

棉织物疏水整理研究进展

罗耀发^{1,2}

(1.福州大学 先进制造学院,福建 泉州 364200;

2.龙之族(中国)有限公司,福建 泉州 364200)

摘要:棉织物是目前应用最广泛的天然纤维材料之一。然而,由于棉纤维具有亲水性,使其在很多领域的应用受到限制,如油水分离、室内装饰、汽车内饰、医疗和消防等。为了拓宽棉织物的应用范围,对其进行疏水整理具有非常重要的意义。综述近年来棉织物疏水或疏水阻燃整理研究发展情况,为拓宽棉织物的应用具有很好的理论指导意义。

关键词:棉织物;疏水整理;超疏水;阻燃整理;纳米涂层

中图分类号:TS 195.5

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2023)03-0013-05

棉织物是目前使用量最大的一类天然纤维织物,相对于化学纤维,棉织物具有天然的舒适性和可再生性等优势,是各种服装、家纺和产业用纺织品的最佳选择之一。但是未经处理的棉织物亲水性很强,这导致其容易被沾污,滋生细菌等微生物,这些弊端限制了棉织物的使用范围^[1]。因此,研究具有疏水性能的棉织物将拓展纤维素纤维材料的应用范围。

1 润湿与接触角理论

润湿现象与吸附现象都是由于不同介质分子之间的相互作用。润湿只发生在系统自由能降低的情况,自由能越低,润湿性越好。当润湿时,液滴中的分子在固体表面移动也是降低表面能的一种方法。在实际工业化中,润湿原理应用广泛,例如表面活性剂、染色工艺、乳液合成、胶水等。相反,在超疏水界面上,液体分子之间的作用力大于液体分子与暴露固体界面之间的作用力,基本没有润湿现象,液体趋于成球滴状。润湿的程度可用接触角来表示^[2]。

从表面能与表面张力的角度分析润湿现象和疏水现象是目前比较普遍的做法。表面能(γ)被认为在不改变各相体积的情况下,某相在另一相扩大接触面时所需的能量。表面附近的分子与内部分子所受作用力不一致,表面分子具有更高的势能(图 1(a))^[3]。

接触角(CA,以 θ 表示)是液体的边沿与接触面形成的角度。液滴的CA决定了液滴的表面能和表面张力。它的值是由液滴在固、液、气相接触点处与三相界面上的固相表面相切确定的。液滴周长由三相的极限来定义,即固体(S)、液体(L)和气体(V,通常称为气相),其中形成S-L、S-V和L-V三个独立的界面,如图1(b)所示。1805年,Thomas-Young描述了理想光滑表面上的平衡条件,如式(1)所示。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (1)$$

式中: γ 为表面张力,dyn/cm; γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} 分别为S-V、S-L、L-V界面的表面张力。

在实际应用中,因为液体表面张力基本上可以查询,式(1)可以简化为式(2)。

$$\gamma = \gamma_L (\cos\theta - 1) \quad (2)$$

按照Young's方程和测试的CA值,润湿行为可以分为三类,如图2和图3(a)所示。CA值范围在0到90°之间为亲水界面;90°到150°之间为疏水界面;150°以上且滚动角小于10°为超疏水界面。然而,Young's模型只适合光滑界面,不适合粗糙界面。

Wenzel模型和Cassie-Baxter模型是目前最常用的用于解释粗糙界面的结构模型^[2]。在Wenzel状态下(图3(b)),液滴与整个固体表面接触,并完全消除液滴下粗糙表面上的所有空隙。Wenzel对Young's方程进行了修改,如式(3)所示。

$$\cos\theta_r = r \cos\theta \quad (3)$$

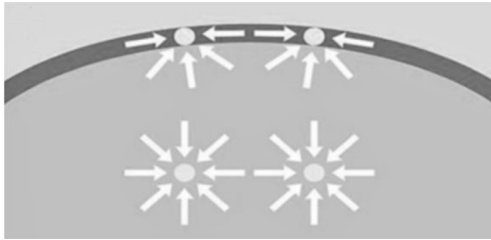
式中: θ_r 表示表观接触角; r 表示粗糙系数,即实际粗糙表面面积和投影面积的比值。

收稿日期:2022-02-12

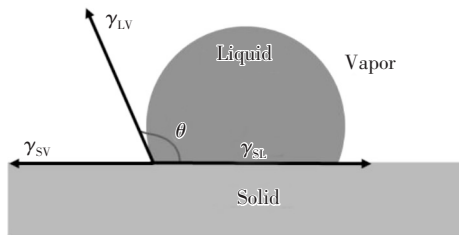
基金项目:2022年度福建省教育厅中青年教育科研项目(JAT220021);福大科研启动基金(XRC-22039)

