

有机硅接枝聚合法制备超疏水棉织物

王美淑^{1,2}, 刘海峰^{2,3,4*}, 孙一峰², 叶小机^{2,5}, 孙雅茹^{1*}

(1. 沈阳工业大学 理学院, 辽宁 沈阳 110870; 2. 中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070; 3. 广州中国科学院工业技术研究院, 广东 广州 511458; 4. 银川中科元昊科技有限公司, 宁夏 银川 750011; 5. 韶关市中广测协同创新技术有限公司, 广东 韶关 512026)

摘要:以硝酸铈铵(CAN)为引发剂,含有乙烯基的聚二甲基硅氧烷(VPDMS)和八乙烯基八硅倍半氧烷(VPOSS)为原料,对棉布进行接枝聚合疏水改性;在此基础上,利用体系内残留的乙烯基与巯基单体进行点击反应,引入长链烷基单体和含氟单体。采用 FTIR、XPS 和 SEM 对改性后纤维表面化学结构、形貌进行了表征。结果表明,VPDMS、VPOSS 成功接枝到纤维表面,且通过点击反应法实现了纤维的二次改性。通过接触角测量仪对改性后棉布的疏水性能进行测定,发现当使用多乙烯基聚二甲基硅氧烷(MVPDMS_{10%},10%指与硅原子相连的乙烯基物质的量占硅原子总物质的量的百分比为10%)与VPOSS共聚接枝改性时,改性棉布的水接触角可达153°,使用全氟癸硫醇(PFDCMC)进行二次改性后,改性棉布的水接触角可达164°。通过磨损、耐水洗和耐酸实验发现PFDCMC二次改性棉布疏水性能最优,且具有自修复特性。

关键词:氧化引发;乙烯基聚二甲基硅氧烷;八乙烯基八硅倍半氧烷;点击反应;超疏水性;功能材料

中图分类号: TQ35; TS195.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2020)05-0912-07

Preparation of superhydrophobic fabric by silicone graft polymerization

WANG Meishu^{1,2}, LIU Haifeng^{2,3,4*}, SUN Yifeng², YE Xiaoji^{2,5}, SUN Yaru^{1*}

(1. College of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China; 2. Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, China National Analytical Center, Guangzhou, Guangzhou 510070, Guangdong, China; 3. Institute of Industry Technology Guangzhou & Chinese Academy of Science, Guangzhou 511458, Guangdong, China; 4. Yinchuan Zhongke Yuanhao Technology Co., Ltd., Yinchuan 750011, Ningxia, China; 5. Shaoguan NACC Collaborative Innovation Technology Co., Ltd., Shaoguan 512026, Guangdong, China)

Abstract: Hydrophobic cotton fabric was prepared by grafting polymerization using vinyl-containing polydimethylsiloxane (VPDMS) and octavinyl octasilasesquioxane (VPOSS) as raw materials, and cerium ammonium nitrate (CAN) as initiator. Then, thiol/ene click reaction was adopted to introduce long chain alkyl monomers and fluorine-containing monomer onto the fabric that had vinyl remained. The chemical structure and morphology of the modified fabric were characterized by FTIR, XPS and SEM. The results showed that VPDMS and VPOSS were grafted onto fibers successfully. Besides, the secondary modification was realized by thiol/ene click reaction. The hydrophobic properties of the modified cotton fabric were characterized by contact angle measuring instrument. It was found that the contact angle reached 153° when the cotton fabric was modified by graft copolymerization of polyvinyl polydimethylsiloxane (MVPDMS_{10%}, in which, 10% means the percentage of molar ratio of the vinyl group attached to a silicon atom to the total silicon) and VPOSS. While the contact angle reached 164° after the secondary modification by PFDCMC. The results of abrasion test, laundering test and acid resistant test revealed that PFDCMC secondary modification fabric had the best hydrophobic performance, and exhibited self-healing property.

Key words: oxidative initiation; vinyl polydimethylsiloxane; octavinyl octasilasesquioxane; thiol/ene click

收稿日期: 2019-08-26; 定用日期: 2019-11-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20190815

基金项目: 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项(2019GDASYL-0103026、2018GDASCX-0104); 广州市科技计划项目(201804010139); 中国科学院西部之光项目(XAB2017AW04); 广东省科技计划项目(2016B020211004)

作者简介: 王美淑(1995—),女,硕士生, E-mail: 1240996768@qq.com. 联系人: 刘海峰(1985—),男,博士, E-mail: hfliu1985@126.com; 孙雅茹(1965—),女,副教授, E-mail: 651858617@qq.com.

reaction; superhydrophobicity; functional materials

功能性纺织品是指除了具有常规的装饰、保暖等基本功能外还具有某些特定功能的织物,常见的功能有快干、超疏水、防污、防辐射、防静电等^[1]。随着科技的发展和社会生活水平的提高,人们对功能性纺织品的需求不断增大,预期市场销售额年均增长3.8%左右,新技术新产品不断更新,市场前景良好^[2]。超疏水织物是较为常见的一种功能性纺织品,由于常规织物本身具有亲水特性,容易吸附各种液体,造成油污^[3],通过超疏水处理后,织物由亲水变为疏水,不但保留了原本的透气效果,而且具有拒水、抗污和自清洁特性,从而极大地扩展了织物用途,广泛应用于服装纺织、生物医学等领域^[4-6]。

