

# 无氟超疏水涤纶织物规模化制备工艺

何 帅

(重庆人文科技学院 科研处,重庆 401524)

**摘 要:**为探索实验室超疏水涤纶织物规模化制备及相关工艺优化,用聚二甲基硅氧烷乳液作修饰剂,采用微溶-半镶嵌制备原理,一步构造微纳米粗糙结构和低表面能纤维表面,实现涤纶织物的超疏水化。研究烘焙温度、时间、聚二甲基硅氧烷乳液浓度以及浸渍-烘焙次数对涤纶织物疏水性能的影响。结果表明:温度为190℃,处理时间90 min,聚二甲基硅氧烷浓度30 g/L,浸渍-烘焙次数为3次时,涤纶织物接触角可达153.5°。

**关键词:**涤纶;超疏水;规模化;无氟

**中图分类号:**TS 19

**文献标志码:**A

**文章编号:**1673-0356(2023)04-0012-04

超疏水功能化整理能够赋予普通涤纶织物优良的疏水性能、抗粘附性能、油水分离性能和自清洁性能,对于废旧涤纶织物的回收再利用也有一定的促进作用。根据“荷叶效应”发生原理,超疏水表面需同时具备微纳米粗糙表面结构和低表面能物质两个条件<sup>[1]</sup>。

超疏水涤纶织物的实验室制备已经较为成熟,报导也较多。其中碱减量预处理<sup>[2-4]</sup>或纳米颗粒沉积<sup>[5-8]</sup>与含氟化合物或长碳链硅氧烷或聚二甲基硅氧烷等低表面能物质修饰协同作用制备超疏水涤纶织物最为典型。一般粗糙表面构造步骤在前,低表面能物质修饰在后,但也有特殊改性工艺,即一步法制备超疏水表面<sup>[9-10]</sup>。

碱减量预处理是涤纶纤维大分子在氢氧化钠溶液中发生水解反应,使得纤维表面在平行纤维轴向和垂直纤维轴向产生刻蚀效应<sup>[11]</sup>,继而实现粗糙表面的构造,此方法制备的粗糙表面耐久性良好,也为后续低表面能物质的化学接枝或物理附着提供了良好的反应位点,但此方法对于涤纶纤维自身的优良力学性能有较大的负面影响。纳米颗粒沉积直接在涤纶纤维表面构筑粗糙结构,易操作,由于纳米颗粒与涤纶纤维大分子之间作用力较弱,此方法制备的粗糙表面使用寿命较短。

针对超疏水涤纶织物制备工艺中粗糙表面构造存在的不足,综合考虑超疏水涤纶织物的制造成本,利用聚二甲基硅氧烷乳液作为低表面能修饰剂,采用课题组较为成熟的微溶半镶嵌一步法制备超疏水涤纶织物

的方法<sup>[12-13]</sup>,结合目前印染厂规模化制备功能纺织品使用连续式热定型机的实际生产现状,优化超疏水涤纶织物热定型机制备工艺,突破超疏水涤纶织物实验室无法规模化制备的瓶颈,为该工艺的实际应用提供参考。

## 1 试验部分

### 1.1 材料和药品

涤纶织物(经纬密为280根/(10 cm)×130根/(10 cm),织密为223 g/m<sup>2</sup>)购买于重庆朝天门市场;聚二甲基硅氧烷(PDMS)乳液(300 g/L)购买于浙江宏达化学制品有限公司;十二烷基苯磺酸钠和碳酸钠(分析)购买于成都市科龙化工试剂厂。

### 1.2 试验仪器

OCA15EC型视频光学接触角测量仪(德国Data physics公司);Phenom Pro型台式扫描电镜(荷兰Phenom World公司);NICOLET IS10型红外光谱仪(美国Thermo Fisher公司);MINI-TENTER型连续式定型烘干机(福建厦门Rapid有限公司);SW-12型耐洗色牢度试验机(无锡纺织仪器厂);DHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 涤纶织物预处理

配制十二烷基苯磺酸钠浓度为2 g/L,碳酸钠浓度为1 g/L的预处理液,将涤纶织物浸渍在处理液中,加热至沸腾,煮15 min,以除去附着在涤纶织物表面的助剂和灰尘等杂质。经过预处理的涤纶织物用自来水清洗3遍,将洗涤后的织物60℃下烘干备用。

#### 1.3.2 涤纶织物超疏水整理

将预处理后的涤纶织物裁剪为30 cm×20 cm(长×

收稿日期:2022-11-07

基金项目:重庆市教委雏鹰计划项目(CY170216)

