

超疏水亲油丙纶的研究及性能

张劲峰¹, 姚春婵¹, 张翊翔², 陈伟³

(1. 绍兴孚亨纺织科技有限公司, 浙江 绍兴 312030;

2. 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211;

3. 南通三信塑胶装备科技股份有限公司, 江苏 南通 226200)

摘要: 利用等离子技术刻蚀丙纶无纺布, 疏水偶联剂辛基三氯硅烷进行化学相沉积修饰降低其表面能, 制备出超疏水亲油的丙纶材料。运用正交试验对等离子体处理工艺进行优化, 通过扫描电镜表征优化工艺后的丙纶形貌, 测试了丙纶的比表面积、吸油时间及循环使用性能。结果表明, 等离子体处理的优化工艺为: 车速 5.4 m/min, 放电电压 24 kV, 作用间距 2.4 mm, 辛基三氯硅烷化学相沉积修饰添加比占无纺布质量分数的 28%。测得此无纺布的静态接触角为 155.3°、吸油率 49.30 g/g、吸油饱和时间 7 s, 脱油再生重复使用 10 次后, 还有较高的吸油性能, 吸油仍高达 45.90 g/g。

关键词: 丙纶; 无纺布; 疏水亲油; 静态接触角; 等离子体处理

中图分类号: TS 195

文献标志码: B

文章编号: 1000-4033(2024)10-0050-06

Preparation and Properties Study of Super Hydrophobic-oleophilic Polypropylene Fabric

Zhang Jinfeng¹, Yao Chunchan¹, Zhang Yixiang², Chen Wei³

(1. Shaoxing Fuheng Textile Technology Co., Ltd., Shaoxing, Zhejiang 312030, China;

2. School of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China;

3. Nantong Sanxin Plastics Equipment Technology Co., Ltd., Nantong, Jiangsu 226200, China)

Abstract: The surface of polypropylene non-woven fabric was etched by plasma technology, and then modified by hydrophobic coupling agent octyltrichlorosilane through chemical phase deposition to reduce its surface energy, and a super hydrophobic-oleophilic polypropylene fiber material was prepared. The plasma treatment process was optimized by orthogonal experiment. The morphology of polypropylene fiber after optimization was characterized by scanning electron microscope. The specific surface area, oil absorption time and recycling performance of polypropylene fiber were tested. The results show that the optimized process of plasma treatment is: vehicle speed of 5.4 m/min, discharge voltage of 24 kV, action interval of 2.4 mm, and octyltrichlorosilane mass fraction 28%. The measured static contact angle is 155.3°, the oil absorption rate is 49.30 g/g, the oil absorption saturation time is 7 s, and the oil absorption performance is still high after 10 times of oil removal and regeneration, and the oil absorption is still up to 45.90 g/g.

Key words: Polypropylene; Nonwovens; Hydrophobic-oleophilic; Static Contact Angle; Plasma Treatment

石油海运每年都有溢油事件发生, 严重破坏海洋生态系统。浮油的去除采用生物修复、燃烧、物

理风化、化学分散固化、机械回收和喷洒降解剂等。由于自然吸附法具有环保、高效和低成本等优点,

因此开发疏水亲油的吸附材料以实现浮油的高效吸附和快速分离, 成为处理溢油事故的一种有效

专利名称: 超疏水亲油丙纶及其制备方法 (ZL 202311340555.6)。

获奖情况: “第 36 届 (2023 年) 全国针织染整学术研讨会” 优秀论文。

作者简介: 张劲峰 (1975—), 男, 工程师, 本科。主要从事面料研发及设备改造。

途径^[1]。当静态接触角 $\geq 150^\circ$,滑动角不大于 10° 时,这种材料被称为超疏水材料^[2]。制备超疏水亲油材料常用两种方法:粗糙化低表面能材料或使用低表面能试剂对粗糙表面材料进行修饰^[3]。现阶段超疏水材料大都是通过构造微纳米结构的粗糙度,采用化学相沉积技术修饰表面能,制备出比表面积大、孔隙率高的多孔材料。此类材料的表面能与油性液体相近,具有易吸油和易分离等性能^[4-5]。

