

无氟拒水整理剂的研究与应用进展

陈欣瑞¹, 尚玉栋^{1,2}, 李明月¹, 贺江平^{1,3}

(1. 西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048;

2. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072;

3. 西安工程大学 智能纺织材料与制品国家重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 针对含氟拒水剂的危害性问题, 文章对国内外无氟拒水剂的研究现状进行综述。主要介绍传统含氟拒水剂中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的危害性并分析产生危害的原因, 以及逐渐完善的禁用法规条例。对现有的无氟拒水产品进行分类, 包括传统类拒水剂和新型改性类拒水剂, 对制备各种无氟拒水剂的方法及特点进行综述, 以及对无氟拒水剂在织物整理方向上进行总结与对未来无氟拒水剂更广泛应用的展望。

关键词: 环保; 无氟拒水剂; 织物整理; 应用特性

中图分类号: TS 195.2

文献标志码: B

文章编号: 1000-4033(2025)03-0084-06

Study and Application Progress of Fluorine-free Water Repellent Finishing Agents

Chen Xinrui¹, Shang Yudong^{1,2}, Li Mingyue¹, He Jiangping^{1,3}

(1. School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China;

3. State Key Laboratory of Intelligent Textile Material and Products, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: In response to the issue of the harmful nature of fluorine-containing water repellents, the article provides a comprehensive review of the research status of fluorine-free water repellents both domestically and internationally. It primarily introduces the harmful effects of PFOS and PFOA in traditional fluorine-containing water repellents, analyzes the reasons behind these hazards, and delves into the gradually improving regulations prohibiting their use. The existing fluorine-free water repellent products are classified, including traditional and newly modified repellents. The methods and characteristics of preparing various fluorine-free water repellents are comprehensively reviewed. Additionally, the article summarizes the current status of fluorine-free water repellents in fabric finishing and offers prospects for their broader future applications.

Key words: Environmental Protection; Fluorine-free Water Repellent Agent; Textile Finishing; Application Characteristics

多功能织物在日常生活中有着非常广泛的应用, 经过特殊的整理后, 织物表现出拒水、自清洁等多种卓越的性能, 满足了消费者对

拒水织物的功能要求, 同时提升了多功能纺织品的市场需求。传统的织物拒水整理主要采用 C8 拒水剂, 这类拒水剂通常添加全氟辛烷

磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA), 这是一类高氟化的有机物, 其结构中含有较长的氟碳链, 且氟原子在共聚物中定向地向空气界面排列,

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2023-JC-YB-824); 湖北省纺织新材料应用重点实验室开放课题纺织新材料及应用湖北省重点实验室(武汉纺织大学)(FZXCL202303); 国家先进染整技术创新中心研究基金(ZJ2021A11)。

作者简介: 陈欣瑞(1999—), 女, 硕士研究生。主要从事聚合物基纳米增强材料构筑及应用研究。

通讯作者: 尚玉栋(1986—), 男, 副教授, 博士。E-mail: shangyudong@xpu.edu.cn。

形成了对大多数液体很难润湿的独特性质。氟原子这种特殊的物理化学性能赋予了 PFOS 和 PFOA 优异的拒水性和高性价比,促使这种含氟拒水剂被广泛应用于纺织领域。但研究发现,含氟拒水剂存在生物毒性、迁移性与持久性,长时间使用含氟拒水剂整理的织物会导致氟化物堆积在用户体内并产生毒性,危害身体健康,同时对环境也会造成不可逆的危害。因此,国内外对无氟拒水剂的研究受到越来越多的关注。

1 拒水机理——浸润性理论

浸润性指液滴在固体表面的铺展特性,由表面化学性质及微观结构共同决定^[1]。接触角(θ)为固-液-气三相界面切线夹角,如图1所示。 $\theta < 90^\circ$ 为亲水表面,其中 $\theta < 10^\circ$ 为超亲水; $\theta > 90^\circ$ 为疏水,其中 $\theta > 150^\circ$ 为超疏水^[2]。材料表面能越低或液体表面张力越大,润湿性越差。拒水整理通过赋予织物低表面能层,使其表面张力低于液滴,实现良好的疏水性且不影响服用性能。

