

疏水纳米纤维织物的仿生制备及性能表征

李克兢^{1,2}, 刘凡², 佑晓露², 南楠², 陈志茹³, 翁凯², 李方²

(1.中原工学院 服装学院, 河南 郑州 450007; 2.纺织服装河南省协同创新中心, 河南 郑州 450007)

(3.中国信息通信研究院, 北京 100191)

摘要: 将静电纺丝技术和编织技术结合, 分别制备了纯聚偏氟乙烯(PVDF)和聚偏氟乙烯/聚乙二醇(PVDF/PEG)两种纳米纤维织物。通过水解去除PEG, 仿生构造了类似荷叶表面结构的多级超微粗糙纳米纤维表面。讨论了不同PEG含量对纤维表面粗糙度的影响, 研究了其力学性能和浸润性能。结果显示: 水洗之后的PVDF/PEG复合纳米纤维表面呈现凹凸不平的形貌; 当PEG含量为10%时, 纤维表面结构类似于荷叶表面的“小山包”, 纤维直径约在300~400 nm; PVDF/PEG纳米纤维织物的应力较纯PVDF纳米纤维织物有所增加, 而应变降低, 分别为92.12 MPa和17.53%; 两种织物均具有较好的疏水性, 其中PEG含量为10%的PVDF/PEG纳米纤维织物显示出超疏水性, 接触角为155.71°。

关键词: 静电纺丝; 聚偏氟乙烯纤维; 聚乙二醇; 纳米纤维织物; 疏水性

中图分类号: TQ342.712

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)08-0035-03

Biomimetic preparation and properties characterization of hydrophobic nanofiber fabric

LI Kejing^{1,2}, LIU Fan², YOU Xiaolu², NAN Nan², CHEN Zhiru³, WENG Kai², LI Fang²

(1.School of Clothing, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

(2.Collaborative Innovation Center of Textile and Clothing, Zhengzhou 450007, China)

(3.China Information and Communication Research Institute, Beijing 100191, China)

Abstract: PVDF nanofiber fabric and PVDF/PEG nanofiber fabric are fabricated through the combination of electrospinning and weaving technology. Nanofiber surfaces with multistage ultramicro structure in PVDF/PEG nanofiber fabric are imitated by hydrolyzing PEG, which is similar to the surface structure of lotus leaf. The structures of these two fabrics are characterized by FESEM, FTIR, and TGA, the roughness influence of different PEG content on the fiber surface is discussed, and mechanical property and wettability are analyzed. The results show that the PVDF/PEG composite nanofibers show an uneven topography after water scrubbing. The fiber surface structure of PVDF/PEG nanofiber fabric is similar to the “hill” of lotus leaf surface when PEG content is 10%. The diameters of the nanofiber are between 300 and 400 nm. The breaking strength of PVDF/PEG nanofiber fabric increases, while the elongation at break decreases compared with PVDF nanofiber fabric, the breaking strength and the elongation at break of PVDF/PEG nanofiber fabric are 92.12 Mpa and 17.53%, respectively. These two fabrics all exhibit better hydrophobicity, however, the PVDF/PEG nanofiber fabric with 10% PEG exhibits super-hydrophobicity with the water contact angle of 155.71°.

Key words: electrostatic spinning; polyvinylidene fluoride fibre; PEG; nanofiber fabric; hydrophobicity

超疏水表面一般是指水接触角大于150°和接触角滞后很低的表面^[1-2], 超疏水织物不仅在医疗、军用产品等领域具有广泛用途, 在日常生活中的应用也相当普遍, 如帐篷、雨伞以及自清洁服装等。织物超疏水表面主要由物质表面的化学组成和微观结构决定。目前, 制备具有超疏水性功能纺织品的的方法主要有纤维共混法、化学改性法、溶胶-凝胶技术、纳米粒子负载法、气相沉积法、水热法以及静电纺丝法等^[3-9]。上述方法可以制备出具有较好疏水性性能的纺织品, 但是有些方法制备工艺复杂、费用高, 且污染环境。通过静电

