

功能材料

CNCs 增强相分离法构建 PVDF/PDMS 超疏水表面

许婧¹, 项舟洋¹, 王强², 宋涛^{1,2*}

[1. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 齐鲁工业大学 (山东省科学院) 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室 山东 济南 250353]

摘要: 采用非诱导相分离法, 将纤维素纳米晶 (CNCs) 与两种聚合物 (聚偏二氟乙烯和聚二甲基硅氧烷) 进行结合, 利用 CNCs 之间的静电排斥力及其大比表面积特性有效降低相分离过程中聚合物的聚集, 减小了粒子尺寸, 增强了粒子分散性, 在棉布、木板和玻璃表面构造了精细、均匀的微纳米粗糙结构。采用 FTIR、SEM、AFM、接触角测量仪、3D 光学轮廓仪对 CNCs 和超疏水表面的形貌、结构和超疏水性进行了表征。结果发现, 棉布、木板和玻璃表面的水接触角最高分别可达 158.0°、156.8° 和 153.8°, 滚动角最低分别为 2.0°、2.7° 和 3.4°, 呈现出明显的超疏水特征。经过机械摩擦 (约 500 次)、酸碱处理 (pH 1~13)、温度变化 (-40~40 °C) 以及紫外光照射 (0~320 h) 后, 基材表面仍具有较好的超疏水性。此外, 基材具有优异的自清洁性和油水分离效率, 超疏水棉布的最高分离效率可达 98.4%。

关键词: 超疏水表面; 纤维素纳米晶; 聚偏二氟乙烯; 聚二甲基硅氧烷; 粗糙度; 相分离; 功能材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 12-2666-10 开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Construction of PVDF/PDMS superhydrophobic surface by CNCs enhanced phase-separation

XU Jing¹, XIANG Zhouyang¹, WANG Qiang², SONG Tao^{1,2*}

[1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, Shandong, China]

Abstract: Fine and uniform micro-nano rough structures were constructed on the surface of cotton cloth, wood board and glass *via* non-induced phase separation method by combination of cellulose nanocrystals (CNCs) with two polymers (polyvinylidene fluoride and polydimethylsiloxane). Both the aggregation between polymers and particle sizes were effectively reduced during the phase separation owing to the electrostatic repulsion between CNCs and their high surface area. The morphology and structure of the CNCs and superhydrophobic surfaces were characterized by FTIR, SEM, AFM, contact angle measuring instrument and 3D optical profilometer. It was found that the highest water contact angles of cotton cloth, wood board and glass surface were 158.0°, 156.8° and 153.8°, respectively, and the lowest rolling angles were 2.0°, 2.7° and 3.4°, respectively, clearly indicating superhydrophobic characteristics. The superhydrophobicity of the substrate surface was retained very well after mechanical friction (over 500 times), acid-base treatment (pH 1~13), temperature change (-40~40 °C) and ultraviolet irradiation (0~320 h). In addition, the substrates exhibited excellent self-cleaning and oil-water separation efficiency, with the superhydrophobic cotton cloth showing maximum separation efficiency of up to 98.4%.

Key words: superhydrophobic surface; cellulose nanocrystals; polyvinylidene fluoride; polydimethylsiloxane; roughness; phase separation; functional materials

收稿日期: 2023-02-24; 定用日期: 2023-04-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230139

基金项目: 制浆造纸工程国家重点实验室开放基金资助项目 (202104); 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室开放基金资助项目 (GZKF202123); 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2020A1515010823)

作者简介: 许婧 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 970160684@qq.com. 联系人: 宋涛 (1980—), 男, 副教授, E-mail: songt@scut.edu.cn.

受荷叶自清洁、蝴蝶雨中挥动翅膀等自然现象的启发^[1], 超疏水表面从基础开发到性能应用均引起了工业界和学术界的极大关注。超疏水表面是指水滴接触材料表面时的水接触角 $>150^\circ$ 、滑动角 $<10^\circ$ 时材料表面所具有的性能^[2], 在自清洁^[3-4]、防腐蚀^[5-6]、防冻^[7]、防雾^[8]、油水分离^[9]等领域具有广阔的应用前景。

众所周知, 微纳米级的粗糙结构和具有低表面能是超疏水表面的基本特征^[10]。目前, 已经开发了在不同基材上制备超疏水表面的技术方法, 常见的有模板刻蚀法^[11]、气相沉积法^[12]、溶胶-凝胶法^[13]、层层自组装^[14]和电化学法^[15]。尽管这些方法均可以实现超疏水表面的构建, 但也存在操作复杂、成本较高、基材限制较多等问题, 因此影响了其进一步实际应用的发展。非溶剂诱导相分离法由于操作简单, 且可高效制备耐磨性强的超疏水表面, 近年来, 受到了研究者的广泛关注^[16]。该方法是利用聚合物在良溶剂与不良溶剂中发生相交换, 从而构筑粗糙结构的一种方法。LIU 等^[17]和 ZHU 等^[18]通过非诱导相分离法分别制备了超疏水有机-无机杂化表面及具有分层表面结构和低表面能的超疏水表面, 均具有良好的耐磨性和化学稳定性。聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是一种低表面能弹性体材料, 具有良好的耐磨性和黏附性^[19-20], 在降低基材表面能的同时可以将微纳米粒子黏附在基材上, 增强其疏水性和耐摩擦性。聚偏二氟乙烯 (PVDF) 是一种具有稳定化学性质的低表面能物质, 可以提供一定的粗糙度, 且具有卓越的耐候性和良好的机械强度^[21], 但单独使用 PVDF 并不能使其长久稳定地黏附在基材上, 因此需要与 PDMS 混合使用, 构建稳固的粗糙结构。上述研究虽然都是使用非诱导相分离法来制备耐磨性强的超疏水表面, 但聚合物在相分离过程中容易发生聚集, 使生成的粒子尺寸过大且易进一步团聚^[22], 不利于在基材表面构筑均匀的微纳米粗糙结构。针对该问题, 研究者通过引入 SiO_2 ^[23]、MOF^[24]、气凝胶^[25]、KH550^[26]等物质来减少聚合物的团聚, 增强聚合物在基材表面的分散, 且具有较好的改善效果。但这些物质由于价格昂贵、相容性较差、具有一定的腐蚀性等缺点妨碍了其进一步的应用。

纤维素是自然界中分布广泛和含量最为丰富的天然高分子, 具有价格低廉、可生物降解、无毒性等优势, 且通过简单的硫酸水解即可得到具有优异纳米尺寸和性能的硫酸酯化纤维素纳米晶 (CNCs)^[27-28]。硫酸水解的 CNCs 表面具有较高的电荷密度, 使其在极性有机溶剂中存在静电斥力, 从而能够有效提高 CNCs 在溶剂中的分散性^[29]。同时, CNCs 之间的静电斥力以及 CNCs 与聚合物之间的空间位阻也

