



# 基于中空草莓状微球的超疏水隔热涂层 织物制备及性能分析

李 嘉, 杨继福, 张潇天, 戚栋明, 孙阳艺

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 利用功能纳米粒子对织物进行涂层整理, 是实现纺织品功能化的有效途径。利用原位异质成核和生长法, 以正电荷的聚苯乙烯(PS)微球为种子, 有机硅烷为生长物质前驱物, 制备部分中空草莓状聚苯乙烯@有机硅(PS@oSiO<sub>2</sub>)复合微球, 然后经氟硅烷进一步接枝改性后得到中空结构更加明显的 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球, 最后将其与有机硅树脂(PDMS)简单共混后涂覆到织物表面, 制备得到了一种多功能涂层织物。分析草莓复合微球和涂层织物的形貌及组成, 考察复合微球中空结构的形成机理, 观测涂层织物的表面润湿性和隔热性能, 探究微球固含量对涂层织物超疏水性能的影响规律。研究结果表明: 制备得到的部分中空的草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球单分散性良好, 氟硅烷可被成功接枝到 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球表面得到 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球; 在碱性条件下进行热处理时, 复合微球中聚合物 PS 的进一步溶解及迁出是中空结构变得明显的主要原因。当 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球质量分数达到 1.0% 时, 涂层织物的接触角可达到 155°, 对茶水、牛奶、咖啡、橙汁等不同液体保持超疏水特性, 同时还具有一定的保温隔热性能。该研究为开发多功能纺织品提供了新的思路和途径。

**关键词:** 有机硅; 复合微球; 草莓状结构; 涂层; 超疏水; 隔热

**中图分类号:** O6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2022) 09-0649-09

## Preparation and properties of fabrics with superhydrophobic and thermal insulating coating based on hollow raspberry-like microspheres

LI Jia, YANG Jifu, ZHANG Xiaotian, QI Dongming, SUN Yangyi

(a. MOE Key Laboratory of Advanced Textile Material and Preparation Technology;

b. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Coating fabrics with functional nanoparticles offer an effective approach to achieve the functionalization of textiles. In this work, partly hollow and raspberry-like polystyrene@organosilica (PS@oSiO<sub>2</sub>) composite microspheres were fabricated by in-situ heterogeneous nucleation and growth method, by taking positively charged polystyrene (PS) microspheres as the seeds, and organosilane as precursor of growth substance. After further grafting modification with fluoroalkyl silane, more obvious hollow F-PS@oSiO<sub>2</sub> composite microspheres were obtained, and then they were simply blended with silicone resin PDMS, and coated on the surface of fabrics to produce a multi-functional coated fabric. The morphology and composition of the raspberry-like composite microspheres and coated fabrics were analyzed. The

收稿日期: 2022-03-28 网络出版日期: 2022-05-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51703203); 浙江省自然科学基金青年基金项目(LQ17E030004)

作者简介: 李 嘉(1996—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事多功能织物涂层方面的研究。

通信作者: 孙阳艺, E-mail: yangyisun@zstu.edu.cn

formation mechanism of the hollow structure of composite microspheres was investigated, and the surface wettability and thermal insulation properties of the coated fabrics were tested. The influence law of solid content of microspheres on the superhydrophobic properties of coated fabrics was explored. The results showed that the partly hollow raspberry-like PS@oSiO<sub>2</sub> composite microspheres prepared had good monodispersity, and fluoroalkyl silane can be successfully grafted onto the surface of PS@oSiO<sub>2</sub> microspheres. In addition, further dissolution and migration of the polymer PS during heat treatment under alkaline conditions was the main reason for the formation of obvious hollow structures. When the mass fraction of F-PS@oSiO<sub>2</sub> composite microspheres reached 1.0%, the contact angle of coated fabric could reach 155°. These superhydrophobic fabrics exhibited superhydrophobic properties to different liquids, such as tea, milk, coffee, and orange juice. At the same time, the functional fabric possessed some thermal insulation properties, This study will provide new ideas and ways for the development of multifunctional textiles.

**Key words:** organosilicone; composite microspheres; raspberry-like structure; coating; superhydrophobic; thermal insulation

## 0 引 言

具有排斥各种液体和减少空气热传递等功能的表面,在自清洁、防水防污、保温等领域具有良好的应用价值<sup>[1-3]</sup>。通过仿生制备具有复杂异质结构的纳米单元,为进一步组装构建多功能的表面提供了良好的基础<sup>[4]</sup>,例如:从天然荷叶的非润湿性表面得到启发,人们通过构筑类荷叶乳突状的微纳结构和低表面能物质叠加,制备了超疏水的表面<sup>[5-6]</sup>;具有中空结构的鸟类羽毛可困住低热传导率的空气,起到保持自身温度的作用,人们通过模仿制备了具有中空结构的保温隔热材料<sup>[7-8]</sup>。制备中空草莓状结构等复合异质纳米结构,有望通过结构特征实现功能的耦合,使多种功能通过复合结构产生叠加或增强。

