

研究简报

基于点击化学反应的织物超疏水改性研究

贺 立^{1,3}, 陈晓丹², 李 铮^{1,3}, 靳 焘^{1,2,3*}, 陈玉放^{1,2,3*}, 赖华杰^{1,2,3}, 刘 瑞²

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510641; 2. 广州中科检测技术服务有限公司, 广州 510641;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 基于巯基烯的点击化学反应, 成功将 γ -巯丙基三乙氧基硅烷(KH-580)与乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(vinyl-PDMS)接枝到织物上, 制备出具有优异油水分离效果的超疏水织物。利用红外光谱、扫描电子显微镜、X-射线光电子能谱等对改性织物进行表征, 并考察了其表面疏水性及油水分离性能。结果表明, 得到的超疏水织物表面具有沟壑和条纹结构, 接触角最高可达 156° , 滚动角最高可达 2° 。超疏水织物的油水分离效率最高为 99.8%, 并且在连续进行 20 次油水分离之后, 依然保持 99% 的分离效率。

关键词: 点击化学反应; 织物涂层; 超疏水; 油水分离

引言

近年来, 随着材料领域的发展, 油污水处理的技术和方法相比过去有了明显的提升, 特别是出现了利用油、水物质间的表面张力差异经过特殊表面浸润处理的新型功能材料^[1,2]。这种新材料吸附或粘附亲油相或亲水相, 排斥另一相, 从而有效地实现了油污水中油相与水相间的高效分离^[3~7]。表面与水的接触角大于 150° 的超疏水表面材料是这一类新材料中较为典型的代表^[8~11]。除了油水分离, 具有超疏水表面的材料在防腐蚀、自清洁、抗生物粘附和微流体运输等领域有广泛的应用前景^[12,13]。

在技术上, 可以根据需要对市售普通高分子膜或无纺布等二维材料进行改性处理, 使其成为具有超疏水或者超亲油性能的二维功能材料^[14~17]。开发高效、便捷、低成本的利用市售普通材料改性制备超疏水材料的方法, 是学术界和工业界的研究热点之一。

本研究采用点击化学方法, 将 γ -巯丙基三乙氧基硅烷(KH-580)的水解产物接枝在市售普通织物上, 再用乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(vinyl-PDMS)作疏水功能组份, 利用巯基与乙烯基发生点击化学(Click Chemistry)反应将疏水组分引入到织物纤维的表面上, 得到超疏水棉织物, 详细考察了超疏水织物的结构与形貌, 并进行了油水分离实验。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

γ -巯丙基三乙氧基硅烷(KH-580, 99%)、乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(vinyl-PDMS, 90%)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA, 99%)、异丙醇(分析纯)、无水乙醇(分析纯)与丙酮(分析纯), 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 织物(100%棉纤维), 购自市场。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.11.003

收稿: 2019-03-25; 修回: 2019-07-18;

作者简介: 贺立(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机化学。E-mail: hlhh2006@126.com;

* 通讯联系人: 陈玉放, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为功能高分子合成。E-mail: yfchen@gic.ac.cn; 靳焘, 研究员, 博士生导师, 研究方向为高分子材料合成与表征。E-mail: jintao@gic.ac.cn.

1.2 超疏水织物的制备

1.2.1 织物的处理 取 $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ 织物,去离子水洗涤,经丙酮浸泡 20min 后,再用无水乙醇清洗,最后放入烘箱烘干,待用;

1.2.2 硅烷偶联剂的水解 将 KH-580 加到体积分数为 95% 的异丙醇溶液中,用冰醋酸调节 pH 至 5 左右,静置 60min 待其充分水解;

1.2.3 超疏水织物的制备 vnly-PDMS 和 5% 的光催化剂 DMPA 搅拌溶解,将织物充分浸泡在混合溶液中 10min,取出浸泡过的织物,将其平铺于聚四氟乙烯培养皿中,用紫外灯照射一定时间,光照反应停止后,将处理后的织物放入 80°C 真空烘箱干燥 3h,取出。

