

面对自然灾害防护用棉织物的防水整理

叶远丽¹, 李飞¹, 冯志忠¹, 陆锋¹, 张璐璐²

(1. 圣华盾防护科技股份有限公司, 江苏 江阴 214413; 2. 江南大学 江苏省功能纺织品工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122)

摘 要:针对复杂灾害环境下纺织品存在易被润湿沾污, 洗涤困难等问题, 对其进行防水整理, 以提高服用性。十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)整理棉织物可赋予棉织物优异的疏水性能, 测试结果表明其最佳工艺为: 浴比为1:30, 无水乙醇作溶剂, 浓度为0.1 mol/L的HCl作催化剂, $m(\text{无水乙醇}):m(\text{HDTMS}):m(\text{HCl})=100:3:0.8$, 室温下水解60 min; 棉布放入处理液中浸渍10 min, 二浸二轧(轧余率90%~100%), 120℃焙烘5 min。整理后织物静态水接触角为133°, 且水珠易于从织物表面脱离。

关键词: 十六烷基三甲氧基硅烷; 棉织物; 疏水; 防水整理

中图分类号: TS 195.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2018)03-0195-05

Hydrophobic Cotton Fabric Finishment Forednatural Disaster Protection

YE Yuanli¹, LI Fei¹, FENG Zhizhong¹, LU Feng¹, ZHANG Lulu²

(1. Swoto Protection and Technology Co., Ltd., Jiangyin 214413, China; 2. Jiangsu Engineering Technology Research Center for Functional Textiles, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Fabric is easy to be contaminated and it's hard to be cleaned especially under complex disaster environment. Therefore, hydrophobic finishing of the fabric can improve its suitability. The optimum parameters for preparation of repellent cotton fabric via hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) was following: the bath ratio was 1:30, ethanol worked as a solvent, 0.1 mol/L HCl worked as a catalyst, $m(\text{ethanol}):m(\text{HDTMS}):m(\text{HCl})=100:3:0.8$, HDTMS hydrolyzed at room temperature for 60 min. Cotton was immersed into above solution for 10 min, after that it was padded with 90%~100% wet pick-up, and repeat above immersing and padding process one more time. Fabric was cured at 120℃ for 5 min. The water contact angle of HDTMS treated cotton fabric under the optimum reaction parameter can reach 133°, and water drops were easily rolling off the surface of treated fabric.

Key words: hexadecyltrimethoxysilane, cotton, hydrophobic, repellent treatment

复杂的自然灾害环境下, 纺织品存在易被润湿沾污、易燃、被细菌污染等问题, 致使其应用过程中安全系数降低, 使用受限, 因此功能纺织品的研究越来越受人们的关注^[1]。人们对纺织品的服用性能要求越来越高, 要求其具有舒适性、拒水性、抗菌、抗静电、阻燃性等功能。棉纤维作为人类使用时间最长的一种天然纤维, 至今仍具有广泛的应用

空间, 但棉纤维上有大量羟基, 具有很强的亲水性, 易于吸附各种液体, 影响其服用性能, 因此改善棉织物表面疏水性能, 具有很好的现实意义。

织物疏水性能的表征之一是水滴在其表面的静态接触角大于90°^[2-3]。文中以具有长碳链的低表面能物质十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)降低棉织物的表面能量^[4-6], 制备疏水棉织物^[7], 并通过

收稿日期: 2017-08-07; 修订日期: 2017-09-20。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0802806)。

作者简介: 叶远丽(1984—), 女, 研究实习员。主要研究方向为功能性防护面料及防护服装。Email: jinmei_du@jiangnan.edu.cn

HDTMS 整理工艺优化棉织物的静态水接触角^[8]和滚动角。

1 实 验

1.1 原料和仪器

1.1.1 织物 平纹纯棉,规格:经纬纱线密度为 14.58 tex,经纬密分别为 133 根/dm、72 根/dm。

1.1.2 药品 盐酸、无水乙醇、95% 乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂公司提供;HDTMS,分析纯,北京百灵威科技有限公司提供。

1.1.3 仪器 SU1510 扫描电子显微镜,日本日立公司制造;26700-300 数字显微镜接触角测试仪,美国盈爱 iNEQ 集团制造;ESP301 旋转角测试仪,美国Newport公司制造。