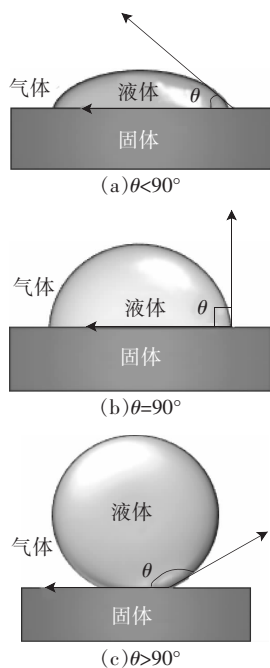


图1 接触角示意图

2 含氟拒水剂与禁用法规

2.1 PFOS 与 PFOA

全氟辛烷磺酸(PFOS)的化学式为 $C_8HF_{17}O_3S$,其结构式如图2所示,由17个氟原子和8个碳原子组成烃链,简称C8,在烃链末端连接一个磺酰基^[3]。这是一种全氟化表面活性剂,也是生产氟碳拒水剂的重要单体,具有低表面能和优异的化学稳定性以及拒水防污性能,这都得益于氟系拒水剂聚合物大分子侧链上的氟碳链。研究表明,碳链越长,分子间稳定性越好,拒水性能越好。由于PFOS分子式中含有8个碳原子,碳链较长,所以在物质性能稳定的同时也难以降解,因此PFOS被称为世界上最难降解的物质之一^[4]。

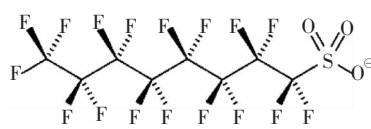


图2 PFOS 结构式

全氟辛酸(PFOA)又称十五氟辛酸,其化学式为 $C_8HF_{15}O_2$,结构式如图3所示。PFOA与PFOS性质相似,常与PFOS被用来制作拒水剂,被广泛地用于家用产品表面处理、方便食品包装、纺织品和纸张拒水整理,以及制作泡沫灭火器等^[5]。

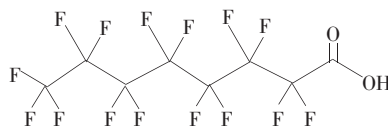


图3 PFOA 结构式

2.2 危害性

2.2.1 生物毒性

PFOS具有迁移性和生物毒性,当生物体接触含有PFOS的拒水剂后,有害物质会通过皮肤与血液中的血浆蛋白结合,富集在生物体的血液、肝脏、肾脏、脑等器官中,并且很难通过生物酶或代谢过程进行生物降解,在人体中的半排

出期长达7~8年^[6],对人体产生一定的毒性和致癌性。动物试验表明,动物体内含有2 mg/kg PFOS即会导致其生病乃至死亡。此外,刘文娇等^[7]研究发现,PFOA的生物累积性使小鼠体内脂肪代谢紊乱、能量代谢发生障碍、引起小鼠严重的肝损伤。

2.2.2 环境污染

全球多地的水源、大气及土壤中均检出了PFOS和PFOA污染。叶童等^[8]经过取样分析得到,国内巢湖、太湖水体中PFOS的浓度最高达450 ng/L,钱塘江西溪湿地中PFOA的浓度达538 ng/L;日本淀川地表水中PFOA的浓度高达2 600 ng/L。陈诗艳等^[9]研究发现,土壤中PFOS和PFOA的含量与土壤有机质及人类活动强度呈正相关,微生物与有机物都会影响污染物迁移。

