

# PVC 建筑膜材的表面处理及其亲水性能研究

郑海明<sup>a</sup>, 韩建<sup>b</sup>, 丁新波<sup>b</sup>, 徐国平<sup>b</sup>, 于斌<sup>b</sup>

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. “产业用纺织材料制备技术”浙江省重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 为制备具有亲水和防污自清洁性能的 PVC 建筑薄膜, 在经低温等离子体改性的 PVC 薄膜表面涂覆 SiO<sub>2</sub> 作为隔离层, 然后采用旋涂法将 TiO<sub>2</sub> 涂覆于薄膜表面, 制备得到 PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜。利用 XRD、FTIR、SEM、EDS 等测试手段对复合膜的形貌和结构进行表征, 并用接触角测试仪器测定了其亲水性能, 经紫外光照后, 复合膜的接触角由 42.2°降为 10.9°, 结果表明 TiO<sub>2</sub> 层的涂覆大大地提高了 PVC 薄膜的亲水性能。

**关键词:** PVC; TiO<sub>2</sub>; 复合膜; 亲水性

**中图分类号:** TB43

**文献标志码:** A

## 0 引言

近年来, 随着奥运会、世博会等国际盛会的举办, 我国的膜结构建筑如雨后春笋随处可见, 建筑膜结构材料得到长足的发展。其中 PVC 建筑膜材因其价格低廉、颜色多样、易于加工以及运输便捷等优点而备受青睐。但是, PVC 建筑膜材在阳光下特别是紫外线辐照后, 膜面易沾污且难以清洁, 从而极大地影响了其使用性和美观性<sup>[1]</sup>。因此, 对 PVC 建筑膜材进行防污自清洁研究非常必要。

1997 年, Wang 等<sup>[2]</sup>研究发现在紫外光辐照下 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有超亲水特性, 这一特性能阻隔污染物对薄膜的侵蚀, 并且粘附于薄膜的污染物在雨水等外力作用下容易脱落, 赋予薄膜优异的自清洁能力, 同时, TiO<sub>2</sub> 薄膜在紫外光照射后具有良好的光氧化还原性, 能够将有机污染物氧化分解, 进一步提高薄膜的自清洁能力<sup>[3]</sup>。Dutschke 等<sup>[4]</sup>采用化学接枝法将丙烯酸接枝在聚苯乙烯(PS)表面, 再通过液相沉积(LPD)法在 PS 表面制备具有一定晶型的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。Kasanen 等<sup>[5]</sup>采用聚氨酯作为隔离层, 并在高密度聚乙烯(HDPE)表面制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜。但以上方法中所采用的制备过程及实验仪器较为复杂,

且有机隔离层易包裹 TiO<sub>2</sub> 颗粒导致薄膜亲水性能不佳。

本文通过对 PVC 薄膜进行低温等离子体预处理, 在其表面引入极性含氧基团, 提高其表面极性, 再先后涂覆二氧化硅、二氧化钛, 制备得到 PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜, 并研究二氧化钛的涂覆对 PVC 膜材亲水性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

PVC 薄膜, 纳米二氧化钛, 正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯, 天津永大化学试剂有限公司), 无水乙醇(分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心), 浓盐酸(分析纯, 浙江三鹰化学试剂有限公司), 实验用水为去离子水。

### 1.2 试样制备

PVC 薄膜低温等离子体处理: 采用聚氯乙烯粉末、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、超细重质碳酸钙和 Ba-Zn 稳定剂模压成型为 PVC 薄膜。将 PVC 薄膜分别浸没在无水乙醇、去离子水中超声清洗 5 min, 去除薄膜表面杂质, 然后放入低温等离子体处理仪的反应箱中, 用氧等离子体轰击薄膜表面, 至

收稿日期: 2013-10-24

基金项目: 浙江省重点科技创新团队项目(2011R50003)