1.2 HDTMS 整理棉织物

用一定量的 HDTMS 为低表面能改性剂,无水乙醇作溶剂,浴比为 1:30,浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 作催化剂,置于磁力搅拌器上,在室温下水解一定时间,浸布后静置一定时间,二浸二轧(轧余率 90%~100%)后进行焙烘。

1.3 样品的性能及表征

1.3.1 扫描电镜测试 取 HDTMS 整理后的棉织物,使用电子显微镜对其进行形貌表征,放大倍数为 3 000 倍,观察棉织物的表面形态特征。

1.3.2 静态接触角测量 接触角是由接触角测量仪测量获得。蒸馏水体积为 10 μL ,至少选择同一织物的 5 个不同位置,测量其接触角,取平均值。表面接触角越大,说明织物的疏水性能越好。

1.3.3 滚动角测量 将样品放置到旋转角测试仪的载物台上,用水平仪保证材料表面的水平。移液器针头与样品的垂直距离保持为 1 cm,液滴滴加在样品中心范围内,每个样品至少测量 5 次滚动角,取平均值^[9-10]。液体运动时的倾斜角度越小,说明液体越易脱离材料表面。

1.3.4 断裂强力测试 织物断裂强力的测定按照 GB/T 3923—2013 进行。原棉织物和 HDTMS 整理后的棉织物各取 3 块剪成经向、纬向长为 20 cm \times 5.5 cm 条样,扯去边纱,使其宽边的有效长度为 5 cm,调节织物断裂强力仪上下布夹间距离为 10 cm,控制断裂时间在 (20 \pm 3) s 内。按上述测试标准对布样进行操作,记录实验结果,取平均值。

2 结果与讨论

HDTMS 是具有长碳链结构的硅氧烷化合物,

烷烃链为疏水性基团。HDTMS 可在酸的催化作用下水解形成烷基硅醇,烷基硅醇之间能发生缩聚反应,相互交联覆盖在织物表面,从而使织物的表面自由能因烷烃链的存在而降低,使其具有疏水效果。接触角可以衡量织物的疏水效果,但水滴从织物上滚落时受到多种因素的影响,测量水滴滚落时的角度可以更好地表达织物的拒水性^[11-12]。

2.1 HDTMS 用量对棉织物疏水整理效果的影响

固定其他处理条件,只改变 HDTMS 的用量,通过测量处理后棉织物的接触角和滚动角分析 HDTMS 用量对棉织物疏水效果的影响。实验过程中发现,当 HDTMS 质量分数为 0.1% 时,处理后织物几乎没有拒水效果,水滴在 3 s 内渗透织物;当其质量分数为 0.5% 时,水滴在 30 min 之内会渗透织物,说明 HDTMS 浓度过低时,与纤维结合的程度难以达到预期的拒水效果;其质量分数为 1% 时会存在沾水现象,用量再增加后此现象逐渐消失。图 1 为织物疏水整理效果与 HDTMS 用量(相对于无水乙醇)的关系曲线。

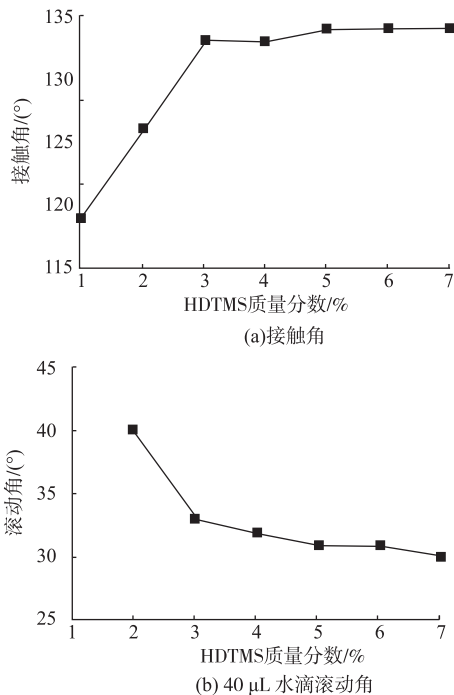


图 1 HDTMS 用量与棉织物疏水整理效果关系

Fig. 1 Relationship of the amount of HDTMS with hydrophobicity of treated cotton fabric

