

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.002

纳米雾化技术构筑 EVOH/TiO₂-TMPS 超疏水纤维膜

刘志强, 巩桂芬, 范金强, 邹明贵, 徐阿文, 崔巍巍

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院高分子材料与工程系, 哈尔滨 150040)

摘要: 利用高压静电纺丝构造聚乙烯-乙醇醇 (EVOH) 纤维膜, 在纺丝过程中利用钛酸丁酯 (TBT)-乙醇溶液通过纳米雾化原位水解制得 TiO₂ 纳米粒子, 并在成膜后利用丙基三甲氧基硅烷 (TMPS) 表面修饰 TiO₂, 通过这三种微观结构构筑方法的有机协同, 制得 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜。采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、紫外能谱和接触角测量仪, 研究纤维膜的表面形貌、化学结构、紫外光吸收能力及疏水性能。结果表明, 纳米雾化技术的复合效果显著, EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜微结构化程度明显; TiO₂ 成功接枝 TMPS, 构造出疏水 TiO₂ 纳米粒子; 原位复合的 TiO₂ 纳米粒子使纤维膜表现出优异的紫外光吸收能力; 当 TBT 溶液浓度为 0.1 mol/L 时, EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜的接触角达到 153.4°, 表明成功制备了超疏水纤维膜。

关键词: 超疏水; 纳米雾化; 纤维膜; 聚乙烯-乙醇醇; 二氧化钛; 丙基三甲氧基硅烷

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0007-07

Nano-atomization for Construction of EVOH/TiO₂-TMPS Super-hydrophobic Fiber Membrane

Liu Zhiqiang, Gong Guifen, Fan Jinqiang, Zou Minggui, Xu A'wen, Cui Weiwei

(Department of Polymer Materials and Engineering, College of material Science and Engineering,

Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract : poly(ethylene-vinyl alcohol) (EVOH) fiber membrane was fabricated by high-voltage electrospinning, in the electrospinning process, nano-TiO₂ was prepared by using ethanol solution of tetrabutyl titanate (TBT) through in-situ hydrolysis of nano-atomization, after forming fiber membrane, TiO₂ nano-particles were modified by propyltrimethoxysilane (TMPS). Through the synergistic effects of the three micro-structure construction methods, EVOH/TiO₂-TMPS fiber membrane was synthesized. The surface morphology, chemical structure, ultraviolet absorption and hydrophobic properties of the fiber membrane were studied by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, ultraviolet energy spectrum and contact angle measurement. The results show that the composite effect of nano-atomization technology is remarkable, EVOH/TiO₂-TMPS fiber membrane has obvious micro-structure. TiO₂ is successfully grafted with TMPS and hydrophobic nano-particles were constructed. The TiO₂ nano-particles prepared by in-situ composite method also make the fiber membrane show excellent ultraviolet absorption ability. When the concentration of TBT solution is 0.1 mol/L, the contact angle of EVOH/TiO₂-TMPS fiber membrane reaches 153.4°, which indicates the super-hydrophobic fiber membrane is prepared successfully.

Keywords : super-hydrophobic ; nano-atomization ; fiber membrane ; poly(ethylene-vinyl alcohol) ; titanium dioxide ; propyltrimethoxysilane

随着现代科学和电镜技术的发展,可以观测到荷叶超疏水的性质实际是由一种微观超疏水性物质堆积而呈现出的宏观性状。德国生物学家 W. Barthlott 等在 1997 年通过对植物的表面结构进行电

镜扫描研究和化学成分分析,认为这种超疏水特性是由粗糙表面协同蜡质疏水物共同作用而引起的^[1-2]。中国科学院研究小组发现,在许多植物表面微米结构层中存在多重凸起结构,这种微米-纳米尺度的

基金项目: 国家自然科学基金委员会青年科学基金项目 (51603057), 黑龙江省大学生创新创业训练项目 (201710214062)

通讯作者: 巩桂芬, 教授, 硕士生导师, 主要研究高压静电纺丝技术、锂电池隔膜、纤维素及超疏水材料 E-mail : ggf-hust@163.com

收稿日期: 2018-11-16

引用格式: 刘志强, 巩桂芬, 范金强, 等. 纳米雾化技术构筑 EVOH/TiO₂-TMPS 超疏水纤维膜 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2) : 7-13.

Liu Zhiqiang, Gong Guifen, Fan Jinqiang, et al. Nano-atomization for construction of EVOH/TiO₂-TMPS super-hydrophobic fiber membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2) : 7-13.

