



等离子体接枝聚合制备非对称 润湿性 Janus 棉织物的研究

邢亚杰^{a,b}, 蒋吾伟^{a,b}, 张洪晶^{a,b}, 周 克^{a,b}, 虞啸天^{a,b}, 李永强^{a,b,c}
(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: 具有非对称润湿性的 Janus 材料通常通过构造化学梯度或形态梯度来设计和制备, 存在工艺复杂、改性剂含氟和耐久性差等问题。为寻求简单、环保的制备方法, 采用等离子体诱导接枝聚合八甲基环四硅氧烷(D4)到棉织物一侧, 制得一侧具有超疏水性、另一侧具有亲水性的 Janus 棉织物, 并应用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、红外光谱仪(FT-IR)及视频接触角测试仪等对纤维表面形貌、表面基团变化及表面润湿性能进行表征。结果表明: 当等离子体处理功率为 80 W, 处理时间为 8 min 时, 制备的 Janus 棉织物超疏水面水接触角为 152.1°, 另一面保持亲水性, 经过 10 次循环洗涤, 超疏水面接触角仍可达 150.3°, 具有良好的耐洗性。所制备的 Janus 棉织物仍有较好的手感值, 不影响穿着舒适性。该文结果为 Janus 材料制备和棉织物的功能化应用提供数据参考。

关键词: 等离子体; 接枝聚合; 非对称润湿性; 超疏水; Janus 棉织物; 八甲基环四硅氧烷

中图分类号: TS195.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 07-0467-07

Study on fabrication of asymmetric wettability Janus cotton fabric by plasma graft polymerization

XING Yajie^{a,b}, JIANG Wuwe^{a,b}, ZHANG Hongjing^{a,b}, ZHOU Ke^{a,b}, YU Xiaotian^{a,b}, LI Yongqiang^{a,b,c}

(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 on Advanced Textiles and Manufacturing and Preparation Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Janus materials with asymmetric wettability are usually designed and prepared by constructing the chemical gradient or morphology gradient, but there exist some problems such as complicated preparation process, fluorine-containing modifier, and poor stability. In order to find a simple and environmentally friendly preparation method, plasma was adopted to induce octamethylcyclotetrasiloxane (D4) for graft polymerization onto one side of cotton fabrics, and Janus cotton fabric with asymmetric wettability performing superhydrophobicity on the one side and hydrophilicity on the other side was prepared. The fiber surface morphology, surface group changes and surface wettability were characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), infrared spectrometer (FT-IR) and video contact angle tester. The results show that when the plasma treatment power is 80 W and the treatment time is 8 min, the water contact angle of the superhydrophobic surface of the Janus cotton fabric is 152.1°, and the other

收稿日期:2022-01-06 网络出版日期:2022-03-18

基金项目:国家自然科学基金项目(52103068);浙江省科技厅一般公益项目(LGG20E030007)

作者简介:邢亚杰(1997—),女,吉林白山人,硕士研究生,主要从功能纺织品方面的研究。

通信作者:李永强, E-mail: yqqli@163.com

side still maintains good hydrophilicity. After ten cycles of washing, the water contact angle on the hydrophobic side of the fabric can still reach 150.3° , which also has good washing resistance. The prepared Janus cotton fabric still has good hand feeling value without affecting the wearing comfort. The results can provide data reference for the preparation of Janus materials and the functional application of cotton fabrics.

Key words: plasma; graft polymerization; asymmetric wettability; superhydrophobic; Janus cotton fabric; octamethylcyclotetrasiloxane

0 引言

Janus 结构的不对称性可以赋予材料新奇的物理化学性质,在自然界中有许多体现:如猪笼草表面具有由微纳米尺度的楔形盲孔组成的各向异性微槽结构,可实现水滴自发向上运输,以维持其口缘处的表面润滑^[1];蜘蛛丝的各向异性结构使其能有效地捕获空气中的水分^[2];沙漠甲虫利用背部亲水突起和疏水凹槽微米尺度的图案化分布来收集空气中的水分^[3]。受自然界启发,研究者基于仿生结构设计了许多 Janus 材料,其中 Janus 织物作为一种新型衍生材料,近年来由于应用广泛而备受关注^[4],其在离子传输^[5]、油水分离^[6-1]、雾收集^[12]、界面传质^[13-14]和功能纺织品^[15-17]等领域均有应用。

