

疏水防污环氧基织物涂层的性能研究

封国纳¹,刘莫西¹,王 栋¹,张群正²,张爱波^{1*}

(1.西北工业大学理学院,西安 710072; 2.西安石油大学化学化工学院,西安 710065)

摘要:以环氧树脂(EP)作为树脂基体,十八胺(ODA)为固化剂,通过机械搅拌和超声将聚四氟乙烯(PTFE)微粒分散在其中,制备了疏水涂覆液。通过简单的一步浸渍法,将纤维织物浸入涂覆液中一定时间后,经固化获得了疏水织物。采用接触角测量仪、扫描电子显微镜对疏水织物的润湿性、表面微观形貌进行了表征,研究了浸润时间、PTFE 微粒含量对织物疏水性能的影响,确定了制备的最佳工艺条件,并研究了所制得的疏水性织物的稳定性和油水分离效率。

关键词:PTFE 超细粉; 十八胺固化剂; 超疏水; 超亲油; 油水分离

超疏水材料表面具有很多优异的性能,其在自清洁^[1]、油水分离^[2,3]、输电线路防覆冰^[4]等领域有着广泛而重要的应用意义。研究者们把表面静态水接触角 $>150^\circ$,滚动角 $<10^\circ$ 的材料定义为超疏水材料。近年来,人们通过对大自然的探索,发现了“荷叶效应”,荷叶的“自洁性”源于其表面的微纳结构,即荷叶表面有微米级的乳突,乳突上有纳米级的低表面能蜡晶物质,在粗糙度与低表面能的协同作用下,使得水滴在其上的接触角大幅提高,容易滚落,从而带走表面的污染物或灰尘,达到自清洁的效果^[5]。仿生超疏水材料的制备方法有很多,如刻蚀法^[6]、分子自组合法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、模板法^[9]等,然而现有制备超疏水材料的方法中,通常需要用到高毒性、高价格的含氟试剂如氟烷基硅烷、含氟酸等,这些方法的安全性和经济性都有待提高^[10]。

受荷叶效应启发,通过两种方法可构造超疏水表面,一种是在疏水材料表面上构建微纳分级结构,另一种是用低表面能物质来修饰微观粗糙表面。聚四氟乙烯(PTFE)的结构高度对称,具有极好的化学稳定性、电绝缘性和耐磨性,同时由于较高的含氟量,它本身就具备一定的疏水性^[11]。本文以价格低廉的环氧树脂作为基体,以低表面能试剂十八胺(ODA)作为环氧树脂的交联剂,将 PTFE 颗粒分散于环氧树脂的丙酮溶液中,以得到疏水涂覆液。采用简单的浸渍法将织物浸入涂覆液中,通过 PTFE 颗粒与纤维织物复合构筑微纳结构,最后经固化得到超疏水织物涂层(如图 1 所示),分析了织物浸渍时间、PTFE 颗粒含量等对织物疏水性能的影响,考量了其稳定性和对油水混合物的分离效率。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚四氟乙烯超细微粉,美国杜邦公司;环氧树脂,分析纯,巴陵石化分公司;全氟聚醚,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;十八胺,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,麦克林试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 主要设备及仪器

鼓风干燥箱,LDO 型,上海龙跃仪器设备有限公司;扫描电子显微镜(SEM),Verios G4,美国 FEI 公司;接触角测量仪 PT-705B,东莞市普赛特检测设备有限公司。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.009

收稿:2019-06-19;修回:2019-07-11;

基金项目:国家自然科学基金(51373136);

作者简介:封国纳(1995-),女,在读硕士,主要从事超疏水材料的研究;

* 通讯联系人:张爱波,女,教授。E-mail:zhab2003@nwpu.edu.cn.

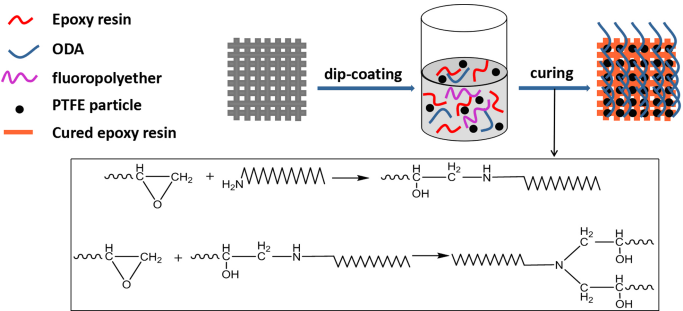


图 1 制备环氧基疏水织物示意

Figure 1 Schematic illustration of preparation of epoxy-based hydrophobic fabric

1.3 实验方法

1.3.1 疏水涂覆液的制备 称取 2.0g 环氧树脂溶于 5mL 丙酮中,再取适量十八胺,45℃恒温水浴下溶于 10mL 无水乙醇中,得到无色透明溶液。混合两种溶液,45℃恒温下搅拌 30min 混合至均匀。