作者简介:罗耀发(1983—),男,博士,高级工程师,主要研究纺织后整理新材料与新技术,E-mail:luoyaofa@fzu.edu.cn。

当 θ 小于 90° 时, θ_r 随着 r 增加而减小; 当 θ 大于 90° 时, θ_r 随着 r 的增加而增加。



(a) 固体-液体界面分子的不平衡力导致表面张力示意图



(b) 作用在固体和液体三相接触线上^[3]

图 1 表面张力示意图

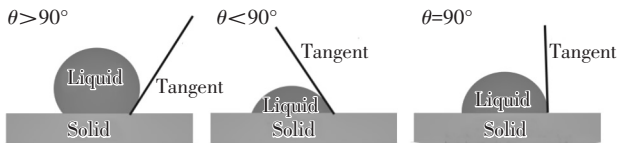


图 2 Young's 模型下光滑表面液滴的不同润湿表面^[3]

然而, Wenzel 模型只适用于表面均匀的润湿状态。Cassie-Baxter 模型考虑了表面化学成分不均匀性对平衡接触角的影响。在这种润湿状态下, 粗糙表面上的空穴不能被液滴穿透, 这些空穴被空气填充。如图 3(c) 所示, 非均匀表面可以由对应于固液界面的部分和对应于液气界面的部分组成。Cassie-Baxter 模型如式(4)所示。

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL}(1 + \cos\theta_r) - 1 \quad (4)$$

式中: θ_{CB} 是表观接触角; f_{SL} 是固液接触面积分数。

在某些特定情况下, Cassie-Baxter 模型也可以转变成 Wenzel 模型来解释一些现象, 它很好地解释了表面粗糙度和化学成分在固体表面润湿中同时起到的关键作用。

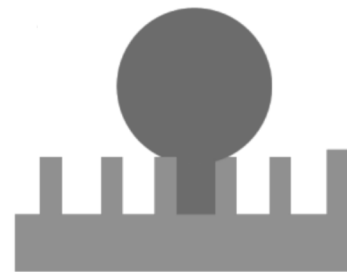
2 棉织物疏水整理

对棉织物进行疏水整理, 尤其是超疏水整理, 与其他基材类似, 也需要具备微观层级结构的粗糙表面和低表面张力化合物这两个条件。有各种物理和化学方法能满足这两个条件, 以实现基于棉织物基材的疏水

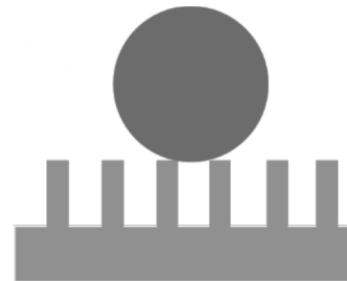
材料。最常见的构造粗糙涂层实现棉织物超疏水的方法包括各种浸涂法、湿法化学蚀刻、化学沉积、电化学沉积(电泳沉积)、喷涂、静电纺丝和等离子处理技术等^[4-5]。这些技术可以分为湿化学法和干法物理技术。尽管大多数文献表明, 棉织物超疏水表面可以通过一两个步骤和方法来制备, 但是在某些特定情况下也需要多个步骤和工艺来满足具体的应用要求。



(a) Young's 模型



(b) Wenzel 模型



(c) Cassie-Baxter 模型^[3]

图 3 三种结构模型示意图

浸涂法以在纤维表面上覆盖一层疏水性微米/纳米颗粒, 诸如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 ZnO 之类的材料, 是棉织物构造超疏水涂层的最普遍和通用的技术^[6-7]。众所周知, 含氟聚合物是一种低表面能材料, 将蚀刻后的棉织物浸泡在含氟溶液中就可以获得超疏水效果, 方法简单易操作。Wu 等^[8]报道了将棉织物浸泡在含氟化合物溶液中制备超疏水棉织物。织物具有很强的耐磨擦性能、抗 UV 性能等。Zhu 等^[9]报道了采用简单浸涂法制备新的无氟超疏水棉织物。采用 PDMS 与 ZnO 相结合制备超疏水棉织物, 改性棉织物 WCA 达到 160° , 且具有很强的自清洁和抗 UV 效果。