本文基于中空及草莓状两种结构的叠加,制备中空草莓状复合结构纳米微球,然后以其为填料经涂层后制备具有超疏水性和隔热保温功能的纺织品。通过设计正电荷的 PS 微球作为种子粒子,水解带负电荷的有机硅烷偶联剂为前驱物,控制有机硅在 PS 微球上的原位成核和生长速率的影响因素,合成出部分中空的草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球;然后对 PS@oSiO<sub>2</sub> 在碱性醇、水混合溶液中进行氟硅烷改性,通过后续加入氨水并延长改性处理时间,制备出中空草莓状 F-PS@oSiO<sub>2</sub>;最后将复合微球与有机硅树脂共混涂覆织物制备具有超疏水性和隔热性的功能织物。本文基于复合异质结构纳米复合微球的研究及用其来构筑多功能涂层织物,将为开发多功能纺织品提供新的思路和途径。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

苯乙烯(St, 99.0%),聚乙烯吡咯烷酮(PVP,  $M_w=40000$ ),2,2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐(AIBA, 97.0%),乙烯基三乙氧基硅烷(VTES, 97.0%),氢氧化钠(NaOH, 97%),1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(FAS<sub>13</sub>),均购自阿拉丁试剂有限公司;氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 25%~28%),购自无锡市展望化工试剂有限公司;无水乙醇(EtOH, ≥99.7%),购自杭州高晶化学试剂有限公司;纤维素膜购自默克西格玛有限公司;有机硅树脂购自道康宁公司(DC184)。所有实验均使用去离子水。

### 1.2 超疏水隔热涂层织物的制备

超疏水隔热涂层织物的制备过程如图 1 所示。首先,采用乳液聚合合法制备聚苯乙烯(PS)微球,经有机硅烷偶联剂 VTES 在 PS 微球上异质成核和生长制备部分中空的草莓状聚苯乙烯-有机硅(PS@oSiO<sub>2</sub>)复合微球;进一步通过氟硅烷修饰后,得到中空结构明显的氟硅烷改性 PS@oSiO<sub>2</sub> 微球(F-PS@oSiO<sub>2</sub>);F-PS@oSiO<sub>2</sub> 与有机硅树脂共混后,涂覆到织物表面,经热固化后即得到超疏水隔热涂层织物。

#### 1.2.1 聚苯乙烯(PS)微球的制备

以 PVP 作为稳定剂, AIBA 为阳离子引发剂,采用乳液聚合制备 PS 微球。具体步骤为:量取 90 mL 去离子水于四口烧瓶中,加入 2.00 g PVP,静置待溶解后,加入 5.00 g St,在 250 r/min 下搅拌 0.5 h 混合均匀,保持搅拌并通氮气 1.0 h 后,将体

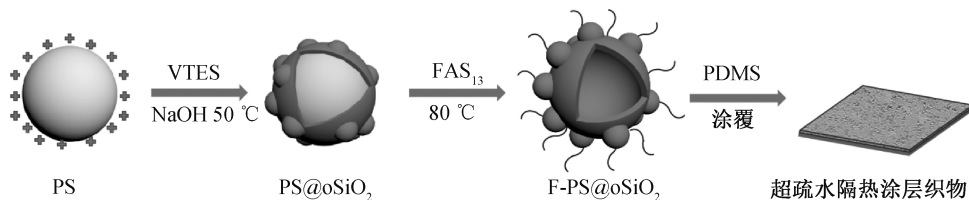


图 1 超疏水隔热涂层织物的制备过程示意

系升温到 70 °C, 加入 AIBA 的水溶液 (0.65 g AIBA/10 mL 去离子水), 继续反应 24.0 h 后即可得到 PS 分散液。将 PS 分散液装入纤维素膜中, 在乙醇中进行透析, 以除去一定量的水分。得到的分散液倒入试剂瓶中, 配置成质量分数为 10.5% 的 PS 分散液, 后续直接使用。

### 1.2.2 聚苯乙烯-有机硅复合微球的制备

以 PS 微球作为种子, 在碱性条件下, 加入有机硅烷偶联剂 VTES, VTES 通过水解-缩合反应沉积到 PS 微球上。具体实验步骤为: 量取一定体积比的乙醇和水于 100 mL 的圆底烧瓶中, 向其中加入 0.65 g 的上述 PS 分散液, 超声分散均匀后, 放入水浴中, 在 600 r/min 转速下继续搅拌 1.0 h, 然后升温至 50 °C, 搅拌 10 min 后加入 1.0 mL NaOH 溶液 (1 mol/L), 5 min 后快速加入 0.6 mL VTES, 反应 3.0 h。样品离心后用乙醇和水交替离心洗涤 3 次, 在真空烘箱中 50 °C 干燥处理 24 h, 得到草莓状聚苯乙烯-有机硅复合微球, 命名为 PS@oSiO<sub>2</sub>。

### 1.2.3 氟硅烷改性中空聚苯乙烯-有机硅复合微球的制备

取 0.20 g 合成的 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球, 分散在 84 mL 乙醇/12 mL 水的混合液中, 超声 30 min 后, 移至水浴锅中搅拌升温到 65 °C, 加入 240 μL 氨水, 5 min 后缓慢滴加含 100 μL FAS<sub>13</sub> 的乙醇溶液 (FAS<sub>13</sub> 与乙醇的体积比为 1:10)。反应 3.0 h 后, 加入 1.0 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 继续反应 12.0 h, 离心收集产物, 并用乙醇水交替洗涤 3 次, 50 °C 真空干燥处理 24 h 后即可得到氟硅烷改性的中空聚苯乙烯-有机硅复合微球, 命名为 F-PS@oSiO<sub>2</sub>。