称取一定量的 PTFE 颗粒分散于 30mL 丙酮中,再将 EP 与十八胺的混合溶液加入 PTFE 分散液中,高速搅拌 15min 后,加入 15 滴全氟聚醚以增加混合液内各相之间的分散程度,将混合液超声震荡 15min,再将其高速搅拌 10min,混合均匀得到疏水涂覆液。

1.3.2 疏水织物的制备 将织物浸入无水乙醇中 30min,取出后,再用去离子水洗涤三次以除去织物表面杂质,然后置于 80℃烘箱中烘干备用。

将干燥的、剪裁成特定大小的织物浸入疏水涂覆液中一定的时间,放置于真空干燥箱中,在 90℃保持 30min,120℃保持 120min,150℃保持 300min 后,完成固化,从而得到疏水织物材料。

1.4 涂层性能表征

纯水静滴水接触角(WCA)测试:采用接触角测量仪 PT-705B 测试,取样器吸取水滴体积为 5μL,分别在疏水织物表面 5 个不同的点进行测试,取平均值作为该样品的接触角值。

纯水滚动角(SA)测试:采用接触角测量仪 PT-705B 测试,用取样器吸取 20μL 去离子水滴在样品表面,从 0°缓慢转动载物台,观察到液滴滚动时停止转动,记录倾斜角度,在织物表面取五个不同的点进行测试,取其平均值。

SEM 测试:将疏水织物裁剪成 5mm×5mm,喷金后,用 FEI 公司 Verios G4 型 SEM 观察织物表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 浸渍时间对织物表面疏水性能的影响

将涂覆液组份中 PTFE 微粉的含量设定为 2.0g,改变织物在疏水涂覆液中的浸渍时间。织物疏水性能受浸渍时间的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随浸渍时间增加,织物表面的纯水接触角先增大后减小。这是由于随着浸渍时间的增加,织物纤维中浸渍了越来越多的疏水涂覆液,连带着将涂覆液中被环氧树脂包覆的 PTFE 颗粒粘附在纤维表面,形成了一定的粗糙结构,使得织物的疏水性能提高,浸渍时间为 5min 时水接触角达到了 158.3°。而浸渍时间超过 5min,接触角开始下降,这可能是由于浸渍较长时间以后,织物纤维可负载的涂覆液含量达到饱和,粗糙结构上突起的间距减小而使织物表面粗糙度下降,接触角降低。

2.2 PTFE 颗粒含量对织物疏水性能的影响

设定织物在疏水涂覆液中的浸渍时长为 5min,改变 PTFE 颗粒的含量。PTFE 颗粒含量对织物疏水性能的影响如图 3 所示。

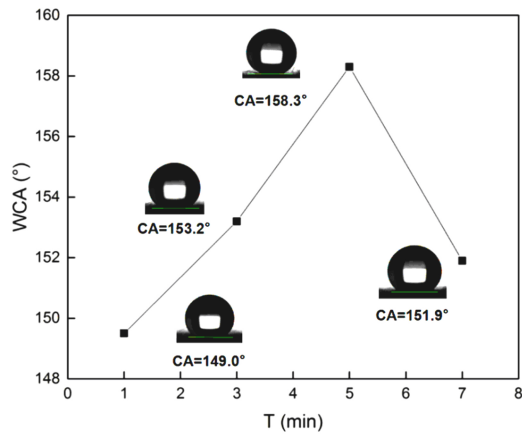


图 2 浸渍时间对疏水性能影响

Figure 2 Water contact angle with various immersion time

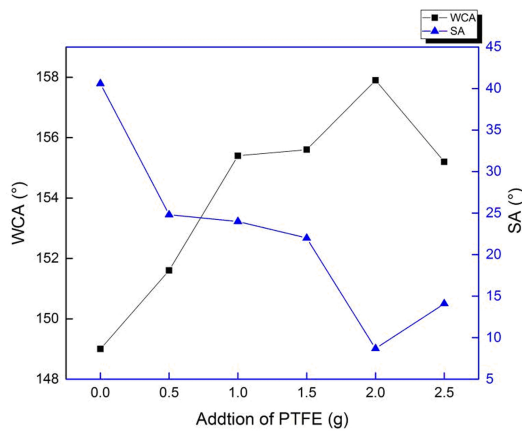


图 3 PTFE 颗粒含量对织物疏水性能的影响

Figure 3 The effect of PTFE contents on water contact angle(WCA) and slide angle(SA)

