http://pmse.scu.edu.cn

基于长链烷烃的阳离子聚氨酯无氟拒水剂的合成及其在织物整理中的应用

何彦慧[1,2], 邓瑾妮[3], 潘 毅[1], 殷 绿[1], 肖 航[1], 郑朝晖[1]

(1. 中国科学院成都有机化学研究所,四川 成都 610041; 2. 中国科学院大学,北京 100049; 3. 西华大学 理学院,四川 成都 610039)

摘要:针对如今涤纶织物拒水剂耐洗性能较差的问题,文中以异氰尔酮二异氰酸酯、N-甲基二乙醇胺、1,4-丁二醇和脱水山梨糖醇三硬脂酸酯为主要原料合成了具有长链烷烃结构的阳离子型和非离子型(对照)无氟聚氨酯拒水剂。通过傅里叶变换红外光谱证明了无氟聚氨酯的成功合成,采用正交实验法考察了乳化条件对乳液稳定性的影响,得到了粒径分布均匀的稳定乳液。通过优化织物整理工艺,确定了经无氟拒水剂处理后涤纶织物的最佳烘干条件(70 ℃预烘 1 min 后 130 ℃烘干 1 min)和最低的整理剂固含量(1.0%)。最后通过耐洗性测试验证了在拒水剂分子中阳离子组分的引入对织物耐洗性能的有效提高。可为提高涤纶织物拒水剂的耐洗性能提供一条新思路。

关键词:无氟聚氨酯;长链烷烃;阳离子拒水剂;耐洗性

中图分类号:TS195.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0073-10

拒水剂是一种通过使用疏水物质降低物品表面张力达到防水目的的一种助剂,服装、纺织资材、鞋材、家居、无纺布等纺织品都有防水性要求,拒水剂在工业生产和日常生活中有着重要应用[1]。自石蜡作为拒水剂应用于织物表面以来,拒水剂经过了漫长的发展变化[2-5]。根据其低表面能物质的不同,可将拒水剂分为氟碳类拒水剂、有机硅类拒水剂、长链烷烃类拒水剂[6]。其中,氟碳类拒水剂因其优异的拒水拒油性能被广泛应用[7,8]。但其主要成分全氟辛烷磺基化合物(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)难降解且具有生物累积性[9],严重危害生态环境和人类健康[10],目前已被列为全球性的新型环境污染物之一,同时,含氟材料昂贵,增加了其应用成本,因此,开发具有应用前景的无氟拒水剂成为该领域的研究热点。

长链烷烃类拒水剂属于无氟拒水剂,其主要成分脂肪酸、棕榈酸等具有来源易得(以植物、动物为来源)、环境友好等特点,是很有应用潜力的氟碳类拒水剂替代品[11]。目前,基于长链烷烃的拒水剂类型主要以聚丙烯酸酯[12,13]和聚氨酯[14-16]为主。丙烯酸酯类长链烷烃拒水剂因其良好的加工性能、低廉的成本而得到广泛应用,但手感较硬、手抓痕较多等缺点制约着丙烯酸酯类长链烷烃拒水剂的发展。相比之下,经聚氨酯长链烷烃拒水剂整理后的织物较柔软,可以保留织物原有的手感。美国专利公开了一种以糖醇衍生物为低表面能物质的非离子聚氨酯拒水剂[17],但非离子疏水聚氨酯往往存在难乳化、乳化剂用量大且乳液稳定性不足等问题;在现有的聚氨酯类拒水剂中,研究人员多在体系中添加阴离子组分来增强体系的自乳化性能[18-20]。但织物表面通常也带负电荷,不利于拒水剂分子与织物表面结合,导致这类拒水剂通常耐洗性不足。本文拟在基于长链烷烃的无氟聚氨酯拒水剂分子结构中引入阳离子组分,一方面阳离子组分具有亲水性、可以赋予拒水剂分子良好的自乳化性能,有利于提高乳液的稳定性;另一方面,阳离子组分可赋予拒水剂分子与带负

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0165
收稿日期: 2024-09-02
基金项目: 成都市-中科院科技合作资金项目(2023-2025); 中国科学院"西部青年学者"项目(2022-2024)
通讯联系人: 郑朝晖, 主要从事功能高分子材料研究, E-mail: zhzheng@cioc.ac.cn

电荷的织物基材良好的结合力,从而提高其耐洗性能。

本文以异氟尔酮二异氰酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、N-甲基二乙醇胺为主要原料合成了一种具有长链烷烃结构的阳离子型聚氨酯拒水剂以及以1,4-丁二醇替代N-甲基二乙醇胺作为对照组的非离子拒水剂,详细探究了阳离子组分的引入对拒水剂分子的乳液稳定性、拒水性能、耐洗性能的影响。本文可为提高织物拒水剂的耐洗性能提供一条新思路。

