



基于有机硅改性聚氨酯/二氧化硅的超疏水棉织物制备及其性能分析

尚 轲, 任文君, 徐天祺, 张佳文, 易玲敏

(浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 生态染整技术教育部工程研究中心;

c. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 为提高水性聚氨酯整理棉织物的疏水性, 采用侧链型聚二甲甲基硅氧烷与硅烷偶联剂 KH550 制备交联型水性有机硅改性聚氨酯(WSPU)乳液, 然后将疏水二氧化硅(SiO_2)粒子的分散液喷涂在经 WSPU 浸轧整理的棉织物表面, 制备得到基于 WSPU/ SiO_2 的超疏水棉织物。考察 KH550 的质量分数对 WSPU 乳液烘干后所得乳胶膜性能的影响, 探讨了 WSPU 与 SiO_2 复合整理棉织物的结构与性能之间的关系。结果表明: 当 KH550 的质量分数为 3.0% 时, WSPU 乳胶膜具有良好的机械性能与疏水性。当 SiO_2 分散液的质量分数为 1.0% 时, WSPU 与 SiO_2 复合整理后的棉织物表面富集硅元素且具有微纳复合结构, 织物水接触角达 151.8° , 滚动角为 4.8° , 呈现较好的自清洁性能与抗黏附性能; 由于复合涂层与纤维间存在物理作用及化学键合, WSPU 与 SiO_2 复合整理棉织物具有优异的耐水洗牢度, 经 20 次水洗后水接触角仅下降 3.0° 。该研究为制备性能稳定的超疏水织物提供了参考。

关键词: 超疏水; 棉织物; 自清洁; 二氧化硅; 有机硅改性聚氨酯

中图分类号: TS195.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 01-0082-09

引文格式: 尚轲, 任文君, 徐天祺, 等. 基于有机硅改性聚氨酯/二氧化硅的超疏水棉织物制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(1): 82-90.

Reference Format: SHANG Ke, REN Wenjun, XU Tianqi, et al. Preparation and performance analysis of superhydrophobic cotton fabrics based on silicone-modified polyurethane/silica[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(1): 82-90.

Preparation and performance analysis of superhydrophobic cotton fabrics based on silicone-modified polyurethane/silica

SHANG Ke, REN Wenjun, XU Tianqi, ZHANG Jiawen, YI Lingmin

(a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education; c. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the hydrophobic property of cotton fabrics finished with waterborne polyurethane, a cross-linked waterborne silicone-modified polyurethane (WSPU) emulsion was prepared by using side chain polydimethylsiloxane and silane coupling agent KH550, followed by spraying hydrophobic silica particle (SiO_2) dispersion on the surface of the WSPU dipped-rolled cotton fabrics to produce WSPU/ SiO_2 finished superhydrophobic cotton fabrics. We investigated the effect of KH550 mass fraction on the properties of the latex films obtained after drying WSPU emulsion and the relationship between the structure and properties of the WSPU/ SiO_2 finished cotton fabrics. The results showed that when the mass fraction of KH550 was 3.0%, the WSPU latex films had good mechanical properties and hydrophobicity. When the mass fraction of SiO_2 dispersion was 1.0%, the surface of the WSPU/ SiO_2 ,

收稿日期: 2023-05-04 网络出版日期: 2023-07-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078305)

作者简介: 尚 轲(1997—), 女, 安徽滁州人, 硕士研究生, 主要从事水性聚氨酯防污涂层方面的研究。

通信作者: 易玲敏, E-mail: lmyi@zstu.edu.cn

composite finished cotton fabrics was enriched with silicon elements and had a micro-nano composite structure, the water contact angle of the fabric reached 151.8° and the sliding angle was 4.8° , showing good self-cleaning and anti-adhesive properties. Due to the physical force and the chemical interaction between the composite coating and the fibers, the composite finished cotton fabrics had excellent water washing durability, the water contact angle only decreased by 3.0° after 20 washing tests. This study provides reference for the preparation of superhydrophobic fabrics with stable properties.

Key words: superhydrophobic; cotton fabrics; self-cleaning; silica; silicone-modified polyurethane

0 引 言

具有低表面能和微纳复合结构的超疏水棉织物具有优异的疏水性能和自清洁性能,在防污^[1]、防覆冰^[2]及油水分离^[3]等领域受到广泛关注。有机硅具有较低的表面能,利用有机硅改性的水性聚氨酯具有优异的热稳定性和化学惰性^[4],是一种理想的织物防水整理剂,相较于溶剂型有机硅改性聚氨酯具有无毒无味的优点。然而,水性聚氨酯上大量的亲水基团会给织物洗涤带来不利的影响^[5]。聚二甲基硅氧烷(PDMS)可以提高水性聚氨酯的疏水性,但其过量使用会对聚氨酯的机械性能产生不良影响,进而影响整理织物性能的稳定性。因此,利用水性有机硅改性聚氨酯难以制备既有良好耐水性又具有良好机械性能的超疏水织物,研究开发性能持久的有机硅改性聚氨酯整理超疏水棉织物具有较大意义。