陈春晖等^[6]采用棉梭织物与棉毛巾织物多层复合方式制备疏水亲油面料,对原油有206.0%的吸油倍数、89.6%的保油率。封严等^[7]利用石墨烯改性落棉纤维使其吸油率由原来25.64 g/g提高到42.67 g/g,重复使用吸附量变化在6.5%内。李维斌等^[8]将改性 SiO_2 与聚二甲基硅烷的混合液浸涂到棉织物上制备出超疏水亲油棉织物,在机械磨损和酸碱环境下性能稳定,油水分离率90.0%以上。杜国勇等^[9]将三聚氰胺海绵制成超疏水吸油材料,再生重复10次以上,吸油率在45.00~110.00 g/g,具有较高浮油回收率。王帅等^[10]用柚子皮制备出循环使用疏水亲油材料,可吸附植物油13.30 g/g。刘春等^[11]将聚氨酯海绵通过 Fe_3O_4 表面处理,分散在聚二甲基硅氧烷中,得到疏水亲油海绵,可实现油水分离且多次循环使用。

丙纶密度比海水轻,吸油时可自然漂浮在海面上,且成本低、无毒易降解^[12-13]。本试验采用等离子体技术对纤维表面进行改性,增加比表面积,再用辛基三氯硅烷进行化学相沉积修饰,降低其表面能,该技术操作简单且环保^[14-15]。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

织物:采用圆筒弹力针织布

(8.3 tex/72 f 丙纶、3.3 tex 氨纶,克质量 230 g/m^2),中空丙纶针刺无纺布(2.3 dtex $\times$ 38 mm,克质量为 90 g/m^2 ,绍兴孚亨纺织科技有限公司)。

试剂:无水乙醇、正己烷、辛基三氯硅烷(上海晶纯试剂有限公司);柴油(中石油公司)。

仪器:KQ-400KDE 高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),MG-SL200B 型标准光学接触角仪(北京恒奥德仪器仪表有限公司),Autosorb-iQ 全自动比表面和孔径分布分析仪(安东帕康塔仪器公司),SZW3030 纺织面料等离子处理机(南通三信塑胶装备科技股份有限公司),离心脱油机(张家港市江帆机械有限公司),DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱(上海仪电科学仪器股份有限公司),SU8010 场发射扫描电子显微镜(日本日立公司),FA2104 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 样品制备

1.2.1 等离子体处理

电源功率20 kW、工作频率25 kHz,常温常压下空气作为反应气体加入,开启SZW3030 纺织面料等离子处理机在不同的车速、作用间距和放电电压下处理面料的正反两面,处理完后充入25 Pa 氮气进行20 min 的保护。

1.2.2 疏水亲油制备

将等离子体处理后的圆筒弹力针织布和中空丙纶针刺无纺布放入无水乙醇中,通过超声波清洗干净,取出样品放入电热恒温鼓风烘箱中 70°C 烘干,浸泡在以正己烷为溶剂、质量分数为 x 的辛基三氯硅烷溶液中30 min 后,放置在电热恒温鼓风烘箱中 70°C 烘干,然后再用无水乙醇清洗干净后烘干。

1.3 测试与表征

1.3.1 静态接触角

将样品放在操作台上,在织物5 个不同位置(正面3 处、反面2 处)测试静态接触角,取平均值。

1.3.2 测试面料的比表面积

按照 GB/T 21650.2—2008《压汞法和气体吸附法 测定固体材料孔径分布和空隙度 第2 部分:气体吸附法分析介孔和大孔》测试。

1.3.3 扫描电镜

采用SU8010 场发射扫描电子显微镜(SEM)对等离子体处理后面料及辛基三氯硅烷化学相沉积修饰后的面料进行形貌观察及分析(放大倍数1 500 倍,工作电压20 kV)。

1.3.4 丙纶吸油能力及循环使用性能

称取丙纶无纺布质量(M_0),置于柴油中5 min 后取出,用滤纸吸去无纺布表面多余的柴油后称取质量(M_1),按公式(1)计算丙纶无纺布的吸油率。

$$\delta = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \quad (1)$$

将超疏水丙纶无纺布在柴油中浸泡1 min 后取出,通过离心脱油机将柴油脱干,再进行吸柴油性能测试,测试丙纶无纺布的循环吸油能力。

2 结果与讨论

2.1 等离子体车速对丙纶无纺布静态接触角的影响

开启SZW3030 纺织面料等离子处理机按1.2.1 中工艺,在作用间距为2.0 mm 和放电电压为25 kV 下,设定车速在0~9.0 m/min 时处理面料的正反两面,经20%(相对无纺布质量)疏水偶联剂辛基三氯硅烷化学相沉积修饰后,测得无纺布表面的静态接触角数据如图1 所示。