### 1.2.4 涂层织物的制备

涂层织物的制备, 主要是将 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 与有机硅树脂共混后, 涂覆到织物表面后热固化后。具体制备步骤: 将有机硅树脂的 A 组分和 B 组分, 按 10:1 的比例进行混合, 并加入一定量的环己烷, 搅拌 3.0 h 后加入不同质量的 F-PS@oSiO<sub>2</sub>, 待气泡消失后, 将混合液全部涂敷于棉织物表面, 室温放置 0.5 h 后, 于 80 °C 烘箱中热处理 2.0 h, 即得到功能

性涂层织物。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 微球的形貌观测

将微球分散在乙醇中, 滴加到铜网上支撑样品, 采用透射电子显微镜 (TEM, JEM-1230 型) 观测微球的形貌。将微球分散在乙醇中, 滴加到硅片上制备样品, 室温放置干燥后, 采用场发射扫描电镜 (FESEM, JEOL-2100F) 观测微球表面形貌。

### 1.3.2 微球的粒径测试

将微球分散在乙醇中, 采用纳米激光粒度仪 (DLS, Malvern, Nano ZS) 测量微球粒径, 测 3 次取最接近平均值的数据。

### 1.3.3 微球的组分测试

将真空干燥后的微球, 与溴化钾混合压片后, 使用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 4700, USA) 对微球进行红外光谱测试, 表征微球的组分。

### 1.3.4 涂层的微观结构观测

采用场发射扫描电镜 (FESEM, JEOL-2100F) 观测涂层的表面微观结构。

### 1.3.5 涂层织物的性能测试

利用光学接触角仪测量涂层织物的接触角 (WCA, OCA 25, Dataphysics, Germany)。将涂层织物置于接触角仪上, 滴 5 μL 的水在涂层织物上, 在涂层织物不同的地方取 5 个点进行测量, 取平均值。配置 pH=2、4、6、8、10 的酸碱液, 将其用针管注射器滴到涂层织物表面上, 测定不同 pH 的酸碱液在涂层织物上的接触角, 其中实验所用酸液为 HCl 溶液, 碱液为 NaOH 溶液, 盐液为 NaCl 溶液。用针管注射器将茶、牛奶、咖啡、橙汁等不同液体滴到涂层织物表面上, 测定其在涂层织物上的接触角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS 微球的性能分析

图 2 为 PS 微球的 TEM 图、粒径分布图及 Zeta 电位图。从图 2 中可看出, PS 微球具有良好的分散性且粒径均一, 其粒径为 230 nm 左右。通过 DLS 测量其水合粒径约为 255 nm, 其多分散系数为

