

电子束辐照接枝对棉织物抗皱/拒水拒油性能的影响

钱海洪^{1,2} 王鸿博^{1,2} 傅佳佳^{1,2} 陈太球³ 蒋春燕³

¹ (江苏省功能纺织品工程技术研究中心 江南大学 无锡 214122)

² (生态纺织教育部重点实验室 江南大学 无锡 214122)

³ (圣华盾防护科技股份有限公司 无锡 214122)

摘要 利用 MG-6600 型拒水拒油剂以及柠檬酸抗皱剂,以轧烘焙、电子束辐照接枝、等离子体预处理-电子束辐照接枝三种工艺对棉织物进行后整理。傅里叶红外光谱(FTIR)证明拒水拒油剂与柠檬酸已成功接枝于棉纤维上;扫描电子显微镜(SEM)分析表明经三种工艺整理后的棉织物表面均有一层覆盖物,且经等离子预处理后的织物表面出现纵向条纹。通过测量棉织物折皱回复角(WRA)、对水的接触角(WCA)、对油(正十六烷)的接触角(OCA)大小来表征织物性能的变化。结果表明,在等离子体预处理-电子束辐照接枝工艺条件下,棉织物的抗皱、拒水、拒油性能达到最优,其 WRA 为 185.9°, WCA 为 158.9°, OCA 为 129.1°, 断裂强力、白度值均能满足服用要求,同时棉织物的耐水洗性能大大提高。

关键词 棉织物, 电子束辐照接枝, 等离子体预处理, 抗皱整理, 拒水拒油整理

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rj.35.020301

Effects of electron beam irradiation grafting on anti-wrinkle / water and oil repellency of cotton fabric

QIAN Haihong^{1,2} WANG Hongbo^{1,2} FU Jiajia^{1,2} CHEN Taiqiu³ JIANG Chunyan³

¹(Jiangsu Engineering Technology Research Center of Functional Textiles, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

²(Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

³(Shenghuadun Protection Technology Co. L.td, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT MG-6600 and citric acid were used as a water and oil repellent and as an anti-wrinkle agent, respectively. Cotton fabrics were subjected to one of the following three processes: (1) the pad-dry-cure process, (2) electron beam irradiation grafting, and (3) plasma pretreatment, followed by electron beam irradiation grafting. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) proved that MG-6600 and citric acid were successfully grafted onto the cotton fiber. Scanning electron microscopy showed that the surfaces of the three types of treated cotton fabrics were covered by layers. Further, longitudinal stripes appeared on the surface of the fabric subjected to plasma

基金资助: 江苏省产学研前瞻性研究项目(BY2016022-23)、江苏省先进纺织工程技术中心立项课题(XJFZ/2015/1)资助

第一作者: 钱海洪, 女, 1992年11月出生, 2015年于江南大学获学士学位, 现为江南大学纺织技术研究所硕士研究生, 研究方向为功能纺织材料

通讯作者: 王鸿博, 博士, 教授, E-mail: wxwanghb@163.com

收稿日期: 2016-12-15; 修回日期: 2017-3-17

Supported by the Industry-academic Joint Technological Prospective Fund Project of Jiangsu Province (BY2016022-23), and Advanced Textile Engineering Technology Center Project of Jiangsu Province (XJFZ/2015/1)

First author: QIAN Haihong (female) was born in November 1992, and received her bachelor degree from Jiangnan University in 2015. Now she is a master candidate at the Institute of Spinning and Weaving Technology of Jiangnan University, majoring in functional textile materials.

Corresponding author: Ph.D. WANG Hongbo, professor, E-mail: wxwanghb@163.com

Received 15 December 2016; accepted 17 March 2017

pre-treatment. The change in the cotton fabric properties was characterized by measuring the wrinkle recovery angle (WRA), the contact angle (WCA), and the contact angle to oil (*n*-hexadecane) (OCA). The results showed that the wrinkle resistance and the water and oil repellency were optimized when the fabric was subjected to plasma pretreatment and electron beam irradiation: the WRA, WCA, and OCA were 185.9°, 158.9°, and 129.1°. Further, the breaking strength and whiteness of the cotton fabric met the requirements of the apparel standards, and the washing durability of cotton fabric was significantly enhanced.

KEYWORDS Cotton fabric, Electron beam irradiation grafting, Plasma pre-treatment, Anti-wrinkle finishing, Water and oil repellent finishing

CLC TL13

棉织物因穿着舒适、透气性好、手感柔软等特点成为倍受大众青睐的服装面料^[1-2]。随着人们生活水平的提高,对服装面料的要求越来越高,纯棉面料不仅需要拒水拒油功能,还需具备良好的抗皱性能。对棉织物进行拒水拒油、抗皱多功能整理,可以使纯棉产品更新换代,提高服用性能,增加产品附加值,满足国内外市场的需求。目前最佳的拒水拒油剂是含氟类整理剂,与碳氢化合物相比,这类聚合物中由于氟元素的电负性大, C-F 键的极化率小,键距短,因此,含有 C-F 键的化合物分子间凝聚力小,表面张力降低,从而具备对各种液体很难润湿的独特性质。其中,由于含氟丙烯酸酯聚合物烷基侧链的作用(见图 1),使其具有的表面张力最低,且可在水溶液中使用^[3-5],经整理后的棉织物可达到优异的拒水拒油效果。