2.3 国际与国内法规限制

美国杜邦公司最早发现PFOS的拒水性,在1949年由3M公司率先生产应用,随后日本、德国等国家相继开发氟类拒水剂^[10]。随着PFOS的危害性逐渐显现,3M公司于2000年在美国国家环境保护署的要求下逐步淘汰PFOS和PFOA^[3]。2002年,经济合作与发展组织将PFOS定义为持久性有害物质^[11];2006年,欧盟颁布限令限制PFOS的销售与使用;2009年,斯德哥尔摩公约将PFOS纳入管控,中国作为缔约方受到显著影响;欧盟后续也将PFOA纳入管控^[12]。

当前全球主要聚焦于全氟或多氟化合物PFAS(含PFOS、PFOA),其被称为永久的化学品^[13],由3M公司于1951年生产,目前计划在2025年全面停用,各国管控也趋于严格。

3 无氟拒水剂

随着环保要求及国际禁令趋

严, 无氟拒水剂因不含有 PFOS 与 PFOA、易降解且毒性低成为替代焦点。相较于 C8 类产品, 其环保特性契合可持续发展趋势, 被全球纺织企业广泛应用。

亨斯迈纺织染化近 10 年来致力于研发高性能的无氟耐久拒水剂, 其产品 PHOBOTEX[®] R-ACE 符合有害物质零排放的标准, 兼具防污性、透气性, 同时优化生产稳定性^[14-15]。

鲁道夫推出拒水产品 BIONIC FINISH[®] ECO, 是一种无卤素、无烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)、无氟的超支化树状大分子聚合物^[16]。树枝状聚合物是由多功能分支组成的分子, 它们之间相互作用、共同结晶, 并自我组织成高度有序的多成分系统。树枝状优化了聚合物的结构, 适合各种纤维类型织物的高效拒水整理。鲁道夫公司于 2023 年在中国南通正式增设新店, 以拓展创新, 推动了纺织业、建筑业和其他行业发展。

目前可替代的无氟拒水剂通常分为两种: 一种是传统类, 包括长链烷烃类、有机硅类; 另一种是新型改性类, 包括丙烯酸改性类、聚氨酯改性类、纳米 SiO₂ 改性类、树枝状与超支化聚合物等。

3.1 传统类拒水剂

传统的无氟拒水剂主要包含长链烷烃类(如金属皂类、石蜡类、羟甲基、吡啶类)、有机硅类^[17], 此类拒水剂完全环保, 不会累积生物毒性, 在环境中容易分解。然而这种拒水剂的拒水性能较差, 并且会释放甲醛等有害物质, 不仅达不到含氟拒水剂整理效果, 而且应用方向相对较窄, 仅应用于纺织面料拒水^[16]。

3.1.1 长链烷烃类

长链烷烃类聚合物含有疏水

的甲基和亚甲基, 是常见的低表面能物质^[18], 使用长链烷烃类聚合物合成的拒水剂可以在织物表面构建低表面能, 从而达到优异的拒水效果。

刘遥^[19]合成了一种聚氨酯型无氟拒水剂, 使用乳液聚合的方式, 以偶氮二异丁腈(AIBN)引发双键聚合, 将丙烯酸十八酯(SA)接枝到三羟甲基丙烷单烯丙基醚(TMPME)上, 再将长链烷基接枝到聚氨酯结构上并合成聚氨酯型无氟拒水剂, 其中长链烷基具有低表面能性质, 聚氨酯基团的附着性良好, 使拒水剂不仅具有优异的拒水性能, 而且具备耐洗性, 将其整理至棉织物上后接触角可以达到 125°, 实现较好的织物拒水目的。于丹凤等^[20]制备了一种双交联型长链烷烃有机硅拒水剂, 在 N-(羟甲基)丙烯酰胺(N-MAM)中羟甲基自交联的同时, 与织物上的羟基交联构建稳定的共价交联体, 这解决了纳米粒子在表面易脱落的问题, 使织物具有良好的透气性、耐磨性、耐强酸强碱性以及耐水洗性, 将其在织物上整理后, 测试得到水接触角可达到 157°, 表现出了优异的拒水性能。Yu et al^[21]为了解决织物整理后耐水洗性差的问题, 首先制备了交联氨基长链烷基聚硅氧烷(CAHPS), 然后与改性二氧化硅反应, 最终制备了一种有机-无机交联聚硅氧烷(rSiO₂-CAHPS)纳米杂化结构拒水剂; 此外, 对 rSiO₂-CAHPS 进行乳化, 得到了一种耐用的无氟拒水剂; 进一步采用轧烘焙工艺对棉织物进行拒水整理, 整理后的棉织物具有良好的抗常规液体性能和优异的耐洗涤性能, 经过 30 次皂洗后仍能保持良好的拒水性。

