

基于层层自组装技术构筑棉织物超疏水表面

张维,邢红立,皇甫志杰

(河北科技大学 纺织服装学院,河北 石家庄 050018)

摘要:文中基于仿生超疏水理论,将溶胶-凝胶法制得的纳米二氧化硅粒子与阳离子聚电解质聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)通过静电层层自组装作用交替沉积在棉织物表面构筑粗糙结构,随后用低表面能物质十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS)和十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)进行修饰以实现超疏水效果。使用扫描电子显微镜对织物表面形貌进行表征,通过水接触角、滑移角测定评价其疏水性能。结果表明:溶胶-凝胶法制备的纳米二氧化硅为单分散性良好的规则球形,平均粒径为280~300 nm;当棉织物表面组装(SiO_2 -PAH)层数为7、修饰剂为FAS时,棉织物表面水接触角为 150.27° ,滑移角 6.67° ,具备超疏水性。

关键词:超疏水;纳米二氧化硅;聚烯丙基胺盐酸盐;层层自组装;棉织物

中图分类号:TS 195.1

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2019)10-0023-05

Construction of Super-Hydrophobic Cotton Fabric Based on Layer-By-Layer Self-Assembly Technology

Zhang Wei, Xing Hongli, Huangfu Zhijie

(College of Textile and Garments, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: Based on the biomimetic superhydrophobic theory, the nano-silica particles prepared by sol-gel method and the cationic polyelectrolyte-polyallylamine hydrochloride(PAH) were alternately deposited on the surface of the cotton fabric by electrostatic layer self-assembly. The surface of the finished cotton fabric was then modified with low surface energy materials heptafluorodecyltrimethoxysilane(FAS) and cetyltrimethoxysilane(HDTMS) in order to achieve super-hydrophobic effect. The functional morphology of the fabric was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The hydrophobic properties were evaluated by water contact angle (WCA) and water slip angle (WSA). The results show that the nano-silica particles prepared are mono-disperse with regular spherical shape and an average particle size of 280~300 nm. When the assembled number of (SiO_2 -PAH) is 7 and the modifier is FAS, the cotton fabric is super-hydrophobic with WCA of 150.27° and WSA of 6.67° .

Key words: Superhydrophobic; Nano-Silica; Poly(Allylamine Hydrochloride); Layer-By-Layer Assembly; Cotton Fabric

在自然界中,植物、昆虫和鸟类的羽毛都有拒水作用,例如荷叶、水稻叶、蝴蝶翅膀、蚊子眼睛等都具有极好的拒水性,这些特殊现象的存在为人类设计拒水结构提供了新的视角与灵感^[1]。荷叶作为

“出淤泥而不染,濯清涟而不妖”的代言词,其自净能力也给了人们疏水的启发,当水落到荷叶上形成水珠,这些水珠不能稳定地停留在荷叶表面,只要稍微摆动荷叶,水珠就会滚落同时带走表面污渍,从而

保证荷叶表面的干净,荷叶表面的自清洁效果又称荷叶效应^[2]。受荷叶表面的启发,提高表面的粗糙度并降低其表面能可以显著增强其表面的疏水性^[3]。一般地,当物体表面静态接触角大于 120.00° 时,通常

