



等离子体制备自修复超疏水涂层纤维

韩乾翰 张亚容 赖玉玲 徐利云 郭颖 张菁 俞建勇 石建军

Self-healing super-hydrophobically coated fiber prepared by plasma treatment

Han Qian-Han Zhang Ya-Rong Lai Yu-Ling Xu Li-Yun Guo Ying Zhang Jing Yu Jian-Yong Shi Jian-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095212 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210585

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210585>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米结构超疏水表面冷凝现象的三维格子玻尔兹曼方法模拟

Three-dimensional lattice Boltzmann modeling of droplet condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces

物理学报. 2019, 68(3): 030501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181665>

基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法

Laser-induced plasma characterization using self-absorption quantification method

物理学报. 2018, 67(16): 165201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180374>

同轴枪放电等离子体电流片的运动特性研究

Motion characteristics of coaxial gun discharge plasma current sheet

物理学报. 2019, 68(3): 035203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181832>

平行轨道加速器等离子体动力学特性研究

Plasma dynamic characteristics of a parallel-rail accelerator

物理学报. 2018, 67(6): 065201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172403>

高功率微波作用下等离子体中的雪崩效应研究

Avalanche effect in plasma under high-power microwave irradiation

物理学报. 2017, 66(19): 195202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.195202>

黑腔中等离子体相互作用的流体力学现象观测

Observation of hydrodynamic phenomena of plasma interaction in hohlraums

物理学报. 2018, 67(23): 235201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181391>

专题: 等离子体物理及其材料处理

等离子体制备自修复超疏水涂层纤维*

韩乾翰¹⁾ 张亚容¹⁾ 赖玉玲¹⁾ 徐利云¹⁾ 郭颖^{1)2)†}
张菁¹⁾²⁾ 俞建勇³⁾ 石建军¹⁾²⁾

1) (东华大学理学院, 纺织行业先进等离子体物理与技术重点实验室, 上海 201620)

2) (东华大学, 磁约束核聚变教育部研究中心, 上海 201620)

3) (东华大学纺织科学技术创新中心, 上海 201620)

(2021年3月29日收到; 2021年4月5日收到修改稿)

通过低温等离子体聚合交联作用, 制备了基于PDMS@ZnO纳米颗粒复合涂层的超耐久、自修复超疏水涤纶纤维. 研究了制备工艺对超疏水性、自修复性以及涂层的耐久性和稳定性的影响. 结果显示, PET-g-PDMS@ZnO织物表面的水接触角(WCA)可达162.7°, 滚动角(SA)为7.5°, 经过300次水洗循环和1300次摩擦循环后仍然保持超疏水特性, WCA和SA分别为150.0°和35.0°. 分别采用等离子体和加热方法对磨损破坏的涂层进行自修复处理, 结果表明等离子体修复效果明显, 而热修复只在小载荷下效果明显, 并利用扫描电子显微镜、纳米压痕以及X射线光电子能谱测量结果探讨了自修复机理. 该研究为等离子体技术在超疏水织物制备中的开发和应用提供理论和技术支撑.

关键词: 等离子体, 涤纶, 超疏水, 耐久性, 自修复**PACS:** 52.77.-j, 52.77.Bn**DOI:** 10.7498/aps.70.20210585

1 引言

超疏水织物具有超不润湿性和耐磨性, 在个人防护、油水分离和功能性运动服装等方面具有广泛的应用前景^[1]. 超疏水织物的制备通常是通过在纤维上涂覆具有固有粗糙度的低表面能材料来实现的^[2,3], 包括聚硅氧烷^[4,5]、氟化聚合物^[6,7]、氟化纳米粒子(NPs)^[8,9]和浸在聚合物中的NPs^[10-12]. 目前, 市面上的超疏水涂层微/纳表面结构稳定性差, 极易被破坏, 导致其丧失功能特性. 为了提高涂层的机械强度和涂层与纤维之间的附着力, Oh等^[13]和Su等^[14]尝试在涂层与纤维之间引入共价键合或交联; 2010年, Li等^[15]首先报道了一种自修复的超疏水涂层, 自修复功能源于已反应的氟代烷基

硅烷向受损表面进行的迁移/旋转; Zhang等^[16]使用支链硫醇-烯基氟烷基硅氧烷(T-FAS)成功合成了具有快速自我修复能力的稳定的三维(3D)溶胶-凝胶网络涂料. 这些“硬材料”策略, 主要集中在改善纤维或织物上涂层材料的界面结合或涂层自身的强化方面. 研究发现^[17,18], 在等离子体渐变聚合交联过程中, 等离子体中的活性粒子能够在硅氧烷类预聚体浅层表面渗透并诱导产生功能性官能团, 活性基团在低黏度的预聚体中具有自扩散特性, 从而引发硅氧烷类预聚体在厚度方向的渐变交联, 构成了“硬层-渐变层-刚性支撑层”的三层结构, 有效地提高了薄膜的黏结性及耐久性. 本研究主要从“软材料”的可逆适应特性出发, 利用等离子体渐变聚合交联机制, 在纤维上制备纳米颗粒复合涂层, 赋予涤纶纤维自修复、高耐久的超疏水特性.