1 实验部分

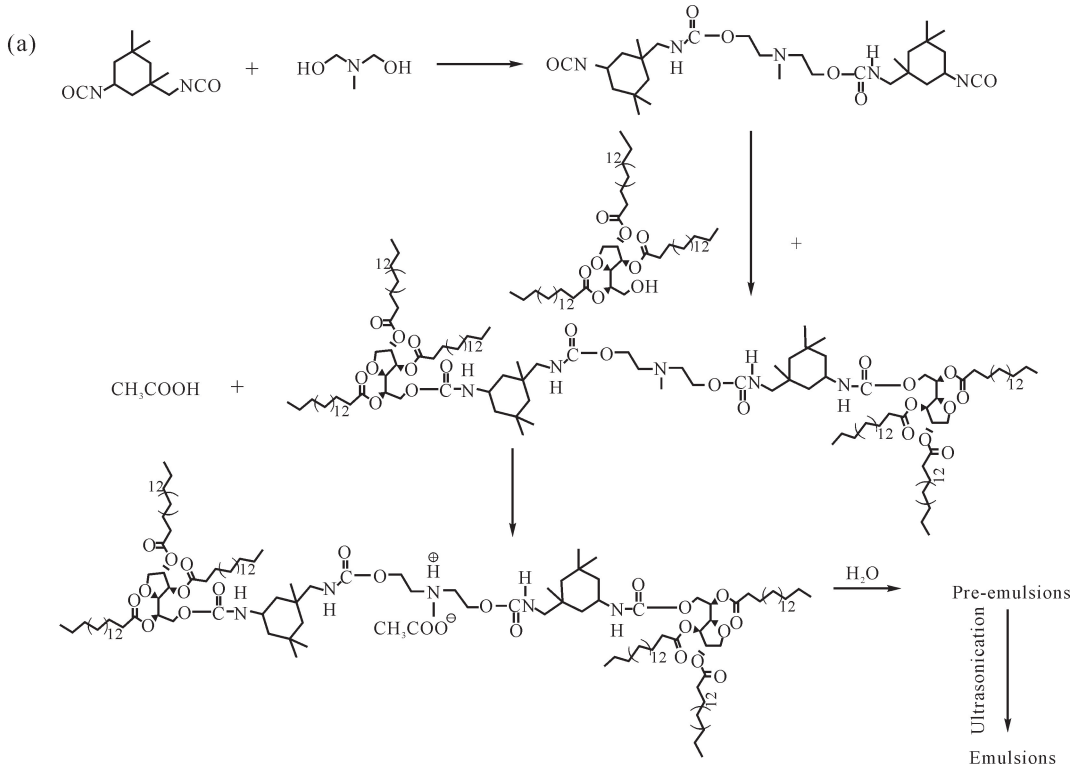
1.1 原料与设备

脱水山梨糖醇三硬脂酸酯(STS)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,4-丁二醇(BDO):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;N-甲基二乙醇胺(MDEA)、二月桂酸二丁基锡(DBDTL)、正二丁胺、十六烷基二甲基苄基氯化铵及溴甲酚绿:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2-丁酮、冰乙酸(HAc)、吐温-20、乙醇、盐酸、乙醇:分析纯,成都科隆试剂股份有限公司;碳酸钠、氢氧化钠:分析纯,北京光华科技股份有限公司;涤纶织物:市售。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):iS20,美国赛默飞世尔科技公司;超声波细胞粉碎机:98-ⅢN,宁波新芝生物科技股份有限公司;激光粒度仪:ZS90,英国马尔文公司;扫描电子显微镜:Gemini 300,德国蔡司公司;喷淋式沾水性能测试仪:YO-813,常州第二纺织机械有限公司;立式小轧车:崇州元茂仪器有限公司;X射线光电子能谱仪:K-Alpha,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 阳离子拒水剂的合成

阳离子拒水剂的合成路线如Fig.1(a)所示。称取一定量的IPDI于三颈烧瓶中,通氮气,搅拌,升温至60 ℃,匀速滴加一定量的MDEA丁酮溶液,控制反应体系温度在65 ℃以下,15 min内滴完溶液。待IPDI与MDEA反应1 h后,加入一定量的STS反应一定时间。待上述反应完成后,反应体系降温至40 ℃,加入冰乙酸中和1 h。最后,通过恒压漏斗向三颈瓶中滴加一定量的乳化剂和水的混合液,搅拌一定时间后得到无氟聚氨酯的预乳液,将预乳液进行超声(3 min * 3),得到阳离子拒水剂乳液。将反应物中的MDEA替换为BDO重复上述步骤得到非离子拒水剂作为对照组,非离子拒水剂分子式如Fig.1(b)所示。上述步骤中涉及反应物的摩尔比如下:n(IPDI):n(MDEA(BDO)):n(STS):$n(CH_3COOH)=2:1:2:1$。



(b)

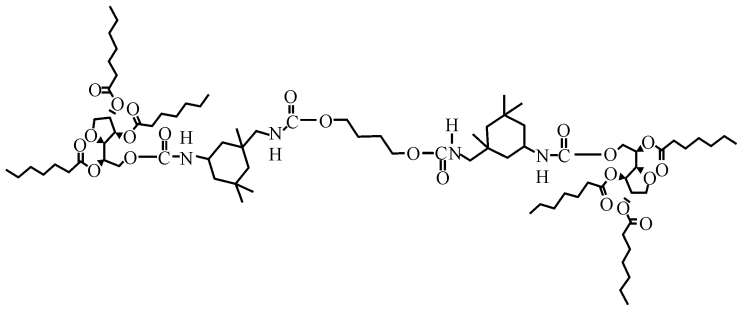


Fig. 1　(a) Synthesis of the cationic water repellent; (b) nonionic water repellent molecular formula

1.3　织物整理工艺

将制得的乳液配置成固含量分别为 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5% 和 3.0% 的整理液,对织物进行浸轧处理。整理工艺为一浸一轧(浸泡 3 min,轧余率为 40%~50%),浸轧之后的织物分别在 70 ℃和 130 ℃焙烘一定时间。