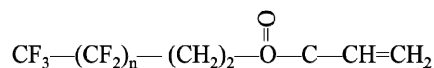


图 1 含氟丙烯酸酯结构式
Fig.1 Chemical structure of fluorinated acrylate

柠檬酸是一种三元酸,安全无毒,是常见的多元羧酸类抗皱整理剂^[6-7],高等^[8]利用柠檬酸与马来酸酐对棉织物进行整理后,获得了较佳的整理效果。棉织物经传统轧烘焙整理后,织物强力损失严重^[9-10],白度下降明显,无法满足服用要求。近年来,辐射诱导接枝聚合方法在织物后整理方面的应用越来越常见,吴等^[11]利用 ⁶⁰Co 射线对棉织物进行自由基接枝改性获得了不仅耐磨且具有自愈性能的超疏水棉织物。此外,常见的辐照技术—等离子体技术在使用时能耗低、污染少,且对纤维表面影响较小;电子束辐照接枝技术反应时间短,接枝率高,在反应过程中无需添加任何引发剂,能够获得耐久

的改性效果^[12-14]。Zanini 等^[15]利用氟类树脂通过等离子体对羊毛织物进行浸渍处理,整理后的织物具有良好的拒水拒油性能。朱等^[16]利用电子束辐照接枝技术将丙烯酸单体接枝到涤纶织物上,明显改善了涤纶织物的亲水性能。

目前利用等离子体技术和电子束辐照接枝技术在织物拒水拒油后整理方面的应用较少,特别是对棉织物进行多功能改性的研究鲜少报导。本文利用六碳含氟丙烯酸酯拒水拒油剂 MG-6600、抗皱剂柠檬酸,将棉织物分别进行轧烘焙、电子束辐照接枝、等离子体预处理-电子束辐照接枝三种工艺整理,研究不同的工艺条件对棉织物抗皱、拒水拒油性能以及服用性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

经退煮漂丝光处理的纯棉平纹机织物(线密度为 14.5 tex×14.5 tex,经纬密为 523 根/10 cm×283 根/10 cm,华纺股份有限公司);拒水拒油剂 MG-6600(工业级,常州帝日纺织科技有限公司);柠檬酸、无水乙醇、次亚磷酸钠、渗透剂 JFC、过硫酸铵均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

EB150 20-250S1 型电子加速器(武汉久瑞电气有限公司);SY-DT03S 型低温等离子体处理仪(苏州市奥普斯等离子体科技有限公司);JN-1 型织物折皱回复性能动态测试仪(实验室自主研发);DSA25 型接触角测试仪(德国 KRUSS 公司);Data color650TM 型电脑测色配色仪(美国 datacolor 公司);SU1510 型扫描电子显微镜 SEM(日本日立公司);NICOLET is10 傅立叶红外变换光谱仪 FT-IR(赛默飞世尔科技有限公司);SW-24E 型耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织标准仪器厂);P-130 型空

压气膜式卧式强力压染试验机（瑞比染色试机有限公司）；R-3 型自动定型烘干机（瑞比染色试机有限公司）。

1.2 方法

将尺寸大小为 20 cm×12 cm 的纯棉织物用无水乙醇洗涤 30 min，然后用去离子水清洗 30 min，40 ℃烘干备用。

1.2.1 轧烘焙工艺

将相同尺寸的棉织物按照电子束辐照正交试验得到的最优工艺浓度、浸泡时间进行试验，并在反应溶液中加入 5%（质量分数）次亚磷酸钠，2 g/L 渗透剂 JFC，逐滴滴加过硫酸铵，然后放入磁力搅

拌子，用保鲜膜将烧杯密封，将烧杯放置于磁力搅拌器上常温搅拌 30 min，使药品充分溶解后加入 20 cm×12 cm 尺寸的纯棉织物，浸泡相应时间后，用轧车轧去多余液体，轧余率为 85%。采用二浸二轧工艺处理后将棉织物放入焙烘机于 90 ℃预烘 3 min，160 ℃焙烘 2 min，处理后的棉织物先后于丙酮、乙醇溶液中充分洗涤，而后在 40 ℃条件下烘干。

1.2.2 电子束辐照接枝工艺

采用正交试验的方法确定拒水拒油剂 MG-6600 浓度、柠檬酸 CA 浓度、浸泡时间和吸收剂量 4 个因素的优化工艺组合。在前面 4 组单因素试验的基础上，为每个因素确定 4 个水平进行正交试验。各因素水平如表 1 所示。

表 1 四因素水平对照表
Table 1 Level contrast of four factors

因素水平 Factor level	A	B	C	D
	MG-6600 浓度 MG-6600 concentration / %	CA 浓度 CA concentration / g·L ⁻¹	浸泡时间 Soaking time / min	吸收剂量 Absorbed dose / kGy
1	5	40	20	65
2	10	80	40	43
3	15	120	60	22