目前,提高基材与低表面能材料之间的附着力是提升超疏水织物表面机械性能和耐久性的主要手段^[6-7]。Xia 等^[8]利用等离子体刻蚀聚酯织物,并利用超声分散后的 PDMS 水性聚氨酯乳液整理,制备得到水接触角为 148° 的拥有良好耐洗牢度的自清洁织物。Huang 等^[9]在 150°C 下解封利用 3,5-二甲基吡唑封闭的异氰酸酯基团,使其与聚(丙烯酸-丙烯酸羟乙酯)-g-聚二甲基硅氧烷(P(AA-HEA)-g-PDMS)在织物上反应固化 20 min,制备得到可耐 40 次水洗的水接触角为 152° 、水滚动角为 10° 的超疏水棉织物。Rutkevicius M 等^[10]通过氰酸酯基与硅羟基反应,将疏水 SiO_2 粒子引入线型水性 PDMS 改性聚氨酯乳液中,整理得到耐摩擦性能较好的超疏水棉织物。这些研究通过物理黏结或共价键的作用,减少了涂层的亲水性,提高了超疏水织物的耐久性和机械性能^[11]。但在织物整理过程中,氰酸酯基易与水发生副反应,大量使用异氰酸酯时反应条件较难控制,并且反应需要较高的温度。此外,仅依靠有机硅改性,织物表面的黏性仍然较大,水滚动角往

往大于 10° ^[12],难以达到真正的超疏水;疏水无机粒子虽然能够提高表面粗糙度,但其作为填料在乳液中存在团聚问题。

已有研究表明,引入长侧链型 PDMS 可降低聚氨酯的表面能^[13],喷涂疏水 SiO_2 粒子的分散液可在织物表面构建粗糙的微纳复合结构并避免粒子在乳液中团聚^[14]。基于此,本文通过引入侧链型 PDMS 及硅烷偶联剂 KH550 制备交联型水性有机硅改性聚氨酯(WSPU)乳液,将疏水 SiO_2 喷涂在经 WSPU 浸轧整理的棉织物表面,制备基于 WSPU/ SiO_2 的超疏水棉织物。考察 KH550 的质量分数对乳胶膜性能的影响,并对 SiO_2 复合整理后棉织物的结构与性能进行测试表征。本文提出了一种基于 WSPU/ SiO_2 制备超疏水棉织物的策略,为制备性能稳定的 WSPU 超疏水织物提供了参考。

1 实验部分

1.1 实验主要材料与试剂

材料:棉织物半漂布, $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$, 平方米质量 260 g/m^2 , 购自四季青服装市场。

试剂:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, AR)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550, 99%)、二羟甲基丙酸(DMPA, 98%)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 95%)、乙醇(EA, AR), 均购自上海麦克林生化科技有限公司;单端双羟基聚硅氧烷(PDMS, $500\text{ mm}^2/\text{s}$, 工业级), 购自信越化学工业株式会社;乙二醇(EG, AR), 购自无锡市展望化工科技有限公司;聚碳酸酯二元醇(PCD, $M_n=2000$, 工业级), 购自旭化成株式会社;三乙胺(TEA, AR), 购自安耐吉(上海)医药化学有限公司;丙酮(CP, AR), 购自湖州双林化学科技有限公司;疏水二氧化硅粒子(SiO_2 , $7 \sim 14\text{ nm}$), 购自南京保克特新材料有限公司。聚碳酸酯二元醇在使用前于 120°C 下真空脱水, 乙二醇用分子筛处理一周使用, 二羟甲基丙酸干燥保存。

1.2 WSPU 乳液的制备

在配有机械搅拌、温度计和氮气导入装置的三

口烧瓶中,加入真空脱水的 PCD、PDMS 和少量丙酮与 DBTDL,缓慢升温至 80 ℃,加入 IPDI 反应 2 h,加入 DMPA 继续反应 2 h 得到侧链有机硅改性聚氨酯预聚体(SiPU)。随即向预聚体中滴加扩链剂 EG 反应 4 h,待体系冷却至 45 ℃后加入 TEA 反应 30 min。将体系置于冰水浴中冷却,加入水与质量分数分别为 0、3.0%、6.0%、9.0%、12.0%、

15.0%的封端剂 KH550 进行分散,最终得到 WSPU 乳液。WSPU 乳液在 3000 r/min 下离心 15 min 无分层或沉淀,具有良好的储存稳定性。预聚体的 R 值即 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})=1.8$,PDMS 的质量分数为 8.0%,DMPA 的质量分数为 3.0%,TEA 的中和度为 100%。图 1 为 WSPU 的化学结构示意图。

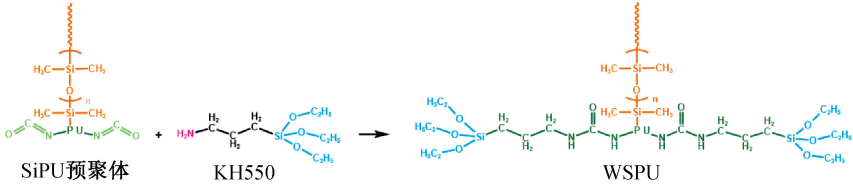


图 1 WSPU 的化学结构示意图

1.3 WSPU 乳胶膜的制备

称取等量的乳液,置于聚四氟乙烯模具内,在 25 ℃下静置干燥 24 h 后,放于烘箱中在 50 ℃下干燥 24 h,再升高温度至 80 ℃继续干燥 4 h,最终制备得到 WSPU 乳胶膜。

1.4 疏水 SiO₂ 分散液的制备

称取 5 g 乙醇与疏水 SiO₂ 粒子,于烧杯中配制质量分数分别为 0.25%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%的分散液,用磁力搅拌分散 15 min 备用。

1.5 WSPU/SiO₂ 复整理棉织物的制备

将制备得到的 WSPU 乳液稀释至 250 g/L,通过二浸二轧的方式将乳液整理到棉织物上,得到 WSPU 整理棉织物。在距离织物表面约 15 cm 处将 SiO₂ 分散液喷涂于 WSPU 整理织物表面。将上述整理后的织物在 80 ℃预烘 3 min,然后于 160 ℃烘焙 3 min,得到基于 WSPU/SiO₂ 的复合整理棉织物。图 2 为复合整理棉织物的制备流程图。