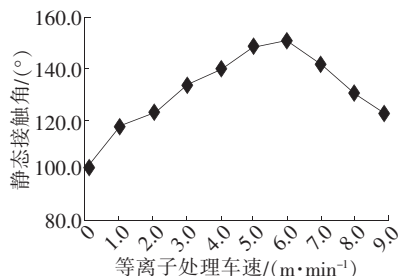


图1 不同车速下的静态接触角

如图1所示,未处理丙纶面料的静态接触角为99.8°。经过等离子处理后,静态接触角随着车速先增大后减小,当车速为6.0 m/min时达到最大值。这是因为在6.0 m/min之前的车速较慢时,等离子体对纤维刻蚀的面积较大,由于刻蚀过于密集,使得众多的微纳米结构连成片状,形成如图2a所示的Wenzel模式,水滴渗入粗糙结构之间,表面被湿润^[16],静态接触角没有达到最佳值。当等离子体的处理速度在6.0 m/min左右时,纤维表面形成了一定粗糙度的微纳米结构,形成如图2b所示的Cassie模式,水滴没有渗入微纳米结构而被凸起所架起,水滴与纤维表面之间存在如同气垫的空气,减小了两者间的接触面积,降低了表面张力,使水滴接触角变大^[17]。当车速大于6.0 m/min时,等离子体刻蚀纤维的程度较轻,表面微纳米结构的粗糙度不足,达不到良好的疏水效果。图3是不同车速等离子体处理后面料的扫描电镜形貌。因此,等离子体处理选择车速6.0 m/min较为合适。

2.2 等离子体放电电压对丙纶无纺布静态接触角的影响

开启SZW3030纺织面料等离子处理机按1.2.1中工艺,在作用间距2.0 mm和车速6.0 m/min的情况下,当放电电压在0~45 kV时处理面料的正反面,经20%的疏水偶联剂辛基三氯硅烷化学相沉积修饰后,测得无纺布表面的静态