有助于聚合物在相分离过程中稳定分散在基材表面^[30]。

受此启发, 本文拟通过非溶剂诱导相分离法, 使用 PVDF/PDMS/CNCs 复合液在棉布、木板和玻璃表面发生相转换来构筑微纳米级粗糙结构。其中, CNCs 通过硫酸水解来制备, CNCs 的引入有望减少聚合物在相分离过程中发生团聚, 增强其粒子在基材表面的分散, 从而提高表面的粗糙度, 达到提升超疏水性的目的。通过改变 PVDF/PDMS/CNCs 复合液中 CNCs 的质量分数, 系统考察 CNCs 对基材表面粗糙度和水接触角、滚动角的影响。同时, 进一步评价超疏水表面在高强度摩擦、紫外、酸碱、温差等外在复杂环境下的适应性。最后, 通过自清洁性能和油水分离测试, 评估其实际应用的潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微晶纤维素 (CMC, 粒径 $25\ \mu\text{m}$), 上海麦克林生化科技股份有限公司; PVDF [重均相对分子质量 (M_w) 为 5.3×10^5]、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF), AR, 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; PDMS (Sylgard[®]184), 道康宁公司; 甲基蓝、苏丹 III, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 浓硫酸, AR, 广州化学试剂厂; 去离子水, 自制。

Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、Multimode 8 原子力显微镜 (AFM), 德国 Bruker 公司; Carl Zeiss 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Merlin 公司; OCA40 Micro 表面接触角测试仪 (CA), 德国 Dataphysics 公司; RTEC UP Dual Model 3D 光学轮廓仪, 美国 Rtec 公司; Allegra X-15R 高速离心机, 德国 Beckman 公司; JY99-IIDN 超声波细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; FDU-1200 冷冻干燥机, 日本 EYELA 公司; SZ-100Z 纳米颗粒分析仪, 日本 HORIBA 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 CNCs 的制备

以 CMC 为原料, 采用硫酸法制备 CNCs^[31]。首先, 在烧杯中加入 5 g CMC 和 43.6 mL 质量分数为 64% 的硫酸并搅拌均匀, 然后在 $45\ ^\circ\text{C}$ 水浴中连续搅拌水解 90 min, 之后加入大量去离子水终止反应, 得到 CNCs 悬浮液。将得到的悬浮液转入截留相对分子质量为 14000 的透析袋中进行透析, 直至渗透液的电导率接近去离子水的电导率。对透析过的 CNCs 悬浮液进行抽滤, 再将其在 $-80\ ^\circ\text{C}$ 下冷冻干燥 15 h 得到 CNCs。

1.2.2 超疏水表面的构建

1.2.2.1 相分离超疏水悬浮液的制备

首先,将适量 PDMS 溶解在质量比为 1:1 的 DMF 和 THF 混合溶剂中,配制质量分数为 3% 的 PDMS 溶液;接着,将其在 80 °C 油浴中磁力搅拌 4 h,得到溶液 A;随后,在溶液 A 中加入一定量 PVDF,使 PVDF 质量分数为 2%,并将其在 70 °C 油浴中磁力搅拌 4 h,得到 PVDF/PDMS 溶液,记为溶液 B。最后,将一定量 CNCs 添加到溶液 B 中,超声处理 1 h,获得分散良好的 PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液,将 CNCs 质量分数分别为 0、0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 的 PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液分别记为 PVDF/PDMS、PVDF/PDMS/CNCs-0.5、PVDF/PDMS/CNCs-1.0、PVDF/PDMS/CNCs-1.5、PVDF/PDMS/CNCs-2.0。

1.2.2.2 超疏水表面的构建

将棉布(5 cm×5 cm×0.02 cm)、木板(2 cm×5 cm×0.1 cm)和玻璃(2.5 cm×7.6 cm×0.1 cm)依次用无水乙醇、去离子水超声清洗 3 次,之后放入 30 °C 烘箱中干燥 2 h,烘干后作为基材;准备不同 CNCs 质量分数的 PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液各 30 mL,分别将棉布、木板和玻璃各 3 块在常温下浸入悬浮液中,10 min 后用镊子将其取出,并使用滚轴碾压除去残留液,再将其浸入去离子水中 10 min 进行相转化,取出后在 50 °C 烘箱干燥 4 h。最终在不同基材上得到超疏水表面。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 CNCs 的 FTIR 测试

将 5 mg 冷冻干燥后的 CNCs 与 KBr 混合压片,采用 FTIR 进行测试,波数范围 4000~400 cm⁻¹。

1.3.2 CNCs 形貌表征

将 1.2.1 节制备的 CNCs 悬浮液用去离子水稀释至质量分数约 0.1%,使用超声机将其稳定分散。然后取少量分散液滴在干净的云母片表层,干燥后使用 AFM 观察 CNCs 的形貌。

1.3.3 超疏水表面的形貌表征

将经过超疏水处理之后的棉布裁剪成 0.5 cm² 的方片,用导电胶黏贴在样品台上,喷金处理后进行测试。通过 SEM 观察不同放大倍数下超疏水表面的形貌特征。

1.3.4 PVDF/PDMS/CNC 悬浮液 Zeta 电位的测试

将不同质量分数的 PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液各取 1 mL,使用超声波细胞粉碎机进行 10 min 振荡预处理,排空气泡后通过纳米颗粒分析仪测试 Zeta 电位。每个样品测 5 次,结果取平均值。

1.3.5 超疏水表面 3D 形貌测试

使用 3D 光学轮廓仪对棉布、木板和玻璃超疏

水表面进行粗糙度测试。将待测样品裁剪之后用双面胶平整地黏贴在载玻片上,调整仪器参数进行测试。测试中为了降低误差,每个样品选取 5 个点进行测试,结果取平均值。使用软件 Gwyddion 进行数据分析。

1.3.6 润湿性能测试

使用表面接触角测试仪分别对棉布、木板和玻璃表面疏水性进行测试。将待测样品裁剪之后用双面胶平整地黏贴在载玻片上,测量其表面接触角和滚动角,并观察接触角在 2.5 和 5.0 min 之后的变化。其中,测试水滴体积为 5 μL,每个样品表面取 5 个不同的点测试,结果取平均值。

1.3.7 耐酸碱性能测试

为了评价不同基材超疏水表面的耐酸碱性能,分别配制 H₂SO₄ 溶液(pH=1)和 NaOH 溶液(pH=13),将其滴在表面,观察其表面接触角随时间的变化。

1.3.8 耐摩擦性能测试

对超疏水表面的耐摩擦性能进行测试^[32]。将经过超疏水处理之后的棉布、木板和玻璃分别放置在规格为 320 目的砂纸上,同时在上层放置质量为 350 g 的砝码(35 kPa 压力),以 10 cm 的长度为一周期,将超疏水表面从左到右进行摩擦,摩擦不同次数后,测量与砂纸接触面的接触角和滚动角;将摩擦之后的棉布通过 SEM 进行测试,进一步观察机械摩擦之后的超疏水表面形貌。

1.3.9 耐高温低温性能测试

将待测样品分别放入不同恒温的烘箱及冰箱中 24 h,测试其在不同温度下的表面接触角和滚动角。

1.3.10 耐紫外光照测试

使用功率为 300 W 的紫外灯,将经过超疏水处理过的样品放置在紫外灯下,连续照射不同时间,测试其表面接触角和滚动角。待测样品与紫外灯之间的照射距离为 20 cm。

1.3.11 油水分离测试

对超疏水棉布进行油水分离测试。油相使用二氯甲烷、氯仿、正己烷、大豆油和香柏油,水相为去离子水。其中,用苏丹 III 将油相染为红色,用甲基蓝将水相染为蓝色。将油相与水相充分混合,所有的油水混合物都由 15 mL 油和 15 mL 去离子水组成。通过油水分离设备进行分离,超疏水棉布充当滤膜。油水分离效率按式(1)计算:

$$e/\% = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

式中: e 为油水分离效率,%; m_1 和 m_2 分别为分离后和分离前油的质量, g。

随后,将超疏水棉布循环使用 30 次,计算油水分离效率,评价其可循环利用性。

1.3.12 自清洁测试

将超疏水处理前后的样品分别进行固定, 倾斜 10° 摆放在培养皿上, 取少量水溶性甲基蓝染料模拟污渍并置于待测样品表面, 将去离子水从上而下逐滴滴下, 对比超疏水处理前后样品表面被污染情况。