0.04,进一步表明 PS 微球具有良好的单分散性。通过微球的 Zeta 电位测试,可知其电位值约为 +45.9 mV,这主要是由于阳离子引发剂 AIBA 的

作用,使 PS 微球在水中能通过电荷排斥作用而具有良好的水分散性,同时也为后续硅烷偶联剂的异质成核提供了保障。

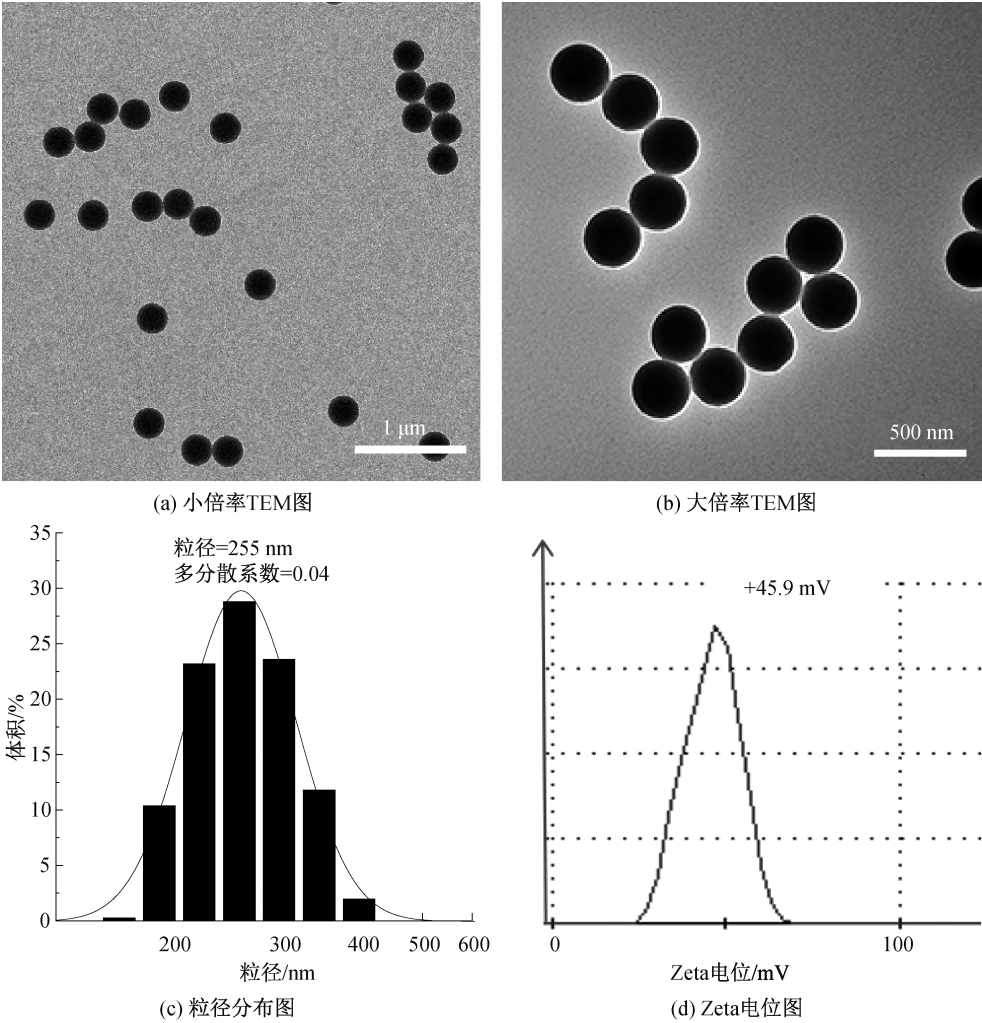


图 2 PS 微球的 TEM 图、粒径分布图及 Zeta 电位图

2.2 草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球及 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球的性能分析

草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球的制备主要基于种子辅助的异质成核和生长法。以 PVP 稳定、带正电荷的 PS 微球作为种子粒子,将其分散在一定比例的乙醇水溶液中,在碱性条件下,加入有机硅烷偶联剂 VTES,VTES 经水解—缩合反应,产生带有负电荷的硅烷偶联剂低聚物,这些低聚物通过静电作用异质成核并吸附到 PS 微球表面,形成表面具有粗糙度的草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球。在本文中,草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球的形成基于两方面原因:一方面,通过设计合成具有相对较大正电荷的 PS 球,保证了负电荷 VTES 水解产物在 PS 种子上的异质成核;另一方面,通过控制体系的醇水比、碱性强弱,调控 VTES 的水解—缩合反应动力学,较

快的反应速率有利于其形成多个成核位点,并在成核位点上进一步水解缩合生成独立的有机硅小粒子,最终形成草莓状结构<sup>[9-10]</sup>。具有分级结构的草莓状纳米复合微球经疏水物质表面修饰后,是超疏水表面形成的必要构筑单元。因此,选用氟硅烷对草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球进行表面改性,可提升其疏水性,有利于形成超疏水表面。

图 3 为 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球及 F-PS@SiO<sub>2</sub> 复合微球的 TEM、SEM 和 DLS 图。从 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球的 TEM 和 SEM 图(图 3(a)—(b))中可看出,粒子整体都呈球形,表面具有小的凸起,呈现出典型的草莓型结构,核的部分也出现明暗区别,呈现部分中空结构。从图 3(c)可见,微球的粒径约为 350 nm,表面凸起粒径约为 68 nm,对应的 DLS 水合粒径为 380 nm,其多分散系数 PDI 为 0.108,表

明复合微球具有良好的单分散性。微球经氟硅烷 FAS<sub>13</sub> 表面改性后,改性微球从部分中空结构转变为明显的空心结构,表面仍可发现黑色凸起粒子,只

是凸起粒子粒径略微减小到 61 nm(图 3(d)和图 3(e)),其对应的 DLS 表征也印证了这一点,其粒径降低到 314.6 nm(图 3(f))。

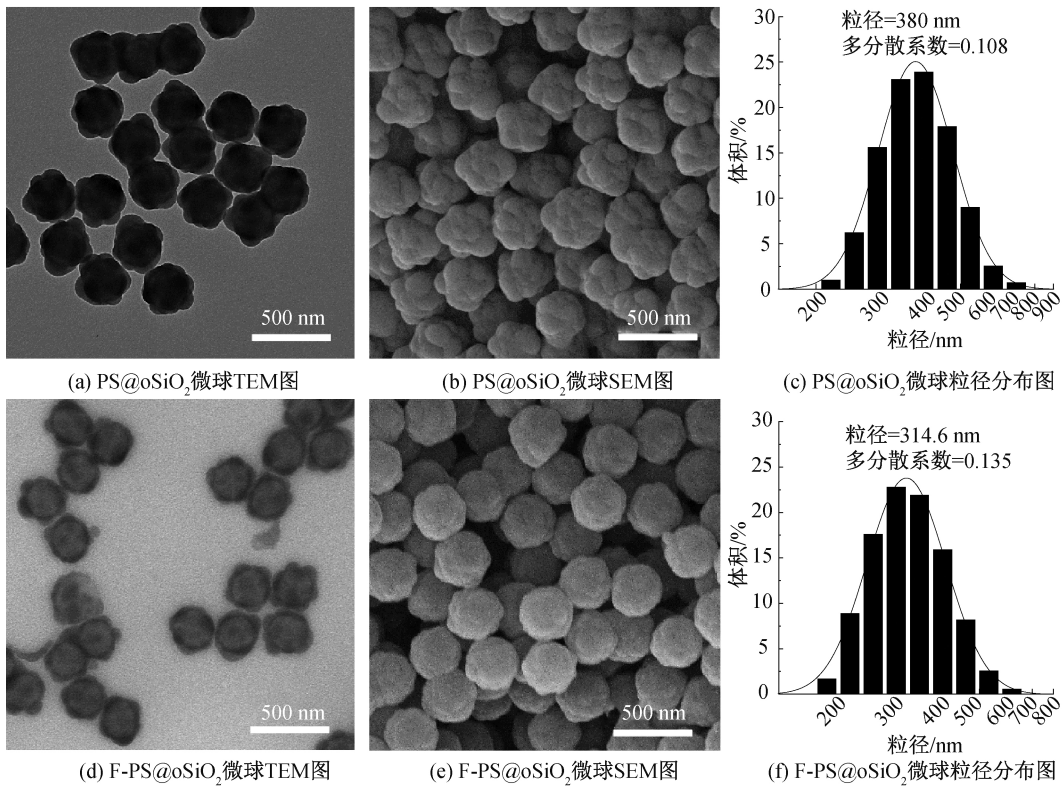


图 3 草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 和 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球的 TEM、SEM 图及对应的粒径分布图