长链烷烃化化合物的低表面能性质可以为棉织物提供良好的拒

水性能, 但由于缺乏与纤维发生反应的基团, 这些长链烷烃化合物通常耐洗性差。因此, 通常在分子链中引入其他类型的链段, 并通过交联、接枝或硅氧烷的水解缩聚等方式将其与不同类型的材料进一步结合, 从而提高聚合物的成膜性能、疏水性能、耐高低温性和机械强度等。

3.1.2 有机硅类

有机硅是一种常见的化合物, 其主链以 Si—O—Si 为基础, 在侧链上以共价键的方式连接不同的有机基团, 实现了多种功能。有机硅主链段具有柔软、易铺展的特性, 表现出很好的防皱、防污性, 广泛应用于纺织整理、日化用品、医疗材料等领域。

彭敏^[22]合成了一种长链烷基改性有机硅油整理剂, 以有机硅为主链结构, 在侧链上接枝长链烷基拒水基团, 通过将甲基硅油中的部分甲基替代为长链烷基, 使硅氧烷主链上与硅原子相连的碳原子增多, 从而提高硅油的润滑性和疏水性能。试验结果表明, 甲基硅油聚合物主链越长, 分子相对质量越大, 黏度越大, 柔软性越好。当整理液的 pH 值为 6、烘焙时间为 90 s 时, 织物的拒水性和断裂强度最佳。李伟翔等^[23]采用细乳液聚合法, 以反应型乳化剂 DNS-86 替代传统的 SDS 制备了有机硅杂化乳液, 改善了乳化与反应效率。棉织物经其整理后形成低表面能有机硅膜, 接触角达到 130°, 添加 SiO₂ 纳米颗粒提升了表面粗糙度, 较未添加时提升 4°~5°, 显著增强了拒水性。赵凯等^[24]为了解决丙烯酸类无氟拒水剂复配石蜡等物质后产生的手感差的问题, 通过共混硅油或有机硅树脂来改善手感, 但共混后拒水性有所下降, 所以通过接枝

缩合或者加成共聚,在有机硅和丙烯酸酯之间形成化学键,从而获得较好的稳定性。试验结果显示,当共聚有机硅含量为5%时,有机硅改性丙烯酸酯无氟拒水剂整理织物的拒水性和耐久性以及手感得到了明显改善。

由于有机硅主链的硅氧键(Si—O—Si)具有优良的手感,在侧链引入具有疏水性的有机基团后可实现织物的拒水和柔软性能。有机硅类化合物能与织物表面游离的羟基发生化学反应,在表面生成有机硅氧烷憎水膜,烷基中的氢原子与水的氢原子相互排斥,使水分子难以接近,从而产生织物拒水效果^[25]。通过在有机硅化合物的侧链上引入不同功能的基团可实现更好的织物整理效果。

3.2 新型改性类

将常用的传统丙烯酸类、聚氨酯类等拒水剂进行改性处理,添加不同的化学基团,使用不同的聚合方式处理来实现更加优异的拒水性能。

3.2.1 丙烯酸改性

聚丙烯酸树脂是一种非晶体结构的大分子,由丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类及其他烯属单体共聚而成。它是丙烯酸及其同系物的酯类的总称,而水性丙烯酸是在聚丙烯酸树脂侧链上引入羧基等亲水性的基团而形成的^[26],这种树脂主要应用于涂料、油墨等行业。改性的长链丙烯酸树脂具有优异的加工性能、耐洗性能且成本低廉,但也存在缺点,如手感较硬、手抓痕较重。为了改善手感,丙烯酸类拒水剂一般会与石蜡或者有机硅进行复配^[5]。

