所以,难以实现工业化生产^[26-27]。

针对上述问题,本文拟将*N*-(羟甲基)丙烯酰胺(*N*-MAM)与十八烯(ODE)、单乙基封端聚二甲基硅氧烷(Vi-PDMS)结合,基于羟甲基自交联及与织物上的羟基交联来实现有机硅改性聚丙烯酸树脂体系与织物表面的牢固结合,赋予整理后织物优异的防水透气性及耐磨、耐强酸强碱、耐洗等机械和化学稳定性。以期解决纳米粒子涂层易磨损而影响防水性能的问题,并且不影响织物的透气性。该技术工艺简单,有望获得工程化应用。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

ODE、甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)、甲基丙

烯酸丁酯(BMA)、*N*-MAM、*N,N*-二甲基乙醇胺(DMEA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;丙烯酸(AA)、异丙醇(IPA),分析纯,天津市大茂化学试剂有限公司;Vi-PDMS,相对分子质量分别为1250、2000、3500、5000,日本信越化学工业株式会社;丙二醇丁醚(PNB),分析纯,山东优索化工科技有限公司;纯棉织物,经纬密度为128×68(根/10 cm),佛山市南海吉泓纺织有限公司;SupBro纳米防水喷雾,深圳世博时尚运动有限公司;SUPER宿帕防水防污喷雾,深圳市和盛同兴贸易有限公司;清极客纳米防水喷雾,南京天鹭装饰材料有限公司。

KQ5200DE型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;弗鲁克FA25间歇式高剪切分散均质乳化机,北京海天友诚科技有限公司;DHG-9053A型电热恒温干燥箱,康恒仪器有限公司;SDC-200型光学接触角仪,东莞市晟鼎仪器有限公司;JSM-7001F型场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社;Zetasizer Nano ZS型纳米粒度及电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;YG461D型数字式透气率仪,上海标卓科学仪器有限公司;YN-XC-709型钢丝绒摩擦试验机,东莞市南粤实验设备有限公司;Ascend III HD 600 MHz型液体核磁共振波谱仪,布鲁克(北京)科技有限公司;Agilent 1260 Infinity型凝胶渗透色谱仪(流动相为四氢呋喃),德国Agilent公司。

1.2 无氟防水剂的制备

先将混合溶剂〔6.00 g (99.8 mmol) IPA和6.00 g (45.5 mmol) PNB〕和引发剂0.012 g (0.073 mmol) AIBN(占总引发剂质量的15%)加入到三颈烧瓶中,用油浴锅加热升温至90℃;再将不同单体〔4.40 g (17.4 mmol) ODE、1.60 g (4.7 mmol) SMA、1.20 g (8.4 mmol) BMA、0.16 g (2.2 mmol) AA、0.40 g (4.0 mmol) *N*-MAM、0.24 g Vi-PDMS〕和引发剂〔(0.056 g, 0.34 mmol) AIBN(占总引发剂质量的70%)超声混合均匀后滴定至上述三颈烧瓶;滴定完毕后,再次补加引发剂〔0.012 g (0.073 mmol) AIBN(占总引发剂质量的15%)〕,升温至100℃继续反应10 h,反应结束后冷却至50℃。用DMEA中和上述反应得到的聚合物,其中, $n(\text{AA}) : n(\text{DMEA}) = 10 : 9$,搅拌30 min。在间歇式高剪切分散均质乳化机高速搅拌下同时滴加去离子水稀释至不同质量分数,待用。

1.3 织物整理

将尺寸大小为 5 cm × 5 cm 的织物浸渍到 20 g 上述制得的无氟防水剂中 10 min, 然后对其进行二浸二轧处理 (轧余率 70%~80%), 之后在电热恒温干燥箱 160 °C 下烘焙 5 min, 即可得到无氟防水剂整理的织物 (如图 1 所示)。其中, 羟甲基在加热过程中可发生自交联, 同时可与织物上的羟基形成共价

交联, 赋予防水剂体系与织物良好的黏结性与耐久性。将 SupBro 纳米防水喷雾、SUPER 宿帕防水防污喷雾、清极客纳米防水喷雾先摇匀, 然后分别在距离织物 20 cm 处均匀喷涂第 1 次, 等待 10 min, 再在距离织物 20 cm 处均匀喷涂第 1 次, 等待 10 min, 得到 SupBro 纳米防水喷雾、SUPER 宿帕防水防污喷雾、清极客纳米防水喷雾分别整理的织物。

