

紫外辐照丙烯酸十八酯乳液制备疏水织物

杨 航, 魏俊富, 代 昭

(天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘 要: 以丙烯酸十八酯(ODA)为单体,以去离子水作为溶剂, O-3, O-9 为乳化剂, 制备丙烯酸十八酯的水性乳液. 以二苯甲酮作为光敏剂, 通过紫外光辐照引发, 使丙烯酸十八酯的乳液涂覆在 PP 非织造布的表面并使其固化; 考察了乳液固含量、光敏剂浓度、辐照时间对 PP 非织造布疏水性能的影响; 利用衰减全反射红外光谱、SEM、水接触角测量仪、TG 热分析对涂覆前后 PP 非织造布的形貌和结构进行表征和测试. 结果表明: 固含量 15%、光敏剂质量分数 1.5%、辐照时间 20 min 时, PP 非织造布对水的接触角能达到 130°, 并且保持相对稳定.

关键词: 丙烯酸十八酯; 紫外辐照; 乳液; 疏水性能; 表面涂覆

中图分类号: TS195.597; TS195.15 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2013)03-0044-04

A novel hydrophobic non-woven prepared by ultraviolet radiation coating of octadecyl acrylate emulsion

YANG Hang, WEI Jun-fu, DAI Zhao

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: A new kind of hydrophobic polypropylene (PP) hydrophilic was prepared through coating modification of octadecyl acrylate (ODA) onto the surface of PP non-woven initiated by ultraviolet (UV) with benzophenone as photosensitizer. The factors influencing the hydrophilic performance were discussed, such as the concentration of photosensitizer, the irradiation time and the concentration of emulsion. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), scanning electron microscopy (SEM), static contact angle (CA) measurements and thermo analysis (TG) were used to characterize the chemical and morphological changes of the original and modification PP non-woven. The results indicated that the contact angle of the grafted non-wovens reached the maximum value of 130° and stood relatively stable when the concentration of ODA was 15%, the photosensitizer concentration was 1%, the irradiation time was 20 min.

Key words: octadecyl acrylate; ultraviolet radiation; emulsion; hydrophilic; coating

目前, 可以作为织物涂层剂的聚合物一般有聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚硅酮弹性体、聚氯乙烯以及橡胶类等. 聚氨酯和硅酮弹性体所制成的织物涂层剂性能优良, 但成本较高, 且聚氨酯与聚氯乙烯一样, 耐候性较差、易泛黄. 而聚丙烯酸酯是饱和化合物, 故其热稳定性、光化学稳定性、抗氧化性质均良好, 且具有成本低、透明度高、成膜性好、同织物结合力强等优点, 是当前国内外均大量使用的一种涂层剂^[1]. Zhao^[2]将溶解于二甲基甲酰胺(DMF)的聚苯乙烯-b-二甲基硅氧烷

共聚物(PS-b-PDMS)在相对湿度为 60% 的环境下涂布, 得到疏水表面. Yabu 等^[3]使用带有氟化丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯结构的共聚物溶解于混合的氟化溶剂中, 将载玻片浸润在氟硅烷溶液中做氟化处理, 然后在潮湿的环境下涂布并干燥, 使涂膜达到疏水效果. Satoh 等^[4]将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、TEOS 和氟硅烷(17F)溶于混合溶剂, 在室温下搅拌 13 h 得到溶胶, 将溶胶滴于 PA66 膜上, 在 110 °C 下干燥 15 min, 得到硬的疏水凝胶. 朱峰等^[5]使用某种氟碳化合物的 AC 等离

收稿日期: 2012-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(51103102, 51078264); 天津市应用基础及前沿技术研究计划(09JCZDJC23200); 天津市科技创新专项资金(10FDZDSW01500)

第一作者: 杨 航 (1986—), 男, 硕士研究生.

