

Biến tính vải sợi cotton bằng các copolyme alkylmethacrylate siêu kỵ nước

Lê Đức Mạnh*, Đinh Thị Vân, Nguyễn Chí Cường

Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Ngày nhận bài 31/3/2020; ngày chuyển phản biện 6/4/2020; ngày nhận phản biện 5/5/2020; ngày chấp nhận đăng 13/5/2020

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vải cotton được biến tính bề mặt bằng polyme alkylmethacrylate nhằm mục tiêu chế tạo vải siêu kỵ nước. Polyme alkylmethacrylate được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do trong dung dịch từ hai loại monomer glycidylmethacrylate và alkylmethacrylate chứa từ 4÷18 nguyên tử cacbon trong nhóm thế alkyl. Sản phẩm tổng hợp có khối lượng phân tử Mw đạt từ 60.000 đến 160.000 đơn vị cacbon (đvC) với độ phân tán gần bằng 2, sẽ được dùng để biến tính bề mặt mạch cellulose của vải sợi cotton bằng phương pháp ngâm, sấy ở nhiệt độ 140°C. Tiêu chuẩn ISO 9237-95 cũng đã được sử dụng để xác định độ thoáng khí của vải cotton biến tính; kết quả cho thấy sản phẩm vẫn bảo đảm đặc tính vải may mặc quần áo. Các kết quả đo góc dính ướt cho thấy, vải sau khi biến tính đạt được góc dính ướt từ 152-165 độ; lớp phủ của copolyme alkylmethacrylate có độ bền cao, lưu giữ tính chất siêu kỵ nước đến 78 giờ khi tiếp xúc với môi trường nước và 25 lần giặt trong bột giặt.

Từ khóa: copolyme glycidylmethacrylate, góc dính ướt, lớp phủ polyme kỵ nước, vải siêu kỵ nước.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Việc tạo các lớp phủ polyme lên bề mặt vật liệu giúp mang lại nhiều tính năng mới mà bản thân chúng không có, ví dụ như khả năng chống ăn mòn, khả năng chịu nhiệt, chịu lửa, khả năng chống nước hay siêu thấm nước [1-3]. Một trong những hướng nghiên cứu đang rất được quan tâm hiện nay là tạo lớp phủ kỵ nước lên bề mặt của vật liệu, trong đó có vật liệu vải nhằm mang lại những tính năng ưu việt, ví dụ như tính chất siêu kỵ nước, khả năng chống bám dính chất bẩn, chống bám bẩn sinh học. Những loại vải này có thể dùng may quần áo chuyên dụng, trang phục dã ngoại, giày, ba lô, mũ chống nước nhưng vẫn giữ được độ thoáng khí cao [2].

Để đạt được tính chất siêu kỵ nước cần đồng thời thỏa mãn hai yêu cầu, một là độ nhám bề mặt của vật liệu ở cấp độ nanomet, micromet phải cao; hai là năng lượng bề mặt của vật liệu thấp.

Để tăng độ nhám bề mặt vật liệu, người ta có thể áp dụng nhiều phương pháp khác nhau: sử dụng giấy nhám mài bề mặt; xử lý bề mặt trong dung dịch axit hoặc bazơ; dùng tia laser để khắc bề mặt thành các rãnh nhỏ; phủ các hạt có kích thước nano lên bề mặt vật liệu [4-7]. Các chất phủ có năng lượng bề mặt thấp thường được dùng là các hợp chất có chứa flo, silic, các hydrocarbon, các oxit TiO_2 , SiO_2 có kích thước nano [8-11]. Trong đó, các polyme có chứa nhóm alkyl mạch dài là một trong những hợp chất quan trọng dùng để chế tạo lớp phủ siêu kỵ nước bởi sự phổ biến

về nguồn nguyên liệu, giá thành rẻ so với các nano oxit và không độc hại so với các hợp chất chứa flo [12, 13]. Người ta có thể tạo lớp phủ siêu kỵ nước lên nhiều loại bề mặt vật liệu khác nhau như kim loại, gỗ, thủy tinh hay vải may mặc [6, 14-16]. Trong các công trình nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã chế tạo các lớp phủ axit béo và các copolyme alkyl, fluoroalkyl methacrylate lên bề mặt vải sợi cotton nhằm thu được tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt đạt tới 168°; các khảo sát cho thấy, lớp phủ siêu kỵ nước có độ bền cao khi tiếp xúc trong thời gian dài với các môi trường axit, kiềm, dung dịch muối [12, 13, 16].

Để tạo được lớp phủ polyme bền trên bề mặt vải, nhóm tác giả tiến hành tổng hợp copolyme của alkylmethacrylate với nhóm thế alkyl dài và glycidylmethacrylate, sau đó gắn polyme thu được lên bề mặt vải. Theo đó, nhóm epoxy của polyme nhờ khả năng bám dính tốt và tạo các liên kết cộng hóa trị với nhóm hydroxide của sợi cellulose giúp polyme bám chặt vào bề mặt vải. Bên cạnh đó, các nhóm thế alkyl đóng vai trò là tác nhân tạo cho vải tính chất siêu kỵ nước.