作者简介:何帅(1992—),男,工学硕士,主要从事功能纤维及纺织品研制,E-mail:2456139457@qq.com。

宽)大小。按1:50的浴比,将裁剪后的样品浸渍在一定浓度的聚二甲基硅氧烷乳液中,装有乳液的烧杯置于温度为50℃的恒温水浴锅中,浸渍10 min后取出,通过轧车去除多余乳液,然后将浸-轧后的涤纶织物放入连续式定型烘干机中,在一定温度下进行烘焙。烘焙结束后,按照涤纶织物预处理的方法,对浸-轧-烘整理后的涤纶织物进行洗涤,进而烘干备用。主要研究烘焙温度、烘焙时间、PDMS乳液浓度以及浸-轧-烘次数对涤纶织物疏水性能的影响,达到优化工艺的目的。

## 1.4 测试方法

### 1.4.1 涤纶织物疏水性能测试

将未改性和经不同工艺改性的涤纶织物剪成1 cm见方大小的样品,采用OCA15EC型视频光学接触角测量仪对样品静态水滴接触角进行测试。测试过程中使用蒸馏水,水滴大小为3  $\mu\text{L}$ 。当水滴在织物表面稳定后,进行拍照,利用测试仪自带功能计算接触角,每个样品测试5个不同地方,取平均值。

### 1.4.2 织物表面形貌观察

将改性前后涤纶织物剪成0.5 cm见方大小的样品,用导电胶将样品固定在载物台上,然后对样品进行喷金处理。喷金后的样品置入Phenom Pro型台式扫描电镜中进行观察,场发射电压为5 kV,样品表面放大倍数选择5 000倍。

### 1.4.3 织物表面化学成分分析

选取适量改性前后涤纶织物样品,剪碎为细小粉末,添加溴化钾研磨,制成测试压片。将压片放入NICOLET IS10型红外光谱仪中,设定扫描波数范围为500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,按照30  $\text{cm/s}$ 的扫描速度对待测压片进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烘焙温度对涤纶织物疏水性能的影响

图1显示了PDMS乳液浓度为30 g/L、烘焙时间为60 min,不同烘焙温度处理涤纶织物的水滴接触角变化情况。由图1可知,随着烘焙温度升高,涤纶织物的接触角先增加后减小。当温度低于190℃时,随着改性温度的升高,涤纶织物的疏水性能也随着增强。这可能因为随着温度的升高,涤纶纤维大分子热运动更加剧烈,产生的分子间空隙更大,有利于聚二甲基硅氧烷分子的镶嵌,并且温度越高,涤纶纤维表面的微溶解程度越大,粗糙度越高,更利于疏水性能的提升;当温度超过190℃后,聚二甲基硅氧烷挥发加剧,影响了镶

嵌,使得疏水性能反而下降。因此,选择190℃作为后续试验的烘焙温度。

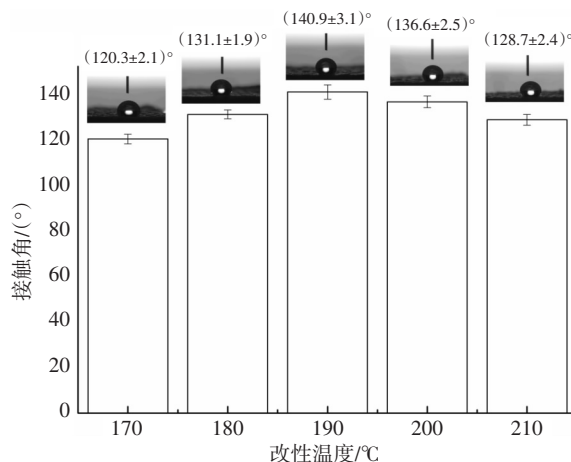


图1 烘焙温度对涤纶织物疏水性能的影响

### 2.2 烘焙时间对涤纶织物疏水性能的影响

图2显示了PDMS乳液浓度为30 g/L、烘焙温度为190℃,不同烘焙时间处理涤纶织物的水滴接触角变化情况。如图2所示,随着烘焙时间的延长,涤纶织物的疏水性能呈现增强的趋势。尤其是从50 min到70 min,接触角从127.0°增加到143.2°,说明在高温条件下,聚二甲基硅氧烷分子镶嵌到涤纶纤维内部的过程是需要一定时间才能达到饱和的;当时间从70 min延长到150 min过程中,其疏水性能几乎没有变化,最后略有下降,有可能与聚二甲基硅氧烷的挥发有关。因此,选择70 min为最佳烘焙时间。