纺丝技术可以直接制备超疏水纳米纤维膜, 且工艺简单、成本低。Jiang和Acatay等人^[10-11]利用静电纺丝法成功仿生了类似荷叶表面结构的超疏水性纤维膜。随后, Ding等人^[12]同样利用静电纺丝法制备了聚苯烯纳米纤维膜, 该纤维膜兼具荷叶和银美狗舌草的表面结构, 水接触角可达159.5°。王丽芳等人^[13]采用静电纺丝法制备粗糙表面, 用硅油进行同步修饰制备出接触角>150°、滚动角<5°的超疏水表面, 可用于防水织物等领域。然而, 纳米纤维毡因力学性能和二次加工性能较差, 限制了其在纺织领域的应用。若将纳米纤维加工成纱线, 再利用机织、针织等编织技术制成织物, 则可将纳米纤维较好地应用于纺织领域, 极大提高纺织品的附加值。近年来, 有关纳米纤维纱线制备方法和应用的报道较多^[14-15], 但是纯纳米纤维织物的文献很少。因此, 利用纳米纤维特有的优点通过一步法制备功能性纳米纤维织物并应用在传统纺织品中具有

收稿日期: 2018-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21671204); 国家自然科学基金-河南省联合基金资助项目(162300410339); 河南省高校科技创新人才支持计划资助项目(15HASTIT024); 河南省高校科技创新团队支持计划资助项目(16IRTSTHN006)

作者简介: 李克兢(1963—), 女, 教授, 硕士生导师, 主要从事服装与纺织品艺术设计和服饰文化的研究。

较大的应用前景。

本文利用静电纺丝法制备聚偏氟乙烯/聚乙二醇(PVDF/PEG)纳米纤维纱线,进一步编织成纳米纤维织物,经水洗去除PEG后,可直接获得具有粗糙纤维表面结构的自清洁功能性纺织品。

1 试验部分

1.1 纺丝溶液的制备

聚偏氟乙烯(PVDF, $M_w = 300\ 000$)粉末溶解在N-N二甲基甲酰胺/四氢呋喃(质量比5:5)混合溶液中,于80℃的条件下搅拌8h,得到16.5 wt%的PVDF溶液。通过在PVDF溶液中加入不同质量的聚乙二醇固体(PEG, $M_w = 20\ 000$),可得到PVDF/PEG混合溶液。

1.2 静电纺纳米纤维纱线的制备

制备连续纳米纤维纱的共轭静电纺丝装置见图1。

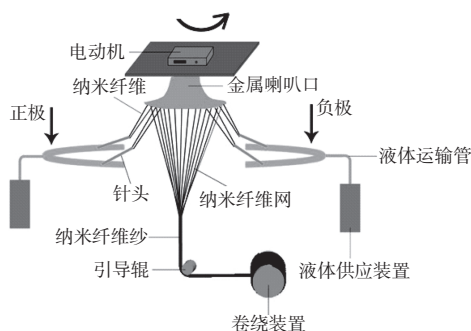


图1 共轭静电纺丝装置示意图

如图1所示,装置包括纺丝针头、供液装置、金属喇叭和卷绕装置等。两组针头对称排列在以喇叭为中心的两侧,分别与高压发生器的正负极相连,金属喇叭不接地。储液装置中的溶液被匀速地输送到纺丝针头中,经电场力的拉伸形成纳米纤维。经绝缘棒的牵引,纳米纤维在喇叭处聚集成倒锥形中空纳米纤维网,并进一步牵取向成纤维束,经喇叭旋转加捻获得有捻的纳米纤维纱,并被连续地卷绕到卷绕装置上。试验中,电压为18 kV,正负针头间距17.5 cm,针头到喇叭边缘距离4 cm。

1.3 纳米纤维织物的制备

平行的经纱和平行的纬纱相互垂直交织形成单层的平纹纳米纤维织物。织物的经纬密分别为300根/10 cm和500根/10 cm,织物厚度为 (2.0 ± 0.1) mm。

1.4 纳米纤维织物后处理

将制备的PVDF/PEG纳米纤维织物浸泡在蒸馏水中72 h,使织物中PEG溶解出来,然后取出织物,用蒸馏水清洗去除残留的PEG,最后于室温下干燥至恒重。

1.5 表征

采用JSM-6510型扫描电镜(SEM, Japan)观察所制备样品的形貌,扫描电压为10 kV。采用尼高力NEXUS670型红外光谱仪测试样品的红外特征谱带,扫描分辨率 2 cm^{-1} ,扫描范围 $400 \sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。利用TG209-F1型热重分析仪对样品的成分含量进行分析,升温速率10 K/min,温度 $5 \sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用美国Instron365型电子强力仪进行拉伸力学性能测试,试样夹持长度15 cm,拉伸速度150 mm/min。在标准大气条件下,采用YH-168型接触角测试仪测试两种织物的表面接触角,每个样品测试10个不同位置,结果取平均值,测试液体为二次蒸馏水。