通信作者: 魏俊富(1963—), 男, 教授, 博士生导师. E-mail: jfwei@tjpu.edu.cn

子体沉积方法,在棉织物表面涂覆一层很薄的憎水膜.自从1927年德国Rohm and Hass公司确立了丙烯酸酯的工业制法以来,聚丙烯酸酯织物涂层剂迅猛发展.以甲苯为溶剂的溶剂型聚丙烯酸酯涂层剂以其成膜性好(在常温下溶剂挥发即可成膜)、膜致密性好、表面清爽、光洁透明,曾一度受到人们的青睐.但是由于溶剂型丙烯酸酯涂层剂含80%左右的甲苯溶剂,在制造和应用中污染环境,并易引起爆炸、燃烧.随着人们对环境问题的日益关注,限制了它的使用,而促使了以水为介质的水乳型丙烯酸酯乳液涂层剂的发展^[6].本文以二苯甲酮作为光敏剂,去离子水作为溶剂,O-3,O-9为乳化剂,制备反应性的丙烯酸十八酯乳液^[6],通过紫外光辐照引发丙烯酸十八酯乳液在PP非织造布的表面固化成膜.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

实验所用原料及试剂:PP非织造布,天津工业大学纺织学院提供;丙烯酸十八酯(ODA),分析纯,天津市天骄化工有限公司生产;O-3,O-9,分析纯,江苏海安石油化工厂生产;二苯甲酮(BP),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;去离子水,天津工业大学环化学院自制.

仪器:自制紫外辐照装置,主谱线波长为365 nm,功率为500 W.

1.2 丙烯酸十八酯反应性乳液的制备

在三口烧瓶中加入2.0 g 丙烯酸十八酯(ODA),升温将其融化后,按顺序加入一定量一定配比的O-3和O-9后,开动机械搅拌,该过程中一直在35℃水浴中进行,搅拌均匀后待用.考虑到二苯甲酮不溶于水,因此在丙烯酸和乳化剂加入完毕后将二苯甲酮一并加入到体系中将其融化.

在另一个三口烧瓶中加入一定量蒸馏水,用滴管取搅拌均匀的丙烯酸十八酯乳液以8~10滴/min的速度滴加到蒸馏水中.20 min内滴加完成,然后再搅拌30 min后将乳液取出待用.

1.3 丙烯酸十八酯反应型乳液的涂覆

将制备好的丙烯酸十八酯反应性乳液用喷壶均匀的喷涂在PP非织造布的表面使其均匀,然后将其放入到自制的紫外灯箱中进行辐照.

1.4 涂覆后PP非织造布的特征与测试

1.4.1 增枝率的测定

采用称重法计算增重率WGR,其计算方法为:

$$WGR = [(m_g - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_g 分别为涂覆前后PP非织造布的质量.

1.4.2 衰减全反射红外光谱分析

采用衰减全反射红外光谱对PP非织造布样品表面的化学组成进行分析.

1.4.3 扫描电子显微镜分析

采用Hitachi S-4800扫描电子显微镜观测样品的表面形貌结构,真空喷金后用扫描电子显微镜观测样品表面形貌.

1.4.4 TG分析

采用NETZSCH TG 209F3型热分析仪对涂覆前后非织造布进行TG测定.测试条件:氮气气氛,氮气流量为50 mL/min,升温速率为10℃/min,温度范围为30~600℃.

1.4.5 水接触角测试

采用JYSP-180接触角仪测定涂覆后的非织造布对纯水的接触角.测试液滴量为2 μL,所有测试均在室温25℃下进行,每个样品测试5个不同的位置,再取平均值.

