

基于 SiO₂ 气凝胶的超疏水功能棉织物的制备及性能研究

顾晓茵 徐丽慧* 张旋宇 张怡蓓 寿铭洋 宋俊 周思敏

(上海工程技术大学服装学院,上海 201620)

摘要 以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体,通过溶胶-凝胶反应和常压干燥法实现了二氧化硅(SiO₂)气凝胶的制备;并将 SiO₂ 气凝胶与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合应用到棉织物上,制备了超疏水功能棉织物。分别探讨了制备 SiO₂ 气凝胶和超疏水棉织物的主要影响因素。结果表明,在草酸与 MTMS 摩尔配合比为 $1.6 \times 10^{-4}:1$,凝胶化温度为 40℃,老化温度为 40℃ 条件下,制备的 SiO₂ 气凝胶具有连续多孔微观粗糙结构,密度为 106.4kg/m³,孔隙率达到 95.16%。在 SiO₂ 气凝胶用量为 4%(wt,质量分数),PDMS 用量为 4%(wt,质量分数)条件下,整理后棉织物的接触角为 156.4°,实现了超疏水性能。

关键词 SiO₂ 气凝胶,溶胶-凝胶法,超疏水,棉织物

Research on preparation of superhydrophobic cotton fabrics based on SiO₂ aerogel and their property

Gu Xiaoyin Xu Lihui Zhang Xuanyu Zhang Yibei Shou Mingyang Song Jun Zhou Simin

(College of Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

Abstract SiO₂ aerogel was prepared via sol-gel method by atmospheric drying using methyltrimethoxysilane (MTMS) as the precursor. The cotton fabrics were treated by the mixture of SiO₂ aerogel and polydimethylsiloxane (PDMS) to fabricate superhydrophobic cotton fabrics. The predominant factors influencing the preparation of SiO₂ aerogel and superhydrophobic cotton fabrics were discussed, respectively. The results showed that when the mole ratio of oxalic acid to MTMS was $1.6 \times 10^{-4}:1$, the gelling temperature was 40℃ and the aging temperature was 40℃, the prepared SiO₂ aerogel had continuous porous microstructure with the density of 106.4kg/m³ and the porosity of 95.16%. When SiO₂ aerogel dosage was 4wt% (mass fraction) and PDMS dosage was 4wt% (mass fraction), the treated cotton fabric showed excellent superhydrophobicity with the water contact angle of 156.4°.

Key words SiO₂ aerogel, sol-gel method, superhydrophobic, cotton fabrics

超疏水表面是指与水的接触角 $>150^\circ$ 的表面^[1-2]。构筑超疏水纺织品表面的方法主要有气相沉积法、等离子体和电纺丝等^[3-4]。但程序复杂、条件苛刻,需要特殊设备,并且采用的低表面能物质如有机氟、氟硅烷等价格昂贵,对人体和环境有潜在危害。对织物而言,错综复杂的微米级纤维排列形态构成类似荷叶表面乳突的粗糙表面,将纳米材料负载于纤维上,即可形成典型的微纳米粗糙荷叶结构^[4]。超疏水纤维表面所用的纳米材料主要有二氧化硅(SiO₂)、二氧化钛(TiO₂)、氧化锌(ZnO)和银

(Ag)等^[5-6]。其中 SiO₂ 原料来源广、化学稳定,应用较多。

SiO₂ 气凝胶是一种由气体填充构成的三维空间网络结构的多孔材料,具有极低的密度($1 \sim 500\text{kg/m}^3$)、较大的比表面积($200 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$)、较高的孔隙率($>85\% \sim 99.9\%$)、极低的导热系数(约 $0.01\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}$)等特性^[7-8],成为科学家们研究的重点。此外,气凝胶典型的纳米多孔材料内部颗粒相互连接所形成的多重凹形结构和储存的大量空气,为超疏水表面构建提供了有利条件^[9-11]。

基金项目:国家自然科学基金项目(51703123);上海高校青年教师培养资助计划项目(ZZGJD13038);上海工程技术大学大学生创新训练项目(cx1709009)

