

聚氨酯改性氟代聚丙烯酸酯的合成及应用

安秋风, 窦蓓蕾, 胡应燕, 孙刚

(陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:将丙烯酸十二氟庚酯(FA), 丙烯酸羟丙酯(HpAA)为单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂在聚氨酯预聚体中进行聚丙烯酸酯自由基聚合, 然后用丁酮肟(EtAO)进行完全封端, 制得新型易去污整理剂聚氨酯改性氟代聚丙烯酸酯(FPUA)。FPUA附着在纤维表面时纤维与空气的界面上富集着疏水的含氟链段, 能使整理后棉织物与水的接触角达到 146.5° , 与油的接触角达到 132° ; 当FPUA用量为 $1.5\text{ g}/100\text{ mL H}_2\text{O}$, 使用 100°C 烘5 min后 180°C 高温焙烘2 min的工艺时, 疏水性达到95分, 疏油等级6级, 易去污可达到5级。

关键词:聚氨酯改性; 氟代聚丙烯酸酯; 疏水; 疏油; 易去污

中图分类号: TQ325.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0063-03

Synthesis and application of polyurethane modified fluorinated acrylate

AN Qiu-feng, DOU Bei-lei, HU Ying-yan, SUN Gang

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Light Chemical Industry of the Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A novel soil release finishing agent polyurethane modified fluorinated acrylate (FPUA) is prepared with the copolymerization of hydroxypropyl acrylate (HpAA) and dodecafluoroheptyl acrylate (FA) in the medium of polyurethane solution by the initiation of azobisisobutyronitrile (AIBN) with butanone oxime (EtAO) used as a blocking agent. The fluorine groups enriching at the fiber-air interface cause the contact angle of water and salad oil on the cotton fabrics to increase to 146.5° and 132° . And when the dosage of FPUA is $1.5\text{ g}/100\text{ mL}$ and the finishing process is at 100°C baking for 5 minutes and then at 180°C for another 2 minutes, the hydrophobicity can reach 95, with the oil-repellent grade and the soil-release grade reaching grade 6 and 5, respectively.

Key words: modified polyurethane; fluorinated acrylate; water-repellence; oil-repellence; soil release

有机氟整理剂能赋予整理后织物良好的拒水拒油效果^[1-2], 但经其整理后的织物一旦沾上油污后则难以洗去。理想的易去污整理剂在空气中应是氟代丙烯酸酯链段定向排列在织物表面以取得良好的疏水疏油性, 即使污物黏附衣料, 在水洗液中亲水性链段能定向排列在纤维与液体的界面上而使之易于洗涤; 在水洗后热烘干燥时, 亲水链段脱水, 氟碳链段重又回到了主要地位, 再度呈现出良好的疏水疏油性能。将亲水链段嵌入氟代聚丙烯酸酯中可以解决此问题^[3]。笔者通过聚氨酯改性氟代聚丙烯酸酯制得新型易去污整理剂聚氨酯改性氟代聚丙烯酸酯(FPUA), 并将其应用在织物拒水拒油易去污整理中, 对FPUA整理后织物成膜性能及使用效果进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料以及试剂

1,6-己二异氰酸酯(HDI)、聚乙二醇(PEG-200,

数均相对分子质量为200)、二月桂酸二丁基锡(T-12)、偶氮二异丁腈(AIBN)、甲基异丁基甲酮(MIBK)、丁酮肟(EtAO)、乙酸乙酯, 均为分析纯; 甲基丙烯酸十二氟庚酯(FA)、丙烯酸羟丙酯(HpAA)、脂肪醇聚氧乙烯醚, 均为工业品。PEG-200真空脱水后使用, FA、HpAA碱洗干燥后使用。其他原料为分析纯, 直接使用。

1.2 聚氨酯改性氟代聚丙烯酸酯的制备

FPUA合成路线见图1。在装有搅拌器、冷凝管、滴液漏斗的250 mL干燥三口烧瓶中, 加入计量HDI, 室温搅拌, 然后按摩尔比依次滴加入PEG-200($n_{\text{HDI}}:n_{\text{PEG-200}}=5:3$)及催化剂量的T-12, 再加热升温至 70°C 反应3~4 h, 得-NCO封端的聚氨酯预聚体, 记作PU。