作者简介: 郑海明(1988-), 男, 浙江衢州人, 硕士研究生, 主要从事产业用纺织材料的开发和应用研究。

通信作者: 韩建, E-mail: hanjian8@zstu.edu.cn

一定时间后取样。

**溶胶凝胶法制备  $\text{SiO}_2$  溶胶:**在室温下,取 2.9 mL 无水乙醇和 14.6 mL 正硅酸乙酯混合,磁力搅拌 30 min,然后向混合溶液中继续添加 3.6 mL 去离子水和 0.5 mL 盐酸(37%),继续搅拌 60 min,得到  $\text{SiO}_2$  溶胶。

**PVC/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$  复合膜的制备:**取  $\text{SiO}_2$  溶胶用无水乙醇进行稀释,采用浸渍提拉法,将低温等离子体处理后的 PVC 薄膜浸入稀释后的  $\text{SiO}_2$  溶胶后提拉,得到涂覆均匀的样品。将一定量的纳米二氧化钛分散于无水乙醇和盐酸混合液中,先磁力搅拌 0.5 h,超声分散 20 min,得到均匀的  $\text{TiO}_2$  混合液,将其旋涂于样品上,干燥后即得 PVC/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$  复合膜。

### 1.3 样品性能表征

利用美国 Thermo ARL-X'TRA 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,  $\text{Cu K}\alpha$  源,  $\lambda=0.15406\text{ nm}$ , 40 kV, 40 mA)分析二氧化硅样品的晶型结构,扫描速度为  $5^\circ\text{ min}^{-1}$ ;利用美国 Thermo Nicolet-5700 型傅里叶红外光谱仪(FTIR,分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ ),采用衰减全反射法(ATR),记录样品的 FTIR 吸收光谱,光谱范围为  $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ ;采用日本 JSM-5610LV 型 SEM 配备的 HITACHI S-4100 型 X 射线能量色散仪(EDS)测定复合膜的元素组成;利用日本 HITACHI S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察复合膜样品的表面形貌;复合膜的附着力测试采用 3M 透明胶带进行剥离测试,将胶带平贴在复合膜表面,橡皮擦拭 3 次后用镊子剥落,观察在胶带上是否有碎片脱落;复合膜的亲水性通过薄膜表面水滴的接触角表示,接触角测量采用德国 Kruss 公司接触角张力仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 隔离层 $\text{SiO}_2$ 粉末样品的晶相分析

图 1 为溶胶凝胶法制备得到的  $\text{SiO}_2$  粉末样品的 X 射线衍射图谱。从图 1 中可以看出,X 射线衍射图谱中仅在  $2\theta$  为  $22\sim25^\circ$  的低衍射角区出现了一个馒头峰,属于非晶衍射峰,随后,衍射强度逐渐衰减平滑,没有出现晶体  $\text{SiO}_2$  的特征峰。所以,所制备的  $\text{SiO}_2$  粉末样品为非晶态物质,因此后续试验涂覆的二氧化硅层由无定形  $\text{SiO}_2$  构成。根据 Fateh 等<sup>[6]</sup>的研究认为,无定形二氧化硅层能增强二氧化钛层和 PVC 薄膜之间的粘结作用。经附着力测试,涂有  $\text{SiO}_2$  层的复合膜用胶带连续 3 次撕拉后无碎

片脱落,而未涂覆  $\text{SiO}_2$  层的复合膜则有部分脱落,表明 PVC/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$  复合膜较为稳定,不易脱落。同时,二氧化硅层能够阻止二氧化钛对 PVC 薄膜的光催化降解,对薄膜起到保护作用<sup>[7]</sup>。