作者简介:顾晓茵(1996-),女,本科,研究方向为功能纺织材料研究。

联系人:徐丽慧(1984-),女,博士,副教授,研究方向为无机纳米材料及功能纺织品研究。

本研究采用疏水 SiO₂ 气凝胶的制备方法,以 SiO₂ 气凝胶的微纳米粗糙多孔结构,与聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行有效结合,制备超疏水功能棉纺织品,具有方法简单、成本低廉等优势。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

纯棉斜纹机织布[(460根/10cm)×(250根/10cm)],上海华伦印染有限公司;甲基三甲氧基硅烷(MTMS,98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;PDMS(SYLGARD 184)及其固化剂,美国道康宁公司;甲醇、二水合草酸、氨水、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、异丙醇、正己烷、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(AL-104型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;超级恒温水槽(DKB-501A型),上海精宏实验设备有限公司;数显型顶置式搅拌器(IKA RW20 digital型),德国 IKA 集团;超声波仪(VGT-1990QT型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000型),上海申顺生物科技有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC•101-1-BS型),上海博泰实验仪器有限公司;立式轧车(M-TENDER型),瑞比染色试机有限公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-4800型),日本 Hitachi 公司;接触角测量仪(DSA30型),德国 Krüss 公司。

1.2 SiO₂ 气凝胶的制备

称取 MTMS 与甲醇摩尔配合比为 1:24 混合,采用数显型顶置式搅拌器(IKA RW20 digital型,德国 IKA 集团)常温进行剧烈搅拌,同时逐滴加入一定量的酸催化剂草酸(0.01mol/L)和化学干燥控制剂 DMF,搅拌 2h,使硅源在酸性条件下充分水解,然后加入氨水调节溶液的 pH=8,强力搅拌 10min 后,溶胶采用恒温油水浴锅(XMTE-7000型,上海申顺生物科技有限公司)一定温度使其凝胶,待湿凝胶形成后,在一定温度下老化 24h;然后分别采用异丙醇和正己烷溶剂置换 2h。采用电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC•101-1-BS型,上海博泰实验仪器有限公司)常压干燥法进行分级干燥,60℃烘干 12h 和 80℃、100℃、120℃、150℃各烘干 1h,即制得 SiO₂ 气凝胶。

1.3 超疏水棉织物的制备

称取一定量的 SiO₂ 气凝胶(粉末)、PDMS 及其固化剂与异丙醇(PDMS 与异丙醇的用量配合比为 10:1)进行混合,采用数显型顶置式搅拌器(IKA

RW20 digital型,德国 IKA 集团)高速搅拌 30min,将棉织物浸渍至混合溶液中,采用超声波仪(VGT-1990QT型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声震荡 1h,采用立式轧车(M-TENDER型,瑞比染色试机有限公司)二浸二轧(轧液率 60%~70%),采用电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC•101-1-BS型,上海博泰实验仪器有限公司)预烘(80℃,5min),焙烘(160℃,60min),即制得超疏水棉织物。

1.4 样品的测试

1.4.1 表观密度测试

SiO₂ 气凝胶材料的表观密度大小直接影响气凝胶的性能,采用电子天平[AL-104型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]以及排水法测量 SiO₂ 气凝胶的表观密度,见式(1)。

$$\rho_b = M/V \quad (1)$$

式中, ρ_b 为 SiO₂ 气凝胶的表观密度,kg/m³; M 为气凝胶的质量,kg; V 为气凝胶的体积,m³。

1.4.2 孔隙率测试

样品的孔隙率计算见式(2)。

$$P = (1 - \rho_b/\rho_s) \times 100\% \quad (2)$$

式中, P 为样品的孔隙率,%; ρ_b 为样品的密度,kg/m³; ρ_s 为 SiO₂ 理论密度, $\rho_s = 2.2\text{ g/cm}^3$ 。

1.4.3 FE-SEM 测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-4800型,日本 Hitachi 公司)观察 SiO₂ 气凝胶、整理后棉织物的表面形态。

1.4.4 接触角测试

采用接触角测量仪(DSA30型,德国 Krüss 公司)对织物样品的接触角进行测试,在 5μL 水滴与织物接触后读数,同一样品不同位置测量 5 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 制备 SiO₂ 气凝胶的影响因素分析