Janus 织物的两面通常具有不对称润湿性,其常见制备方法有紫外光引发、静电喷射法和泡沫整理法等。Wang 等^[18]采用紫外光引发技术和涂覆工艺,以聚酯织物为基材,先在织物表面浸涂一层含 TiO_2 和杂化 SiO_2 的超疏水层,后将织物的一侧暴露于紫外线下,使辐照面呈现亲水性,制得了具有水分输送能力的 Janus 织物。这种织物极大地提高了穿着舒适性,但其制备方法复杂,需多种方法复合。Zhou 等^[19]利用静电喷射法在棉织物一侧喷涂疏水涂层,制得具有水分输送能力的高导热性 Janus 织物,可用于减轻运动服、夏装和工作服的热负荷。这种 Janus 织物制备方法简单,但其喷涂的疏水层与基底之间主要依靠物理方式附着,没有牢固的化学键结合,存在机械耐久性差的问题。Liu 等^[20]采用泡沫整理工艺将氟聚物涂覆在棉织物的一面,另一面保持棉织物固有亲水性,制备出的单面超疏水棉织物可应用在油水分离、海水净化和水管理等方面。但该方法制备过程中使用含氟改性剂,存在全氟辛烷磺酰基化合物环境污染问题。上述研究为 Janus 织物的开发提供了有价值的探索工作,但存在的问题限制了 Janus 织物的后续发展。因此,开发简单、环境友好的 Janus 织物制备方法有重要研究意义和

实践价值。

低温等离子体处理是一种环保、干态的材料表面改性方法。本文以手感柔软、价格低廉的棉织物为基材,采用等离子体诱导接枝聚合,将八甲基环四硅氧烷(D4)单体接枝聚合到棉织物一侧,在其一侧形成超疏水表面,而另一侧仍保持亲水性。该方法简单可行,不使用含氟改性剂,制备时无废液产生。探讨不同等离子体处理参数对棉织物超疏水表面的影响,通过傅里叶红外光谱仪、X 射线光电子能谱仪和场发射扫描电镜对超疏水棉织物化学组成和表面形貌进行表征,并测试了棉织物的表面润湿性能、耐洗性能和手感。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

材料:针织棉织物(平方米质量 220 g/m^2 ,浙江同辉纺织股份有限公司),氧气(纯度 99.9%,杭州电化学集团有限公司),洗涤剂 209(工业级,江苏东木精细化工有限公司),八甲基环四硅氧烷(D4,工业级,美国阿拉丁工业公司)。

仪器:AB104-N 型电子分析天平(Mettler-Toledo Instr 公司),HD-1 A 型冷等离子体处理仪(常州世泰等离子体技术开发有限公司),VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱测试仪(德国 Bruker Optics 公司),K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific 公司),DSA20 型视频接触角测试仪(德国 Krüss 公司),Ultra55 型场发射扫描电子显微镜(德国 Carlzeiss 公司),Nucybertek Phabromet 智能风格仪(美国 Nucybertek 公司),FX3150 型透湿性测试仪(瑞士 Textest 公司)。

1.2 Janus 棉织物的制备

将清洗后的棉织物裁剪成尺寸为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的正方形,其中一面用锡箔纸密封遮挡,置于冷等离子体真空腔内进行改性。首先抽真空,待压强降至 5 Pa 以下时通入氧气,调节氧气压强至 20 Pa ,功率 60 W ,进行等离子体放电处理,处理时

间 2 min。随后关闭氧气阀, 通入 D4 单体, 保持工作压强 12 Pa, 调节放电功率, 再次进行等离子体放电处理, 处理一定时间, 即得到改性棉织物。将暴露于等离子体氛围的棉织物表面称为 S 侧, 遮挡面称为 H 侧。

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌观察

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对低温等离子体处理前后织物表面形貌进行观察, 测试电压 1 kV。