刘欣宇等^[27]通过细乳液聚合方法,以丙烯酸十八酯等单体制备共聚物胶乳PSAs和PSAh,并探究复

配比例对织物拒水性能的影响。PSAs成膜性良好,赋予织物疏水涂层,接触角达133°。PSAh则通过微纳米结构构建协同增强,复配后接触角突破150°,且经50次摩擦后接触角仍保持148°,兼具高耐摩擦性。李希萌等^[28]通过乳液聚合合成聚丙烯酸酯无氟拒水剂,并且探究了保护胶体聚乙烯吡咯烷酮(K30)、亲水单体甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、交联单体烷基烯酮二聚体(AKD)对乳液性能和拒水性能的影响。试验研究表明,K30提升乳液高温稳定性及转化率;AKD通过活性基团与棉纤维键合,并且增加疏水链密度,协同增强拒水性;而HEMA因亲水性削弱了拒水效果。赵治涛等^[29]利用长链烷基丙烯酸酯单体替代含氟单体,将丙烯酸单体与引入二氧化硅的双键结合,得到更稳定的改性SiO₂-聚丙烯酸酯无氟拒水剂,合成的拒水剂整理织物后在织物表面形成含有纳米颗粒的聚合物薄膜,提高了织物的拒水性和耐水洗牢度。

丙烯酸单体根据物理化学性能不同可以分为软单体、硬单体与功能单体,3种单体聚合后可生成含有官能团的丙烯酸酯共聚物,不同的功能单体赋予了共聚物不同的特性。尽管丙烯酸类拒水剂原料成本低廉,制作工艺简单,并且易与其他单体进行乳液聚合,但其拒水性能还有待提升,尤其对于疏松结构面料的拒水整理有更高的要求。

3.2.2 聚氨酯改性

聚氨酯(PU)是含有NH—COO基团的高分子材料的总称。传统的聚氨酯在使用时会释放挥发性化合物(VOC),对人体健康不利。而水性聚氨酯(WPU)是一种以水为介质的环保、低毒产品,具有广泛

的应用。

李祥等^[30]通过在水性聚氨酯大分子主链上引入疏水性聚顺丁二烯和端羟硅油,同时在侧链上引入小分子二元醇扩链剂EXT14,制备出一种无氟拒水型水性聚氨酯。试验结果显示,扩链剂的质量分数小于10%时,随着其质量分数的增加,拒水效果越来越好;但超过10%则拒水性下降,聚氨酯乳液稳定性变差且胶膜手感变硬。马逸平等^[31]将改性水性聚氨酯溶液(SIWPU)与改性纳米硅溶液(H-NPS)结合,合成了一种新型全水基有机-无机杂化无氟拒水剂。该杂化无氟拒水剂兼具低表面能的有机组分和微纳尺度的无机粗糙结构。当H-NPS的质量分数为27.5%时,拒水效果最佳。整理织物时的温度越高,越有利于杂化拒水剂在织物表面成膜,180℃条件焙烘5min时,表现出更好的疏水性能。丁子寒等^[32]将疏水型气相纳米二氧化硅共混改性水性聚氨酯作为涂层剂,提高了涂层膜的致密性、平整性、防水透湿性等各项性能,试验研究表明,当纳米二氧化硅添加量为1.5%时,共混膜具有良好的防水透湿性,同时具有最大的断裂强度。

水性聚氨酯(WPU)以水为分散介质替代挥发性有机溶剂,具有绿色环保、成膜性好、韧性好、耐磨与黏附力强等优点,但由于WPU的合成过程中大分子链上会引入亲水基团,使得WPU涂膜的拒水性、稳定性、力学性能都有所下降,所以一般采取其他材料对WPU进行改性,以优势互补的方式提高水性聚氨酯整理剂的综合效果^[33]。

