

仿蝶翅超疏水涂层的制备研究

赵明远 王煦漫* 张彩宁 段凯迪

(西安工程大学纺织与材料学院,西安 710048)

摘 要 以丙烯酸六氟丁酯(HFBA)和含双键的硅树脂(SR)共聚合成疏水乳液,涂敷在棉织物表面上,然后再涂敷十六烷基二甲基苄基氯化铵(HDBAC)改性的蒙脱土(MMT),制备出超疏水涂层。对产物进行了 XRD 和扫描电镜分析,并考察了单体质量比、疏水乳液及 MMT 涂覆次数对棉织物疏水性能的影响。结果表明,制备的乳液-蒙脱土复合涂层在棉织物表面形成了类似蝶翅表面的微米-纳米二级结构。当单体 SR 与 HFBA 的质量比为 5:18,乳液和 MMT 分散液浸涂分别为 3 次和 2 次时,可使棉织物表面获得良好的超疏水性,接触角可达 159.11°。

关键词 仿蝶翅,超疏水,涂层,蒙脱土,棉织物

Preparation study on superhydrophobic coating mimicking butterfly wing

Zhao Mingyuan Wang Xuman Zhang Caining Duan Kaidi

(Textile and Material College, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract Hydrophobic emulsion was prepared by copolymerization of HFBA and SR, and coated on cotton fabrics. Then the resulting cotton fabrics were coated by HDBAC modified MMT dispersion, so the super hydrophobic coating was obtained. The obtained products were characterized by XRD and SEM. The influence of the monomer mass ratio, the emulsion dipping time and MMT suspension dipping time on the hydrophobic property were studied. The results showed that the emulsion-MMT composite coating formed a butterfly wing-like micro-nano double-level structure on the surface of cotton fabric. When the monomer mass ratio, the emulsion dipping time and the MMT suspension dipping time were 5:18, 3 times and 2 times, the cotton fabric surface achieved super hydrophobicity, and the water contact angle was 159.11°.

Key words mimicking butterfly wing, super hydrophobicity, coating, montmorillonite, cotton fabric

近年来,受自然界中超疏水与自清洁现象的启发^[1-2],制备超疏水表面在工业和学术界引起了广泛关注^[3-7],科研人员制备出了各种超疏水表面^[8],它们在油水分离、防雾、防覆冰、自清洁、抗菌等领域具有重要的应用前景^[9]。蝴蝶翅膀表面有排列规整的微米级鳞片^[10],因而具有超疏水性,这种超微结构为制备超疏水表面提供了新的思路。蒙脱土(MMT)是一类典型的由纳米厚度的带负电的硅酸盐片层依靠静电作用堆积在一起的土状矿物,因其分散性、膨胀性、吸水性和价格低廉等而被广泛应用^[11]。MMT 经插层改性后,片层厚度显著减小,可达到纳米级尺寸,是构建微纳片层超疏水表面的理想材料。目前,超疏水表面主要是以颗粒状和棒状纳米材料进行构建^[3],而以片状纳米材料进行构

建的方法尚未见报道。本研究选用硅树脂(SR)作为大分子单体与含氟单体丙烯酸六氟丁酯(HFBA)共聚反应得到疏水乳液,再与经十六烷基二甲基苄基氯化铵(HDBAC)改性的钠基 MMT 复合制得“仿蝶翅”结构的超疏水涂层。通过扫描电镜对该涂层进行了形貌分析,并对影响其疏水性能的因素进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

HFBA(工业级),武汉赛沃尔化工有限公司;钠基 MMT(工业级),浙江丰虹新材料股份有限公司;SR(工业级),济南硅科新材料有限公司;HDBAC(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0324);西安工程大学研究生创新基金项目(CX201716);大学生创新创业训练项目(1718)

作者简介:赵明远(1990-),男,硕士研究生,主要从事高分子纳米复合材料方面的研究。

联系人:王煦漫(1970-),男,副教授,博士,从事吸附材料、超疏水材料等功能材料的研究。

1.2 仿蝶翅超疏水涂层的制备

1.2.1 钠基 MMT 的改性

称取 1.79g HDBAC 溶于 400mL 去离子水中,加热至 80℃ 时加入钠基 MMT 分散液,搅拌 1h 后,将分散液离心,清洗、烘干并研磨,即得改性 MMT。

1.2.2 疏水乳液的聚合

分别将 55g 去离子水、0.5g 司班-20、0.5g 十二烷基苯磺酸和 50mg 过硫酸铵加入三口瓶中,升温至 80℃,加入 HFBA 和 SR,在 80℃ 反应 5h,即得疏水乳液。