复合是材料表面具有超疏水性的重要原因^[3]。纤维膜作为一种新兴的连续相微纳米材料,具有较高的孔隙率和均匀的孔洞,在对超疏水微结构进行构造时起着非常重要的承载作用,为纳米粒子提供了稳定的嵌入方式。超疏水纤维膜的构筑利用了纤维对纳米粒子的承接和堆叠,在微米-纳米尺度上进行表面微结构化调控,并且通过纳米雾化技术分散了纳米粒子,使超疏水表面的纳米粒子堆积更加均一有效。

19世纪中叶,美国物理学家 R. P. Feynman 曾指出,若从原子和分子水平上控制物质,将会出现新的作用力和新的效应^[4]。超疏水表面是微米-纳米级物质的共同作用而产生的,对超疏水材料表面微观程度的控制也是科研人员最为关心的事情。N. Yokoi 等^[5]对纤维直径约为 45 μm 、纤维间距约为 378 μm 的纤维样品表面进行处理后得到超疏水织物。Zhu Xiaotao 等^[6]采用银纳米颗粒涂布织物制备超疏水表面。大量科研工作者都利用传统织物构造出超疏水表面,但是他们所用的织物都是微米级的,所构造出的超疏水物质都较为厚重。Ding Guomin 等^[7]制备出具有传感功能的石墨烯超疏水材料。Pan Luyun 等^[8]通过理论验证,得出了超疏水与超疏油共存的实验结论。G. T. Yun 等^[9]利用仿生学,获得了高抗压的超疏水表面。这些研究人员所制备的特性超疏水材料,也都倾向于二维材料和纳米技术的使用,以此来实现超疏水器件的微纳米化。

笔者以高压静电纺丝技术为基点,采用耐溶剂性和耐寒性良好的聚乙烯-乙醇(EVOH)^[10],电纺得到立体网状 EVOH 纤维膜来承接纳米雾化原位水解的 TiO_2 纳米粒子,并通过纤维膜中 TiO_2 与丙基三甲氧基硅烷(TMPS)的自接枝反应进行 TiO_2 的表面改性。 TiO_2 易通过水解法制得,使用雾化原位水解的技术能让纳米 TiO_2 粒子在纺丝的同时就进入纤维膜的孔洞中,这样更有效、更均一,防止纳米粒子过度的团聚。EVOH 纳米纤维结构中嵌入了疏水性微纳米粒子团,材料的表面能降低并微结构化,从而得到 EVOH/ TiO_2 -TMPS 超疏水纤维膜。利用纳米雾化原位水解技术,将 TiO_2 纳米粒子复合到了 EVOH 纤维基体中,解决了纳米粒子在纤维膜中分散不均且微结构化程度低的问题,并且原位水解出的 TiO_2 表面存在许多活性—OH,也更有利于 TMPS 的接枝改性。

1 实验部分

1.1 主要原料

EVOH:工业纯,日本可乐丽公司;

钛酸丁酯(TBT):化学纯,天津市光复精细化工研究所;

TMPS:色谱纯,上海麦克林生化科技有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高压静电纺丝机:实验室自制;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 200型,荷兰飞利浦公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:EQUINOX 55型,德国布鲁克公司;

紫外分光光度计:UV-2450型,日本岛津公司;

接触角测量仪:JC 200C1型,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 配制 EVOH-DMAC 溶液。称取 1.86 g 的 EVOH 固体于三口瓶中,加入 10 mL 的 DMAC,置于 60℃ 水浴锅中搅拌 5 h,搅拌均匀静置除泡后装入 16# 针头的针管中备用^[11]。

(2) 配制相应的浓度梯度的 TBT-乙醇溶液。按浓度梯度 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 mol/L 配制 TBT-乙醇溶液于三口瓶中,不断通入 N_2 防止其水解,搅拌 1 h 备用。

(3) 高压静电纺丝。在 15 kV 电压下通过高压静电纺丝机将 EVOH-DMAC 溶液纺丝,同时将工作状态下装有 0.02 mol/L TBT 溶液的雾化器置于收集辊处,雾化器喷雾方向与纺丝机收集辊正交,使 TBT 溶液均匀洒落在纺丝纤维表面或空隙中,利用空气中的水蒸气进行原位水解制得纳米 TiO_2 粒子,如图 1 所示。纺丝进行 1.5 h,完毕后置置于 40℃ 烘箱 1 h 烘干,制得 EVOH/ TiO_2 纤维膜。并按 TBT 溶液浓度梯度重复上述操作。

(4) 纤维膜中 TiO_2 表面改性。配制 0.02 mol/L 的 TMPS-乙醇溶液。将上述 EVOH/ TiO_2 纤维膜平展置于其中,对纤维膜中 TiO_2 纳米粒子进行表面改性,密封静置 24 h,使 TiO_2 与 TMPS 发生自接枝反应,原位制备 TiO_2 -TMPS 纳米疏水粒子,图

2 为 TMPS 在 TiO₂ 粒子上的接枝示意图。TiO₂ 与 TMPS 自接枝完成后取出纤维膜,用无水乙醇、去离子水分别润洗 3 次后置于 40℃ 烘箱 1 h 烘干,遂制得 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜。