3.2.3 纳米SiO₂改性

Barthlott和Neinhuis^[34]研究发现,荷叶表面的蜡质与微纳米乳凸

协同作用,产生疏水自清洁效应(荷叶效应)。这种乳凸减少了颗粒与表面的接触面积,使水滴滑落的同时带走污渍。纳米二氧化硅颗粒具有极小的粒径以及较大的比表面积,可以与高分子链形成三维立体网状结构^[35],实现更好的仿生拒水功能。

Shen et al^[36]合成非氟拒水剂PIT,通过碱处理聚酯织物并原位引入SiO₂纳米颗粒,经PIT整理后实现超疏水(接触角为154°,滑动角为5°)。试验结果表明,织物表面的COOH与SiO₂的Si—OH共价偶联,形成高交联涂层,增强界面附着力,兼具优异抗污性。徐兵兵等^[37]通过十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)对SiO₂进行改性,制备了一种无氟超疏水复合涂层。改性SiO₂粒子溶液通过硅烷的水解产生活性,SiO₂颗粒包裹有机硅分子并发生交联反应,实现涂层超疏水的效果。测试结果表明,复合涂层具有优异的拒水性、自清洁性和耐磨损性。通过摩擦还可以进一步提高涂层表面粗糙度,增强疏水性能,经过摩擦后接触角从151°提高至161°。程洋等^[38]制备了一种氨基改性纳米二氧化硅(A-SiO₂)溶胶,具有良好的分散性。再利用低表面能无氟物质聚二甲基硅氧烷(PDMS)对处理后的棉织物表面进行修饰,得到了超疏水棉织物,接触角可达153°。最后又使用柠檬酸对织物进行处理,实现织物良好的耐洗性,经20次皂洗后,接触角仍保持在138°。

纳米二氧化硅作为一种无机纳米材料,化学物理性质稳定,在整理剂中引入后构建了材料表面的粗糙结构。但纳米二氧化硅分散性较差且容易团聚,织物整理时不亲和纤维表面,难以固着,经过多

次皂洗后,整理织物的拒水性能明显下降。因此,织物在进行纳米二氧化硅改性溶液整理后,进一步使用低表面能物质对织物进行表面修饰,可以提高织物的疏水性与耐洗性。

3.2.4 树枝状与超支化聚合物

树枝状和超支化聚合物具有高度支化的三维结构以及性能优势^[39],分子带有大量官能团、低表面张力和高分子取向性能,在农业、医疗、涂料、废水处理等行业有广阔的前景。

曾月勇等^[40]以超支化聚酯与月桂酰氯合成改性聚氨酯拒水剂,其高支化结构含有丰富的活性基团,引入长链烷烃后有助于碳链有序排列并形成表面粗糙度,协同荷叶效应使织物接触角达到128°,兼具拒水性与透气性。Zhao et al^[41]通过分步浸涂法和热固化技术制备了一种无氟、高效和可生物降解的新型拒水透气膜。超支化聚合物(ECO)涂层含有长烃链,为电纺醋酸纤维素(CA)纤维基质提供了高疏水性。同时,封闭的异氰酸酯交联剂(BIC)涂层使烃段在CA表面有较强附着力。结果表明,所得膜(TCA)具有很好的拒水性能、透气性和抗拉强度,较之前报道的无氟纤维材料性能有明显提升。元帅等^[42]合成了两末端具有16个活性官能团的核心系列超支化多元醇,再与异氰酸酯、功能性助剂等进行化学聚合反应,制备了一系列新型超支化聚氨酯,以达到综合最优性能。这种超支化聚氨酯表现出良好的拉伸强度和撕裂强度,同时具备出色的耐热性和耐酸碱腐蚀性。