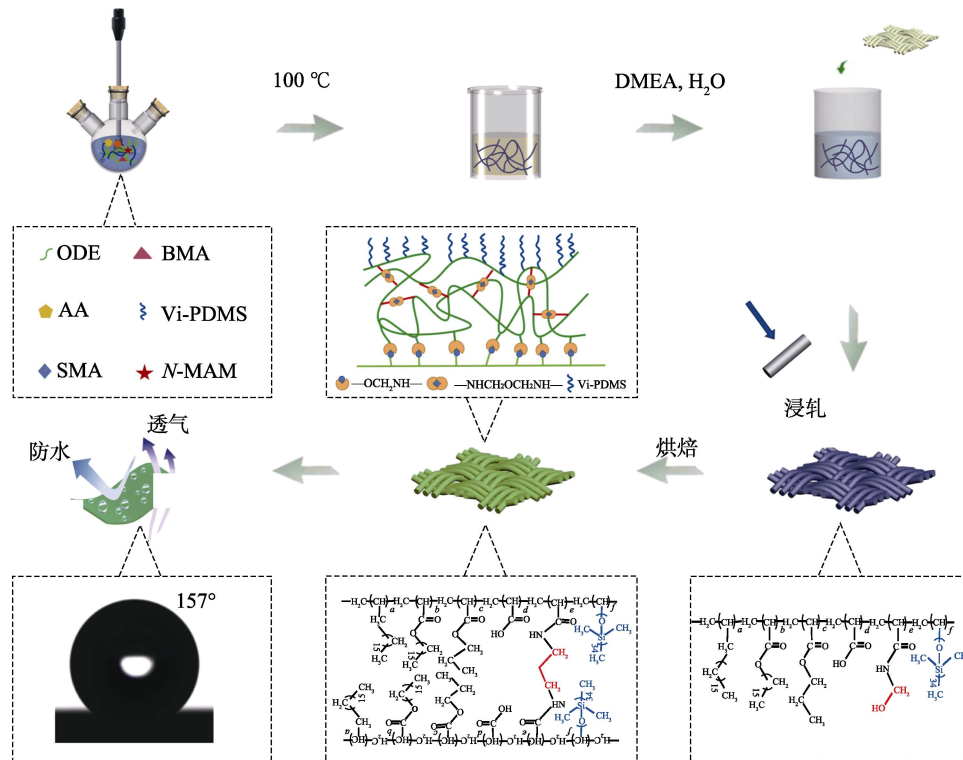


图 1 无氟防水剂的制备与织物整理工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of fluorine-free waterproofing agent and fabric finishing process

1.4 性能测试和表征

1.4.1 ¹H NMR 测试

将无氟防水剂用氘代氯仿 (CDCl₃) 溶解, 使用液体核磁共振波谱仪测试, 频率为 600 MHz。

1.4.2 凝胶渗透色谱 (GPC) 测试

将无氟防水剂用凝胶渗透色谱仪测试数均相对分子质量 (M_n)、重均相对分子质量 (M_w)、多分散性指数 (PDI), 流动相是四氢呋喃, 聚苯乙烯为标样。

1.4.3 粒径测试

将无氟防水剂样品用超纯水稀释至不同质量分数 (5%、10%、15%、20%), 使用纳米粒度及电位分析仪测量其粒径大小和分布。

1.4.4 吸水率测试

将无氟防水剂在室温下自然干燥成膜。将称重后的膜在室温下于去离子水中浸泡 48 h; 然后将膜取出并用滤纸快速擦除其表面的水, 再次称其质量。按式 (1) 计算膜的吸水率:

$$W / \% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: W 为膜的吸水率, %; m_1 为浸水后膜的质量, g; m_0 为浸水前膜的质量, g。

1.4.5 接触角测试

室温下测试无氟防水剂整理的织物样品对水的接触角, 每次滴加 5 μL 去离子水, 每个样品在不同位置测 5 次, 统计计算数据的平均值和标准差。

1.4.6 滚动角测试

室温下测试无氟防水剂整理的织物样品对水的滚动角, 每次滴加 20 μL 去离子水, 每个样品在不同位置测 5 次, 统计计算数据的平均值和标准差。

1.4.7 透气性测试

根据 GB/T 5453—1997 《纺织品织物透气性测定》, 采用数字式透气率仪测试未处理的织物样品和经质量分数为 10% 的无氟防水剂整理后的织物样品的透气率。

1.4.8 整理前后织物表面形貌观察

采用场发射扫描电子显微镜分别观察未处理的织物样品和经质量分数为 10% 的无氟防水剂整理后的织物样品的形貌。

1.4.9 耐磨性能测试

采用钢丝绒摩擦试验机进行测试, 将经无氟防水剂、SupBro 纳米防水喷雾、SUPER 宿帕防水防污喷雾、清极客纳米防水喷雾分别整理的织物在载重 100 g 下, 以 30 次/min 的速率与同种材质的织物进行接触并往复摩擦, 测试经摩擦 1000 次的织物样品对水的接触角和滚动角^[28]。

1.4.10 耐强酸强碱性能测试

将尺寸大小为 5 cm × 5 cm 无氟防水剂整理的织物分别在 20 g 酸 (HCl, pH=2、4、6) 和碱 (NaOH, pH=8、10、12、14) 溶液中浸泡 10 min, 再分别测试浸泡后织物样品对水的接触角和滚动角^[28]。

1.4.11 耐水洗性能测试

将尺寸大小为 5 cm × 5 cm 无氟防水剂整理的织物浸泡在 20 g 清水中, 通过磁力搅拌器以 300 r/min 的速率搅拌 30 min, 此过程定义为一个洗涤周期, 测试经水洗 0、1、2、3、4、5 个周期后织物样品对水的接触角和滚动角^[29]。