由图 1(a)可知,在一定的范围内,随着 HDTMS 用量的增加,处理后棉织物的接触角会增大,当其质量分数为 3% 时,接触角达到 133°,HDTMS 浓度再增大,疏水性能变化不大,这可能是由于 HDTMS

在棉织物上达到吸附覆盖有关。由图 1(b)水滴在处理后的织物上的滚动效果曲线发现,HDTMS 质量分数为 1% 时,40 μL 的水滴在织物上难以滚落,接触角滞后现象严重,随着 HDTMS 用量的增加,40 μL 的水滴可以滚落且接触角滞后现象减弱,当其质量分数增加到 3% 以上时,40 μL 水的滚动角控制在 $(32 \pm 2)^\circ$ 的范围之内,不再发生明显变化。综合考虑各种因素,选用 3% 的 HDTMS 处理棉织物。

2.2 催化剂 HCl 用量对棉织物疏水整理效果的影响

HCl 作为催化剂会促进 HDTMS 的水解反应程度,图 2 显示了 HCl 用量对 HDTMS 整理棉织物疏水效果的影响。由图 2(a)可知,当 HCl 质量分数为 0.8% (相对于无水乙醇) 时,整理后织物的接触角达到 133° ,HCl 用量再增加,接触角不会发生明显的增长。HCl 浓度较低可能影响 HDTMS 的水解反应程度,导致水解形成的 Si—OH 浓度偏低,影响硅醇之间的缩聚及与棉织物的反应。根据图 2(b) 中 40 μL 水滴在织物上的滚动效果,可以发现催化剂 HCl 质量分数为 0.8% 和 1.0% 对滚动角的影响不明显,都在 $(32 \pm 2)^\circ$ 的范围之内。因为纤维素纤维对酸的敏感性,氢离子浓度增加会催化苷键的降解,所以催化剂 HCl 质量分数选择控制在 0.8% (相对于无水乙醇)。

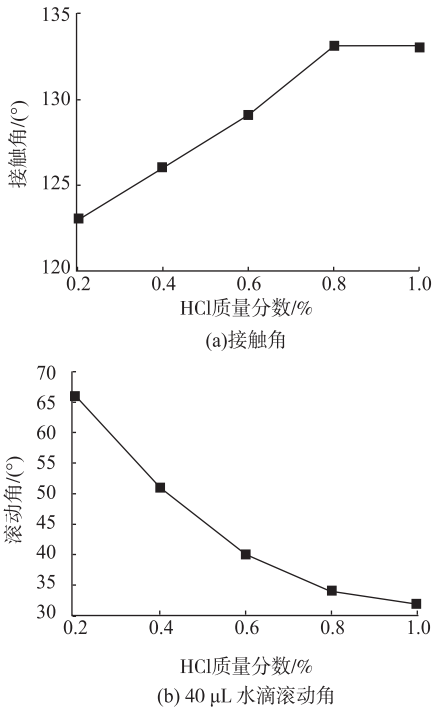


图2 催化剂 HCl 用量与棉织物疏水整理效果关系
Fig.2 Relationship of the amount of HCl with hydrophobicity of treated cotton fabric

2.3 HDTMS 水解温度对棉织物疏水整理效果的影响

HDTMS 的水解程度和反应速率有可能受到水解温度的影响。图 3 为 HDTMS 水解温度与织物疏水效果的关系曲线。图 3(a) 中 HDTMS 水解温度在 20 ~ 30 $^\circ\text{C}$ 时,整理后织物的接触角均达到 133° ,表明此反应可以在室温下进行,且在 20 ~ 30 $^\circ\text{C}$ 之间,温度对反应的影响变化不大;水解温度高于 30 $^\circ\text{C}$ 时,接触角下降。图 3(b) 中随着温度的升高,40 μL 水滴滚落时的角度增大,且接触角滞后现象趋于严重。因此,HDTMS 的水解反应控制在室温下进行。