超疏水表面是指水滴与表面的接触角大于150°,滚动角小于10°的表面^[7-10]。超疏水特性是由其材料表面的粗糙度和表面自由能共同决定的^[11-12]。材料表面的粗糙度一般是采用在其表面构造微纳结构的方式获得,以溶胶-凝胶法^[13-14]最为常见,超疏水效果优异。但是织物经常处于不断摩擦和洗涤的使用条件,脆弱的微纳结构容易破坏,耐久性不理想。因此,实际应用中多采取降低织物表面自由能并配合纤维微米尺度结构的方法来达到超疏水的效果^[15]。传统的含氟聚丙烯酸酯超疏水处理剂效果优异,但因使用易水解且环境降解困难的C8型含氟单体而被禁用。虽然替代性的C6甚至C3、C4单体被应用于拒水剂的制备中,其生理毒性和成本依然是制约含氟拒水剂发展的因素。环保型织物的超疏水处理多以长链烷烃系列或聚硅氧烷系列为主,对纤维的修饰一般是通过表面自交联或与表面接枝的方式^[16],其链接官能团多以酯键为主,易水解,产品存在着耐久性差的缺点。

本文通过CAN氧化棉纤维产生自由基接枝的方式^[17],将VPDMS和VPOSS通过C—C键与棉纤维骨架相连接,加之聚硅氧烷自身C=C双键的聚合交联,在棉纤维表面形成一层聚硅氧烷交联层,来显著降低纤维表面能,以获得超疏水型棉织物。为了提高改性棉织物的超疏水性和耐久性,在此基础上,拟通过点击化学反应引入巯基单体进行二次改性,使改性后的棉织物符合穿戴用棉织物安全环保、耐久性强的要求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原棉布,130 g/m²,平纹,当地市场采购;端乙烯基聚二甲基硅氧烷(TVPDMS)、多乙烯基聚二甲

基硅氧烷(MVPDMS),建德市聚合新材料有限公司;NaOH(AR)、乙酸乙酯(EA,AR),广州化学试剂厂;八乙烯基八硅倍半氧烷(VPOSS,质量分数98.0%,下同),郑州阿尔法化工有限公司;硝酸铈铵(CAN,99.99%)、四氢呋喃(THF,AR)、辛硫醇(OTMC,98%)、十二硫醇(DDMC,98%)、全氟癸硫醇(PFDCMC,97%)、安息香二甲醚(DMPA,99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

S-3700N型扫描电子显微镜(SEM)、E-1010离子溅射仪,HITACHI日本日立公司;Nicolet iS50型红外光谱仪(FTIR)、Escalab 250xi型X射线光电谱仪(XPS),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;DSA30S型接触角测量仪,德国Krüss公司;ZF-20D型暗箱式紫外分析仪,上海宝山顾村电光仪器厂;TABER型耐磨耗性试验机,东莞市迈晟电子设备有限公司。

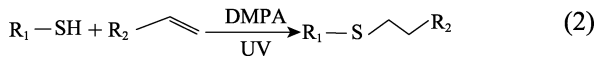
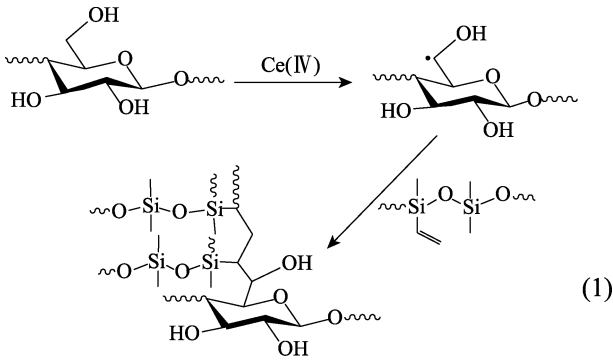
1.2 超疏水棉布的制备

(1)原布预处理:将原布放入1 mol/L NaOH溶液中,90 °C恒温水浴搅拌3 h,取出,用去离子水洗至中性,烘干称重,文中出现的负载量均以原布质量为参照。

(2)接枝改性反应:称取一定质量的CAN溶于水,配成质量分数1%的CAN溶液,将步骤(1)处理过的样品布放入CAN溶液中浸润,取出吸干其表面自由溶液,称重,计算CAN在原布上的实际负载量,阴干;然后放入质量分数1%VPDMS的THF溶液或VPDMS/VPOSS的THF溶液中,浸润后取出阴干,称重,计算VPDMS的负载量;将样品布铺置于三口烧瓶中,无需搅拌,在N₂气氛中25 °C反应48 h,取出洗净称重,得到VPDMS改性布或VPDMS/VPOSS改性布[VPDMS包括MVPDMS_{3%}、MVPDMS_{6%}、MVPDMS_{10%}、TVPDMS_{1.3%}、TVPDMS_{0.5%}、TVPDMS_{0.2%},下标指与硅原子相连的乙烯基物质的量占硅原子总物质的量的百分比,即 $n(\text{乙烯基})/n(\text{Si})$],计算增重量并测量水接触角。