2 结果与讨论

2.1 无氟防水剂的结构表征

对无氟防水剂进行了 ¹H NMR 和 GPC 测试, 结果如图 2 所示。

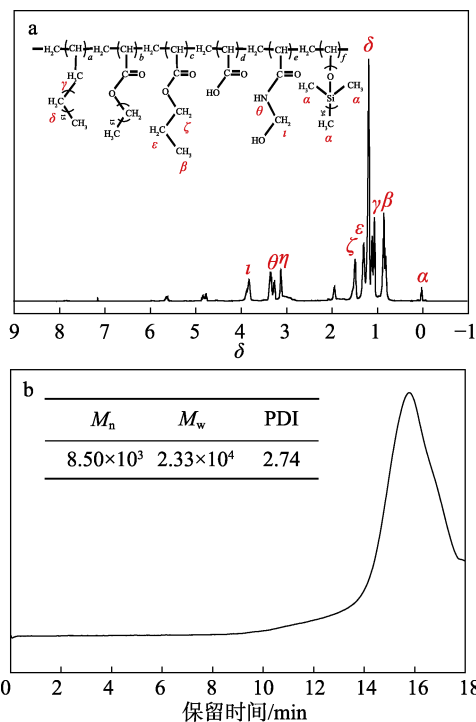


图 2 无氟防水剂的 ¹H NMR (a) 和 GPC (b) 谱图
Fig. 2 ¹H NMR (a) and GPC (b) spectra of fluoride-free waterproofing agent

由 2a 图可知, δ 0.08 为 H_a 的化学位移, δ 0.96 为 H_b 的化学位移, δ 1.25 和 1.29 为 H_γ 和 H_δ 的化学

位移, δ 1.33 为 H_ϵ 的化学位移, δ 1.57 为 H_ζ 的化学位移, δ 3.24 为 H_η 的化学位移, δ 3.43 和 3.97 分别为 H_θ 和 H_i 的化学位移。如图 2b 所示, 根据凝胶渗透色谱分析可得, 防水剂的数均相对分子质量 (M_n) 为 8.50×10^3 , 重均相对分子质量 (M_w) 为 2.33×10^4 , PDI 为 2.74。

2.2 Vi-PDMS 相对分子质量及含量对防水剂体系稳定性的影响

2.2.1 不同相对分子质量的 Vi-PDMS 对防水剂稳定性的影响

图 3 为不同相对分子质量的 Vi-PDMS 对无氟防水剂表面润湿性及稳定性的影响, 其中 Vi-PDMS 的含量 (以 1.2 节单体总质量为基准, 下同) 均为 3%。

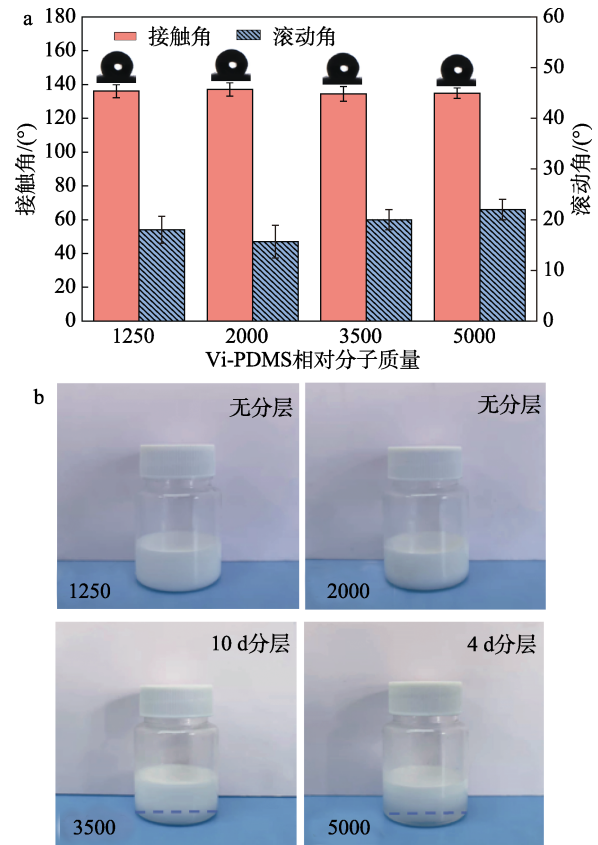


图 3 不同相对分子质量的 Vi-PDMS 对无氟防水剂的表面润湿性 (a) 及稳定性 (b) 的影响

Fig. 3 Influence of Vi-PDMS with different relative molecular mass on surface wettability (a) and stability (b) of fluoride-free waterproofing agent

如图 3a 所示, 随着 Vi-PDMS 相对分子质量的增加, 水在经无氟防水剂整理的织物表面的接触角变化不大。在 Vi-PDMS 相对分子质量为 2000 时, 水在织物表面的接触角出现最大值, 为 137° 。随着 Vi-PDMS 相对分子质量的增加, 水在织物表面的滚动角先降低后增高。在 Vi-PDMS 相对分子质量为 2000 时, 水在织物表面的滚动角出现最小值, 为 17° 。这是由于当硅链的相对分子质量太小, 在平

衡密度下无法铺满聚合物表面；当硅链的相对分子质量过大时，在平衡密度下，硅链间相互缠绕，影响硅链的灵活性，导致液滴在表面滑动效果变差^[30]。如图 3b 所示，随着 Vi-PDMS 相对分子质量的增加，防水剂的稳定性逐渐降低。在 Vi-PDMS 相对分子质量为 3500 时，无氟防水剂在常温常压下放置 10 d 则出现轻微分层现象，当 Vi-PDMS 相对分子质量为 5000 时，无氟防水剂在常温常压下放置 4 d 则发生分层的现象。因此，无氟防水剂 Vi-PDMS 最适宜的相对分子质量为 2000。