2 结果与讨论

2.1 形貌

本文基于荷叶表面自清洁机理,通过PVDF和PEG复合,获得与荷叶表面结构相似的纤维表面形貌,单层PVDF/PEG纳米纤维机织物的电镜图见图2(a)。与普通织物类似,PVDF/PEG纳米纤维织物表面平整,经纬纱交织界面清晰,具有较好的织物形貌,织物中纱线具有较好的取向和捻度,纤维沿捻度方向平行取向,见图2(b)。PVDF/PEG纳米纤维电镜图见图3。

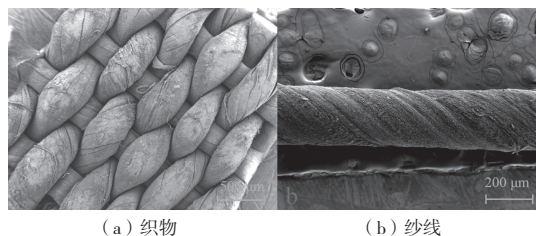


图2 PVDF/PEG纳米纤维织物和纱线

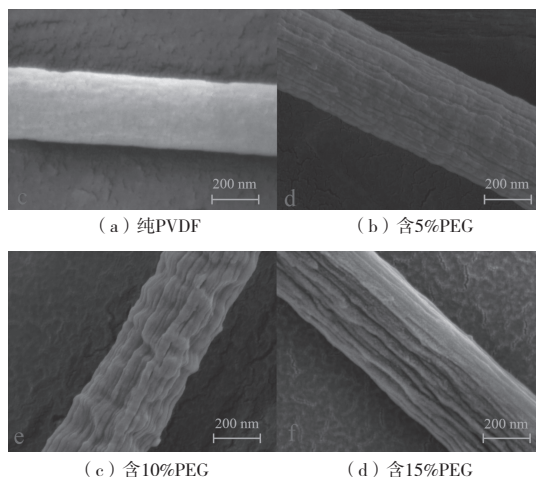


图3 PVDF/PEG纳米纤维电镜图(洗涤去除PEG后)

从图3(a)可以看出,纯PVDF纳米纤维表面较为

光滑;而经水洗之后的 PVDF/PEG 复合纳米纤维,由于纤维中 PEG 的水解去除,纤维表面呈现凹凸不平的形貌,见图 3(b)、(c)、(d)。随着 PEG 含量增加,纤维表面粗糙程度相应增加。当 PEG 含量为 5% 时,相较于纯 PVDF 纳米纤维,纤维表面粗糙度略有增加;当 PEG 含量为 10% 时,纤维表面的凹凸程度类似于荷叶表面结构,其凸起部分类似荷叶表面的“小山包”;当 PEG 含量为 15% 时,纤维表面出现沟槽,其纤维直径约在 300~400 nm。

2.2 红外光谱分析

纯 PVDF 纳米纤维织物和 PVDF/PEG 纳米纤维织物的红外光谱见图 4。

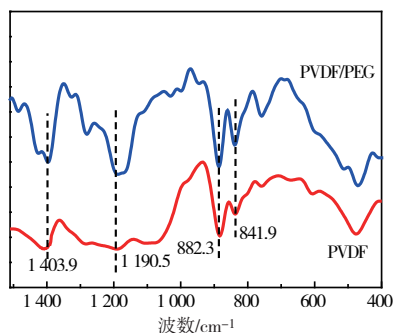


图 4 两种织物的红外光谱

如图 4 所示,2 种织物均在 1 403.9、1 190.5、882.3 cm^{-1} 处出现了 PVDF 的 C-F 键振动特征谱带。其中,1 403.9 cm^{-1} 为 C-F 键的伸缩振动峰,最强谱带出现在 882.3 cm^{-1} 处。在 841.9 cm^{-1} 处出现的是 PVDF 的 β -型吸收峰,该吸收峰的出现表明静电纺丝促使 PVDF 构象发生变化。

