

偶联剂改性纳米二氧化硅 FEVE 柔性膜结构材料制备与自清洁性能研究

陈嘉乐¹ 李明昊¹ 张义男² 郑坤³ 蒋金华¹ 陈南梁¹

1. 东华大学 a. 纺织学院, b. 产业用纺织品教育部工程研究中心, 上海 201620;
2. 上海嘉麟杰纺织科技有限公司, 上海 201504;
3. 山东玉马遮阳科技有限公司, 山东 潍坊 262700

摘要:针对建筑膜结构材料对防污和自清洁性能的需求,采用化学接枝法对纳米二氧化硅(SiO_2)进行改性,并基于聚氯乙烯(PVC)膜结构材料制备改性 SiO_2 (M- SiO_2)填充氟烯烃-乙烯基醚共聚物(FEVE)树脂复合涂层(M- SiO_2 /FEVE@PVC)。系统研究了KH-570硅烷偶联剂改性 SiO_2 的试验参数(包括KH-570质量分数、反应温度和反应时间)对改性效果的影响,以及M- SiO_2 质量分数对涂层性能的影响。利用FTIR、XPS以及SEM等方法对 SiO_2 改性前后的性能进行表征,证明经KH-570改性剂处理后M- SiO_2 表面成功接枝了烷烃基(C-H)有机官能团。试验结果表明,当KH-570硅烷偶联剂相对 SiO_2 的质量分数为25.0%、反应温度为100℃、反应时间为6h时,M- SiO_2 的改性效果最佳,其水接触角达到130.47°。在此基础上,将其应用于FEVE树脂疏水涂层的制备,当M- SiO_2 相对FEVE树脂的质量分数为50.0%时,所制备的M- SiO_2 /FEVE@PVC疏水涂层的水接触角达131.02°,展现出优异的抗污和自清洁性能。

关键词:膜结构材料;改性二氧化硅(M- SiO_2);疏水性;自清洁

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)12-0021-10

Study on the preparation and self-cleaning property of coupling agent modified nano silicon dioxide FEVE flexible membrane structure materials

Chen Jiale¹, Li Minghao¹, Zhang Yinan², Zheng Kun³, Jiang Jinhua¹, Chen Nanliang¹

1. a. College of Textiles, b. Engineering Research Center of Technical Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2. Shanghai Jialinjie Textile Technology Co., Ltd., Shanghai 201504, China;
3. Shandong Yuma Sunshade Technology Co., Ltd., Weifang 262700, Shandong, China

Abstract: Focused on the demand for anti-fouling and self-cleaning performance of building membrane structure materials, silicon dioxide (SiO_2) was modified by chemical grafting. Modified SiO_2 (M- SiO_2) filled fluoroolefin-vinyl ether copolymer (FEVE) resin composite coating (M- SiO_2 /FEVE@PVC) was prepared based on polyvinyl chloride (PVC) membrane structure material. The influence of the test parameters of KH-570 silane coupling agent modified SiO_2 (including the mass fraction of KH-570, reaction temperature and reaction time) on the modification effect, as well as the influence of the mass fraction of M- SiO_2 on the coating performance was systematically studied.

基金项目:中央高校基本科研业务项目(2232023G-06)

收稿日期:2025-05-07

作者简介:陈嘉乐,男,2001年生,在读硕士研究生,主要研究方向为纺织结构复合材料,wuhua3312@126.com

通信作者:蒋金华,教授,博导,主要研究方向为纺织结构复合材料、特种经编织造与纺织柔性结构材料成形,jiangjinhua@dhu.edu.cn

The properties of SiO_2 before and after modification were characterized by methods such as FTIR, XPS and SEM. It was proved that the alkane (C—H) organic functional groups were successfully grafted onto the surface of M- SiO_2 after treatment with KH-570 modifying agent. The test results showed that when the mass fraction of KH-570 silane coupling agent relative to SiO_2 was 25.0%, the reaction temperature was 100 °C, and the reaction time was 6 h, the modification effect of M- SiO_2 was optimized, and its water contact angle reached 130.47°. On this basis, it was applied to the preparation of FEVE resin hydrophobic coating. When the mass fraction of M- SiO_2 relative to FEVE resin was 50.0%, the water contact angle of the prepared M- SiO_2 /FEVE@PVC hydrophobic coating reached 131.02°, showing excellent anti-fouling and self-cleaning performance.

Keywords: membrane structure material; modified silicon dioxide (M- SiO_2); hydrophobicity; self-cleaning

应用于建筑领域的膜结构材料通常是指由一种或多种聚合物涂层与织物基材复合而成的柔性复合材料^[1]。相较于传统建筑材料,膜结构材料拥有轻巧、透光、隔热、抗风等各类空间造型特点^[2-3]。建筑膜结构材料作为现代建筑物外立面的重要组成部分,其户外耐久性和自清洁性能将直接影响建筑物的美学表现和维护成本。目前,国内常见的建筑膜结构材料主要为聚氯乙烯(PVC)/涤纶,然而PVC膜结构材料膜面防污性差,这限制了它在永久性建筑中的应用。近年来,相关研究表明,含氟树脂的表面处理剂能有效改善PVC膜结构材料的自清洁性和耐老化性能,这为解决相关问题提供了思路。氟烯烃-乙烯基醚共聚物(FEVE)树脂凭借其特殊的分子设计,表现出优异的溶解性(兼容芳烃、酯类及酮类溶剂),并可在宽温度区间(20~200 °C)内实现固化,形成兼具高透明度、光泽度、力学强度(硬度与柔韧性平衡)的疏水涂层。此外,FEVE树脂疏水涂层在耐候性(如抗紫外老化)、耐化学腐蚀(如耐酸/碱/有机溶剂)、抗污染性等性能上显著优于常规涂料体系^[4]。尽管采用FEVE树脂疏水涂层的膜结构材料在耐候性方面已显著优于普通PVC膜结构材料,能够有效抵抗紫外线辐射^[5]、温度变化^[6]、风雨侵蚀^[7]等环境因素的综合作用,但在实际应用中仍存在一定局限性,特别是对于建筑物外立面而言,现有FEVE树脂疏水涂层在自清洁功能方面仍存在一定局限性,水接触角通常低于110°,这限制了其在高端建筑项目中的应用。