2.2.2 不同含量的 Vi-PDMS 对防水剂稳定性的影响

使用相对分子质量为 2000 的 Vi-PDMS，改变 Vi-PDMS 含量，探究 Vi-PDMS 含量对无氟防水剂稳定性的影响，结果见图 4。

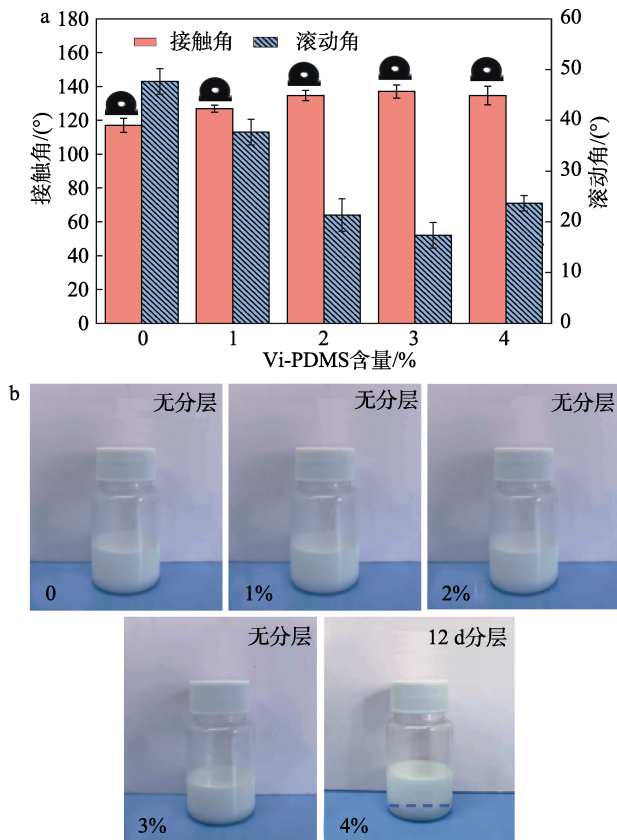


图 4 不同含量的 Vi-PDMS 对无氟防水剂表面润湿性 (a) 及稳定性 (b) 的影响

Fig. 4 Effects of Vi-PDMS with different content on surface wettability (a) and stability (b) of fluoride-free waterproofing agent

如图 4a 所示，随着 Vi-PDMS 含量的增加，水在无氟防水剂整理织物表面的接触角逐渐增大，当 Vi-PDMS 含量为 3% 时，水在织物表面的接触角出现最大值，为 137°；水在织物表面的滚动角出现最小值，为 17°。继续增加 Vi-PDMS 含量，水在织物表面的接触角没有明显增加，说明当 Vi-PDMS 含量为 3% 时，在织物表面形成了一层具有一定厚度的

Vi-PDMS 链段层，使织物具有良好的防水效果。这是由于硅链可以通过自由能差异迁移到织物表面，并形成一定密度的分子刷，存在一个平衡表面密度，当 Vi-PDMS 含量达到平衡密度时，即使再增加其含量，表面密度也不会增加^[30]。如图 4b 所示，随着 Vi-PDMS 含量的增加，无氟防水剂的稳定性逐渐下降。当 Vi-PDMS 含量达到 4% 时，无氟防水剂的稳定性明显下降，在常温常压下放置 12 d 则出现分层的现象。因此，Vi-PDMS 最合适的含量为 3%。

2.3 无氟防水剂质量分数对体系稳定性的影响

使用相对分子质量为 2000 且含量为 3% 的 Vi-PDMS 制备出不同质量分数 (5%、10%、15%、20%) 的无氟防水剂，探讨了其质量分数对体系稳定性的影响，结果见图 5。

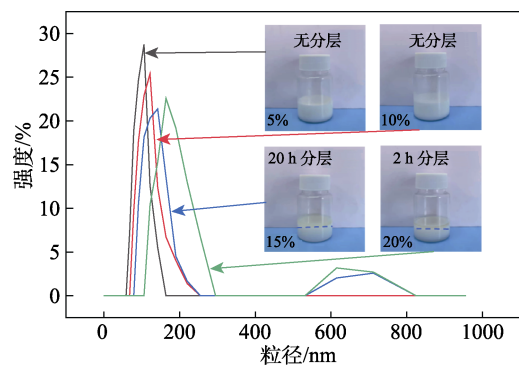


图 5 不同质量分数无氟防水剂的粒径大小及分布
Fig. 5 Particle size and distribution of fluoride-free waterproofing agents with different mass fractions

如图 5 所示，随着无氟防水剂质量分数的增加，体系粒径逐渐增大，无氟防水剂的稳定性也逐渐下降。当无氟防水剂质量分数为 15%，常温常压下放置 20 h 则出现明显的漂油、分层现象。当无氟防水剂质量分数为 20%，分层时间更短，常温常压下放置 2 h 则出现明显的漂油、分层现象，如内嵌图所示。

图 6 为不同质量分数无氟防水剂的表面润湿性能。

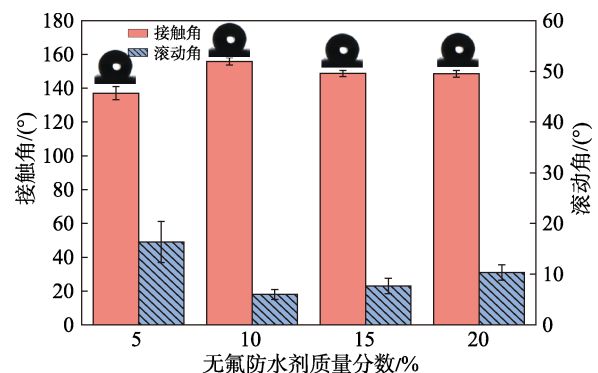


图 6 不同质量分数无氟防水剂的表面润湿性能
Fig. 6 Surface wettability of fluoride-free waterproofing agents with different mass fractions

