纺织染整助剂

含氧化铁超疏水棉织物的制备及性能

张彩宁,刘 筱,王煦漫,刘笑笑,宋美娟,赵明远

(西安工程大学 材料工程学院,陕西 西安 710048)

摘要: 以丙烯酸丁酯与乙烯基硅树脂乳液共聚合成含硅丙烯酸酯疏水乳液。用沉淀法制备 *a*-Fe₂O₃纳米粒子,并 用硅烷偶联剂 KH-560 对其进行表面改性制得 *a*-Fe₂O₃分散液。利用疏水乳液和 *a*-Fe₂O₃分散液对棉织物进行浸 涂,制备超疏水棉织物。采用 XRD、FTIR 和 SEM 对 *a*-Fe₂O₃和超疏水棉织物的结构、形貌进行了表征。考察 了疏水乳液和 *a*-Fe₂O₃分散液浸涂次数对棉织物疏水性能和紫外光照射对超疏水棉织物润湿性能的影响,测定了 超疏水棉织物的油水分离性能。结果表明,用疏水乳液和 *a*-Fe₂O₃分散液分别浸涂 2 次即可使棉织物具有良好的 超疏水性,接触角可达 158.6°。经紫外光照射后,织物正面转变为超亲水状态,反面仍为超疏水状态,棉织物 显示出单向导湿性能。超疏水棉织物对油水混合物中油、水的分离效率分别为 96.1%和 99.0%。 关键词:超疏水;棉织物; *a*-Fe₂O₃;单向导湿;油水分离;纺织染整助剂 中图分类号: TQ 630.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 12-2132-06

Preparation and Properties of Superhydrophobic Cotton Fabric with Iron Oxide

ZHANG Cai-ning, LIU Xiao, WANG Xu-man, LIU Xiao-xiao, SONG Mei-juan, ZHAO Ming-yuan

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, Shaanxi, China)

Abstract: Hydrophobic acrylate emulsion with silicone was synthesized by copolymerization of butyl acrylate and vinyl silicone resin. α -Fe₂O₃ nanoparticles were prepared by precipitation method, and then silane coupling agent KH-560 was used to modify the obtained α -Fe₂O₃ nanoparticles. Subsequently, superhydrophobic cotton fabric was prepared by dip-coating of cotton fabric with hydrophobic emulsion and α -Fe₂O₃ dispersion. The structure and morphology of α -Fe₂O₃ and superhydrophobic cotton fabric were characterized by XRD, FTIR and SEM. The influence of dip-coating times of emulsion and α -Fe₂O₃ disperse on the hydrophobic cotton fabric was investigated. And the influence of UV irradiation on the wettability of superhydrophobic cotton fabric was determined. The results showed that the as-prepared cotton fabric exhibited an excellent superhydrophobicity after two times dip-coating with hydrophobic emulsion and α -Fe₂O₃ dispersion, respectively, with a contact angle of 158.6°. After UV irradiation, the front side of the fabric turned to be superhydrophilic, while the reverse side was still superhydrophobic, indicating that the cotton fabric to oil and water in oil-water mixture was 96.1% and 99.0%, respectively.

Key words: superhydrophobicity; cotton fabric; iron oxide; unidirectional moisture conductivity; oil-water separation; dyeing and finishing auxiliaries

Foundation items: Special Scientific Research Project of Education Department of Shaanxi Provincial Government (17JK0324); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (20180709046,201822051)

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0324);大学生创新创业训练项目(20180709046、201822051)

作者简介:张彩宁(1977一),女,副教授,博士,E-mail: zcn1977@163.com。

收稿日期: 2018-06-20; 定用日期: 2018-08-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180444

棉织物由于具有来源广泛、价格低廉、安全环 保及可生物降解等优点,在纺织、服装领域得到广 泛使用^[1]。为进一步拓展其应用范围,人们通过物 理或化学手段来赋予棉织物超疏水、抗菌、抗紫外 等特殊功能^[2]。近年来,超疏水棉织物在防水、防 污、抗腐蚀、抗结冰、自清洁等方面被广泛应用^[3]。 目前,制备超疏水表面的基本策略是将微-纳米复合 结构和低表面能物质协同作用^[4]。由于棉纤维具有 天然的微米级粗糙表面及孔隙结构,可通过浸涂法^[5]、 层层自组装法^[6]、湿化学法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、喷 涂法^[9]和化学气相沉积法^[10]等结合低表面能修饰技 术,使棉织物表面获得超疏水性。但在构筑微-纳米 复合结构时常用的纳米材料,如氧化钛、氧化锌、 氧化硅等,不仅存在制备过程复杂的问题,还易造 成环境污染。同时,在表面修饰时常用的低表面能 含氟化学品也会对人体和环境造成危害[11]。因此, 绿色环保的超疏水涂层是超疏水棉织物制备领域的 重要研究方向。