为阐明复合微球中空结构的形成原因,本文表征了在氟硅烷改性过程中复合微球的形貌随时间的变化情况。纳米微球的 TEM 图像如图 4 所示,从图中可以看出:当氟硅烷改性 3.0 h 时,PS@oSiO<sub>2</sub> 微球核呈明暗区别的结构,部分空心(图 4(a));而改性时间增加到 6.0 h 时,部分微球出现明显的中空结构(图 4(b));继续改性,当时间达到 12.0 h 后,PS@oSiO<sub>2</sub> 微球全部转变为明显的中空结构(图 4

(c))。由此可见改性反应时间对微球中空结构的进一步形成起着决定作用。这主要是由于微球外部的有机硅并不是完全致密的,而是具有一定的孔道,当氨水浓度达到一定的用量时,碱性足够强,可以继续刻蚀 PS 微球,PS 大分子链及其聚集体通过多孔有机硅壳层逐渐向外扩散,随着反应时间的延长,PS 逐渐被乙醇/氨水溶液刻蚀完全,由部分空心结构最终形成了更为明显的中空结构<sup>[11]</sup>。

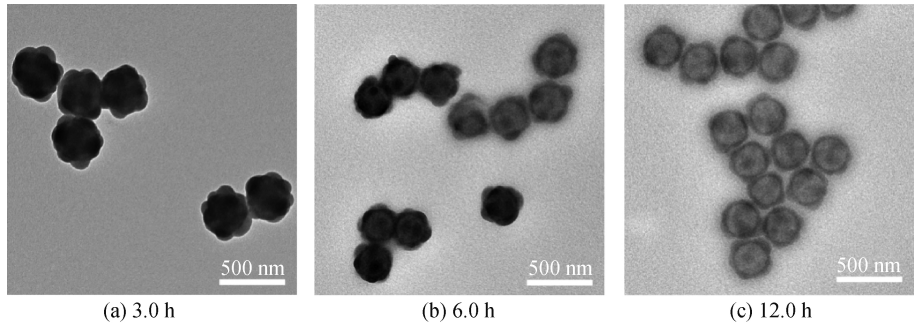


图 4 不同改性时间下草莓状 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球的 TEM 图

图 5 是 PS 微球、PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球及 F-PS@SiO<sub>2</sub> 复合微球的红外光谱图。从图 5 中可以看出,均出现了位于 3030、2920、1490、1450、758、

698 cm<sup>-1</sup> 处的苯环特征吸收峰。此外,图 5(a)显示出位于 1670 cm<sup>-1</sup> 处的伸缩振动峰,此峰主要属于 C=O 键,这表明聚乙烯吡咯烷酮 PVP 成功负载在

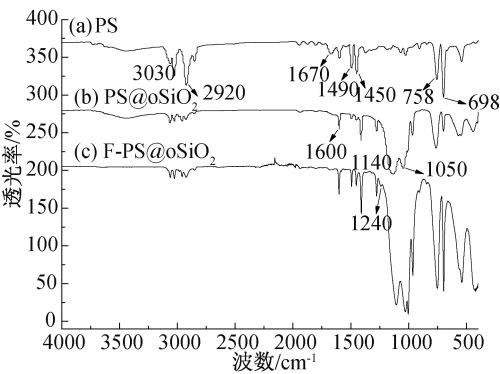


图5 PS微球、PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球和F-PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球的红外光谱图

PS微球表面上<sup>[12]</sup>。从PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球的红外光谱图中可以看出(图5(b)),在1140、1050 cm<sup>-1</sup>出

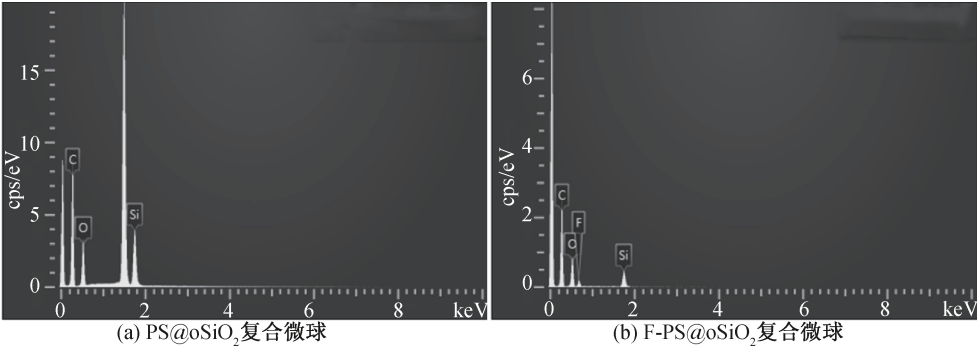


图6 PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球和F-PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球的EDS图

表1 PS@oSiO<sub>2</sub>与F-PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球的EDS元素分布