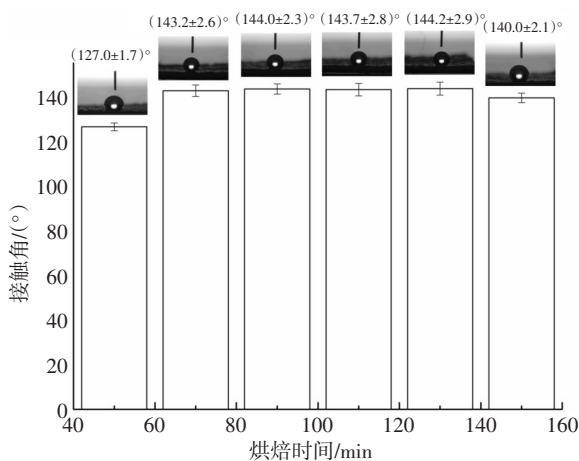


图2 烘焙时间对涤纶织物疏水性能影响

### 2.3 PDMS浓度对涤纶织物疏水性能的影响

图3显示了烘焙温度为190℃、时间为70 min,不同浓度PDMS乳液处理涤纶织物的接触角变化情况。如图3所示,当PDMS乳液浓度为0时,即未经过疏水整理,涤纶织物接触角为0°,表现出亲水性能,可能与

构成织物的涤纶纤维的毛细效应有关。当PDMS乳液浓度为10 g/L时,改性后的涤纶织物接触角达到 $124.5^\circ$ ,该结果表明聚二甲基硅氧烷具有很好的疏水效果;当浓度达到30 g/L时,接触角达到 $144.0^\circ$ ;进一步增加浓度,接触角保持稳定,这可能与织物吸附PDMS的饱和度有关,从而限制了疏水化的程度。因此,选择30 g/L为PDMS乳液浓度最佳处理浓度。

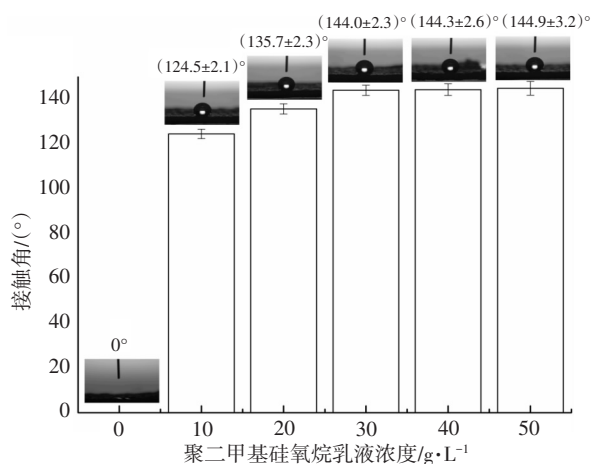


图3 PDMS浓度对涤纶织物疏水性能的影响

#### 2.4 浸-轧-烘次数对织物疏水性能的影响

烘焙温度为 $190^\circ\text{C}$ 、烘焙时间为70 min、PDMS乳液浓度为30 g/L、不同浸-轧-烘次数改性后织物的接触角如4图所示。当浸-轧-烘次数从1次增加至2次时,改性后涤纶织物的接触角增加至 $150.5^\circ$ ,基本获得超疏水性能。经过1次浸-轧-烘处理的涤纶织物表现出良好的疏水性,同时具有较好的亲油性,再次浸渍PDMS乳液时,对于PDMS表现出一定的选择性,增加了PDMS的吸附量,为高温烘焙过程中PDMS的镶嵌提供了有利条件,使得涤纶纤维表面能进一步降低,疏水性能再次增强。试验表明,当浸-轧-烘次数为3次时,改性后涤纶织物的接触角达到 $153.5^\circ$ ,实现超疏水性能。

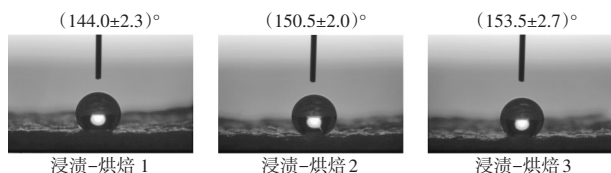
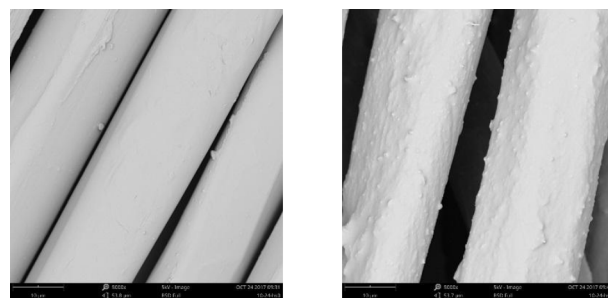