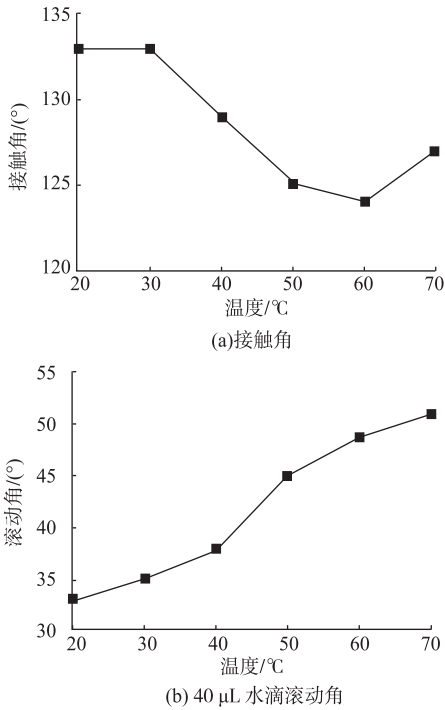


图3 温度与棉织物疏水整理效果关系
Fig.3 Relationship of temperature with hydrophobicity of treated cotton fabric

2.4 HDTMS 水解时间对棉织物疏水整理的影响

图 4 为 HDTMS 的水解时间对其整理棉织物的疏水效果的影响规律。图 4(a) 中随着水解时间的增加,织物的接触角变大,疏水效果变好,60 min 时接触角可以达到 133° ,但水解时间再增加,对织物的疏水影响不大。由图 4(b) 可以看出,虽然水解时间为 5, 10 min 时织物都具有疏水性,但水滴的滚动角很大,40 μL 的水滴滚落时需要织物倾斜 $(45 \pm 5)^\circ$;而水解 60 min 及以上时,水滴滚落只需 $(32 \pm 2)^\circ$ 。综上所述,在达到一定的接触角的情况下,室温下水解 60 min,硅氧烷的水解缩聚反应程度会较好,所得织物水滴的滚动角较小,因此 HDTMS 的水解时间选择为 60 min。

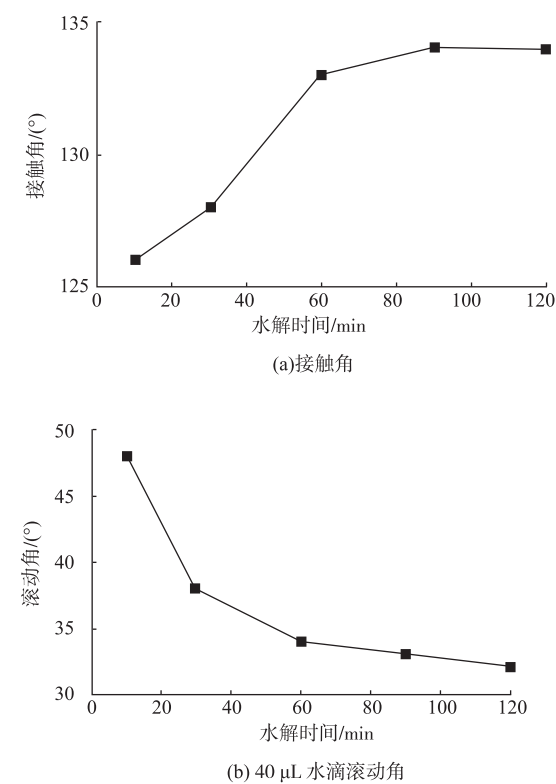


图 4 水解时间与棉织物疏水整理效果关系
Fig.4 Relationship of the hydrolysis time with hydrophobicity of treated cotton fabric

2.5 浸渍时间对棉织物疏水效果的影响

浸渍时间是指烷基硅氧烷水解 60 min 结束后，将织物浸到烷基硅氧烷水解液中的时间。室温下水解形成的烷基硅醇与棉纤维上羟基的反应程度很低，浸渍是为了使烷基硅醇更好地吸附在织物上，图 5 为了浸渍时间对 HDTMS 处理织物的影响规律。由图 5 可以看出，整理后织物的接触角随织物浸渍 HDTMS 水解液的时间的增加变化不大。虽然浸渍 5 min 后整理的织物接触角达到了 131°，但是 40 μL 水滴滚落时需要倾斜 (35 ± 2)°。浸渍时间达到 10 min 以上时，水滴的滚动效果会变好，减小到 (33 ± 3)° 的范围内。因此选择浸渍 10 min，使水解 HDTMS 吸附更加均匀。