基金项目:石家庄市科学技术研究与发展计划(191190551A);河北科技大学博士科研基金(1181196)。

获奖情况:“第31届(2018年)全国针织染整学术研讨会”优秀论文。

作者简介:张维(1984—),女,讲师,博士。主要从事纺织材料功能界面处理技术的研究。

称其具有疏水性;当织物表面的静态接触角大于 150.00° 时, 滑移角小于 10.00° 通常称其具有超疏水性^[4]。

构造粗糙表面较为成熟的方法主要有模板法、相分离法、溶胶-凝胶法、静电纺丝法、层层自组合法^[5], 其中层层自组合法是最简单经济的方法。所谓层层自组合法, 就是利用逐层交替沉积的原理, 通过带相反电荷的阴阳离子之间相互作用(如化学键)自发地在基体表面形成结构完整、性能稳定、具有某种特定功能的多层膜复合结构的一项技术^[6]。目前利用纳米材料与聚电解质的层层自组合法制备超疏水表面已有诸多研究。李西营等^[7]利用层层自组合法在玻璃表面沉积二氧化硅纳米颗粒和聚丙烯球, 高温烧结去除苯乙烯球后在玻璃基底上构筑由纳米二氧化硅颗粒组成的阶层纳米粗糙微观结构, 然后用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS)进行表面疏水化处理制备透明超疏水表面, 该表面与水的接触角可达 166.00° ; Jisr et al^[8]利用层层自组合法得到含氟聚电解质和棒状黏土复合的超疏水表面, 在组装过程中黏土发生聚集, 形成微米尺度的聚集体。黏土堆积造成的粗糙表面与含氟聚电解质的低表面能的共同作用使得表面的疏水性质显著提高, 接触角达 168.00° , 滞后角 13.00° ; Zhai et al^[9]用静电自组合法得到蜂窝状的聚电解质表面, 然后在表面引入无机纳米硅颗粒提高表面的粗糙度, 经含氟硅烷疏水修饰后, 得到超疏水表面; Han et al^[10]用氧化锆和氧化硅的纳米颗粒来提高粗糙度, 得到有机-无机杂化超疏水表面, 但是组装次数显著降低, 而且通过在薄膜

中引入交联剂对表面进行交联后, 提高表面的硬度和强度; Ji et al^[11]利用聚电解质自组装多层膜技术, 制备过程中无须添加纳米粒子即形成多级结构的粗糙表面, 经疏水处理后, 表面具有优异的疏水性, 接触角达 172.00° , 滑移角为 5.50° 。

基于以上研究基础, 本试验以纯棉织物为对象, 选取带负电荷的纳米二氧化硅粒子和阳离子聚电解质在其表面进行层层组装以构建多尺度粗糙结构, 随后用低表面能物质修饰制备超疏水表面, 主要探讨二氧化硅粒子与聚电解质的组装层数对织物表面粗糙度及超疏水性能的影响。

1 试验

1.1 材料及仪器

织物: 纯棉布(河北名世锦簇纺织有限公司)。

试剂: 98%正硅酸乙酯(TEOS, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 25%~28%氨水(化学纯, 石家庄市试剂厂), 无水乙醇(分析纯, 石家庄新宇三阳有限公司), 乙酸(分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司), 50%聚烯丙基胺盐酸盐(PAH, 山东鲁岳化工有限公司), 97%十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS, 京辰工有机硅材料有限公司), 97%十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS, 南京全希化工有限公司), 去离子水。

仪器: ZNCL-T250 型智能磁力搅拌器(巩义市科瑞仪器有限公司), 1730QT 型超声波震荡器(苏州江东精密仪器有限公司), TG16-WS 型台式高速离心机(湖南湘仪试验室仪器开发有限公司), CP114 型电子天平(上海奥豪斯仪器有限公司制造), 101-1 型电热鼓风干燥器(天津市泰斯特仪器有限公司), LS-POP(9)激光粒度分析仪(珠海欧美克仪器有限公司), S-4800-I

型场发射扫描电镜(日本 HITACHI 公司), X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司), Q50 型 TGA 分析仪(美国 TA 公司), JC2000D1 型接触角测量仪(上海中晨科技有限公司)。

1.2 纳米二氧化硅的制备

纳米二氧化硅由溶胶-凝胶法制得^[12]。在室温条件下分别称取 100 mL 无水乙醇, 15 mL 25%的氨水以及 3 mL 去离子水, 依次加入到 250 mL 三口瓶中, 加入完用磁力搅拌器搅拌 0.5 h 充分混合均匀, 然后均匀升温至 40°C , 在 1.0 h 内逐滴加 10 mL TEOS 溶液, 然后保持恒温搅拌 3.0 h。反应完成的产物用超声波震荡 30 min, 然后用台式高速离心机离心纳米 SiO_2 溶液, 随后清洗该溶液, 在清洗过程中, 需用乙醇清洗 2 次、去离子水清洗两次, 处理后于烧杯中待用。使用前加入适量蒸馏水配制 1%的纳米二氧化硅溶液, 超声波震荡 30 min 使二氧化硅分散均匀。