1.3.2 表面化学成分分析

采用热场发射扫描电镜能谱仪(EDX)及表面扫描功能测定织物表面元素含量及分布情况; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)定量分析织物表面元素。

1.3.3 红外光谱表征

采用傅里叶红外光谱(FT-IR)测定分析处理前后棉织物表面基团变化, 测试光谱范围 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 扫描频率为 32 s^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.4 表面润湿性能测试

使用视频接触角测试仪测试织物表面水接触角, 评估其亲疏水性能。分别选取 5 个不同位置进行测定, 所得结果取平均值即为该样品的水接触角值, 测试水滴的体积为 $3 \mu\text{L}$ 。

测试织物在油水界面的润湿性能。将织物平铺在油水界面上, 油相滴入一滴水, 观察水滴在织物表面的润湿状态, 记录水滴在样品表面被阻隔的时间。

1.3.5 织物耐洗性测试

参照《纖維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法》(JISL 0217—1995)测试标准中 103 号方法, 测试时选用 209 洗涤剂, 洗涤剂质量浓度为 1 g/L , 浴比为 $1:30$, 洗涤温度为 40°C , 在振荡水浴锅中洗涤 5 min 后, 取出样品, 于 80°C 烘箱中烘干, 并记录每次洗涤后超疏水侧的静态接触角。

1.3.6 织物手感测试

采用智能风格仪测定织物的手感值, 其中手感值包括硬挺度、柔软度和平滑度。

1.3.7 织物透湿性测试

参照《纺织品 织物透湿性试验方法 第 2 部分: 蒸发法》(GB/T 12704.2—2009)测试标准, 每个样品取 3 块试样, 将试样测试面朝下固定在盛有 34 mL 蒸馏水的透湿杯上, 置于试验箱内平衡 1 h 后测试, 测试结果以 3 块试样平均值表示。

2 结果与讨论

2.1 等离子体处理参数对棉织物润湿性能的影响

棉织物经氧气等离子处理后, 通入 D4 单体蒸汽, 调节 D4 气氛下等离子体处理时间为 $2 \sim 10 \text{ min}$, 处理功率为 $40 \sim 100 \text{ W}$, 探究棉织物表面润湿性能变化, 分别对处理后棉织物进行水接触角测试, 结果如图 1 所示。从图 1 可知, 随着等离子体处理功率的增加, S 侧水接触角先增加, 而在 80 W 后略有下降。这是由于体系内存在接枝和刻蚀两个过程, 随着处理功率增大, 等离子体产生的高活性粒子对聚合物膜的刻蚀作用增强, 聚合物膜逐渐被破坏, 从而导致水接触角变小; 当等离子体处理功率不变时, 随着处理时间的增加, 接枝到纤维表面的聚合物逐渐增多, S 侧的水接触角也随之增加, 但处理时间过长, 同样会导致聚合物膜破裂。在处理功率为 80 W , 时间为 8 min 时, 水接触角达到最大值 152.1° , 其原因可能是此条件下接枝聚合和刻蚀作用达到平衡, 若增加处理功率和时间, 等离子体的刻蚀效果会不断增强, 导致聚合物膜被破坏^[21]。因此, 选定 D4 气氛下等离子体处理的最优工艺条件为: 处理功率 80 W , 处理时间 8 min 。

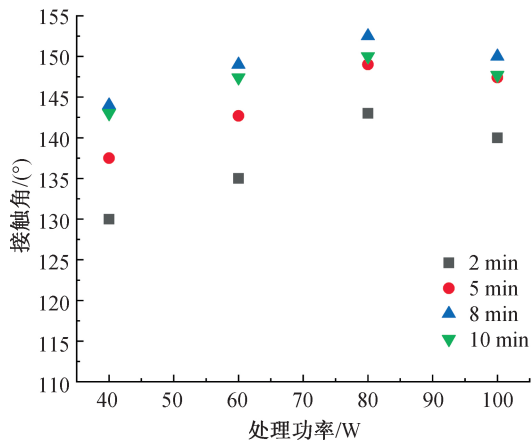


图 1 棉织物 S 侧水接触角与处理参数之间的关系

图 2 为棉织物 S 侧接触角随洗涤次数变化(处理功率 80 W)的情况。由图 2 可知, 经多次洗涤后 S 侧水接触角略微降低, 但仍可保持较好的疏水性。插图不同处理时间棉织物洗涤 10 次后 S 侧水接触角图, 处理时间分别为 2、5、8 min 和 10 min 时对应 S 侧水接触角分别为 140.2° 、 145.7° 、 150.3° 和 147.5° , 以上结果均表明 Janus 棉织物耐洗性佳。