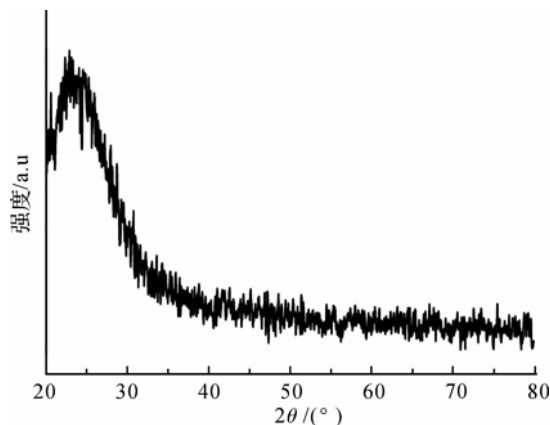


图 1  $\text{SiO}_2$  粉末样品的 XRD 图谱

### 2.2 PVC/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$ 复合膜的化学结构分析

图 2 为 PVC 薄膜和 PVC/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$  复合膜样品的 FTIR 图谱。由图 2 可以看到, $2927\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰归属于 PVC 中饱和烃类  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}_3$  中 C—H 键的不对称伸缩振动引起, $2872\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰由 PVC 中饱和烃类  $-\text{CH}_2-$  的 C—H 键对称伸缩振动引起, $1720\text{ cm}^{-1}$  归属于 PVC 中脂肪族饱和酸的 C=O 键的伸缩振动吸收峰, $960\text{ cm}^{-1}$  归属于 PVC 中  $-\text{CH}_2-$  摆动和 Si—OH 的弯曲振动共同引起的特征吸收峰,而相比于 PVC 薄膜,PVC/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$  复合膜多出了  $1082\text{ cm}^{-1}$ 、 $798\text{ cm}^{-1}$  等特征吸收峰,其中, $1082\text{ cm}^{-1}$  为二氧化硅层三维网络中的 Si—O—Si 键的对称伸缩振动吸收峰, $798\text{ cm}^{-1}$  为二氧化硅层中 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动吸收峰,可见二氧化硅已涂覆在 PVC 薄膜表面上, $700\sim750\text{ cm}^{-1}$  为 Ti—O—Ti 的特征吸收峰,可见二氧化钛也在 PVC 膜材上成功涂覆。

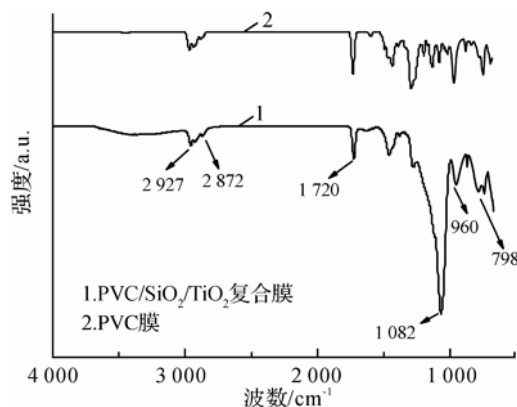


图 2 不同 PVC 薄膜样品的 FTIR 图谱

### 2.3 PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜的表面形貌及元素分析

图3为PVC薄膜和PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜样品的SEM照片。由图3(a)可见,经模压成型之后,PVC薄膜表面略有凹凸不平,有颗粒状物质。EDS能谱分析表明,PVC薄膜的化学成分有C、O、Cl、Ca等元素(如图4(a)所示)。图3(b)为SiO<sub>2</sub>溶胶涂覆后的PVC薄膜,其表面变为光滑平整,经EDS能谱分析,多出了Si元素(如图4(b)所示),可见SiO<sub>2</sub>层

在PVC薄膜表面均匀涂覆。图3(c)为经TiO<sub>2</sub>涂覆后制得的PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜,经EDS能谱分析,薄膜含有Si、Ti元素(如图4(c)所示),由图3(c)可见颗粒分布较为均匀,薄膜表面变得粗糙。图3(d)为PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的截面图,从图中可以清晰看到SiO<sub>2</sub>层和TiO<sub>2</sub>层紧密附着在PVC薄膜表面上,其中SiO<sub>2</sub>层的厚度约为7 μm,TiO<sub>2</sub>层的厚度约为10 μm。