1.3 聚电解质的配制

取 20 mL 50%的 PAH 溶解于 980 mL 去离子水中, 配制成浓度为 1%的 PAH 溶液, 充分搅拌均匀后用 NaOH 调节 pH 值为 7.0~7.5, 搅拌均匀放置 24.0 h 待用。

1.4 低表面能物质的配制

取 2 mL FAS 或 HDTMS 溶液加入 98 mL 乙醇溶液, 醋酸调制 pH 值为 3.0~5.0, 恒温搅拌 1.0 h 后静置待用。

1.5 SiO_2 -PAH 在棉织物表面的双层组装

首先裁剪 $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ 纯棉织物, 去离子水充分清洗后将织物放在 100°C 的环境下烘干 20 min, 称量织物质量。将处理过的织物沉浸在 1%的纳米 SiO_2 溶液中, 浸渍 10 min 后用去离子水清洗 3 次, 放入

烘箱中烘干,取出后将织物浸渍在 1% 的 PAH 溶液中,去离子水清洗 3 次后放入烘箱中烘干,如此完成对织物的(SiO_2 -PAH)双层组装。交替组装不同层数的纳米 SiO_2 和 PAH,在棉织物表面形成 (SiO_2 -PAH) $_n$ 的化学组装结构。

1.6 疏水剂对棉织物的修饰

将组装完毕的织物放入 2% 的 FAS 或 HDTMS 混合溶液中处理 1.0 h,然后再用乙醇清洗 3 次,之后于烘箱中低温烘干。

在试验过程中,织物分别命名如下:未被处理的棉织物命名为 Cotton,只组装 1 层 SiO_2 的织物为 Si-C,组装 (SiO_2 -PAH) $_n$ 且被十七氟癸基三甲氧基硅烷修饰的织物命名为 Hydrophobic FAS 简称 Hf1,组装层数为 1 层的名称为 Hf1,组装层数为 2 层的为 Hf2,依次类推。组装 (SiO_2 -PAH) $_7$ 且被十六烷基三甲氧基硅烷修饰的织物命名为 Hydrophobic HDTMS,简称 Hh7。

1.7 测试与表征

1.7.1 纳米二氧化硅粒径

取少量纳米二氧化硅粉末放入适量蒸馏水中,在超声条件下充分分散,使用 LS-POP 激光粒度分析仪对纳米粒子的粒径和分布进行测试。

1.7.2 织物表面形貌分析(SEM)

将待测品粘贴在导电胶上,于真空条件下喷金处理 40 s,随后使用 S-4800-I 型场发射扫描电镜观察样品的表面形貌。

1.7.3 X 射线衍射(XRD)

将用溶胶-凝胶法制备出的二氧化硅纳米分散体在 40 ℃ 的真空烘箱中干燥,在 4~75℃ 条件下,用 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构^[13]。

1.7.4 疏水性能

接触角测试:使用接触角测量

仪于样品上竖直方向滴水滴,水滴体积约为 5 μL ,通过计算机拍摄水滴静置图像,利用 Drop Shape Analysis 软件分析水接触角的大小,测试 5 次,取平均值。

滑移角测试:将待测织物平铺并固定于样品台上,竖直方向滴体积约 10 μL 的水滴于样品上,逆时针方向缓慢倾斜样品台,待水滴完全滑落时记录下样品台倾斜角度,即为样品滑移角,测量 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 纳米二氧化硅粒径分析