PTFE 颗粒是形成织物纤维表面粗糙度的关键,而粗糙度又是影响接触角和滚动角的重要因素。不添加 PEFE 微粉时,织物的接触角为 149°,其表面微观形貌如图 4(a)所示,接近超疏水。这是因为织物纤维本身具有一定的粗糙度,而环氧树脂渗入织物中,而固化剂十八胺中含有长链烷基,赋予织物纤维低表面能,从而使织物获得了一定的疏水性。然而表面粗糙度不足以使水滴在织物表面滚落。在加入了 PTFE 微粒后,织物表面粗糙度增大,水接触角增大,滚动角减小,当 PTFE 含量为 2.0g 时,纯水接触角达到 158°,滚动角为 8.7°,其表面微观形貌如图 4(b)所示。当 PTFE 含量继续增大时,环氧所包覆的 PTFE 微粒覆盖了织物纤维,影响微纳分级结构,疏水性能减弱。综上所述,制备疏水织物的最佳工艺条件可为:织物浸渍时间为 5min,PTFE 颗粒添加量为 2.0g。

2.3 疏水织物的机械稳定性分析

将疏水织物裁剪成 30mm×45mm 大小,将 1000 目砂纸与织物表面接触,然后在织物表面上放置质量为 210g 的重物,平稳拉动织物在砂纸上移动 20cm,然后往回拉,如此往复,如图 5 所示。随着磨损次数的增加,织物表面接触角的变化如图 6 所示。

由图 6 可知,随着磨损次数的增加,疏水织物表面的水接触角呈下降趋势。磨损 10 圈以后,织物的纯水接触角还可以达到 148.8°,接近超疏水。进一步对织物进行磨损,织物表面的接触角持续下降,在磨损第 50 圈后,接触角变为 130.1°,疏水性显著下降。这是由于磨损过程中,织物表面粘附的颗粒随外力

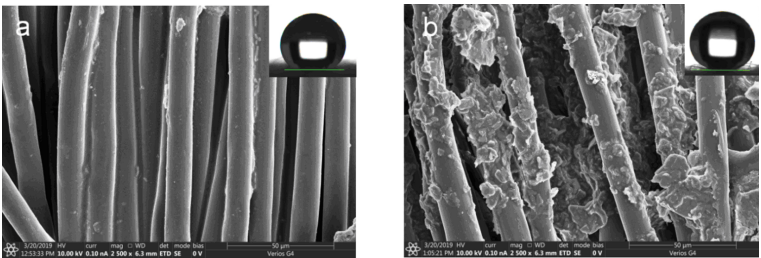


图 4 不同 PTFE 含量织物的扫描电镜图
(a)0g;(b)2.0g

Figure 4 The SEM images of different contents of PTFE particles
(a) 0g; (b) 2.0g

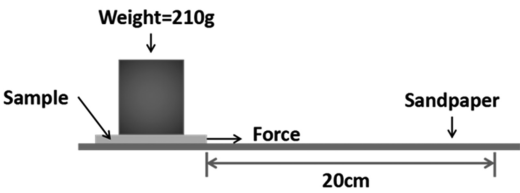


图 5 磨损试验方法示意

Figure 5 Schematic illustration of the methodology of the abrasion test

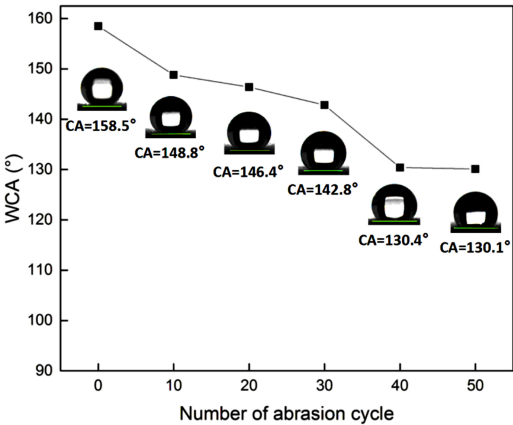


图 6 涂层表面接触角随磨损次数的变化

Figure 6 The water contact angle with various abrasion cycles

从织物纤维上脱落,织物纤维结构也受到一定程度的损坏,从而织物的表面微纳粗糙结构遭到破坏,疏水性降低。

2.4 疏水织物油水分离性能分析

采用水与正己烷、正庚烷、煤油和甲苯的混合物来模拟含油废水,用二甲基黄将油相染成黄色,用亚甲基蓝将水相染成蓝色。设定油水混合物共 20mL, $V_{\text{油}}:V_{\text{水}}=1:1$ 。分离试验完成后,将分离开的油和水分别倒入量筒,读出体积数,分离效率采用公式 $\eta^{[12]}=(m_1/m_0)\times100\%$ 计算,其中 m_0 和 m_1 分别表示分离前后油的体积。所制得的疏水织物对各油水混合物的分离效率如图 7 所示。