1.4　测试与表征

1.4.1　固含量测试:记样品瓶质量为 m_0,称取一定质量的样品(2~3 g),记此时样品瓶和样品的总质量为 m_1,将样品瓶至于 110 ℃的烘箱中烘干 3~4 h,称量,继续烘干 1 h,称量,若 2 次称量质量不超过 0.2%,则认为烘至恒量,记此时质量为 m_2,按式(1)计算样品固含量(W)

$$W=\frac{m_2-m_0}{m_1-m_0} \tag{1}$$

1.4.2　傅里叶变换红外光谱分析:采用溴化钾压片法测试目标产物中各个基团的吸收峰。将研磨好的溴化钾晶体粉末和样品粉末混合物压片后放进智能型傅立叶变换红外光谱仪中分析。

1.4.3　乳液稳定性分析:通过乳液的离心稳定性衡量乳液的稳定性。取一定质量的乳液注入 10 mL 离心管中,放入离心机中以 3000 r/min 的转速离心 30 min,观察乳液有无分层、破乳现象,如无沉淀产生,则代表该乳液可在常规条件下稳定储存 3 个月。

1.4.4　粒径及粒径分布分析:将乳液稀释至固含量为 0.03%,采用激光粒度仪测试其平均粒径、粒径分布和 Zeta 电位。

1.4.5　光电子能谱分析:将整理前后的织物通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析,并测定织物表面的元素组成及 C 元素的精细谱。

1.4.6　扫描电子显微镜分析:采用扫描电镜(SEM)观察拒水整理前后及洗涤前后涤纶纤维表面的微观形态。

1.4.7　拒水等级测试:参照标准 AATCC22-2014《拒水性能测试:喷淋法》,使用喷淋式沾水性能测试仪测试整理前后织物的拒水性能。

1.4.8　耐洗性能分析:洗涤方法参考 AATCC135-2018《织物自动家庭水洗后的尺寸稳定性》测试方法中的洗涤程序执行,转筒烘干。

2　结果与讨论

2.1　产物结构表征

为了确定反应过程中所涉及的反应已经发生,采用红外光谱表征不同反应阶段产物的结构,其谱图见 Fig.2。IPDI 与 MDEA 反应后,1701 cm^{-1} 处 C═O 的伸缩振动峰以及 3352 cm^{-1} 处 N—H 的伸缩振动峰和 1528 cm^{-1} 处 N—H 的弯曲振动峰证明 IPDI 与 MDEA 成功反应,而 2254 cm^{-1} 处的尖峰代表

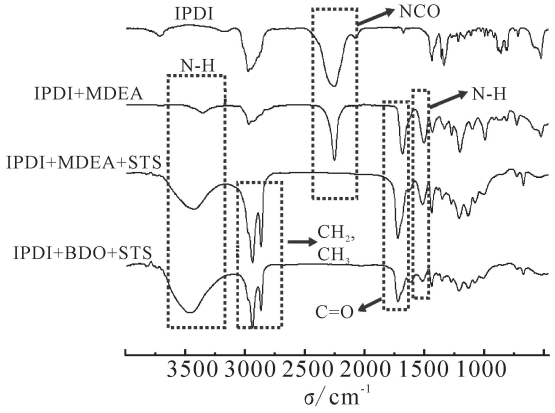


Fig. 2　FT-IR spectra of the products

暂未参与反应的 NCO 的伸缩振动峰。向反应体系中加入 STS 并待其完全反应,3352 cm^{-1} 处 N—H 的伸缩振动峰、2290 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处甲基和亚甲基的伸缩振动峰明显增强,且 2254 cm^{-1} 处的尖峰消失,说明 STS 与 IPDI 成功反应且反应已进行完全,即阳离子拒水剂成功合成。非离子拒水剂的合成同理。

2.2 反应时间与温度条件优化

STS 分子中含 3 条长链烷烃,参与反应的—OH 的位阻较大,为确定 STS 与异氰酸酯基的最佳反应条件,采用甲苯——二正丁胺法滴定反应体系中异氰酸根的余量以确定不同温度时到达反应终点所需的时间,其结果如 Fig.3 所示。根据滴定结果,反应温度越高,所需反应时间越短,丁酮的沸点约为 79 ℃,所以选择在 65 ℃反应 3 h 为宜。

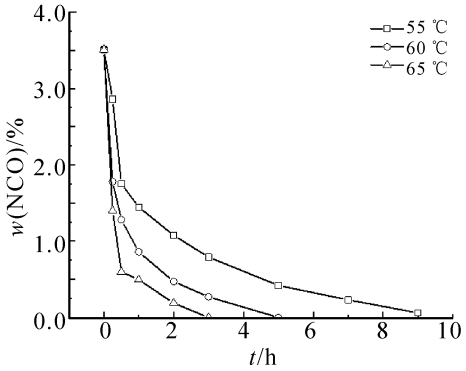


Fig. 3 Diagram of the mass fraction of unreacted NCO as a function of temperature and time

2.3 乳化条件对乳液稳定性的影响

乳化条件对乳液稳定性有很大影响,且影响乳化效果的条件较多,难以进行单因素全面实验,所以采用正交实验法考察各乳化条件对乳液稳定性的影响。选取乳化时溶剂含量、乳液固含量、搅拌时间、乳化剂总含量和阳离子乳化剂比例 5 个因素进行五因素四水平的正交实验,以离心后得到的稳定乳液的固含量作为实验结果,结果见 Tab.1。