如图 6 所示,随着无氟防水剂质量分数的增加,水在经无氟防水剂整理的织物表面的接触角和滚动角出现明显改变,而后趋于平稳的变化趋势。当无氟防水剂质量分数由 5%增加至 10%时,水在织物表面的接触角由 137°骤增至最大(157°);而水在织物表面的滚动角由 17°骤减至最小(6°),达到了超疏水效果。将质量分数为 10%的无氟防水剂自然干燥成膜,膜在室温下于去离子水中浸泡 48 h,吸水率为 12%,说明无氟防水剂的交联度高,赋予其强的疏水性和耐水性。因此,无氟防水剂最佳质量分数为 10%。

2.4 防水剂整理织物的防水性能

以质量分数为 10%的 2.3 节制备的无氟防水剂整理织物,对整理织物进行以下性能的表征(本文所述的 2.4~2.8 节部分)。在生活中,织物易受到不同液体的污染,测试了整理织物对不同液体的防润湿效果,结果见图 7。

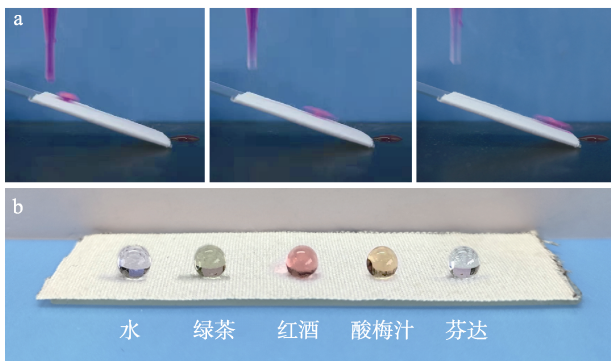


图 7 不同液体在无氟防水剂整理织物表面的润湿性能
Fig. 7 Wettability of different liquids on the surface of the fabric finished by fluoride-free waterproofing agent

如图 7a 所示,在倾斜角为 20°的情况下,水珠在整理织物的表面可以快速滚落并且没有留下任何痕迹。如图 7b 所示,生活中几种常见饮料(水、绿茶、红酒、酸梅汁、芬达)在整理织物表面呈圆润的球状液滴。这是由于分布在织物表面的 Vi-PDMS 链段降低了织物的表面能,使织物从亲水表面变成疏水表面^[31],使各种液体能够轻松地由织物表面滑走,从而使织物具有优异的防水性能。

2.5 无氟防水剂整理织物的透气性

经过防水剂处理后的织物仍能保持良好的透气性尤为重要,对无氟防水剂整理前后织物的表面形貌进行了测试,结果见表 1 和图 8。

如表 1 所示,未处理织物与经整理后织物的透气率分别为(697±54)和(720±35) mm/s,基本保持一致。如图 8 所示,经防水剂整理前、后的两个织物样品的纤维孔隙大小基本保持一致,即经过质量分数为 10%的无氟防水剂处理的织物纤维表面没有被堵塞间隙。

表 1 织物经无氟防水剂整理前、后的透气率
Table 1 Air permeability of the fabric before and after treating with fluoride-free waterproofing agent

样品	透气率/(mm/s)
未整理织物	697±54
整理后织物	720±35

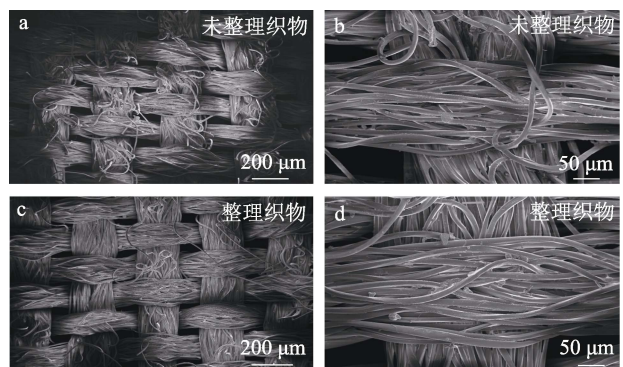


图 8 无氟防水剂整理前、后织物的表面形貌
Fig. 8 Surface morphology of the fabric before and after treating with the waterproofing agent

2.6 无氟防水剂整理织物的耐磨性能

近年来,防水剂整理后织物表面的耐磨性能一直备受关注,现有相关研究工作及市售防水剂产品依赖微纳结构与低表面能实现防水性能,经过摩擦后,表面疏水性能大幅度衰减。如通过溶胶-凝胶法制备了表面含有氨基及丙烯基的 SiO₂ 纳米粒子,将其与表面带有环氧基团的 SiO₂ 亚微米粒子反应,制得了具有微纳复合结构的超疏水涂层,该涂层在经过 10 次摩擦磨损后,水在其表面的接触角降为 98.5°^[32]。徐兵兵等^[33]通过十六烷基三甲氧基硅烷对 SiO₂ 微纳米粒子进行疏水改性,再将改性后的 SiO₂ 粒子与有机硅烷混合,利用硅烷的水解、聚合形成超疏水涂层,在经过 400 次摩擦磨损后,水在其表面的接触角降为 100°。无氟防水剂整理织物的耐磨性能见表 2。