以去离子水为介质，按照正交方案配置不同浓度的整理剂溶液，在溶液中加入磁力搅拌子，用保鲜膜将烧杯口密封后置于磁力搅拌器上常温搅拌 30 min，使药品充分溶解后放入 20 cm×12 cm 尺寸的纯棉织物，分别浸泡 20~60 min 后，利用轧车轧去多余液体，轧余率为 85%。采用二浸二轧方法，将处理后的纯棉织物置于低能电子束辐照区域（辐照加速电压为 130 kV，辐照氛围为 N₂ 氛围），经辐照后的纯棉织物先置于丙酮溶液中洗涤，再用乙醇清洗，以去除纯棉织物表面未反应的溶剂，取出试样，40 ℃烘干，测试各项性能，筛选出最优工艺。

1.2.3 等离子体预处理-电子束辐照接枝工艺

首先利用等离子体处理仪对相同尺寸的棉织物进行等离子体预处理，刻蚀棉纤维表面，而后用电子束进行接枝改性。等离子体工作条件：工作气体为 O₂，气体流量为 90 sccm，处理功率为 260 W，处理时间为 180 s。将经过等离子体预处理后的棉织物按照最优工艺条件进行电子束辐照接枝试验。

1.3 性能表征

1.3.1 红外光谱测试

采用傅里叶红外变换光谱仪(FTIR)在全反射模

式下对反应前后纯棉织物试样进行测试，测试范围为 4 000~500 cm⁻¹。

1.3.2 织物形貌观察

将原样纯棉织物和三种工艺整理后的纯棉织物试样分别置于导电胶带上，并对其表面经喷金处理（喷金时间为 40 s），利用扫描电子显微镜(SEM)进行观察，扫描倍数为 4 000 倍，工作电压为 5 kV。

1.3.3 折皱回复角测试

参照 AATCC66-2008《织物折皱回复：回复角法》，利用织物折皱回复动态测试仪^[17]对棉织物折皱回复性能进行动态测量。样品尺寸 4 cm×1.5 cm，每一样品经纬向各测试 5 次，取其平均值。

1.3.4 接触角测试

利用光学接触角测量仪对棉织物进行静态接触角测试，分别将 10 μL 去离子水和标准试液（正十六烷）滴于织物表面，30 s 后开始测试。在同一样品的不同位置测量 5 次，取其平均值。

1.3.5 耐洗性测试

参照 GB/T 12490-2014《纺织品色牢度试验 耐家庭和商业洗涤色牢度》，皂液配制（0.225 g 皂片，150 mL 去离子水），钢杯中放置 50 个直径为 6 mm 的钢珠，耐洗温度为 49 ℃，对棉织物分别洗涤 5

次、15次(相当于商业或家庭洗涤25次、75次)后测试性能的变化。

1.3.6 强力测试

参照 GB/T3923.1-2013《织物拉伸性能 第1部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》,取试样长约25 cm,裁剪成宽6 cm,扯边纱成5 cm,设置隔距为50 mm,拉伸速度为100 mm/min,经纬向各测试5次,用条样法按照公式(1)计算棉织物断裂强力保留率(RBS,%)。

$$RBS = \frac{BS}{BS_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:BS为整理后棉织物的断裂强力;BS₀为原织物的断裂强力。

1.3.7 白度测试

参照 GB/T 17644-2008《纺织纤维白度色度试验方法》,利用电脑测色配色仪对原样和整理后棉织物进行测试,取CIE白度值。测试时,选取仪器窗口直径为25 mm,将试样折叠4层,每个试样测试4个点,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 电子束辐照工艺优化

以棉织物折皱回复角(WRA)、织物对水接触角(WCA)、对油(正十六烷)接触角(OCA)大小为综合评价指标,结果如表2所示。

表2 正交试验方案及结果
Table 2 Experimental results of orthogonal design

编号 No.		A	B	C	D	WRA / (°)	WCA / (°)	OCA / (°)
1		1	1	3	2	146.3	144.5	118.1
2		2	1	1	1	158.3	145.4	120.5
3		3	1	2	3	141.2	146.6	118.8
4		1	2	2	1	149.4	149.7	117.2
5		2	2	3	3	164.0	150.3	117.0
6		3	2	1	2	155.4	147.9	116.0
7		1	3	1	3	158.0	143.8	112.9
8		2	3	2	2	155.0	146.6	124.1
9		3	3	3	1	171.8	153.8	122.2
WRA	K ₁	151.2	148.6	157.2	160.0			
	K ₂	159.1	156.3	148.6	152.2			
	K ₃	156.1	161.6	160.7	154.4			
	R	7.9	13.0	12.1	7.8			
	最优工艺 Optimal process	A ₂	B ₃	C ₃	D ₁			
WCA	K ₁	146.0	145.5	145.7	149.6			
	K ₂	147.4	149.3	147.7	146.3			
	K ₃	149.4	148.1	149.5	146.9			
	R	3.6	3.8	3.8	3.3			
	最优工艺 Optimal process	A ₃	B ₂	C ₃	D ₁			
OCA	K ₁	116.1	119.1	116.5	120.0			
	K ₂	129.5	116.8	120.0	119.4			
	K ₃	119.0	119.7	119.1	116.2			
	R	13.4	2.9	3.5	3.8			
	最优工艺 Optimal process	A ₂	B ₃	C ₂	D ₁			