2 结果与讨论

2.1 CNCs 的 FTIR 分析

图 1 为 CNCs 和 CMC 的 FTIR 谱图。

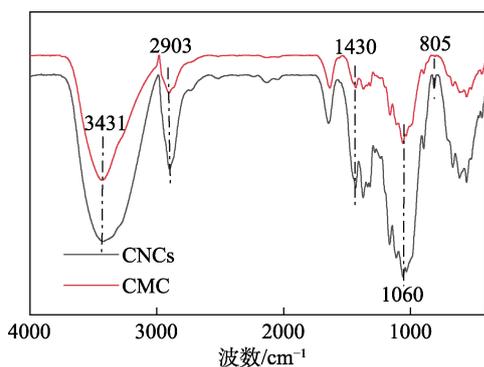


图 1 CNCs 和 CMC 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of CNCs and CMC

由图 1 可见, 1060 和 3431 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于吡喃糖环的 C—O—C 键的伸缩振动和纤维素分子中 O—H 键的伸缩振动。 2903 和 1430 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 C—H 键的拉伸和弯曲振动, 上述吸收峰为典型的纤维素特征吸收峰, 并且与其他纤维原料制备的 CNCs 一致^[33]。此外, 与 CMC 相比, CNCs 在 805 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 这是 C—O—SO₃ 基团产生的对称 C—O—S 键的振动, 表明硫酸盐被引入到 CNCs 表面^[34]。

2.2 CNCs 的形貌分析

在制备 CNCs 的诸多方法中, 硫酸水解制备的纳米纤维尺寸短, 且操作简便^[35]。通过 AFM 观察 CNCs 的形貌, 结果见图 2。

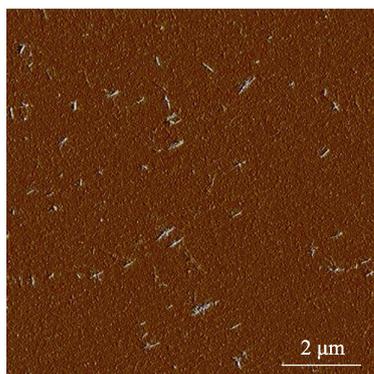


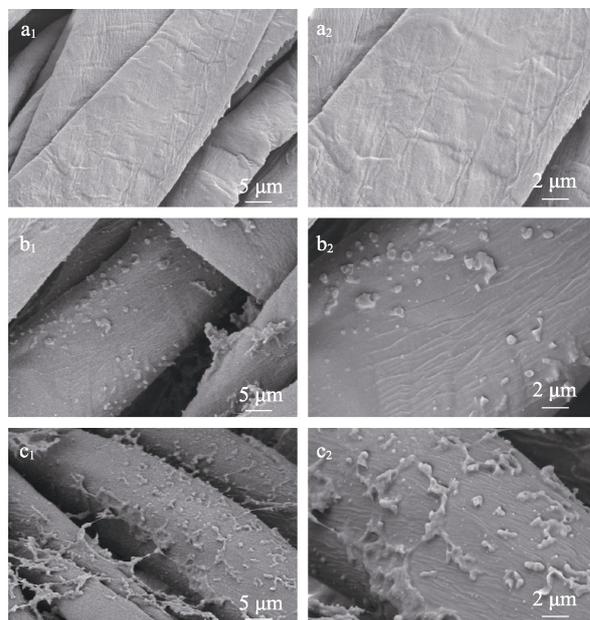
图 2 CNCs 的 AFM 图
Fig. 2 AFM image of CNCs

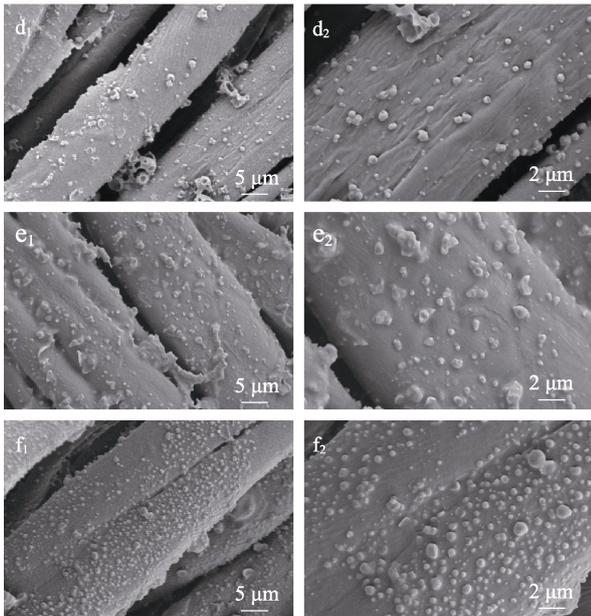
由图 2 可见, CNCs 呈短棒状结构, 且分散良好。这是因为, 在硫酸水解过程中, 纤维素结构中的无定形区域优先被水解去除, 而结晶区域由于其较高的耐酸性而保留。硫酸法通过接枝阴离子硫酸酯基团与纤维素表面的羟基反应, 这些带负电荷的基团可以通过静电排斥促进纳米纤维素在水中的分散^[36]。通过使用分析软件计算 100 根以上 CNCs 的尺寸, 纳米纤维的平均直径为 $(14 \pm 5)\text{ nm}$, 长度最短为 56 nm , 最长为 278 nm , 与 ISLAM 等^[35]报道的通过硫酸法制备的 CNCs 尺寸相似。超疏水表面的形成通常是由纳米粒子或纳米和微米尺寸的混合粒子堆积而成, 纳米纤维越短, 越容易在粒子表面形成更精细的结构, 从而增加粗糙度^[37]。所以本文制备的 CNCs 将有助于超疏水表面的构建。

2.3 CNCs 对粗糙表面形貌的影响

使用不同质量分数 CNCs 的 PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液对棉布进行处理, 处理前后棉布的 SEM 图如图 3 所示。

由图 3a 可知, 棉布纤维之间交织紧密, 表面稍有一些褶皱, 但整体较为光滑。由图 3b 可知, 棉布经过 PVDF/PDMS 溶液处理后, 其表面附着一些微纳米级的粒子, 这可能是由于 PVDF 和 PDMS 聚合物在溶剂与非溶剂水之间发生相分离引起的, 在相分离的过程中, DMF 与 THF 是与水混溶的极性溶剂, 而水是 PDMS 与 PVDF 的非溶剂, 因此在基材接触到水相之后, 随着水分子逐渐渗透到聚合物周围, 溶液会形成富聚合物相和贫聚合物相。富含聚合物的相开始聚集收缩, 在之后的烘干过程中, 贫聚合物相在凝固后会导致空腔, 富聚合物相会凝固成型, 形成微纳米级粗糙结构^[38]。





a—棉布；b—PVDF/PDMS 处理的棉布；c—PVDF/PDMS/CNCs-0.5 处理的棉布；d—PVDF/PDMS/CNCs-1.0 处理的棉布；e—PVDF/PDMS/CNCs-1.5 处理的棉布；f—PVDF/PDMS/CNCs-2.0 处理的棉布