1.3 结构表征与性能测试

采用接触角测量仪(JC2000D2,上海中辰)测定织物样品的接触角与滚动角,水量为 $5\mu\text{L}$,当水滴与织物接触 10s 后读数,并在同一样品的不同位置测量 5 次,取平均值。

采用傅里叶红外光谱仪(Tensor 27,Bruker)对改性前后的织物进行红外谱(FT-IR)测试,扫描范围为 $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$,分辨率为 4cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

采用扫描电子显微镜(S3400N,日立)观察改性前后的织物表面,样品均需在恒温干燥箱中干燥 24h 并喷金处理。

采用 X 射线光电子能谱分析(XPS, Xi+, EscaLab)和 X 射线能谱分析(EDS, X-Max, Oxford Instruments Inca)对改性前后的织物进行测试,测定改性前后织物表面和内部的元素组成。

采用自制的油水分离仪对织物改性前后的油水分离性能进行测定。织物固定在两块聚四氟乙烯的夹层中,将油水混合液体倒在织物上,进行油水分离。测定分离的体积,计算油水分离率,需连续分离 50 次。公式如下所示:

$$E(\%) = \frac{V_o}{V} \times 100\%$$

式中: E 为织物的分离效率,%; V_o 和 V 分别是油分离前后的体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 织物疏水改性的反应原理

点击化学自从被提出以来,鉴于其优异的特性,很快就成为了研究者构筑功能性分子、制备有机材料和高分子改性的重要手段,进二十年来这一领域也迎来了爆炸式的发展。许多通过点击化学构筑的分子和材料在分子科学、材料科学、生命科学如生物偶联、药物运载等方面有着广泛的应用^[18]。

下图为超疏水织物的制备过程流程图,从图中可以看出本实验通过织物上的羟基与水解后的硅烷偶联剂结合,再通过硅烷偶联剂上的疏基与具有低表面能的乙烯基封端的聚硅氧烷进行快速的点击化学反应,从而制得具有特殊浸润性表面的织物。

2.2 反应条件对疏水性能的影响

织物的接触角与反应体系中 PDMS 浓度的关系如图 2 所示。从图中可以看出,在光照时间相同的条件下,随着 PDMS 浓度的增加,改性产物的接触角明显增大。但随着 PDMS 浓度继续增加,接触角反而逐渐降低。分析其原因,PDMS 作为疏水组分,可在织物纤维表面形成疏水涂层,在初期,随着 PDMS 浓度增加,疏水涂层可以更均匀地附着于织物表面;而随着 PDMS 浓度继续增加,反应剩余的 PDMS 组份堆积在织物的纤维空隙中,降低了织物的比表面积和粗糙度,从而使织物的接触角有所下降。

反应时间为 30s 时,当 PDMS 浓度为 3% 时,接触角达到最大,此时为 154° 。当反应时间为 90s 时,当 PDMS 浓度为 4% 时,接触角达到最大,此时为 156° 。因此可以认为,经过改性处理得到的织物是一种超疏水材料。