图 3 为水滴在 Janus 棉织物表面保持 60 s 后的实物图。由图 3 可知, 经等离子体处理后, 织物表面水接触角发生明显变化。当等离子体处理功率为

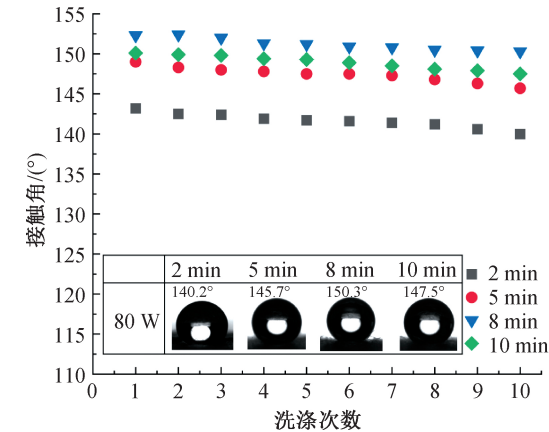


图2 棉织物S侧水接触角随洗涤次数的变化

80 W,处理时间为8 min时,H侧具有良好的润湿性,水滴在60 s内完全扩散(见图3(a));S侧显示超疏水性,水接触角为152.1°(见图3(b));图3(c)表明,即使H侧被水润湿,S侧仍能保持较好的超疏水性。水接触角测试结果表明,单面保护的棉织物通过等离子体诱导D4单体接枝聚合,可获得两侧具有不同润湿性的Janus棉织物。

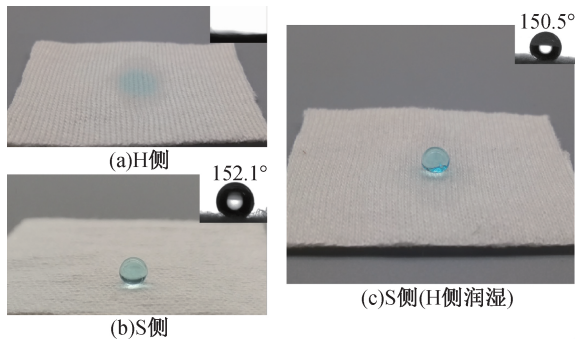


图3 水滴在样品表面保持60 s后的实物图

采用真空泵油作为模型油,测试了所制备Janus棉织物在油水界面疏水侧的润湿性能,结果如图4所示。图4表明:水滴在织物表面呈水珠状,水珠在Janus棉织物的疏水侧可被阻挡180 s,用滴管可进一步将水珠从油水界面完全分离出来,表明所制备Janus棉织物在油水体系中,S侧仍有较好的疏水性能,疏水表面稳定。

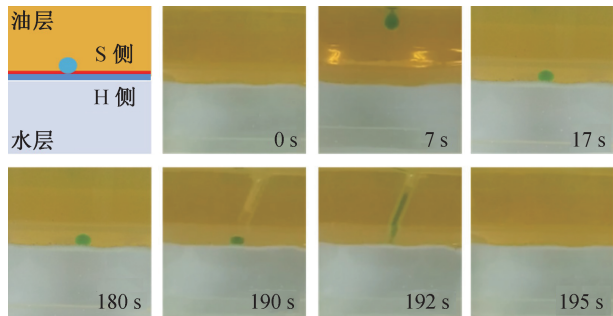


图4 Janus棉织物在油水界面的润湿性能

2.2 等离子体处理参数对棉织物表面形貌的影响

图5为未处理及不同等离子体参数处理棉织物的FESEM图。由图5(a)—(b)可见,未处理棉和Janus棉织物H侧棉纤维表面粗糙且存在不规则的微槽,未见其他物质;由图5(c)—(e)可知,S侧棉纤维表面可观察到一层聚合物薄膜,说明硅氧烷聚合物已成功聚合在棉织物表面;随着等离子体处理时间和功率的增加,聚合物膜被轻微损坏并部分脱落(见图5(d)—(e))可能是由于低温等离子体产生的活性粒子蚀刻所致,且等离子体处理功率越大,处理时间越长,对聚合物膜的刻蚀作用越明显。