图 1 为在不同放大倍数下的 SiO_2 粒子的扫描电子显微镜图像。

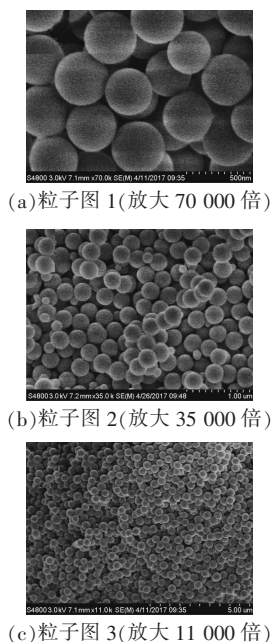


图 1 纳米 SiO_2 粒径的扫描电子显微镜图像

由图 1 可知,采用溶胶-凝胶法制得的纳米 SiO_2 平均粒径为 280~300 nm,且粒子呈规则球形,单分散性良好。

2.2 织物表面形貌分析(SEM)

纯棉织物及经过不同方法处理后织物表面 SEM 图像如图 2 所示。

由图 2a 可知,未经过处理的

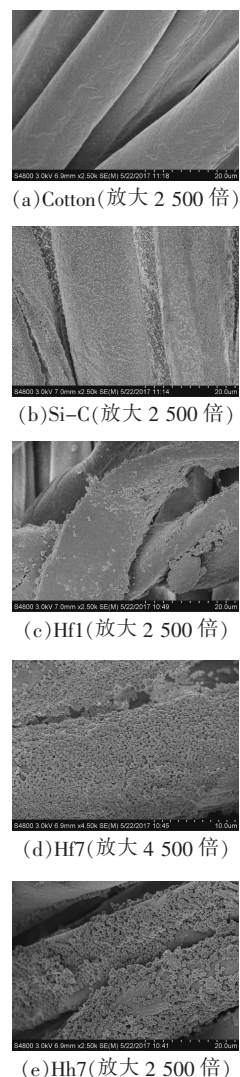


图 2 织物表面 SEM 图像

棉织物表面非常平滑,有天然的纵向纹路;由图 2b 可知,将溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 粒子沉积到棉织物表面后,织物表面被粒子均匀覆盖;由图 2c 可知,组装 1 层 (SiO_2 -PAH)且使用 PAS 修饰后,除了纳米粒子,纤维表面的光滑消失不见而是被一层类似蜡状物质所覆盖;由图 2d 和图 2e 可以看出,组装层数增加,织物表面纳米粒子数量增加,但使用 FAS 修饰后的织物表面(图 2d),其均匀度更好,织物表面的粗糙度更为均一。

2.3 X 射线衍射

溶胶-凝胶法制备的纳米 SiO_2 的 X 射线衍射图如图 3 所示。

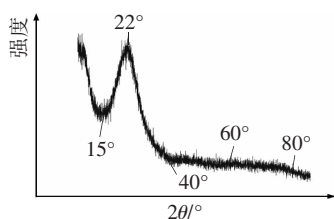


图 3 纳米二氧化硅的 XRD 图

由图 3 可知,在 $2\theta=22^\circ$ 附近出现一个馒头峰,这与二氧化硅的特征峰标准卡片(JCPDS29-0085)一致,表明所制备二氧化硅主要以无定形硅形式存在^[13]。

2.4 疏水性能

2.4.1 接触角

参照 1.7.4 测试不同层数组装及经过不同处理棉织物的接触角,测试 5 次不同的位置取平均值,结果如表 1 所示,测量水滴与织物接触角静态图片如图 4 所示。

表 1 水接触角测试结果

织物名称	水接触角/(°)
Cotton	0
Si-C	90.00
Hh7	142.80
Hf1	110.01
Hf2	129.01
Hf3	133.40
Hf4	141.01
Hf5	141.81
Hf6	148.29
Hf7	150.27

由表 1 可知,对于未经整理的棉织物遇水即湿;只组装 1 层纳米硅球的棉织物,其接触角大约为 90.00° ,当组装 1 层且被 FAS 修饰时,其接触角达到 110.01° ,组装双层时,棉织物水接触角为 129.01° ,达到了疏水效果;随着组装层数增加,接触角逐渐增大,当组装层数为 7 且修饰剂为 FAS 时棉织物的接触角大于 150.00° 。