在预聚体PU中, 继续滴加入含有FA(占单体总质量的18%)、HPAA($n_{\text{FA}}:n_{\text{HPAA}}=7:1$, $n_{\text{HDI}}:n_{\text{HPAA}}=5:4$)以及AIBN的MIBK溶液, 搅拌升温至 90°C 反应4~6 h, 然后再加入少量EtAO对预聚体-NCO进行

收稿日期: 2009-12-21

基金项目: 浙江省重大科技专项(优先主题)工业项目(2008C11113); 陕西科技大学创新团队项目(SUST-B23)

作者简介: 安秋风(1965-), 女, 博士, 教授, 主要从事功能性有机氟硅材料的合成、应用及其基础理论研究, anqf@sust.edu.cn。

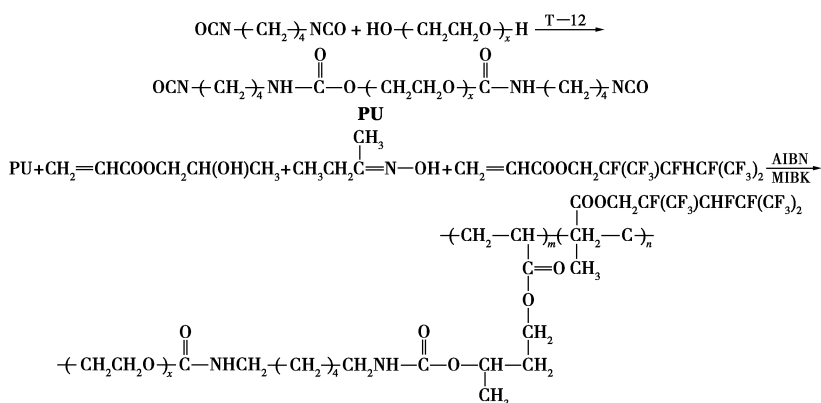


图 1 FPUA 合成路线

封端,减压蒸除溶剂,得乳白色有一定黏度的流动性液体,即目标产物 FPUA。

1.3 产物表征

红外光谱(IR)用 Vector-22 型傅里叶红外光谱仪测定,KBr 涂膜法。核磁共振氢谱(¹H-NMR)用 INOVA-400 型核磁共振仪进行测定,以 DCCl₃ 为溶液,四甲基硅烷为内标。

纤维基质上 FPUA 的 X 射线光电子能谱(XPS)表征:测试布样为 100% 棉布,密度为 474 × 235(经向 × 纬向,每 10 cm 的根数)。取 10 g FPUA 与 0.1 g 脂肪醇聚氧乙烯醚乳化剂 AEO-3 和 AEO-9(各 0.5 g)混合均匀,搅拌,加水乳化制成固体质量分数为 30% 的乳液。取 1.5 份 FPUA 乳液用 100 份水进行稀释,配成整理用工作溶液。100% 棉布在实验室小型轧车上用一浸一轧工艺进行整理,轧余率约 70%,然后将布样在 100℃ 烘 5 min,再于 180℃ 定形 2 min。纤维基质表面元素用 Axis Ultra 光电子能谱仪进行分析(Al K α 射线)。

1.4 应用性能测定

取 FPUA 整理后的棉织物,在温度(25 ± 2)℃、相对湿度为(65 ± 2)% 条件下平衡 24h,测定接触角(JC-2000C 型静态接触角测定仪)、柔软性(DC-RRY1000 型电脑测控仪)、白度(YQ-Z-48B 型荧光白度仪)、疏水性(参照 AATCC22-2001 标准^[4])、疏油性(参照 AATCC118-2002 标准^[5])、易去污性(参照 AATCC130-1995 标准^[6])。

2 结果与讨论

2.1 FPUA 结构分析

FPUA 的红外光谱见图 2。2 270 cm⁻¹处属于 HDI 的—NCO 特征峰基本消失,而 1 740 cm⁻¹出现了氨基甲酸酯中的酯键 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 吸收峰。与文献[7]比较可见,而 1 117 cm⁻¹处的强峰以及 690 cm⁻¹弱峰