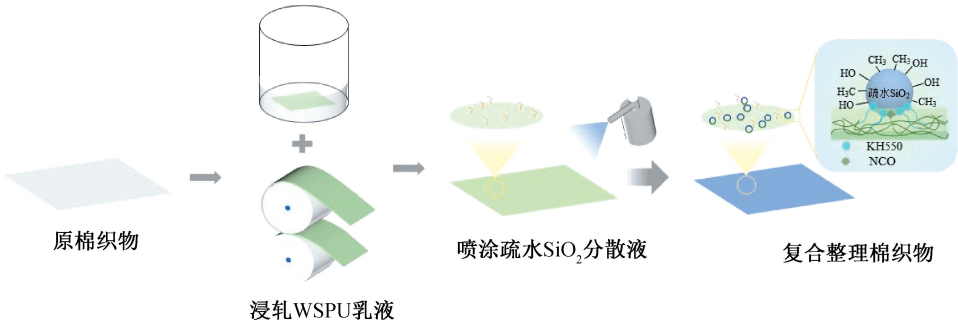


图 2 复合整理棉织物的流程图

1.6 测试和表征

1.6.1 表面化学分析

使用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Vertex 型,瑞士 Bruker 公司)对 WSPU 乳胶膜与复合整理棉织物进行 ATR 测试,并进行溴化钾压片分析。使用 X 射线电子能谱仪(XPS, K-Alpha 型,美国赛默飞公司)分析原棉织物、WSPU 整理棉织物和复合整理棉织物的表面元素组成。

1.6.2 表面形貌分析

使用场发射扫描电镜(SEM, GeminiSEM500 型,德国蔡司公司)观察原棉织物、WSPU 整理棉织物和复合整理棉织物的表面形貌。

1.6.3 力学性能测试

使用电脑伺服系统拉力试验机,在室温下以

50 mm/min 的拉伸速率对 WSPU 乳胶膜、原棉织物和复合整理棉织物进行测试。

1.6.4 吸水率测试

将制备的 WSPU 乳胶膜裁剪后于电子天平上称重,记录此时质量为 m_0 。随后将试样放入去离子水中,在室温下浸泡 24 h 后取出,用滤纸轻轻吸去试样表面未吸收的水分后再次称重,记录此时质量为 m_1 。膜吸水率计算如式(1):

$$\omega/\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: ω 为乳胶膜的吸水率,%; m_0 为乳胶膜的干燥质量,g; m_1 为乳胶膜吸湿后的质量,g。

1.6.5 表面润湿性能与织物耐水洗牢度测试

采用视频接触角测定仪(DSA 20 型,德国

Krüss 公司)测试原棉织物、WSPU 整理棉织物和复合整理棉织物的静态水接触角(记录为 WCA)、滚动角(记录为 WSA),此时设定的水滴体积为 $4.5\ \mu\text{L}$;利用移液枪在距离织物表面高约 $20\ \text{cm}$ 处滴落体积为 $6.0\ \mu\text{L}$ 的水滴,并采用视频接触角测定仪与数码相机记录液滴移动轨迹。

根据 AATCC61—2003《家庭水洗和商业水洗色牢度》测试标准,以 $45\ \text{min}$ 为一个洗涤周期,使用耐洗色牢度试验机(SW-12 D 型,宁波纺织仪器厂),在 $40\ ^\circ\text{C}$ 的水洗温度与 10 个不锈钢球的作用下,对复合整理棉织物进行 4 个周期的水洗试验,对应实际 20 次洗涤。

1.6.6 织物防污自清洁性能测试与织物耐静水压测试

使用绿茶、咖啡、牛奶、水性染料、可乐和酱油等对原棉织物与复合整理棉织物进行防污测试,观察棉织物表面污染物的润湿行为。将原棉织物与复合整理棉织物分别浸没于水性染料中,根据织物浸泡前后表面的染色情况来评价织物的自清洁效果。

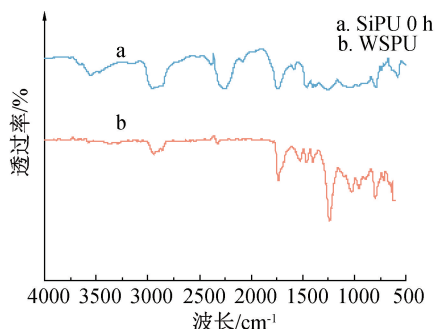
根据 GB/T 4744—2013《纺织品 防水性能的检测和评价 静水压法》,将复合整理棉织物固定在夹持装置表面,使单面涂层织物的一面与水面接触,以 $6.0\ \text{kPa/min}$ 的水压上升速率对试样施加持续的水压,记录试样上第三处水珠刚出现时的静水压值。