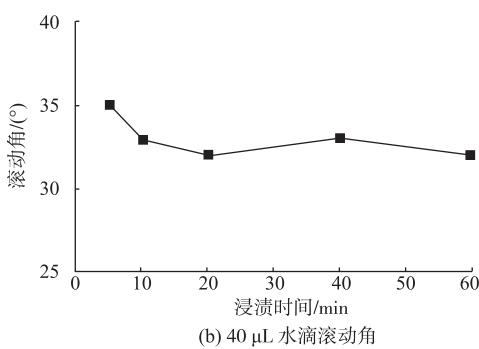
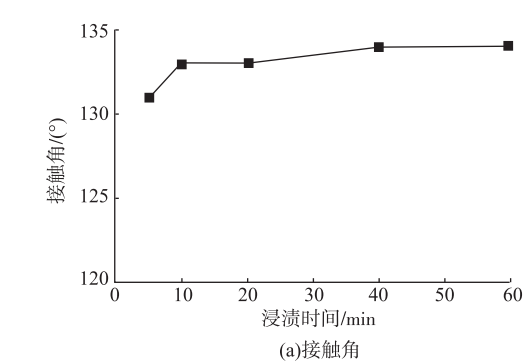


图 5 浸渍时间与棉织物疏水整理关系
Fig.5 Relationship of the immersion time with hydrophobicity of treated cotton fabric

2.6 焙烘温度对棉织物疏水整理效果的影响

水解的 HDTMS 需要能量发生缩聚反应。焙烘温度对 HDTMS 在织物上的缩聚反应影响规律见表 1。由表 1 可以看出，焙烘温度低于 120 °C 时，织物具有一定的疏水性，但 40 μL 水滴的滚动角较大；当温度达到 120 °C 时，接触角和滚动角效果都比较好，温度再升高，接触角和滚动角都无明显变化，因此焙烘温度可选择为 120 °C。

表 1 焙烘温度对棉织物疏水整理效果的影响
Tab.1 Effect of baking temperature on hydrophobicity of treated cotton fabrics

焙烘温度/℃	接触角/(°)	滚动角/(°)
100	123	41 ± 2
110	126	37 ± 2
120	133	32 ± 2
130	134	31 ± 2

2.7 焙烘时间对棉织物疏水整理效果的影响

焙烘时间可能会影响反应进行的程度，固定其他条件，改变焙烘时间，表 2 列出了焙烘时间对 HDTMS 整理棉织物的疏水效果影响规律。由表 2 可以看出，焙烘时间对水滴在织物上的接触角和滚动角没有明显影响。焙烘 5 min 时，织物已经可以达到很好的拒水效果。

表 2 焙烘时间对棉织物疏水整理效果的影响
Tab.2 Effect of baking time on hydrophobicity of treated cotton fabrics

焙烘时间/min	接触角/(°)	滚动角/(°)
5	131	34 ± 2
30	131	36 ± 2
60	132	35 ± 2
90	133	34 ± 2

2.8 断裂强力测试

图 6 为原棉与 HDTMS 整理棉布的 SEM 对比。未经整理的原棉织物的经向断裂强度为 885 N，纬向为 410 N；HDTMS 疏水整理棉织物后经向断裂强度为 763 N，纬向为 342 N。由此可见，经过 HDTMS 处理后的棉织物强力会有一定程度的损失，经向为

14%, 纬向为 17%。这是多种因素共同作用的结果:①由于使用 HCl 催化水解,溶液为酸性,会引起对纤维素苷键的水解,但酸的用量较少,氢离子的浓度相对来说较低,纤维未发生明显断裂;②HDTMS 会在纤维表面相互交联形成弹性膜覆盖在纤维的表面,减少外力作用时应力集中导致纤维断裂。

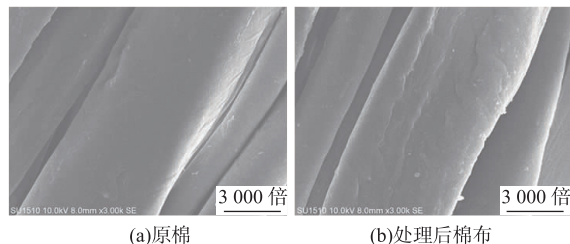


图6 原棉与 HDTMS 整理棉布的 SEM 对比

Fig.6 SEM image of raw cotton and cotton treated by HDTMS

2.9 棉织物形貌表征

由图6可以看出,原棉的表面相对比较光滑,而 HDTMS 整理的棉织物纤维表面有明显的薄膜状覆盖物。这可能是由于水解 HDTMS 在纤维表面缩聚,形成相互交联的膜及微小颗粒状物质。