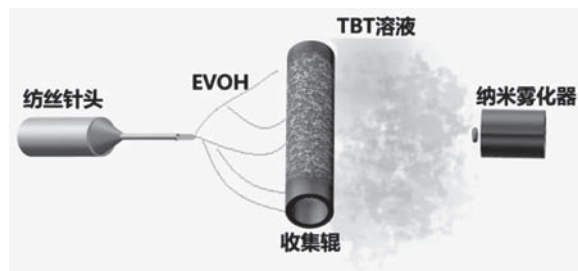


图 1 纺丝与纳米雾化复合示意图

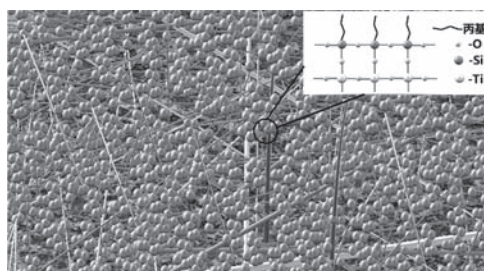


图 2 TMPS 在 TiO₂ 粒子上的接枝示意图

1.4 测试与表征

(1) 纤维膜表面形貌表征。将纤维膜裁制成 2 mm × 2 mm 正方形,用导电胶将其贴于铝金属块平面,进行喷金处理,采用 SEM 进行观察、拍照。

(2) FTIR 测试。采用 FTIR 仪对纤维膜的化学结构进行表征,测试范围 500 ~ 4000 cm⁻¹。

(3) 紫外光吸收能力测试。采用紫外分光光度计对纤维膜进行紫外光吸收测试,测试波长 100 ~ 800 nm。

(4) 接触角测试。将纤维膜裁制成 1 cm × 2 cm 标准载玻片大小,在大气压力 101.3 kPa、温度 20℃ 下测试其与水的接触角以及粘附功和表面能,每个试样测试 6 次取平均值以减小误差。

2 结果与讨论

2.1 纤维膜的表面形貌

图 3 是纯 EVOH 纤维膜的 SEM 照片。图 3 显示, EVOH 经高压静电纺丝构造出三维立体网状结构,平均直径约为 500 nm 的纤维丝层层堆叠形成无数均匀的孔洞,从微观结构上增加材料的吸液率,这也为纳米粒子的多层原位生长提供空间。EVOH 的化学结构决定其为弱极性分子,呈现出憎水的表现现象,但是纤维膜材料在物理结构上属于孔洞缺陷,水会由于其自身重力而突破表面张力陷入孔洞陷阱中,接触角随之变小^[12]。这一物理反应也是连锁的,

水会不断地因其内聚力和重力的作用向材料内部浸润,在有外界压力的作用下,此现象会更加明显。

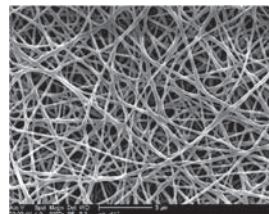
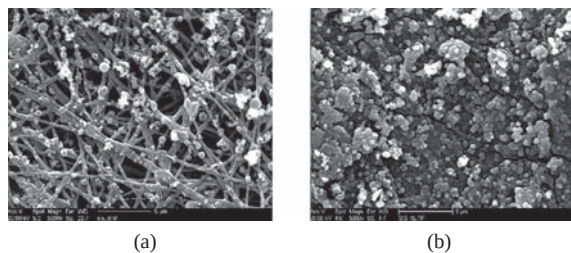


图 3 纯 EVOH 纤维膜的 SEM 照片

图 4 分别为浓度 0.02 mol/L 与 0.1 mol/L 的 TBT 溶液原位纳米雾化复合的 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜 SEM 照片。对比图 4a 和图 4b 的纤维膜可以明显看出纳米粒子的含量有很大差别,前者还存在较多的孔洞缺陷,后者纳米粒子几乎有效地填占了纤维膜的孔洞,这是由于 TBT 溶液浓度的不同,导致雾化纳米液滴中所含的 TBT 量不同,在纺丝的同时收集辊上有效原位水解的 TBT 的量也就不同。纤维丝与纳米粒子在同一尺度级别, TiO₂ 纳米粒子在孔洞形成的第一时间有效地原位复合,占据纤维丝堆叠形成的孔洞,减少对水的结构陷阱,孔隙的填充对于疏水结构有明显的增益。从形貌学角度分析, TiO₂ 纳米粒子在表面的堆砌形成如“卡斯特地貌”一般的结构,此结构构造出疏水通道,显著减弱水的滞留性,但纳米粒子的表面活性很高,表面存在大量的羟基,这会增大材料的表面能,使具有一定的吸湿性,因而需要进行表面改性。图 5 为 TiO₂ 接枝 TMPS 后成为疏水性粒子的示意图。由图 5 可见(图中①是将纤维膜上的 TiO₂ 纳米粒子放大突出),利用 TMPS 尾端具有弱极性的烷基基以及其头部可与 TiO₂ 纳米粒子进行自组装的结构性质(如图 5 ②),表面改性修饰为 TiO₂-TMPS 粒子(如图 5 ③),降低 TiO₂ 纳米粒子的表面活性,以疏水基团 TMPS 取代纳米粒子表面活性的羟基,增加了憎水基团的数目,使得其成为疏水纳米粒子球,构筑出渗水率降低的疏水通道。