图4 浸渍-烘焙次数对织物改性后疏水性能的影响

#### 2.5 改性前后涤纶纤维表面形貌

图5显示了预处理和超疏水改性涤纶织物纤维表面形貌变化情况。从图5可以看出,预处理,即未超疏水改性涤纶织物的纤维表面光滑,具有明显的棱角。经过硅氧烷乳液浸-轧-烘工艺改性后,纤维表面相对较

为粗糙,并且有明显的乳突形成。这可能是因为在高温条件下,聚二甲基硅氧烷表现出有机溶剂溶解性,但由于涤纶纤维结晶度较高,仅仅使得纤维表面产生微溶解;又由于连续式定型干燥机中热风的吹动作用,使得微溶解的涤纶大分子在纤维表面发生移动,从而形成微纳米粗糙纤维表面。



(a) 预处理和烘焙温度 $190^\circ\text{C}$ 、烘焙时间70 min、30 g/L PDMS乳液、浸-轧-烘3次改性的涤纶织物  
(b) 纤维表面形貌,均放大5 000倍

图5 预处理涤纶织物

#### 2.6 改性前后涤纶纤维红外光谱分析

图6显示了原涤纶纤维和超疏水改性纤维的红外光谱图。在原涤纶纤维的红外光谱图中, $1708\text{ cm}^{-1}$ 和 $1090\text{ cm}^{-1}$ 处对应C=O伸缩振动; $1238\text{ cm}^{-1}$ 处对应C—O—C伸缩振动; $1014\text{ cm}^{-1}$ 处对应C—O的伸缩振动; $719\text{ cm}^{-1}$ 处对应苯环C—H面外弯曲振动<sup>[14-16]</sup>。超疏水改性涤纶纤维的红外光谱图也出现了上述特征峰,并且峰的强度变化不大;同时在 $2960\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显尖锐的新特征峰,这是由甲基(—CH<sub>3</sub>)中C—H键振动产生的;并且在 $1173\text{ cm}^{-1}$ 和 $794\text{ cm}^{-1}$ 两处呈现出明显的新特征峰,这都对应对着Si—O—Si键的伸缩振动;在 $1255\text{ cm}^{-1}$ 处呈现的强且尖锐的特征峰,可能是由Si—CH<sub>3</sub>和涤纶纤维本身的C—O—C叠加产生的<sup>[17-18]</sup>。通过原涤纶纤维和超疏水纤维红外光谱对比分析,说明聚二甲基硅氧烷被成功地镶嵌到涤纶纤维内部。

### 3 结论

(1) 涤纶织物超疏水改性最佳工艺为烘焙温度 $190^\circ\text{C}$ 、烘焙时间70 min、PDMS乳液浓度30 g/L、浸-轧-烘3次,最佳工艺改性后涤纶织物接触角达到 $153.5^\circ$ 。连续式热定型烘干机与PDMS乳液协同作用,实现了涤纶织物实验室规模化制备。