以极差 R 的大小来衡量试验中相应因素作用的大小关系, 极差大意味着该因素对试验结果所造成的差别比较大, 是重要因素; 而极差小说明该因素对结果的影响比较小, 往往是次要因素。试验中, 对于 WRA、WCA 两个指标来说: 柠檬酸浓度(B)、浸泡时间(C)的极差 R 均大于其他两因素, 为重要因素; 而对于 OCA 指标来说, MG-6600 浓度(A)的极差最大, 为重要因素。

在试验中, 由于织物的 WRA、WCA、OCA 值越大代表其整理效果越好, 故而选取各指标之和大的水平为好, 得到的可能好的水平组合分别为: $A_2B_3C_3D_1$ 、 $A_3B_2C_3D_1$ 、 $A_2B_3C_2D_1$ 。依据主要因素应采用好水平, 次要因素考虑经济方便等适当水平, 本试验得到的最优工艺为 $A_2B_3C_3D_1$ 。因此, 确定利用电子束辐照接枝对棉织物进行拒水拒油及抗皱整理的最优方案参数为: 拒水拒油剂 MG-6600 浓度 10%, 柠檬酸浓度 120 g/L, 浸泡时间 60 min, 吸收剂量 65 kGy。

2.2 红外光谱分析

图 2 为棉织物经不同工艺整理后的红外光谱图, 其中曲线 a 为棉织物原样的红外图像, 曲线 b、c、d 分别为经轧烘焙工艺、电子束辐照接枝工艺、等离子体预处理-电子束辐照接枝工艺处理后的棉织物的红外图像。试验所用的 MG-6600 型拒水拒油剂主要成分是六碳含氟丙烯酸酯, 含有 C=C 不饱和双键^[18]。

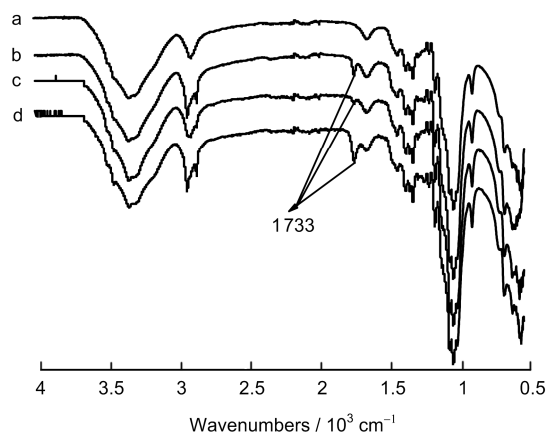


图 2 不同工艺整理后棉织物的红外光谱图
(a)棉织物原样; (b)轧烘焙; (c)电子束辐照接枝;
(d)等离子体-电子束辐照接枝

Fig.2 FTIR spectra of cotton fabrics finished by different treatments: (a) original cotton fabric; (b) pad-dry-cure; (c) EB irradiation grafting; (d) plasma-EB irradiation grafting

由图 2 可以看出, b、c、d 三条曲线无明显差异, 且均在 1733 cm^{-1} 处出现含氟丙烯酸酯中酯基 ($-\text{COO}-$) 的伸缩振动特征峰^[11], $1620\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 处无 C=C 伸缩振动峰, $3000\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处无 $-\text{HC}=$ 伸缩振动峰, 表明在反应过程中, 拒水拒油剂是通过 C=C 与柠檬酸、棉纤维大分子链发生接枝反应。由此可判断拒水拒油剂已成功接枝到棉纤维上。

2.3 形貌分析

图 3 为棉织物经三种不同工艺整理前后的 SEM 照片, 图 3(a)为棉织物原样放大 4000 倍后的图像, 图 3(b)~(d)分别为经轧烘焙工艺、电子束辐照接枝工艺、等离子体预处理-电子束辐照接枝工艺处理后的棉织物放大 4000 倍后的图像。从图 3(a)观察知棉织物原样表面光滑, 呈现天然扭曲形态, 而经过轧烘焙、电子束辐照、等离子体-电子束辐照 3 种工艺整理后, 棉纤维表面覆盖一层薄膜, 相邻纤维之间有少许粘连 (图 3(b)~(d)), 纤维间的间隙减小, 降低了与水接触的面积。此外, 经过等离子体预处理后, 棉纤维表面出现隐约的纵向条纹, 推测是由刻蚀所致。

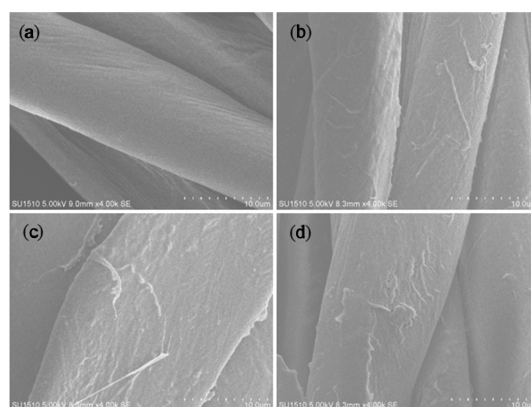


图 3 不同工艺整理后棉织物的 SEM 图
(a)棉织物原样; (b)轧烘焙; (c)电子束辐照接枝;
(d)等离子体-电子束辐照接枝

Fig.3 SEM images of cotton fabrics finished by different treatments: (a) original cotton fabric; (b) pad-dry-cure; (c) EB irradiation grafting; (d) plasma-EB irradiation grafting