* 国家自然科学基金(批准号: 11875104, 11475043)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guoying@dhu.edu.cn

2 等离子体制备超疏水涤纶纤维

超疏水涤纶纤维的制备流程如图 1(a) 和 1(b) 所示. 先使用丙酮和去离子水对 100% 机织涤纶织物 (克重: 427 g/m^2) 进行预处理, 去除表面残留的杂质, 并干燥备用. 将 0.05 g 纳米 ZnO 颗粒 (p 型 ZnO 分子量 (M.W.) 为 81.39, 纯度为 99.8%, 颗粒大小为 $(90 \pm 10) \text{ nm}$, 上海麦克林生化科技有限公司) 与 100 mL 无水乙醇 (分析纯, $\geq 99.7\%$, 常州市鸿盛精细化工有限公司) 经超声振荡混合 30 min , 后加入 3.5 g 聚二甲基硅氧烷 (PDMS, M.W. 770, CAS: 9016-00-6, 阿法埃莎 (中国) 化学有限公司), 继续超声振荡混合 30 min , 制成功能单体混合 (PDMS@ZnO) 溶液. 将干燥后的预处理织物浸入上述混合溶液中, 超声处理 10 min 后取出, 干燥备用. 将上述涤纶织物放入低压等离子体设备中进行交联处理, 制成超疏水涤纶织物 (PET-g-PDMS @ZnO).

使用接触角测量仪 (DropMeterTM Profes-

sional A-200, 宁波海曙迈时检测科技有限公司) 对处理前后的试样进行静态接触角测试, 液滴量为 $5 \mu\text{L}$, 拍照时间为 60 s , 分别对每组试样进行 5 次测试, 取平均值. 除静态水接触角外, 滚动角也是评价织物表面疏水性的重要指标之一. 因此为进一步确定织物表面的疏水性能, 参考 Jiang 等^[19] 的测试方法, 使用双面胶将处理后的样品固定于光滑的载玻片表面, 使用移液枪在样品表面放置体积为 $10 \mu\text{L}$ 的去离子水, 不断改变载玻片的倾斜角度, 观察液滴在样品表面的滚动状态, 并记录. 每组样品进行 5 次测试, 取平均值 (SA). 根据国家标准 GB/T 3921-2008 《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》, 在 SW-8 型耐水洗色牢度试验机中对超疏水织物的耐水洗牢度进行测试. 转子转速 $(40 \pm 2) \text{ r/min}$, 温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 洗涤时间为 30 min , 标准皂片溶液浓度为 5 g/L , 浴比 50:1. 依据国家标准 GB/T 3920-2008 《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》, 使用染色摩擦牢度机对试样进行耐磨性能测试.

处理前后纤维的表面形貌变化分别使用扫描电子显微镜 (环境扫描电子显微镜, Quanta250,

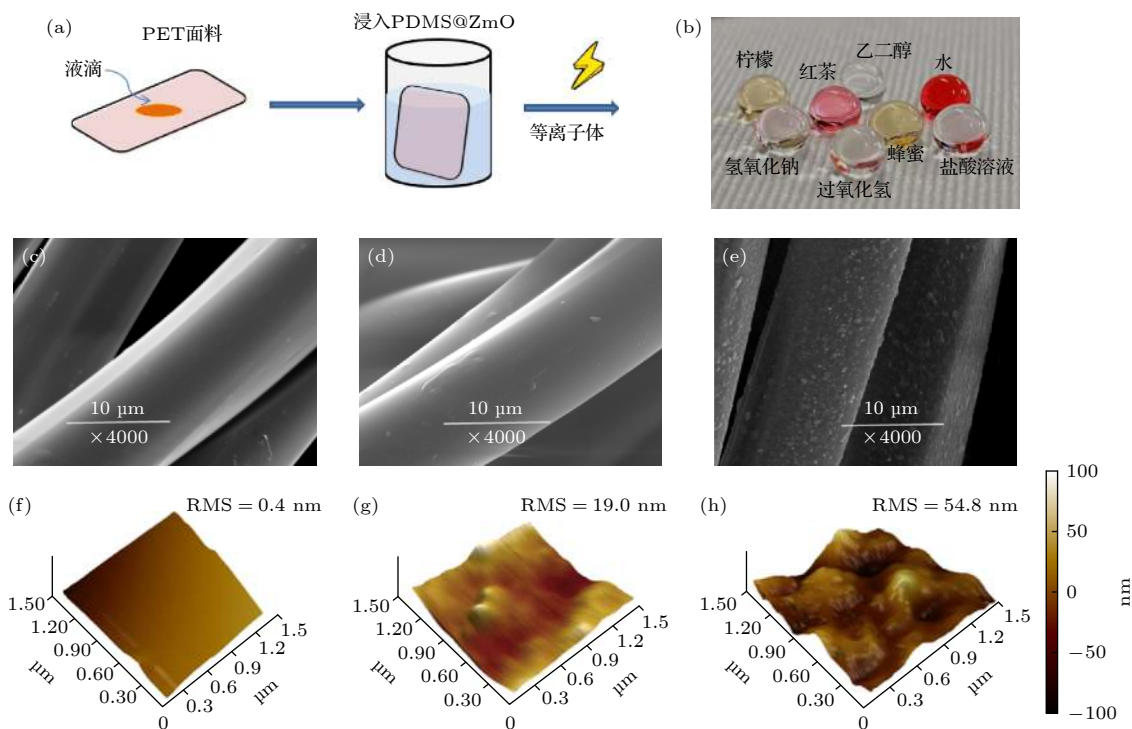


图 1 (a) 超疏水织物的制备流程; (b) 不同液滴在超疏水织物表面的铺展图; 不同纤维表面的 SEM 图像, 其中图 (c)—(e) 分别对应 (c) 涤纶纤维原样, (d) PET-g-PDMS, (e) PET-g-PDMS@ZnO; 不同纤维表面的 AFM 图像, 其中图 (f)—(h) 分别对应 (f) 涤纶纤维原样, (g) PET-g-PDMS, (h) PET-g-PDMS@ZnO

Fig. 1. (a) Preparation process of superhydrophobic fabric. (b) Spreading image of different droplets on the surface of superhydrophobic fabric. SEM images of different fiber surfaces: (c) Untreated; (d) PET-g-PDMS; (e) PET-g-PDMS@ZnO. AFM images of different fiber surfaces: (f) Untreated; (g) PET-g-PDMS; (h) PET-g-PDMS@ZnO.