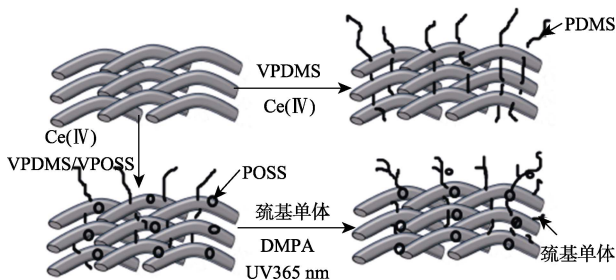
(3)巯基/乙烯基点击反应改性:取一定量的巯基单体(OTMC、DDMC、PFDCMC)和占巯基单体物质的量的3%的DMPA光引发剂加入溶剂EA中,配成质量分数为1%的溶液,将步骤(2)中MVPDMS_{10%}/VPOSS的改性布置于溶液中,N₂氛围搅拌15 min,然后置于紫外光(365 nm)下照射30 min,取出洗净,烘干,得到MVPDMS_{10%}/VPOSS/OTMC改性布、MVPDMS_{10%}/VPOSS/DDMC改性布和MVPDMS_{10%}/VPOSS/PFDCMC改性布,测量其水接触角。

超疏水棉织物反应机理：以棉布为基材，聚硅氧烷为原料，CAN 氧化纤维素上亚甲基产生自由基，引发双键聚合，完成对棉布的一次接枝聚合疏水改性；利用体系内残留的乙烯基与巯基单体进行点击反应，实现对棉布的二次改性。相关反应式如下：



式中： R_1 表示巯基单体与—SH 相连的基团； R_2 表示与残留的乙烯基相连的基团。

超疏水棉布的制备路线如下所示：



1.3 表征

(1) 扫描电子显微镜 (SEM)：采用扫描电镜对制备样品进行形貌分析，电压 15 kV。采用 E-1010 离子溅射仪对棉布镀金处理，条件：40 s，10 mA。

(2) 红外光谱仪：采用 FTIR 对改性后的棉布进行测试。扫描范围是 800~1800 cm^{-1} ，扫描次数 64 次。测试条件：25 $^{\circ}C$ ，空气相对湿度 60%。

(3) 接触角测量仪：采用接触角测量仪测量改性前后样品布的接触角。

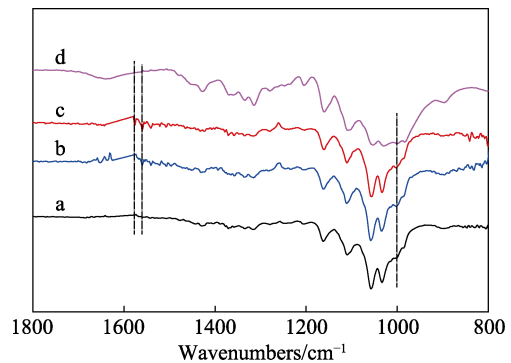
(4) XPS：其探测针角度为 90° ，与样品表面垂直。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

原布及改性布的红外光谱图如图 1 所示。图 1 中曲线 a~d 分别为原布、MVPDMS_{10%} 改性布、MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布和 MVPDMS_{10%}/VPOSS/

PFDCMC 改性布的 FTIR 谱图。与曲线 a 相比，曲线 b 在 1560 cm^{-1} 处出现了明显的 C=C 伸缩振动峰，在 1002 cm^{-1} 处吸收峰加强，这是由 Si—O—Si 的伸缩振动与原布此处的吸收峰叠加所致，说明在纤维表面成功接枝了 MVPDMS_{10%}；曲线 c 在 1560 和 1577 cm^{-1} 处出现了 2 个吸收峰，前者为与聚硅氧烷分子链相连的 C=C 伸缩振动峰，后者为与 VPOSS 结构相连接的 C=C 伸缩振动峰，1002 cm^{-1} 处同样存在着 Si—O—Si 的伸缩振动峰^[18]，说明 MVPDMS_{10%} 和 VPOSS 通过共聚接枝的方法成功修饰到棉纤维上。同时，由于在曲线 b、c 中有双键吸收峰的存在，说明原料在接枝反应时只有部分 C=C 发生了反应，尚未反应的 C=C 被引入到了纤维表面，这为进一步的巯基/双键点击反应改性提供了可能。MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布与 PFDCMC 反应后，在 1560 和 1577 cm^{-1} 处的双键吸收峰消失，说明成功接枝 PFDCMC，由于—CF₂—中氟碳键反对称和对称伸缩振动频率分别位于 1210 和 1155 cm^{-1} 附近，被纤维吸收峰遮盖，所以在曲线 d 中观察不到明显的 C—F 吸收峰。



a—原布；b—MVPDMS_{10%} 改性布；c—MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布；d—MVPDMS_{10%}/VPOSS/PFDCMC 改性布

图 1 原布及改性布的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of pristine fabric and modified fabric