化学刻蚀法是通过提高纤维表面粗糙度完成的。

Phuong 等^[3]采用化学刻蚀技术制备了超疏水棉织物。采用氢氧化钠处理,通过改变处理条件,去除棉纤维中部分木质素、蜡和半纤维素,导致棉纤维表面的粗糙度增加。然后采用不同浓度的纳米二氧化硅处理棉织物,在高温和酸性催化剂作用下,二氧化硅纳米粒子与棉表面的羰基和羟基发生酯化/醚化反应,形成一层牢固的纳米粒子涂层,最后在涂层上再赋予一层疏水剂。得到的超疏水棉织物的 WCA 可以达到 176° , 涂层结构模型如图 4 所示。

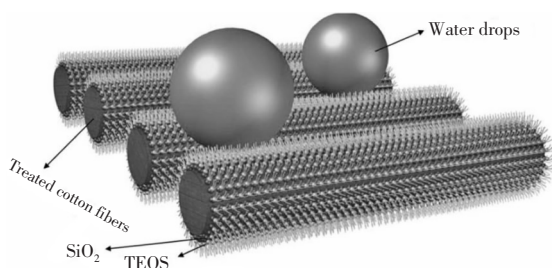


图 4 处理后棉织物超疏水示意图^[3]

溶胶-凝胶法是合成凝胶和纳米颗粒的最常用方法之一,通过溶胶-凝胶法可以轻松获得表面粗糙度。Gurav 等^[10]通过加入长链氟烷基硅烷,利用非常简单的一步溶胶-凝胶方法,在棉织物表面制备了透明和自清洁的超疏水涂层。该涂层表现出粗糙、起皱和丘陵状的表面形态,并且水滴在该表面上呈现球形, WCA 为 169° , SA 小于 5° , 表现出出色的自清洁性能。即使在高速水射流的冲击下,超疏水的润湿状态也能很好地保持。

化学沉积法是通过化学反应或离子间的化学作用,将纳米粒子沉积到织物表面形成粗糙结构的一种方法。Xu 等^[11]报道了一种采用醋酸锌与氢氧化钠反应生成氧化锌纳米粒子并沉积到棉织物表面,制备了粗糙表面,然后用十二烷基三甲氧基硅烷处理后得到了超疏水棉织物。其 WCA 达到 161° , SA 为 9° 。

等离子刻蚀技术(PECVD)被认为是最简单和环保的制备超疏水表面的方法之一。Balu 等^[12]采用等离子刻蚀技术在纤维素表面刻蚀后联合化学沉积方法将氟碳化合物沉积在纤维素表面达到超疏水的目的。研究表明,可以得到两种不同的表面结构特性,即滚落(WCA 为 166.7° , SA 为 3.4°)和黏性(WCA 为 144.8° , SA 为 79.1°)。Caschera 等^[13]也采用了等离子刻蚀化学沉积技术制备了疏水能力强的棉织物, WCA 达到 146° 。

静电纺丝技术是一种简易的方法,可以在微纳米范围内纺出超细纤维,从而提高基材的粗糙度。Cakir 等^[14]通过静电纺丝方式将聚氨酯/有机硅溶液纺成超细纤维并复合在棉织物表面,通过 UV 固化后在棉织物表面形成超疏水涂层, WCA 达到 154.5° 。

棉织物疏水改性的方法较多,需根据实际用途和基材情况选择性地做出变化。棉织物经过改性后,不仅具有疏水性能,而且具有很强的疏油性能。Xu 等^[15]采用壳聚糖/全氟辛基三甲氧基硅溶胶成功制备了一种超疏水超疏油改性棉织物,制备过程如图 5 所示。改性织物的 WCA 为 164.4° , 且食用油和十六烷的 CA 也分别达到 160.1° 和 156.3° 。同时织物表现出很好的耐磨擦性能,可以经受 1 万次的反复摩擦和 30 次水洗后其超疏水和超疏油性能没有明显改变。此外该织物可以经受 98% 浓硫酸腐蚀。该处理对棉织物的力学性能、白度和透气性没有明显改变。

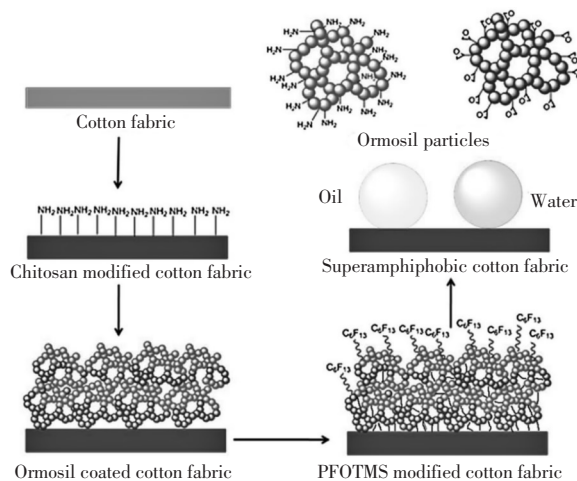


图 5 超疏水和超拒油棉织物的制备过程示意图^[15]