如图 7 所示,所制得的超疏水织物对己烷、庚烷、煤油和甲苯与水的混合物都显示出较好的分离效果,虽然对粘度较大的煤油/水混合物分离速度较慢,但其分离效率依然可以达到 92%,表明所制得的织物可以用作分离各种含油废水。

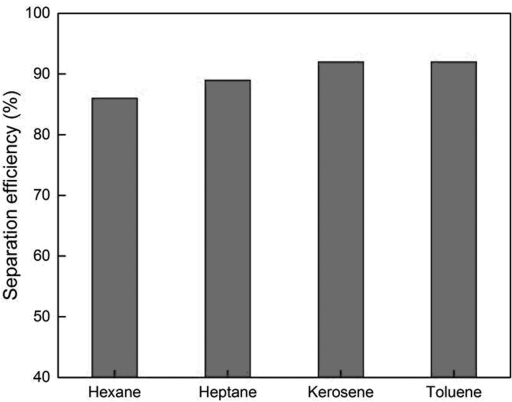


图 7 对不同油水混合物的分离效率

Figure 7 The separation efficiency for different oil/water mixtures

3 结 论

- (1)疏水涂覆液组份和浸渍时间是影响疏水性能的重要因素。浸渍时间为 5min,PTFE 含量为 2.0g 时,织物表面纯水接触角可达 158°,滚动角为 8.7°;
- (2)经一定磨损的超疏水织物表面,水接触角可达 148.8°,接近超疏水;
- (3)所制得的环氧基织物具有超疏水性和超亲油性,可用于油水分离。

参考文献:

[1] Zhou H, Wang H, Niu H, Zhao Y, Xu Z G, Lin T. Adv Funct Mater, 2017, 27(14):1604261.

[2] Zhang H, Li Y, Lu Z, Chen L H, Huang L L, Fan M Z. Sci Rept, 2017, 7(1):9428.

[3] Zhang Z, Wang H, Liang Y, Li X, Ren L, Cui Z, Luo C. Sci Rept, 2018, 8:3869.

[4] Guo C, Liao R, Yuan Y, Zuo Z, Zhuang A. J Nanomater, 2015, 2015:1~7.

[5] 江雷.科技导报, 2005, 23(2):4~9.

[6] Liu Y, Yin X, Zhang J, Wang Y, Han Z, Ren L. Appl Surf Sci, 2013, 280:845~849.

[7] Ming W, Wu D, Van Benthem R. Nano Lett, 2005, 5(11):2298~2301.

[8] Liu K, Zhai J, Jiang L. Nanotechnology, 2008, 19(16):165604.

[9] Xu Q F, Mondal B, Lyons A M. ACS Appl Mater Interf, 2011, 3(9):3508~3514.

[10] 赵玉顺, 柏勇, 耿晨, 郑天祺, 杨熙, 杜斌. 绝缘材料, 2017,11:19~24.

[11] Peng C, Chen Z, Tiwari M K. Nat Mater, 2018, 17(4):355~360.

[12] Nguyen D D, Tai N H, Lee S B, Kuo W S. Energy Environ Sci, 2012, 5(7):7908.

The Properties of Hydrophobic and Antifouling Materials of Epoxy Fabric Coating

FENG Guo-na¹, LIU Mo-xi¹, WANG Dong¹, ZHANG Qun-zheng², ZHANG Ai-bo^{1*}

(1. *School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;*

2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China*)

Abstract: The epoxy fabric coating with excellent hydrophobic and antifouling properties was prepared by a simple dip coating method using epoxy coating solution, which epoxy resin (EP) was as the resin matrix, octadecylamine as the curing agent and polytetrafluoroethylene (PTFE) particles as filler. The wettability and surface morphology of the hydrophobic fabric were characterized by contact angle measuring instrument and scanning electron microscope (SEM). The effects of immersion time and the addition of PTFE particles on the hydrophobic properties of the fabric coating were analyzed. The optimum process conditions were determined and the stability and oil-water separation efficiency of the hydrophobic fabric was studied.

Key words: PTFE nanoparticle; Curing agent of octadecylamine; Superhydrophobic; Superhydrophilic; Oil-water separation