2.4 不同工艺条件对棉织物性能的影响

电子束辐照接枝技术是利用电子束的超高能量激发聚合物或单体产生自由基, 使织物发生接枝改性, 而传统的轧烘焙工艺则是利用引发剂引发聚合物或单体产生自由基而达到改性的目的。

2.4.1 棉织物抗皱性能分析

传统轧烘焙、电子束辐照接枝最优方案、等离子体预处理-电子束辐照接枝三种工艺条件下整理的棉织物的 WRA、WCA、OCA 值如表 3 所示。对棉织物进行电子束辐照接枝可明显改善棉织物的抗皱性能，织物的 WRA 可达 175.2°，相较原样提高了 58.1%，整理效果接近轧烘焙工艺(177.5°)。为进一步提高整理效果，对棉织物进行等离子体预处理，

使棉纤维表面发生刻蚀而产生更多的活性位点，再经电子束辐照接枝，增加反应机率，达到更好的抗皱效果。

由于反应体系中交联剂柠檬酸的存在，可将棉纤维大分子链与拒水拒油剂大分子相互联接，限制大分子链的相对滑移^[19]，从而大大提高了棉织物的抗皱性能，六碳含氟丙烯酸酯拒水拒油剂、柠檬酸与棉纤维之间的反应如图 4 所示。

表 3 不同工艺条件对棉织物抗皱性能的影响
Table 3 Effects of different technological conditions on the wrinkle resistance of cotton fabrics

试样 Sample	WRA		WCA / (°)	OCA / (°)
	WRA / (°)	增长率 Growth rate / %		
原样 Original cotton fabric	110.8	—	0	0
轧烘焙 Pad-dry-cure	177.5	60.2	150.8	123.7
电子束辐照接枝 EB irradiation grafting	175.2	58.1	150.0	125.6
等离子体-电子束辐照接枝 Plasma-EB irradiation grafting	185.9	67.8	158.9	129.1

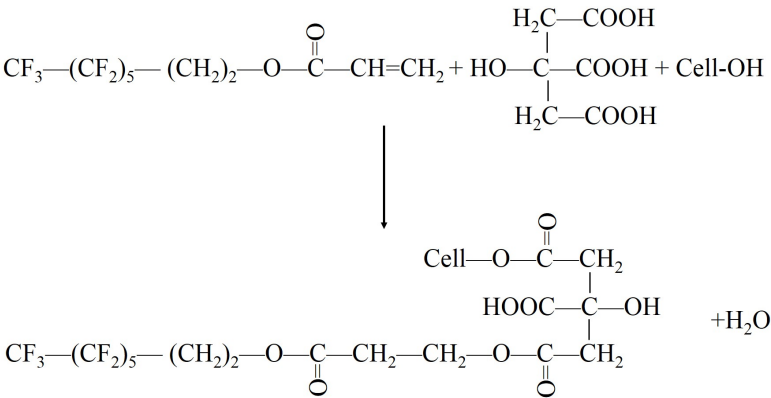


图 4 含氟丙烯酸酯、柠檬酸与棉纤维的反应过程
Fig.4 Reaction between fluorinated acrylate, citric acid and cellulose

2.4.2 棉织物拒水拒油性能分析

图 5、图 6 显示出在不同工艺下，棉织物对水、油（正十六烷）的接触角大小。经三种工艺整理后，棉织物对水的接触角由 0°提高至 150°，大小顺序为：电子束工艺<轧烘焙工艺<等离子体-电子束工艺；对油（正十六烷）的接触角也维持在 120°以上，大小顺序为：轧烘焙工艺<电子束工艺<等离子体-电子束工艺。棉织物经等离子体预处理后对水、油的接触角均达到较大值，主要是由于等离子体刻蚀后，棉纤维表面化学键发生了

变化，有利于拒水拒油剂吸附于棉纤维表面^[20]，从而促进与棉纤维大分子的反应。

MG-6600 型拒水拒油剂的主成分为六碳含氟丙烯酸酯，其分子中含有连续排列的长链氟烷基化合物——Rf，氟的表面张力远低于水，也低于各种油类的表面张力^[21-22]。含氟拒水拒油剂与棉纤维反应后，极性基团附着于纤维表面，而 Rf 链段（疏水性基团）位于纤维外层，大大降低了织物的临界表面张力，减少甚至消除了棉织物对水或油的吸附作用，从而达到拒水拒油的目的。

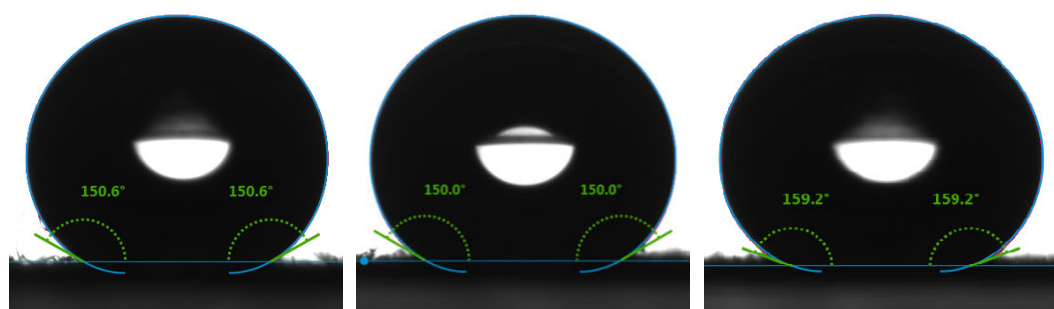


图5 棉织物对水的接触角：(a)轧烘焙；(b)电子束辐照接枝；(c)等离子体-电子束辐照接枝

Fig.5 Contact angles to water of cotton fabrics: (a) pad-dry-cure; (b) EB irradiation grafting; (c) plasma-EB irradiation grafting