捷克 FEI; 场发射扫描电子显微镜, Hitachi S-4800, 日本日立) 和原子力显微镜 (Multimode Nanoscope-IIIa, Bruker, 德国) 进行测试. 采用 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS, AXIS UltraDLD, 岛津 Kratos 公司, 日本) 对处理前后织物表面化学组分的变化进行测试. 采用纳米压痕仪 (G200, Agilent, 美国) 对涂层的硬度进行测试. 使用反复加载-卸载的模式, 压头为 Berkovich (金刚石三棱锥) 压头, 其尖端曲率半径为 20 nm, 在测试涂层的不同位置随机寻找 20 个测试点取平均值. 对所有样品设定 10 nm/s 的恒位移速率, 测试深度为 200 nm.

3 结果与讨论

3.1 超疏水涂层表面及工艺探讨

为观察等离子体处理前后涤纶纤维表面形貌变化, 利用 SEM 进行表征. 图 1(c) 为未经处理的涤纶纤维, 表面光滑且基本无杂质. 图 1(d) 是浸渍 PDMS 涂层后, 再进行等离子体处理的涤纶纤维 (以下简称 PET-g-PDMS), 可以明显地看到表面覆盖了一层均匀紧密薄膜, 完整包裹在纤维表面, 可看到有少量凸起的白点. 图 1(e) 为浸渍 PDMS@ZnO 涂层后, 再进行等离子体处理后的涤纶纤维 (以下简称 PET-g-PDMS@ZnO), 可以看

到 ZnO 纳米颗粒均匀分散在涤纶纤维表面.

为表征处理前后纤维表面的粗糙度, 采用原子力显微镜 (AFM) 对纤维表面形貌进行了检测, 图 1(f)—(h) 分别是涤纶纤维原样、PET-g-PDMS 纤维以及 PET-g-PDMS@ZnO 纤维表面的 AFM 图像. 结果表明, 与原纤维相比, PET-g-PDMS 纤维的表面粗糙度略有改善, 均方根粗糙度 (RMS) 由 0.4 nm 提高到 19.0 nm. 但是 PET-g-PDMS@ZnO 纤维表面的粗糙度与原样相比有很大提升, RMS 从 0.4 nm 提高到了 54.8 nm. 这说明氧化锌纳米颗粒的加入增加了纤维的表面粗糙度.

为确定等离子体参数对 PET-g-PDMS@ZnO 织物表面的疏水性的影响, 对不同条件处理后涤纶织物表面的性能进行测试, 结果如图 2 所示. 由图 2(a) 可知, 随着气体压强的不断增大, 超疏水涂层涤纶织物的水接触角 (WCA) 呈现先增大后减小的趋势, 并在 50 Pa 时出现最大值 162.6°. 这主要是由于气体压强影响了电子能量, 当压强较低时, 等离子体的加热机制主要为随机加热, 因此电子能量获得增长; 当压强超过一定值时, 电子与中性分子之间的碰撞频率加大, 电子能量反而降低. 根据图 2(a), 最佳的气体压强在 50 Pa 左右.

