聚偏氟乙烯制备超疏水纺织品的研究进展

王　萌，王敏莲

（国家知识产权局专利局专利审查协作广东中心，广东 广州 510000）

摘　要：对 PVDF 制备超疏水纺织品进行了综述，简要介绍了超疏水表面的概念，着重介绍了 PVDF 制备超疏水纺织品的相分离原理；对单独使用 PVDF 成形、PVDF 与其他聚合物共混、复合膜结构等重要技术进行了归纳；并对 PVDF 超疏水纺织品研究方向进行了展望。

关键词：PVDF；超疏水；相分离；粗糙结构；低表面能

中图分类号：TQ340.64　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1673－0356(2019)07－0001－02

在纺织品上构建超疏水表面，以便将其用于篷布、露天帐篷、雨伞等用品和工业产品中，逐渐受到人们的关注。要实现超疏水功能，通常先采用溶胶－凝胶法、刻蚀法、表面沉积法等几种方法在纺织品表面形成粗糙结构，然后在粗糙结构上修饰低表面能组分。虽然以上方法可以制得超疏水表面，但在广泛应用中还存在一些问题，如需要特定的设备和苛刻的条件，通过多步工艺，操作比较复杂，成本相对较高，且制备的超疏水表面耐摩擦性差。而聚偏氟乙烯 PVDF 作为超疏水助剂，不仅具有突出的耐酸碱、耐腐蚀特性，还能一步法即可实现粗糙结构并降低纺织品表面能，大大简化工艺，提高生产效率。本文就 PVDF 制备超疏水纺织品的相分离原理、PVDF 制备超疏水纺织品的重要技术作了归纳，同时对 PVDF 超疏水纺织品研究方向进行了展望。

1　超疏水表面简介

超疏水表面通常指水滴在固体表面的静态接触角大于 150°而滚动角小于 10°的表面。超疏水表面是基于“荷叶效应”，荷叶等植物的表面具有微结构的乳突，乳突上覆盖有疏水性蜡质晶体，在这种微纳米的粗糙结构和低表面能的共同作用下，滴在荷叶表面的水珠极易滚落，水滴滚动时会带走表面的污染物或尘埃，从而实现超疏水自清洁。目前，制备超疏水纺织品的途径主要有 2 种：(1)在低表面能物质上构筑粗糙结构；(2)在粗糙表面修饰含氟、硅基团的低表面能物质。

2　PVDF 制备超疏水纺织品的相分离原理

采用 PVDF 制备超疏水纺织品，是通过相分离的原理实现的。该技术主要是将 PVDF 溶解于溶剂中制得 PVDF 溶液，用于纺织品处理，然后将处理后的纺织品放入 PVDF 的非溶剂中凝固，非溶剂会向纺织品表面的 PVDF 溶液内扩散，PVDF 溶液中的溶剂会向凝固浴中的非溶剂扩散，从而产生相分离。相分离过程中，形成多级微纳复合粗糙结构，加上 PVDF 的疏水性，在两者共同作用下制得超疏水纺织品；采用 PVDF 制备疏水纺织品可以同步实现粗糙结构的构建和低表面能聚合物的引入，简化了工艺条件，节能减排，有利于提高生产效率。

3　PVDF 制备超疏水纺织品的重要技术

3.1　单独使用 PVDF 成形

单独使用 PVDF 一步法制备超疏水纺织品，是利用 PVDF 相分离时，同时形成粗糙结构并降低织物表面能，无需添加其他纳米颗粒。例如，陕西科技大学的薛朝华等[1]采用一步法制备了一种耐磨超疏水纺织品，其采用 PVDF 的 N，N 二甲基乙酰胺和邻苯二甲酸二辛酯混合溶剂处理液，浸透纺织品，然后于乙醇溶液中浸渍，最后取出干燥，制得的超疏水纺织品经过 2 000 次摩擦、24 h 酸/碱溶液浸渍、100 h 紫外辐射后，水滴接触角仍大于 150°，具有优异的超疏水稳定性。该方法制备的超疏水纺织品虽然耐磨性好，但是整个工艺中大量采用有机溶剂，污染比较大。而天津工业大学的李先锋等[2]采用的是水进行凝固，促进相分离，而不添加乙醇，从而降低了有机溶剂用量，节省了成本，降低了污染，且该工艺不需要特殊设备，有利