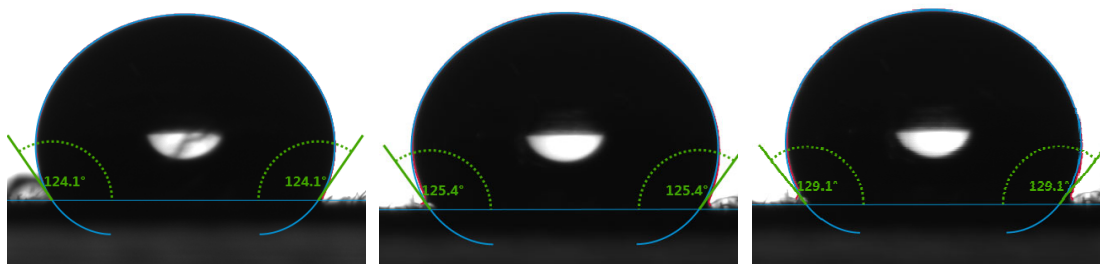


图6 棉织物对油（正十六烷）的接触角：(a)轧烘焙；(b)电子束辐照接枝；(c)等离子体-电子束辐照接枝

Fig.6 Contact angles to oil (n-Hexadecane) of cotton fabrics: (a) pad-dry-cure; (b) EB irradiation grafting; (c) plasma-EB irradiation grafting

2.4.3 棉织物耐洗性能分析

对经轧烘焙、电子束辐照接枝、等离子体预处理-电子束辐照接枝三种工艺处理后的棉织物在40℃环境下分别洗涤5次、15次，洗涤后织物的WRA、WCA、OCA值如表4所示。由表4可知，棉织物经传统轧烘焙整理后，耐水洗性能明显下降，尤其是洗涤15次后，棉织物的OCA仅为95.3°，几秒后就渗透进织物内部，不能持续停留在棉织物表面。而经另外两种工艺整理的棉织物在洗涤15次后，WRA还能维持在155°以上，WCA也稳定在130°以上，且具有一定的拒油性能。本实验所用的柠檬酸交联剂与含氟丙烯酸酯、棉纤维均能发生反应，三者分子层面以共价键相结合，且该结合力可承受标准洗涤液和不锈钢钢珠在机械洗涤过程中产生的剪切力^[23]；此外，在反应过程中柠檬酸与含氟丙烯酸酯可在纤维上形成三维网状结构，增加了纤维分子之间相对滑移的摩擦阻力^[24]，从而提高了纤维在反复洗涤过程中的耐洗牢度，赋予了棉织物良好的耐水洗性能。

2.4.4 棉织物服用性能分析

按照三种不同工艺条件对棉织物进行整理，并

对织物的经纬向强力、白度进行测定，结果如表5所示。由表5可知，经整理后棉织物的经纬向强力、白度均有不同程度的下降，通过电子束辐照接枝、等离子体预处理-电子束辐照接枝后的棉织物的经纬向强力保留率均能达到原样的75%以上，且白度下降不明显，基本满足服用要求。在这两种工艺过程中，棉织物强力下降的原因可能是：在等离子体和电子束辐照作用下，棉纤维大分子中共价键断裂并产生自由基，与此同时，高能电子束的超高能量加剧了棉纤维在酸性溶液环境下苷键的水解^[25]，部分纤维大分子链段被打断，降低棉织物强力。另外，经过等离子体和电子束辐照接枝后，柠檬酸与棉纤维大分子链、拒水拒油剂的交联程度增加，减小了棉纤维分子链的延伸性，限制了相对滑移，造成棉纤维的应力集中，易造成脆裂，从而造成棉织物强力下降。

经传统轧烘焙工艺整理的棉织物经纬向强力损失明显，织物经过预烘和焙烘两个阶段，高温作用使得棉织物强力急剧降低。另外，棉织物的白度也因高温处理有了较大程度的下降。

表4 不同工艺条件对棉织物耐洗性能的影响
Table 4 Effects of different technological conditions on washing resistance of cotton fabrics

试样 Sample	WRA			WCA			OCA		
	下降率 Decrease rate / %			下降率 Decrease rate / %			下降率 Decrease rate / %		
	0次 0 times	5次 5 times	15次 15 times	0次 0 times	5次 5 times	15次 15 times	0次 0 times	5次 5 times	15次 15 times
轧烘焙 Pad-dry-cure	177.5	158.5 (-10.7%)	136.8 (-23.0%)	150.8	129.2 (-14.3%)	109.6 (-27.3%)	123.7	104.4 (-15.5%)	95.3 (-22.9%)
电子束辐照接枝 EB irradiation grafting	175.2	165.8 (-5.4%)	155.1 (-11.4%)	150.0	141.0 (-6.0%)	132.5 (-11.7%)	125.6	115.1 (-8.3%)	108.0 (-14.0%)
等离子体-电子束辐照 接枝 Plasma-EB irradiation grafting	185.9	180.1 (-3.1%)	169.5 (-8.9%)	158.9	147.0 (-7.5%)	139.0 (-12.5%)	129.1	119.1 (-7.8%)	112.7 (-12.7%)