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát sự ảnh hưởng của độ dài nhóm thế alkyl trong copolyme lên các tính chất siêu kỵ nước của vải sau khi biến tính.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu nghiên cứu

Trong bài báo này chúng tôi sử dụng các hoá chất và vật liệu sau: vải 100% cotton không nhuộm (vải mộc thường,

* Tác giả liên hệ: Email: ducmanh89@gmail.com

Denaturation of cotton fabric by superhydrophobic alkyl methacrylate copolymers

Duc Manh Le*, Thi Van Dinh, Chi Cuong Nguyen

Vietnam-Russia Tropical Center

Received 31 March 2020; accepted 13 May 2020

Abstract:

The authors studied the modification of cotton fabric to obtain the superhydrophobic property by creating a poly- alkyl methacrylate on the surface of the fabric. Poly- alkyl methacrylates were synthesised by free radical copolymerisation in solution method from glycidyl methacrylate monomer and alkyl methacrylate monomer, which contained 4 to 18 atoms of carbon in the alkyl substituent. The obtained copolymers, which had a molecular weight from 60,000 to 160,000 daltons and polymer dispersion index (PDI) around 2, were used to coat the surface of cotton fabric by immersion, and then heated at 140°C. ISO 9237-95 has also been used to determine the permeability of the modified cotton fabric. The contact angle analyst results showed that the modified cotton fabrics have the contact angle from 152 to 165°. In addition, the superhydrophobic property of the modified cotton fabrics was still stable and was remained up to 78 hours in water environment and after 25 times washing in detergent solution.

Keywords: contact angle, glycidyl methacrylate copolymers, hydrophobic polymer coating, superhydrophobic fabric.

Classification number: 1.4

vải kaki, vải thun do Công ty Cổ phần dệt may 7 (Quận khu 7 sản xuất), vải cotton nhuộm màu (vải dùng may chân cho bộ đội), vải rằn ri pha (65% cotton, 35% polyester), dung môi methylethylketon (MEK, $C_2H_5C(O)CH_3$), methanol (CH_3OH), acetone ($CH_3C(O)CH_3$), isopropanol ($CH_3CH(OH)CH_3$), nước cất, glycidylmethacrylate (GMA), butylacrylate (BA - C_4), hexylmethacrylate (HeMA - C_6), decylmethacrylate (DMA - C_{10}), laurylmethacrylate (LMA - C_{12}), tetradecylmethacrylate (TDMA - C_{14}), stearyl methacrylate (SMA - C_{18}) (Sigma Aldrich), perchloethylene (C_2Cl_4). GMA trước khi sử dụng được chưng cất chân không ở nhiệt độ 50°C và áp suất 15 mmHg.

Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp copolyme: các copolyme của GMA và

alkylmethacrylate (BA, HeMA, DMA, LMA, TDMA, SMA) được tổng hợp với tỷ lệ tính toán trước bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do trong dung môi MEK ở điều kiện nhiệt độ 70°C. Copolyme tạo thành được tách trong isopropanol lạnh 5°C và đem sấy chân không đến khối lượng không đổi ở điều kiện nhiệt độ phòng.

Thành phần của copolyme được xác định thông qua máy phân tích nguyên tố Vario EL Cube CHNOS (Đức). Thời gian phân tích cho mỗi mẫu là 10 phút. Mức tiêu thụ của He là 230 ml/phút, của oxy là 38 ml/phút với thời gian cung cấp oxy là 70 giây, nhiệt độ cột oxy hóa - khử lần lượt là 1150 và 850°C.

Khối lượng phân tử copolyme được đo bằng phương pháp sắc ký gel trên máy Shimadzu (Nhật Bản) với cột sắc ký chứa chất nhồi polystyren kích thước lỗ 10^5 và 10^4 Å, dung môi tetrahydrofuran ở 40°C, chất chuẩn polymethylmethacrylate.

Tạo lớp phủ polyme siêu kỵ nước lên bề mặt vải và nghiên cứu tính chất của chúng: vải sợi cotton được biến tính bằng cách ngâm trong dung dịch của các copolyme với nồng độ 0,5; 1,5 và 3% khối lượng trong dung môi MEK. Sau đó các mẫu vải được vớt ra, gia nhiệt trong lò sấy ở nhiệt độ 140°C trong vòng 30 phút, phần polyme dư thừa trên bề mặt vải được loại bỏ bằng cách rửa lại mẫu vải trong dung môi MEK, cuối cùng các mẫu vải được mang đi sấy đến khối lượng không đổi.

Góc dính ướt trên bề mặt vải biến tính được đo bằng dụng cụ SCA-15 ES của Công ty Data Physic.

Độ bền lớp phủ polyme theo thời gian giặt trong xà phòng được đo theo tiêu chuẩn GOST 30157.1-95. Theo đó, hòa tan 1,2 g bột giặt trong 400 ml nước cất và đun nóng dung dịch lên 40°C. Các mẫu vải được bỏ vào dung dịch và khuấy đều liên tục trong vòng 10 phút. Sau đó các mẫu vải được vớt ra, rửa bằng nước cất 3 lần, đem phơi khô ở điều kiện nhiệt độ phòng. Quy trình nêu trên được tính là 1 lần giặt. Góc dính ướt của vải được đo sau mỗi 5 lần giặt.