2 结果与讨论

2.1 WSPU 乳胶膜的性能分析

2.1.1 WSPU 的化学组成及乳胶膜的润湿性能分析

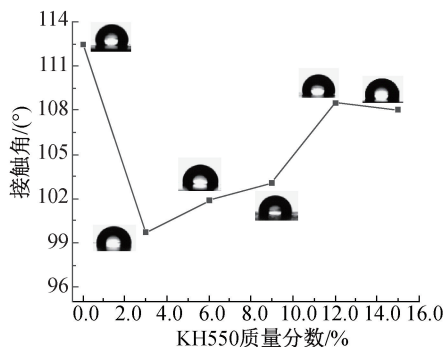
图 3 为 WSPU 乳胶膜的红外光谱图与水接触



(a) WSPU 乳胶膜的红外光谱图

角。图 3(a)为 WSPU 乳胶膜的红外光谱图。通过比较 WSPU 乳胶膜与预聚体 SiPU 在反应 $0\ \text{h}$ 时的红外吸收峰,观察到位于 $2260\ \text{cm}^{-1}$ 附近 IPDI 的 $-\text{NCO}$ 峰已经消失,证明 $-\text{NCO}$ 基团已反应完全。在 3336 、 $1735\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1533\ \text{cm}^{-1}$ 处分别呈现 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰和 $-\text{NH}-$ 的变形振动峰,表明聚氨酯已经合成。在 $1637\ \text{cm}^{-1}$ 附近显现出 $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}$ 的吸收峰,表明 KH550 上的氨基成功与异氰酸酯基发生了反应。WSPU 较 SiPU 在 $1099\ \text{cm}^{-1}$ 和 $801\ \text{cm}^{-1}$ 处分别显现属于硅氧烷的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{C}-\text{Si}$ 的更强的吸收峰信号,表明 KH550 成功水解缩合。综上可知,已成功制备 WSPU 乳液。

为了优化涂层的疏水性,制备了一系列含有不同质量分数的 KH550 的 WSPU 乳液。图 3(b)表明未加封端剂 KH550 时,乳胶膜呈现较强的疏水性,随着 KH550 的质量分数的增加,乳胶膜的水接触角呈先下降后上升的趋势。这是由于长侧链型 PDMS 较短链的拒水能力更强^[13],而在乳胶膜干燥过程中,KH550 在膜内交联阻碍了 PDMS 链段的运动,并且 KH550 与 PDMS 的硅氧烷链段在乳胶膜表面的排布存在竞争关系,导致 KH550 增加时部分 PDMS 链段无法迁移到乳胶膜表面,乳胶膜的水接触角随之下降。当 KH550 的质量分数进一步增加,由于水性聚氨酯与硅氧烷链段的亲疏水性相差较大,硅氧烷链段和聚氨酯链段相容性变差使得乳胶膜微相分离程度增加,乳胶膜表面的粗糙度增加,提高了乳胶膜的水接触角^[15]。



(b) 不同 KH550 的质量分数的 WSPU 乳胶膜的水接触角

图 3 WSPU 乳胶膜的红外光谱图与水接触角

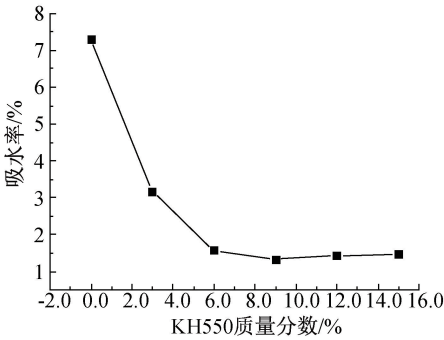
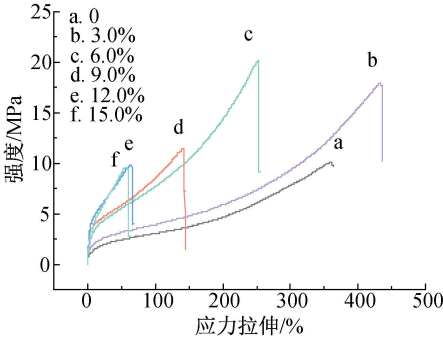
2.1.2 WSPU 乳胶膜的力学性能与耐水性分析

为探究 KH550 的含量对乳胶膜的物理机械性能的影响,本文对乳胶膜的力学性能与耐水性进行了考察,结果如图 4 所示。图 4(a)为应力-应变曲线,结果表明,KH550 的质量分数的增加使得乳胶

膜的最大拉伸强度与断裂伸长率呈先上升后下降的趋势。当 KH550 的质量分数为 3.0% 时,乳胶膜的断裂伸长率为 433.1% ,最大拉伸强度为 $17.99\ \text{MPa}$,KH550 提升了乳胶膜的力学性能使其呈现既韧又强的性质。然而,当 KH550 的质量分

数进一步增加时,乳胶膜的拉伸强度和断裂伸长率大幅下降,这是因为受硅氧烷与聚氨酯链段间的不

相容性影响,乳胶膜的微相分离加剧。



(a) WSPU 乳胶膜的应力-应变曲线
(b) WSPU 乳胶膜的吸水率变化曲线
图 4 不同 KH550 的质量分数下 WSPU 乳胶膜的应力-应变曲线和吸水率变化曲线