表5 不同工艺条件对棉织物服用性能的影响
Table 5 Effects of different technological conditions on the wearability of cotton fabrics

试样 Sample	强力 Strength				白度 Whiteness	
	经向强力 Warp strength / N	保留率 Strength reten- tion rate / %	纬向强力 Weft strength / N	保留率 Strength reten- tion rate / %	白度 Whiteness	保留率 Whiteness reten- tion rate / %
原样 Original cotton fabric	757.1	—	396.9	—	72.4	—
轧烘焙 Pad-dry-cure	417.5	55.1	223.9	56.4	62.9	86.9
电子束辐照接枝 EB irradiation grafting	601.5	79.5	304.8	76.8	66.8	92.3
等离子体-电子束辐照 接枝 Plasma-EB irradiation grafting	596.9	78.8	299.9	75.6	66.5	92.0

3 结论

由正交试验结果综合分析,得出电子束辐照接枝的最优工艺为:拒水拒油剂浓度为10%,柠檬酸浓度为120 g/L,浸泡时间为60 min,吸收剂量为65 kGy。在最优工艺条件下,棉织物经过电子束辐照接枝后能明显改善其抗皱性能(比原样提高了58.1%),织物对水和油(正十六烷)的接触角也分别由0°增加至150.0°和125.6°,具有良好的拒水拒油性能。经等离子体预处理-电子束辐照接枝工艺能进一步提高棉织物的WRA、WCA、OCA,且均高于经传统轧烘焙工艺整理后棉织物的性能。

经过电子束辐照接枝、等离子体预处理-电子束辐照接枝两种工艺整理后,棉织物的经纬向强力保留率(经向79.5%、78.8%;纬向76.8%、75.6%)、白度保留率(92.3%、92.0%)均能达到服用要求,且棉织物的耐水洗性能良好。

参考文献

- 汪津,纪柏林,胡婷莉,等. 棉织物多元羧酸抗皱整理免水洗工艺[J]. 纺织学报, 2015, 36(10): 92-96. DOI: 10.13475/j.fzxb.20141005905.
WANG Jin, JI Bolin, HU Tingli, et al. Washing-free anti-wrinkle finishing of cotton fabric by polycarboxylic acid[J]. Journal of Textile Research, 2015, 36(10): 92-96. DOI: 10.13475/j.fzxb.20141005905.
- 谢全焕. 新型拒水拒油含氟整理剂的合成及应用[D]. 上海: 东华大学. 2014.
XIE Quanhuan. The synthesis and application of novel fluorine containing water-and oil-repellent[D]. Shanghai: Donghua University. 2014.
- Davis R, El-Shafei A, Hauser P. Use of atmospheric pressure plasma to confer durable water repellent functionality and antimicrobial functionality on cotton/polyester blend[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(4): 4791-4797. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.035.