我们选择接触角最大的超疏水织物,即当 PDMS 浓度为 4%,光照反应时间为 90s 得到的超疏水织

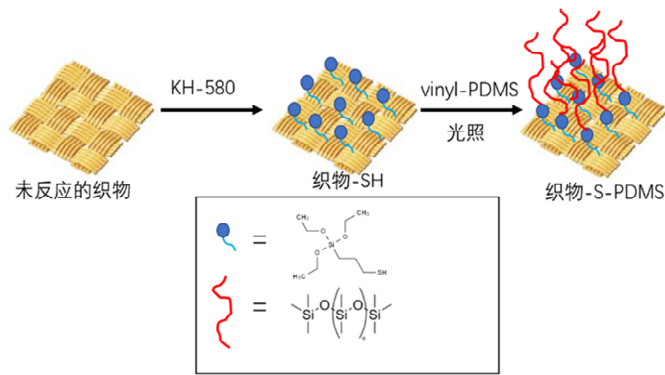


图 1 超疏水织物制备流程图

Figure 1 The schematic preparation of superhydrophobic fabric

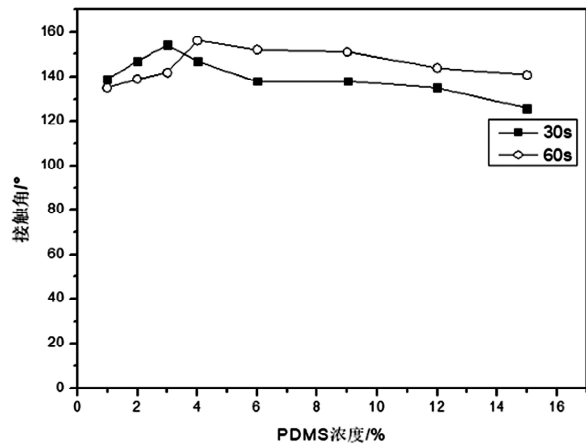


图 2 不同 PDMS 浓度制成的超疏水织物接触角

Figure 2 Contact angle of superhydrophobic fabric with different PDMS concentration

物,进行结构表征和分析,

2.3 红外光谱分析

织物的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由谱图可看见,原始织物在 3296cm⁻¹出现了明显的 O—H 键的伸缩振动峰,而在改性织物的 FT-IR 图中该峰强度明显降低,表明棉织物上的羟基已经与 KH-580 的巯基进行了反应,从而减弱了 O—H 键的吸收峰;改性织物在 1258cm⁻¹处的吸收峰归属于 KH-580 以及 vinyl-PDMS 中的 Si—O 键的伸缩振动峰,1029cm⁻¹处的吸收峰是 KH-580 的 C—S 键的伸缩振动峰,而 792cm⁻¹处峰归属于 Si—C 键的伸缩振动峰,这两个峰都是在改性织物上才出现,表明了 KH-580 和 vinyl-PDMS 是通过化学键与织物结合,而不是简单的覆盖。

2.4 表面形貌观察

材料的浸润性受其表面的微观结构影响巨大,一般而言,表面微观结构越粗糙,浸润液与其表面接触也就越密切,浸润液与表面的反应就越彻底。原始织物以及超疏水织物的表面形貌,如图 4 所示。由图可见,与未反应织物表面相比,超疏水织物表面的条纹与沟壑明显增加,也就是超疏水材料具有更大的比表面积,再加上低表面能的 PDMS 使得经过表面处理后织物的疏水性能大大加强。

2.5 元素组成分析

通过 EDS 分析可以得到反应前后织物的元素组成,结果如图 5 所示。从图 5a 中看出反应前织物上只有 C 元素和 O 元素,而反应后的超疏水织物(见图 5b)中出现了 Si 元素和 S 元素,占比分别为 1.33%

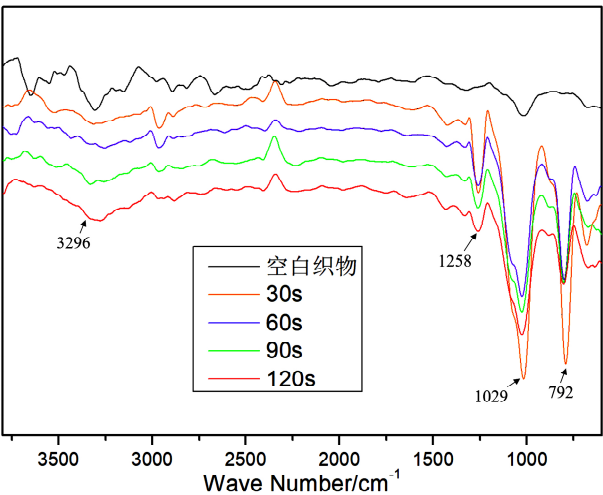


图 3 反应前织物以及不同反应时间的超疏水织物的 FT-IR 图

Figure 3 FT-IR spectrum of fabric before reaction and superhydrophobic fabric with different reaction time