2.2 XPS 分析

原布及改性布的 XPS 谱图见图 2。图中曲线 a~d 分别为原布、MVPDMS_{10%} 改性布、MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布和 MVPDMS_{10%}/VPOSS/PFDCMC 改性布的 XPS 谱图。从图 2A 可以看出，原布在改性前主要以氧和碳元素为主，这与棉纤维本身成分一致。经 MVPDMS_{10%} 改性后，出现了 Si 2s 和 Si 2p 峰，表明接枝反应成功；MVPDMS_{10%}/VPOSS 共聚接枝改性后，Si 2s 和 Si 2p 峰得到加强，说明改性物质的负载量变大；在此基础上通过巯基/乙烯基点击反应后，出现了明显的 F 1s 峰，且强度很高，这是由于点击反应改性发生在纤维表层，另一方面是由于含氟链段具有低表面特性，会自动迁移到纤维

表面,降低纤维表面自由能,达到热力学上的稳态,所以 F 1s 峰强度很高。

图 2B 是对 Si 2p 峰的精细扫描谱图,经 MVPDMS_{10%}改性后,结合能为 101.9 eV;由图 2B 中曲线 c、d 可看出, SiO₂C₂ 结构特征峰^[19]经 MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性后, Si 2p 峰变宽,并在 102.8 eV 处出现了 SiO₃C₁ 结构的特征峰,说明 VPOSS 与 MVPDMS 一起,共同参与了接枝共聚反应,对纤维实现了改性。

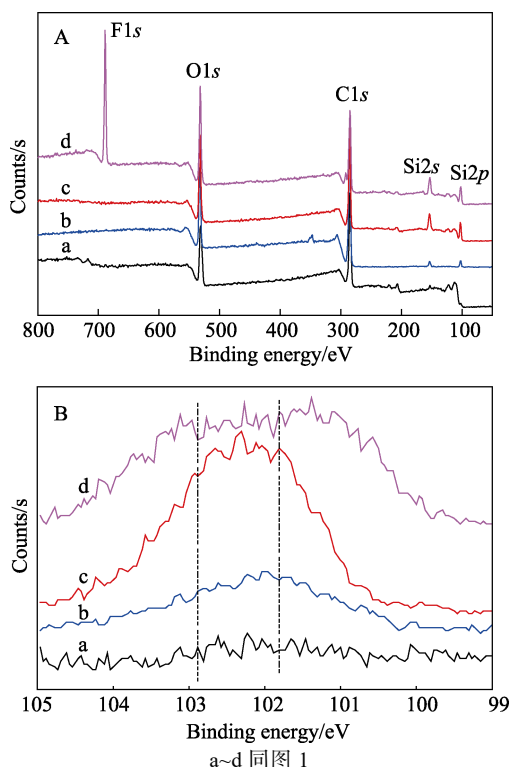


图 2 原布及改性布的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of pristine fabric and modified fabric

2.3 反应条件的考察

2.3.1 VPDMS 种类对改性后增重量的影响

VPDMS 分为两类,一类为 TVPDMS,乙烯基位于聚硅氧烷分子链两端,乙烯基含量较少,且相对分子质量越大,乙烯基含量越少;另一类为 MVPDMS,乙烯基位于分子链的侧链,含量可调且不随着相对分子质量变化而变化。在本文中,选用的 VPDMS 为市售大宗原料,廉价易得,有利于工业化生产。考察 VPDMS 分子内乙烯基含量对其接枝量的影响。表 1 为 CAN 负载量 0.53%、VPDMS 负载量 8.4%、25 °C 反应 48 h 条件下,不同种类的 VPDMS 改性原布反应前后增重量。

从表 1 的实验 1~3 可以看出, MVPDMS 改性棉布后的增重量随着乙烯基含量的增大而增大。同样,在 TVPDMS 改性实验中,随着 TVPDMS 相对分子质量的增大,乙烯基在整个分子链中所占比例越来

越小,改性后的增重量相应的也变小。这是由于 VPDMS 黏度较高,分子链运动困难,当乙烯基含量较低时,一方面从纤维上产生的自由基引发效率降低,另一方面在引发双键聚合后由于分子链运动困难,不足以引发连续聚合,造成了增重量较低。为提高反应体系的乙烯基含量,本文引入了 VPOSS,该分子是实现超疏水性能的有效原料,在总负载量不变的情况下,按照 MVPDMS_{10%}与 VPOSS 质量比 6:4 的比例加料(实验 7),最终增重量达到了 3.03%,这与 XPS 谱图中 Si 峰强度较高相互印证。从反应结果可以看出,该体系 VPDMS 分子内乙烯基含量对反应后的增重量影响较大,外加高乙烯基含量分子也有助于纤维增重量的提高。

表 1 硅油种类对原布增重量的影响

Table 1 Effect of VPDMS types on the weight gain fabric

实验	VPDMS	$n(\text{乙 烯 基})/n(\text{Si}) \times 100$	增重量/%
1	MVPDMS _{3%}	3.0	1.60
2	MVPDMS _{6%}	6.0	1.69
3	MVPDMS _{10%}	10.0	1.79
4	TVPDMS _{1.3%}	1.3	1.60
5	TVPDMS _{0.5%}	0.5	1.30
6	TVPDMS _{0.2%}	0.2	1.00
7	MVPDMS _{10%} /VPOSS	16.6	3.03