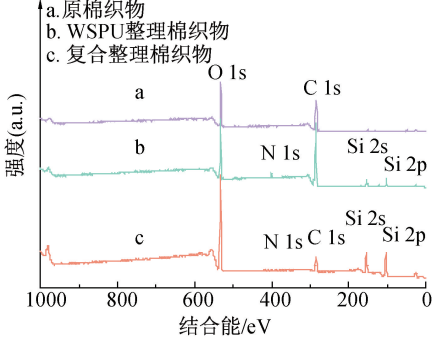
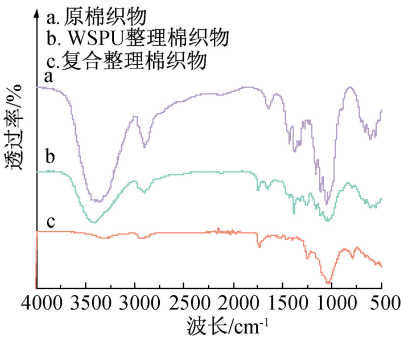
WSPU 成膜后的耐水性对整理织物的性能稳定性有重要影响,可通过测定乳胶膜的吸水率进行考察。图 4(b)表明 KH550 的质量分数的增加使得乳胶膜的吸水率呈先下降后上升的趋势。当 KH550 的质量分数为 3.0% 时,乳胶膜的 24 h 吸水率为 3.2%;当 KH550 的质量分数为 9.0% 时,乳胶膜的吸水率达到最低,为 1.3%。这是因为有机硅链段具有疏水性,极性较低的硅氧烷链段在乳胶膜干燥过程中逐渐向表面迁移与富集,提高了乳胶膜的耐水能力。此外,KH550 可增加乳胶膜的交联度,阻止水渗透进乳胶膜内部。然而,受硅氧烷与水性聚氨酯链段的不相容性影响,当体系内 KH550 的质量分数进一步的上升,乳胶膜耐水性能下降。

2.2 WSPU/SiO₂ 复合整理棉织物的性能分析

2.2.1 化学组成分析

原棉织物与整理棉织物的 FTIR 和 XPS 谱图如图 5 所示。图 5(a)为整理前后棉织物的 FTIR 谱图。对比原棉织物与 WSPU 整理棉织物的谱图,观察到图 5(a)中 3330 cm⁻¹ 处为—NH—的伸缩振动峰,该处峰可证明—NH—基团与棉的—OH 间存在氢键作用^[16]。在 1740 cm⁻¹ 和 1533 cm⁻¹ 处分别

显现 C=O 的伸缩振动峰和—NH—的变形振动峰,表明聚氨酯已经引入到织物上。在 1650 cm⁻¹ 和 1100 cm⁻¹ 附近显现出 NH—CO—NH 的吸收峰与属于硅氧烷的 Si—O—Si 的吸收峰信号,801 cm⁻¹ 附近显现出属于 C—Si 较强的特征峰,表明 PDMS 和 KH550 已整理于织物上。商用疏水 SiO₂ 粒子由甲基硅油改性气相 SiO₂ 粒子制得,疏水 SiO₂ 粒子上甲基间存在疏水-疏水相互作用^[10],复合整理棉织物在 2850 cm⁻¹ 附近显示归属于 PDMS 和疏水 SiO₂ 粒子的—CH₃ 峰,较 WSPU 整理棉织物在该处的信号显著增强,证明带有疏水—CH₃ 的二氧化硅成功整理于织物上。图 5(b)为整理前后棉织物的 XPS 谱图,原棉织物曲线中仅出现了碳(C 1s)、氧(O 1s)的特征信号,而经过 WSPU 整理的棉织物曲线上增加了氮(N 1s)、硅(Si 1s, Si 2p)的特征信号,证明 WSPU 成功整理于棉织物上,涂层中硅氧烷链段迁移并富集于织物表面。经过 SiO₂ 粒子喷涂后,织物表面 Si 2p 元素含量显著上升,证明 SiO₂ 粒子成功整理于 WSPU 整理棉织物的表面。综上所述,WSPU 与 SiO₂ 粒子已经成功整理在棉织物表面,聚氨酯与棉织物以及疏水 SiO₂ 粒子间存在着物理、化学作用力。



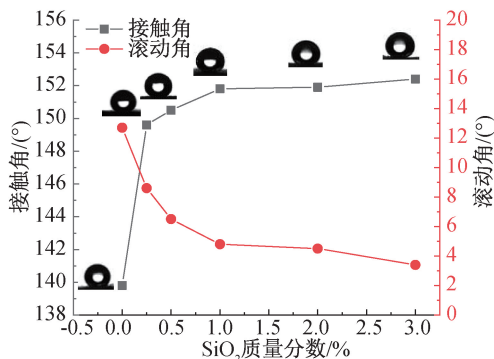
(a) 整理前后棉织物的 FTIR 谱图
(b) 整理前后棉织物 XPS 元素总谱图
图 5 原棉织物和整理棉织物的 FTIR 谱图与 XPS 谱图

2.2.2 润湿性能和表面形貌分析

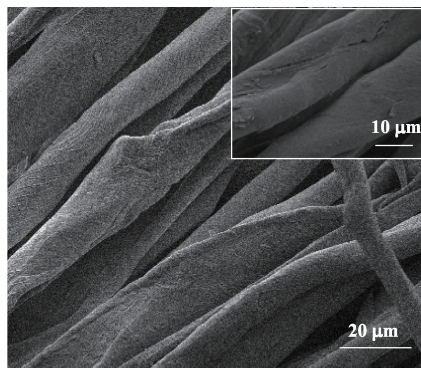
织物的润湿性能与其表面微纳粗糙结构有紧密关联,本文用疏水 SiO_2 粒子在疏水的 WSPU 整理棉织物表面构建微纳分级粗糙结构,对织物在不同整理阶段的接触角与 SEM 图进行了表征,结果如图 6 所示。图 6(a)为不同 SiO_2 的质量分数下复合整理棉织物的水接触角与滚动角。经 WSPU 整理的棉织物水接触角为 139.8° ,滚动角大于 10.0° ,进一步喷涂 SiO_2 粒子后,当疏水 SiO_2 分散液质量分数少于 1.0% 时, SiO_2 粒子的引入对棉织物表面疏水性能的提升较为显著。当喷涂 SiO_2 粒子的质量分数为 1.0% 时,织物表面的水接触角达 151.8° ,滚动角为 4.8° ,织物具有超疏水性能。纳米 SiO_2 粒子的随机堆叠形成了丰富的多孔纳米结构,提供了连续稳定的气穴,并提高了织物表面的粗糙度,进而提高了织物的疏水性能。但继续提高分散液的质量分数,