(a)

(b)

TBT 溶液浓度: a—0.02 mol/L; b—0.1 mol/L

图 4 不同浓度 TBT 溶液原位纳米雾化制得的 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜的 SEM 照片

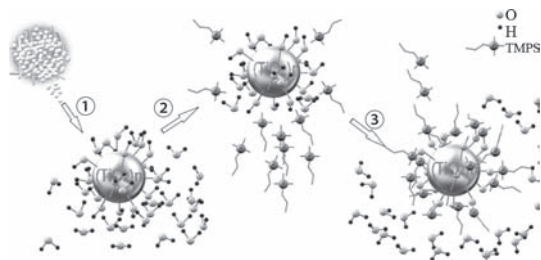
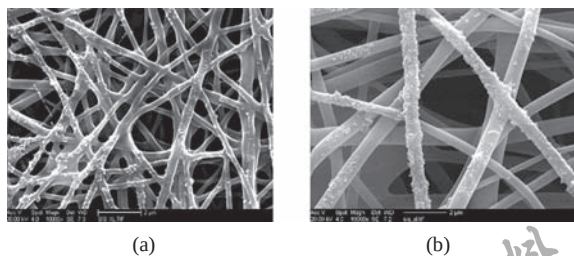
图5 TiO_2 接枝 TMPS 后成为疏水性粒子示意图

图6为采用相同纺丝工艺制备的直接掺杂 TiO_2 粒子的纤维膜以及直接掺杂 TiO_2 粒子成膜后进行TMPS接枝改性的纤维膜SEM照片。由图6可见,纳米颗粒的分散性不好,纳米颗粒尺寸小,粒子的嵌构不理想,不能有效地构造凹凸的微结构,并且进行TMPS接枝改性后,也无明显差别。

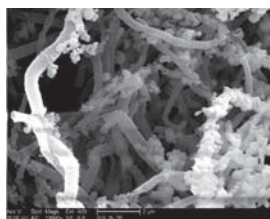


(a)

(b)

a—直接掺杂 TiO_2 的纤维膜;b—直接掺杂 TiO_2 成膜后接枝TMPS的纤维膜图6 直接掺杂 TiO_2 粒子的纤维膜以及直接掺杂 TiO_2 粒子成膜后接枝TMPS的纤维膜SEM照片

图7为0.02 mol/L TBT溶液下纤维膜的断面SEM照片。从图7可清晰观察到,使用纳米喷雾进行TBT原位水解复合后,纳米粒子的粒径较为均匀,粒径在200~500 nm,在纤维丝上的附着和分散性良好,对比图6可以认为纳米雾化技术是成功的,其有效地将纳米粒子分散附着到基体中。

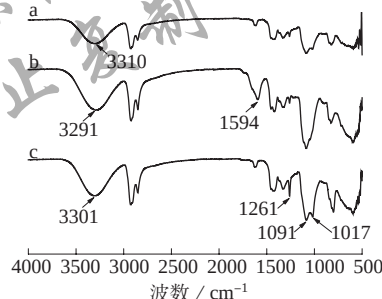
图7 0.02 mol/L TBT溶液下EVOH/ TiO_2 -TMPS纤维膜断面SEM照片

通过纺丝与纳米喷雾原位复合的同时进行,将二维结构转变为三维结构,原位水解的纳米粒子被纤维框架锁定。随着原位水解复合的 TiO_2 -TMPS纳米粒子增多,填充并占据本具有储水能力的微米级孔洞,微结构化更加显著,在构造粗糙表面降低表面能的同时使得材料空穴缺陷更少,材料表面更加致密,为材料整体呈现出超疏水性质提供增益。

TiO_2 -TMPS 纳米粒子的堆叠在微观上表现出许多凹凸面,液滴与这些凹凸面直接接触,即液滴处于Wenzel状态,液相与凹凸面接触时符合Wenzel方程的描述,物质微结构化的表面会放大其表面张力,疏水性表面在微结构化之后疏水效果更加显著,物质表面新的接触角较原来增大^[13]。 TiO_2 -TMPS 纳米粒子与EVOH纤维基体的结合也是稳定的,纳米粒子呈球状附着于纤维丝上并未脱落。从结构上, TiO_2 -TMPS 纳米粒子与基体纤维丝形成界面,存在界面作用,TMPS与EVOH同为弱极性分子,具有一定的相似性,形成良好的界面,借助分子间作用将两相稳定,形成稳固的复合结构。