2.3.2 引发剂 CAN 负载量对反应后增重量的影响

MVPDMS_{10%}负载量固定为 8.4%,不同 CAN 负载量对原布(25 °C,反应 48 h)反应前后的增重量影响,结果见表 2。

表 2 CAN 负载量对原布增重的影响

Table 2 Effect of CAN loading on the weight gain of fabric

CAN 负载量/%	增重量/%
0.47	1.28
0.53	1.79
0.83	0.77
1.15	0.30

由表 2 可以看出,随着引发剂 CAN 负载量由 0.47%增至 1.15%, MVPDMS_{10%}增重量先增大后减小,当 CAN 负载量为 0.53%时,增重量为最大值 1.79%。这可能是由于 CAN 使用量增大时,引发的纤维位点变多,因此,接枝率变大;而随着 CAN 使用量继续增大, CAN 大量附着于纤维表面, MVPDMS_{10%}与纤维接触位点变少,导致聚合接枝效率降低,增重量减少。

2.3.3 反应温度对反应后增重量的影响

CAN 负载量 0.53%, MVPDMS_{10%}负载量 8.4%,不同温度对反应 48 h 后原布的增重量的影响,结果见表 3。由表 3 可以看出,随着温度的升高,原布增重量降低,这是由于 CAN 为强氧化剂,在室温或

更低温度下即可引发纤维的自由基生成, 在较高温度下, CAN 引发过快, 导致引发效率降低。

表 3 反应温度对原布增重量的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the weight gain of fabric

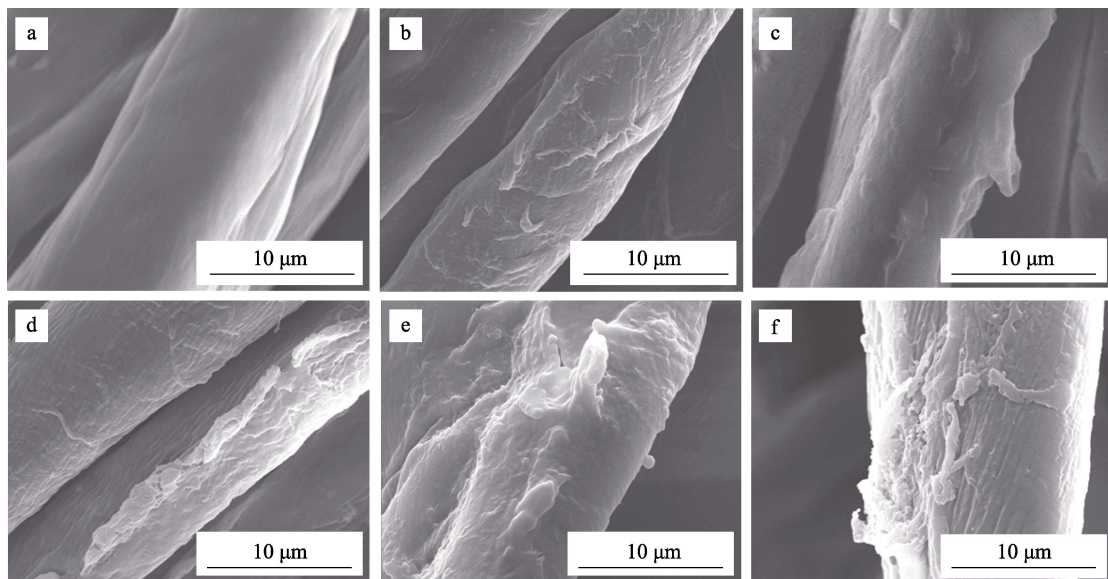
温度/°C	增重量/%
25	1.79
30	1.47
40	1.30
50	1.28

2.4 SEM 分析

原布及改性布的 SEM 图如图 3 所示。从图 3a

可以看出, 原布表面光滑, 无附着物。而在图 3b 中, 使用 MVPDMS_{10%} 对原布进行改性之后, 纤维表面明显附着了一层粗糙物质, 棉纤维表面的粗糙度增大。图 3c 是 MVPDMS_{10%}/VPOSS 共聚接枝改性的棉纤维形貌, 棉纤维表面附着层变厚且相对光滑。图 3d~f 是在 MVPDMS_{10%}/VPOSS 共聚改性的基础上再通过巯基/乙烯基点击反应进行二次改性后的形貌图, 较一次改性后的纤维表面更粗糙。

从 SEM 形貌分析可知, 共聚接枝后纤维表面变得粗糙, 加之 VPDMS 等接枝物质表面能较低, 预期可以获得疏水效果良好的改性布。



a—原布; b—MVPDMS_{10%} 改性布; c—MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布; d—MVPDMS_{10%}/VPOSS/OTMC 改性布; e—MVPDMS_{10%}/VPOSS/DDMC 改性布; f—MVPDMS_{10%}/VPOSS/PFDCMC 改性布

图 3 原布及改性布的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of pristine fabric and modified fabric