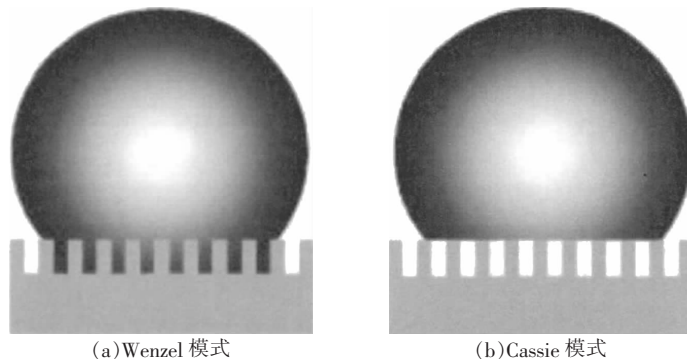


图2 水滴在粗糙表面的湿润模式

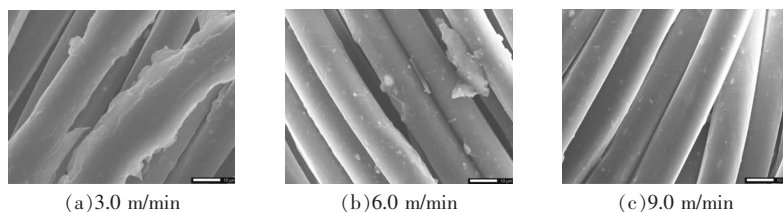


图3 不同车速下的扫描电镜图
注:常温常压下等离子体处理功率20 kW、频率25 kHz、放电电压为25 kV、作用间距2.0 mm;扫描电镜放大1 500倍。

图3 不同车速下的扫描电镜图

接触角数据如图4所示。

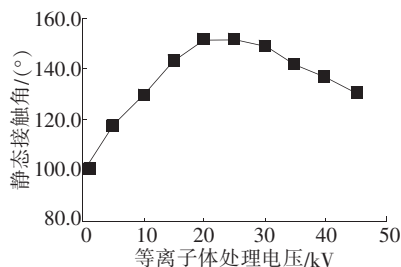


图4 不同电压下的静态接触角

由图4可知,丙纶无纺布面料的静态接触角先随等离子体处理电压的增大而增大,当电压达到20 kV时达最大值。之后随着电压的继续增加,静态接触角逐渐减小。这是因为在高频电场下,等离子体进行辉光放电,产生高温电子、光子等与丙纶无纺布表面发生碰撞进行刻蚀^[18]。当放电电压偏低时,产生的高温电子能量较低,对面料表面的刻蚀较轻,导致表面微纳米分级粗糙度不足,疏水效果不佳。当放电电压超过20 kV时,电压越高,对无纺布面料的刻蚀越严重,使众多的微纳米结构连成片状。这使得水分子容易渗透到微纳米结

构中,形成Wenzel模式,导致无纺布面料的静态接触角降低。因此,选择20 kV的放电电压。

2.3 等离子体作用间距对丙纶无纺布静态接触角的影响

开启SZW3030纺织面料等离子处理机按1.2.1中工艺,在放电电压20 kV和车速6.0 m/min情况下,当设备选择作用间距在0~3.5 mm处理面料的正反面,经20%的疏水偶联剂辛基三氯硅烷化学相沉积修饰后,测得无纺布表面的静态接触角数据如图5所示。

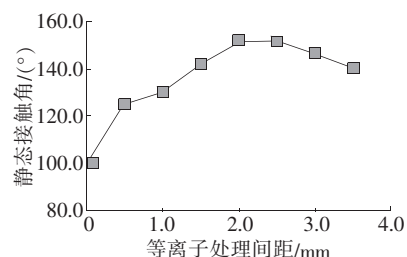


图5 不同间距下的静态接触角

由图5可知,静态接触角先随等离子体作用间距增大而增大,当作用间距为2.5 mm时达到最大值,超过2.5 mm后,随着间距的增大而减小。这是因为等离子体激发

作用间距内的气体,若间距过小则填充气体量小,放电时可激发的粒子密度也少,作用在丙纶上的刻蚀力也小。当面料与等离子体的作用间距增大,虽然填充气体量增加,但相对电场强度降低,激发的粒子到达面料表面的能量减弱,导致整体的刻蚀效果降低。综上所述,选择作用间距 2.5 mm 左右为宜。

2.4 辛基三氯硅烷含量对丙纶无纺布静态接触角的影响

开启 SZW3030 纺织面料等离子处理机按 1.2.1 中工艺,在放电电压 20 kV、作用间距 2.5 mm 和车速 6.0 m/min 情况下处理面料的正反两面,用疏水偶联剂辛基三氯硅烷(质量分数为 0~35%)进行化学相沉积修饰,测得无纺布表面的静态接触角数据如图 6 所示,扫描电镜图如图 7 所示。

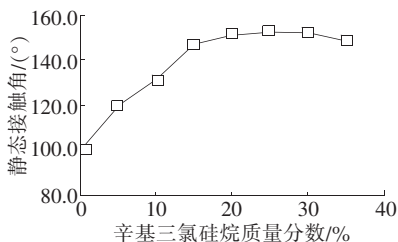


图 6 辛基三氯硅烷不同质量分数下的静态接触角

由图 6 可知,静态接触角先是随辛基三氯硅烷质量分数的增加而增大,含量为 25% 达到最大值,随后缓慢下降。这与丙纶无纺布表面的粗糙度有关,辛基三氯硅烷的添加使纤维表面刻蚀的微纳米分级粗糙度及轰击的碎片被包裹,降低其表面能;随着辛基三氯硅烷质量分数的继续增加,如图 7d 所示,部分微纳米分级粗糙度被填平,导致静态接触角下降,因此选择辛基三氯硅烷添加量占无纺布质量分数 25% 左右为宜。

2.5 正交试验

根据单因素对静态接触角的

影响分析,采用正交试验法,以等离子体处理的车速、电压、作用间距、辛基三氯硅烷添加量为因素,选取单因素试验工艺附近的 3 个水平值,做 4 因素 3 水平正交试验,如表 1 所示,正交试验结果以及极差分析如表 2 所示。