2.1.1 草酸与 MTMS 不同摩尔配合比的影响因素

在凝胶化温度和老化温度均为 40℃ 条件下,草酸与 MTMS 不同摩尔配合比对 SiO₂ 气凝胶密度、孔隙率的影响见图 1。从图可以看出,随着草酸用量的增加, SiO₂ 气凝胶的密度呈逐渐变小、孔隙率逐渐变大态势,在草酸与 MTMS 最佳的摩尔配合比为 $1.6 \times 10^{-4}:1$ 条件下,制备的 SiO₂ 气凝胶密度为 106.4kg/m³,孔隙率为 95.16%。这是因为草酸用量增加使气凝胶越易形成较疏松的空间结构,使孔隙率提高,从而降低了气凝胶的密度。

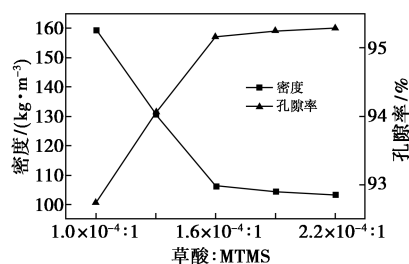


图1 草酸与 MTMS 不同摩尔配合比对 SiO₂ 气凝胶密度、孔隙率的影响

2.1.2 凝胶化温度不同对密度、孔隙率的影响

在草酸与 MTMS 摩尔配合比为 $1.6 \times 10^{-4}:1$, 老化温度为 40℃ 条件下, 凝胶化温度不同对 SiO₂ 气凝胶密度、孔隙率的影响见图 2。从图可以看出, 随着凝胶化温度升高, SiO₂ 气凝胶的密度呈逐渐降低态势, 孔隙率呈逐渐增加态势, 在草酸与 MTMS 摩尔配合比为 $1.6 \times 10^{-4}:1$, 老化温度为 40℃, 凝胶化温度为 40℃ 条件下, 制备的 SiO₂ 气凝胶密度为 106.4 kg/m³, 孔隙率为 95.16%。凝胶化温度升高使溶胶粒子运动速度加快, 缩聚反应更加剧烈。但温度过高条件下, 溶胶粒子在很短时间内形成大团簇, 缩聚反应不完整, 老化干燥后, 密度降低, 孔隙率变大。

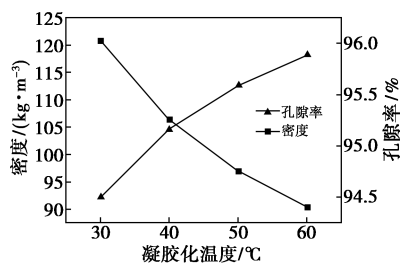


图2 凝胶化温度不同对 SiO₂ 气凝胶密度、孔隙率的影响

2.1.3 老化温度不同对密度、孔隙率的影响

在草酸与 MTMS 摩尔配合比为 $1.6 \times 10^{-4}:1$, 凝胶化温度为 40℃ 条件下, 老化温度不同对 SiO₂ 气凝胶密度、孔隙率的影响见图 3。从图可以看出, 随着老化温度的升高, SiO₂ 气凝胶的密度呈先减小后稍有增大态势, 而其孔隙率呈先增大后稍有减小态势, 在草酸与 MTMS 摩尔配合比为 $1.6 \times 10^{-4}:1$, 凝胶化温度为 40℃, 老化温度为 40℃ 条件下, 制备的 SiO₂ 气凝胶密度为 106.4 kg/m³, 孔隙率为 95.16%。在老化温度上升条件下, 由于水解缩合和交联作用继续进行, 当骨架强度足以抵抗干燥时的毛细管作用力时, 会获得成块性好、密度较小的气凝胶; 但在温度过高条件下, 凝胶内部孔洞内溶剂变