如图 2(b) 所示, 随着放电功率的增大, PET-g-PDMS@ZnO 织物的 WCA 呈现先增大后减小

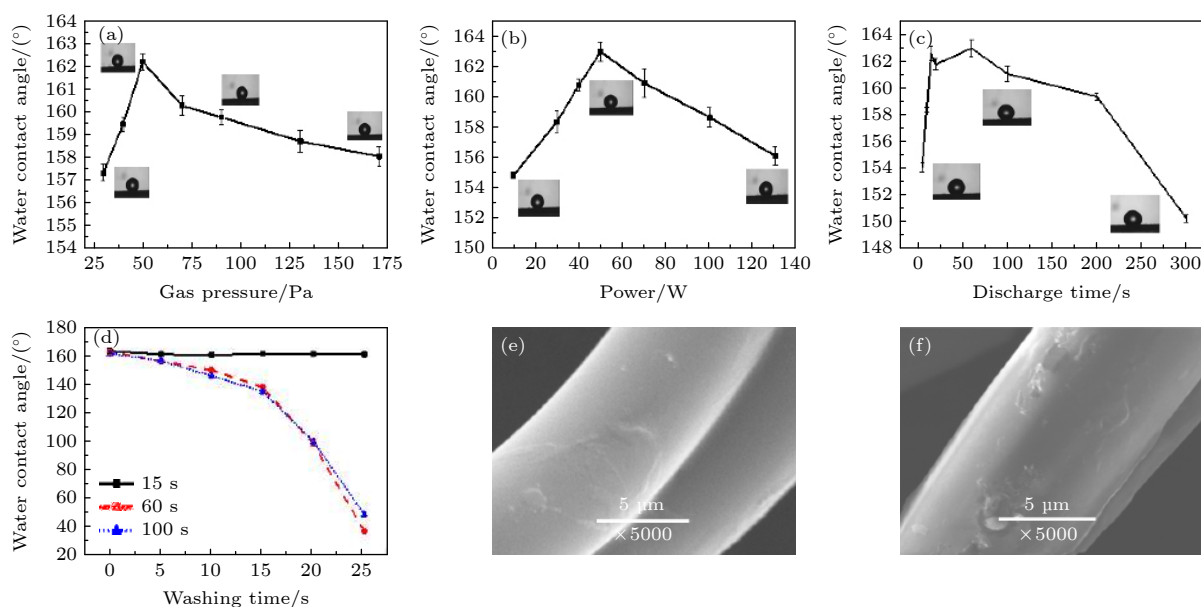


图 2 (a) 气体压强、(b) 功率、(c) 放电时间和 (d) 循环次数对 PET-g-PDMS@ZnO 织物水接触角的影响; 不同放电时间处理的纤维表面的 SEM 图像, 其中图 (e), (f) 对应的放电时间分别为 (e) 15 s; (f) 100 s

Fig. 2. Effects of (a) gas pressure, (b) power, (c) discharge time, and (d) washing times on the WCA of PET-g-PDMS@ZnO fabric; SEM images of fiber surface treated with different discharge time: (e) 15 s; (f) 100 s.

的趋势,并在功率为 50 W 时,接触角达到最大值 160.4°. 织物的 WCA 之所以随着放电功率的增大呈现先增后减的趋势,是由于等离子体放电功率会影响腔体内电子温度和密度^[20]. 等离子体腔体中的中性粒子通过与电子碰撞后转变为激发态而获得反应活性,随放电功率的增加,放电强度和其中的电子能量也会增加,提高了激发态粒子的活性和碰撞频率,因此等离子体处理纤维及其表面超疏水膜的效果越明显. 随着放电功率的进一步增加,放电强度和其中的电子能量也会相应增加,但等离子体腔体中的激发态粒子间的碰撞也会进一步加剧,此时在电离、激发、碰撞以及分解的过程中,粒子的能量也损失得更快,对纤维及其表面超疏水薄膜的作用效果反而会下降. 根据图 2(b) 可知,功率为 50 W 为较佳的处理工艺参数.

如图 2(c) 所示,随着放电时间的增加,涤纶织物的 WCA 呈现先增后减的趋势. 当处理时间从 5 s 增至 10 s 时,织物的 WCA 急剧上升. 当处理时间为 15—100 s 时,织物的 WCA 在 161° 上下波动. 但当处理时间超过 200 s 时,织物的 WCA 急

剧下降. 此外,对处理时间为 15, 60 和 100 s 下制备的超疏水涂层涤纶织物进行了涂层耐水洗测试. 如图 2(d) 所示,当处理时间为 60 和 100 s 时,织物的 WCA 在经过 10 次循环后便开始剧烈下降,并在水洗 25 次循环之后,织物由超疏水变为亲水. 图 2(e) 和图 2(f) 为 SEM 拍摄的不同处理时间下的 PET-g-PDMS 纤维表面图. 由图 2(e) 可知,当处理时间为 15 s 时,纤维表面的疏水薄膜均匀紧致;由图 2(f) 可知,当处理时间为 100 s 时,纤维表面的薄膜出现剥皮现象,成为膜层结构被破坏的突破口,导致涂层织物在水洗 10 次循环后,其 WCA 剧烈下降. 随处理时间的增加,织物表面 PDMS 膜的渐变层逐渐交联硬化成为硬层^[14],同时,由于中间起缓冲作用的渐变层减少,导致织物表面超疏水膜耐水洗性能下降. 综合图 2(c)—(f) 的分析可知,等离子体处理时间为 15 s 时,处理效果较好.