2.2 纤维膜的化学结构

图8为纯EVOH, EVOH/ TiO_2 和EVOH/ TiO_2 -TMPS纤维膜的FTIR谱图(EVOH/ TiO_2 和EVOH/ TiO_2 -TMPS纤维膜所采用的TBT溶液浓度均为0.1 mol/L)。

a—纯EVOH; b—EVOH/ TiO_2 ; c—EVOH/ TiO_2 -TMPS图8 纯EVOH, EVOH/ TiO_2 和EVOH/ TiO_2 -TMPS纤维膜的FTIR谱图

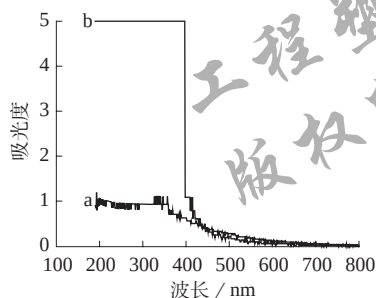
由图8可以看出,通过在EVOH纤维膜上纳米雾化原位水解得到 TiO_2 后,曲线b在3291 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰相较曲线a中的相应峰位置(3310 cm^{-1})发生移动,且两处峰面积积分相比,曲线b中的羟基峰明显增强,羟基在1594 cm^{-1} 处的弯曲振动也出现较强峰。此时可见,纳米雾化原位水解复合的 TiO_2 纳米粒子由于其高配位性和缺电子性,携带上大量的表面活性羟基。

在曲线c中1017 cm^{-1} 与1091 cm^{-1} 处存在Si—O键的伸缩振动双肩强峰,另外TPMS中的甲氧基引入使1261 cm^{-1} 处的C—O峰加深,可以确定TPMS的引入。TPMS与纳米雾化原位水解的纳米 TiO_2 粒子结合后,3301 cm^{-1} 处羟基伸缩振动峰积分面积相较曲线b有所减小,1594 cm^{-1} 处的羟基弯曲振动峰完全消失。通过对反应机理及反应概率的分析,纳米 TiO_2 粒子表面所带的羟基活性远

远高于 EVOH 中的羟基,表面改性过程实际为纳米 TiO₂-OH 与 TMPS 进行自组装反应,制得表面改性 TiO₂-TMPS 纳米粒子球,将弱极性丙基疏水链接在纳米粒子表面,降低纳米粒子表面能,同时取代纳米粒子表面活性的羟基,减弱分子的极性,消除活性羟基对水分子的吸引。

2.3 纤维膜的紫外光吸收能力

图 9 为纯 EVOH 纤维膜与 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜(TBT 溶液浓度为 0.1 mol/L)的紫外谱图。由图 9 曲线 a 得出纯 EVOH 纤维膜对紫外光的吸收度约为 0.7,可根据朗博比尔定律 $A = -\lg T$ (A 为吸光度, T 为紫外光透过率),计算出纯 EVOH 纤维膜的紫外光透过率约为 20%,显示出 EVOH 纤维膜对紫外光仍具有一定的透过率,且其对紫外光的吸收形式也存在“自杀式”行为,通过牺牲化学键来吸收紫外光的能量,这对于材料的老化有百害而无一利。由曲线 b 得出 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜对紫外光的吸收度为 5,根据朗博比尔定律可得出紫外光透过率为 0.001%,为纯 EVOH 纤维膜的 1/20 000,对紫外光的吸收已经相当完全。



a—纯 EVOH ; b—EVOH/TiO₂-TMPS

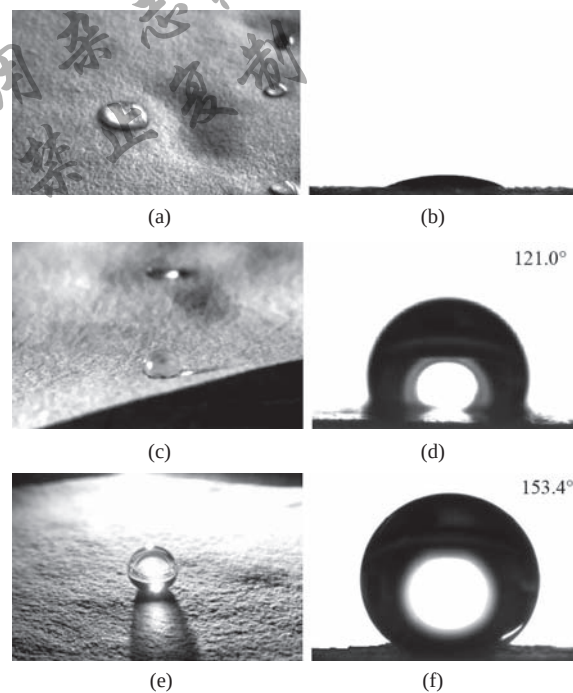
图 9 纯 EVOH 纤维膜与 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜紫外谱图