少, 溶剂挥发过快, 会使内部压力增大, 破坏凝胶结构, 收缩率增大, 导致气凝胶的密度较大。

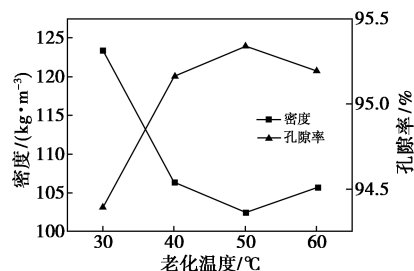


图3 老化温度不同对 SiO₂ 气凝胶密度、孔隙率的影响

2.2 SiO₂ 气凝胶的 FESEM 分析

SiO₂ 气凝胶的 FESEM 图见图 4。从图可以看出, 制备的 SiO₂ 气凝胶具有连续多孔结构, SiO₂ 气凝胶粒子有一定次序的堆积, 为三维网络的长链结构, 且大部分孔洞尺寸也为微纳米级。

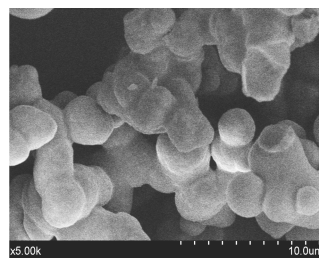


图4 SiO₂ 气凝胶的 FESEM 图

2.3 影响棉织物疏水性能的因素分析

2.3.1 SiO₂ 气凝胶用量不同对棉织物疏水性能的影响

采用 SiO₂ 气凝胶和 PDMS 混合液对棉织物整理, 制备超疏水棉织物。在 PDMS 用量为 2% (wt, 质量分数, 下同) 条件下, SiO₂ 气凝胶用量不同对棉织物疏水性能的影响见图 5。从图可以看出, 随着 SiO₂ 气凝胶用量增加, 整理后棉织物的接触角基本呈上升趋势, 在 PDMS 用量为 2%, SiO₂ 气凝胶用量为 4% 条件下, 棉织物表面水滴接触角为 156.4°, 具有较好的疏水性, 在 SiO₂ 气凝胶用量超过 4% 条件下, 棉织物的接触角已大于 150°, 且疏水性变化不大。SiO₂ 气凝胶用量越多, 棉织物表面所附着的量也相应增加, 织物表面连续多孔结构越多, 储存的空气量越多, 棉织物的疏水性能就越好。SiO₂ 气凝胶的附着使纤维表面出现了纳米级颗粒团簇及三维连续多孔微结构, 而粗糙表面形貌及多孔微结构对织物疏水性来说具有很大的贡献。在棉纤维表面的 SiO₂ 气凝胶覆载量达到一定水平后, 继续增加气凝胶的用量对疏水性能的影响不大。

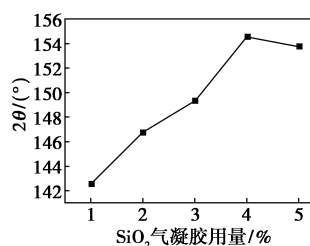


图5 SiO₂气凝胶
用量不同对棉织物
疏水性能的影响

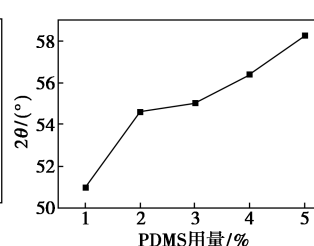


图6 PDMS用量
不同对棉织物
疏水性能的影响

2.3.2 PDMS用量不同对棉织物疏水性能的影响

在SiO₂气凝胶用量为4%条件下,PDMS用量不同对棉织物疏水性能的影响见图6。从图可以看出,随着PDMS用量的增大,棉织物接触角也呈逐步增大态势,疏水性能呈趋好态势,在SiO₂气凝胶用量为4%,PDMS用量为4%条件下,经整理后的棉织物表面水滴接触角为156.4°,具有最佳的疏水性能。PDMS具有较低的表面能,采用SiO₂气凝胶和PDMS混合液对棉织物整理,随着PDMS用量的增大,纤维表面的表面能大大降低,在PDMS用量达到4%条件下,棉织物的表面张力已经达到了较低的水平,再继续增加PDMS的用量对疏水性能的提高影响不大。