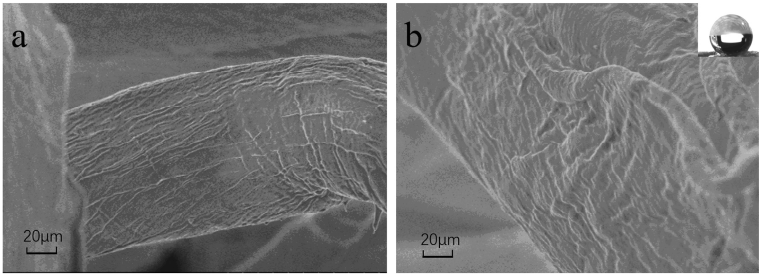


图 4 SEM 图像(a)反应前织物;(b)超疏水织物

Figure 4 SEM images (a) fabric before reaction and (b) superhydrophobic fabric

和 0.66%,说明 KH-580 和 vinyl-PDMS 反应在了织物上。

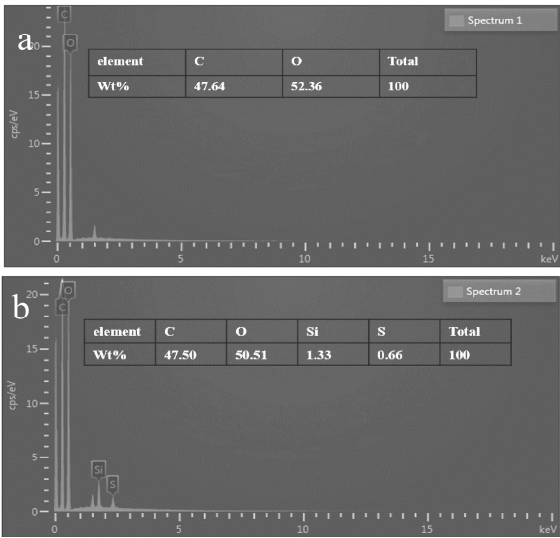


图 5 (a)反应前织物;(b)超疏水织物

Figure 5 EDS spectrum (a) fabric before the reaction and (b) superhydrophobic fabric

XPS 分析可以给出反应前后织物纤维表面元素变化的信息,结果如图 6 所示。反应前织物表面只有 285.3eV 的 C_{1s} 峰和 532.18eV 的 O_{1s} 峰(见图 6a),超疏水织物(见图 6c)除了 C 元素和 O 元素的峰之外还出现了 101.37eV 处 Si_{2p} 峰和 155.35eV 处 Si_{2s} 峰以及 164.48eV 的 S_{2p} 峰。此外,从未反应的织物的 C_{1s} 峰中包含三个峰(见图 6b),287.68eV 的 $C=O$ 键,286.08eV 的 $C-O$ 键,284.38eV 的 $C-C/C-H$ 键;而超疏水织物超疏水织物的 C_{1s} 峰分峰(见图 6d)除了以上的三种键的峰外还出现了 284.09eV 的 $C-Si$ 键,以及 286.18eV 的 $C-S$ 键,说明 KH-580 以及 PDMS 是通过化学键与织物结合的,而不是简单的化学材料在织物表面简单覆盖,这与 FT-IR 分析结果一致。