Độ bền lớp phủ polyme theo số lần giặt trong dung môi perchloethylene được đo theo tiêu chuẩn GOST 9733.13-83, theo đó perchloethylene là dung môi thường được sử dụng trong giặt khô. Quá trình thí nghiệm được tiến hành như sau: cho 50 ml perchloethylene vào cốc thủy tinh, sau đó nhúng các mẫu vải cần khảo sát vào và dùng cá từ khuấy trong vòng 30 phút với tốc độ 50 vòng/phút. Sau đó các mẫu vải được mang sấy khô ở 110°C. Kết thúc quá trình đó được gọi là 1 lần giặt. Góc dính ướt trên bề mặt vải được đo sau mỗi lần giặt.

Độ thoát khí của vải được đo theo tiêu chuẩn ISO 9237-95 tại Viện Nghiên cứu Dệt may, Chi nhánh TP Hồ Chí Minh.

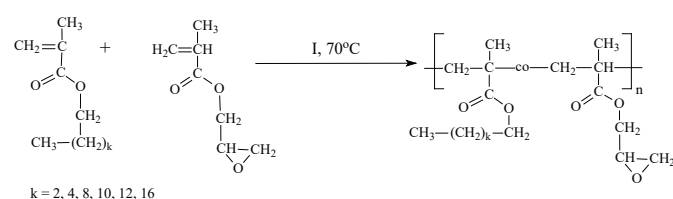
Độ ổn định của tính chất kỵ nước theo thời gian tiếp xúc

với nước được xác định bằng cách đo sự thay đổi góc dính ướt theo thời gian của giọt nước trên bề mặt vải biến tính đặt trong môi trường bão hòa hơi nước.

Kết quả và thảo luận

Đồng trùng hợp copolyme alkylmethacrylate và nghiên cứu tính chất của chúng

Các copolyme alkylmethacrylate trùng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do trong dung môi methylethylketone ở 70°C. Sau khi quá trình trùng hợp kết thúc, copolyme được tách trong isopropanol lạnh và mang sấy khô bằng máy sấy chân không. Hình 1 thể hiện sơ đồ tổng hợp copolyme.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp copolyme glycidylmethacrylate và alkylmethacrylate.

Các copolyme đã tổng hợp được mang đi xác định khối lượng phân tử bằng phương pháp sắc ký gel và xác định thành phần bằng phương pháp phân tích nguyên tố.

Từ các kết quả sắc ký gel và phân tích nguyên tố, tính toán được tỷ lệ mol các monome có trong copolyme tổng hợp được, khối lượng phân tử và độ phân tán khối lượng của copolyme. Các kết quả tính toán được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Khối lượng phân tử và tỷ lệ monome thành phần của copolyme alkylmethacrylate.

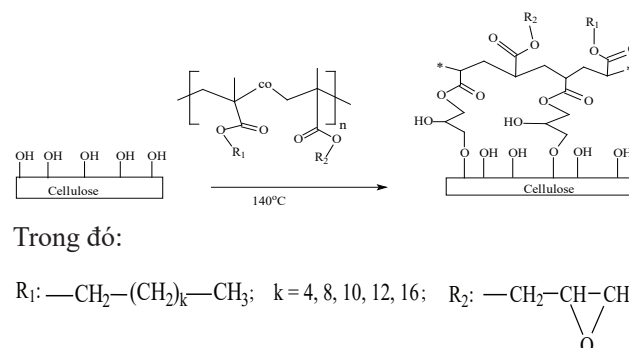
Copolyme	Tỷ lệ mol monome GMA với alkylmethacrylate		Khối lượng phân tử		
	Lý thuyết	Thực nghiệm	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_n
PGMA			36,4	65,0	1,7
Poly(GMA-co-BA)	1÷1 (5÷5)	2,6÷1	46,4	61,7	2,8
Poly(GMA-co-HeMA)	9÷1 (9÷1)	9,1÷1	36,6	75,4	2,1
Poly(GMA-co-HeMA)	4÷1 (8÷2)	3,1÷1	35,7	71,6	2
Poly(GMA-co-HeMA)	2,3÷1 (7÷3)	2,0÷1	39,8	77,9	1,9
Poly(GMA-co-DMA)	2,3÷1 (7÷3)	1,9÷1	51,6	92,8	1,8
Poly(GMA-co-LMA)	9÷1 (9÷1)	9,4÷1	40,3	71,8	1,8
Poly(GMA-co-LMA)	4÷1 (8÷2)	5,2÷1	37,1	78,3	2,1
Poly(GMA-co-LMA)	2,3÷1 (7÷3)	2,2÷1	71,1	159,5	2,2
Poly(GMA-co-TDMA)	2,3÷1 (7÷3)	1,9÷1	44,6	81,8	1,8
Poly(GMA-co-SMA)	9÷1 (9÷1)	8,6÷1	45,8	97,3	2,1
Poly(GMA-co-SMA)	4÷1 (8÷2)	3,0÷1	42,0	96,3	2,3
Poly(GMA-co-SMA)	2,3÷1 (7÷3)	2,0÷1	64,6	155,7	2,4

Từ các kết quả đo được thấy rằng, khối lượng phân tử của các copolyme thu được không lớn, chỉ từ khoảng 60.000 đến 160.000 đvC. Khối lượng phân tử polymer thấp cho phép chúng nhanh chóng tan trong các dung môi cũng như dễ dàng phân tán đồng đều lên bề mặt các sợi vải, giúp bề mặt vải được biến tính đồng nhất.