(2) 扫描电镜显示改性后涤纶织物纤维表面粗糙度明显增加,棱角消失,PDMS乳液表现出一定的溶解

性,实现微纳米粗糙结构的构造;红外光谱仪光谱图分析表明 PDMS 被成功镶嵌至涤纶纤维内部,降低了涤纶纤维表面能,进而实现涤纶织物的超疏水改性。

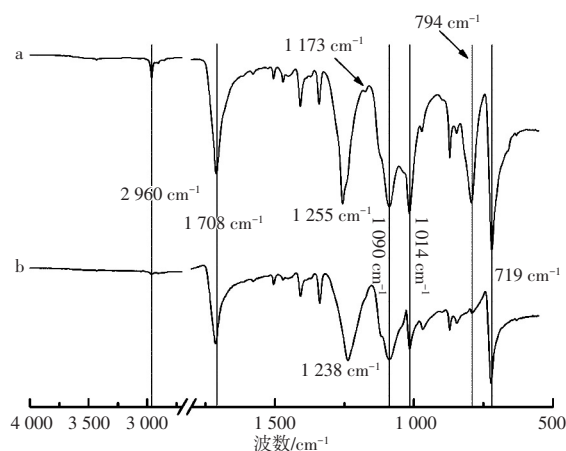


图6 原涤纶纤维和超疏水改性纤维的红外光谱图

#### 参考文献:

- [1] MA M L, HILL R M. Superhydrophobic surface[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2006, 11(4): 193-202.
- [2] 张圣易, 丁志荣, 杨艳艳. 蒸镀超疏水涤纶织物的制备及其疏水性能[J]. *纺织学报*, 2017, 38(4): 85-89.
- [3] 皇甫志杰, 郝尚, 张维. 复合无氟修饰与碱刻蚀协同制备涤纶织物超疏水表面[J]. *印染*, 2019(11): 11-16.
- [4] HAN M S, PARK Y, PARK C H. Development of superhydrophobic polyester fabrics using alkaline hydrolysis and coating with fluorinated polymers[J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(2): 241-247.
- [5] 徐林, 任煜, 张红阳, 等. 涤纶织物表面 TiO<sub>2</sub>/氟硅烷超疏水增构筑及其性能[J]. *纺织学报*, 2019, 40(12): 86-92.
- [6] WANG Y, PENG S, SHI X, et al. A fluorine-free method for fabricating multifunctional durable superhydrophobic fabrics[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 1-12.
- [7] 谢爱玲, 乐显含, 艾馨, 等. 茶多酚改性超疏水涤纶织物制备及其在油水分离中的应用[J]. *纺织学报*, 2022, 43(2): 162-170.
- [8] BAE G Y, JEONG Y G, MIN B G. Superhydrophobic PET fabrics achieved by silica nanoparticles and water-repellent agent[J]. *Fibers and Polymers*, 2010, 11(7): 976-981.
- [9] 余治华, 蒋耀兴. 超疏水涤纶面料的制备方法及其耐用性研究[J]. *现代丝绸科学与技术*, 2020, 35(4): 1-3.
- [10] 韩乾翰, 张亚容, 赖玉玲, 等. 等离子体制备自修复超疏水涂层纤维[J]. *物理学报*, 2021, 70(9): 1-8.
- [11] 普丹丹, 叶云芳. 碱减量率对涤纶工业丝表面及拉伸性能的影响[J]. *丝绸*, 2020, 57(11): 8-12.
- [12] 卢永华, 周洋, 张凤秀, 等. 应用高温高压镶嵌法的超疏水涤纶织物制备[J]. *纺织学报*, 2016, 37(3): 104-109.
- [13] 卢永华. 超疏水涤纶织物的高温高压表面镶嵌法制备研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
- [14] SANTOS R P O, RODRIGUES B V M, RAMIRES E C, et al. Bio-based materials from the electrospinning of lignocellulosic sisal fibers and recycled PET[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 72: 69-76.
- [15] 刘慧娟, 曹秋玲, 申鼎. 椰炭改性涤纶纤维性能分析[J]. *棉纺织技术*, 2012, 40(8): 477-479.
- [16] 李宏德, 顾美华, 任夕娟, 等. 红外光谱法研究涤纶短纤维结构与性能[J]. *合成技术及应用*, 2002, 17(3): 34-35.
- [17] SEO K, KIM M, SEOK S, et al. Transparent superhydrophobic surface by silicone oil combustion[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 492: 110-118.
- [18] LIN J B, CHEN H L, FEI T, et al. Highly transparent superhydrophobic organic-inorganic nanocoating from the aggregation of silica nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 421: 51-62.

## Large-Scale Preparation of Fluorine-free Superhydrophobic PET Fabric

HE Shuai

(Chongqing College of Humanities, Science & Technology, Chongqing 401524, China)

**Abstract:** In order to explore the large-scale preparation of superhydrophobic PET fabric in the laboratory, polydimethylsiloxane (PDMS) emulsion was used as modifier, with the theory of preparation of micro solution and semi inlay, micro or nano-scale roughed structures and low surface-energy fiber surfaces were fabricated by one-step method to gain superhydrophobization of PET fabric. The influence of baking temperature, time, concentration of PDMS emulsion and dipping-baking cycles on the hydrophobic performance of PET fabric were researched. Results of process indicated that the water contact angle of fabric could reach 153.5° when the temperature was 190 °C, the treatment time was 90 min, the concentration of PDMS emulsion was 30 g/L and cycles of dipping-baking was three.

**Key words:** PET fabric; superhydrophobicity; large-scale; fluorine-free