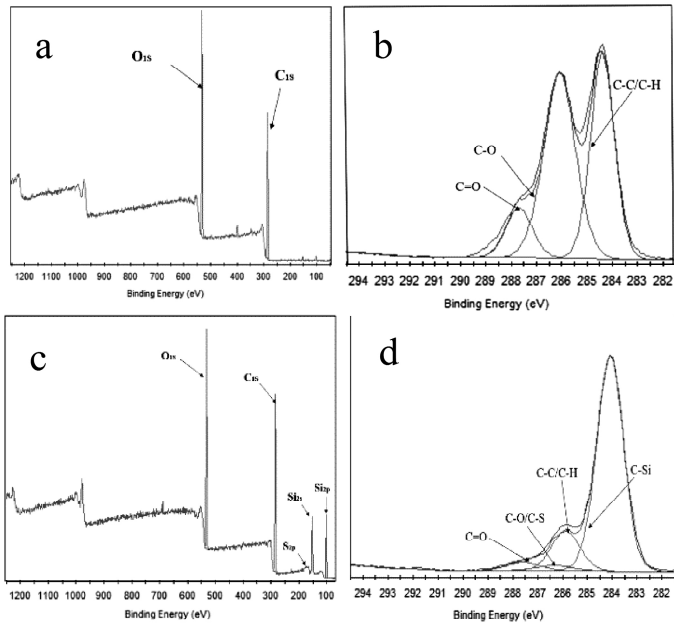


图 6 XPS 图谱

(a) 反应前织物的扫描全谱;(b) 反应前织物 C_{1s} 分峰拟合曲线;(c) 超疏水的扫描全谱和
(d) 超疏水织物的 C_{1s} 分峰拟合曲线

Figure 6 XPS spectrum

(a) Scanned full spectrum of fabric before reaction, (b) C_{1s} peak fitting curve of fabric before reaction,
(c) superhydrophobic scanning full spectrum and (d) super-hydrophobic fabric C_{1s} peak curve

2.6 油水分离性能分析

使用 PDMS 浓度为 4%,光照反应时间为 90s 条件下制备的超疏水织物进行油水分离测试,实验一共连续进行 50 次,结果如图 7 所示。在实验过程中可以看到,制备的超疏水织布能快速将油水混合体系分开,初始时油水分离效率可达 99.8%,几乎完全分离。而且,重复使用超疏水滤布依然保持良好的油水分离效果,在被连续使用约 20 次后,分离效率才开始略有下降,当重复分离 30 次时,超疏水织物的分离效率开始明显下降。因此,可以判断,制备的超疏水织物的疏水涂层与织物之间结合力强(二者之间是通过共价键结合的),涂层不易脱落,这也印证了 FT-IR 和 XPS 得到分析结果。

多次油水分离使用后超疏水织物的接触角见图 8。可看出,随着分离次数的增加,超疏水织物的接触角以及滚动角均没有明显的下降,油水分离 20 次后还能保持 151°的接触角,还属于超疏水织物。分离 50 次后接触角才下降至 142°。