3 结 语

经过对 HDTMS 疏水整理棉织物工艺的探讨,分析了 HDTMS 浓度、反应温度和时间、焙烘温度和时间对整理效果的影响。测试结果表明其最佳工艺为:浴比为 1:30,无水乙醇作溶剂,浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 作催化剂, $m(\text{无水乙醇}):m(\text{HDTMS}):m(\text{HCl}) = 100:3:0.8$, 室温下水解 60 min;棉布放入处理液中浸渍 10 min,二浸二轧(轧余率 90%~100%),120℃焙烘 5 min。处理后棉织物的接触角为 133°,40 μL 水滴滚落时的角度范围在 $(32 \pm 2)^\circ$ 之间,并且棉织物强力损失不大。整理后棉织物防水等级达到 4 级以上,满足自然环境下纺织品的防水性能,且织物透气性好,具有一定的舒适性。

参考文献:

[1] 蒲侠,葛建芳,陈灿成.具有微纳米阶层结构仿生超疏水表面的研究进展[J].广东化工,2010,37(5):25-28,40.
PU Xia, GE Jianfang, CHEN Cancheng. Brief introduction to the research on biomimetic super-hydrophobic surface[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(5): 25-28,40. (in Chinese)
[2] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. Advanced Materials, 2002,

14(24): 1857-1860.

[3] WANG C, PIAO C. From hydrophilicity to hydrophobicity: a critical review-part II: hydrophobic conversion[J]. Wood and Fiber Science, 2011, 43(1): 41-56.
[4] 高琴文,刘玉勇,朱泉,等.棉织物无氟超疏水整理[J].纺织学报,2009,30(5):78-81.
GAO Qinwen, LIU Yuyong, ZHU Quan, et al. Non-fluorinated superhydro-phobic finish of cotton fabric[J]. Journal of Textile Research, 2009, 30(5): 78-81. (in Chinese)
[5] XUE C, JIA S, ZHANG J, et al. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(16): 4593-4598.
[6] 杜金梅,罗雄方,唐焯,等.采用正硅酸四乙酯/十八烷基胺制备涤纶疏水织物[J].功能材料,2015,46(9):9144-9147,9152.
DU Jinmei, LUO Xiongfang, TANG Ye, et al. Preparation of hydro-phobic polyester fabric via tetraethylorthosilicate and octadecylamine[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(9): 9144-9147, 9152. (in Chinese)
[7] 许伟,安秋凤,郝丽芬,等.氟硅聚合物/纳米 SiO₂ 杂化材料的制备与应用性能[J].功能材料,2011,42(4):675-678.
XU Wei, AN Qiufeng, HAO Lifeng, et al. Synthesis and application performance of fluorine-silicon polymer/nano-silica hybrids[J]. Journal of Functional Materials, 2011(4): 675-678. (in Chinese)
[8] 徐来林,赵宇翔,杨周,等.微-纳米复合结构 ZnO 薄膜的制备及其浸润性的研究[J].功能材料,2010,41(1):112-114.
XU Lailin, ZHAO Yuxiang, YANG Zhou, et al. Preparation of ZnO films with micro-nano complex structures and study of the wettability[J]. Journal of Functional Materials, 2010(1): 112-114. (in Chinese)
[9] JAN Z, STEFAN S. Water shedding angle: a new technique to evaluate the water-repellent properties of superhydrophobic surfaces[J]. Textile Research Journal, 2009, 79(17): 1565-1570.
[10] REINER F, WILHELM B, CHRISTOPH N, et al. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2005, 21(3): 956-961.
[11] 李正雄,邢彦军,戴瑾瑾.棉织物溶胶——凝胶法的无氟拒水整理研究[J].印染,2007(10):10-12,19.
LI Zheng, XING Yanjun, DAI Jinjin. Study on non-fluoro water repellent finish of cotton fabric by sol-gel progress[J]. Dyeing and Finishing, 2007(10): 10-13. (in Chinese)
[12] ZHU H, GUO Z, LIU W. Adhesion behaviors on superhydrophobic surfaces[J]. Chem Commun, 2014, 50(30): 3900-3913. (责任编辑:卢杰,邢宝妹)