表 2 无氟防水剂整理织物的耐磨性能
Table 2 Abrasive resistance of the fabric finished by fluoride-free waterproofing agent

摩擦次数	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
接触角/(°)	155±2	153±3	152±3	150±2	147±3	145±1	143±2	142±3	142±4	140±3
滚动角/(°)	7±2	8±2	8±3	10±3	12±4	14±2	15±2	17±3	18±2	20±2

经商业化产品 SupBro 纳米防水喷雾、SUPER 宿帕防水防污喷雾、清极客纳米防水喷雾整理后的织物在经过 1000 次摩擦磨损后,水在其表面的接触角分别为 $120^{\circ}\pm 4^{\circ}$ 、 $118^{\circ}\pm 3^{\circ}$ 和 $114^{\circ}\pm 4^{\circ}$ 。而经本工作制备的无氟防水剂整理织物在经过 1000 次的摩擦磨损后,水在其表面的接触角为 $140^{\circ}\pm 3^{\circ}$ (表 2),说明本工文制备的无氟防水剂整理织物具有优异的耐磨性能。

2.7 无氟防水剂整理织物的耐强酸强碱性能

为了评价无氟防水剂整理织物在极端环境下的耐久性,将整理织物浸泡在强酸、强碱溶液中,对其接触角和滚动角进行了测试,结果见图 9。

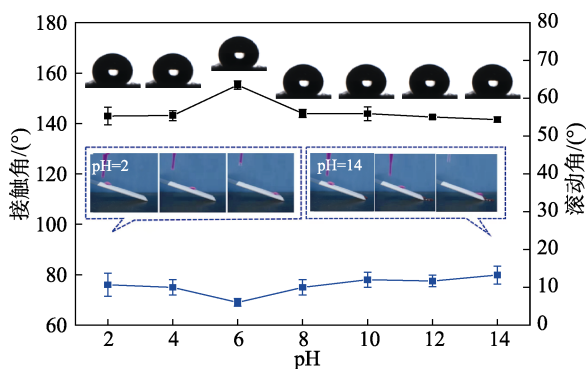


图 9 无氟防水剂整理织物的耐强酸强碱性能

Fig. 9 Acid and alkali resistance of the fabric finished by fluoride-free waterproofing agent

如图 9 所示,当织物处于强度较高的酸性溶液 (pH=2) 时,水在织物表面的接触角为 $142^{\circ}\pm 3^{\circ}$,滚动角为 $12^{\circ}\pm 3^{\circ}$ 。当织物处于强度较高的碱性溶液 (pH=14) 时,水在织物表面的接触角为 $141^{\circ}\pm 2^{\circ}$,滚动角为 $13^{\circ}\pm 3^{\circ}$ 。即织物处于强度较高的酸性或碱性条件下,水在织物表面的接触角稍有降低,滚动角有所提高。但仍然表现出较强的疏水性。这是因为,交联剂 N-MAM 在织物表面进行化学交联形成了稳定的共价键,使整理织物具有较强的耐酸碱性。

2.8 无氟防水剂整理织物的耐水洗性能

整理织物的耐水洗性能如图 10 所示。

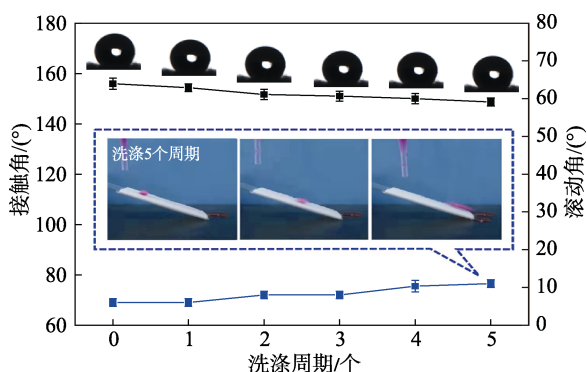


图 10 无氟防水剂整理织物的耐水洗性能

Fig. 10 Washing resistance of the fabric finished by fluoride-free waterproofing agent

由图 10 可知,经过了 5 个周期的洗涤后,水在整理织物表面的接触角无明显变化,且均 $>150^{\circ}$,滚动角维持在 10° 以下。这是由于疏水性的长链烷烃及低表面能的 Vi-PDMS 向织物表面迁移富集,从而提高了织物的防水性和耐水性。此外,交联剂 N-MAM 与织物表面的羟基的交联增强了整理织物的耐水性。因此,即使经过多次水洗后的织物,水珠仍能快速地从事物表面滚落,说明织物保持良好的耐水洗性能。

3 结论

本文通过长链烷烃和低表面能 Vi-PDMS 结合制备出环境友好型水性无氟防水剂。当 Vi-PDMS 相对分子质量为 2000、Vi-PDMS 含量为 3%、无氟防水剂的质量分数为 10% 时,无氟防水剂的防水效果最佳。利用 N-MAM 羟甲基自交联的同时与织物上的羟基交联构建的稳定共价交联体系赋予织物良好的防水透气性、耐磨性能、耐强酸强碱性能及耐水洗性能。水在整理织物表面的接触角可达 157° ,整理前后的织物透气性变化不大,透气率分别为 (697 ± 54) 和 (720 ± 35) mm/s,整理后的织物在机械压力摩擦 1000 次、强酸碱浸泡 10 min、水洗 5 个周期后仍具有良好的疏水效果。本工作工艺简单,为发展与完善绿色环保、耐用性强的无氟防水剂的设计与研究提供了新的理论依据与技术储备。