正交实验中,各因素的实验结果均值的极差反应了该因素对实验结果的影响程度。5 个因素中,极差最大的是溶剂含量(第二个因素直接影响固含量故比较中不考虑),即乳化前反应体系中的溶剂含量对乳液稳定性影响最大。当体系中溶剂含量太多时,相比于在水中形成乳液,疏水的长链烷烃倾向于溶解在溶剂中,在停止搅拌后与乳液分层并析出。而当体系中溶剂含量过少时,溶剂不能完全溶解拒水剂分子,导致乳化时拒水剂分子不能与乳化剂的水溶液均匀接触,难以形成稳定的乳液,根据实验结果应选择反应物与溶剂比例为 4∶3。搅拌时间对实验结果的影响无规律且极差较小,故视为非主要影响因素。阳离子乳化剂比例数据表明乳化剂体系中阳离子含量越高,乳化效果越好,这是因为阳离子乳化剂可以使乳胶粒带正电荷而相互排斥,促使乳液更加稳定。而在所选的乳化剂总量实验范围内(单因素实验时已得到乳化剂小于 5% 时乳液无法稳定),尤其是当乳化剂含量大于 7.5% 时,乳化剂总量对实验结果影响不大。根据上述结果,本文采取反应物与溶剂比例为 4∶3、搅拌时间 15 min、乳化剂总量 7.5% 且全部为阳离子乳化剂制得阳离子拒水剂乳液,其外观如 Fig.4(a)所示。

对于对比样非离子聚氨酯拒水剂,同样条件下并不能得到稳定乳液(如 Fig.4(b)所示),乳化时需进一步减少乳化前反应物与溶剂的比例(反应物与溶剂质量比为 1∶1)并进一步提高乳化剂的质量分数(10%),所得到的稳定乳液如 Fig.4(c)所示。这是因为非离子拒水剂分子结构中没有亲水的阳离子组分,长链烷烃在体系中的质量分数更高,所以在乳化过程中更加倾向于溶解在有机溶剂中,也更难在水中形成稳定的乳液。

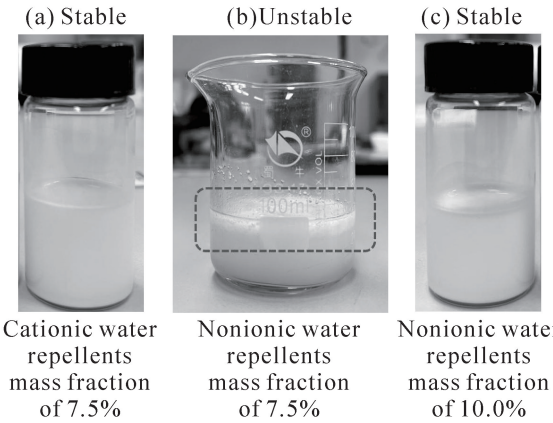


Fig. 4 Photos of nonionic water repellents and cationic water repellents with different emulsifier contents

Tab. 1　Results of the orthogonal experiments on emulsification conditions

Number	m(Solvent)/g	Solid content/%	Stirring time/h	Ratio of cationic emulsifier	w(Total emulsifiers)/%	w(Solid content)/%
1	4	10	2	1	10	8.28
2	4	15	1	0.67	9	8.05
3	4	20	0.5	0.33	7.5	15.34
4	4	25	0.25	0	6	18.36
5	3	10	1	0.33	6	4.77
6	3	15	2	0	7.5	12.26
7	3	20	0.25	1	9	18.60
8	3	25	0.5	0.67	10	23.22
9	2	10	0.5	0	9	2.63
10	2	15	0.25	0.33	10	3.92
11	2	20	2	0.67	6	9.74
12	2	25	1	1	7.5	18.44
13	1	10	0.25	0.67	7.5	1.85
14	1	15	0.5	1	6	3.25
15	1	20	1	0	10	5.05
16	1	25	2	0.33	9	16.75
Average 1	12.5%	4.4%	11.8%	12.1%	10.1%	
Average 2	14.7%	6.9%	9.1%	10.7%	11.5%	
Average 3	8.7%	12.2%	11.1%	10.2%	12.0%	
Average 4	6.7%	19.2%	10.7%	9.6%	9.0%	
Range	8.0%	14.8%	2.7%	2.5%	3.0%	

2.4　乳液稳定性

为了考察拒水剂乳液的稳定性,本文测试了所制得的乳液的离心稳定性,乳液离心后无沉淀、破乳现象产生,说明乳液的稳定贮存时间在 3 个月以上。为进一步考察乳液的稳定性,测试了乳液粒径及粒径分布。Fig.5 为阳离子拒水剂乳液和非离子拒水剂乳液的粒径及粒径分布图,由 Fig.5 可知,阳离子拒水剂乳液和非离子拒水剂乳液的平均粒径分别为 133.4 nm 和 123.4 nm,其多分散指数(PDI)分别为 0.124 和 0.242,以上结果表明,2 种乳液都具有较好的贮存稳定性,与离心稳定性测试结果一致。另外,从 Fig.5 可知,阳离子拒水剂乳液粒径分布明显比非离子拒水剂乳液更均一更稳定,进一步说明了阳离子的引入可以赋予拒水剂分子一定的自乳化能力,从而可以在较低乳化剂含量的条件下获得更稳定的乳液。

Tab. 2　Centrifugal stability of cationic water repellents and nonionic water repellents