由图 4 可知,组装 $(\text{SiO}_2\text{-PAH})$ 1 并经 FAS 修饰的棉织物(图 4a)

和组装 $(\text{SiO}_2\text{-PAH})$ 7 并经 HDTMS 修饰的棉织物(图 4c),水滴与棉织物的接触面积较多;当组装层数增加到 7 并用 FSA 整理时,水滴在织物表面呈现出接近圆形的形态,因而接触角也较大。

2.4.2 滑移角

参照 1.7.4 测试不同层数组装及处理后棉织物的滑移角,结果如

表 2 示,测量水滴与织物接触状态如图 5 所示。

由表 2 可知,组装 1 层纳米二氧化硅或是只组装 1 层 $\text{SiO}_2\text{-PAH}$ 并经 FAS 在整理的棉织物来说,滑移角均大于 45.00° ;随着组装层数的增加,滑移角逐渐变小直至组装 5 层以上接近 10.00° ;组装 6 层时,滑移角已小于 10.00° ,结合上述接

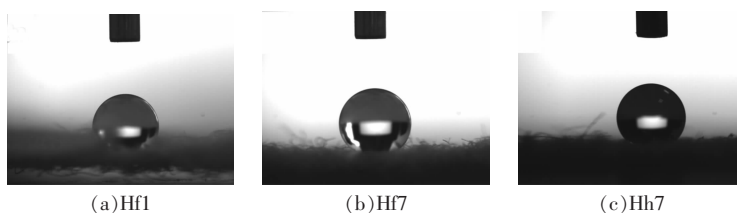


图 4 水滴接触角测试图

表 2 滑移角测试结果

(°)

织物名称	第 1 次测量	第 2 次测量	第 3 次测量	平均滑移角
Si-C	>45.00	>45.00	>45.00	>45.00
Hh7	12.00	13.00	10.00	11.67
Hf1	>45.00	>45.00	>45.00	>45.00
Hf2	30.50	31.00	31.00	30.83
Hf3	25.50	24.00	24.50	25.00
Hf4	19.50	23.50	22.50	21.83
Hf5	11.00	13.00	9.00	11.00
Hf6	10.00	6.00	6.50	7.50
Hf7	8.00	7.00	5.00	6.67

注:未处理的棉织物沾水即湿,滑移角为 0° 。

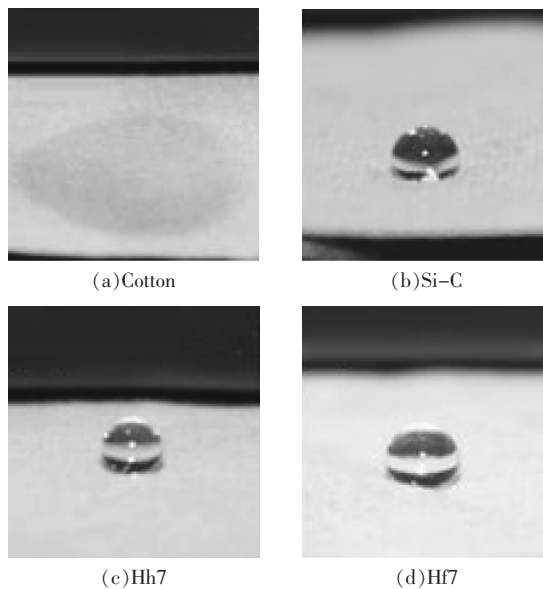


图 5 水滴在织物表面的图片

触角的测量结果,织物在组装 7 层 SiO₂-PAH 并经 FAS 修饰后,达到了超疏水效果。

由图 5a 可知,纯棉织物表面存在大量羟基,显示出良好的亲水性;图 5b 显示 Si-C 织物表面水滴呈半球形,接触角约为 90.00°;图 5d 当水滴滴在 H7 织物表面上时,水滴呈球形,表现出良好的超疏水性;图 5c 水滴在 Hh7 织物表面,水滴近似球形,水接触角为 140.00°。