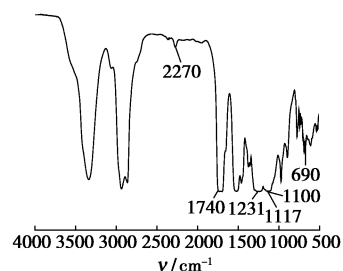


图 2 FPUA 的红外光谱图

则归属于 FPUA 分子—CF₂—、—CF₃ 中的 C—F 键。1 117 cm⁻¹处的 C—F 吸收与 1 100 cm⁻¹处的一O—醚键的吸收及 1 231 cm⁻¹的 C=O 特征吸收叠加在 1 400 ~ 1 000 cm⁻¹形成了 1 个吸收带。图 1 中没有 C=C 的特征吸收峰(1 690 ~ 1 635 cm⁻¹),可见 FPUA 分子中无单体残留。FPUA 的¹H-NMR 谱及其主要化学位移峰的归属见图 3。综合图 2、图 3 可确定 FPUA 具有实验预期的亲水聚醚链段和疏水性含氟链段结构。

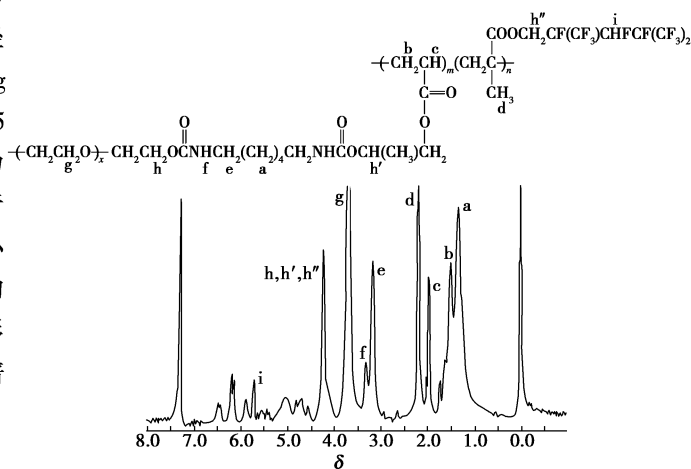


图 3 FPUA 的¹H-NMR 谱

2.2 FPUA 应用性能研究

2.2.1 纤维基质上 FPUA 的 XPS 表征及接触角

采用 XPS 检测经 FPUA 处理后在织物表面成膜后元素的分布情况,见图 4。在膜表面 F 元素出现强而尖的峰,而 N 元素基本检测不到。图 4(b)出现的 5 个峰分别属于 C—C、C=O、C—O、C—F 及 C—F₃,表面未出现 C—N 峰,可以推断膜表面基本不含氮元素,即膜表面基本不含聚氨酯链段。同时含氟链段在材料表面富集使聚合物的表面能降低,而且 C—F 键能大,含氟基团包覆主链的结构对聚合物内部分子形成很好的“屏蔽保护”,能赋予纤维基质在空气中强的疏水疏油性。

采用接触角对 FPUA 进行测定,水在 FPUA 整理布面的 θ 达到 146.5° ,色拉油的 θ 可达到 132° ,可见 FPUA 处理后的布样其疏水疏油效果良好。

由于 FPUA 中含有亲水的聚醚基团,当污染物粘附衣料时,在水洗液中亲水性链段能定向排列在纤维与液体的界面上,易于洗涤。实验中目测,分别沾染牛奶、咖啡、墨水、茶和色拉油污的衣料被洗涤后,与未被沾染的布样基本一样,说明经 FPUA 整理后棉布具有较好的易去污效果。

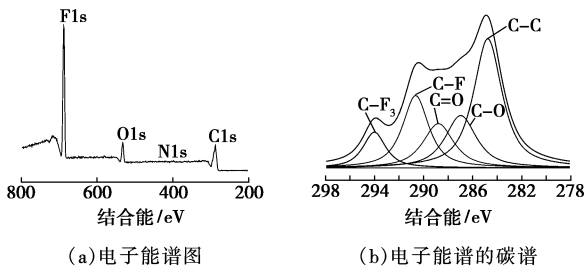


图4 FPUA膜表面电子能谱及碳谱

2.2.2 FPUA用量对其应用性能的影响

FPUA用量对其整理织物性能的影响见表1。

表1 FPUA用量对其整理织物性能的影响

FPUA 用量 ^① / g	FPUA整理后的棉织物				
	疏水性/分	疏油性/级	易去污性/级	白度/°	弯曲刚度/mN 横向 纵向
0	0	0	0	86.38	193 112
0.2	85	3	3	86.02	197 117
0.5	90	4	3	85.47	208 123
1.0	90	5	4	85.23	215 128
1.5	95	6	5	84.98	219 132
2.0	96	6	5	85.12	237 138
4.0	97	6	5	84.85	241 149