图 3 棉布处理前后的表面 SEM 图

Fig. 3 Surface SEM images of cotton cloth before and after treatment

这种微纳米级粒子可以构建一定的粗糙度，从而为制备超疏水表面提供结构基础。但单独使用 PVDF 和 PDMS 造成棉布表面粒子大小不一致，且容易发生团聚，分布不均。这会导致其表面接触角较小，且不稳定^[10]。由图 3c 可见，PVDF/PDMS/CNCs-0.5 处理的棉布表面粒子分散性更好，这是由于 CNCs 是棒状结构，PVDF 和 PDMS 在相分离的过程中会与 CNCs 团聚在一起形成粒子，其中会有部分 CNCs 暴露在粒子表面，而硫酸法制备的 CNCs 表面带有负电荷，暴露在表面的 CNCs 会使得形成的粒子之间发生静电排斥，使得团聚现象得到改善，分散较为均匀。由图 3d~f 可知，随着 CNCs 质量分数的增加，处理后棉布表面的粒子尺寸呈逐渐减小的趋势，且分散性更好。这可能是因为随着 CNCs 质量分数的增加，CNCs 之间的静电排斥不仅会增强粒子之间的分散性，同时也会在粒子形成的过程中发挥作用，阻碍粒子之间的聚集，进一步影响粒子的尺寸大小。尺寸更小和分散性更好的粒子会在基材表面构建更精细的微纳米结构，从而进一步增加其表面的粗糙度。

基于此现象，对相同体积不同质量分数 CNCs 的 PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液进行了 Zeta 电位测试，结果如图 4 所示。

由图 4 可知，PVDF/PDMS/CNCs-0.5、PVDF/PDMS/CNCs-1.0、PVDF/PDMS/CNCs-1.5、PVDF/PDMS/CNCs-2.0 悬浮液的 Zeta 电位分别为 (-6.4 ± 0.6) 、 (-9.7 ± 0.7) 、 (-17.2 ± 1.5) 、 (-20.7 ± 0.8) mV。而且还发现，PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液的电荷密度随着 CNCs 质量分数的增加而增加。结合图 3 观察的现象说明，在相分离的过程中，悬浮液电荷密度的增加明显影响了粒子的尺寸大小及其分散程度。

PDMS/CNCs-2.0 悬浮液的 Zeta 电位分别为 (-6.4 ± 0.6) 、 (-9.7 ± 0.7) 、 (-17.2 ± 1.5) 、 (-20.7 ± 0.8) mV。而且还发现，PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液的电荷密度随着 CNCs 质量分数的增加而增加。结合图 3 观察的现象说明，在相分离的过程中，悬浮液电荷密度的增加明显影响了粒子的尺寸大小及其分散程度。

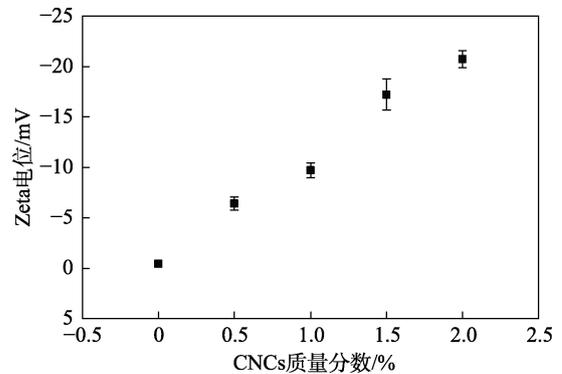


图 4 不同质量分数 CNCs 的 PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液的 Zeta 电位

Fig. 4 Zeta-potential of PVDF/PDMS/CNCs suspensions with different mass fractions of CNCs

2.4 超疏水表面的 3D 形貌表征

对 PVDF/PDMS 溶液和 PVDF/PDMS/CNCs-1.5 悬浮液处理的棉布、木板和玻璃进行了 3D 形貌测试，结果如图 5 所示，具体数据见表 1。

表 1 不同表面超疏水处理后的粗糙度

Table 1 Roughness of different surfaces after superhydrophobic treatment

CNCs 质量分数/%	粗糙度/ μm		
	棉布	木板	玻璃
0	9.25	3.69	0.62
1.5	14.67	6.92	3.22

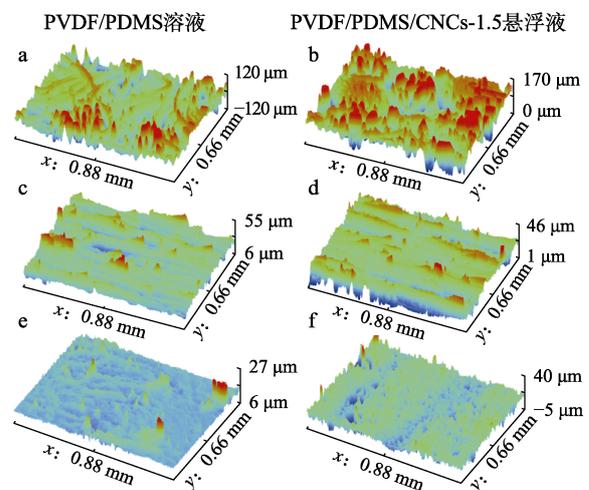


图 5 经过超疏水处理后棉布 (a, b)、木板 (c, d) 和玻璃 (e, f) 表面的 3D 形貌图

Fig. 5 3D topography of surface of cotton (a, b), wood (c, d) and glass (e, f) after superhydrophobic treatment

由图 5a、c 和 e 可见, 3 种基材的表面粗糙度具有明显差别, 但 3 个表面的凸起分布都不均匀, 这与 SEM 测试结果一致。由图 5b、d 和 f 可以看出, CNCs 的加入使 3 种基材表面凸起数量和密集程度均得到了很大提升, 同时表面颗粒的分布更加均匀。由表 1 可知, 在未加入 CNCs 时, 由于基材不同, 棉布的粗糙度最高, 玻璃最低。在经过 PVDF/PDMS/CNCs-1.5 悬浮液处理后, 三者基材表面的粗糙度均有明显提高, 因此, CNCs 的引入可显著提升基材表面的粗糙度。

2.5 超疏水表面润湿性能测试

接触角和滚动角被认为是衡量基材表面疏水性的重要指标^[39]。将体积为 5 μL 去离子水滴在超疏水处理的棉布、木板和玻璃表面, 观察经过不同时间后水滴形状的变化, 结果见图 6。