由于超支化聚合物独特的三维结构,含有大量端羟基基团,使得这类聚合物具有低黏度、无链缠结和良好的溶解性等特性。通过对

端羟基基团进行各种功能化改性,超支化聚合物通常作为交联单体或改性后的超支化聚酯,用于制备无氟拒水剂,以达到对织物良好的拒水效果^[43]。

4 结束语

目前,拒水织物领域正处于研究创新阶段。随着技术的不断推陈出新,拒水剂的制备工艺也需要与时俱进,然而,无氟拒水剂在制备过程中仍存在复杂性、耐洗性、耐久性等问题待解决。此外,品牌效应也是目前无氟拒水剂发展的瓶颈,印染企业通常更看重产品生产品牌而非真正的性能稳定性能,这也是需要应对的挑战。无氟拒水剂的拒水性能目前仍未达到含氟拒水剂水平,需要在未来的研究中不断提升。

随着环保意识的提高,环保型无氟拒水剂成为未来研究的热门方向与发展趋势。纺织品的无氟拒水整理是一个重要的领域,需要继续攻克技术难题,进一步研发高性能的无氟拒水剂。这不仅有助于纺织行业,还可应用于纸张、金属、日化、医疗等多种行业。这一趋势将推动未来无氟拒水剂的性能更加成熟与完善。

参考文献

- [1]江雷.从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J].化工进展,2003,22(12):1258-1264.
- [2]宋金龙,陆遥,黄帅,等.极端润湿性表面研究与应用进展[J].科技导报,2015,33(15):92-100.
- [3]顾浩,韩杰,杨皓,等.防水整理剂的发展与应用现状[J].纺织导报,2019(4):20-22,24-26.
- [4]胡存丽,仲来福.全氟辛烷磺酸和氟辛酸毒理学研究进展[J].中国工业医学杂志,2006,19(6):354-358.
- [5]涂伟文,江斌.无氟防水剂的发展现状[J].印染助剂,2022,39(8):14-20.