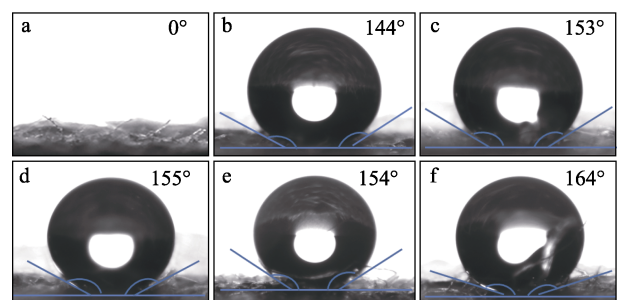
2.5 接触角分析

图 4 为改性前后棉布的水接触角图。由图 4 可以看出, 原布接触角为 0°, 符合棉布亲水特性。接枝 MVPDMS_{10%} 后, 棉布的水接触角为 144°, 而在 MVPDMS_{10%} 中加入 VPOSS 后棉布的接触角达到 153°, 具有超疏水效果。为了获得更好的疏水性, 对 MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布进行二次改性, 使用 OTMC、DDMC、PFDCMC 改性后的棉布接触角分别达到 155°、154°和 164°, 疏水性能得到进一步提升。

2.6 自清洁特性

以咖啡粉作为模拟污染物, 测试污染后棉布的自清洁性。棉布固定在 1 个 45°斜面上, 将咖啡粉撒在棉布表面, 水滴自上滚下, 如图 5 所示。图 5a 为原布水滴滚过后的表面状态, 发现水滴在原布上滚下的速度小于超疏水棉布, 且局部润湿有部分污染物残留。图 5b 为 MVPDMS_{10%}/VPOSS 棉布水滴

滚过后表面状态, 其表面污染物残留明显变少且干燥。图 5c 为 MVPDMS_{10%}/VPOSS/PFDCMC 棉布水滴滚过后的表面状态, 发现水滴滚过的位置表面污染物残留较图 5b 更少更干净, 说明本文制备的超疏水棉布具有良好的自清洁效果。



a~f 同图 3

图 4 原布及改性布的水接触角
Fig. 4 Contact angle images of pristine fabric and modified fabric

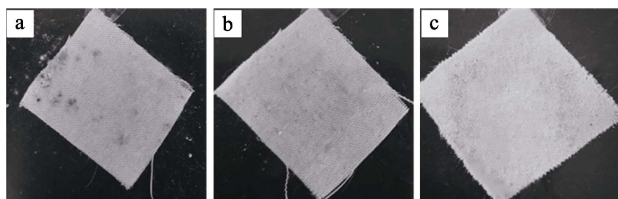


图 5 原布(a)、MVPDMS_{10%}/VPOSS(b)与 MVPDMS_{10%}/VPOSS/PFDCMC(c)改性布自清洁效果对比图

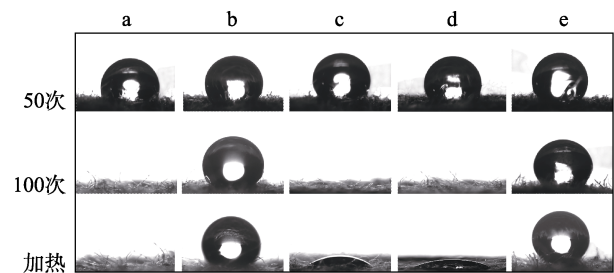
Fig. 5 Self-cleaning effect comparison between pristine fabric (a), MVPDMS_{10%}/VPOSS modified fabric (b) and MVPDMS_{10%}/VPOSS/PFDCMC (c)

2.7 耐久性实验

疏水功能布料在使用时经常处于摩擦、水洗等环境, 容易造成表面改性物质流失及疏水效果降低, 耐久性不理想。本文通过摩擦实验、水洗实验、耐酸实验考察所制备疏水功能布的耐久性。

2.7.1 耐摩擦性

用 TABER 耐磨耗性试验机对棉布进行耐磨实验, 回转速度 60 r/min。图 6 中 a~e 分别为 MVPDMS_{10%}改性布、MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布和经 OTMC、DDMC、PFDCMC 二次处理过的棉布(经 50、100 次磨损及磨损后加热处理)的接触角图。磨损 50 次时, 所有棉布均保持疏水; 磨损 100 次时, MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布接触角降为 129°; 经 OTMC 和 DDMC 二次处理的棉布则变为亲水, 而经 PFDCMC 二次处理的棉布经 100 次磨损后接触角依然可达到 136°。将磨损后的棉布放入烘箱中 100 °C 加热 60 min, 取出后测量其接触角, 发现 MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布接触角恢复到 140°, 经 PFDCMC 二次处理的棉布恢复到 160°, 表现出了自修复特性。



a—MVPDMS_{10%}改性布; b—MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布; c—MVPDMS_{10%}/VPOSS/OTMC 改性布; d—MVPDMS_{10%}/VPOSS/DDMC 改性布; e—MVPDMS_{10%}/VPOSS/PFDCMC 改性布