3 棉织物疏水阻燃整理进展

纯棉织物亲水性好,在很多领域应用时,既需要棉织物具有阻燃性能也需要棉织物具备疏水性能,如油水分离织物、消防服、帐篷、车内饰物和墙布等。一方面,棉织物的疏水性能,可以保护阻燃涂层,提高其耐摩擦和耐水洗性能,使阻燃持久性更强;另一方面,棉织物的疏水性能可以提高其防水性能、防污性能和抗菌性能等,应用范围大大增加^[16]。目前,有少量涉及棉织上同时具备阻燃和疏水性能的研究报道。Li 等^[17]采用浸涂法用 N,N-二甲基十八烷基磷酸丙烯酰胺(NDOPA)制备了不含氟的多功能性阻燃超疏水棉

织物。然而,NDOPA 改性织物并不能完全阻止织物燃烧(移除火焰后继续燃烧),PHRR 由改性前 195.2 kW/m²减少到 22.3 kW/m²,THR 减低了 1.1 MJ/m²,WCA 达到 161.8°,但是其表面的耐磨刮擦性能并未测试。Zhang 等^[18]通过化学沉积法采用聚磷酸铵(APP)/蒙脱土(MMT)/乙烯基三甲氧基硅烷(VT-MS)为原料制备了疏水阻燃棉织物。处理织物的阻燃性能有大幅提高,THR 减小了 91.1%,但是处理后的棉织物的 WCA 仅为 132°,并未达到超疏水效果。Lin 等^[19]采用一步溶胶凝胶法制备了阻燃超疏水棉织物。将在氧气氛围下等离子处理过的棉织物浸入到 APP、羟基封端的聚二甲基硅氧烷(HPDMS)和 TEOS 的混合液中,烘干后得到改性棉织物。测试结果表明,改性织物具有很好的自清洁能力,WCA 大于 160°;改性棉织物具有自熄灭阻燃性能,相比原棉织物,THR 减小了 30%,但是织物表面涂层的耐久性并未探讨。Li-ubimtsev 等^[20]采用超临界二氧化碳作为媒介,将环磷酰胺微球和六碳含氟聚合物沉积到棉织物表面,得到超疏水阻燃棉织物。虽然改性棉织物 WCA 达到 170°,但是 LOI 值最高仅为 22.1%,阻燃性能欠佳,且工艺成本较高,难以产业化。Chen 等^[21]采用浸涂法将支化聚乙烯亚胺(bPEI)、APP 和氟化癸基倍半硅氧烷(F-POSS)沉积到棉织物表面,制备了具有自修复功能的超疏水阻燃型棉织物,WCA 达到 160°,SA 为 4°,在潮湿环境中可自修复 10 次以上。且该织物在 44.8 kPa 压力下摩擦 1 000 次后其阻燃、疏水和自修复性能基本不变,但是文中并未测试其耐水洗性能。Guo 等^[16]采用两步沉积法制备了超疏水阻燃棉织物。首先采用烷基铵功能化 POSS(A-POSS)与植酸混合物沉积在棉织物表面形成阻燃层,然后采用二氧化钛与 PDMS 制备成层级结构的超疏水层。结果发现,改性棉织物的 LOI 值从 18%上升到 29%,PHRR 比原棉织物降低了 70%,WCA 达到 155°且经 50 次摩擦处理后仍然保持在 139°,但是该工艺繁琐复杂,成本较高,并不适合大规模应用。

4 结束语

超疏水阻燃棉织物的研究已经引起了学术界和工业界的重视,但是其很多综合性能仍需大幅度提高和改进,如耐久性、环境友好、成本和磨损后的自修复性

问题等。面对复杂的应用环境,功能性疏水涂层的耐磨擦性、耐化学腐蚀性和耐日晒性都需要再改进与提高;赋予具备疏水或超疏水功能的棉织物其他多功能,寻求综合性能的最优也是将来探究的方向。在不影响织物手感和风格情况下,不断加强自修复和超疏水功能,在织物受到强烈的外界因素破坏后,能快速恢复原有的功能性。而且最好是自修复需要的条件越温和越好,如果需要很苛刻的条件,过高的成本压力将限制其进一步实施和应用,实用性变差。具有自修复功能超疏水效果,达到超疏水、阻燃和自修复等综合性能是棉织物功能整理的研究方向。