接触角不再明显提升,表明 SiO_2 粒子含量对织物表面疏水性的提高作用已接近饱和。

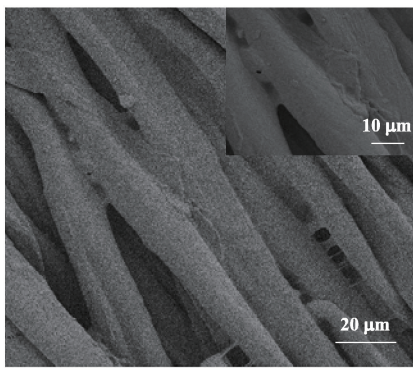
图 6(b)–(d)为织物的 SEM 图。如图 6(b)所示,原棉纤维呈扁平光滑状并具有原始的微米级粗糙度。经过 WSPU 整理后的纤维被乳胶膜均匀包裹(图 6(c)),这种致密的聚合物膜有利于提高纤维与粒子之间的结合性从而提高牢度。织物本身具有的微米尺度的凹凸结构可为纳米粒子提供大量的结合位点,图 6(d)表明 WSPU 整理棉织物表面经过 1.0% SiO_2 粒子喷涂整理后,纤维表面的粗糙程度显著增加,复合涂层紧密包裹在棉纤维表面。标尺为 200 nm 的高倍率电镜图进一步证实, SiO_2 粒子在纤维表面堆积产生大量有利于实现超疏水性能的纳米级多孔结构,而复合整理织物上微米级的凸起和凹陷可对这些纳米级粗糙结构起到保护作用^[17]。



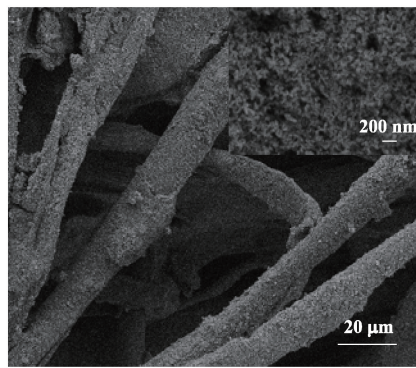
(a) 不同 SiO_2 的质量分数下复合整理棉织物的水接触角与滚动角



(b) 原棉织物 SEM 图



(c) WSPU 整理棉织物 SEM 图



(d) 复合整理棉织物 SEM 图

图 6 复合整理棉织物的润湿性能和整理前后棉织物的 SEM 图

2.2.3 防污与自清洁性能

为了进一步考察复合整理棉织物的防污与自清洁性能,设定 SiO_2 分散液的质量分数为 1.0% ,对复合整理前后棉织物的防污与自清洁性能进行探究,结果如图 7 所示。向整理前后的棉织物表面滴加不同的污染物,图 7(a)表明原棉织物对绿茶、咖啡、牛奶、水性染料、可乐和酱油均无防污能力,而图

7(b)表明,复合整理棉织物因其优异的拒水能力,使得污染液滴在织物表面无法润湿并呈现为轮廓清晰的球状。如图 7(c)所示,水滴掉落在复合整理棉织物的表面后在 270 ms 内迅速完成 3 次循环反弹后滚落出界。从高处落下的水滴具有一定的动能,在撞击到基材后一部分动能将转化为表面能,另一部分转化为黏性耗散,之后水滴在表面张力作用下

收缩,表面能减少并转化为动能,水滴再次从表面弹回,而棉织物表面较为柔软,会因变形而吸收一部分动能^[6]。黏性耗散越少,水滴动能下降越慢,从而能够保持高速弹跳,该测试证明所制备的复合整理棉织物具有优异的抗黏附性能^[18]。将整理前后的棉织物浸泡于水性染料中,图 7(d)显示原棉织物被迅速润湿,水性染料轻易地附着于棉织物表面并造成污染,而复合整理棉织物表面因具有较低的表面能与疏水 SiO₂ 堆叠形成的较为稳定的气-液-固复合界面,其在浸没后表面无任何润湿与污染(图 7

(e)),这进一步证明复合整理棉织物具有良好的拒水防污能力。通过对织物进行耐静水压测试,进一步考察了织物表面形成的气-液-固复合界面的稳定性。原棉织物因浸润能力强被水浸透,而本文所制备的复合整理棉织物具有疏水性,以织物表面第三处渗水点为取值点,复合整理棉织物表面可承受 33 kPa 的静水压,证明所制备的复合整理棉织物具有较好的抗静水压能力,能够在长时间大面积接触液体水时仍然保持稳定的防水能力。