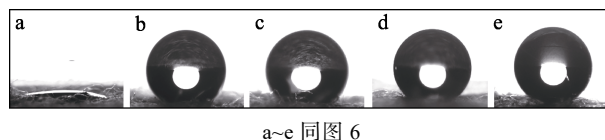
图 6 磨损加热处理后改性布水接触角

Fig. 6 Contact angles of modified fabric after wearing and heating treatment

2.7.2 耐水洗性

将棉布放入质量分数 1% 的洗衣粉水中 (pH=12), 以 200 r/min 的搅拌速度搅拌一定时间, 取出, 用去离子水清洗晾干, 测量晾干后的棉布的水接触

角。由于洗衣粉为碱性, 因此, 该实验同时考察了改性布的耐水洗性和耐碱性。水洗 1.0 h 后, 所有改性布接触角均未发生明显变化。继续洗涤 2.5 h 后, 发现所有棉布均变为亲水。将清洗后的棉布放入 120 °C 烘箱中 60 min, 测量各棉布与水的接触角, 结果如图 7 所示。



a~e 同图 6

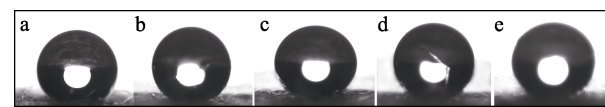
图 7 水洗-热处理后改性布水接触角

Fig. 7 Contact angles of modified fabric after washing and heating treatment

由图 7 可见, MVPDMS_{10%}改性布保持亲水状态, 失去了疏水功能; MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布与经 OTMC 和 DDMC 二次处理的棉布接触角恢复到 150°; 经 PFDCMC 二次处理的棉布接触角恢复到了 155°。

2.7.3 耐酸性

将 MVPDMS_{10%}改性布、MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布和经 OTMC、DDMC、PFDCMC 二次处理的棉布浸没在 pH=2 的盐酸溶液中 16 h, 取出, 用去离子水清洗至中性, 晾干后测量其与水的接触角, 结果如图 8 所示。结果显示, MVPDMS_{10%}改性布的接触角依然保持在 147°, MVPDMS_{10%}/VPOSS 改性布的接触角为 154°, 经 OTMC、DDMC、PFDCMC 二次处理的棉布接触角分别为 155°、153°、160°, 3 种棉布接触角与酸溶液处理前相比几乎无变化, 可见耐酸性良好。



a~e 同图 6

图 8 耐酸实验棉布水接触角

Fig. 8 Contact angles of acid-resistant fabric

改性棉布具有很好的耐久性, 这是因为一次改性 VPDMS、VPOSS 与纤维表面以 C—C 键相连, 不易水解, 稳定性强, 而二次改性引入长链烷基单体和含氟单体, 其连接方式为 C—S 键连接, 具有很好的稳定性。在加热条件下, 低表面能物质发生迁移到达纤维表面, 达到了自修复的目的。

3 结论

通过 CAN 引发聚合接枝及巯基/乙烯基点击反应的方法制备了具有疏水性的棉布, 得到以下结论:

(1) 采用 FTIR、SEM、XPS 对原布改性前后的结构进行了表征, 结果表明, VPDMS、VPOSS 和巯基单体被成功接枝到棉纤维表面。

(2) 原布表面接枝 MVPDMS_{10%} 进行改性时接触角可达到 144°; 将 MVPDMS_{10%} 和 VPOSS 共聚改性, 接触角提高到 153°; 经巯基单体二次改性的棉布, 具有更高的疏水性, 其接触角最高可达到 164°。

(3) 经磨损实验、耐水洗实验和耐酸实验考察, 发现 PFDCMC 二次处理的棉布疏水性能最优, 且具有自修复特性。

(4) 改性棉布符合穿戴用棉布安全环保、耐久性强要求, 应用前景良好。

参考文献:

- [1] XU Lihui (徐丽慧), SHEN Yong (沈勇), WANG Liming (王黎明), *et al.* Research and development of modern functional textiles[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science (上海工程技术大学学报), 2018, 32(3): 214-220.
- [2] QIN Yimin (秦益民), MO Lan (莫岚), ZHU Changjun (朱长俊), *et al.* Progress in technologies for functional modifications of cotton fibers [J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2015, 36(5): 153-157.
- [3] SHEN L, QIU W L, WANG W, *et al.* Facile fabrication of superhydrophobic conductive graphite nanoplatelet/vapor-grown carbon fiber/ polypropylene composite coatings[J]. Composites Science and Technology, 2015, 117: 39-45.
- [4] CHEN J H, LIU Z H, WEN X F, *et al.* Two-step approach for fabrication of durable superamphiphobic fabrics for self-cleaning, antifouling, and on-demand oil/water separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(14): 5490-5500.
- [5] XU B, CAI Z S. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics *via* a wet chemical route and hydrophobic modification[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5899-5904.
- [6] FOORGINEHAD S, ZERAFAT M M. Fabrication of superhydrophobic coatings with self-cleaning properties on cotton fabric based on octa vinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane/polydimethylsiloxane (OV-POSS/PDMS) nanocomposite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 540: 78-87.
- [7] CHEN C, LIU M M, HOU Y Y, *et al.* Biomimetic polychrome rubberized fabric constructed by nonfluorinated multiscale hierarchical superhydrophobic latex pigments[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(29): 1-31.
- [8] WANG H X, XUE Y H, DING J, *et al.* Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane[J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(48): 11433-11436.
- [9] CELIA E, DARMANIM T, ELISABETH T, *et al.* Recent advances in designing superhydrophobic surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 402: 1-18.
- [10] ZHOU X Y, ZHANG Z Z, XU X H, *et al.* Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(15): 7208-7214.
- [11] SHANGGUAN Wenchao (上官文超), AN Qiufeng (安秋凤), LÜ Zhuyun (吕竹筠), *et al.* Synthesis and application of transparent water-repellent and wear resistant coating[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(3): 377-382.
- [12] WANG Z J, WANG Y, LIU G J. Rapid and efficient separation of oil from oil-in-water emulsions using a janus cotton fabric[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(4): 1291-1294.
- [13] WANG H X, DING J, XUE Y H, *et al.* Superhydrophobic fabrics from hybrid silica sol-gel coatings: Structural effect of precursors on wettability and washing durability[J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(7): 1336-1343.
- [14] WANG H X, DING J, DAI L M, *et al.* Directional water-transfer through fabrics induced by asymmetric wettability[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(37): 7938-7940.
- [15] PAN G G, XIAO X Y, YE Z H. Fabrication of stable superhydrophobic coating on fabric with mechanical durability, UV resistance and high oil-water separation efficiency[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 360: 318-328.
- [16] YAN L, WANG Z K, YAN J J, *et al.* Selectively grafting polymer from the interior and/or exterior surfaces of bioreducible and temperature-responsive nanocapsules[J]. Polym Chem, 2013, 4(4): 1243-1249.
- [17] WANG L, XI G H, WAN S J, *et al.* Asymmetrically superhydrophobic cotton fabrics fabricated by mist polymerization of lauryl methacrylate[J]. Cellulose, 2014, 21(4): 2983-2994.
- [18] RIAZ S, ASHRAF M, HUSSAIN T, *et al.* Modification of silica nanoparticles to develop highly durable superhydrophobic and antibacterial cotton fabrics[J]. Cellulose, 2019, 26(8): 5159-5175.
- [19] LIU S, ZHOU H, WANG H X, *et al.* Argon plasma treatment of fluorine-free silane coatings: a facile, environment-friendly method to prepare durable, superhydrophobic fabrics[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(11): 1-8.
- [20] MORI T, REZAI-ZADEH K, KOYAMA N, *et al.* Tannic acid is a natural β -secretase inhibitor that prevents cognitive impairment and mitigates Alzheimer-like pathology in transgenic mice[J]. Journal of Biological Chemistry, 2012, 287(9): 6912-6927.
- [21] WANG J N, LI A M, XU L, *et al.* Adsorption of tannic and gallic acids on a new polymeric adsorbent and the effect of Cu (II) on their removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 794-800.
- [22] GAO Z, ZHAROV I. Large pore mesoporous silica nanoparticles by templating with a nonsurfactant molecule, tannic acid[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(6): 2030-2037.
- [23] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T. Recent studies on super-hydrophobic films[M] Molecular Materials and Functional Polymers. Springer, Vienna, 2001: 31-41.

(上接第 897 页)

- [14] JI J, FU J, SHEN J C. Fabrication of a superhydrophobic surface from the amplified exponential growth of a multilayer[J]. Advanced Materials, 2006, 18(11): 1441-1444.
- [15] SHIBUICHI S, YAMAMOTO T, ONDA T, *et al.* Super water-and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 208(1): 287-294.
- [16] GUO C, FENG L, ZHAI J, *et al.* Large-area fabrication of a nanostructure-induced hydrophobic surface from a hydrophilic polymer[J]. ChemPhysChem, 2004, 5(5): 750-753.
- [17] WU Y, BEKKE M, INOUE Y, *et al.* Mechanical durability of ultra-water-repellent thin film by microwave plasma-enhanced CVD[J]. Thin Solid Films, 2004, 457(1): 122-127.
- [18] SILEIKA T S, BARRETT D G, ZHANG R, *et al.* Colorless multifunctional coatings inspired by polyphenols found in tea, chocolate,

and wine[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(41): 10766-10770.

- [19] MORI T, REZAI-ZADEH K, KOYAMA N, *et al.* Tannic acid is a natural β -secretase inhibitor that prevents cognitive impairment and mitigates Alzheimer-like pathology in transgenic mice[J]. Journal of Biological Chemistry, 2012, 287(9): 6912-6927.
- [20] WANG J N, LI A M, XU L, *et al.* Adsorption of tannic and gallic acids on a new polymeric adsorbent and the effect of Cu (II) on their removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 794-800.
- [21] GAO Z, ZHAROV I. Large pore mesoporous silica nanoparticles by templating with a nonsurfactant molecule, tannic acid[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(6): 2030-2037.
- [22] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T. Recent studies on super-hydrophobic films[M] Molecular Materials and Functional Polymers. Springer, Vienna, 2001: 31-41.