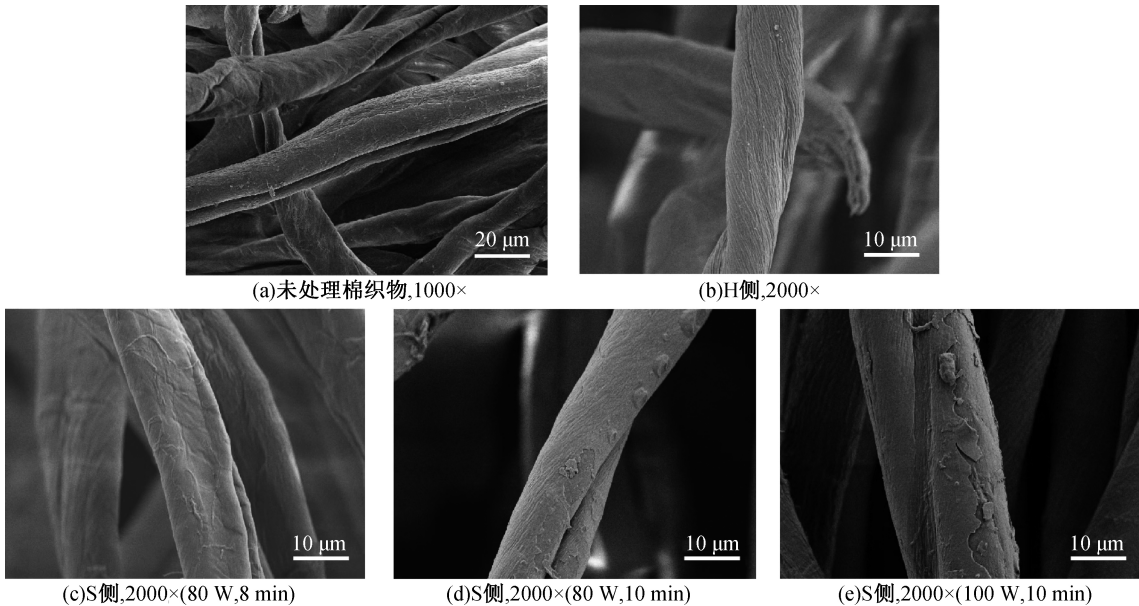


图5 未处理棉织物及不同等离子体处理参数处理棉织物FESEM图

2.3 红外光谱分析

D4、棉织物和 Janus 棉织物 S 侧(80 W,8 min) 的红外光谱如图 6 所示。图 6 显示: D4 在 1075 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰, 1265 cm^{-1} 处 C—Si 键的伸缩振动吸收峰和 810 cm^{-1} 处的 C—Si 键的变形振动峰;对比未处理棉织物图谱 b 和 Janus 棉织物 S 侧图谱 c,可以发现,经等离子体诱导接枝后的棉织物,在 1265 cm^{-1} 处出现新的 C—Si 键的伸缩振动峰, 1578 cm^{-1} 处出现新 C=C 键的伸缩振动峰及 804 cm^{-1} 处出现新 Si—CH₃ 的变形振动峰,表明含硅基团成功接枝聚合到棉织物表面。

2.4 XPS 和 EDX 分析

对制备的 Janus 棉织物 S 侧(80 W,8 min)进行 XPS 分析。图 7(a)和图 7(b)分别为未处理棉织物和 Janus 棉织物 S 侧的 XPS 全谱图,对比可发现未处理棉织物表面含有 C、O 两种元素,而 Janus 棉织物出现了新的元素 Si。图 7(b)中可观察到 103 eV 处的 Si 2p 和 154 eV 处 Si 2s 的峰。图 7(c)为未处理棉织物 C 1s 的 XPS 分峰图,其中 284.5 、 286.2 eV