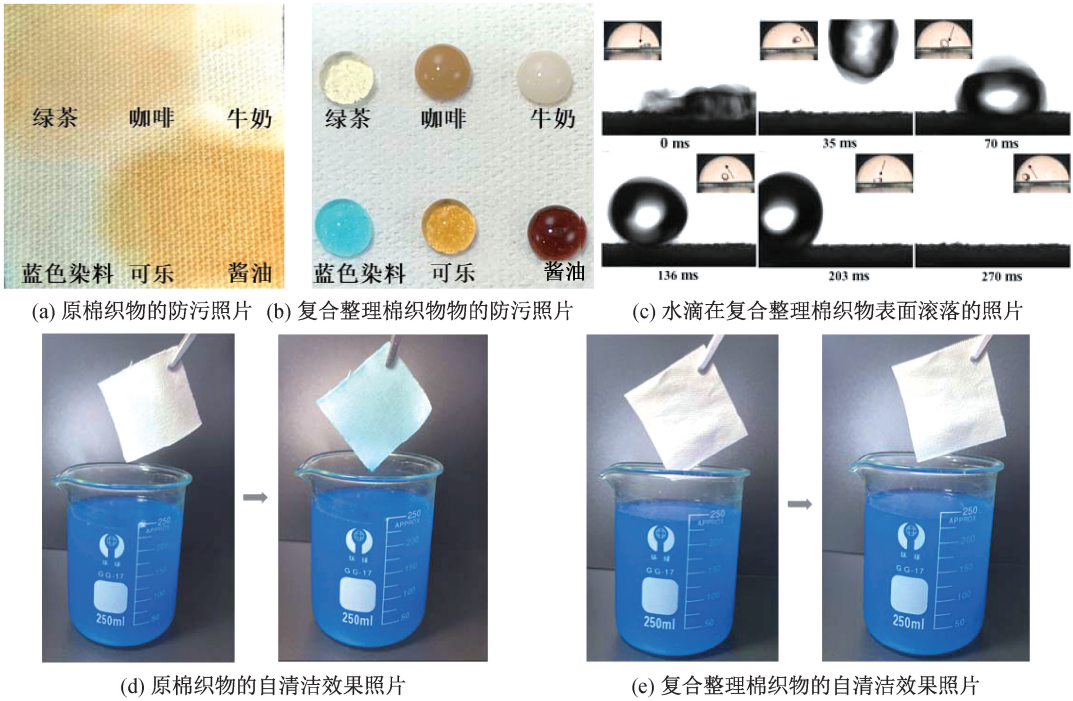


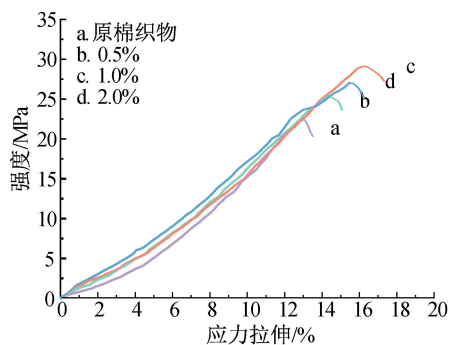
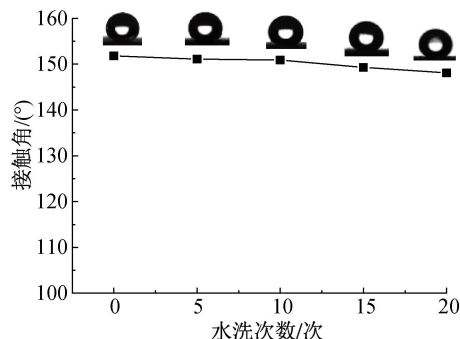
图 7 复合整理前后棉织物的防污性能、防黏性能与自清洁性能照片

2.2.4 力学性能与耐水洗牢度分析

图 8 为复合整理前后棉织物的应力-应变曲线和水洗测试中的接触角变化曲线。图 8(a)为原棉织物与经不同质量分数 SiO₂ 分散液喷涂的复合整理棉织物的应力-应变曲线,结果表明 SiO₂ 的质量分数的增加使得棉织物的最大拉伸强度与断裂伸长率呈先升高后降低的趋势。当 SiO₂ 的质量分数为 1.0%时,棉织物的最大拉伸强度与断裂伸长率达到最大,分别为 29.12 MPa 和 16.3%。因为 SiO₂ 粒子含量较少时,粒子能充分与涂覆于织物纤维表面的 WSPU 接触,在聚氨酯链段氢键以及硅氧烷键合的作用下与织物紧密结合,进而增强了复合整理棉织物的力学性能。然而,当织物表面 SiO₂ 粒子的含量进一步增加,过量的 SiO₂ 粒子在织物表面团聚构成应力缺陷,导致织物力学性

能的降低^[19]。综上,选定 SiO₂ 分散液的质量分数为 1.0%。

图 8(b)考察了当 SiO₂ 分散液的质量分数为 1.0%时,不同的水洗次数下复合整理棉织物的接触角的变化。经 20 次水洗后,复合整理棉织物的水接触角从 151.8°变为 148.1°,仅下降了 3.0°,表明所制备的复合整理棉织物具有优异的耐水洗牢度。其原因是,聚氨酯乳液中微量的异氰酸酯基团及水解后的硅氧烷与 SiO₂ 粒子及织物表面上的羟基反应形成了化学共价键^[20]。同时,聚氨酯链段中丰富的氨基甲酸酯键与织物和 SiO₂ 粒子上的羟基间产生了较强的氢键作用,增加了 SiO₂/涂层/织物间的黏合牢度^[21]。此外,疏水 SiO₂ 粒子的疏水甲基间存在的相互作用也进一步地提高了复合涂层的耐久性。