3.2 超疏水涤纶织物自修复性能

图 3(a) 中实线反映了 PET-g-PDMS@ZnO 织物在载荷 $P = 44.8$ kPa 下,摩擦次数与织物

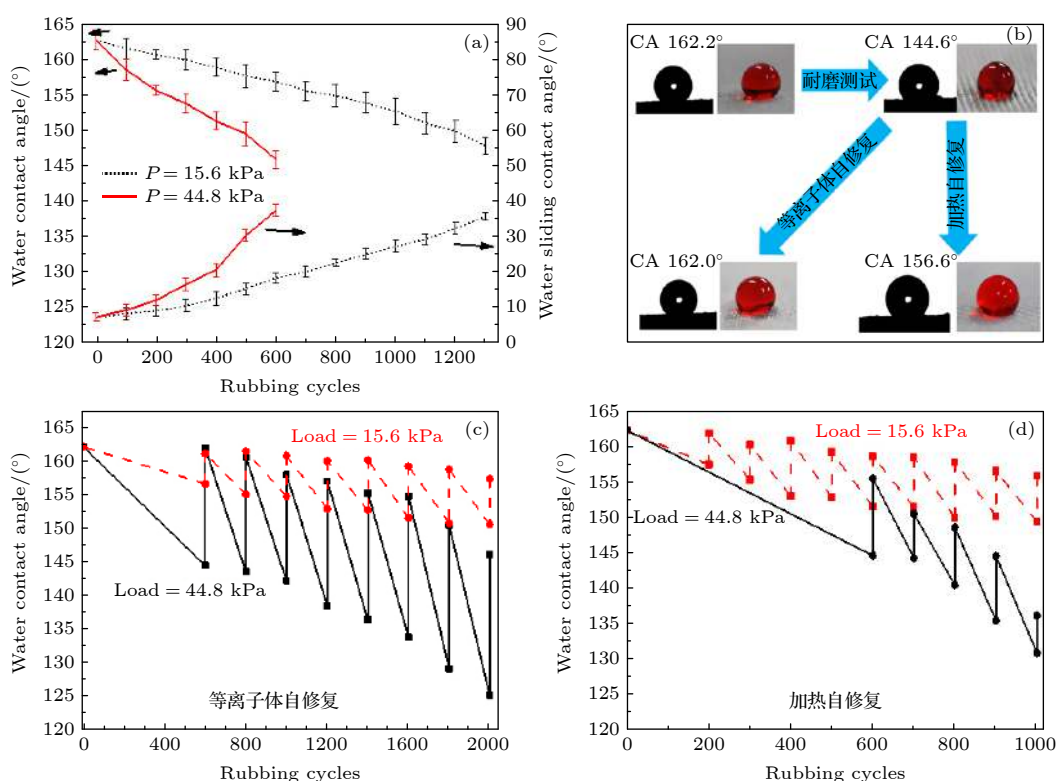


图 3 (a) 水接触角和滚动角与摩擦循环之间的关系; (b) 自修复流程图; 水接触角与 (c) 等离子体和 (d) 加热自修复循环次数之间的关系

Fig. 3. (a) Relationship of WCA and sliding angle to friction cycle; (b) self-healing flow chart; relationship of WCA to the number of (c) plasma and (d) heating self-healing cycles.

WCA 之间的关系. 可以看出, 随着摩擦次数的增加, PET-g-PDMS@ZnO 织物的 WCA 呈现逐渐下降的趋势, SA 呈现逐渐增加的趋势. 织物在承受 600 次摩擦循环之后, WCA 和 SA 分别由 162.7° , 7.5° 变化为 145.9° , 37.5° . 图 3(a) 中虚线反映了 PET-g-PDMS@ZnO 织物在载荷 $P = 15.6$ kPa 下, 摩擦次数与织物 WCA 之间的关系. 可以看出, 织物在承受 1300 个摩擦循环后, WCA 和 SA 分别由 162.7° , 7.5° 变化为 147.8° , 35.8° . 15.6 kPa 的载荷相当于人用手指触摸或摩擦织物时产生的接触压力的 3 倍, 是卧床时人体皮肤与床垫之间压力的 2 倍^[5], 耐摩擦测试结果显示织物在实际应用过程中可以抵抗 1300 次以上的摩擦循环, 具有较好的耐摩擦性能.

如图 3(b) 所示, 对所制备的织物进行磨损破坏之后采用两种修复途径, 分别为等离子体修复 (处理工艺为: 气体压强 50 Pa, 放电功率 50 W, 放电时间 15 s) 和加热自修复 (温度 80°C , 以 30 min 为一次加热循环), 结果如图 3(c) 和图 3(d) 所示.

如图 3(c) 中实线所示, 当载荷为 44.8 kPa 时, 织物经过 600 次摩擦循环之后, WCA 由 162.2° 下降为 144.6° , 被首次破坏的 PET-g-PDMS@ZnO 涂层织物在经过 Ar 等离子体修复处理 15 s 之后, WCA 恢复到 162.0° . 且即使经过 7 次等离子体修复循环, 累计 1800 次摩擦循环后, 织物的 WCA 仍然可以恢复到 150.6° , 显示出较好的自修复性能. 如图 3(c) 中虚线所示, 当载荷为 15.6 kPa 时, 织物经过 600 次摩擦循环之后, WCA 由 162.2° 下降为 156.8° , 在经过 8 次等离子体修复循环后, 累计 2000 次摩擦循环后, 织物的 WCA 仍然可以恢复到 157.5° , 基本保持不变. 对比图 3(c) 中两条曲线可知, 等离子体法处理后的织物修复效果优良, 且相比于大载荷, 当织物在小载荷下摩擦时, 涂层受到的损坏较小, 自修复效果也较好.

图 3(d) 中, 虚线和实线分别代表了织物在载荷为 15.6 和 44.8 kPa 下, 织物的 WCA 与加热修复循环次数之间的关系. 在 44.8 kPa 下, 涂层由于受到较大的破坏, 在经过 5 次加热修复循环, 累计 1000 次摩擦循环后, WCA 由 162.4° 下降为 136.6° , 失去超疏水性能. 而当减小摩擦载荷至 15.6 kPa, 织物又表现出较强的自修复弹性, 在经过 9 次加热修复循环, 累计 1000 次摩擦循环后, 织物的 WCA 由 162.4° 变为 156.0° , 基本保持不变, 显示出较好

的自修复性能. 从以上分析可知, 在涂层受到较小破坏时, 若能及时进行修复, 可以使 PDMS@ZnO 涂层始终保持一个较好的状态, 从而延长 PET-g-PDMS@ZnO 织物的使用寿命. 同时也可知, 无论是等离子体法还是加热法, 都可使受到破坏的涂层实现修复. 但在载荷为 44.8 kPa 时, PDMS@ZnO 涂层薄膜的加热自修复效果较差, 说明在涂层受到的破坏较为严重时, 加热提供的能量已经不足以让薄膜完成自修复.

3.3 超疏水涤纶织物自修复机理探讨

为确定超疏水涤纶织物表面的超疏水机理, 分别使用环境扫描电子显微镜和纳米压痕测试仪对 PET-g-PDMS@ZnO 织物的表面形貌和等离子体诱导交联 PDMS 膜的硬度进行测试, 结果如图 4 所示.