2 结果与讨论

2.1 固含量对增重率的影响

图1为非织造布的增重率与随乳液固含量变化

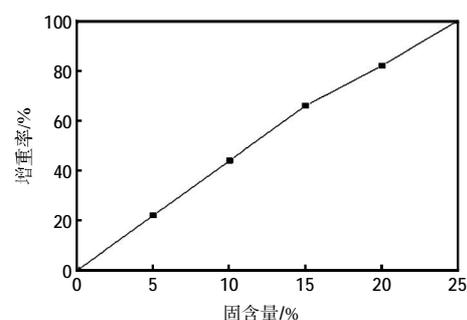


图1 增重率和固含量之间的关系

Fig.1 Relationship between solids fractions and weight gain ratio

本文选取5%、10%、15%、20%、25%这5种固含量的乳液对非织造布进行涂覆固化.由图1可以看出,在涂覆量一定的情况下,非织造布的增重率随着固含量的增大而大体上呈现线性增长趋势.

2.2 红外光谱分析

图2所示为涂覆前后非织造布的红外光谱图.

为了研究涂覆前后非织造布样品的结构变化,选取空白非织造布和固含量15%的丙烯酸十八酯乳液

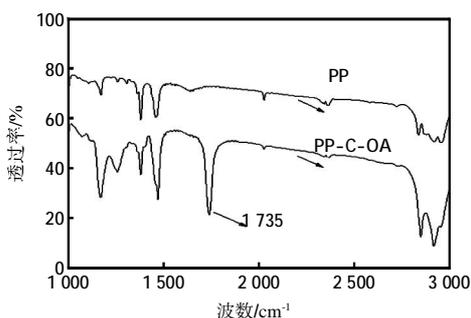


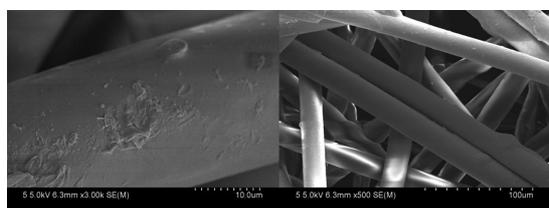
图 2 涂覆前后 PP 非织造布的红外光谱图

Fig.2 FT-IR curves of pristine PP and PP-C-OA

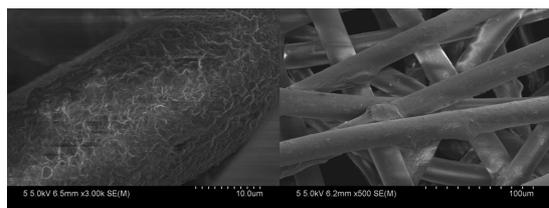
涂覆后的样品进行红外光谱测试. 由图 2 可见, 在 1735 cm^{-1} 处出现了一个明显的羰基吸收峰, 属于丙烯酸十八酯中 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰, 在 1200 cm^{-1} 左右的 $\text{C}-\text{O}$ 峰得到了加强, 而在 1600 cm^{-1} 属于 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收峰的左右并没有在谱图中出现, 这表明丙烯酸十八酯的双键已经消失, 新出现了 $\text{C}-\text{O}$ 峰, 说明丙烯酸十八酯的乳液通过紫外辐照后通过自由基聚合反应在非织造布的表面固化成膜.

2.3 SEM 形貌分析

图 3 所示为涂覆前后的 PP 非织造布 SEM 图片.



(a) 涂覆前



(b) 涂覆后(乳液固含量 15%)

图 3 涂覆前和涂覆后 PP 非织造布的 SEM 图片

Fig.3 SEM micrograph of pristine PP nonwoven fabric and coated PP

由图 3 可见, 涂覆前 PP 非织造布表面比较光滑平整, 而涂覆后非织造布表面变得粗糙, 在其表面形成一层类似于鳞片的突起的膜, 这使得表面粗糙度^[7]得到很大的提高, 因此使非织造布的接触角提高, 达到疏水效果. 这也表明表面涂覆丙烯酸十八酯乳液处理织物能使涂覆后非织造布具备输水性能.

2.4 热学性能测试结果分析

图 4 所示为 15% 乳液涂覆后 PP 非织造布的 TGA 变化曲线.