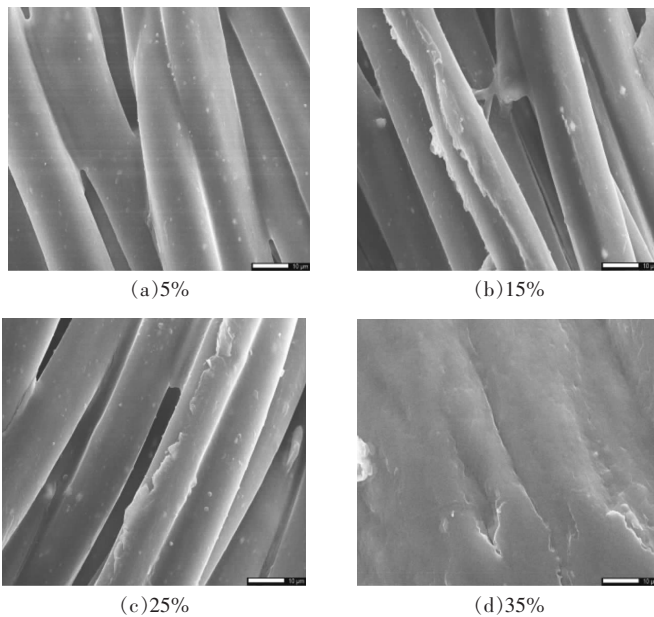
由表 2 可知,影响吸油率与静态接触角的因素为: $B > C > A > D$,优化工艺为 $A_1B_3C_2D_3$,即等离子体处理车速为 5.4 m/min、放电电压为 24 kV、作用间距为 2.4 mm、辛基三氯硅烷添加量为 28%。按此优化工艺做重现性试验,测得无纺布表面的静态接触角为 155.3°,吸油率为 49.30 g/g。

2.6 等离子体处理后比表面积及扫描电镜

圆筒弹力针织布和中空丙纶

针刺无纺布按上述优化工艺进行等离子体处理,处理宽度 1.50 m,得到数据如表 3、图 8 所示。

由于等离子体作用程度和区域可控,作用深度在几个纳米到 100 nm 米之间,而纤维主体性能不受影响,改性效果明显^[19]。由表 3 可知,圆筒弹力针织布的比表面积小于中空丙纶针刺无纺布,经等离子体处理后,差距进一步加大。中空丙纶针刺无纺布经等离子体处理后,表面被刻蚀比表面积增大,部分位置被高能离子击穿,使纤维表面与纤维中空通道相连,大大增加了比表面积和粗糙度。针刺无纺布的多孔性、疏松结构使等离子体作用效果更充分更均匀。本文设计的吸油圈外层是由丙纶长丝与氨纶织成的圆筒针织布,内层由针刺



注:常温常压等离子体处理功率 20 kW、频率 25 kHz、放电电压为 20 kV、作用间距 2.5 mm、车速 6.0 m/min;扫描电镜放大 1 500 倍。

图 7 添加不同质量分数的辛基三氯硅烷后的扫描电镜图

表 1 因素水平表

水平	因素			
	车速(A)/(m·min ⁻¹)	电压(B)/kV	间距(C)/mm	辛基三氯硅烷质量分数(D)/%
1	5.4	18	2.2	24
2	5.8	21	2.4	26
3	6.2	24	2.6	28

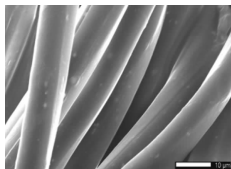
表 2 正交试验结果及极差分析

序号	A	B	C	D	吸油率/(g·g ⁻¹)	静态接触角/(°)
1	1	1	1	1	41.30	150.2
2	1	2	2	2	43.50	151.3
3	1	3	3	3	46.80	153.5
4	2	1	2	3	43.90	151.6
5	2	2	3	1	41.20	150.0
6	2	3	1	2	44.70	152.3
7	3	1	3	2	40.90	149.9
8	3	2	1	3	41.10	150.1
9	3	3	2	1	45.20	152.7
k_1	43.9	42.0	42.4	42.6		
k_2	43.3	41.9	44.2	43.0		
k_3	42.4	45.6	43.0	43.9		
R	1.5	3.7	1.8	1.3		
k_1'	151.7	150.6	150.9	151.0		
k_2'	151.3	150.5	151.9	151.2		
k_3'	150.9	152.8	151.1	151.7		
R'	0.8	2.3	1.0	0.7		