3 结论

3.1 溶胶-凝胶法制备的二氧化硅粒子是平均粒径为 280~300 nm 的纳米级无定形态粉末;通过组装不同层数的 SiO₂-PAH,可实现织物对接触角和疏水性的调控作用。

3.2 扫描电子显微镜和水接触角测试结果表明,组装层数越多,纤维表面硅球数量越多,织物表面粗糙度越大,水接触角越大。组装 7 层时,即(SiO₂-PAH)7 时,纤维表面几乎被硅球完全覆盖。

3.3 当 SiO₂-PAH 层数为 7 时,纳米粒子在纤维表面呈现均匀而密集分布状态,构建了初级的粗糙结构,随后使用 FAS 酯化,可获得水接触角为 150.27°、滑移角 6.67° 的棉织物表面。

参考文献

- [1] YANG H L, SUN Y F, SHEN J J, et al. Microstructure and properties of Fe-based coating on column surface formed by high frequency induction cladding [J]. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2012, 2 (1): 76-94.
- [2] 朱平. 功能纤维及功能纺织品[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006.
- [3] 张龙. 超疏水表面的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [4] 喻华兵, 潘洪波, 李瑞丰. 二氧化硅/聚氨酯超疏水复合涂层的制备及应用[J]. 中北大学学报, 2014, 35 (2): 152-

156.

- [5] 李昊原, 谷笑雨, 刘丽艳, 等. 超疏水表面的研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45 (12): 2347-2350.
- [6] DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites[J]. Sci, 1997, 277 (5330): 1232-1237.
- [7] 李西营, 李萌萌, 师兵, 等. 层层自组装制备透明超疏水表面[J]. 广州化工, 2013, 41 (22): 92-94.
- [8] JISR R M, RMAILE H H, SCHLENOFF J B. Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from perfluorinated polyelectrolytes [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44 (5): 782-785.
- [9] ZHAI L, CEBECI F C, COHEN R E, et al. Stable superhydrophobic coatings from polyelectrolyte multilayers [J]. Nano Lett., 2004, 4 (7): 1349-1353.
- [10] HAN J T, ZHENG Y, CHO J H,

et al. Stable superhydrophobic organic-inorganic hybrid films by electrostatic self-assembly[J]. Phys. Chem., 2005, 109 (44): 20773-20778.

[11] JI J, FU J, SHENG J. Fabrication of a superhydrophobic surface from the amplified exponential growth of a multilayer[J]. Adv. Mater., 2006, 18 (11): 1441-1444.

[12] ZHANG J, JIN J, ZHAO H Y. Surface-initiated free radical polymerization at the liquid-liquid interface: A one-step approach for the synthesis of amphiphilic janus silica particles[J]. Langmuir, 2009, 25 (11): 6431-6437.

[13] 梁向辉, 钟伟强. X 射线衍射仪的维护与使用[J]. 分析仪器, 2015 (5): 89-91.

收稿日期 2019 年 2 月 11 日

信息直通车

《针织工业》官方微信邀您访问!

《针织工业》微信公众平台是针织行业重要的资讯与技术平台。登录微信加关注,您即可以通过微信与我们进行互动交流,并可以每天获得即时的行业新闻、企业动态、技术知识、经营管理等信息资讯,提前了解每期《针织工业》刊登内容,而且微信平台特别开设印花、圆机、面料、检测等专栏,让您关注一个微信号可知行业技术动态,学习行业知识。

关注方法:微信搜索针织工业官方微信“zzgy1973”或扫描二维码加关注。

关注微信后,本刊作者输入“3”并按提示回复,即可成为微信会员,享有随时查询稿件信息和发表进度,反馈文章信息等权益。普通读者也可申请微信会员,回复“申请+姓名”,并按照回复提示输入信息,即可享有微信会员权益,并享有加入针织工业微信会员精英 QQ 群(93279812)与大家互动交流的权益。