收稿日期：2019-04-09；**修回日期**：2019-04-20

作者简介：王　萌(1987-)，女，助理研究员，硕士研究生，主要研究方向为功能纺织品，E-mail：470961642@qq.com。

于进行规模化生产。

3.2 PVDF 与其他聚合物共混

仅采用 PVDF 一步法虽然能制得超疏水表面，但是 PVDF 的链段结构为 $-CH_2-CF_2-$，没有可与纺织品反应的活性基团，因此 PVDF 与纺织品的结合牢度不理想，且超疏水表面在纺织品上仅是一层膜结构，在使用过程中该膜受损，则超疏水性能被破坏。为此，一些研究人员在 PVDF 的处理液中，进一步添加其他化合物，利用其疏水性或交联性，可进一步改善纺织品的超疏水和 PVDF 在纺织品上的固着性。例如，李幸等[3]在 PVDF 的 DMF/THF 处理液中进一步添加了聚二甲基硅氧烷 PDMS，采用 PVDF 和 PDMS 作为处理液主要成分整理涤纶织物，PDMS 的使用能进一步提高织物的疏水性，该方法最终制得的超疏水纺织品耐酸碱、耐摩擦，且接触角可达到 164.4°、滚动角小于 4°。王建华等[4]采用 PVDF、活性聚二甲基硅氧烷、分相聚合物、孔径调节剂的混合液处理无纺布，于凝固浴中固化成型后，浸入交联剂水溶液，取出加热促进交联反应，最后再进行真空热处理。该方法使用交联剂，能促进 PVDF 和其他成分在纺织品表面的固着，从而强化膜的疏水稳定性和耐久性。

3.3 复合膜结构

为了提高 PVDF 疏水表面的耐久性，避免该表面在使用中受损，另一种方法是采用 PVDF 和其他聚合物处理纺织品，形成 PVDF 膜和其他聚合物膜，利用多层膜结构改善纺织品的疏水性，或者赋予纺织品疏水性之外的其他性能。例如，江润生等[5]先将 PP 无纺布采用 PVDF 溶液处理，然后进行相分离，再采用氟碳聚合物疏水改性剂的水溶液进行疏水改性。该方法在无纺布上先后形成了 PVDF 膜和氟碳聚合物膜，两层膜的结构改善了纺织品的超疏水性。丁晓斌等[6]研究了一种超疏水纺织品，具有一层控制复合膜孔径大小的多孔支撑层，然后采用聚偏氟乙烯－六氟丙烯共聚物 PVDF-HFP 通过相分离制得超疏水层，其在纺织品表面形成了微孔膜和疏水膜的复合膜结构，该复合膜性能稳定、机械强度高，能用于液体脱气、除泡、膜蒸馏等行业。

4 展望

目前，虽然 PVDF 制备超疏水纺织品的研究报道逐渐出现，但因 PVDF 是基于相分离原理制备超疏水表面的，采用大量的有机溶剂是不能避免的，研究不同有机溶剂和非溶剂的配合作用，在保证超疏水性的前提下，选择对人体危害小的有机溶剂和非溶剂，是急需解决的问题。另外，因 PVDF 对纺织品的黏附性较弱，形成的超疏水表面的耐久性比较差，限制了实际运用，因此研究 PVDF 与交联剂的配合使用或对 PVDF 接枝改性，提高其对纺织品的结合牢度，也是一个具有挑战性的问题。

参考文献：

[1] 薛朝华，李　幸，安秋凤，等.一种耐磨超疏水纺织品涂层及制备方法：107326670A[P]. 2017－11－07.

[2] 李先锋，周　冲，肖长发.一种聚偏氟乙烯超疏水自清洁涂层及其制备方法：104774511A[P]. 2015－07－15.

[3] 李　幸，薛朝华.基于 PVDF/PDMS 粗糙化纤维制备超疏水纺织品的研究[C]//中国化学会第 30 届学术年会，2016：1.

[4] 王建华，吴凤艳. 一种高疏水性聚偏氟乙烯复合多孔膜的制备方法：104923085A[P]. 2015－09－23.

[5] 江润生，薛　峥. 一种超疏水空气过滤膜及其制备方法和用途：105251370A[P]. 2016－01－20.

[6] 丁晓斌，孙雪飞，张益慧.一种聚偏氟乙烯－六氟丙烯超疏水复合膜及其制备方法：104307387A[P]. 2015－01－28.

Research Progress on Preparation of Superhydrophobic Textiles by Polyvinylidene Fluoride

WANG Meng, WANG Min-lian

(Patent Examination Cooperation Guangdong Center of the Patent Office, CNIPA, Guangzhou 510000, China)

Abstract: The method of the preparation of superhydrophobic textiles by PVDF was reviewed. The concept of superhydrophobic surface was introduced briefly. The principle of phase separation for preparing superhydrophobic textiles by PVDF was introduced emphatically. Some technology such as forming of PVDF, blending of PVDF with other polymer, composite membrane structure were summarized. The development trend of PVDF superhydrophobic textiles was expected.

Key words: PVDF; superhydrophobic surface; phase separation; rough structure; low surface energy