纳米雾化原位水解复合的纳米 TiO₂ 粒子对于紫外光三个波段 (190~280 nm, 280~315 nm, 315~400 nm) 的吸收效果都非常显著,这是由于 TiO₂ 高折光性和高光活性所致^[14]。在自然界中短波区紫外线已经大量被臭氧层阻挡,对材料造成损害的主要是中波段和长波段紫外线。纳米 TiO₂ 粒子粒径较大时,对紫外光的阻隔以反射和散射为主,在长波区和短波区都有效;粒径较小时,紫外光能透过 TiO₂ 的粒子面,对于长波区紫外光的反射和散射并不明显,对中波段紫外光的吸收明显增强。由紫外谱图的结果可推断出纳米雾化原位水解复合的纳米 TiO₂ 粒子的粒径位于 200~400 nm 范围内,这与上述 SEM 所得出的结果 (粒径在 200~500 nm) 相符。另外,在构造超疏水结构时,表面微结构化得益于这

些原位水解的纳米粒子堆叠,在较为宽泛的粒径范围中,有效地填补均匀堆砌所产生的的孔隙,大小粒子的间隔使 Wenzel 方程描述中的凹凸面面积单元减小,数量增多,微结构化更加明显,对水的结构陷阱减少。

2.4 纤维膜的接触角

图 10 为纯 EVOH, EVOH/TiO₂ 和 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜与水的接触图像以及接触角合成示意图。EVOH 纤维膜显示为亲水性质,然而在水滴刚滴在膜表面 1~2 s 时,表现现象为疏水,具有 90° 以上的接触角,但是纤维丝堆叠孔隙率较高,相对凹凸面面积较大,微结构化程度低,表面张力放大不明显,导致数秒之后水滴突破表面张力而塌陷,水被膜吸收表现出亲水的性质。水滴因纤维膜的孔隙率高而不断扩散,接触角实时变化,较难测量,故图 10a 只作为其中某一时刻的接触图像。



a, c, e—纯 EVOH, EVOH/TiO₂ 和 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜与水的接触图像

b, d, f—纯 EVOH, EVOH/TiO₂ 和 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜与水的接触角合成示意图

图 10 纯 EVOH, EVOH/TiO₂ 和 EVOH/TiO₂-TMPS 纤维膜与水的接触图像以及接触角合成示意图

TBT 溶液浓度为 0.1 mol/L 时,纳米雾化原位水解复合的 EVOH/TiO₂ 纤维膜接触角为 121.0°,如图 10d 所示。复合 TiO₂ 纳米粒子后,纤维膜表面微结构化,比表面积增大,但是由 EVOH/TiO₂ 纤维膜和水的两相接触面可以看出界面区域相对模糊,

水在界面有一定的扩散作用,说明两相在界面还具有一定的相容性,这是因为 TiO_2 纳米粒子表面能大,表面所带的活性羟基极性极强,与水的作用增强,具有吸湿性。同时纳米雾化原位水解复合的纳米粒子将高压电纺膜的孔隙填充占据,纳米粒子堆叠,使表面微结构化程度加大。纳米粒子的表面活性羟基和高表面能与表面微结构化进行博弈,由实验结果可见表面微结构化对超疏水程度趋向的发展所作出的权重更大。

TBT 溶液浓度为 0.1 mol/L 时, EVOH/ TiO_2 -TMPS 纤维膜接触角为 153.4° , 如图 10f 所示, 已达到超疏水材料接触角大于 150.0° 的界定。通过 TiO_2 纳米粒子与 TMPS 接枝, 对 TiO_2 纳米粒子进行分子尺度的改性, 在微结构化之后再次使表面能和水的作用降低, 使高能纳米粒子球变为低能疏水球。这些疏水球构造的微观表面使得材料微结构化, 即从疏水界面上升为超疏水界面。从水和 EVOH/ TiO_2 -TMPS 纤维膜的液-固两相界面可以清楚看到, 两相界面分界清晰, 宏观上不存在模糊浸润界面, 说明两相不具相容性, 存在较大的排斥作用, 使两相相互独立存在^[15]。在微观上 TMPS 接枝 TiO_2 后, 尾部丙基向外, 在纳米粒子表面与水接触时, 由于丙基与水的极性相差甚远, 排斥性显现, 纳米粒子表面显得较为致密, 构成致密的凹凸面, 液滴表面张力放大, 导致液-固界面分离, 浸润条件缺失。