由图 4(b) 可知, PET-g-PDMS@ZnO 织物在 44.8 kPa 下进行 400 次摩擦循环后, 织物表面的 PDMS@ZnO 涂层出现局部的剥离现象. 破坏后的 PDMS@ZnO 涂层经过 Ar 等离子体修复处理 15 s 之后, 可基本恢复到初始状态 (图 4(c)). 将破坏后的 PDMS@ZnO 涂层在 80°C 的烘箱中加热 30 min 后, 被剥离的 PDMS@ZnO 涂层也可以重新黏附在纤维表面 (图 4(d)). 通过对比图 4(c) 和图 4(d) 可知, 等离子体处理和加热处理后的涂层薄膜形态不一致.

已知杨氏模量越大, 表示所测物体的硬度越大, 则该物体抵抗机械外力破坏的能力就越强, 也就是其极限强度越大. 如图 4(e) 所示, 可将 PDMS 膜的硬度分布分成 3 个区. 第 1 个区域范围为 0—76 nm, 此时杨氏模量出现先增后减的不稳定现象, 这是探针需要深入到样本中以满足测试标准造成的测试误差, 在实验分析时应该舍弃^[21]. 第 2 个区域范围为 76—210 nm, 此时探针在调整, 检测结果不稳定. 第 3 个区域范围为 210—560 nm, 此时探针测试结果稳定, 且可以看出随着探针的深入, 涂层的杨氏模量从 4.2 GPa 下降到 2.8 GPa, 说明从表面到内部, PDMS 膜随测试深度的增加其硬度逐渐减小, 即经等离子体诱导交联处理后, 涤纶织物表面的 PDMS 膜具有上硬下软的渐变结构. 由此可以推测, 当外表面硬涂层被机械磨损破坏后, 内层的软质涂层裸露出来; 或者当局部破坏后, 其他部位存留的 PDMS 分子可以作为自愈剂补充到破损部位, 这是自修复功能得以实现的基础.

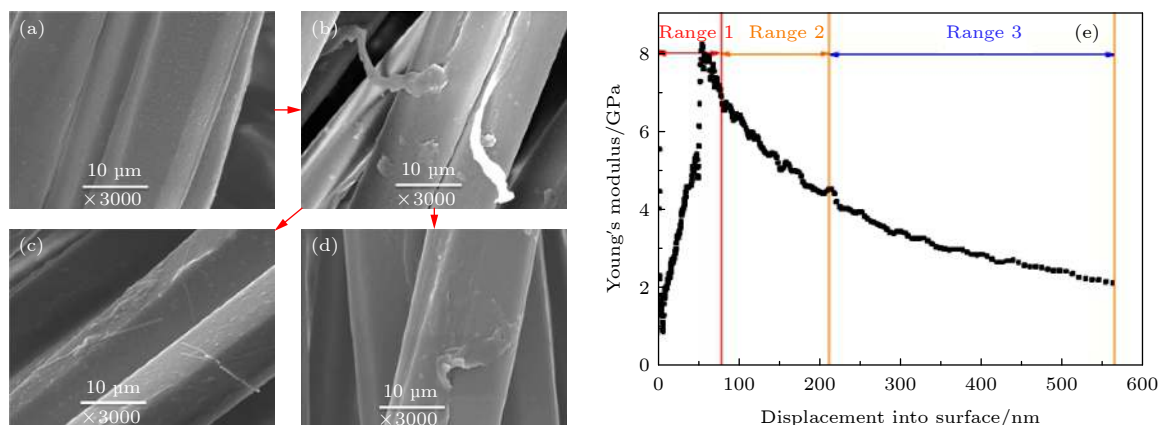


图 4 PET-g-PDMS@ZnO 纤维自修复前后 SEM 图像, 其中图 (a)—(d) 分别对应 (a) PET-g-PDMS@ZnO 纤维原样, (b) 摩擦 400 次后, (c) 等离子体处理修复后, (d) 加热 (80 °C, 30 min) 修复后; (e) PDMS 膜的纳米压痕

Fig. 4. SEM images of PET-g-PDMS@ZnO fiber before and after self-healing: (a) PET-g-PDMS@ZnO fiber; (b) 400 rubs; (c) plasma treatment; (d) heating (80 °C, 30 min). (e) Nanoindentation of PDMS film on the surface of PET-g-PDMS fiber.

为确定自修复形成的化学变化因素, 利用 XPS 技术对等离子体法实现自修复前后的织物进行表面化学组分测试并分析, 结果如图 5 和表 1 所示. 由图 5(c) 可知, PET-g-PDMS@ZnO 织物经过 400 次摩擦循环后, XPS 窄谱图中出现了 O—C=O 键, 这是由于摩擦导致织物的涂层出现破损, 涤纶纤维裸露出来. 由图 5(d) 可知, 将被磨损破坏的涂层织物进行等离子体修复后, O—C=O 键消失, 有以下两方面的原因: 首先, XPS 测试的只是织物表

层, 当自修复完成后, PDMS 薄膜形成, 覆盖在涤纶大分子表面; 其次, 结合表 1 的数据, 在等离子体修复完成后, C=O 的含量由 10.29 下降为 7.51, 而 C—C 键从 84.04 上升为 92.49, O—C=O 键与其他化学键之间发生了转化, 形成了新的化学键. 因此, 等离子体法自修复的机理: 当 PDMS@ZnO 涂层外表面的硬涂层被机械磨损破坏后, 内表面的 PDMS 软涂层被裸露出来, 在等离子体高能粒子的轰击下, 涤纶纤维表面的大分子化学键被破