2.3 力学性能

不同 PEG 含量的 PVDF 纳米纤维织物的力学性能见图 5。

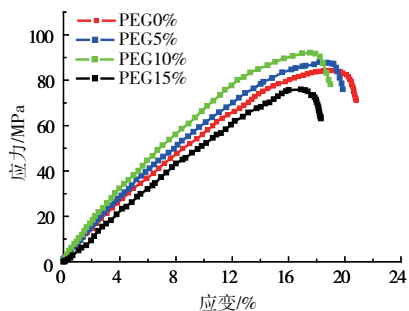


图 5 不同 PEG 含量纳米纤维织物的力学性能

如图 5 所示,当 PEG 含量从 0% 增加至 10%,纳米纤维织物的应力从 84.24 MPa 增加至 92.12 MPa,而应变从 18.81% 减小至 17.53%。这可能是由于 PEG 的掺

杂诱导 PVDF 在静电纺丝过程中结晶度提高,从而增加了织物的模量和强度。继续增加 PEG 含量至 15%,织物的应力和应变均减小。这主要是因为 PEG 含量过大时,水解去除 PEG 后,纤维表面出现许多沟槽,导致纤维的断裂强度和断裂伸长率降低,从而影响到织物的应力和应变。

2.4 浸润性能

水滴和染料液滴置于纯 PVDF 纳米纤维织物和 PVDF/PEG 纳米纤维织物表面的接触角,见图 6。

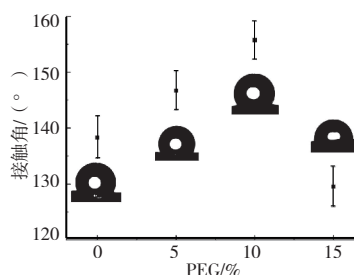


图 6 不同 PEG 含量下 PVDF 纳米纤维织物表面的接触角

如图 6 所示,随着 PEG 含量增加,织物表面的接触角先增大后减小,在 PEG 含量为 10% 时达到最大值 155.71°。这主要是因为纤维表面粗糙度的变化造成其接触角变化。经过静电纺丝所形成的纯 PVDF 纤维织物具有较小的纤维直径和表面能以及较大的比表面积,对表面的液体排斥能力增强。由于 PVDF/PEG 纳米纤维织物的纤维表面凹凸不平,使织物粗糙度增加,液滴与空气接触面积增加,所以织物表面接触角有所增大。当液滴置于织物表面时,因纤维表面高低不平而包围了大量空气处于水滴的下方,就像一个垫子支撑着水滴,形成不可润湿的状态,显示出较高的接触角。

3 结语

纤维具有与荷叶表面相似的多级超微粗糙结构。纤维表面结构类似于荷叶表面的“小山包”,纤维直径约在 300~400 nm。当 PEG 含量为 10% 时,PVDF/PEG 纳米纤维织物的应力增加到 92.12 MPa,而应变降低到 17.53%,此外,该织物显示出超疏水性,接触角为 155.71°。

参考文献:

- [1] PA L, SVEC F, JMJ F. Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(12): 1993-1998.
- [2] LENG B, SHAO Z, WITH G D, et al. Superoleophobic cotton textiles [J]. *Langmuir*, 2009, 25(4): 2456-2460.

☞ (下转第 51 页)