2.5 TBT 溶液浓度对 EVOH/ TiO_2 -TMPS 纤维膜超疏水性能影响

如上所述, TiO_2 纳米粒子在对高压电纺膜孔隙的填充和占据中使膜的疏水能力提高, 但是不同浓度的 TBT 溶液在进行原位水解复合且接枝 TMPS 后, 所表现出的宏观疏水性能有所不同, 在接触角的测定中也表现出一定规律的差异, 其对应的表面能也随之不同。图 11 示出不同 TBT 溶液浓度下 EVOH/ TiO_2 -TMPS 纤维膜与水的静态接触角、粘附功和平均表面能。

由图 11a 可以看出, TBT 溶液浓度与接触角呈正相关趋势, 但是随着 TBT 溶液浓度的增加接触角曲线斜率有所减小。实验发现, 当 TBT 溶液浓度增加到 0.10 mol/L 以后, TiO_2 对微结构化的作用已基本饱和, 比表面积不再变化, 有效接枝率下降, 接触角围绕一回归值波动, 对接触角并无多大增益。

由图 11b 可以看出, 粘附功和表面能都随着 TBT 溶液浓度的增加而减小。同浓度梯度下表面

能与粘附功之间的差值越来越小, 正符合上述 TBT 溶液浓度增大到 0.10 mol/L 后, 接触角基本不再变化而围绕一回归值波动的现象。

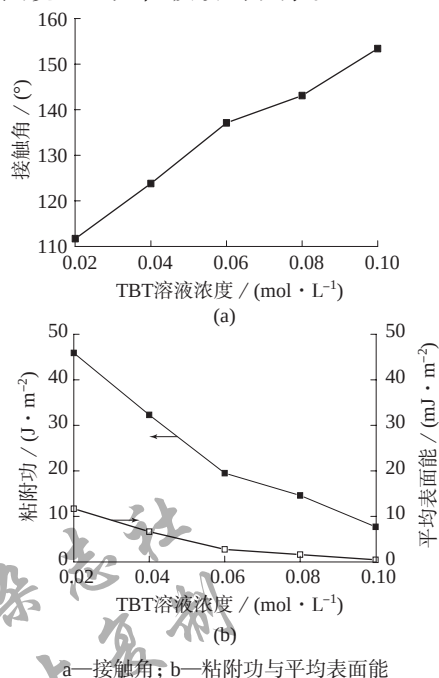


图 11 不同 TBT 溶液浓度的 EVOH/ TiO_2 -TMPS 纤维膜的接触角、粘附功与平均表面能

3 结论

(1) 采用高压静电纺丝技术, 制备出纤维尺寸稳定在 500 nm 的 EVOH 纤维膜。堆叠的 EVOH 纤维为超疏水薄膜提供了稳固的框架结构, 并且作为连续相分布在超疏水纤维膜中, 提高了纤维膜中纳米粒子的结构稳定性。

(2) 纳米雾化是制备 EVOH/ TiO_2 -TMPS 纤维膜的关键技术, 通过均匀有效地复合 TiO_2 纳米粒子, 提升了 EVOH 纤维膜的微结构化程度, 不仅使纤维膜具有显著的紫外光吸收效果, 还实现了纤维膜由亲水向疏水的转变。当 TBT 溶液浓度为 0.10 mol/L 时, EVOH/ TiO_2 纤维膜的接触角达到了 120° , 将纤维膜中的 TiO_2 粒子经过表面改性后, 得到的 EVOH/ TiO_2 -TMPS 纤维膜的接触角达到 153.4° , 表明成功获得了超疏水纤维膜。

参考文献

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1):1-8.
- [2] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6):667-677.
- [3] Miyauchi Y, Ding B, Shiratori S. Fabrication of a silver-ragwort-leaf-like super-hydrophobic micro/nanoporous fibrous mat surface