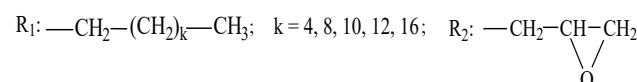
Bên cạnh đó, tỷ lệ mol của các monome có trong copolyme thu được tương đương với tỷ lệ tính toán ban đầu. Độ phân tán khối lượng phân tử copolyme tương đối thấp, đạt ở mức khoảng 2 (ngoại trừ poly(GMA-co-BA)), chứng tỏ các copolyme thu được khá đồng nhất về kích thước, điều này cho phép nghiên cứu sự ảnh hưởng của thành phần copolymer lên các tính chất của lớp phủ siêu kỵ nước.

Tạo lớp phủ polymer lên bề mặt vải và nghiên cứu tính chất của vải biến tính

Vải sợi cotton được biến tính bằng cách ngâm trong các dung dịch copolyme với nồng độ khác nhau từ 0,5 đến 3%, sau đó gia nhiệt ở 140°C. Sơ đồ hình 2 thể hiện nguyên lý quá trình gắn polymer lên sợi vải cotton.

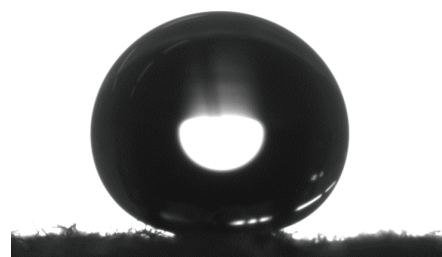


Trong đó:



Hình 2. Sơ đồ quá trình tương tác giữa copolyme và vải cotton.

Để đánh giá tính chất kỵ nước của vải, chúng tôi tiến hành đo góc dính ướt của giọt nước trên bề mặt vải sau khi biến tính. Góc dính ướt được đo bằng máy đo chuyên dụng SCA-15 của Công ty Data Physic. Hình 3 thể hiện hình ảnh giọt nước trên bề mặt vải sau khi đã được phóng to qua camera của thiết bị SCA-15.



Hình 3. Hình ảnh giọt nước trên bề mặt vải sợi cotton được phủ copolyme GMA-co-SMA (165°).

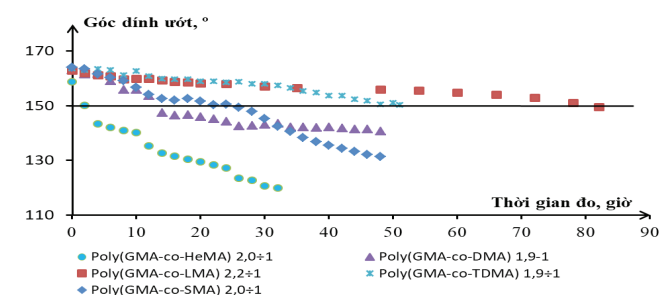
Đối với mỗi mẫu vải, góc dính ướt được đo tại 10 điểm khác nhau của từng mẫu, sau đó lấy kết quả trung bình. Kết quả đo sau khi tính toán được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Góc dính ướt trên bề mặt vải sợi cotton được biến tính bằng các copolyme acrylate.

Copolyme	Tỷ lệ mol monome GMA với alkylmethacrylate	Nồng độ dung dịch copolyme (%)	Góc dính ướt (°)
PGMA		3,0	Dính ướt
Poly(GMA-co-BA) C ₄	2,6÷1	0,5	152±3
		1,5	159±2
		3,0	158±2
Poly(GMA-co-HeMA) C ₆	9,1÷1	0,5	Dính ướt
		1,5	152±3
		3,0	162±2
	3,1÷1	0,5	160±2
		1,5	159±3
		3,0	162±2
	2,0÷1	0,5	155±3
		1,5	155±3
		3,0	162±1
Poly(GMA-co-DMA) C ₁₀	1,9÷1	0,5	165±2
		1,5	159±1
		3,0	162±2
Poly(GMA-co-LMA) C ₁₂	9,4÷1	0,5	159±2
		1,5	161±3
		3,0	165±2
	5,2÷1	0,5	155±2
		1,5	160±3
		3,0	165±2
	2,2÷1	0,5	164±2
		1,5	161±1
		3,0	161±1
Poly(GMA-co-SMA) C ₁₈	8,6÷1	0,5	161±2
		1,5	160±1
		3,0	163±2
	3,0÷1	0,5	161±2
		1,5	163±2
		3,0	164±3
	2,0÷1	0,5	163±2
		1,5	163±2
		3,0	164±3