铁是地球储量丰富的元素,其氧化物是土壤中 最常见矿物之一,具有很好的环境相容性,故选用 氧化铁来构筑材料表面的粗糙结构,结合不含氟的 低表面能物质来制得超疏水表面是降低环境污染的 有效措施。目前,用 *α*-Fe₂O₃构筑超疏水表面微-纳 米二级结构的报道很少,尤其鲜见将其用于超疏水 表面润湿性转换的报道。

本文首先采用丙烯酸丁酯与乙烯基硅树脂乳液 共聚合成含硅丙烯酸酯疏水乳液,浸涂在棉织物表 面以降低其表面能,避免了含氟化合物的使用。采 用沉淀法制备 *α*-Fe₂O₃ 纳米粒子,再将其浸涂在涂 有疏水乳液的棉织物上,制备出超疏水棉织物。考 察了疏水乳液和 *α*-Fe₂O₃ 分散液的浸涂次数对棉织 物疏水性能和紫外光照射时间对超疏水棉织物润湿 性能及织物的单向导湿性能的影响;测定了超疏水 棉织物的油水分离特性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸亚铁、草酸、无水乙醇、四氯化碳、亚甲 基蓝、司班-20、十二烷基苯磺酸钠、过硫酸铵、氢 氧化钠,均为 AR,国药集团化学试剂有限公司;硅 烷偶联剂 KH-560,工业级,上海阿拉丁生化科技股 份有限公司;丙烯酸丁酯,工业级,武汉赛沃尔化 工有限公司;乙烯基硅树脂,工业级,济南硅科新 材料有限公司。棉织物为市售产品。

XRD-7000型X射线衍射仪,日本 Shimadzu 公司; 5700型傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; Quanta-450-FEG 扫描电镜,美国 FEI 公司;JW-360A 型接触角测量仪,承德市成惠有限公司;ZSZ18D 型紫外灯,无锡市长江医疗器械公司;FX3150型全 自动织物透湿量测试仪,瑞士 Textest 公司。

1.2 方法

1.2.1 α-Fe₂O₃的合成及改性

将硫酸亚铁与草酸按质量比 1:1 加入三口瓶 中,在室温搅拌 40 min,生成黄色 FeC₂O₄沉淀,静 置,除去上层清液,用离心机水洗 4次(以除去未 反应的硫酸亚铁和草酸)后,再用少量无水乙醇洗 2次。然后将该沉淀在 60℃干燥至恒重,放入马弗 炉内于 300℃焙烧 3 h,每隔 1 h 取出搅拌,使其在 空气中与氧作用自然分解。焙烧后得到的红棕色粉 末,即为α-Fe₂O₃粒子。

将 1 g α -Fe₂O₃加入三口烧瓶中,再加入 40 mL 溶有 0.1 g 硅烷偶联剂 KH-560 的无水乙醇,在 80 °C 下搅拌反应 2 h,然后用超声波清洗仪超声分散 30 min,用无水乙醇反复洗涤后,干燥至恒重,即 得红棕色 KH-560 改性的 α -Fe₂O₃粉末。

1.2.2 疏水乳液的合成

分别将 1 g 司班-20, 1 g 十二烷基苯磺酸钠及 100 mg 过硫酸铵溶于 100 mL 蒸馏水中,将其加入 三口瓶中,升温至 75 ℃,接着加入 10 g 丙烯酸丁 酯和 5 g 乙烯基硅树脂,混合均匀后在 75 ℃反应 6 h,即得含硅丙烯酸酯疏水乳液。

1.2.3 超疏水棉织物的制备

将棉织物用 50 g/L 的氢氧化钠溶液浸泡 10 min,再以去离子水洗涤至中性,然后 50 ℃烘干。 将该棉织物浸入疏水乳液中,超声处理 5 min 后, 在 50 ℃烘箱中烘 6 h 即得浸涂疏水乳液的棉织物。 再将涂有疏水乳液的棉织物浸入改性 α-Fe₂O₃ 的乙 醇分散液中,用超声波清洗仪分散处理 5 min。取出 织物,在 50 ℃烘箱中干燥 6 h,即得超疏水棉织物。 采用 "GBT 12704—1991 织物透湿量测定方法"测 定超疏水棉织物正面及反面的透湿量。