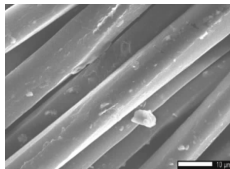
表 3 低温等离子处理前、后的比表面积

样品名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
圆筒弹力针织布	0.353
等离子处理后针织布	6.309
中空丙纶针刺无纺布	2.665
等离子处理后无纺布	13.214

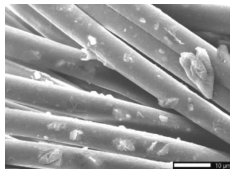
注:常温常压下等离子体处理功率 20 kW、频率 25 kHz、放电电压为 24 kV、作用间距 2.4 mm、车速 5.4 m/min。



(a)未处理



(b)等离子体处理



(c)疏水偶联剂沉积

注:常温常压下等离子体处理功率 20 kW、频率 25 kHz、放电电压为 24 kV、作用间距 2.4 mm、车速 5.4 m/min;扫描电镜放大 1 500 倍。

图 8 丙纶长丝扫描电镜SEM图

中空丙纶无纺布填充而成,利用内外层之间的差动毛细效应和润湿梯度效应,形成吸油附加压力差,实现由外向内的定向传导,在打捞时减少浮油反渗,提高回收成功率^[20]。

由图 8a 可知,未经低温等离子处理前丙纶纤维表面无损伤、光洁干净、无突起颗粒;图 8b 等离子体辉光放电产生高温电子、光子等,刻蚀纤维表面,形成毛细效应,

增加粗糙度和比表面积;图 8c 等离子体冲击使丙纶分子链发生断裂,刻蚀出微纳米分级粗糙度和轰击出来的碎片,经过疏水偶联剂辛基三氯硅烷化学相沉积修饰后,降低其表面能。

2.7 吸油时间及循环使用性能

按优化工艺制备出的超疏水亲油丙纶无纺布 1 g,放入 185 mL 自来水与 65 mL 柴油的混合液中,

记录不同时间点下柴油被吸收的情况,如图 9 所示。

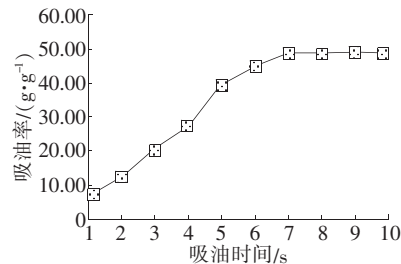


图 9 超疏水亲油丙纶无纺布的吸油情况

当丙纶无纺布置于混合液浮油层上时,水面的柴油被迅速吸附。由图 9 可知,吸油率先随着时间增加而增加,当吸油时间达到 7 s 后,丙纶无纺布的吸油率达到饱和;随着吸附时间的增加,吸油率不再增长。因此,吸油时间选择 7 s。

外层采用含氨纶的紧密针织布,尽量减少内层油分子反渗,内层的中空丙纶无纺布为柴油分子的吸入提供众多通道,其疏松结构提供了更大的储藏空间,易吸附柴油,保油率大。重复 10 次使用,数据如图 10 所示。

由图 10 可知,超疏水亲油丙

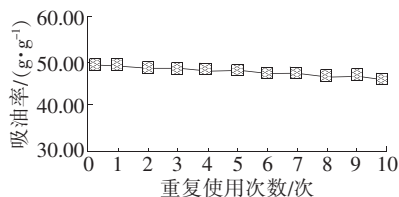


图10 超疏水亲油丙纶无纺布吸油重复使用次数

纶无纺布经脱油再生,重复使用10次后,还具有较高的吸油性能,吸油率仍高达45.90 g/g。这是因为丙纶无纺布经等离子体处理后,引入的极性基团使丙纶的黏结性能和表面能得以改善,通过物理吸附和氢键牢固地将辛基三氯硅烷结合在一起,避免辛基三氯硅烷的脱落,失去超疏水性,提高了重复使用性。

3 结论

等离子体处理丙纶圆筒弹力针织布及无纺布,刻蚀纤维形成众多毛细效应,增加比表面积,加入疏水偶联剂辛基三氯硅烷经化学相沉积修饰,降低其表面能,制备出超疏水亲油丙纶材料,得出如下结论。