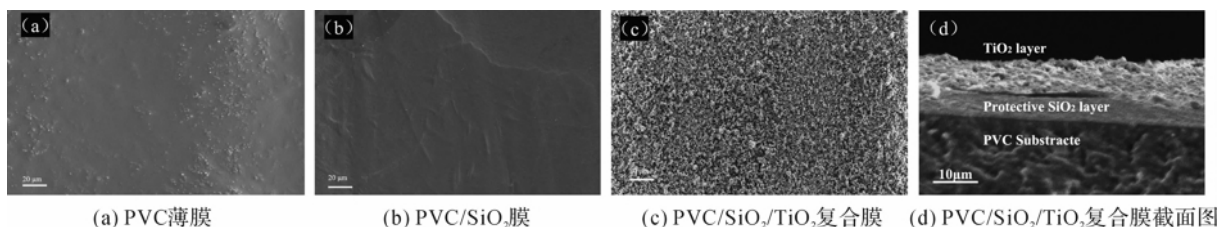


图3 不同薄膜样品的SEM图

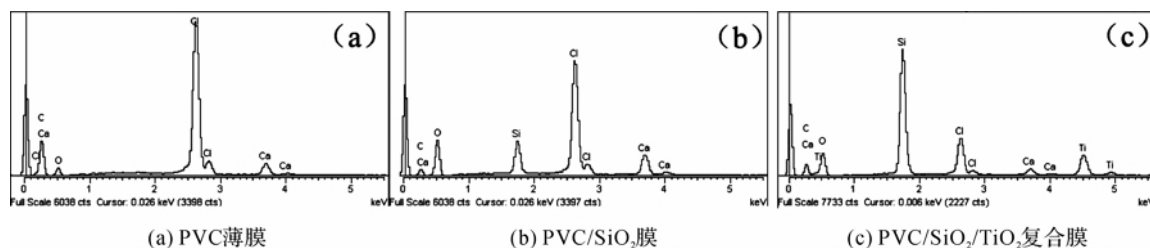


图4 不同薄膜样品的EDS图谱

### 2.4 PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜的亲水性能表征

图5为PVC薄膜和PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜样品在30 W紫外灯光照前后的水接触角照片。由图(a)、(c)可见,紫外光照前,PVC薄膜的水接触角为64.6°,PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的水接触角为42.2°。复合膜相对PVC薄膜的水接触角有一定程度下降,这是由于复合膜表面的粗糙形貌所引起的<sup>[8]</sup>。如图5(b),紫外光照后,PVC薄膜的水接触角为63.3°,紫外光照前后PVC薄膜的接触角变化不大,可见紫外光照对PVC薄膜的亲水性能几乎没有影响。然而PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的水接触角在紫外光照后由42.2°降为10.9°(如图5(d)),可见TiO<sub>2</sub>层的涂覆使得薄膜的亲水性能得到了很大的提高。这是因为在紫外光照下TiO<sub>2</sub>的价带电子被激发到导带,空穴和电子向表面迁移,空穴与氧离子反应,电子和Ti<sup>4+</sup>反应,分别形成氧空位和Ti<sup>3+</sup>,这时在Ti<sup>3+</sup>缺陷周围形成高度亲水微区,同时表面有疏水性区域,形成类似于二维的毛细管效应,有利于水滴的铺展。

因此,PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜亲水性能的大大提高有利于水滴在其表面铺展开来,进而污染物不

易在其表面附着,并且表面附着的污染物在雨水等外力的作用下容易脱落,这一亲水特性使得复合膜具有自清洁效应<sup>[9]</sup>。此外,紫外光照射下的TiO<sub>2</sub>具有光催化性能,能够将部分有机污染物氧化分解。