参考文献:

- [1] GUO F, FANG K, SONG Y, *et al.* Optimizing a fabricating program for wearable super-hydrophobic cotton by clean production technology of plasma and reducing chemical consumption[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 276(20): 124233.
- [2] OU J F, WANG F J, LI W, *et al.* Methyltrimethoxysilane as a multipurpose chemical for durable superhydrophobic cotton fabric[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 146: 105700.
- [3] LI D W, WANG H Y, LIU Y, *et al.* Large-scale fabrication of durable and robust super-hydrophobic spray coatings with excellent repairable and anti-corrosion performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 367: 169-179.
- [4] LI J J, ZHOU Y N, LUO Z H. Polymeric materials with switchable superwettability for controllable oil/water separation: A comprehensive review[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 87: 1-33.
- [5] YANG M P, JIANG C, LIU W Q, *et al.* A water-rich system of constructing durable and fluorine-free superhydrophobic surfaces for oil/water separation[J]. Applied Surface Science, 2020, 507: 145165.
- [6] GHADIMI M R, DOLATI A. Preparation and characterization of superhydrophobic and highly oleophobic FEVE-SiO₂ nanocomposite coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 138: 105388.
- [7] SHENG J L, XU Y, YU J Y, *et al.* Robust fluorine-free superhydrophobic amino-silicone oil/SiO₂ modification of electrospun polyacrylonitrile membranes for waterproof-breathable application [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(17): 15139-15147.
- [8] HUANG Z Y, XU W J, WANG Y, *et al.* One-step preparation of durable super-hydrophobic MSR/SiO₂ coatings by suspension air spraying[J]. Micromachines, 2019, 9(12): 667.
- [9] YU C B, SHI K Q, NING J Y, *et al.* Preparation and application of fluorine-free finishing agent with excellent water repellency for cotton fabric[J]. Polymers, 2021, 13(17): 2980.
- [10] LIN H, ROSU C, JIANG L, *et al.* Non-fluorinated superhydrophobic chemical coatings on polyester fabric prepared with kinetically-controlled hydrolyzed methyltrimethoxysilane[J]. Industrial & Engineering