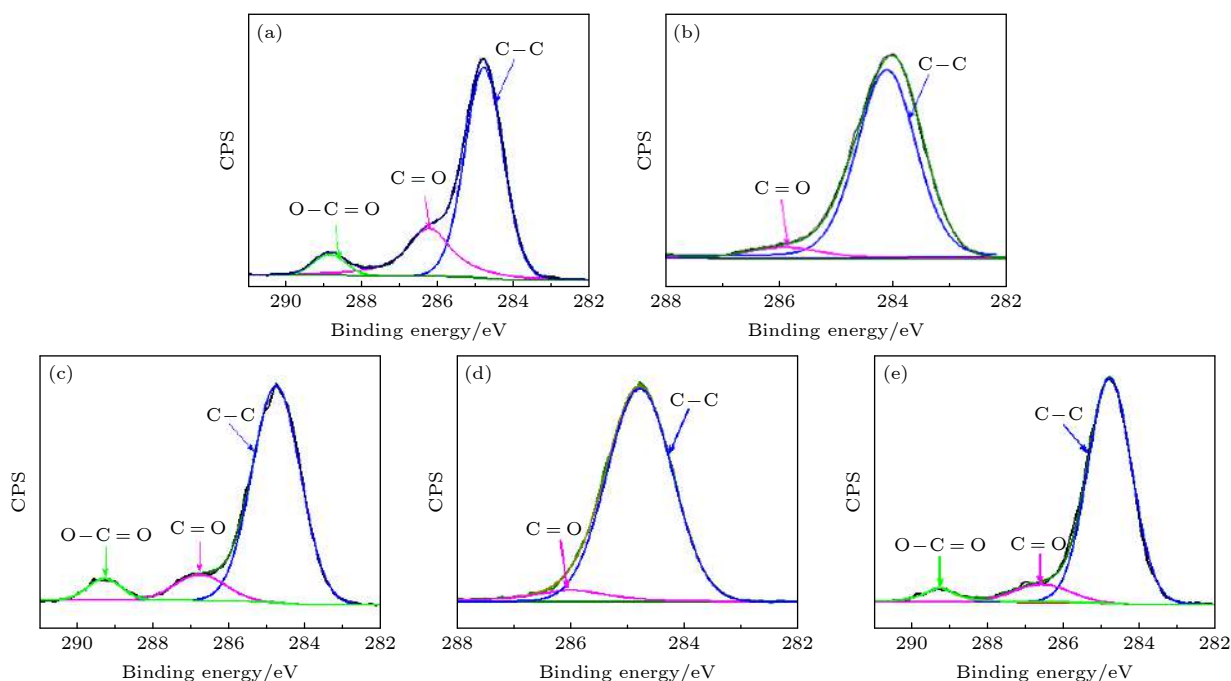


图 5 自修复前后织物表面 C 1s 元素的 XPS 图像 (a) 原样; (b) PET-g-PDMS@ZnO 织物; (c) 摩擦 400 次; (d) 等离子体法修复; (e) 加热法修复

Fig. 5. XPS images of C 1s elements on the fabric surface before and after self-healing: (a) Fabric; (b) PET-g-PDMS@ZnO fabric; (c) rubbing 400 times; (d) plasma repairing; (e) heating repair.

表 1 不同样品表面元素含量
Table 1. Surface element content of different samples.

结合能/eV	化学键	原样	PET-g-PDMS@ZnO织物	摩擦400次	等离子体法修复	加热法修复
289.3	O—C=O	8.94	—	5.67	—	3.23
286.8	C=O	18.56	6.75	10.29	7.51	9.54
284.8	C—C	72.51	93.25	84.04	92.49	89.23

坏, 分子结构中的 O—C=O 键以及 C—C 键由于化学键能比较低被首先破坏且形成活性位点; 同时, PDMS 在等离子体的轰击下分解产生的 Si—O 键、C—Si 键以及 C—H 等化学键, 与上述涤纶纤维分子中的活性位点发生化学键合反应, 形成 C—C 烷基长链. C—C 烷基长链的形成, 增加了涂层的硬度, 从而使织物重新获得超疏水性以及抗机械破坏力, 实现涂层的自修复.

通过对比图 5(a)、图 5(c) 和图 5(e) 可知, 加热前后, 织物表面 C 1s 元素的官能团种类没有发生变化, 这表明加热修复过程没有发生化学反应. 由表 1 可知, 自修复前后 O—C=O 键的含量由 5.67 下降为 3.23, C=O 的含量基本不变, 而 C—C 键的含量从 84.04 上升为 89.23. C—C 键含量的增加说明在加热过程中, 烷基长链在获得外界能量后, 分子运动、迁移到表面, 当 PDMS@ZnO 涂层的局部外表面的硬涂层被机械磨损破坏后, 其他部位留存的 PDMS 分子迁移到该部位进行补充, 从而保证了涂层薄膜的完整性, 从而实现了自修复.

4 结 论

综上所述, 研究展示了一种简单、无氟的方法, 通过低温等离子体聚合交联, 制备基于 PDMS@ZnO 纳米颗粒复合涂层的超耐久、自愈合超疏水织物的方法. 探究了制备工艺、超疏水性、自修复性以及涂层的耐久性, 通过对界面黏弹性层进行可逆性调节, 以适应清洗/摩擦过程中的机械磨损和剪切力. 所制备的 PET-g-PDMS@ZnO 织物在经过 300 次水洗循环、1300 次摩擦循环后 WCA 仍然保持在 150°左右, 说明涂层具备优良的稳定性. 通过加热/等离子处理后显示出良好的自愈能力. 研究发现等离子体法与加热法实现自修复的机理不同, 等离子体处理下的自修复是由于发生了键合反应, 而在加热下实现的自修复是由于发生了长链烷基分子的迁移. 研究不仅证明了表面形貌和梯度模量的柔软

自适应性是实现其超耐久、超疏水织物的可能性, 而且还将为本文提出的方法扩展到其他材料创造超耐久多功能可穿戴设备提供了参考.