	Cationic water repellents	Nonionic water repellents
Centrifugal stability		
	√	√

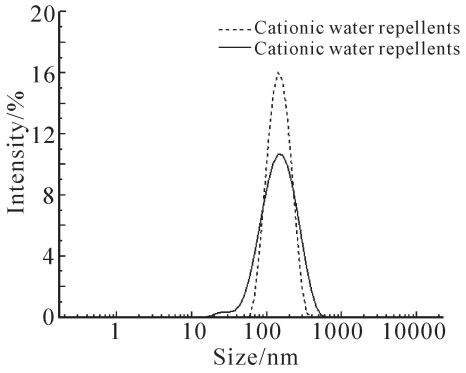


Fig. 5 Diagrams of particle size distribution of cationic water repellents and nonionic water repellents

2.5 整理工艺优化

织物整理工艺中,预烘时间和焙烘时间都对织物最终的整理效果有一定的影响。根据涤纶织物的耐温性质,本文选择的预烘温度为 70 ℃,焙烘温度为 130 ℃。为了考察预烘时间和焙烘时间对烘干所需总时间和织物整理效果的影响,本文以固含量 2.0% 的整理液为代表样品考察了预烘 0~3 min 后在 130 ℃彻底烘干所需时间及烘干所需总时间,并考察了烘干后织物的拒水等级。Fig.6 为织物在一浸一轧后和不同烘干阶段的质量变化和最终织物的拒水等级,无预烘的焙烘条件导致拒水等级评价较低,故从其余 3 组实验中挑选最佳条件。由于其余 3 组烘干条件对织物的拒水等级影响不明显,所以本文选择最节约时间的 2 号实验条件,即预烘 1 min 后 130 ℃烘干 1 min,总用时 2 min。

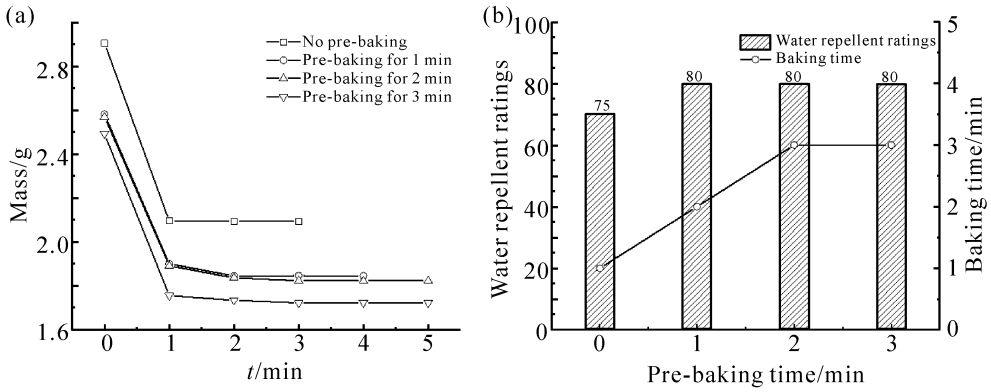


Fig. 6 Variation of (a) fabric quality with drying time and (b) final water repellency of fabrics under each condition

2.6 整理液固含量对拒水性能的影响

整理液固含量决定了织物表面疏水链段的覆盖情况,为了确定本文制得的拒水剂的最佳整理液固含量,考察了经不同固含量整理液整理的织物的拒水性能,实验结果如 Fig.7(a)所示。随着整理液固含量的提高,织物的拒水性能先提高后保持稳定,2 种拒水剂所能达到的最佳拒水等级均为 80 分,且它们均在固含量为 0.5% 时达到最佳的拒水性能。不同固含量的阳离子拒水剂与非离子拒水剂的拒水等级相同,这说明亲水的阳离子组分的引入(质量分数为 4.78%)并未降低拒水剂的拒水性能,这可能与拒水剂分子在织物表面的排列方式有关。如 Fig.7(e)所示,涤纶织物表面带负电荷,拒水剂的阳离子部分优先与织物表面结合,而疏水的长链烷烃则倾向于朝织物外侧排列,所以阳离子组分的引入并未降低拒水剂的拒水性能。

为了验证这一猜想,本文对拒水整理前后的织物进行了表面元素分析。Fig.7(b~d)分别为整理前、非离子拒水剂整理后和阳离子拒水剂整理后织物表面 C 元素的精细谱,其中整理前织物表面 C—C 键的摩尔比为 31.13%,经非离子拒水剂和阳离子拒水剂整理后织物表面 C—C 键的摩尔比分别为 55.30% 和 57.16%,即拒水整理后织物表面 C—C 键占比明显增高,且阳离子拒水剂整理后的织物表面 C—C 键含量略高于非离子拒水剂,这表明拒水剂分子在织物表面排布时,主要由 C—C 键组成的疏水的长链烷