注:①每100g水中所加入FPUA的质量。

从表1知,随着FPUA用量的增加,整理后织物的疏水,疏油及易去污等级也相应提高。但当FPUA用量增至1.5g以上(每100g水中)时,其性能变化不大,这有可能是FPUA用量增至1.5g以后,含氟链段在膜材料表面达到吸附饱和,再添加用量对耐水性影响不大。而随着FPUA用量的增加,白度略微有所下降,弯曲刚度变大,说明织物略有变硬,但白度和柔软性的变化对织物使用的影响性不大。因此在减少成本的条件下确定FPUA用量为1.5g/(100mL H₂O)时能取得较好的疏水效果。

2.2.3 整理工艺对FPUA应用性能的影响

固定FPUA用量为1.5g/(100mL H₂O),笔者考察了2种工艺对FPUA应用性能的影响(工艺1:100℃烘10min;工艺2:100℃烘5min后180℃高温

焙烘2min),结果见表2,可见在FPUA用量确定的情况下,工艺2经高温焙烘后织物疏水,疏油及易去污性有显著提高。工艺2不仅将织物烘干,同时也保证了FPUA高聚物与布面的充分交联固化反应,进一步提高了效果。过高的温度可能会损伤纤维,故高温焙烘限制在2min。工艺2比工艺1更省时,整理后的纤维织物虽比工艺1的白度及柔软性稍有下降,但降幅很低。

表2 整理工艺对FPUA应用性能的影响

工艺	FPUA整理的棉纤维织物				
	疏水性/分	疏油性/级	易去污性/级	白度/°	弯曲刚度/mN 横向 纵向
1	85	5	4	85.75	208 123
2	95	6	5	84.23	215 128

注:整理液配比为1.5g FPUA加100g水,一浸一轧,轧余率约70%。

3 结语

以FA、HpAA为单体,以AIBN为引发剂,在聚氨酯预聚体中进行聚丙烯酸酯自由基聚合,然后用EtAO进行封端,制得新型易去污整理剂聚氨酯改性氟代聚丙烯酸酯FPUA。其整理的棉织物表面基本不含有聚氨酯链段,氟碳链在表面富集,赋予纤维基质在空气中强疏水疏油性,经测试水在布面的接触角达到 146.5° ,色拉油的达到 132° 。在FPUA用量为1.5g/(100mL H₂O),采用100℃烘5min后180℃高温焙烘2min的工艺,疏水性达到95分,疏油等级6级,易去污可达到5级。

参考文献

- [1] Kuei-Chien Chang, Hui Chen, Chih-Kai Huang. Preparation of super-hydrophobic film with fluorinated-copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(3): 1646 - 1653.
- [2] Hoefnagels H F, Wu D, Ming W. Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles[J]. Langmuir, 2007, 23(2): 13158 - 13163.
- [3] Daikin Industries, Ltd. (Osaka, JP). Fluorine-containing polymer and soil release agent: US, 12/026243[P]. 2008 - 08 - 14.
- [4] AATCC Test Method 22—2001[S]. Durham: American Association of Textile Chemists and Colorists. 2004: 126 - 130.
- [5] AATCC Test Method 118—2002[S]. Durham: American Association of Textile Chemists and Colorists. 2004: 442 - 445.
- [6] AATCC Test Method 130—1995[S]. Durham: American Association of Textile Chemists and Colorists. 2004: 482 - 485.
- [7] 陈建兵, 王武生, 王宇, 等. 聚含氟丙烯酸酯-聚氨酯三嵌段共聚物水基分散体的合成及膜结构[J]. 应用化学, 2006, 23(2): 198 - 202. ■