- 机废水[J].化学反应工程与工艺,2001(3):263-271.
- [3] 徐乐瑾.SrTiO₃/CeO₂ 光催化剂的制备及其对偶氮染料的降解[D].浙江:浙江工业大学,2008.
- [4] KAMAT P V.TiO₂ nanostructures:Recent physical chemistry advances[J].Journal of Physical Chemistry C,2012,116(22):11849-11851.
- [5] WU G S,WANG J P,THOMAS F,et al.Synthesis of f-doped flower-like TiO₂ nanostructures with high photoelectrochemical activity[J].Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids,2008,24(7):3503.
- [6] WANG E,HE T,ZHAO L,et al.Improved visible light photocatalytic activity of titania doped with tin and nitrogen[J].Journal of Materials Chemistry,2010,21(1):144-150.
- [7] 申国栋,郭晓玲,冯亚明,等.碳纤维基 N-TiO₂ 复合材料的制备及可见光催化性能研究[J].上海纺织科技,2016(8):49-52.
- [8] 王芳芳,郝露,徐山青,等.CNTs/La³⁺ 共掺杂 TiO₂ 光催化纳米纤维的形貌及性能研究[J].上海纺织科技,2015(12):9-12.
- [9] 曹平,申祚飞.光催化纳米二氧化钛在净化领域中的应用进展[J].洁净与空调技术,2006(2):21-24.
- [10] HASHIMOTO K,IRIE H,FUJISHIMA A.TiO₂ photocatalysis:A historical over view and future prospects[J].Japanese Journal of Applied Physics,2005,44(12):8269-8285.
- [11] 葛鑫,李碧静,胡静,等.焙烧温度对二氧化钛催化性能的影响[J].化学工程,2011,39(11):61-65.
- [12] 沈楠,李川,贾青竹,等.不同煅烧温度制备 TiO₂ 及光解 2-氯苯甲酸[J].环境工程,2015,33(1):154-158.
- [13] 罗利军.具有吸附/光催化协同功能的二氧化钛复合光催化剂的制备及去除双酚 A 的研究[D].昆明:昆明理工大学,2015.
- [14] CHIU S J,CHENG W H.Promotional effect of copper (II) chloride on the thermal degradation of poly(ethylene terephthalate)[J].Journal of Analytical & Applied Pyrolysis,2000,56(2):131-143.
- [15] HOLLAND B J,HAY J N.The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-fourier transform infrared spectroscopy[J].Polymer,2002,43(6):1835-1847.
- [16] VARMA S P,LAL B B,SRIVASTAVA N K.IR studies on preoxidized PAN fibres[J].Carbon,1976,14(4):207-209.
- [17] 季敏霞.PAN 原丝在预氧化和碳化过程中微观结构的演变[D].济南:山东大学,2009.
- [18] 黎承前.木质素-聚丙烯腈纳米纤维的制备工艺及应用研究[J].广州:华南理工大学,2015.
- [19] 张晓艳,李浩鹏,崔晓莉.TiO₂/石墨烯复合材料的合成及光催化分解水产氢活性[J].无机化学学报,2009,25(11):1903-1907.
- [20] 张朋,郭建生.纳米 TiO₂/SiO₂ 复合氧化物的制备及其性能研究[J].上海纺织科技,2015(12):31-35.

—————
 (上接第 37 页)

- [3] XUE C H,JIA S T,ZHANG J,et al.Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization[J].Thin Solid Films,2009,517(16):4593-4598.
- [4] CHXE A I.Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization hydrophobization[J].Science and Technology of Advanced Materials,2008,9(3).
- [5] KHALILABAD M S,YAZDANSHENAS M E.Superhydrophobic antibacterial cotton textiles[J].Journal of Colloid and Interface Science,2010,351(1):293-298.
- [6] ZHAO Y,TANG Y,WANG X,et al.Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy[J].Applied Surface Science,2010,256(22):6736-6742.
- [7] LI S H,LI H J,WANG X B,et al.Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes[J].The Journal of Physical Chemistry B,2002,106(36):9274-9276.
- [8] XU B,CAI Z.Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification[J].Applied Surface Science,2008,254(18):5899-5904.
- [9] DOH T,SPANOS C G,RIDLEY P,et al.Pulsed plasma deposition of super-hydrophobic nanospheres[J].Chemistry of Materials,2002,14(11):4566-4571.
- [10] JIANG L,ZHAO Y,ZHAI J.A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J].Angewandte Chemie International Edition,2004,43(33):4338-4341.
- [11] KAZIM A,EREN S,CLEVA O,et al.Tunable, superhydrophobically stable polymeric surfaces by electrospinning[J].Angewandte Chemie International Edition,2004,43(39):5210-5213.
- [12] LIN J Y,CAI Y,WANG X F,et al.Fabrication of biomimetic superhydrophobic surfaces inspired by lotus leaf and silver ragwort leaf[J].Nanoscale,2011,3(3):1258-1262.
- [13] 王丽芳,赵勇,江雷,等.静电纺丝制备超疏水 TiO₂ 纳米纤维网膜[J].高等学校化学学报,2009,30(4):731-734.
- [14] FAKHRALI A,EBADI S V,GHAREHAGHAJI A A,et al.Analysis of twist level and take-up speed impact on the tensile properties of PVA/PA6 hybrid nanofiber yarns[J].E-Polymers,2016,16(2):125-135.
- [15] ZHOU Y M,HE J X,WANG H B,et al.Carbon nanofiber yarns fabricated from co-electrospun nanofibers[J].Materials & Design,2016(95):591-598.

—————
 欢迎征订《纺织检测与标准》

E-mail: fzjcybz@163.com

联系电话:021-55210011-376