烃倾向于朝织物外侧排列,相对应的阳离子部分主要与带负电的织物表面结合。因此,亲水的阳离子组分的引入(质量分数为 4.78%)并未降低拒水剂的拒水性能。

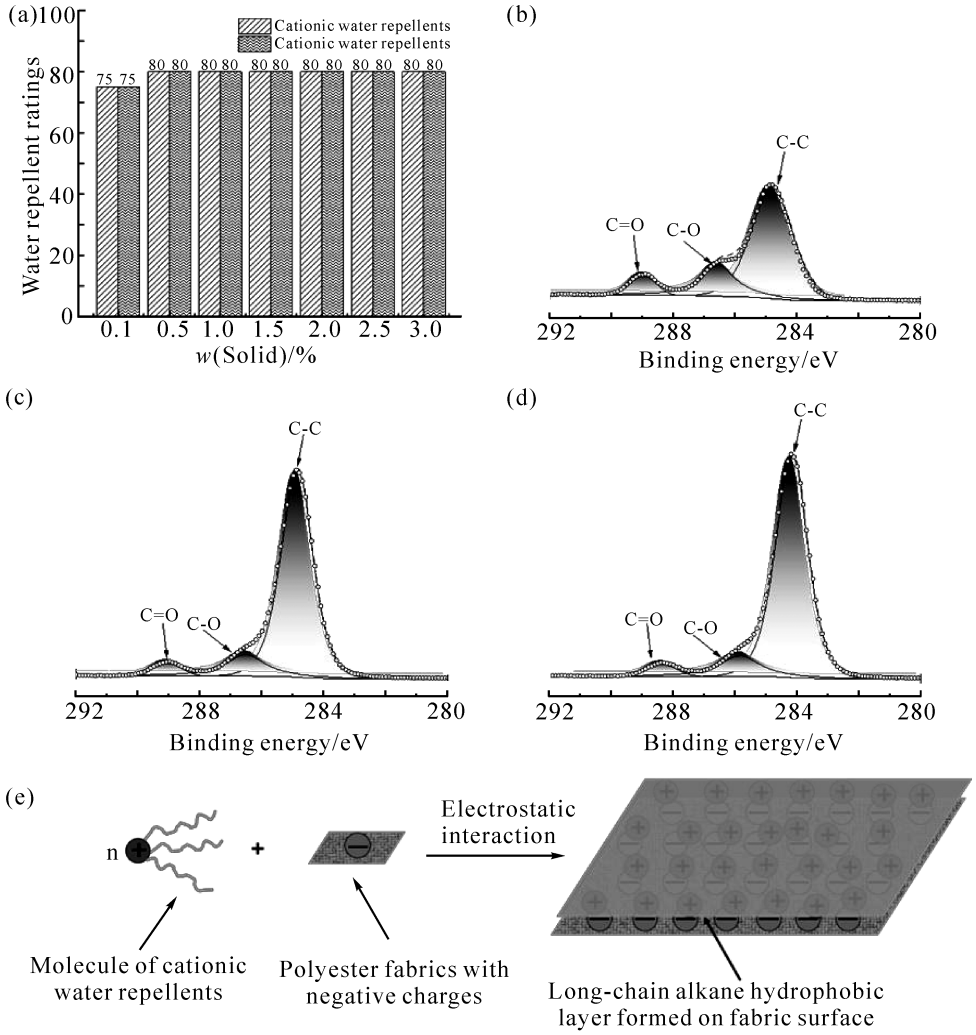


Fig. 7　(a) Water repellency ratings of fabrics finished with different solid content of finishing solutions. XPS spectra of fabrics before and after treating: (b) before treating; (c) treating with nonionic water repellents; (d) treating with cationic water repellents. (e) Schematic diagram of the arrangement of cationic water repellent molecules on fabrics

2.7　耐洗性能分析

对于织物的拒水整理而言,拒水剂的耐水洗性能和耐皂洗性能至关重要。为了考察本文制得的拒水剂的耐洗性能,对经不同固含量整理液整理后的织物样品分别进行了 5 次水洗、5 次皂洗和 10 次皂洗,通过对比洗涤前后织物的拒水等级衡量其耐洗性能,实验结果如 Fig.8 所示。所有样品经 5 次水洗后拒水等级评价降低 5 分或是不变,即 2 种拒水剂都具有较好的耐水洗性能;而经 5 次皂洗后,经非离子拒水剂整理的样品拒水等级下降明显,经固含量≤1.0% 的整理液整理的样品拒水等级下降至 50 分,经过 10 次皂洗后完全失去拒水能力。相比之下,经阳离子拒水剂整理的样品拒水等级在经过 5 次皂洗之后保持不变,经过 10 次皂洗后,经整理液固含量≤0.5% 的阳离子拒水剂整理的样品拒水等级稍有降低,经整理液固含量>0.5% 的阳离子拒水剂整理的样品拒水等级保持不变,仍具有较好的拒水能力。

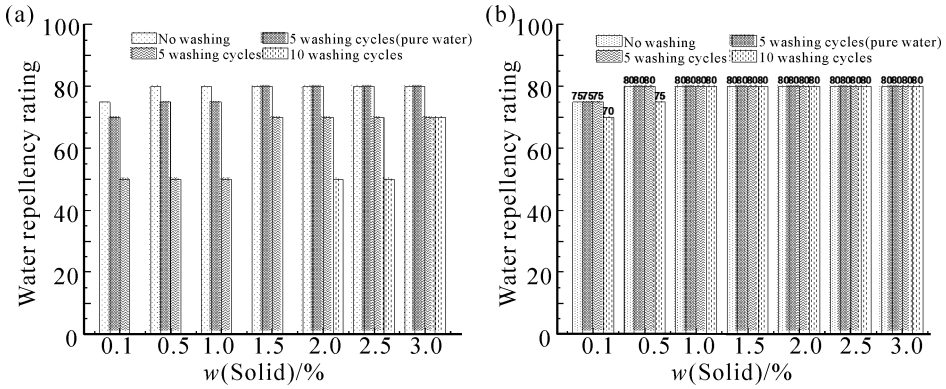


Fig. 8 Comparison of washing resistance of two water repellents: (a) nonionic water repellents; (b) cationic water repellents