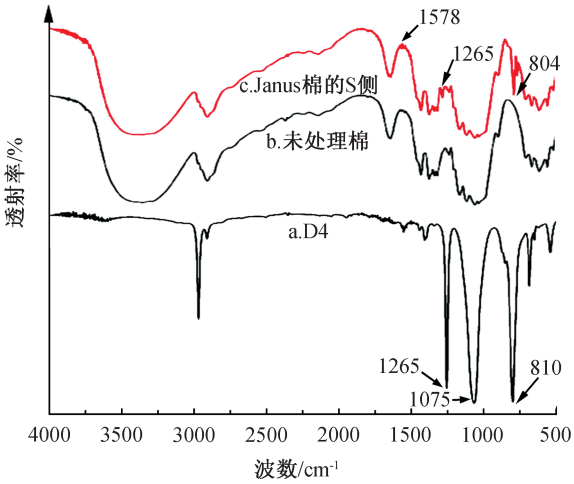


图 6 D4、未处理棉织物及 Janus 棉织物 S 侧红外光谱图

和 287.6 eV 处的峰分别对应 C—C、C—OH 和 O—C—O。图 7(d)中 Janus 棉织物 C 1s 的 XPS 分谱图表明 283.9 eV 处出现新的 C—Si 的峰,这是由于 D4 单体在棉织物表面接枝聚合而形成。表 1 中原子含量也对比显示,对照未处理棉上的硅原子含量为零,而 S 侧的硅原子含量增加到 25.61% ,这进一步说明含硅基团成功接枝聚合到棉织物表面。