- [6]陈荣圻.关于全氟辛烷基磺酸的限制销售与使用[J].印染助剂,2007(4):44-45.
- [7]刘文娇,钱骏榆,段星,等.全氟辛酸暴露对小鼠肝脏损伤的机制研究[C]//中国毒理学会第十次全国毒理学大会论文集.珠海:中国毒理学会,2023:475.
- [8]叶童,张霖琳,袁懋.全球地表水中全氟和多氟烷基化合物污染特征演替[J].环境监控与预警,2022,14(5):1-9.
- [9]陈诗艳,仇雁翎,朱志良,等.土壤中全氟和多氟烷基化合物的污染现状及环境行为[J].环境科学研究,2021,34(2):468-478.
- [10]程博,高殿权,邵颖,等.PFOS的禁用及织物含氟整理剂替代品研究[J].印染助剂,2018,35(9):1-4.
- [11]梁敏艳.氟硅材料全球化学品法规应对及合规建议[J].有机氟工业,2021(1):39-43.
- [12]章杰,张晓琴.近10年禁用含氟整理剂的新法规、新替代品和新问题(续一)[J].印染助剂,2018,35(2):8-14.
- [13]张清清,毕海普,舒中俊,等.泡沫灭火剂中全氟辛烷磺酸类物质的管控行为及替代物研究进展[J].化工进展,2022,41(S1):340-350.
- [14]佚名.Huntsman推出新型无氟耐久防水剂,性能实现新突破[J].纺织导报,2022(4):8.
- [15]刘正.亨斯迈推出无氟防水解决方案,以绿色引领行业可持续发展:亨斯迈纺织染化全球市场经理 Kerim Oner 先生访谈[J].纺织导报,2022(5):16-17.
- [16]单世宝.无氟防水剂的发展和应用现状[J].纺织科学研究,2017(8):78-79.
- [17]孟令川.环保型无氟无硅拒水剂DM-3616在纯棉机织物上的应用研究[D].上海:东华大学,2014.
- [18]刘翔.超疏水结构应用于纺织品的研究进展[J].印染助剂,2019,36(12):7-10.
- [19]刘遥.基于长链烷烃的无氟拒水剂试制及其性能评价[D].武汉:武汉纺织大学,2018.
- [20]于丹凤,黄佳胜,伍家忠,等.双交联长链烷烃/有机硅防水剂的制备及其耐磨性能[J].精细化工,2023,40(3):600-607.
- [21]YU C B, SHI K Q, NING J Y, et al. Preparation and application of fluorine-free finishing agent with excellent water repellency for cotton fabric[J].Polymers, 2021,13(17):2980.
- [22]彭敏.有机硅织物防水剂的合成与性能研究[D].杭州:浙江工业大学,2020.
- [23]李伟翔,易玲敏,钟申洁,等.有机硅型杂化乳液的制备及其在棉织物防水整理中的应用[J].现代纺织技术,2020,28(4):78-83.
- [24]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.
- [25]肖春霞,孟赞,沈培良.不同类型有机硅防水剂的性能对比研究[J].中国建筑防水,2023(8):16-18,30.
- [26]黄贤斌,蒋官澄,邓正强.水性丙烯酸树脂在油包水钻井液中的作用[J].钻井液与完井液,2017,34(2):26-32.
- [27]刘欣宇,李剑浩,王震,等.复合型无氟聚丙烯酸酯乳液的制备及其防水性能[J].纺织学报,2023,44(4):124-131.
- [28]刘希萌,王佳,谭小琴,等.聚丙烯酸酯类无氟防水剂的制备与应用[J].印染助剂,2021,38(9):17-21.
- [29]赵治涛,张璐璐,李永生,等.改性SiO₂/聚丙烯酸酯无氟拒水剂的制备及应用[J].印染,2022,48(12):1-5.
- [30]李祥,潘名玉,刘遥,等.水性聚氨酯无氟防水涂饰剂的制备与性能[J].印染,2017,43(1):15-18.
- [31]马逸平,樊武厚,吴晋川,等.全水基杂化型无氟防水剂制备及其在涤/棉织物防水整理中应用[J].纺织学报,2022,43(2):183-188.
- [32]丁子寒,邱华.纳米二氧化硅改性水性聚氨酯防水透湿涂层织物的制备及其性能[J].纺织学报,2021,42(3):130-135.
- [33]吴梦婷,徐成书,邢建伟,等.水性聚氨酯改性的研究进展[J].印染,2019,45(12):51-55.
- [34]BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta,1997,202(1):1-8.
- [35]张云波,张珍竹,罗耀发,等.气相二氧化硅改性水性聚氨酯涂层剂的制备及性能研究[J].纺织导报,2013(8):66-68,70.
- [36]SHEN K, YU M, LI Q, et al. Synthesis of a fluorine-free polymeric water-repellent agent for creation of superhydrophobic fabrics[J].Applied Surface Science,2017,426:694-703.
- [37]徐兵兵,黄月文,王斌.改性SiO₂/聚硅氧烷无氟超疏水涂层的制备及性能[J].精细化工,2019,36(10):2009-2015.
- [38]程洋,徐丽慧,李倩.棉织物的改性纳米二氧化硅超疏水整理[J].印染,2015,41(18):6-9,18.
- [39]BURKINSHAW S M, MIGNANELLI M, FROEHLING P E, et al. The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton[J]. Dyes and Pigments,2000,47(3):259-267.
- [40]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.
- [41]ZHAO J, ZHU W, WANG X, et al. Fluorine-free waterborne coating for environmentally friendly, robustly water-resistant, and highly breathable fibrous textiles[J].ACS Nano,2019,14(1):1045-1054.
- [42]亓帅,刘畅,孙德文.新型超支化聚氨酯防水涂料制备及性能研究[J].隧道与轨道交通,2021(S2):114-117.
- [43]赵修芳.基于超支化聚酯无氟拒水剂的合成及应用[D].苏州:苏州大学,2020.

收稿日期 2024年5月15日