为进一步考察拒水剂的耐洗性能,采用 SEM 观察了非离子拒水剂和阳离子拒水剂在洗涤前后的织物表面的附着情况(整理剂固含量 1.0%),其结果见 Fig.9。未经整理的织物(Fig.9(a))纤维表面较为光滑,经非离子拒水剂整理的织物(Fig.9(b))表面有明显的疏水物质的堆积,相比之下,阳离子拒水剂(Fig.9(c))分布更为均匀;经历不同的洗涤循环后,非离子拒水剂(Fig.9(d~f))出现了剥离和脱落,而经阳离子拒水剂(Fig.9(g~i))整理后的样品表面形貌没有明显变化。

综上所述,与非离子拒水剂相比,阳离子拒水剂的耐洗性能有了明显提升。这一结论证明,在拒水剂中引入阳离子(质量分数为 4.78%)可以提高拒水剂分子与织物的结合力,从而提高拒水剂的耐洗性能。综合考虑整理液固含量对织物拒水等级和耐洗性能的影响,在实际应用中应选择的整理液固含量为 1.0%。

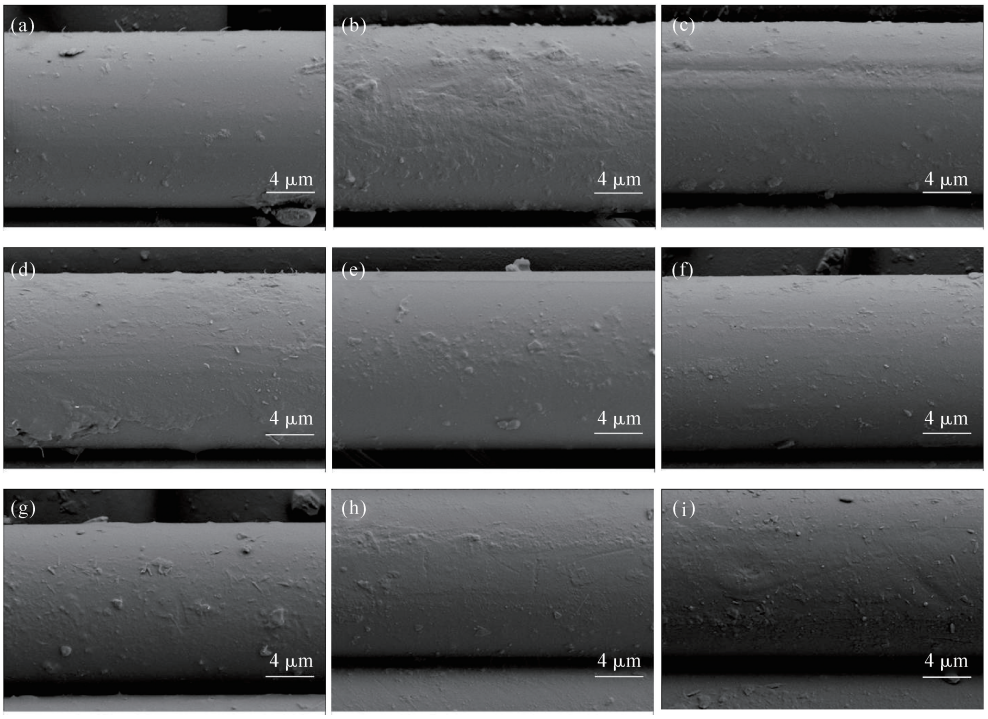


Fig. 9 Photos of fabrics before and after treating and washing: (a) untreated fabrics; (b) fabrics treated with nonionic water repellents; (c) fabrics treated with cationic water repellents; (d~f) nonionic water repellents after 5 washing cycles with pure water, 5 washing cycles, 10 washing cycles, respectively; (g~i) cationic water repellents after 5 washing cycles with pure water, 5 washing cycles, 10 washing cycles, respectively

3　结论

本文合成了以 STS 为低表面能物质的阳离子拒水剂和非离子拒水剂,在拒水剂分子中引入阳离子组分提高了其乳液稳定性和耐洗性能,本文可为提高拒水剂的耐洗性提供一条有效策略。

(1)优化了反应条件,65 ℃反应 3 h;通过正交实验探究了乳化条件对乳液稳定性的影响,其中影响最大的是乳化前体系中的溶剂含量,溶剂与固体物质比例 3∶4 最佳,乳化剂总含量应大于 7.5%,阳离子乳化剂比例越高越利于乳液稳定,搅拌时间对乳液性质没有明显影响。

(2)确定了经无氟拒水剂处理后涤纶织物的最佳烘干条件(70 ℃预烘 1 min 后 130 ℃烘干 1 min)和最低的整理剂固含量(质量分数 1.0%),耐洗性能测试结果说明阳离子单体的引入可以显著提高拒水剂的耐洗性能。

参考文献:

[1] 涂伟文. 纺织品防水防油剂的历史、现状和发展方向[J]. 印染, 2022, 48(5): 82-89.
Tu W W. History, current situation and future of water-and oil-repellents for textiles[J]. China Dyeing and Finishing, 2022, 48(5): 82-89.

[2] Xue C H, Deng L Y, Wei P B. Fabrication of superhydrophobic aromatic cotton fabrics[J]. RSC Advances, 2016, 6: 107364-107369.

[3] Basyigit Z O, Kut D, Hauser P. Development of multifunctional cotton fabric via chemical foam application method[J]. Textile Research Journal, 2020, 90: 991-1001.