1.2.3 超疏水涂层的制备

取清洗后的棉织物,浸入疏水乳液中,室温下搅拌 10min,放入烘箱干燥,即可得到疏水乳液涂层织物。

将改性的 MMT 分散在溶剂中,超声波分散 10min 后,将乳液处理过的棉织物浸入,搅拌 5min 后烘干,得到超疏水涂层棉织物。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD-7000 型,日本岛津制作所)对改性 MMT 进行 XRD 分析;用场发射扫描电镜(Quanta-450 型,英国牛津公司)观察涂层织物表面的微观形貌;用接触角测量仪(JW-360A 型,承德市成惠有限公司)测定织物表面的静态接触角。

2 结果与讨论

2.1 样品分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为钠基 MMT 和 HDBAC 改性 MMT 的 XRD 谱图。从图中可以看出,HDBAC 改性 MMT 层状结构的 001 面衍射峰($2\theta=5.28$)仍然存在,但相对于钠基 MMT 的衍射峰($2\theta=7.10$)明显向左侧发生了偏移,经计算其片层间距为 1.67nm,比钠基 MMT 的片层间距 1.24nm 有明显增大,说明 HDBAC 分子已进入 MMT 片层之间。

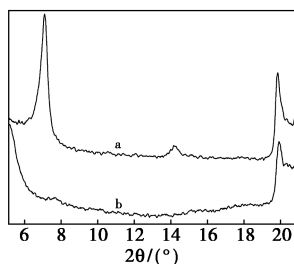


图 1 钠基 MMT(a)和 HDBAC 改性 MMT(b)的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 分析

图 2 为疏水乳液和经 MMT 分散液浸涂后棉纤

维的 SEM 图。由图可见,疏水乳液浸涂后棉纤维表面上形成了微米级粗糙结构,经 MMT 分散液浸涂后棉纤维表面上形成了更加精细的微结构,该结构是由疏水性乳液和改性 MMT 共同构成,微米级粗糙结构表面被大量的片状 MMT 覆盖,单个片层大小约为 $1\sim 5\mu\text{m}$,厚度约为 $1\sim 10\text{nm}$,而且 MMT 各个片层之间彼此分散,较为均匀成角度分布于纤维表面上,与蝶翅表面的微观形貌较为相似^[10]。

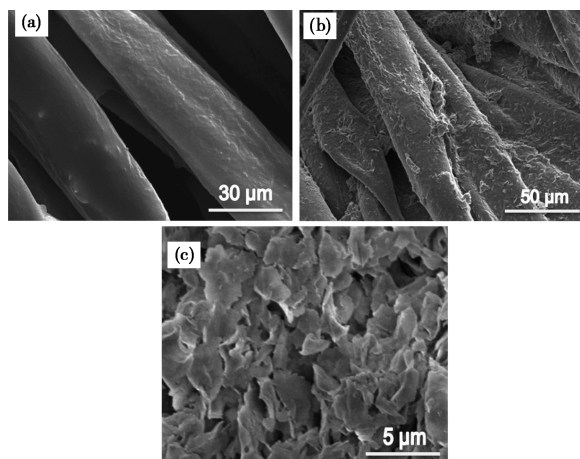


图 2 疏水乳液和经 MMT 分散液浸涂后棉纤维的 SEM 图
[(a)疏水乳液;(b)MMT 分散液($\times 5000$ 倍);
(c)MMT 分散液($\times 50000$ 倍)]

2.2 不同单体质量比的乳液对织物疏水性能的影响

合成了不同单体质量比的疏水乳液,并研究了其对织物疏水性能的影响,结果见表 1。

表 1 不同单体质量比的乳液对织物疏水性能的影响

单体质量比/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3:18	4:18	5:18	6:18
SR:HFBA				
接触角/(°)	140.03	142.72	147.22	132.29

从表 1 可以看出,随着 SR 与 HFBA 质量比的增大,织物的接触角逐渐增大。当 SR 与 HFBA 的质量比为 6:18 时,接触角反而减小。这是由于 SR 过量时会发生自聚现象,生成块状均聚物,导致合成的乳液不稳定,从而使浸涂的棉织物疏水性明显下降。故选择 SR 与 HFBA 的最佳质量比为 5:18。

2.3 乳液浸涂次数对织物疏水性能的影响

用 5g SR 和 18g HFBA 合成的乳液浸涂棉织物,研究浸涂次数对棉织物疏水性能的影响,结果见表 2。

表 2 乳液浸涂次数对织物疏水性能的影响

浸涂次数	1	2	3	4	5
接触角/(°)	131.19	137.47	147.22	147.10	147.12

从表 2 可以看出,随着浸涂次数的增加,织物的接触角逐渐增大;当浸涂 3 次时,接触角可达 147.22°。进一步增加浸涂次数,其接触角基本保持不变,但棉织物的柔顺性则显著下降。浸涂 3 次时棉织物具有最好的疏水性和柔顺性。