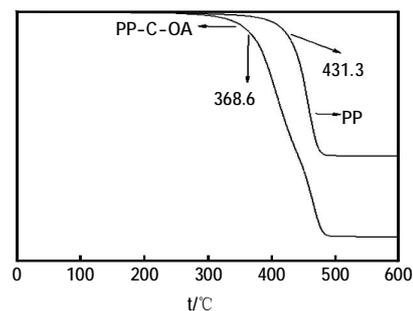


图 4 涂覆前后 PP 非织造布的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of pristine PP nonwoven sample and PP-C-OA samples

TGA 曲线中, 原 PP 非织造布和涂覆样品在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前没有明显的失重, 证明空白非织造布与涂覆样品在该温度范围内具有耐热稳定性. 图 4 曲线显示主要是一个位于 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的急剧分解; 产物起始分解温度大致在 $368.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 产物急速分解阶段结束的温度大致 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. 图 4 显示产物的最终保留质量中, 丙烯酸十八酯单体的引入很明显地使得非织造布的最终保留质量降低. 从产物分解最终的保留质量来分析, 可在一定程度上说明, 在辐射效应照射条件下, 丙烯酸十八酯的引入增大了接枝非织造布的碳化.

2.5 疏水性能表征

2.5.1 表面接触角与乳液固含量的关系

图 5 为水在 PP-C-OA 表面的接触角 (CA) 随着固含量和增重率的变化关系曲线.

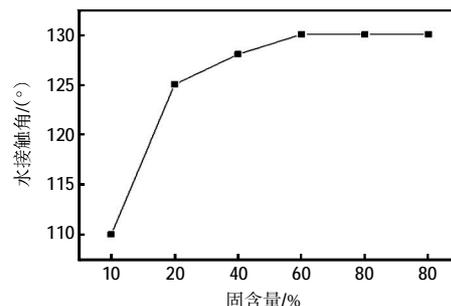


图 5 水接触角和固含量之间的关系

Fig.5 Relationship between water contact angle and solids fractions

由图 5 可见, 随着固含量的增大, 非织造布的增重率大体呈现线性增长, 当乳液固含量 $< 15\%$ 时, 水在涂覆后非织造布表面的接触角增大, 而当乳液固含量达到 15% , 甚至再继续增加时, 接触角变化不大, 保持在 130° 左右. 这是由于在固含量较低的情况下, 丙烯酸十八酯的乳液在紫外辐照下形成的涂膜较薄, 涂膜连续性不好, 疏水性能不高, 随着乳液固含量的不断提高, 达到 15% 时, 乳液在辐照下已经能够在 PP 非织

造布表面形成较厚的涂膜,表面粗糙度得到很大提高,这一点可从扫描电镜图片得到验证。

2.5.2 表面接触角与辐照时间的关系

接触角与辐照时间的关系如图6所示。

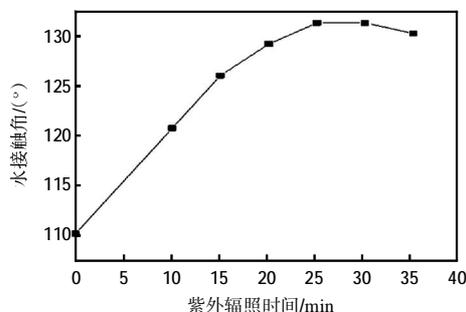


图6 接触角与紫外辐照时间之间的关系

Fig.6 Relationship between water contact angle and UV irradiation time

由图6可以看出,辐照时间在<25 min时织物的接触角随着辐照时间的延长在不断增加,到30 min出现峰值,随后接触角有所降低,分析原因可能是:辐照时间较短时,紫外能量较低,形成的涂膜不够稳定,而随着时间的增加,丙烯酸十八酯的乳液已经在紫外辐照下完全固化成膜,到25 min时已经能基本覆盖非织造布织物的表面^[9]。辐照时间达到40 min非织造布对水的接触角又有所降低。紫外辐照虽然能量不是很大,但是随着时间的增加能量也会升高,会对基体PP非织造布产生损伤,使织物的结构发生变化。