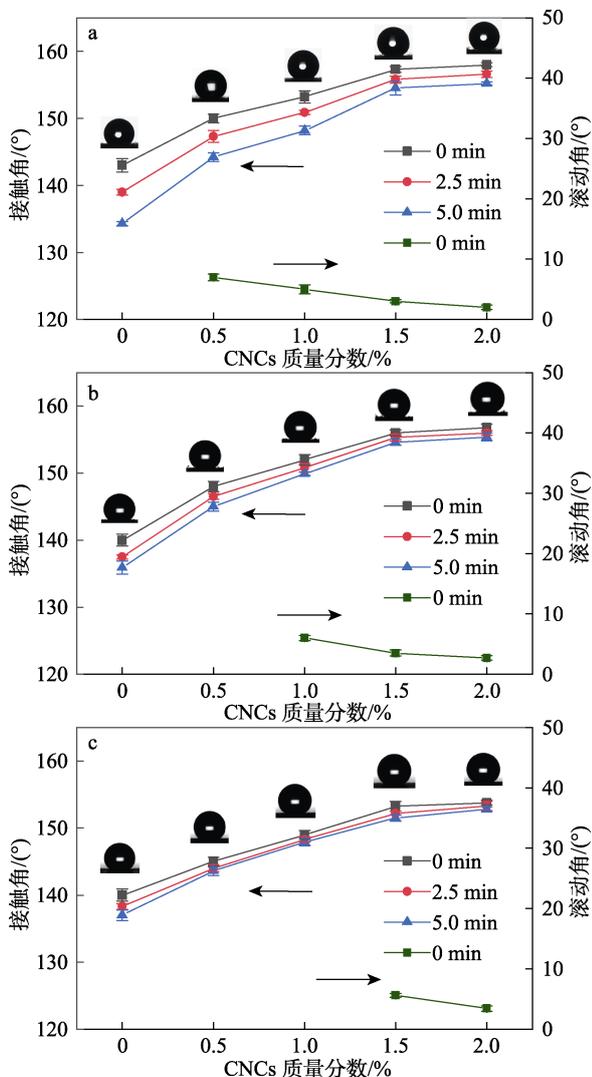


图 6 水滴在超疏水处理的棉布 (a)、木板 (b) 和玻璃 (c) 表面的接触角和滚动角

Fig. 6 Contact angle and rolling angle of water drops on cotton (a), wood (b) and glass (c) after superhydrophobic treatment

由图 6a 可见, 在水滴刚接触 (0 min) 超疏水处理的棉布表面时, 随着 CNCs 质量分数的增加, 棉布表面的接触角逐渐增加, 分别为 143.0°、150.0°、153.2°、157.3°和 158.0°, 而滚动角呈相反趋势, 最低为 2.0°。由此可见, 随着棉布表面粒子尺寸的变小, 分散性增强, 疏水性逐渐增加。但当 CNCs 质量分数增至 1.5%时, CNCs 本身发生一定程度的团聚, 对表面粒子尺寸和分散性的影响越来越小, 因此质量分数 1.5%是 CNCs 的最佳添加量。经过 2.5 min 后, 观察水滴接触角的变化, 发现各个水滴的接触角都发生了不同程度的降低。这是由于棉布会对水滴有少部分吸收所致。随着 CNCs 质量分数的增加, 超疏水处理棉布表面粗糙度增大, 接触角降低得越小, 说明当粒子尺寸小且分散良好时, 水滴接触角的变化也会随之变小。经过 5.0 min 时, 水滴接触角的变化同样也遵循上述规律。

由图 6b 和 c 可知, 随着 CNCs 质量分数的增加, 木板表面的接触角分别为 140.0°、148.0°、152.0°、156.0°和 156.8°, 滚动角最低为 2.7°; 而玻璃表面的接触角分别为 140.0°、145.0°、149.0°、153.2°和 153.8°, 滚动角最低为 3.4°。两者表面的接触角逐渐上升, 滚动角逐渐下降, 这与棉布表面的疏水性规律相同。但由于玻璃自身表面比较光滑, 因此初始时玻璃表面的接触角比棉布表面的略低, 而由于玻璃材质不会被水渗透, 因此随着时间的变化, 其接触角的变化没有棉布的大。木板表面的接触角与棉布表面相差不大, 这是因为, 木板表面本身也具有一定的粗糙度。然而, 由于木板对水滴的吸收不强, 因此接触角的变化要小于棉布, 但稍大于玻璃表面。

从以上结果可以看出, CNCs 的引入使棉布、木板和玻璃的表面均实现了优异的超疏水性。值得一提的是, 与其他研究中所用的具有疏水性的基材 PVDF 薄膜^[40-41]、PE 薄膜^[42]相比, 棉布和木板均具有一定亲水性, 但通过制备的 PVDF/PDMS/CNCs 悬浮液处理, 二者表面粗糙结构的均匀性以及超疏水性仍有明显提高, 充分表明了本文采用的方法对构建超疏水表面的优越性, 以及 CNCs 的引入对增强基材超疏水性所起到的重要作用。

2.6 耐酸碱性能分析

为了评价不同超疏水处理基材表面的化学耐久性, 使用酸碱度不同的溶液滴在经过 PVDF/PDMS/CNCs-1.5 悬浮液处理后的超疏水表面, 观察其接触角的变化, 结果见图 7。

由图 7 可见, 将硫酸溶液 (pH=1) 滴在基材表面, 3 种基材表面的接触角都较高, 且随着时间的变化, 接触角变化不大, 仍具有超疏水性; 而在碱性介质 (pH=13) 下, 3 种基材表面的接触角显著降

低, 且后期随着时间的变化, 接触角持续下降。因此本文中构建的超疏水表面在酸性条件下比碱性条件下具有更好的耐久性, 且随着时间的变化, 耐久性也更强。这是因为, PDMS 在强酸和强碱条件下会发生水解, 而强碱条件下水解程度更为严重, 尤其其中的 Si—O 键对碱性腐蚀比较敏感^[43], 会使超疏水表面的微纳米级粗糙结构遭到破坏, 导致超疏水性有所降低。