Từ bảng 2 thấy rằng, vải được phủ poly(GMA) vẫn dính ướt, điều đó chứng tỏ, với một lớp phủ poly(GMA) cực mỏng ở cấp độ nano thì PGMA không có khả năng mang lại cho vải tính chất kỵ nước. Ngược lại, khi tạo lớp phủ của các copolyme GMA và alkylmethacrylate lên bề mặt vải sợi cotton đều thu được tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt đạt từ 152-165°. Dung dịch poly(GMA-co-HeMA) 9,1÷1 (C₆) nồng độ 0,5% khối lượng không mang lại cho vải tính chất siêu kỵ nước, điều này có thể giải thích rằng số lượng nhóm alkyl trong lớp phủ copolyme chưa đủ lớn để mang lại hiệu ứng kỵ nước, khi tăng nồng độ của dung dịch copolyme thì góc dính ướt cũng tăng lên. Khi độ dài nhóm thế alkyl tăng lên (C₁₂) thì lớp phủ copolyme có khả năng tạo hiệu ứng siêu kỵ nước ngay cả đối với dung dịch poly(GMA-co-LMA) 9,4÷1 nồng độ 0,5%. Từ kết quả trên có thể kết luận rằng, các copolyme glycidylmethacrylate và alkylmethacrylate với nhóm thế alkyl dài có khả năng tạo lớp phủ siêu kỵ nước mỏng lên bề mặt vải sợi cotton.

Khi tăng tỷ lệ monome alkylmethacrylate thì góc dính ướt cũng tăng theo, theo đó, khi tỷ lệ monome GMA và alkylmethacrylate gần bằng 2 thì góc dính ướt đạt kết quả cao nhất. Tiếp tục tăng tỷ lệ alkylmethacrylate sẽ khiến copolyme trở thành dạng keo, gây khó khăn cho quá trình tạo lớp phủ. Các nghiên cứu tiếp theo về tính chất của vải siêu kỵ nước sẽ được tiến hành trên các mẫu được phủ copolyme có tỷ lệ mol 7:3.

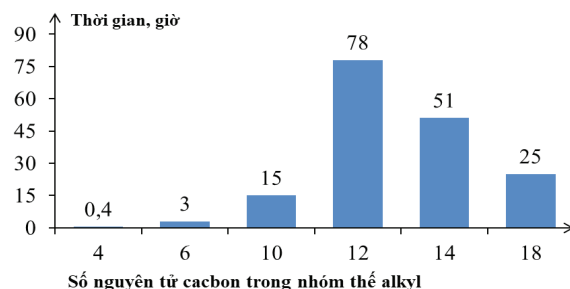


Hình 4. Sự thay đổi góc dính ướt theo thời gian tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt vải được phủ các loại copolyme.

Để đánh giá độ ổn định của tính chất siêu kỵ nước, chúng tôi đã tiến hành đo sự thay đổi góc dính ướt trên bề mặt vải biến tính theo thời gian tiếp xúc trực tiếp với nước. Theo đó, giọt nước được đặt trên bề mặt vải biến tính trong môi trường bão hòa hơi nước. Góc dính ướt được đo tự động bằng dụng cụ SCA-15 của Công ty Data Physic sau mỗi 2 phút, kết quả đo được biểu diễn ở đồ thị hình 4.

Đối với copolyme GMA-co-BA, giọt nước chỉ tồn tại được 15 phút, sau đó bị thấm vào vải. Khi tăng chiều dài của nhóm thế alkyl trong các copolyme thì sự thay đổi góc dính ướt cũng chậm hơn, hay nói cách khác, độ ổn định của tính chất kỵ nước khi tiếp xúc trực tiếp cũng cao hơn. Từ hình 4 nhận thấy, lớp phủ poly(GMA-co-LMA) có tính chất siêu kỵ nước bền nhất khi tiếp xúc liên tục với giọt nước, theo đó nó có khả năng giữ góc dính ướt trên 150° (trạng thái siêu kỵ nước) trên 3 ngày đêm.

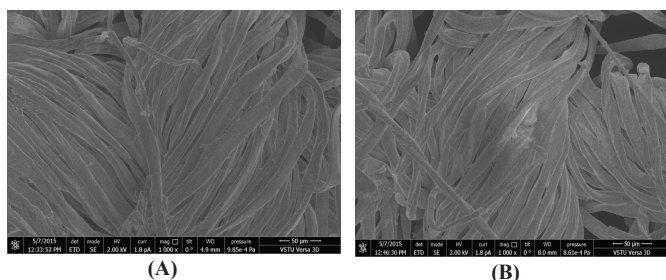
Biểu đồ ở hình 5 cho thấy trực quan hơn về mối liên hệ giữa số nguyên tử cacbon trong nhóm thế alkyl (n) với thời gian lưu giữ góc dính ướt trên 150° đối với từng lớp phủ copolyme.



Hình 5. Mối liên hệ giữa thời gian giọt nước tiếp xúc liên tục trên bề mặt vải kỵ nước giữ góc dính ướt lớn hơn 150° và độ dài nhóm thế alkyl trong các copolymer alkylmethacrylate phủ lên vải.