- by electrospinning[J]. Nanotechnology, 2006, 17(17):5 151-5 156.
- [4] Fong H, Redeker D H. Electrospinning and formation of nanofibers[M]//Salem D R. Structure formation in polymeric fibers. Munich:Hander, 2001:225-246.
- [5] Yokoi N, Manabe K, Tenjimbayashi M, et al. Optically transparent superhydrophobic surfaces with enhanced mechanical abrasion resistance enabled by mesh structure[J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2015, 7(8):4 809-4 816.
- [6] Zhu Xiaotao, Zhang Zhaozhu, Yang Jin, et al. Facile fabrication of a superhydrophobic fabric with mechanical stability and easy-repairability[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2012, 380(1):182-186.
- [7] Ding Guoming, Jiao Weicheng, Chen Liuyang, et al. Self-sensing, superhydrophobic, heterogeneous graphene network with controllable adhesion behavior[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(35):16 992-17 000.
- [8] Pan Yunlu, Huang Suichu, Li Feiran, et al. Coexistence of superhydrophilicity and superoleophobicity:Theory, experiments and applications in oil / water separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(31):15 057-15 063.
- [9] Yun G T, Jung W B, Oh M S, et al. Springtail-inspired superomniphobic surface with extreme pressure resistance[J]. Science Advances, 2018, 4(8):4 978-4 988.
- [10] 王娇娜,王哲,李秀艳,等. 复合纤维 PCL/EVOH 的激光熔体静电纺丝法制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2014(5):74-76.
- Wang Jiaona, Wang Zhe, Li Xiuyan, et al. Preparation and properties of PCL / EVOH composite fibers by laser melt electrospinning[J]. New Chemical Materials, 2014(5):74-76.
- [11] 巩桂芬,王磊,李泽. 静电纺聚乙烯-乙烯醇磺酸锂/聚酰亚胺锂离子电池隔膜复合材料的电化学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(10):2 632-2 639.
- Gong Guifen, Wang Lei, Li Ze. Electrochemical properties of EVOH-SO₃Li / PI Li-ion battery separator composite by electrospinning[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(10):2 632-2 639.
- [12] Wang S, Yu X, Zhang Y. Large-scale fabrication of translucent, stretchable and durable superhydrophobic composite films[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(45):23 489-23 496.
- [13] Bottiglione F, Carbone G. An effective medium approach to predict the apparent contact angle of drops on super-hydrophobic randomly rough surfaces[J]. Journal of Physics:Condensed Matter, 2015, 27(1).doi:10.1088 / 0953-8984 / 27 / 1 / 015009.
- [14] 李倩,徐丽慧,沈勇,等. 基于纳米 TiO₂-SiO₂ 复合粒子制备抗紫外超疏水复合功能棉织物[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(3):772-778.
- Li Qian, Xu Lihui, Shen Yong, et al. Preparation of anti-ultraviolet and superhydrophobic multifunctional cotton fabrics based on TiO₂-SiO₂ composite nanoparticles[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(3):772-778.
- [15] Liu Yan, Li Suiyi, Zhang Jijia, et al. Corrosion inhibition of biomimetic super-hydrophobic electrodeposition coatings on copper substrate[J]. Corrosion Science, 2015, 94:190-196.

塑料人眼中的 CES 2019

第 52 届国际消费类电子产品展览会 (CES) 于 2019 年 1 月 8 日~11 日在拉斯维加斯举行,吸引了来自全球的近 4 500 家企业参展。

5G、可折叠终端、8K 电视、3D 传感、脑机接口、无人机等新技术和创新品在此次的展会上大放异彩。

CES 向来是科技发展的方向标,是新潮显示技术的秀场。今年 CES, OLED、8K 电视、透明显示屏和柔性可折叠屏幕是观众“看得见”的科技发展方向。而这些产品及技术的背后离不开各种塑料新材料的“属性加成”,以 OLED 为例,其阳极材料就用到透明导电聚合物如聚苯胺;在发光材料方面,主要是高分子聚合物及小分子有机化合物;在膜材料方面则主要用到 TAC、PVAL 及 COP 膜,并且 COP 膜将成为主流趋势。

以 LG 推出的可卷曲电视和柔宇呈现的 Flex Pai(柔派)手机则成了聚酰亚胺 (PI) 大展身手的舞台,以 PI 代替玻璃来作基板,原本“刚直不屈”的屏幕变得柔软可弯曲。

作为新技术、新材料的舞台, CES 吸引的不仅是各类科技产品企业,也有一些材料制造商,在本次的 CES 上,材料制作商科思创就通过聚碳酸酯以及聚碳酸酯混合物,为电子、IT 和通讯设备定制解决方案,为业界提供高流动性、高强度、耐热、防火及美观的材料。

以本次展出的小鸟家用智能音箱为例,其外壳由模克隆®制作,内部结构运用到了科思创的拜本兰®系列材料,在兼具抗冲击、阻燃、无线信号通过性好等特性的同时也具有相当高的精度和颜值。可穿戴设备制造商 Embr Labs 和米物也利用科思创展台参展。展出了 Embr Wave 热能可穿戴设备及智能鼠标垫。

除开各类数码产品,智能家居和户外运动设备也是近年来 CES 上的重要角色, Ash Chromics 此次在 CES 上就展示了新型自动变光的电致变色 FADES 眼镜系列。FADES 眼镜系列采用 Ash Chromics 的双聚合物电致变色技术,在电致变色方面,拥有最快速的切换时间和最高对比度,几乎是光致变色和 LCD 电致变色对比度的两倍。知名家居品牌惠而浦也带来了多款创新洗衣机及智能厨房产品。随着智能家居产品将公众的眼球再度吸引到了家居产品上来,众多的家居相关的塑料新材料也将受到更多人的关注。

通过此次的 CES 不难发现,在现代互联网的推动下,新技术、新工艺、新材料使得消费电子、家居产品等市场进程进入新阶段,消费电子及家电的迭代变革周期被大大缩短,2019 年行业新技术的竞争大战一触即发,而与之相关的塑料新材料企业,也将在这场大战中扮演上不小的角色。

(慧聪塑料网)