参考文献

- [1] Dimitrakellis P, Gogolides E 2018 *Adv. Colloid Interface Sci.* **254** 1
- [2] Tsougeni K, Vourdas N, Tserepi A, Gogolides E, Cardinaud C 2009 *Langmuir* **25** 11748
- [3] Wang B, Nian J Y, Tie L, Zhang Y B, Guo Z G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 146801 (in Chinese) [王奔, 念敬妍, 铁璐, 张来斌, 郭志光 2013 *物理学报* **62** 146801]
- [4] Liu H, Huang J Y, Chen Z, Chen G Q, Zhang K Q, Al-Deyab S S, Lai Y K 2017 *Chem. Eng. J.* **330** 26
- [5] Zimmermann J, Reifler F A, Fortunato G, Gerhardt L C, Seeger S 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3662
- [6] Deng B, Cai R, Yu Y, Jiang H Q, Wang C L, Li J A, Li L F, Yu M, Li J Y, Xie L D, Huang Q, Fan C H 2010 *Adv. Mater.* **22** 5473
- [7] Xue C H, Li X, Jia S T, Guo X J, Li M 2016 *RSC Adv.* **6** 84887
- [8] Liu S, Zhou H, Wang H X, Yang W D, Shao H, Fu S D, Zhao Y, Liu D Q, Feng Z H, Lin T 2017 *Small* **13** 1701891
- [9] Kong L Z, Tu K K, Guan H, Wang X Q 2017 *Appl. Surf. Sci.* **407** 479
- [10] Fu S D, Zhou H, Wang H X, Ding J, Liu S, Zhao Y, Niu H T, Rutledge G C, Lin T 2018 *RSC Adv.* **8** 717
- [11] Abbas R, Khereby M A, Sadik W A, El Demerdash A G M 2015 *Cellulose* **22** 887
- [12] Zhao Q, Wu L, Huang H, Liu Y C 2016 *Mater. Des.* **92** 541
- [13] Oh J H, Ko T J, Moon M W, Park C H 2017 *RSC Adv.* **7** 25597
- [14] Su X J, Li H Q, Lai X J, Zhang L, Wang J, Liao X F, Zeng X R 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 28089
- [15] Li Y, Li L, Sun J Q 2010 *Angew. Chem.Int. Ed.* **49** 6129
- [16] Zhang H, Hou C P, Song L X, Ma Y, Ali Z, Gu J W, Zhang B L, Zhang H P, Zhang Q Y 2018 *Chem. Eng. J.* **334** 598
- [17] Xu L Y, Yang L L, Yang S, Xu Z, Lin G J, Shi J J, Zhang R Y, Yu J Y, Ge D T, Guo Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 6758
- [18] Lee J, Hwang S, Cho D H, Hong J, Shin J H, Byun D 2017 *Appl. Surf. Sci.* **394** 543
- [19] Jiang C, Liu W Q, Yang M P, Liu C H, He S, Xie Y K, Wang Z F 2019 *Appl. Surf. Sci.* **463** 34
- [20] Zhao N, Xie Q D, Weng L H, Wang S Q, Zhang X Y, Xu J 2005 *Macromolecules* **38** 8996
- [21] Qian Z Y, Risan J, Stadnick B, McKenna G B 2018 *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **56** 414

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Self-healing super-hydrophobically coated fiber prepared by plasma treatment*

Han Qian-Han¹⁾ Zhang Ya-Rong¹⁾ Lai Yu-Ling¹⁾ Xu Li-Yun¹⁾
Guo Ying^{1)2)†} Zhang Jing¹⁾²⁾ Yu Jian-Yong³⁾ Shi Jian-Jun¹⁾²⁾

1) (*Textiles Key Laboratory for Advanced Plasma Technology and Application, College of Science, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

2) (*Magnetic Confinement Fusion Research Center of Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

3) (*Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

(Received 29 March 2021; revised manuscript received 5 April 2021)

Abstract

The ultra-durable, self-healing superhydrophobic polyester fabric based on ZnO@PDMS nanoparticle composite coating (PET-g-PDMS@ZnO fiber) is prepared by low-temperature plasma polymerization. The influences of the preparation process on the superhydrophobicity, self-healing property, durability and stability of the coating are studied. The results show that the water contact angle on the surface of PET-g-PDMS@ZnO fabric can reach 162.7°, and the sliding angle is 7.5°. After 300 washing cycles and 1300 rubbing cycles, the superhydrophobic property is still maintained. Both plasma method and heating method are used to repair the worn coating, and it is found that the repair effect of plasma is obvious, while the heating repair is effective only in the case of small loads. Moreover, scanning electron microscope, nanoindentation and X-ray photoelectron spectroscopy measurement are used to explore the self-healing mechanism. This research provides the theoretical and technical support for the development and application of plasma technology in the preparation of superhydrophobic fabrics.

Keywords: plasma, polyester, superhydrophobic, durability, self-healing

PACS: 52.77.-j, 52.77.Bn

DOI: 10.7498/aps.70.20210585

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11875104, 11475043).

† Corresponding author. E-mail: guoying@dhu.edu.cn