1.3 表征及性能测试

FTIR: 对不同类型棉织物进行 FTIR 测试, 波数范围为 40~4000 cm⁻¹。XRD 测定条件为 Cu 靶 K_a 射线, λ =0.154056 nm, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围为 5°~70°。TEM 工作电压为 200 kV。接触角(CA)测量采用接触角测量仪提供的量角法测定, 每个样品测量 6 个点, 取平均值。

1.4 油水分离效率的测试

将超疏水棉织物置于烧杯上,再将 5.0 mL 四氯 化碳和 5.0 mL 去离子水混合后,用玻璃棒引入超疏 水棉织物上,油滴会透过棉织物于下方被收集,水 则于上方被收集。按照下式分别计算油和水的分离 效率。

$$E_0 / \% = \frac{V_0'}{V_0} \times 100 \tag{(1)}$$

$$E_{\rm w} / \% = \frac{V'_{\rm w}}{V_{\rm w}} \times 100$$
 (2)

式中: E_0 和 E_w 分别为对油和水的分离效率,%; V_0 和 V'_0 分别为油分离前、后的体积,mL; V_w 和 V'_w 分别为水分离前、后的体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

 α -Fe₂O₃的 XRD 图见图 1。可以看出,样品的 各个特征衍射峰与 α -Fe₂O₃标准卡片(JCPDS 33-0664)相符,在2 θ =24.1°、33.1°、35.5°、40.8°、 49.1°、53.8°、57.5°、62.4°和 63.6°的衍射峰分别与 六方晶系氧化铁的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、 (116)、(122)、(214)和(300)晶面对应,说明制备的 产物为 α -Fe₂O₃。



2.2 FTIR 分析

未处理棉织物、浸涂疏水乳液棉织物和超疏水 棉织物的 FTIR 谱图见图 2。



图 2 未处理棉织物(a),浸涂疏水乳液棉织物(b),超疏 水棉织物(c)的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of cotton fabric (a), emulsion coated cotton fabric (b) and superhydrophobic cotton fabric (c)

曲线 a 中, 3334 cm⁻¹处为纤维素中 O—H 的伸 缩振动峰, 2917 cm⁻¹处为纤维素中 C—H 的伸缩振 动峰。二者都是棉织物中纤维素的特征峰。曲线 b 中, 1160 cm⁻¹处为酯基中 C—O—C 的不对称伸缩 振动峰,1729 cm⁻¹处为酯基中 C—O 的伸缩振动峰。 这些峰与丙烯酸丁酯结构单元对应。在 2960 cm⁻¹ 处为 CH₃—Si 中 C—H 的伸缩振动峰,在 1074 cm⁻¹ 附近为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰^[12], 1650 cm⁻¹处未发现 C=C 特征峰,说明丙烯酸丁酯 已完全和乙烯基硅树脂中的双键反应,生成了聚合 物。这些结果说明,丙烯酸丁酯和乙烯基硅树脂的 共聚物已涂覆在棉织物表面。曲线 c 中,除了上述 棉织物疏水乳液的特征峰之外,在 543 cm⁻¹ 处为 *a*-Fe₂O₃的 Fe—O 的伸缩振动峰,说明在超疏水棉织 物表面存在疏水共聚物和 *α*-Fe₂O₃。

2.3 乳液浸涂次数对棉织物疏水性能的影响

疏水乳液浸涂次数对棉织物疏水性能影响如表 1 所示。图 3 为浸涂疏水乳液棉织物的接触角照片 及浸涂疏水乳液前、后棉织物的 SEM 照片。由表 1 可知,表面超亲水的棉织物浸涂1次乳液后,对水 的接触角增加至 130.2°, 具有良好的疏水性。浸涂 2次后,对水的接触角增至138.6°(见图 3a),浸涂 3次后,对水的接触角基本保持不变。从图 3b 可以 看出,未浸涂疏水乳液的棉纤维表面较为光滑,纤 维间界限清晰。浸涂 2 次疏水乳液的棉纤维表面(图 3c)出现块状物,纤维间产生粘连,表明疏水乳液 已经涂覆在纤维表面。在棉织物表面浸涂丙烯酸丁 酯和乙烯基硅树脂的共聚乳液后, 共聚物中酯基中 的羰基可与棉纤维的羟基产生氢键作用, 使得乳液 覆盖在棉织物表面上。将含硅的物质引入棉纤维表 面,可显著降低棉织物表面能,使其对水的接触角 增大。而当疏水乳液浸涂超过2次后,棉织物的表 面能可能已接近最低值,继续增加浸涂次数,对疏 水性能影响不大。故选择疏水乳液浸涂次数为 2 次 进行后续实验。