2.4 MMT 分散液浸涂次数对织物疏水性能的影响

对已用乳液浸涂 3 次的棉织物,再以 MMT 分散液浸涂,研究其浸涂次数对棉织物疏水性能的影响,结果见表 3。

表 3 MMT 分散液的浸涂次数对织物超疏水性能的影响

浸涂次数	0	1	2	3	4
接触角/(°)	147.22	150.19	159.11	159.22	159.03

从表 3 可以看出,MMT 分散液浸涂后 1 次后,接触角即可达到 150.19°,即棉织物表面获得超疏水性能。当浸涂 2 次后,接触角增大到 159.11°。继续增加浸涂处理次数,棉织物的接触角基本不变。这是因为 MMT 分散液处理 2 次时,片层 MMT 就已较为完全地覆盖到棉织物表面,再增加浸涂次数,棉织物表面形貌几乎没有变化。故选择 MMT 分散液浸涂次数为 2 次。

图 3 为乳液浸涂与超疏水棉织物的接触角图。常规棉织物由于表面有大量的羟基而具有良好的亲水性,水滴在其表面会迅速渗透,接触角接近 0°。在其表面涂覆疏水乳液后,接触角可达 147.22°,即棉织物表面由亲水性转变为良好的疏水性[图 3(a)]。这首先是因为乳液中共聚物附着在棉纤维表面上,形成了微米级的粗糙结构[图 2(a)],赋予织物一定的疏水性;其次是因为乳液中的共聚物含有大量的硅元素和氟元素,因而具有很低的表面能,涂覆在棉纤维表面上可显著降低其表面能。再在疏水性棉织物表面浸涂 MMT 分散液后,纤维表面又形成纳米级的粗糙结构[图 2(c)],使织物表面获得超疏水性能,水滴在超疏水棉织物的表面呈稳定的“球”状[图 3(b)]。由此可见,棉织物的超疏水性是由其表面的微米-纳米二级复合结构和低表面能化学组成的共同作用产生的。

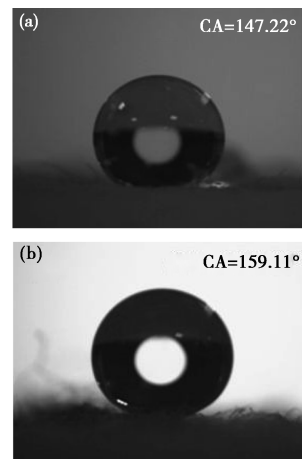


图 3 乳液浸涂(a)与超疏水(b)棉织物的接触角图

根据 Cassie 的理论,在这种微米-纳米二级复合结构的超疏水棉织物表面,由于 MMT 微片层间的结构尺度(1~10nm)远小于水滴的尺度(直径约为 2.12mm),水滴只能停留在粗糙固体表面的沟槽上部,而不能完全浸入沟槽内部,故空气在水滴下方形成“空气垫”,将水与织物分隔开。因此,表观上的水-棉织物的接触面实则是由水-棉织物-空气共同组成。水滴在这种复合二级结构表面处于一种复合润湿状态,水滴下的“空气垫”赋予织物良好的超疏水性。

根据 Cassie 理论^[12],表观接触角需要满足式(1)。

$$\cos\theta_* = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (1)$$

式中, θ_* 为水滴在超疏水棉织物表面的接触角($\theta_*=159.11^\circ$); θ 为修饰后的平整蒙脱土表面的接触角,°; f_1 及 f_2 分别为水滴与超疏水棉织物接触面积中固体和空气所占的面积分数。

测得用压片机压平改性 MMT 的 $\theta=83.25^\circ$ 。将 $\theta_*=159.11^\circ$ 和 $\theta=83.25^\circ$ 代入式(1),计算得到 $f_2=93.40\%$,说明在水滴与超疏水棉织物表面的总接触面积中,与沟槽中的空气接触面积占 93.40%,而与纤维表面的实际接触面积仅占 6.60%。因此,棉织物表面的微米-纳米二级结构是形成棉织物超疏水特性的主要原因。

3 结论

采用疏水乳液和改性 MMT 对棉织物浸涂制备出超疏水涂层。当 SR 与 HFBA 的质量比为 5:18,乳液浸涂 3 次,MMT 分散液浸涂 2 次时,棉织物具有良好的超疏水性,接触角可达 159.11°。制备的乳液-MMT 复合涂层在棉织物表面形成了类似蝶翅表面的微米-纳米二级结构。

(下转第 133 页)