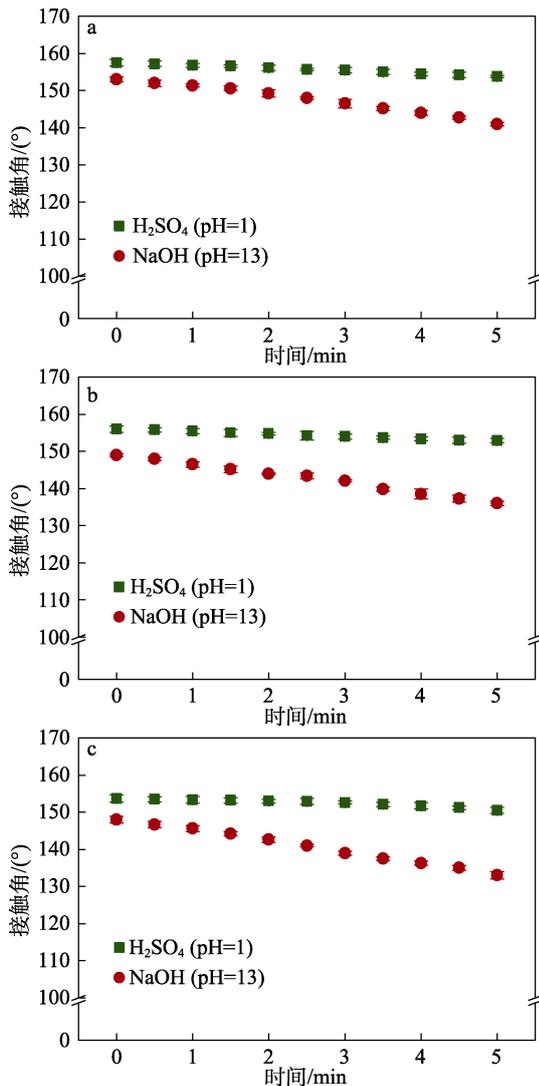


图 7 不同酸碱溶液液滴在超疏水处理后的棉布 (a)、木板 (b) 和玻璃 (c) 表面接触角随时间的变化

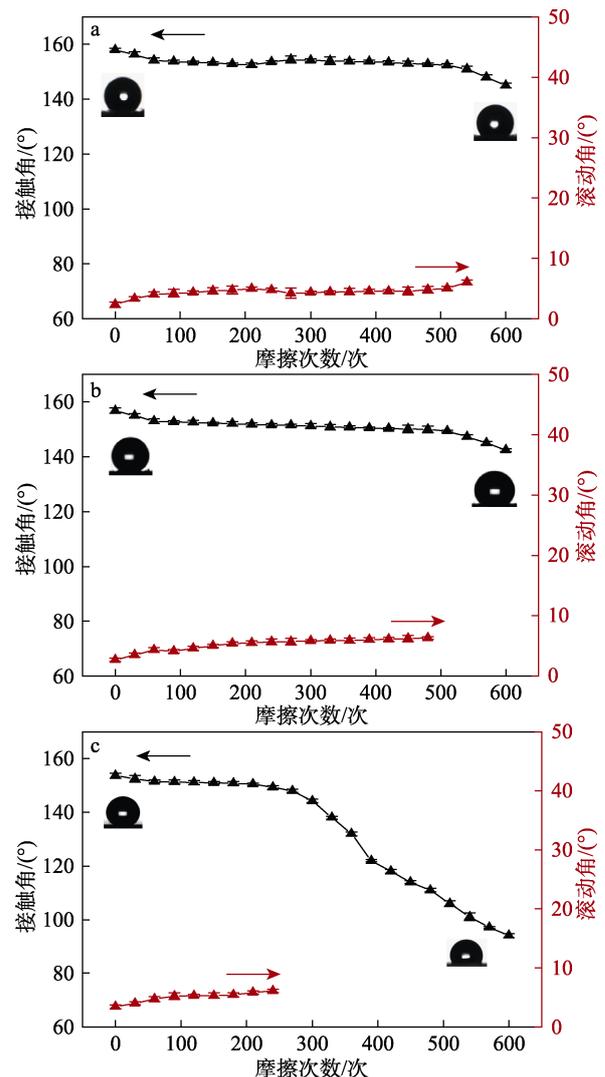
Fig. 7 Change of contact angle of different acids and alkalis solution droplets over time on the surface of cotton (a), wood (b) and glass (c) after superhydrophobic treatment

2.7 耐机械摩擦性分析

图 8a~c 为 PVDF/PDMS/CNCs-1.5 悬浮液处理后的棉布、木板和玻璃超疏水表面经过不同次数摩擦后接触角和滚动角的变化。图 8d 和 e 为棉布超疏水表面摩擦 600 次后的 SEM 图。

由图 8a 可以看出, 在 50 次摩擦以内, 棉布超疏水表面的接触角有所下降, 这可能是因为少部分相分离生成的粒子在棉布表面黏附得并不牢固, 因此少量次数的摩擦会使这部分粒子掉落, 进而影响其接触角和滚动角; 在摩擦 50~200 次之间, 棉布超疏水表面的接触角和滚动角基本不发生变化, 说明超疏水表面的粗糙结构是可以承受一定程度的机械摩擦的; 在摩擦 220 次后, 接触角出现了一定程度的增大, 这可能是因为经过摩擦后, 棉布表面产生了一些绒毛, 对水滴具有支撑黏附作用; 在 270~530 次摩擦之间, 接触角和滚动角又继续维持稳定, 且仍具有超疏水的特性; 但在摩擦 530 次后, 疏水性能出现明显降低。从图 8d 和 e 可以观察到, 过多次数的摩擦会使棉布表面黏附的粒子发生脱落, 粗糙结构受到破坏, 超疏水性下降。

由图 8b 可知, 超疏水性在一开始摩擦时有所下降, 随后趋于平稳, 但仍可保持其超疏水性, 在摩擦 540 次后产生明显下降。



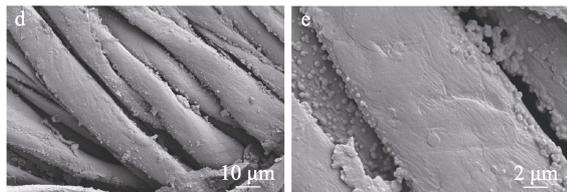


图 8 棉布 (a)、木板 (b) 和玻璃 (c) 超疏水表面接触角和滚动角随摩擦次数的变化; 棉布超疏水表面摩擦 600 次后的 SEM 图 (d、e)

Fig. 8 Contact angle and rolling angle of the superhydrophobic surface of cotton cloth (a), wood board (b), and glass (c) as a function of the number of frictions; SEM images of the superhydrophobic surface of cotton cloth after 600 times of friction (d, e)

由图 8c 可知, 超疏水性随着摩擦次数的增加, 在短暂下降后保持平稳, 但在摩擦 280 次后接触角出现大幅下降, 这是由于玻璃表面过于光滑, 多次摩擦后表面粒子发生脱落, 说明其在玻璃表面的黏附性不强。

综上所述, 超疏水表面具有良好的耐摩擦性能, 一方面是因为 PDMS 是一种弹性体橡胶, 在外力作用撤去后仍能表现出较好的耐磨性^[18]。另一方面, PDMS 也具有一定的黏合作用, 可以增强表面粒子与基材之间的黏结度^[44]。而棉布及木材表面本身也具有一定粗糙度, 部分粒子黏附的凹槽内, 这部分粒子在摩擦时并不会受到机械力的影响, 因此, 在多次摩擦后也能保持一定的疏水性。

2.8 耐高温低温及耐紫外光照分析

为了测试超疏水表面在极端天气下的适应性, 将经过 PVDF/PDMS/CNCs-1.5 悬浮液处理后的棉布、木板和玻璃在不同温度下放置 24 h 后, 测量其表面接触角和滚动角的变化。同时, 又对 3 种超疏水表面在常温 (25 °C) 下进行了长时间的紫外线照射, 测量其表面的接触角和滚动角的变化, 结果见图 9。

从图 9a 可以看出, 随着温度从 -40 °C 提升至 40 °C, 棉布、木板和玻璃表面的接触角和滚动角仅有一些轻微的浮动, 其超疏水特性保持较好。

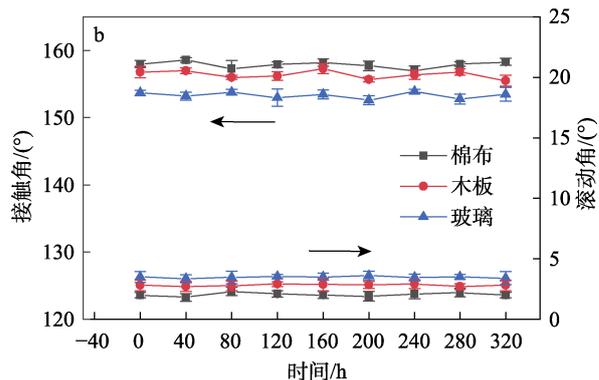
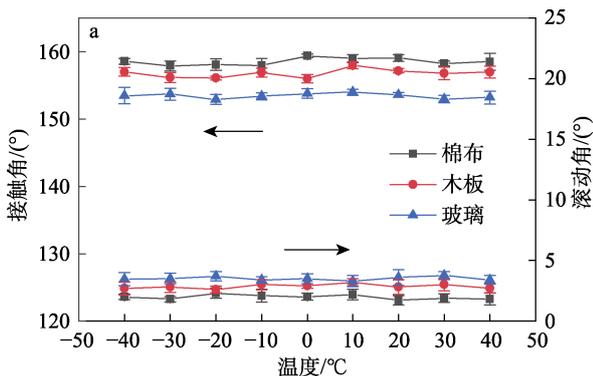


图 9 接触角和滚动角随温度 (a) 及紫外线照射时间的变化 (b)