- Chemistry Research, 2019, 58(33): 15368-15378.
- [11] GAO J F, HUANG X W, XUE H G, *et al.* Facile preparation of hybrid microspheres for super-hydrophobic coating and oil-water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 443-453.
- [12] TIAN N, WEI J F, LI Y B, *et al.* Efficient scald-preventing enabled by robust polyester fabrics with hot water repellency and water impalement resistance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 566: 69-78.
- [13] LAGAZZO A, VICINI S, CATTANEO C, *et al.* Effect of fatty acid soap on microstructure of lime-cement mortar[J]. Building Materials, 2016, 116: 384-390.
- [14] LI J P, CAO J Y, REN Q F, *et al.* Effect of nano-silica and silicone oil paraffin emulsion composite waterproofing agent on the water resistance of flue gas desulfurization gypsum[J]. Building Materials, 2021, 287(8): 123055.
- [15] CUI H W, FANG Q, DU G B, *et al.* Secondary and ternary emulsions from vinyl acetate, *N*-hydroxymethyl acrylamide, and urea for wood bonding[J]. Wood Science and Technology, 2014, 48(6): 1123-1137.
- [16] MUNSHI R, DAS D, CHOWDHURI A, *et al.* Finishing of jute by polyacrylic rubber[J]. The Journal of the Textile Institute, 2014, 105(1): 67-73.
- [17] YE Y W, ZHANG D W, LI J Y, *et al.* One-step synthesis of superhydrophobic polyhedral oligomeric silsesquioxane-graphene oxide and its application in anti-corrosion and anti-wear fields[J]. Corrosion Science, 2019, 147: 9-21.
- [18] SHARIFNIA S, ROSTAMI A. Fabrication of robust and durable superhydrophobic fiberglass fabrics for oil-water separation based on self-assembly of novel *N*-TESPO and *N*-TESPS reagents[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 5(2): 680-688.
- [19] FANG F X, ZHENG Y M, BA M, *et al.* Long time superhydrophobic fouling release coating with the incorporation of lubricant[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 152: 106136.
- [20] BAMOHARRAM F, HERAVI M, SANEINEZHAD S, *et al.* Synthesis of a nano organo-silicon compound for building materials waterproofing, using heteropolyacids as a green and eco-friendly catalyst[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(2/3): 384-387.
- [21] LIN D M, ZENG X R, LI H Q, *et al.* One-pot fabrication of superhydrophobic and flame-retardant coatings on cotton fabrics *via* sol-gel reaction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 198-206.
- [22] WANG Y C, PENG S, SHI X M, *et al.* A fluorine-free method for fabricating multifunctional durable superhydrophobic fabrics[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144621.
- [23] TAN D Y (谭冬宜), XIAO L H (肖龙辉), HE B (何斌), *et al.* Research status of composite fabrics[J]. China Textile Leader (纺织导报), 2017, 8(8): 75-78.
- [24] JIANG J, CHENG Y, SUN X, *et al.* Flexible full-surface conformal encapsulation for each fiber in graphene glass fiber fabric against thermal oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(17): 19889-19896.
- [25] JONES A, UGGALLA L, LI K, *et al.* Continuous in-line chromium coating thickness measurement methodologies: An investigation of current and potential technology[J]. Sensors, 2021, 21(10): 3340.
- [26] CHENG Y, ZHU T X, LI S H, *et al.* A novel strategy for fabricating robust superhydrophobic fabrics by environmentally-friendly enzyme etching[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 290-298.
- [27] GHOSH S, YADAV S, REYNOLDS N, *et al.* Antibacterial properties of silk fabric treated with silver nanoparticles[J]. Journal of the Textile Institute, 2016, 107(12): 1-11.
- [28] SONG J X (宋金星), ZHANG X W (张小伟), YUE X (乐翔), *et al.* Synthesis and application of fluorine-free water repellents[J]. China Textile Leader (纺织导报), 2020, (6): 68-69, 66.
- [29] CHEN J Y, ZHONG X M, LIN J, *et al.* The facile preparation of self-cleaning fabrics[J]. Composites Science and Technology, 2016, 122: 1-9.
- [30] GEE E, LIU G J, HU H, *et al.* Effect of varying chain length and content of poly(dimethylsiloxane) on dynamic dewetting performance of NP-GLIDE polyurethane coatings[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2018, 34(34): 10102-10113.
- [31] ZHANG W W, LU P, QIAN L Y, *et al.* Fabrication of superhydrophobic paper surface *via* wax mixture coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250: 431-436.
- [32] ZHONG Q H (钟秋华), YU L F (余龙飞), JIA K L (贾康乐), *et al.* Preparation and property of micro-nano composite structure superhydrophobic coating[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2021, 49: 155-160.
- [33] XU B B (徐兵兵), HUANG Y W (黄月文), WANG B (王斌). Preparation and performance of fluorine-free superhydrophobic coatings based on modified silica and polysiloxane[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(10): 2009-2015.
- (上接第 599 页)
- [15] SCHOLES P D, COOMBES A G A. Detection and determination of surface levels of poloxamer and PVA surfactant on biodegradable nanospheres using SSIMS and XPS[J]. Journal of Controlled Release, 1999, 59(3): 261-278.
- [16] ZHOU F, ZHOU R M, HAO W, *et al.* Influences of surfactant (PVA) concentration and pH on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, 77(2): 169-173.
- [17] LEE J, SENNA M, ISOBE T. Preparation of ultrafine Fe₃O₄ particles by precipitation in the presence of PVA at high pH[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 177(2): 490-494.
- [18] YU J G, LEI M, CHENG B, *et al.* Facile preparation of calcium carbonate particles with unusual morphologies by precipitation reaction[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 261(4): 566-570.
- [19] CHO K H, SEO H, PARK S, *et al.* Uniform, assembled 4 nm Mn₃O₄ nanoparticles as efficient water oxidation electrocatalysts at neutral pH[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(10): 1910424.
- [20] JIANG Y, YUE J L, GUO Q, *et al.* Highly porous Mn₃O₄ micro/nanocuboids with *in situ* coated carbon as advanced anode material for lithium-ion batteries[J]. Small, 2018, 14(19): 1704296.
- [21] LIN Y M, WANG L, ZHOU J S, *et al.* Surface modification of PVA hydrogel membranes with carboxybetaine methacrylate *via* PET-RAFT for anti-fouling[J]. Polymer, 2019, 162: 80-90.
- [22] LIU Y, LUO J, TANG L, *et al.* Origin of the enhanced reusability and electron transfer of the carbon-coated Mn₃O₄ nanocube for persulfate activation[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(24): 14857-14870.
- [23] DUAN J, CHEN S, DAI S, *et al.* Shape control of Mn₃O₄ nanoparticles on nitrogen-doped graphene for enhanced oxygen reduction activity[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(14): 2072-2078.
- [24] RAY A K, SAHU R K, RAJINIKANTH V, *et al.* Preparation and characterization of graphene and Ni-decorated graphene using flower petals as the precursor material[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4123-4129.
- [25] XUE Q, ZHANG Q. Agar hydrogel template synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles through an ion diffusion method controlled by ion exchange membrane and electrochemical performance[J]. Nanomaterials, 2019, 9(4): 503.
- [26] WANG Q W, LI Y, SHEN Z L, *et al.* Facile synthesis of three-dimensional Mn₃O₄ hierarchical microstructures for efficient catalytic phenol oxidation with peroxymonosulfate[J]. Applied Surface Science, 2019, 495: 143568.
- [27] ZHANG P Q, ZHAN Y G, CAI B X, *et al.* Shape-controlled synthesis of Mn₃O₄ nanocrystals and their catalysis of the degradation of methylene blue[J]. Nano Research, 2010, 3(4): 235-243.
- [28] BAI Z C, SUN B, FAN N, *et al.* Branched mesoporous Mn₃O₄ nanorods: Facile synthesis and catalysis in the degradation of methylene blue[J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(17): 5319-5324.
- [29] DEBNATH B, ROY A S, KAPRI S, *et al.* Efficient dye degradation catalyzed by manganese oxide nanoparticles and the role of cation valence[J]. Chemistry Select, 2016, 1(14): 4265-4273.
- [30] AKHTAR K, KHALID N, ALI M. Effect of pH and temperature on the catalytic properties of manganese dioxide [J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2012, 34(2): 263-268.
- [31] KIM E J, OH D, LEE C S, *et al.* Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: Crystal phase-dependent behavior[J]. Catalysis Today, 2017, 282: 71-76.
- [32] LIAO Q, SUN J, GAO L. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 345(1/2/3): 95-100.
- [33] ZHANG L L, NIE Y L, HU C, *et al.* Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H₂O₂[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 780-785.