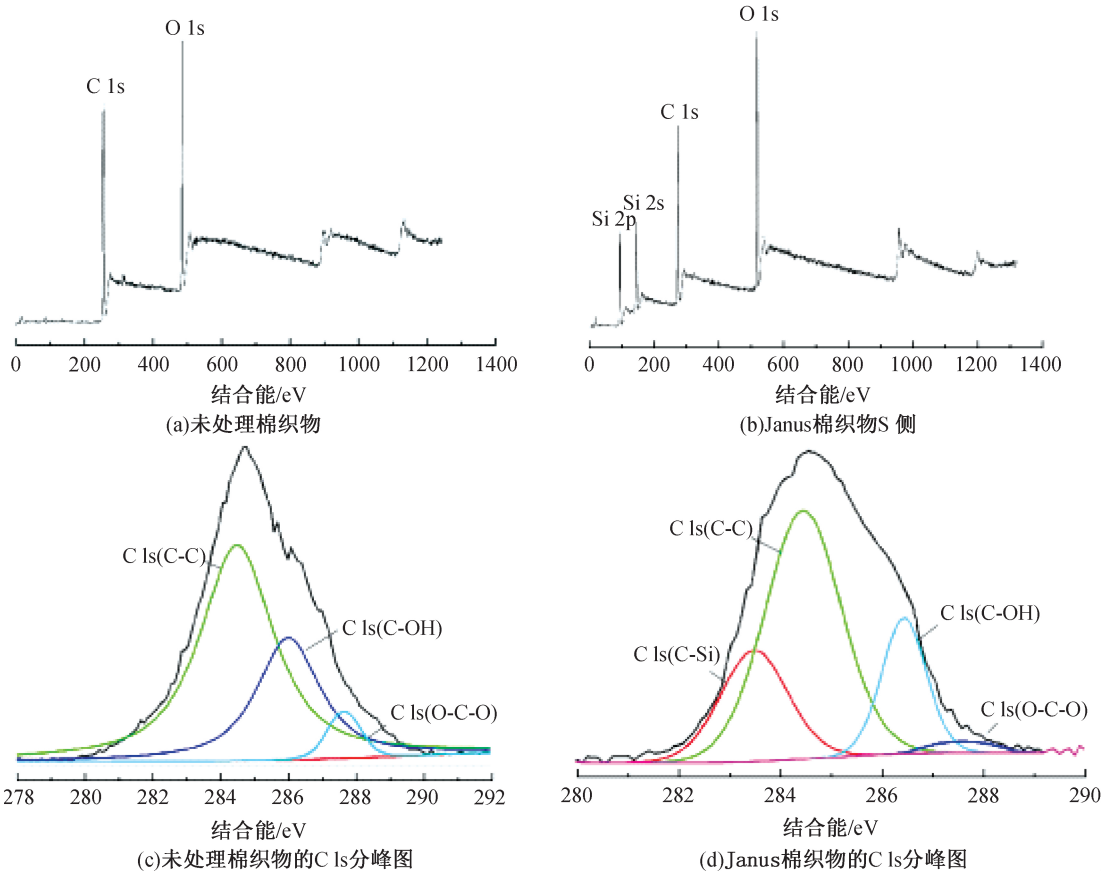


图 7 未处理棉织物及 Janus 棉织物 S 侧的 XPS 谱图

表 1 未处理棉织物和 Janus 棉织物 S 侧表面元素含量 %

样品	原子含量			
	C 1 s	O 1 s	Si 2p	Si/C
未处理棉织物	72.61	26.12	0.00	0.00
Janus 棉 S 侧	47.51	26.88	25.61	0.54

通过 EDX 测量未处理棉织物和 Janus 棉织物 S 侧的元素组成,结果如图 8 所示。从图 8 中可以观察到棉织物 S 侧出现了新元素 Si,证实含硅基团已成功接枝聚合于棉织物表面。

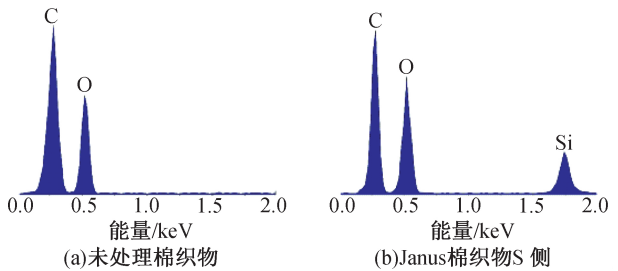


图 8 未处理棉织物和 Janus 棉 S 侧的 EDX 谱图

2.5 织物手感值和透湿性能测试

表 2 为未处理棉织物和 Janus 棉织物的手感值和透湿性测试数值。由表 2 可知,Janus 棉的硬挺度比未处理棉略有增加;处理前后织物柔软度均保持较高水平;Janus 棉 S 侧的平滑度较未处理棉略有下降,H 侧则变化不大。其中处理时间为 10 min 的织物手感值优于 8 min,这是由于接枝时间过长导致聚合物膜被破坏;等离子体处理参数对 Janus 棉织物手感值影响不明显,制得的 Janus 棉织物仍保持较好的手感值;与未处理棉织物相比,Janus 棉织物的透湿率略有下降,且随着等离子体处理时间的延长,透湿率降低,这归因于等离子体引发接枝聚合后棉纤维间孔隙率的降低。

表 2 未处理和 Janus 棉织物手感值和透湿性

样品	硬挺度	柔软度	平滑度	透湿率/ (g·m ⁻² ·h ⁻¹)
未处理棉	46.40	90.60	81.29	116.01
2 min 80 W,S 侧	47.20	90.33	79.98	110.68
2 min 80 W,H 侧	46.95	90.71	80.18	110.97
5 min 80 W,S 侧	48.59	90.16	79.45	108.45
5 min 80 W,H 侧	47.92	90.55	80.12	108.03
8 min 80 W,S 侧	49.86	90.05	79.06	105.36
8 min 80 W,H 侧	48.77	90.34	80.02	105.41
10 min 80 W,S 侧	49.78	90.11	79.13	105.47
10 min 80 W,H 侧	48.65	90.44	80.07	105.55