样品	元素质量百分比/%			
	C	O	Si	F
PS@oSiO <sub>2</sub> 复合微球	69.47	22.29	8.24	0.00
F-PS@SiO <sub>2</sub> 复合微球	68.10	17.20	11.10	3.60

2.3 涂层织物的制备及其性能分析

将一定比例的F-PS@SiO<sub>2</sub>复合微球与有机硅树脂PDMS环己烷共混后,涂覆到织物表面,制备了功能涂层织物。先研究了F-PS@SiO<sub>2</sub>复合微球与PDMS环己烷溶液的比例对棉织物涂层的表面水接触角变化影响规律,如图7所示。从图7中可以看出,当不加F-PS@SiO<sub>2</sub>复合微球,原织物的水接触角为15.6°。随着F-PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球的含量(以质量分数计,下同)从0.3%增加到1.0%,涂层织物的水接触角也随之逐渐增大,当到达1.0%时,涂层织物的水接触角可达到155°。继续增加F-PS@SiO<sub>2</sub>复合微球的用量,涂层织物的水接触角变化很小,仍维持在超疏水状态。

图8为原织物和经草莓状F-PS@SiO<sub>2</sub>复合微

现了新的特征吸收峰,属于Si—O—Si的伸缩振动峰,结合1600 cm<sup>-1</sup>处C=C双键的特征吸收峰,表明VTES成功生长到PS微球表面。进一步从1240 cm<sup>-1</sup>处出现了C—F键的特征吸收峰可知,表面氟硅烷FAS<sub>13</sub>已成功接枝到PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球表面上<sup>[13]</sup>。

利用X射线光电子能谱仪(EDS)表征了PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球及F-PS@SiO<sub>2</sub>复合微球的元素含量,如图6和表1所示。由图6和表1可知,二者均含有C、O、Si元素,F-PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球还检测出F元素,而且经氟硅烷接枝改性后,F元素的相对摩尔分数从0增加至3.6%,这表明FAS<sub>13</sub>已成功接枝到PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球表面。

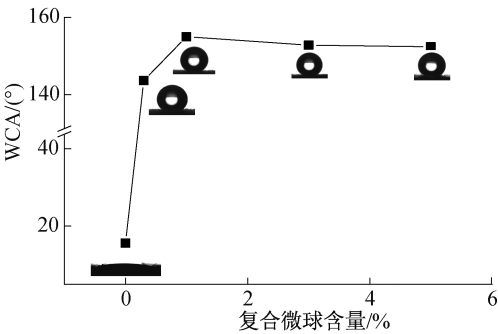


图7 整理后织物的表面水接触角随F-PS@oSiO<sub>2</sub>复合微球含量变化的情况

球整理后涂层织物的表面形貌图。从图8中可以看出,原织物具有三维(3D)结构,具有大量圆柱形纤维和光滑的表面(图8(a)和图8(b))<sup>[14]</sup>。而经涂层整理后,发现织物表面变得粗糙,微球密集附着在织物表面,形成明显的微/纳米3D多层次结构(图8(c)和图8(d))。微纳米结构微球给织物提供一定的粗糙度,结合微球表面接枝低表面能的C—F链段<sup>[15-17]</sup>,二者协同作用,最终赋予了涂层织物的超疏水性能。

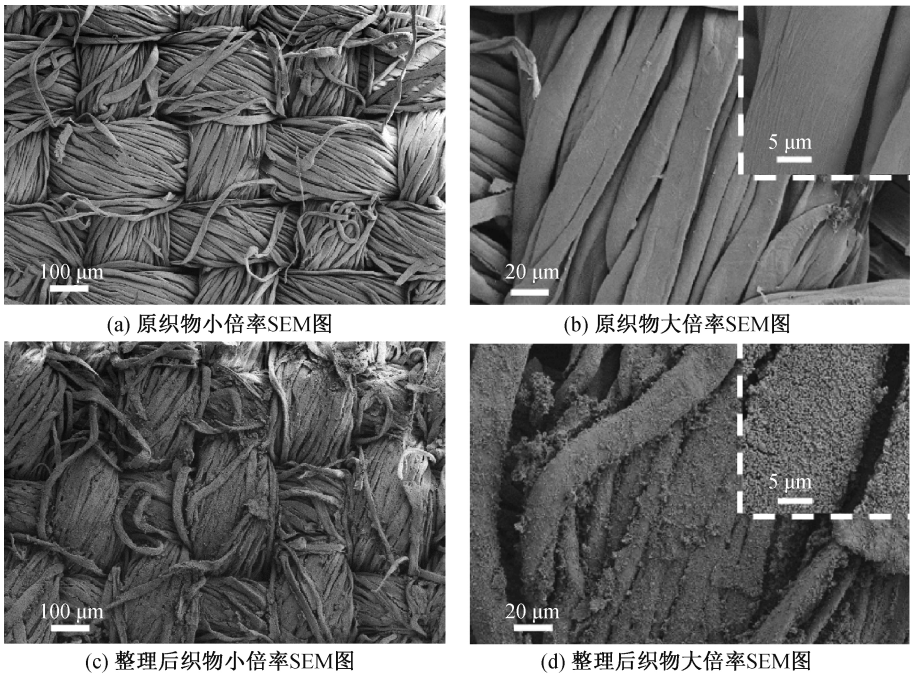


图 8 涂层织物整理前后的 SEM 图

纺织品在实际服用过程中还会经历酸、碱、等环境,超疏水织物如能在酸性或碱性条件下应用时还能保持超疏水性,将大大增加其服役时间<sup>[18-19]</sup>。进一步考察了不同 pH 条件下,涂层织物的水接触角。从图 9(a)可看出,涂层织物在 pH 为 2~14 的范围内水接触角均大于 150°,依然保持着超疏水性能。三种液滴(酸性、碱性和盐液)在织物表面均保持球