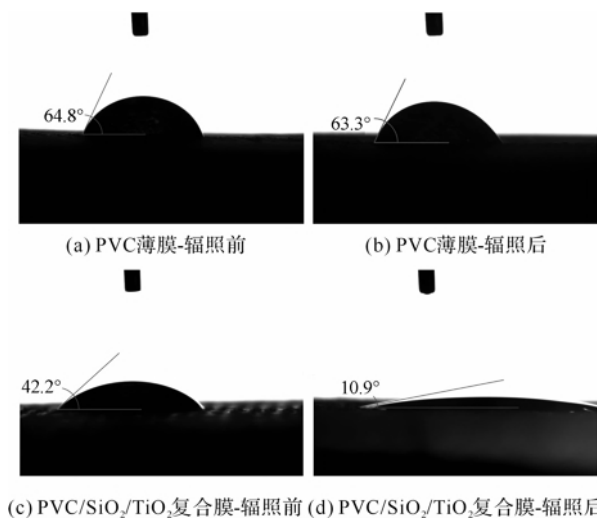


图5 不同薄膜样品的水接触角照片

## 3 结论

利用涂覆法成功地制备了PVC/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜,通过红外光谱、表面元素分析和扫描电镜等方

法进行了表征,结果表明  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  层紧密附着在 PVC 膜材表面。水接触角实验结果表明经紫外光照后复合膜的水接触角由  $42.2^\circ$  下降为  $10.9^\circ$ , 因此,  $\text{TiO}_2$  层的涂覆使膜材的亲水性能得到大大地提高, 这一亲水特性将有效提升 PVC 膜材的自清洁性能。

#### 参考文献:

- [1] 邓 燕. 现代建筑膜结构材料在我国的开发及应用[J]. 产业用纺织品, 2004(4): 1-3, 10.
- [2] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. Nature, 1997, 338: 431-432.
- [3] Mills A, Lepre A, Elliott N, et al. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ<sup>TM</sup>: a reference film photocatalyst[J]. J Photoch Photobio A: C, 2003, 160: 213-224.
- [4] Dutschke A, Diegelmann C, Lobmann P, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2$  thin films on polystyrene by liquid phase deposition[J]. J Mater Chem, 2003, 13: 1058-1063.
- [5] Kasanen J, Suvanto M, Pakkanen T T, et al. Self-cleaning, titanium dioxide based, multilayer coating fabricated on polymer and glass surface[J]. J Appl Polym Sci, 2009, 111: 2597-2606.
- [6] Fateh R, Ismail A A, Dillert R, et al. Highly active crystalline mesoporous  $\text{TiO}_2$  films coated onto polycarbonate substrates for self-cleaning applications[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 10405-10411.
- [7] Fateh R, Dillert R, Bahnemann D, et al. Preparation and characterization of transparent hydrophilic photocatalytic  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  thin films on polycarbonate[J]. Langmuir, 2013, 29: 3730-3739.
- [8] Drelich J, Chibowski E. Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control[J]. Langmuir, 2010, 26: 18621-18623.
- [9] Ganesh V A, Raut H K, Nair A S, et al. A review on self-cleaning coatings[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 16304-16322.

## Study on Surface Treatment and Hydrophilic Properties of PVC Architectural Membrane Materials

ZHENG Hai-ming<sup>a</sup>, HAN Jian<sup>b</sup>, DING Xin-bo<sup>b</sup>, XU Guo-ping<sup>b</sup>, YU Bin<sup>1b</sup>

(a. School of Materials and Textiles; b. The Key Laboratory of Industrial Textile Materials and Manufacturing Technology of Zhejiang Province, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to prepare PVC architectural membrane with hydrophilic, anti-dirt and self-cleaning properties,  $\text{SiO}_2$  was coated on the surface of PVA film surface which was modified by low-temperature plasma. Then, spin-coating method was adopted to coat  $\text{TiO}_2$  on film surface to prepare PVC/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$  composite membrane. The morphology and structure of the composite membrane were characterized with XRD, FTIR, EDS and SEM. Besides, the contact angle tester was used to measure hydrophilic property. After UV irradiation, the contact angle reduced from  $42.2^\circ$  to  $10.9^\circ$ . The results show that hydrophilic property of PVC membrane was improved greatly by  $\text{TiO}_2$  coating.

**Key words:** PVC;  $\text{TiO}_2$ ; composite membrane; hydrophilic

(责任编辑: 张祖尧)