3 结 论

本文通过等离子体诱导接枝聚合法将 D4 成功

接枝聚合到棉织物表面,得到具备不对称润湿性的 Janus 棉织物。主要结论如下:

a)经等离子体处理后含硅基团成功接枝聚合到棉织物单面,织物表面可明显观察到聚合物膜,反应存在接枝聚合和刻蚀两个过程,处理功率越大、时间越长,刻蚀现象越明显。

b)当等离子体处理功率为 80 W,处理时间为 8 min 时,棉织物一侧保持亲水性,另一侧则显示超疏水性,超疏水侧接触角达到最大值 152.1°,且该织物具有较好的耐洗性,经过 10 次洗涤后疏水侧接触角仍可达到 150.3°。

c)Janus 棉织物整体手感值较好,其中疏水面 S 侧平滑度略有下降,亲水面 H 侧变化不大,后续可通过平滑整理改善手感。织物透湿性略有下降,但对穿着舒适性影响不大。

参考文献:

[1] 王树涛. 猪笼草口缘超湿滑的解密:Jiang-Taylor 毛细升与液体定向输运[J]. 化学进展, 2017, 29(1): 3-4.

[2] Zheng Y, Bai H, Huang Z, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. Nature, 2010, 463(7281): 640-643.

[3] Zeng X, Qian L, Yuan X, et al. Inspired by stenocara beetles: from water collection to high-efficiency water-in-oil emulsion separation[J]. ACS Nano, 2017, 11(1): 760-769.

[4] Zhang H C, Hou X, Zeng L, et al. Bioinspired artificial single ion pump[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(43): 16102-16110.

[5] Cai Y H, Chen D Y, Li N J, et al. A facile method to fabricate a double-layer stainless steel mesh for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(48): 18815-18821.

[6] 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, 2016, 55(4): 1291-1294.

[7] 李维斌,张程,刘军. 超疏水棉织物制备及其在油水过滤分离中应用[J]. 纺织学报, 2021, 42(8): 109-114.

[8] Wu M B, Yang H C, Wang J J, et al. Janus membranes with opposing surface wettability enabling oil-to-water and water-to-oil emulsification [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(6): 5062-5066.

[9] Chi H, Xu Z, Wei Z, et al. Fabrics with novel air-oil amphibious, spontaneous one-way water-transport capability for oil/water separation [J]. Acs Applied

- Materials & Interfaces, 2021, 13(24): 29150-29157.
- [10] Tian X L, Jin H, Sainio J, et al. Droplet and fluid gating by biomimetic janus membranes[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(38): 6023-6028.
- [11] 任宝娜, 皮浩弘, 谷英妹, 等. Janus 膜的制备及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(7): 72-80.
- [12] 余治华. 特殊浸润性涤纶纺织品的制备及其在雾水收集中的应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2020: 6-9.
- [13] Lei Y J, Sun R Z, Zhang X C, et al. Oxygen-rich enzyme biosensor based on superhydrophobic electrode [J]. Advanced Materials, 2016, 28(7): 1477-1481.
- [14] 李景芬. 磁响应性 Janus 型 Au/SiO₂ 复合多孔微球的制备及其界面催化性能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2018: 1-27.
- [15] Zhu R, Liu M, Y Hou, et al. Biomimetic fabrication of Janus fabric with asymmetric wettability for water purification and hydrophobic/hydrophilic patterned surface for fog harvesting[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(44): 50113-50125.
- [16] Synytska A, Khanum R, Ionov L, et al. Water-repellent textile via decorating fibers with amphiphilic Janus particles [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(4): 1216-1220.
- [17] Zhang D J, Liu J, Chen B, et al. A Hydrophilic/Hydrophobic Janus Inverse-Opal Actuator via Gradient Infiltration[J]. ACS Nano, 2018, 12(12): 12149-12158.
- [18] Wang H, Ding J, Dai L, et al. Directional water-transfer through fabrics induced by asymmetric wettability[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(37): 7938-7940.
- [19] Zhou H, Wang H X, Niu H T, et al. One-way water-Transport cotton fabrics with enhanced cooling effect [J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(17): 1600283.
- [20] Liu Y, Xin J H, Choi C H. Cotton fabrics with single-faced superhydrophobicity [J]. Langmuir, 2012, 28(50): 17426-17434.
- [21] 张严, 李永强, 邵建中, 等. 氮等离子体接枝聚合棉织物的疏水改性[J]. 纺织学报, 2016, 37(7): 99-103.

(责任编辑: 张会巍)