(a) 不同SiO₂的质量分数整理棉织物的应力-应变曲线

(b) 不同水洗次数下整理棉织物的接触角变化曲线

图 8 复合整理棉织物的应力-应变曲线和水洗测试中的接触角变化曲线

3 结 论

本文采用侧链型聚二甲基硅氧烷与硅烷偶联剂 KH550 制备交联型 WSPU,然后将疏水 SiO₂ 喷涂于经 WSPU 浸轧整理的棉织物表面,制备得到具有超疏水性能的复合整理棉织物。考察了 KH550 的质量分数对乳胶膜性能的影响,研究了 SiO₂ 复合整理后棉织物的结构与性能间的关系,所得主要结论如下:

a) 乳胶膜的化学组成分析表明,成功制备了 PDMS 和 KH550 协同作用的 WSPU 乳液。当 KH550 的质量分数为 3.0% 时,WSPU 乳胶膜具有良好的机械性能与疏水性,乳胶膜断裂伸长率为 433.1%,最大拉伸强度为 17.99 MPa,24 h 吸水率为 3.2%。

b) WSPU 与 SiO₂ 复合整理棉织物可进一步提高 WSPU 整理棉织物的疏水性能。当 SiO₂ 粒子分散液的质量分数为 1.0% 时,织物的水接触角为 151.8°、滚动角为 4.8°,咖啡、水性染料等在 WSPU 与 SiO₂ 复合整理棉织物的表面呈现饱满的液滴状,且 WSPU 与 SiO₂ 复合整理后织物表面具有优异的抗黏附与自清洁性能。

c) 复合整理的超疏水棉织物的机械性能较原棉织物有明显提升,其最大拉伸强度和断裂伸长率分别为 29.12 MPa 和 16.3%;复合涂层与基材间的物理作用及共价键合增强了涂层的耐久性,经 20 次水洗后 WSPU 与 SiO₂ 复合整理棉织物表面的水接触角仅下降 3.0°,表现出优异的耐水洗牢度。

参考文献:

[1] Yang J L, He T T, Li X Y, et al. Rapid dipping preparation of superhydrophobic TiO₂ cotton fabric for multifunctional highly efficient oil-water separation and

photocatalytic degradation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 657: 130590.

[2] Wu Y L, Shu X, Yang Y, et al. Fabrication of robust and room-temperature curable superhydrophobic composite coatings with breathable and anti-icing performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142444.

[3] Yang X X, Li H, Li L, et al. Fluorine-free, short-process and robust superhydrophobic cotton fabric and its oil-water separation ability[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107122.

[4] Li F Q, Liang Z, Li Y X, et al. Synthesis of waterborne polyurethane by inserting polydimethylsiloxane and constructing dual crosslinking for obtaining the superior performance of waterborne coatings [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 238: 109889.

[5] Pérez Das Dore A, Llorente O, Martín L, et al. Polydimethylsiloxane containing waterborne hydrophobic polyurethane coatings with good adhesion to metals: synthesis and characterization[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 162: 106564.

[6] Han X T, Gong X. In situ, one-pot method to prepare robust superamphiphobic cotton fabrics for high buoyancy and good antifouling [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(26): 31298-31309.

[7] Xu B, Ding Y Y, Qu S B, et al. Superamphiphobic cotton fabrics with enhanced stability [J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 951-957.

[8] Xia Y, Zhu N, Zhao Y, et al. Construction of durable self-cleaning PDMS film on polyester fabric surface[J]. Materials, 2022, 16(1): 52.

[9] Huang S S, Liu G J, Zhang K K, et al. Water-based polyurethane formulations for robust superhydrophobic fabrics[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 445-451.

[10] Rutkevicius M, Pirzada T, Geiger M, et al. Creating

- superhydrophobic, abrasion-resistant and breathable coatings from water-borne polydimethylsiloxane-polyurethane Co-polymer and fumed silica[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 596: 479-492.
- [11] Zhang J, Zhang W C, Lu J J, et al. Aqueous epoxy-based superhydrophobic coatings: Fabrication and stability in water[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121: 201-208.
- [12] Ou J F, Wang F J, Li W, et al. Methyltrimethoxysilane as a multipurpose chemical for durable superhydrophobic cotton fabric[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105700.
- [13] Gee E, Liu G J, Hu H, et al. Effect of varying chain length and content of poly (dimethylsiloxane) on dynamic dewetting performance of NP-GLIDE polyurethane coatings[J]. *Langmuir*, 2018, 34(34): 10102-10113.
- [14] Xu Q B, Wang L J, Fu F Y, et al. Fabrication of fluorine-free superhydrophobic cotton fabric using fumed silica and diblock copolymer via mist modification[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105884.
- [15] Khan F, Khan A, Tuhin M O, et al. A novel dual-layer approach towards omniphobic polyurethane coatings[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(46): 26703-26711.
- [16] Mazzon G, Zahid M, Heredia-Guerrero J A, et al. Hydrophobic treatment of woven cotton fabrics with polyurethane modified aminosilicone emulsions [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 490: 331-342.
- [17] Zhang Y F, Ge D T, Yang S. Spray-coating of superhydrophobic aluminum alloys with enhanced mechanical robustness [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 423: 101-107.
- [18] Guo C L, Ding H, Xie M X, et al. Multifunctional superamphiphobic fluorinated silica with a core-shell structure for anti-fouling and anti-corrosion applications [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 615: 126155.
- [19] 陈子栋, 张胜文, 郭盟, 等. 聚硅氧烷与纳米 SiO_2 复合改性光固化水性聚氨酯的制备与性能[J]. *功能高分子学报*, 2014, 27(2): 178-183.
- [20] Wang L, Zheng Q M, Xu P L, et al. Amphiphilic alginate stabilized UV-curable polyurethane acrylate as a surface coating to improve the anti-wrinkle performance of cotton fabrics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 162: 106595.
- [21] Zhang K, Ma C, Zheng Y P, et al. A novel coating of hyperbranched poly(urethane-phosphine oxide) for poly (methyl methacrylate) with high fire safety, excellent adhesion and transparency [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161: 106481.

(责任编辑:刘国金)