2.4 棉织物的FESEM分析

棉织物的FESEM图及接触角见图7。从图7(a)可以看出,PDMS整理的棉织物表面相对比较光滑,但可以看到棉纤维特有的沟壑,棉织物表面的水滴接触角为133.2°,PDMS整理棉织物仅降低了棉织物的表面能,不能实现超疏水性。从图7(b)可以看出,SiO₂气凝胶和PDMS混合液整理的棉织物表面被SiO₂气凝胶所覆盖,形成类似于小乳突的结构,纤维的表面以纳米颗粒团簇为主,纤维间隙出现较好的多孔形貌,使纤维具有凹凸不平多孔微观结构,表面粗糙度明显增加,这有利于形成疏水表面,且可以观察到PDMS膜附着在气凝胶粒子表面,气凝胶颗粒被PDMS包覆并覆盖在棉织物表面,SiO₂

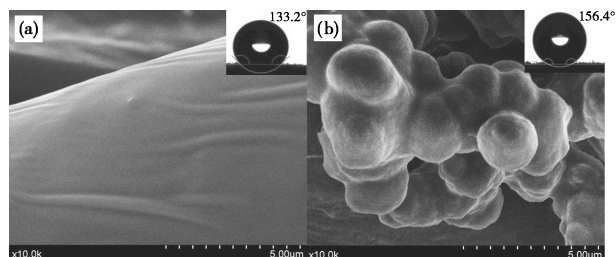


图7 棉织物的FESEM图及接触角

[(a)PDMS整理棉织物;

(b)SiO₂气凝胶和PDMS混合液整理的棉织物]

气凝胶和PDMS混合液整理的棉织物表面水滴接触角为156.4°,水滴基本能保持完整的球状并且能够自由滚动,实现了优异的超疏水性能,通过PDMS低表面能与SiO₂气凝胶三维多孔微观粗糙结构的共同作用从而实现了棉织物超疏水性。

3 结论

(1)在草酸与MTMS摩尔配合比为 $1.6 \times 10^{-4}:1$,凝胶化温度为40℃,老化温度为40℃,制备的SiO₂气凝胶为三维网络长链多孔结构,密度为0.1064g/cm³,孔隙率为95.16%。

(2)采用SiO₂气凝胶和PDMS混合液对棉织物整理,气凝胶成功覆载到棉织物表面,PDMS将气凝胶颗粒包覆在棉织物纤维的表面,在SiO₂气凝胶用量为4%,PDMS用量为4%,棉织物疏水性能最佳,接触角为156.4°。通过PDMS低表面能与SiO₂气凝胶三维多孔微观粗糙结构的协同作用,实现棉织物的超疏水性。

参考文献

- [1] 陈安伏,黄汉雄,关伟盛.超疏水高分子材料表面的微结构设计及其可调的黏附性[J].高分子学报,2015(3):245-251.
- [2] 潘洪波,汪存东,喻华兵,等.超疏水表面制备及其应用的研究进展[J].化工新型材料,2014,42(7):208-210.
- [3] 王宗乾,何锐君,吴开明,等.自清洁功能性纺织品研究进展[J].现代纺织技术,2014(1):60-64.
- [4] 薛朝华,尹伟,贾顺田.纤维基超疏水功能表面制备方法的研究进展[J].纺织学报,2012,33(4):146-152.
- [5] 李恒,卢珣,吴叔青.超疏水有机硅涂层的制备与性质研究[J].功能材料,2014,45(S2):97-100.
- [6] 宋圆,许祖勋,张创,等.纳米材料在纺织领域的最新研究进展[J].材料导报,2012,26(5):6-9.
- [7] 吴国友,余煜玺,程璇,等.甲基三甲氧基硅烷对块状SiO₂气凝胶性能和结构的影响[J].硅酸盐学报,2009,37(7):1206-1211.
- [8] Kim G S, Hyun S H. Synthesis of window glazing coated with silica aerogel films via ambient drying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 320(1/3):125-132.
- [9] Jin H, Tian X L, Ikkala O, et al. Preservation of superhydrophobic and superoleophobic properties upon wear damage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(3):485-488.
- [10] Hayase G, Nonomura K, Hasegawa G, et al. Ultralow-density, transparent, superamphiphobic boehmite nanofiber aerogels and their alumina derivatives[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(1):3-5.
- [11] Li F, Du M, Zheng Q. Dopamine/silica nanoparticle assembled microscale porous structure for versatile superamphiphobic coating[J]. ACS Nano, 2016, 10(2):2910-2921.

收稿日期:2017-09-22

修稿日期:2018-11-13