2.5.3 表面接触角与光敏剂浓度的关系

图7为光敏剂浓度与接触角之间的变化曲线。

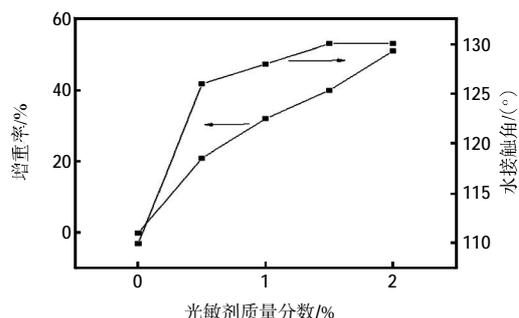


图7 接触角与光敏剂浓度之间的关系

Fig.7 Relationship between water contact angle and concentration of photosensitizer

二苯甲酮光敏剂在紫外辐照下,会产生活性自由基,活性自由基会引发丙烯酸十八酯中的双键发生自由基聚合反应,在非织造布的表面形成一层聚合物薄膜,覆盖在PP非织造布的表面。在较低浓度下,产生的活性自由基的含量^[9-10]比较少达到单体浓度的1.5%时,已经能够完全使乳液固化成膜。但是,

接触角的增加并不明显,这是因为乳液已经能够在非织造布表面形成完整的涂膜,再继续增加光敏剂的浓度只是增加涂膜的厚度而已,不会对接触角产生大的影响^[11]。

3 结论

以丙烯酸十八酯作为单体,O-3,O-9为复配乳化剂体系,去离子水为溶剂,制备了不同固含量的丙烯酸十八酯乳液,通过紫外辐照的方法使其在PP非织造布的表面固化成膜。电子显微镜和红外光谱测试表明,乳液已经在紫外光辐照下固化成膜。用固含量15%,光敏剂质量分数1%的乳液涂覆^[12]辐照时间控制在20 min时,使得涂覆后PP非织造布对水的接触角达到130°,并保持相对稳定。TG曲线也表明此方法使非织造布的热力学性能得到了提高。

参考文献:

- [1] 施冠成,华载文. 织物涂层用聚丙烯酸酯乳液的新进展[J]. 中国纺织大学学报, 1997, 23(5): 122-126.
- [2] ZHAO N, XIE Q D, WENG L H, et al. Superhydrophobic surface from vapor induced phase separation of copolymer in cell solution[J]. Macromolecules, 2005, 38: 8996-8999.
- [3] YABU H, SHIMOMURA M. Single step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films[J]. Chem Mater, 2005, 17: 5231-5234.
- [4] ZHANG X, SHI F, NIU J, et al. Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application [J]. J Mater Chem, 2008, 18(6): 621-633.
- [5] 朱峰, 张菁. 棉织物的等离子体聚合涂覆及其拒水性研究[J]. 东华大学学报, 2002, 28(4): 22-27.
- [6] TOLOSA Alcón A, RODRÍGUEZ M T, MORENO C. Development of photoluminescent powder coatings by UV curing process[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67: 92-94.
- [7] FENG Lin, YANG Zhenglong, ZHAI Jin, et al. Superhydrophobicity of nanostructured carbon films in a wide range of pH values[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 4217-4220.
- [8] 邢彦军, 黄文琦, 沈丽, 等. 棉织物超疏水整理的研究进展[J]. 纺织学报, 2011, 32(5): 141-147.
- [9] DENG Jianping, WANG Lifu, LIU Lianying, et al. Progress in Polymer Science [J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(5): 156-193.
- [10] 李绍宁, 魏俊富, 赵孔银, 等. 聚丙烯接枝丙烯酸丁酯吸油纤维的制备和表征[J]. 功能材料, 2011, 42(B06): 559-561.
- [11] ZHANG J, FRANCE P, RADOMYSELSKIY A, et al. Hydrophobic cotton fabric coated by a thin nanoparticulate plasma film[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88(6): 1473-1481.