Từ hình 5 cho thấy, khi tăng chiều dài trong nhóm thế alkyl từ 4 nguyên tử cacbon lên 12 nguyên tử cacbon thì thời gian giữ góc dính ướt trên 150° của vải cũng tăng theo, điều này có thể giải thích rằng khi chiều dài của nhóm thế alkyl tăng thì năng lượng bề mặt của lớp phủ copolyme sẽ giảm, làm tăng tính kỵ nước của vải. Bên cạnh đó, việc tăng chiều dài của nhóm alkyl cũng cản trở khả năng tiếp xúc của giọt nước với bề mặt sợi vải cellulose có chứa nhóm hydroxyl vốn rất ưa nước. Khi tiếp tục tăng chiều dài nhóm thế alkyl từ 12 lên 18 nguyên tử cacbon thì độ bền của tính chất siêu kỵ nước giảm xuống. Điều này có thể giải thích rằng, khi chiều dài nhóm alkyl tăng lên thì trong dung dịch chúng có xu hướng cuộn tròn sợi polyme lại, khiến khả năng tương tác của các nhóm epoxy với các nhóm hydroxyl trên bề mặt cellulose giảm đi, dẫn tới các copolyme bám trên bề mặt vải kém hơn so với poly(GMA-co-LMA).

Để sử dụng vải trong may mặc, một trong những tính chất quan trọng cần quan tâm là độ thoáng khí của chúng. Ngày nay, mặc dù người ta có thể chế tạo ra nhiều loại vải chống thấm nước, kỵ nước tốt bằng cách dệt vải dày và cán lớp nhựa lên bề mặt vải, nhưng điều đó khiến vải không còn giữ được tính thoáng khí vốn có của nó, gây cảm giác khó chịu khi mang mặc. Ưu điểm của loại vải siêu kỵ nước được chế tạo bằng phương pháp phủ copolyme alkylmethacrylate lên bề mặt là khả năng lưu giữ tính thoáng khí. Điều này có được là nhờ các polyme chỉ tạo một lớp màng rất mỏng (cỡ vài nanomet) lên bề mặt từng sợi vải, nên vải vẫn giữ được các lỗ thoáng khí vốn có của nó.



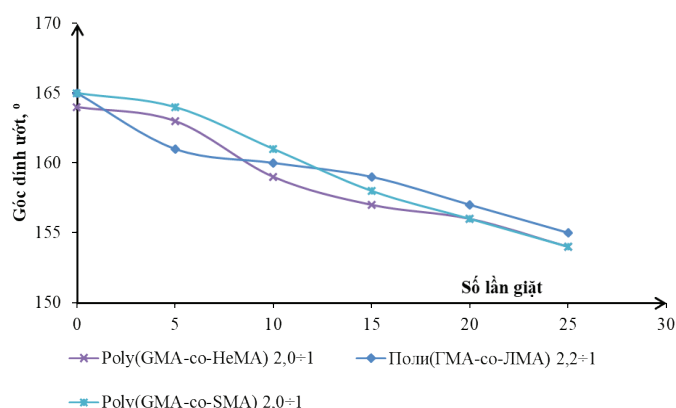
Hình 6. Ảnh SEM bề mặt của vải cotton. (A) vải ban đầu (x1000); (B) vải sau khi phủ poly(GMA-co-LMA) (x1000).

Từ các kết quả chụp SEM (hình 6) nhận thấy rằng, sau khi phủ polyme lên bề mặt vải, các sợi vải không bị kết dính vào nhau và bản thân vải vẫn giữ được các lỗ thoáng khí ban đầu của nó.

Các kết quả đo độ thoáng khí theo tiêu chuẩn ISO 9237-95 tại Chi nhánh Viện Nghiên cứu Dệt may TP Hồ Chí Minh cũng cho thấy rằng, đối với vải ban đầu, độ thoáng khí đạt $199,5 \text{ cm}^3/\text{s}/\text{cm}^2$, đối với vải sau khi biến tính, độ thoáng khí đạt $198,9 \text{ cm}^3/\text{s}/\text{cm}^2$. Điều này cho thấy, sau khi tạo lớp phủ polyme siêu kỵ nước lên bề mặt vải, độ thoáng khí của vải gần như không thay đổi.

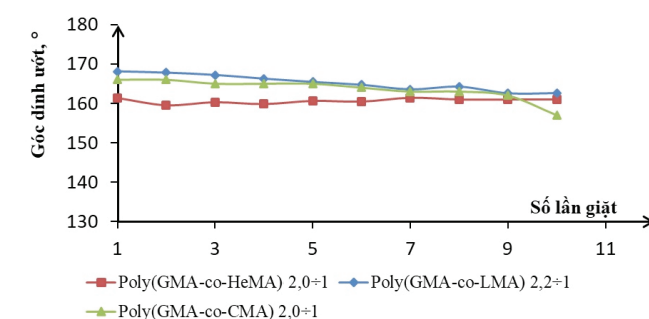
Đối với các loại vải siêu kỵ nước, một tính chất quan trọng cần nghiên cứu là độ bền của lớp phủ polyme sau các

lần giặt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm đo sự thay đổi góc dính ướt của vải sau các lần giặt trong dung dịch bột giặt theo tiêu chuẩn GOST 30157.1-95 và trong dung môi C_2Cl_4 theo tiêu chuẩn GOST 9733.13-83. Thí nghiệm được tiến hành đối với 3 loại lớp phủ copolyme là poly(GMA-co-HeMA), poly(GMA-co-LMA), poly(GMA-co-SMA). Kết quả đo được thể hiện trong hình 7 và 8.