[4] Liu X, Zou X, Luo Y, *et al.* Novel waterborne polyurethanes containing long-chain alkanes: their synthesis and application to water repellency[J]. RSC Advances, 2019, 9: 31357-31369.

[5] Yu X, Li Y, Ding B, *et al.* Corncoblike, superhydrophobic, and phase-changeable nanofibers for intelligent thermoregulating and water-repellent fabrics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 39324-39333.

[6] 姚安康, 周攀飞, 杜金梅, 等. 纺织品拒水剂的研究发展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(8): 225-228.
Yao A K, Zhou P F, Du J M, *et al.* Research and development on water-repellent agent for textiles[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(8): 225-228.

[7] Linemann R, Gorenberg A, Mulhaupt R, *et al.* Synthesis of fluorine-containing dispersions and an environmental scanning electron microscope analysis of their morphology when applied to cotton fabrics[J]. Journal of Coatings Technology, 1997, 69: 77-81.

[8] Jiang J, Zhang G, Wang Q, *et al.* Novel fluorinated polymers containing short perfluorobutyl side chains and their super wetting performance on diverse substrates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 10513-10523.

[9] Schutzius T M, Bayer I S, Megaridis C M. Water-based, nonfluorinated dispersions for environmentally benign, large-area, superhydrophobic coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 13419-13425.

[10] Kärrman A, Langlois I, Bavel B V, *et al.* Identification and pattern of perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomers in human serum and plasma[J]. Environment International, 2007, 33: 782-788.

[11] Agrawal N, Munjal S, Ansari M Z, *et al.* Superhydrophobic palmitic acid modified ZnO nanoparticles[J]. Ceramics International, 2017, 43: 14271-14276.

[12] 刘欣宇. 复合型无氟聚丙烯酸酯乳液的制备及其在织物拒水整理中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022.
Liu X Y. Preparation of fluorine-free polyacrylate emulsion and its application in fabric water-repellentfinishing[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2022.

[13] 赵凯, 涂伟文. 有机硅改性丙烯酸酯无氟防水剂的合成与应用[J]. 印染, 2023, 49(8): 43-46.
Zhao K, Tu W W. Synthesis and application of silicone modified acrylate fluorine-free waterproofing agent[J]. China Dyeing and Finishing, 2023, 49(8): 43-46.

[14] Javid A, Iftikhar K, Basit A, *et al.* Development and performance optimization of polyurethane-based multifunctional coatings using Taguchi method[J]. Journal of Industrial Textiles, 2018, 48: 521-535.

[15] Sheng L, Zhang X, Luo Y, *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane modified by stearyl acrylate for water repellents[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15: 1283-1292.

[16] 葛涛, 刘若玲, 张怡, 等. 植物油基多元醇水性聚氨酯的制备及防污性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(5): 22-30.
Ge T, Liu R L, Zhang Y, at al. Preparation and anti fouling performance of plant oil-based polyol waterborne polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(5): 22-30.

[17] John S, Gerald B, Mario V. Non-fluorinated urethane based coatings: US, 20160090508[P].2015-09-24.

[18] 曾月勇, 赵修芳, 周向东. 超支化聚氨酯无氟拒水剂的合成及应用[J]. 印染助剂, 2022, 39(3): 25-30.

Zeng Y Y, Zhao X F, Zhou X D. Synthesis and application of fluorine-free water-repellent agent based on hyperbranched polyurethane[J]. Textile Auxiliaries, 2022, 39(3): 25-30.

[19] 赵才德. 高固含水性聚氨酯乳液软段结构设计及性能研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2021.
Zhao C D. Research on the soft segment structure design and performance of waterborne polyurethane emulsion with high solid content[D]. Yantai: Yantai University, 2021.

[20] 候婧辉, 张子涵, 马一飞, 等. 高固含量磺酸型水性聚氨酯的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(1): 152-158.
Hou J H, Zhang Z H, Ma Y F, *et al.* Preparation and performance of high solid content sulfonic[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(1): 152-158.

Synthesis of Fluorine-Free Water Repellents Based on Long-Chain Alkanes and Their Application on Fabric Treating

Yanhui He[1,2], Jinni Deng[3], Yi Pan[1], Lü Yin[1], Hang Xiao[1], Zhaohui Zheng[1]

(*1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;*
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China)

ABSTRACT: Aiming at the problem of poor washing resistance of fabric water repellents nowadays, cationic and nonionic (control subject) nonfluorinated polyurethane water repellents with long-chain alkane structure were synthesized from isoflurane diisocyanate, N-methyldiethanolamine, 1, 4-butanediol, and dehydrated sorbitan tristearate. The successful synthesis of non-fluorinated polyurethanes was proved by FT-IR, and the effects of emulsification conditions on the stability of emulsions were investigated by orthogonal experimental method and stable emulsions with uniform particle size distribution were obtained. Then, the optimal drying conditions (pre-baking at 70 ℃ for 1 min followed by baking at 130 ℃ for 1 min) and the lowest solid content of the finishing agent (1.0%) were determined by the fabric finishing optimizing process. Finally, the washing resistance test verified that the introduction of cationic components in the water repellent molecules effectively can improve the washing resistance of the fabrics. This study can provide a new strategy to improve the washing resistance of fabric water repellents, especially for polyester fibers.

Keywords: fluorine-free polyurethane; long-chain alkanes; cationic water repellents; washing resistance