形,这是因为涂层织物表面的微纳米级粗糙结构中驻留的空气形成一层气膜,该气膜减少了酸、碱等腐蚀液体与织物的接触面积<sup>[20-21]</sup>。此外,除了酸、碱性水滴外,其他液滴,例如茶、牛奶、咖啡、橙汁等均不能润湿棉织物表面(图 9(b)),进一步表明经涂层整理后的织物具有良好的防污性能。

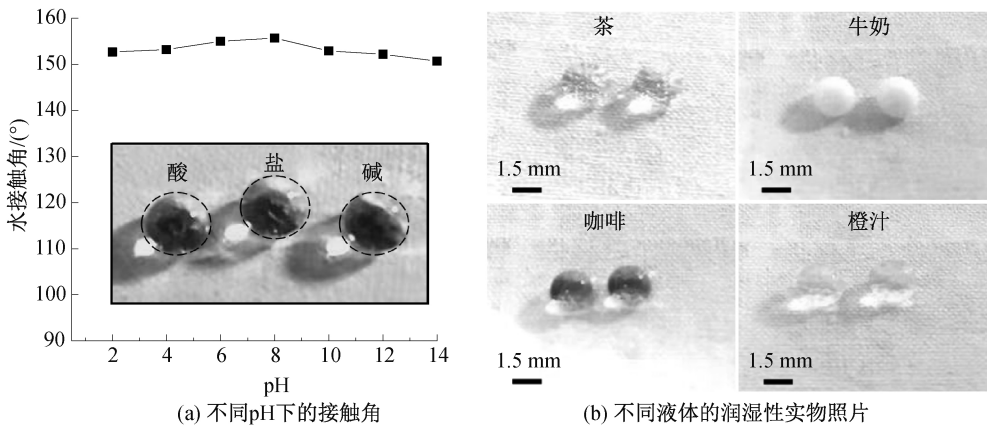
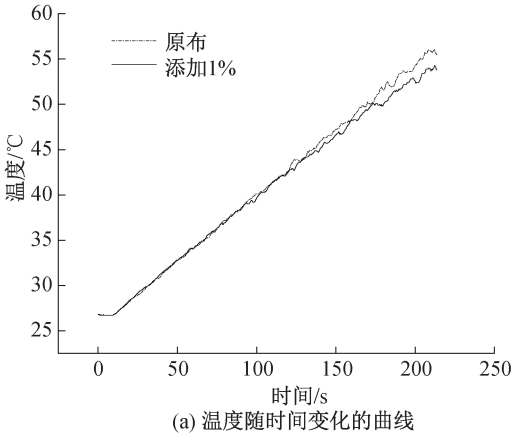


图 9 整理后涂层织物在不同 pH 下的接触角及不同液体在涂层织物上的润湿性实物照片

本文还研究了涂层织物的保温效果。将原始织物和经 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球整理的涂层织物放置在加热板上,并对织物进行加热,使用红外热成像仪同步捕捉了空白织物及涂层织物的温度随时间的变化曲线图以及红外热成像图。由图 10(a)可知,随着温度逐渐升高,织物表面温度也逐渐升高,空白织物和涂层织物的温度曲线逐渐分开,空白织物表

面的升温速率较快。空白织物和涂层织物在被加热至 55 s 和 200 s 时的红外热成像图如图 10(b)所示。当加热到 55 s 时,通过肉眼可看到热成像上的颜色区别,而当时间进一步增加到 200 s 时,颜色差别更明显,表明两种织物表面有明显的温度差,最大温差可达 2.1 °C(实验重复三次以上)。这是因为空气是自然界中导热系数最低的材料之一,利用复合

微球的中空结构来储存大量空气,可降低涂层织物的导热系数<sup>[22-24]</sup>,从而达到一定的隔热保温效果。



这种直接通过中空微球构筑隔热涂层的方法,避免了常规石蜡等热储存填料容易泄露的问题。

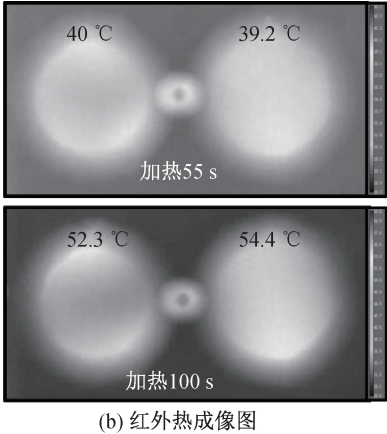


图 10 涂层织物的温度随时间变化的曲线以及红外热成像图

注:图 10(b)中左为原棉织物,右为复合棉织物;颜色深的区域表明织物表面温度更高。

3 结 论

本文以正电荷聚苯乙烯(PS)微球为种子,有机硅烷偶联剂 VTES 为前驱物,通过 VTES 在 PS 微球表面的异质成核和生长,制备了草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球,然后经氟硅烷接枝改性后得到了中空结构的 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球,并将其与有机硅树脂 PDMS 共混后,涂覆到织物表面制备多功能织物。所得主要结论如下:

a)制备得到的 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球呈现良好的草莓状异质结构,部分中空且单分散性良好;部分中空的草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球在碱性条件下与氟硅烷反应后,氟硅烷成功接枝到复合微球表面,同时草莓状 PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球中,PS 微球进一步被乙醇/氨水溶液刻蚀,转变为明显的中空草莓状 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球。

b)F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球具有草莓状结构和低表面能物质,经 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球整理后的涂层织物,当复合微球的固含量达 1.0%时,涂层织物具有超疏水性,同时在 pH 为 2~14 环境下,依然保持良好的超疏水性,耐酸碱性佳,并且茶、牛奶、咖啡、橙汁均能不能润湿,防污性能好。

c)F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球具有中空结构,可储存一定的空气,经 F-PS@oSiO<sub>2</sub> 复合微球整理后的涂层织物,具有一定的隔热保温性能。

参考文献:

[1] Peng J Y, Zhao X J, Wang W F, et al. Durable self-cleaning surfaces with superhydrophobic and highly

oleophobic properties [J]. Langmuir, 2019, 35 (25): 8404-8412.

[2] Wang T, Huang L, Liu Y Z, et al. Robust biomimetic hierarchical diamond architecture with a self-cleaning, antibacterial, and antibiofouling surface [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(21): 24432-24441.

[3] Zhang X T, Liu S Q, Salim A, et al. Hierarchical structured multifunctional self-cleaning material with durable superhydrophobicity and photocatalytic functionalities[J]. Small, 2019, 15(34): 1901822.

[4] Bixler G D, Bhushan B. Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects[J]. Soft Matter, 2012, 8(44): 11271.

[5] Zhang R L, Zhou Z P, Wang Y, et al. One-step condensation/copolymerization of VTES and DVB for self-assembly bionic superhydrophobic surface coating and study on oil-water separation[J]. Journal of Bionic Engineering, 2021, 18(3): 559-573.

[6] Wan H R, He T T, Ju X Z, et al. Rapid fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy with excellent corrosion-resistant and self-cleaning properties [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2021, 94 (3): 961-965.

[7] Sun J T, Cai F, Tao D Z, et al. Enhanced thermal insulation of the hollow glass microsphere/glass fiber fabric textile composite material[J]. Polymers, 2021, 13 (4): 505.

[8] Dombrovsky L A, Randrianalisoa J H, Baillis D. Infrared radiative properties of polymer coatings containing hollow microspheres[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50(7/8): 1516-1527.

- [9] Sun Y Y, Chen M, Zhou S X, et al. Controllable synthesis and surface wettability of flower-shaped silver nanocube-organosilica hybrid colloidal nanoparticles[J]. ACS Nano, 2015, 9(12): 12513-12520.
- [10] Sun Y Y, Chen M, Wang Z B, et al. Facile synthesis of asymmetric Ag-organosilica hybrid nanoparticles with tunable morphologies and optical properties [J]. Chemical Communications, 2014, 50(43): 5767-5770.
- [11] Chen M, Wu L, Zhou S, et al. A method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres[J]. Advanced Materials, 2006, 18(6): 801-806.
- [12] 毛贻静, 潘栋宇, 张潇天, 等. 原位成核生长法制备草莓状多级结构聚合物-有机硅复合微球[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(2): 174-181.
- [13] Yu Y G, Liu Y, Zhang F L, et al. Preparation of waterproof and breathable polyurethane fiber membrane modified by fluorosilane-modified silica[J]. Fibers and Polymers, 2020, 21(5): 954-964.
- [14] Chen S, Long H R, Liu Y H, et al. Mechanical properties of 3D-structure composites based on warp-knitted spacer fabrics[J]. Autex Research Journal, 2015, 15(2): 127-137.
- [15] Dorrer C, Rühe J. Some thoughts on superhydrophobic wetting[J]. Soft Matter, 2009, 5(1): 51-61.
- [16] Zhou H, Wang H X, Niu H T, et al. Robust, self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(13): 1664-1670.
- [17] Huang J Y, Li S H, Ge M Z, et al. Robust superhydrophobic  $\text{TiO}_2$  @ fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 2825-2832.
- [18] 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.
- [19] Wu Y, Wu X Y, Yang F, et al. The preparation of cotton fabric with super-hydrophobicity and antibacterial properties by the modification of the stearic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(30): 50717.
- [20] Shen Y Z, Wu Z W, Tao J, et al. Spraying preparation of eco-friendly superhydrophobic coatings with ultralow water adhesion for effective anticorrosion and antipollution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(22): 25484-25493.
- [21] Sebastian D, Yao C W, Lian I. Mechanical durability of engineered superhydrophobic surfaces for anti-corrosion [J]. Coatings, 2018, 8(5): 162.
- [22] Zhao N, Wang Z, Cai C, et al. Bioinspired materials: From low to high dimensional structure[J]. Advanced Materials, 2014, 26(41): 6994-7017.
- [23] Kim C B, You N H, Goh M. Hollow polymer microcapsule embedded transparent and heat-insulating film[J]. RSC Advances, 2018, 8(17): 9480-9486.
- [24] Li B, Yuan J, An Z G, et al. Effect of microstructure and physical parameters of hollow glass microsphere on insulation performance[J]. Materials Letters, 2011, 65(12): 1992-1994.

(责任编辑:刘国金)