参考文献:

- [1] 邢彦军,黄文琦,沈丽,等. 棉织物超疏水整理的研究进展[J]. 纺织学报,2011,32(5):141-147.
- [2] GUO F, GUO Z. Inspired smart materials with external stimuli responsive wettability: A review[J]. RSC Advances, 2016,6(43):36623-36641.
- [3] NGUYEN-TRI P, TRAN H N, PLAMONDON C O, et al. Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review[J]. Progress in Organic Coatings, 2019,132:235-256.
- [4] CELIA E, DARMANIN T, DE GIVENCHY E T, et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013,402:1-18.
- [5] 李娜. 有机-无机杂化超疏水材料的制备及性能研究[D]. 西安:西安理工大学,2020.
- [6] HUANG J Y, LI S H, GE M Z, et al. Robust superhydrophobic TiO₂@fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015,3(6):2825-2832.
- [7] SHAH S M, ZULFIQAR U, HUSSAIN S Z, et al. A durable superhydrophobic coating for the protection of wood materials[J]. Materials Letters, 2017,203:17-20.
- [8] WU L, ZHANG J, LI B, et al. Facile preparation of super durable superhydrophobic materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014,432:31-42.
- [9] ZHU T, LI S, HUANG J, et al. Rational design of multi-layered superhydrophobic coating on cotton fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation

- [J]. *Materials & Design*, 2017,134:342-351.
- [10] GURAV A B, XU Q, LATTHE S S, et al. Superhydrophobic coatings prepared from methyl-modified silica particles using simple dip-coating method[J]. *Ceramics International*, 2015,41(2):3017-3023.
- [11] 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.
- [12] BALU B, BREEDVELD V, HESS D W. Fabrication of "roll-off" and "sticky" superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing[J]. *Langmuir*, 2008,24(9):4785-4790.
- [13] CASCHERA D, MEZZI A, CERRI L, et al. Effects of plasma treatments for improving extreme wettability behavior of cotton fabrics[J]. *Cellulose*, 2014,21(1):741-756.
- [14] CAKIR M, KARTAL I, YILDIZ Z. The preparation of UV-cured superhydrophobic cotton fabric surfaces by electrospinning method [J]. *Textile Research Journal*, 2014,84(14):1528-1538.
- [15] XU B, DING Y, QU S, et al. Superamphiphobic cotton fabrics with enhanced stability[J]. *Applied Surface Science*, 2015,356:951-957.
- [16] GUO W, WANG X, HUANG J, et al. Construction of durable flame-retardant and robust superhydrophobic coatings on cotton fabrics for water-oil separation application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,398:125661.
- [17] LI S, ZHONG L, HUANG S, et al. A reactive fluorine-free, efficient superhydrophobic and flame-retardant finishing agent for cotton fabrics [J]. *Cellulose*, 2019,26(10):6333-6347.
- [18] ZHANG D, WILLIAMS B L, SHRESTHA S B, et al. Flame retardant and hydrophobic coatings on cotton fabrics via sol-gel and self-assembly techniques[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017,505:892-899.
- [19] LIN D, ZENG X, LI H, et al. One-pot fabrication of superhydrophobic and flame-retardant coatings on cotton fabrics via sol-gel reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019,533:198-206.
- [20] LIUBIMTSEV N A, DENIZ A, ELMANOVICH I V, et al. Morphology and properties of flame-retardant superhydrophobic polymer coatings deposited on cotton fabrics from supercritical CO₂[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020,2(7):2919-2926.
- [21] CHEN S, LI X, LI Y, et al. Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric[J]. *ACS Nano*, 2015,9(4):4070-4076.

Research Progress in Hydrophobic Finishing of Cotton Fabrics

LUO Yaofa^{1,2}

(1.School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Quanzhou 364200, China;

2.Dragon Clan (China) Co., Ltd.,Quanzhou 364200, China)

Abstract: Cotton fabric is one of the most widely used natural fiber materials. However, due to the hydrophilicity of cotton fiber, its application is limited in many fields, such as oil-water separation, interior decoration, automobile interior decoration, medical treatment, fire protection, etc. In order to broaden the application range of cotton fabrics, it is very important to carry out hydrophobic finishing. The research and development of hydrophobic or hydrophobic flame retardant finishing of cotton fabrics in recent years were reviewed, which was of great theoretical significance for broadening the application of cotton fabrics.

Key words: cotton fabric; hydrophobic finishing; superhydrophobicity; flame retardant finishing; nano coating

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284
海外发行代号:DK51021