Hình 7. Sự thay đổi góc dính ướt trên bề mặt vải biến tính theo số lần giặt trong bột giặt.

Từ hình 7 thấy rằng, sau 25 lần giặt tẩy vải vẫn giữ được tính chất siêu kỵ nước (góc dính ướt lớn hơn 150° , hay nói cách khác, lớp phủ polyme bền trong quá trình giặt trong dung dịch xà phòng).



Hình 8. Sự thay đổi góc dính ướt trên bề mặt vải biến tính theo số lần giặt trong dung môi C_2Cl_4 .

Tiếp tục khảo sát độ bền lớp phủ siêu kỵ nước trên bề mặt sợi cotton bằng cách đo sự thay đổi góc dính ướt theo số lần giặt trong dung môi C_2Cl_4 . Kết quả khảo sát trên cả 3 loại lớp phủ được thể hiện trên hình 8 thấy rằng, sau 10 lần giặt trong dung môi C_2Cl_4 góc dính ướt trên bề mặt vải đều lớn hơn 160° .

Từ kết quả ở hình 7 và 8 có thể kết luận rằng, lớp phủ polymer không bị rửa trôi bởi dung môi hữu cơ và chất tẩy rửa. Điều này có thể được giải thích rằng, quá trình phủ polyme lên bề mặt sợi cotton đã hình thành các liên kết cộng hóa trị giữa nhóm epoxy của copolyme và nhóm hydroxyl của cellulose, giúp polyme bám chắc vào bề mặt sợi vải và không thể bị rửa trôi bằng các dung môi hay chất tẩy rửa thông thường.

Từ các kết quả đo cho thấy, lớp phủ poly(GMA-co-LMA) 2,2÷1 đạt được góc dính ướt cao và có độ bền cao nhất khi tiếp xúc liên tục với môi trường nước. Để nghiên cứu khả năng tạo lớp phủ trên các loại vải khác, chúng tôi tiến hành biến tính các loại vải kaki, vải thun, vải cotton nhuộm màu (dùng may chăn bộ đội), vải rằn ri dùng may quần áo dã ngoại cho bộ đội (65% cotton, 35% polyester) trong dung dịch 3% polyme GMA-co-LMA 2,2÷1. Các kết quả đo góc dính ướt được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Góc dính ướt trên bề mặt các loại vải khác nhau được biến tính bằng polyme (GMA-co-LMA) 2,2÷1.

Loại vải	Vải cotton				Vải pha 65% cotton - 35% polyester (vải rằn ri)
	Vải cotton dệt thường	Vải kaki	Vải thun	Vải chăn	
Góc dính ướt, °	165±2	162±1	157±3	164±2	162±1

Từ các kết quả đo ở bảng 3 nhận thấy rằng, lớp phủ polyme GMA-co-LMA có khả năng mang lại tính chất siêu kỵ nước (góc dính ướt >150°) đối với tất cả các mẫu vải thử nghiệm. Tuy nhiên, góc dính ướt của các mẫu vải mới (vải kaki, vải thun, vải chăn, vải rằn ri) thấp hơn 165°, trong đó, mẫu vải thun chỉ đạt góc dính ướt 157°, điều này có thể giải thích là do các loại vải trên có bề mặt tương đối nhẵn, dẫn đến góc dính ướt không được cao như đối với trường hợp vải cotton dệt thường.

Để khảo sát độ bền của lớp phủ polyme trên các mẫu vải đã biến tính, chúng tôi tiến hành thí nghiệm đo sự thay đổi góc dính ướt trên bề mặt vải rằn ri (65% cotton, 35% polyester) đã được nhuộm màu, theo số lần giặt theo tiêu chuẩn GOST 30157.1-95 và so sánh với vải sợi cotton dệt thường chưa nhuộm.

Các kết quả đo cho thấy sau 25 lần giặt trong dung dịch bột giặt, vải rằn ri biến tính vẫn giữ được tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt trên bề mặt đạt 154°, thấp hơn không đáng kể so với vải cotton dệt thường chưa nhuộm (155°). Từ đó có thể kết luận rằng mặc dù tỷ lệ sợi cotton trong vải rằn ri chỉ chiếm 65% và vải đã được nhuộm màu, nhưng lớp phủ polyme GMA-co-LMA vẫn bám dính tốt trên bề mặt vải nhờ các nhóm chức epoxy không những có khả năng tạo liên kết cộng hóa trị với nhóm hydroxy mà còn có khả năng bám dính vật lý trên bề mặt sợi vải.

Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp được các copolyme glycidylmethacrylate và alkylmethacrylate bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do có độ phân tán khối lượng phân tử khoảng 2, khối lượng phân tử đạt từ 60.000 đến 160.000 đvC. Tỷ lệ monome trong sản phẩm polyme thu được xấp xỉ tỷ lệ monome đưa vào dung dịch lúc đầu. Các kết quả đo cho thấy các mẫu vải được phủ bởi copolyme GMA-co-LMA có độ bền cao nhất. Lớp phủ polyme siêu kỵ nước có độ bền cao khi tiếp xúc liên tục với nước trong môi trường hơi nước bão hòa, bền với bột giặt và có khả năng giữ tính chất siêu kỵ nước đến 25 lần giặt bằng dung dịch xà phòng. Vải sau khi tạo lớp phủ polyme vẫn giữ tính thoáng khí như ban đầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S. Kumar, S. Krishnan, S.K. Samal, S. Mohanty, S.K. Nayak (2019), "Polymer nanocomposites coating for anticorrosion application", *Advances in*

Chemical and Materials Engineering, pp.254-294. DOI: 10.4018/978-1-5225-7838-3.ch009.

[2] H. Teisala, M. Tuominen, J. Kuusipalo (2014), "Superhydrophobic coatings on cellulose- based materials: fabrication, properties, and applications", *Advanced Materials Interfaces*, **1**(1), p.1300026.

[3] O.C. Monteiro, M.H.M. Mendonça, M.I.S. Pereira, J.M.F. Nogueira (2006), "Preparation of lead and tin oxide thin films by spin coating and their application on the electrodegradation of organic pollutants", *J. Solid State Electrochem.*, **10**, pp.41-47.

[4] H. Zhao, K.Y. Law, V. Sambhy (2017), "Fabrication, surface properties, and origin of superoleophobicity for a model textured surface", *Langmuir*, **27**, pp.5927-5935.

[5] S.V. Gnedenkov, V.S. Egorkin, S.L. Sinebryukhov, I.E. Vyalyi, A.S. Pashinin, A.M. Emelyanenko, L.B. Boinovich (2013), "Superhydrophobic composite coatings on the surface of magnesium alloy", *Вестник ДВО РАН*, **5**, pp.3-11.

[6] V.V. Klimov, S.A. Repin, E.V. Bryuzgin, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov (2017), "Stability investigation of superhydrophobic properties of the aluminum surface modified by copolymers of fluoroalkyl methacrylates", *Izvestia Volgograd State Technical University, Series "Chemistry and technology of hetero-organic monomers and polymer materials"*, **3**(198), pp.82-88.

[7] H. Saeed, J.T. Mohammad, S.S.A. Seye (2018), "Superhydrophobic surface based silica nanoparticle modified with diisocyanate and short and long normal chain alcohols", *Asian Journal of Nanoscience and Materials*, **1**(2), pp.74-80.

[8] Z. Huang, J. Li, F. Wang, X. Yan and Y. Wei (2015), "Fabrication of superhydrophobic surface with discarded silicone under arc exposure", *RSC Advances*, **125**, pp.103739-103743.

[9] N. Ishikawa and Y. Kobayashi (1979), "Fluorine compounds - chemistry and application", *Mir, Moscow*, 280p.

[10] H. Yang, P. Pi, Z. Yang, Z. Lu, R. Chen (2016), "Design of a superhydrophobic and superoleophilic film using cured fluoropolymersilica hybrid", *Applied Surface Science*, **388**, pp.268-273.

[11] T. Lü, D. Qi, D. Zhang, Q. Liu, H. Zhao (2016), "Fabrication of self-cross-linking fluorinated polyacrylate latex particles with core-shell structure and film properties", *Reactive and Functional Polymers*, **104**, pp.9-14.

[12] V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, M.D. Le, E.A. Zelenova, T.H. Nguyen, A.V. Navrotsky, H. Nishide, and I.A. Novakov (2016), "An investigation of the hydrophobic property stability of grafted polymeric coatings on a cellulose material surface", *Polymer Science, Series D*, **9**(4), pp.364-367.

[13] E.V. Bryuzgin, V.V. Klimov, D.M. Le, T.H. Nguyen, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov (2017), "Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface", *Surface Innovations*, **5**(3), pp.147-153.

[14] L.B. Boinovich, A.G. Domantovskiy, A.M. Emelyanenko, A.S. Pashinin, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, P.N. Saltuganov (2014), "Femtosecond laser treatment for the design of electro-insulating superhydrophobic coatings with enhanced wear resistance on glass", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**(3), pp.2080-2085, DOI: 10.1021/am4051603.

[15] M.D. Le, P.O. Belukhina, O.O. Belukhina, N.G. Smirnova, V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, A.V. Navrotsky (2016), "Fiberboard modification with glycidyl methacrylate and alkyl methacrylate copolymers to improve water resistance of material", *Izvestia Volgograd State Technical University, Series "Chemistry and technology of hetero-organic monomers and polymer materials, Volgograd*, **12**(191), pp.145-151.

[16] E.V. Bryuzgin, V.V. Klimov, O.V. Dvoretzkaya, L.D. Manh, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov (2014), "Hydrophobization of cellulose-containing materials with fluoroacrylic polymers and fatty carboxylic acids", *Russian Journal of Applied Chemistry*, **87**, pp.1119-1125.