表 1	疏水乳液浸涂次数对枝	淿织物疏水性的影响
Table 1	Influence of coating ti	imes of emulsion on the

hydrophobicity of cotton fabric

hydrophobleny of cotton fublic						
	浸涂次数/次					
	0	1	2	3		
接触角/ (°)	0	130.2	138.6	138.4		
a	CA=138.6°		8.6°			



- 图 3 浸涂疏水乳液 2 次棉织物的接触角照片(a)、未浸 涂乳液棉织物(b)及浸涂疏水乳液 2 次后棉织物 (c)的 SEM 照片
- Fig. 3 Contact angle photograph of the cotton fabric emulsion coated 2 times (a), SEM images for the pristine cotton fabric (b) and the cotton fabric emulsion coated 2 times (c)

2.4 α-Fe₂O₃ 分散液浸涂次数对棉织物疏水性能的 影响

α-Fe₂O₃分散液浸涂次数对浸涂 2 次疏水乳液棉 织物疏水性能的影响如表2所示。图4为浸涂 α -Fe₂O₃ 棉织物接触角照片和浸涂α-Fe2O3棉织物及纤维表面 α -Fe₂O₃的SEM照片。由表2可知,浸涂1次 α -Fe₂O₃ 后,棉织物对水的接触角可达到152.3°,另测得棉织 物对水的滚动角为 9.1°, 达到超疏水状态。浸涂 2 次 后,棉织物对水的接触角增至158.6°(见图4a),继 续增加浸涂次数,对水的接触角基本保持不变。从图 4b 可以看出, 浸涂1次之后, α-Fe₂O₃纳米粒子就已 将大部分纤维表面覆盖,且α-Fe₂O₃粒径为40~70 nm (见图 4c),在纤维表面形成了纳米级的粗糙结构。 结合图 3 和图 4 可知,棉织物在浸涂疏水乳液和 α -Fe₂O₃分散液后获得超疏水性能的原因有两个:首 先, 疏水乳液赋予棉纤维表面很低的表面能, 显著降 低了纤维的亲水性;其次,棉纤维天然的微米级粗糙 表面与纳米 α-Fe₂O₃ 粒子形成了微米-纳米复合的粗 糙结构,进一步增大了纤维的疏水性。因此,制备得

到棉织物的超疏水特性源于织物表面的低表面能化 学组成和微米-纳米复合结构的共同作用^[13]。由于 *a*-Fe₂O₃ 的浸涂次数为 2 次时接触角最大,故选择 *a*-Fe₂O₃ 分散液浸涂次数为 2 次进行后续实验。

表 2 α-Fe₂O₃分散液浸涂次数对棉织物疏水性的影响 Table 2 Influence of coating times of α-Fe₂O₃ dispersion on the hydrophobicity of cotton fabric

	浸涂次数/次				
	0	1	2	3	4
接触角/(°)	138.6	152.3	158.6	158.3	158.3



- 图 4 α-Fe₂O₃分散液浸涂 2 次棉织物接触角照片(a)、 α-Fe₂O₃分散液浸涂 1 次的棉织物(b)及纤维表面 α-Fe₂O₃(c)的 SEM 照片
- Fig. 4 Contact angle photograph of cotton coated 2 times by iron oxide dispersion (a), SEM images for the cotton fabric coated 1 times by iron oxide dispersion (b) and the iron oxide on the fibre (c)

2.5 紫外光对含 α-Fe₂O₃棉织物润湿性的影响

用紫外光对超疏水棉织物单面照射,考察了紫 外光照射时间对织物正面(即光照面)和背面(即 背光面)润湿性能的影响,结果见图 5。



- 图 5 紫外光照射时间对超疏水棉织物正、反面(c和a) 及浸涂疏水乳液棉织物(b)润湿性的影响
- Fig. 5 Influence of ultraviolet irradiation time on the wettability of front side (c), reverse side (a) of the super hydrophobic cotton fabric and emulsion coated cotton fabric (b)