Fig. 9 Contact angle and rolling angle as a function of temperature (a) and UV irradiation time (b)

从图 9b 可知, 随着照射时间 (0~320 h) 的变化, 3 种基材表面的接触角和滚动角基本维持不变, 表明三者对温度变化和紫外光照射具有较好的适应性。这是因为, PVDF 和 PDMS 本身在一定的高温 and 低温条件下依旧可以保持其优良的性能, 同时 PVDF 对紫外线辐射也具有一定的抵抗能力^[45]。结果说明, 在高温、低温以及紫外线长期照射的苛刻环境下, 3 种基材表面均可以保持优异的超疏水性, 因此能够进一步扩大其应用范围。

2.9 油水分离应用分析

由于石油泄漏对海洋生态的污染, 工业生产中含油污水对人类健康的威胁极大, 水污染已成为当前亟需解决的问题^[46]。因此, 对 PVDF/PDMS/CNCs-1.5 超疏水棉布的油水分离性能进行了测试, 以探究本文超疏水表面构建方法在实际应用方面的潜力。

按 1.3.11 节实验方法, 将油水混合物缓慢倒入分离系统中, 通过重力驱动, 油很容易穿透超疏水棉布滴落下去, 而水被排斥, 从而将油水分离开来。但由于正己烷、大豆油和香柏油质量比水轻, 油水分离过程中油相会浮在水面, 因此无法接触到超疏水棉布。PAN 等^[47]提出一种润湿-置换的方法, 可以实现将疏水亲油表面转换成疏油亲水表面。具体操作为, 将超疏水棉布在无水乙醇中浸泡 1 min, 之后在去离子水中浸泡置换 10 s, 超疏水棉布即可转换成疏油亲水棉布。分离质量比水轻的油相时, 水可以穿透超疏水棉布滴落, 而油相被排斥。图 10a 为二氯甲烷和去离子水混合后分离过程示意图。不同油水混合物的分离效率见图 10b。由图 10b 可见, 超疏水棉布对油水混合物的分离效率均>96.5%, 最高分离效率为 98.4%。其中, 大豆油和香柏油分离效率偏低, 这是因为, 两者黏度较大, 会有部分黏连在杯壁上。将超疏水棉布循环使用 30 次, 记录油

水分离效率变化，以二氯甲烷和水混合为例，分离效率如图 10c 所示。由图 10c 可知，二氯甲烷和水的初始分离效率较低，这是因为，初次分离时，超疏水棉布会吸收部分二氯甲烷，造成油相的一部分损失。此外，二氯甲烷自身的挥发性也导致了分离效率的降低。随着循环次数的增加，分离效率基本可以保持在 98% 左右，在超疏水棉布循环 30 次后，只有极少量水相通过分离装置。

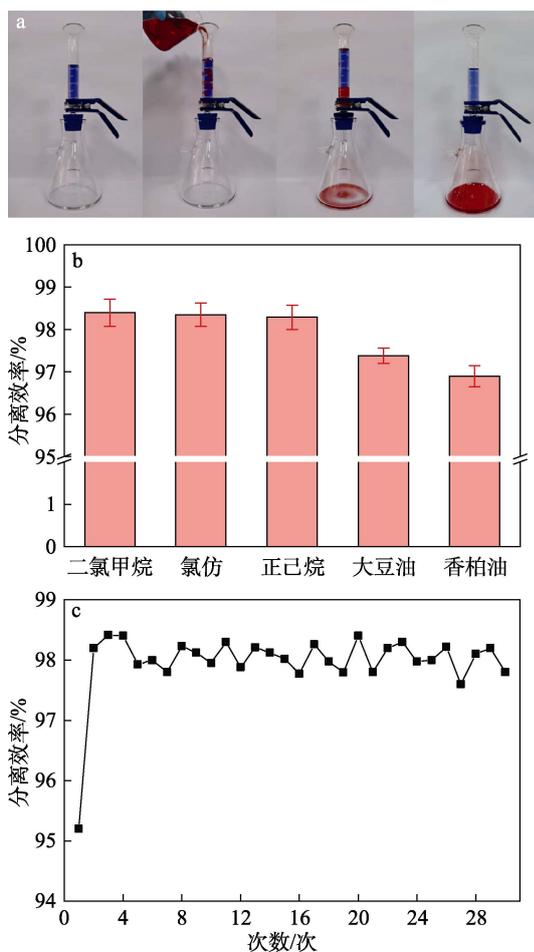


图 10 二氯甲烷和水混合后分离过程示意图 (a); 不同油水混合物的油水分离效率 (b); 二氯甲烷分离效率与分离循环次数的关系 (c)

Fig. 10 Diagram of separation process of dichloromethane after mixing with water (a); Oil-water separation efficiency of various oil and water mixtures (b); Relationship between dichloromethane separation efficiency and the number of separation cycles (c)

2.10 自清洁性能测试

对制备的超疏水表面的自清洁性能进行了评价，结果如图 11 所示。

而由图 11b、d 和 f 发现，水滴滴落下来会发生滚动，水溶性染料会随着水滴一起滚落，超疏水棉布、木板和玻璃恢复其洁净状态。结果表明，制备的超疏水棉布、木板和玻璃的表面具有优异的自清洁性能，未来在防污材料方面会有较好的应用。

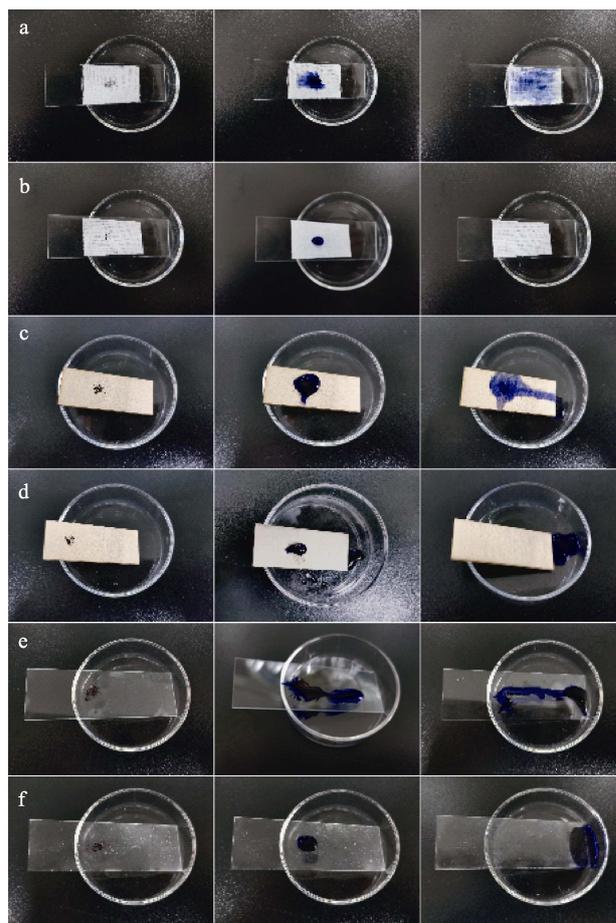


图 11 棉布 (a)、超疏水棉布 (b)、木板 (c)、超疏水木板 (d)、玻璃 (e)、超疏水玻璃 (f) 的自清洁性能

Fig. 11 Self-cleaning performance of raw cotton (a), superhydrophobic cotton (b), wood (c), superhydrophobic wood (d), glass (e) and superhydrophobic glass (f)