3.1 等离子体处理的优化工艺为:车速5.4 m/min,放电电压24 kV,作用间距2.4 mm,辛基三氯硅烷质量分数28%。按此优化工艺做重现性试验,测得静态接触角为155.3°,吸油率为49.30 g/g。

3.2 制备的超疏水亲油丙纶无纺布吸油率达到饱和的时间为7 s。

3.3 超疏水亲油丙纶无纺布经脱油再生并重复使用10次后,还有较高的吸油性能,吸油率仍高达45.90 g/g。

参考文献

[1]罗磊,王晓丽,彭士涛,等.改性三聚氰胺海绵的制备及吸油性能研究[J].应用化工,2018,47(5):912-916.
[2]XUE Z X, CAO Y Z, LIU N, et al. Special wettable materials for oil/water separation[J].Journal of Materials Chemi-

stry A,2014(2):2445-2460.

[3]刘成志,刘建勇.磁控溅射在制备超疏水纺织品中的应用研究[J].针织工业,2022(5):35-39.

[4]徐林,任煜,张红阳,等.涤纶织物表面TiO₂/氟硅烷超疏水层构筑及其性能[J].纺织学报,2019,40(12):86-92.

[5]王洪杰,赵娜,潘显苗,等.超疏水聚酯纤维织物的制备及其油水分离性能研究[J].高分子通报,2022(6):46-53.

[6]陈春晖,许多,李治江,等.疏水亲油复合棉织物的制备及其性能[J].现代纺织技术,2022,30(4):115-123.

[7]封严,苑会萌.石墨烯改性落棉纤维的结构及其吸附性能[J].天津工业大学学报,2018,37(2):1-6.

[8]李维斌,张程,刘军.超疏水棉织物制备及其在油水过滤分离中应用[J].纺织学报,2021,42(8):109-114.

[9]杜国勇,朱成旺,曾文强,等.石墨烯复合改性海绵的制备及其吸油性能[J].环境工程学报,2018,12(3):741-750.

[10]王帅,杨晨曦.疏水/亲油改性柚子皮纤维的制备及其性能研究[J].应用化工,2019,48(6):1321-1325.

[11]刘春,方袁烽,苗笑梅,等.超疏水海绵的制备及油水分离性能研究[J].杭州师范大学学报:自然科学版,2018,17(2):118-123.

[12]单新伟.改性涤纶与抗菌丙纶多功能高弹汗布的开发[J].针织工业,2014(9):37-39.

[13]王然,林彬泽,马乐,等.等离子体聚合改性在丙纶无纺布亲水整理中的应用[J].印染助剂,2023,40(4):42-45.

[14]EEV E. Treatment of textile in a low-temperature gas-discharge plasma[J].Materials Today:Proceedings,2020,30(3):516-519.

[15]朱卫华.低温等离子体预处理对毛织物数码印花的影响[J].针织工业,2022(6):51-54.

[16]WANG Y, ZHANG L, WU J, et al. A facile strategy for the fabrication of a bioinspired hydrophilic-superhydrophobic patterned surface for highly efficient fog-harvesting[J].Journal of Materials Chemistry A,2015,3(37):18963-18969.

[17]WARSINGER D, SWAMINATHAN J, MASWADEH L A, et al. Superhydrophobic condenser surfaces for air gap membrane distillation[J].Journal of Membrane Science,2015,492:578-587.

[18]张小云,张新斌,高秀红,等.等离子体预处理在棉针织物前处理中应用[J].针织工业,2022(7):67-72.

[19]向坤,李扬,陆轴,等.低温等离子体处理芳纶复合材料界面性能研究进展[J].工程塑料应用,2020,48(6):145-149.

[20]王先锋,赵兴雷,林燕燕,等.定向导水纸尿裤面层材料的制备及其性能[J].东华大学学报,2022,48(1):6-11.

收稿日期 2023年12月28日

信息直通车

欢迎访问《针织工业》网上平台

请登录: www.knittingpub.com

《针织工业》网上平台为广大作者及读者搭建了与我刊更紧密沟通的桥梁,为您提供更多服务:

•注册作者,运用远程投稿系统,更快捷地处理您的来稿,使您时时了解自己稿件的情况;

•注册读者,在线阅读期刊内容,学习行业相关知识,掌握前沿技术资料;

•点击登录网上平台,及时了解行业新闻和企业动态。