可以看出,织物正面对水的接触角随着紫外光 照射时间的延长而逐渐减小。当光照 36 h 后,对水 的接触角已降至 59.3°,转变为亲水性;当光照 72 h 后,对水的接触角降至 0°,织物正面转变为超亲水 性(图 5 曲线 c)。而织物反面对水的接触角几乎保 持不变,光照 72 h 后,接触角为 157.4°,依旧为超 疏水状态(图 5 曲线 a)。此外,仅浸涂疏水乳液棉 织物对水的接触角并未发生显著变化(图 5 曲线 b)。 这是因为织物正面的 α-Fe₂O₃ 作为 n 型半导体,可 吸收能量大于带隙能的紫外光,将价带上的电子激 发到导带上,发生氧化还原反应,产生氧空位,使 表面吸收水分子,形成亲水微区,呈现出超亲水状态^[14-15]。

2.6 棉织物的单向导湿性能

经紫外光照射的超疏水棉织物正面及反面的透 湿量如表 3 所示。可以看出,棉织物的正反两面都 具有透湿性,且反面较高,说明制备的棉织物具有 一定的单向导湿性能。棉织物反面导湿时,棉织物 面向水的一侧表面为超疏水性,难以被水润湿,水 分不易滞留;而面向空气一侧表面为超亲水性,对 水分子的牵引和吸收较强,可使水分迅速散发至空 气中,这样产生差动毛细效应^[16],因而棉织物具有 较高的透湿量^[17]。

表 3 超疏水棉织物的正面及反面透湿量 Table 3 Moisture permeability of the front and reverse side of the super hydrophobic cotton fabric

	正面	反面
透湿量/〔g/(m ² ·d)〕	854.34	1035.35

2.7 超疏水棉织物的油水分离性能

为考察超疏水棉织物的油水分离特性,以 5.0 mL 四氯化碳模拟油与 5.0 mL 去离子水(用亚甲 基蓝染色,被染色的水中亚甲基蓝质量浓度为 1 g/L) 混合,图 6a 为油水分离装置示意图;图 6b 为分离前的油水混合物;图 6c、d 分别为分离后所 得的四氯化碳和水。将棉织物放在烧杯上(见图 6a), 然后将油水混合物缓慢倒在棉织物上,油滴会迅速 透过超疏水的棉织物,收集在烧杯中,水则由于棉 织物的超疏水性难以透过,在上方被收集,如图 6c、 d 所示。可见,利用棉织物表面的超疏水特性,可 在 20 s 内对油水混合物快速分离,其对油水混合物 中油、水的分离效率分别为 96.1% 和 99.0%。此外, 在连续循环 5 次后,其还可在 20 s 内对油水混合物 实现快速分离,对油、水的分离效率分别为 94.2% 和 98.5%, 证明制备的超疏水棉织物具有良好的循 环使用性能。



图 6 超疏水棉织物对油水混合物分离



3 结论

采用含硅的疏水乳液和 a-Fe₂O₃ 分散液分别浸 涂的方法,可使棉织物表面对水的接触角达到 158.6°,获得超疏水性。织物表面形貌分析结果证 实棉织物表面微米-纳米复合结构的形成。用紫外光 照射该超疏水棉织物表面,正面转变成超亲水性, 而反面仍为超疏水性,并且反面的透湿量大于正面, 说明光照后棉织物具有单向导湿性能。同时,超疏 水棉织物具有良好的油水分离特性,对油水混合物 中油和水的分离效率分别是 96.1%和 99.0%。

用疏水乳液和 α-Fe₂O₃ 分别浸涂制备超疏水棉 织物是一种有效、不使用含氟化学品、对环境友好 且简便易行的方法。该超疏水棉织物在油水分离、 自清洁和单向导湿等领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- Qin Zhenjun (秦贞俊). Frontier technology of world cotton textile (世界棉纺织前沿技术)[M]. Beijing: China Textile Press (中国纺织 出版社), 2010: 1-2.
- [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] Liu H, Gao S, Cai J, et al. Recent progress in fabrication and applications of superhydrophobic coating on cellulose-based substrates[J]. Materials, 2016, 9(3): 124-161.
- [4] Shangguan Wenchao (上官文超), An Qiufeng (安秋凤), Lv Zhujun (吕竹筠). Synthesis and application of transparent water-repellent and wear resistant coating[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(3): 377-382.
- [5] Lin J, Zheng C, Ye W, et al. A facile dip-coating approach to prepare SiO₂/fluoropolymer coating for superhydrophobic and superoleophobic fabrics with self-cleaning property[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(1): 912-918.
- [6] Li Hao (李浩), Su Xunjia (苏勋家), Hou Genliang (侯根良), et al. Construction of superhydrophobic surface with nano-silica based on layer-by-layer assembly[J]. New Chemical Materials (化工新型材 料), 2014, 42(10): 102-104.