3 结论

本文开发了一种简单、高效的 CNCs 增强的相分离方法，通过 PVDF 和 PDMS 与 CNCs 的结合，分别在棉布、木板和玻璃上构建了均匀而稳定的微米级粗糙结构，使三者表面具有了超疏水性能。其中，棉布、木板和玻璃表面的最大接触角分别为 158.0°、156.8°和 153.8°，滚动角最低为 2.0°。此外，超疏水表面具有较好的耐酸碱性和耐摩擦性，且在酸性条件下的超疏水性优于碱性条件，耐久性更好；制备的超疏水表面具有优异的耐摩擦性，棉布和木板表面摩擦 530 次之内仍具有超疏水性；在高温低温以及长时间紫外照射条件下，其超疏水性也具有优异的适应性。最后，对超疏水棉布的油水分离效率进行了测试，最高分离效率为 98.4%。综上，本文开发的超疏水表面制备方法简易、高效，超疏水性优异且在不同的使用环境下展现出较好的适应性，未来在

防水防污、油水分离、自清洁等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] DAS S, KUMAR S, SAMAL S K, *et al.* A review on superhydrophobic polymer nanocoatings: Recent development and applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 2727-2745.
- [2] BAYER I S. Superhydrophobic coatings from ecofriendly materials and processes: A review[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(13): 2000095.
- [3] ENGLAND M W, URATA C, DUNDERDALE G J, *et al.* Anti-fogging/self-healing properties of clay-containing transparent nanocomposite thin films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(7): 4318-4322.
- [4] ZHANG Z Q, YU D F, XU X B, *et al.* Versatile snail-inspired superamphiphobic coatings with repeatable adhesion and recyclability[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 230: 116182.
- [5] ISIMJAN T T, WANG T, ROHANI S. A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 182-187.
- [6] LIU M H, MAO T Y, ZHANG Y C, *et al.* General water-based strategy for the preparation of superhydrophobic coatings on smooth substrates[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(46): 13783-13790.
- [7] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, *et al.* Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. *Langmuir*, 2009, 25(21): 12444-12448.
- [8] HUANG W X, CHEN Y F, YANG C X, *et al.* pH-driven phase separation: Simple routes for fabricating porous TiO₂ film with superhydrophilic and anti-fog properties[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(6): 7573-7581.
- [9] HAN X T, GUO Z G. Graphene and its derivative composite materials with special wettability: Potential application in oil-water separation[J]. *Carbon*, 2021, 172: 647-681.
- [10] PARVATE S, DIXIT P, CHATTOPADHYAY S. Superhydrophobic surfaces: Insights from theory and experiment[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(8): 1323-1360.
- [11] DIMITRAKELLIS P, TRAVLOS A, PSYCHARIS V P, *et al.* Superhydrophobic paper by facile and fast atmospheric pressure plasma etching[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, 14(3): 1600069.
- [12] LIU Y, LI S Y, ZHANG J J, *et al.* Corrosion inhibition of biomimetic super-hydrophobic electrodeposition coatings on copper substrate[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 190-196.
- [13] LAKSHMI R V, BHARATHIDASAN T, BERA P, *et al.* Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol-gel nanocomposite coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19): 3888-3894.
- [14] WANG Y, PENG H K, LI T T, *et al.* Lightweight, flexible and superhydrophobic conductive composite films based on layer-by-layer self-assembly for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 141: 106199.
- [15] SAJI V S. Superhydrophobic surfaces and coatings by electrochemical anodic oxidation and plasma electrolytic oxidation[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 283: 102245.
- [16] SEYFI J, PANAH S M, ORAEIGHODOUSI A, *et al.* Antibacterial superhydrophobic polyvinyl chloride surfaces *via* the improved phase separation process using silver phosphate nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 183: 110438.
- [17] LIU Z J, REN L, JING J, *et al.* Fabrication of robust superhydrophobic organic-inorganic hybrid coating through a novel two-step phase separation method[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 157: 106320.
- [18] ZHU Y W, PEI L, AMBREEN J, *et al.* Facile preparation of a fluorine-free, robust, superhydrophobic coating through dip coating combined with non-solvent induced phase separation (dip-coating-NIPS) method[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221(7): 2000023.
- [19] XUE C H, LI Y R, HOU J L, *et al.* Self-roughened superhydrophobic coatings for continuous oil-water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(19): 10248-10253.
- [20] LIU Z J, ZHANG C Y, ZHANG X G, *et al.* Durable superhydrophobic PVDF/FEVE/GO@TiO₂ composite coating with excellent anti-scaling and UV resistance properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128632.
- [21] ZHOU H, WANG H X, NIU H T, *et al.* Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: A super durable, robust superhydrophobic fabric coating[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(18): 2409-2412.
- [22] XUE C H, LI X, JIA S T, *et al.* Fabrication of robust superhydrophobic fabrics based on coating with PVDF/PDMS [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(88): 84887-84892.
- [23] HUANG M C (黄梦晨), XUE C H (薛朝华), GUO X J (郭小静), *et al.* Superhydrophobic fabrics by coating with PVDF/SiO₂/PDMS [J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2021, 42(7): 76-84.
- [24] JIN M Y, LIN Y, LIAO Y, *et al.* Development of highly-efficient ZIF-8@PDMS/PVDF nanofibrous composite membrane for phenol removal in aqueous-aqueous membrane extractive process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 568: 121-133.
- [25] LEE E J, DEKA B J, AN A K. Reinforced superhydrophobic membrane coated with aerogel-assisted polymeric microspheres for membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 570-578.
- [26] LUO Z L, LI Y, DUAN C, *et al.* Fabrication of a superhydrophobic mesh based on PDMS/SiO₂ nanoparticles/PVDF microparticles/KH-550 by one-step dip-coating method[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(29): 16251-16259.
- [27] WANG J, LIU X, JIN T, *et al.* Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: A review[J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2019, 30(11): 919-946.
- [28] KHALIL H A, DAVOUDPOUR Y, ISLAM M N, *et al.* Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review[J]. *Carbohydrate polymers*, 2014, 99: 649-665.
- [29] CHU Y L, SUN Y, WU W B, *et al.* Dispersion properties of nanocellulose: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116892.
- [30] YANG W X, ZHANG Y, LIU T Y, *et al.* Completely green approach for the preparation of strong and highly conductive graphene composite film by using nanocellulose as dispersing agent and mechanical compression[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10): 9102-9113.
- [31] WANG Q Q, ZHU J Y, REINER R S, *et al.* Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: Recovery and characterization of cellulosic solid residues (CSR) and CNC[J]. *Cellulose*, 2012, 19(6): 2033-2047.
- [32] HE Y C, WANG L X, WU T N, *et al.* Facile fabrication of hierarchical textures for substrate-independent and durable superhydrophobic surfaces[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(26): 9392-9400.
- [33] DEEPA B, ABRAHAM E, CORDEIRO N, *et al.* Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: A comparative study[J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1075-1090.
- [34] TIAN C H, YI J N, WU Y Q, *et al.* Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 485-492.
- [35] ISLAM M T, ALAM M M, PATRUCCO A, *et al.* Preparation of nanocellulose: A review[J]. *AATCC Journal of Research*, 2014, 1(5): 17-23.
- [36] SALIMI S, SOTUDEH G R, ZARGHAMI R, *et al.* Production of nanocellulose and its applications in drug delivery: A critical review[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 15800-15827.
- [37] CHO K L, LIAW I I, WU A H F, *et al.* Influence of roughness on a transparent superhydrophobic coating[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(25): 11228-11233.