- 4 Tang W, Huang Y, Qing F L. Synthesis and characterization of fluorinated polyacrylate graft copolymers capable as water and oil repellent finishing agents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **119**(1): 84-92. DOI: 10.1002/app.32605.
- 5 李智斌, 樊增禄, 毛宁涛, 等. 氟硅无皂拒水剂在棉织物拒水整理中的应用[J]. *西安工程大学学报*, 2016, **30**(1): 21-27. DOI: 10.13338/j.issn.1674-649x.2016.01.004.
LI Zhibin, FAN Zenglu, MAO Ningtao, *et al.* Study of water repellent finishing on cotton with fluorosilicon soap-free water repellent agent[J]. *Journal of Xi'an Polytechnic University*, 2016, **30**(1): 21-27. DOI: 10.13338/j.issn.1674-649x.2016.01.004.
- 6 刘金云. 以柠檬酸为交联剂的溶胶-凝胶法超拒水整理耐久性研究[D]. 东华大学, 2011. DOI: 10.7666/d.y2135482.
LIU Jinyun. Preparation of durable superhydrophobic surface by sol-gel method with citric acid as crosslinking agent[D]. Donghua University, 2011. DOI: 10.7666/d.y2135482.
- 7 Yao W, Wang B, Ye T, *et al.* Durable press finishing of cotton fabrics with citric acid: enhancement of whiteness and wrinkle recovery by polyol extenders[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(46): 16118-16127. DOI: 10.1021/ie402747x.
- 8 高冬梅, 宋晓秋, 李宏涛. 棉织物的多元羧酸抗皱整理[J]. *印染*, 2005, **31**(5): 7-8. DOI: 10.3321/j.issn: 1000-4017.2005.05.003.
GAO Dongmei, SONG Xiaoqiu, LI Hongtao. DP finish of cotton fabric[J]. *Dyeing and Finishing*, 2005, **31**(5): 7-8. DOI: 10.3321/j.issn: 1000-4017.2005.05.003.
- 9 张维, 李鹏飞, 杜建功. 柠檬酸/乙二醇的棉织物抗皱整理[J]. *印染*, 2009, **35**(24): 15-17.
ZHANG Wei, LI Pengfei, DU Jiangong. Anti-crease finish of cotton fabric with citric acid/glycol[J]. *Dyeing and Finishing*, 2009, **35**(24): 15-17.
- 10 Liu X, Xing T, Xu D. Study on silk anti-crease finishing with polycarboxyl-terminated trichlorotriazine derivatives by surface analysis methods[J]. *Applied Surface Science*, 2012, **261**(3): 255-261, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.156.
- 11 Wu J, Li J, Deng B, *et al.* Self-healing of the superhydrophobicity by ironing for the abrasion durable superhydrophobic cotton fabrics[J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 2951. DOI: 10.1038/srep02951.
- 12 Islam S U, Mohammad F. High-energy radiation induced sustainable coloration and functional finishing of textile materials[J]. *Industry & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(3): 3727-3745. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00524.
- 13 Ceria A, Hauser P J. Atmospheric plasma treatment to improve durability of a water and oil repellent finishing for acrylic fabrics[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, **204**(9): 1535-1541. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.077
- 14 Nithya E, Radhai R, Rajedran R, *et al.* Enhancement of the antimicrobial property of cotton fabric using plasma and enzyme pretreatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, **88**(1): 986-991. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.01.049.
- 15 Zanini S, Freti S, Citterio A, *et al.* Characterization of hydro- and oleo-repellent pure cashmere and wool/nylon textiles obtained by atmospheric pressure plasma pre-treatment and coating with a fluorocarbon resin[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, **292**(3): 155-160. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.03.020
- 16 朱春波, 蒋学, 王鸿博, 等. 辐照接枝改性涤纶织物的亲水性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2016, **34**(3): 33-39. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2016.rj.34.030302.
ZHU Chunbo, JIANG Xue, WANG Hongbo, *et al.* Hydrophilic property of polyester fabric modified by irradiation grafting[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2016, **34**(3): 33-39. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2016.rj.34.030302.
- 17 王蕾, 刘建立, 高卫东. 基于视频序列的织物折皱回复角动态测量[J]. *纺织学报*, 2013, **34**(2): 55-60. DOI: 10.3969/j.issn.0253-9721.2013.02.010.
WANG Lei, LIU Jianli, GAO Weidong. Dynamic measurement of fabric wrinkle recovery angle by video sequence[J]. *Journal of Textile Research*, 2013, **34**(2): 55-60. DOI: 10.3969/j.issn.0253-9721.2013.02.010.
- 18 单良, 李战雄, 臧雄, 等. 核壳型含氟丙烯酸酯乳液的合成及其在棉织物整理中的应用[J]. *纺织学报*, 2015, **36**(1): 123-128. DOI: 10.13475/j.fzxb.201501012306.
SHAN Liang, LI Zhanxiong, ZANG Xiong, *et al.* Synthesis of fluoro-acrylate emulsion with core-shell structure and its application on cotton fabric finishing[J]. *Journal of Textile Research*, 2015, **36**(1): 123-128. DOI: 10.13475/j.fzxb.201501012306.
- 19 Qi H, Pan J B, Qing F L, *et al.* Anti-wrinkle and UV protective performance of cotton fabrics finished with 5-(carbonyl oxy succinic)-benzene-1, 2, 4-tricarboxylic acid [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, **154**(6): 313-319.

- DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.108.
- 20 张严, 李永强, 邵建中, 等. 氦等离子体接枝聚合棉织物的疏水改性[J]. 纺织学报, 2016, **37**(7): 99-103. DOI: 10.13475/j.fzxb.20150602905.
ZHANG Yan, LI Yongqiang, SHAO Jianzhong, *et al.* Hydrophobic modification of cotton fabric by helium low temperature plasma induced graft polymerization[J]. Journal of Textile Research, 2016, **37**(7): 99-103. DOI: 10.13475/j.fzxb.20150602905.
- 21 Dong C H, Lu Z, Zhang F J, *et al.* Preparation and properties of cotton fabrics treated with a novel polysiloxane water repellent and flame retardant[J]. Materials Letters, 2015, **152**(4): 276-279. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.03.132.
- 22 Textor T, Mahltig B. A sol-gel based surface treatment for preparation of water repellent antistatic textiles[J]. Applied Surface Science, 2010, **256**(10): 1668-1674. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.09.091.
- 23 Deng B, Cai R, Yu Y, *et al.* Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric[J]. Advanced Materials, 2010, **22**(48): 5473. DOI: 10.1002/adma.201002614.
- 24 Mohsin M, Sarwar N, Ahmad S, *et al.* Maleic acid crosslinking of C-6 fluorocarbon as oil and water repellent finish on cellulosic fabrics[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **112**(10): 3525-3530. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.10.045.
- 25 李建喜, 单永东, 张聪, 等. 电子束辐照乙烯-四氟乙烯共聚物的化学稳定性[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2015, **34**(6): 25-30. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.060301.
LI Jianxi, SHAN Yongdong, ZHANG Cong, *et al.* Chemical stability of ethylene-tetra-fluoro-ethylene irradiated by electron beam[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2015, **34**(6): 25-30. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.060301.