3 结论

我们利用点击化学反应的方法,成功将低表面能的 PDMS 组份引入到棉织物上,制备出超疏水性能

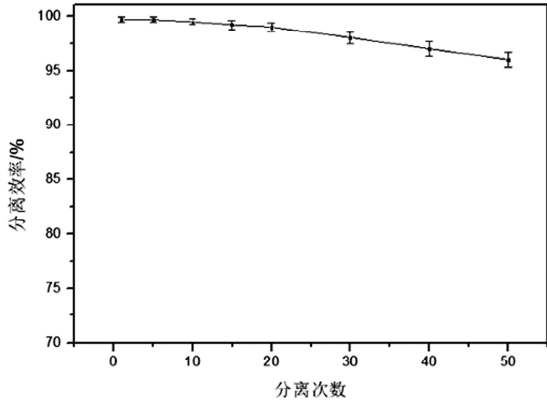


图 7 多次油水分离后的分离效率图

Figure 7 Separation efficiency diagram after multiple oil-water separation

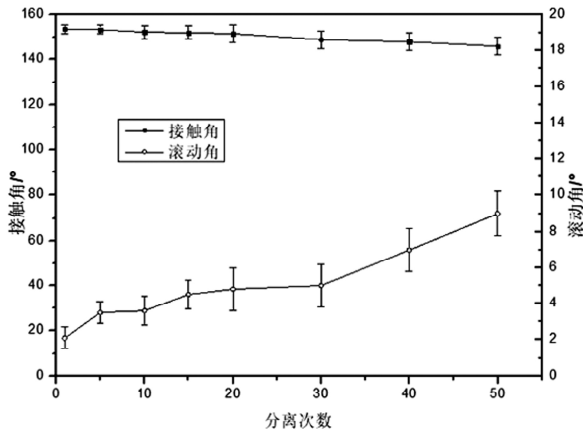


图 8 多次油水分离后的接触角与滚动角变化图

Figure 8 Contact angle and roll angle after multiple oil-water separation

的改性织物。改性织物的疏水性能随着 PDMS 浓度的增加先增加后减少,当 PDMS 的浓度为 4%、反应时间为 90s 时,获得的改性织物接触角为 156°,是一种超疏水织物。借助红外光谱、SEM、XPS 等分析技术对织物的表面微观形貌和元素组成进行了考察,确证 PDMS 疏水涂层是通过化学键与织物表面结合在一起的,因此结合牢固,不易脱落。超疏水织物的油水分离率达到 99.8%,而且经过二十次油水分离反复使用后,依然保持 90%以上的分离效率和 151°接触角。可见,点击化学法是一种将普通织物进行超疏水改性以获得对油污水具有优异分离性能的滤布的有效方法。

参考文献:

[1] 杨晴,傅寅翼,高爱林,等.高分子通报,2016, 9: 254~261.
[2] Joye S B. Science, 2015, 349: 592~593.
[3] Cao Y, Zhang X, Tao L, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(10):1305~1310
[4] Xue Z, Wang S, Lin L, et al. Adv Mater, 2011, 23(37): 4270~4273.
[5] Li J, Shi L, Chen Y, et al. J Mater Chem, 2012, 22(19): 9774~9781.
[6] 张靓,赵宁,徐坚.科学通报,2013, 58(33):3372~3380.
[7] Xue Z, Cao Y, Liu N, et al. J Mater Chem A, 2014, 2(8): 2445~2460.
[8] Feng L, Li S, Li Y, et al. ChemInform, 2003, 14(24): 1857~1860.
[9] Liu K, Jiang L. Nano Today, 2011, 6(2): 155~175.

- [10] Zheng Y, Bai H, Huang Z, et al. *Nature*, 2010, 463(7281): 640~643.
- [11] Gao X, Jiang L. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- [12] Ma Q, et al. *Small*, 2016, 12(16): 2186~2202.
- [13] Cao Y, Liu N, Fu C, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(3): 2026~2030.
- [14] Guo G, Liu L, Dang Z, et al. *Nano*, 2017, 12(4): 1730001.
- [15] Han Y, He L, Luo X, et al. *J Ind Eng Chem*, 2017, 23: 37~50.
- [16] Zhu Y, Wang D, Jiang L, et al. *NPG Asia Mater*, 2014, 6(5): 101.
- [17] Gupta R K, Dunderdale G J, England M W, et al. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 31.
- [18] Moses J E, Moorhouse A D. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(8): 1249~1262.

Study on Superhydrophobic Modification of Fabric Based on Chemical Click Method

HE Li^{1,3}, CHEN Xiao-dan^{1,2}, LI Zheng^{1,3}, JIN Tao^{1,2,3*}, CHEN Yu-fang^{1,2,3*},
LAI Hua-jie^{1,2,3}, LIU Rui²

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510641, China*;

2. *Guangzhou CAS Testing & Techonology Services Co., Ltd. Guangzhou 510641, China*;

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: γ -Mercaptopropyltriethoxysilane (KH-580) and vinyl-terminated polydimethylsiloxane (vinyl-PDMS) were successfully grafted onto the fabric via thiol-ene click reaction, thus, super hydrophobic fabric with excellent oil-water separation ability prepared. The modified fabrics were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The surface hydrophobicity and oil-water separation performance were investigated and their results showd that the surface of the superhydrophobic fabric obtained was in gully and stripe structure with a contact angle of 156° and a rolling angle of 2° . 99.8% of the oil-water mixture could be separated by the fabric, and the ratio stayed around 99% after 20 cycles.

Key words: Click reaction; Fabric coating; Superhydrophobic; Oil-water separation