受“荷叶效应^[8]”启发,仿生疏水材料的研究与应用近年来取得了显著进展,它们在建筑、纺织、电

子和海洋工程等多个领域展现出广阔的应用前景^[9-11]。当前,基于FEVE树脂疏水涂层的制备亦备受关注。张杰等^[5]创新性地将改性纳米二氧化钛(TiO_2)、聚四氟乙烯(PTFE)与FEVE树脂复合,采用压缩空气喷涂技术制备出新型氟碳涂层,实现了121°的静态水接触角,显著提升了材料的疏水性和自清洁性能。在FEVE树脂复合涂层的研究中,Li等^[12]提出了一种创新的界面增强策略,他们通过在碳钢基材上涂覆氟烯烃-乙烯基醚/聚己内酯(FEVE/PCL)混合树脂,并采用二氧化硅(SiO_2)喷涂技术,成功构建了具有自修复功能的防护涂层体系。Liu等^[13]通过将碳纳米管(H-CNTs)和二氧化钛晶须(W- TiO_2)均匀分散在氟烯烃-乙烯基醚/聚偏氟乙烯(FEVE/PVDF)树脂基体中,成功构建了具有分级微纳米结构的超疏水表面。由此可见,通过将无机纳米粒子引入FEVE树脂体系,不仅可显著提升涂层表面特性(如疏水/疏油性),还能通过阻隔水分和污染物的渗透有效延长涂层的服役寿命。然而,上述研究大多囿于碳钢等刚性材料的表面改性,基于FEVE树脂改性的柔性膜结构材料自清洁复合涂层研究仍然存在一定空白。

纳米 SiO_2 作为一种无机粒子,因其优异的力学性能和化学稳定性及多功能性在复合涂层领域得到广泛应用。目前主要通过物理共混法^[14]、溶胶-凝胶法^[15]、共混压片法^[16]等方式,将纳米 SiO_2 涂覆于大面积表面,在构建超疏水表面及自清洁功能材料领域具有重要的参考价值。然而,纳米 SiO_2 的团聚效应会导致物理共混时纳米 SiO_2 分散均匀性差,涂层性能难以达到预期。以硅烷前驱体缩聚形成的纳

米 SiO_2 网络与聚合物复合形成的溶胶、凝胶,在干燥过程中易产生收缩应力,导致涂层开裂,且该制备工艺复杂,需严格控制 pH 值、温度等条件。而共混压片法主要应用于热塑性树脂材料,不适用于柔性或透明涂层,且压片加工时的高温环境会影响聚合物的稳定性。除此之外,原位生成法^[17]仅适用于特定体系,如含金属或硫化物的溶液,反应条件苛刻,难以控制。基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)改性纳米 SiO_2 的方法^[18],本文提出 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570 硅烷偶联剂)对纳米 SiO_2 进行改性的方法,通过表面改性接枝有效减弱纳米 SiO_2 与聚合物树脂的团聚效应,有效提升 FEVE 膜结构材料涂层的力学强度、耐候性和疏水性、表面自清洁性。本研究采用高沸点正丁醇作为分散介质,系统探究了 KH-570 硅烷偶联剂对纳米 SiO_2 的表面改性工艺参数,成功制备了化学接枝改性的纳米 SiO_2 (M- SiO_2)。然后以此作为功能填料,将其引入具有优异耐候性和低表面能特性的 FEVE 树脂基体中,并辅以乙酸丁酯溶剂及其他助剂,通过刮涂工艺在 PVC 膜结构材料表面构建了 M- SiO_2 /FEVE@PVC 疏水涂层。在此基础上,重点研究了 M- SiO_2 填料含量对涂层表面疏水性和自清洁性能的影响规律。

1 试验部分

1.1 试验材料

纳米二氧化硅粉体(SiO_2)粒径 20 nm,上海鑫钻合金材料有限公司;正丁醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;KH-570 硅烷偶联剂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酸丁酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;FEVE 树脂(型号 JF-2X),上海东氟化工科技有限公司;六亚甲基二异氰酸酯(HDI,FEVE 树脂固化剂),上海迈瑞尔生化科技有限公司;1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;十二烷基苯磺酸钠(分散剂),山东玉马遮阳科技股份有限公司;聚二甲基硅氧烷(流平剂),山东玉马遮阳科技股份有限公司;硅藻土,上海泰坦股份有限公司;炭黑,粒径 30 nm,上海泰坦股份有限公司;四氧化三铁,粒径 20 nm,上海泰坦股份有限公司;PVC 膜结构材料,面密度 1 250 g/cm²,山东玉马遮阳科技

股份有限公司。

1.2 SiO_2 的改性

采用精密电子天平称取 5.0 g 的 SiO_2 分散于 50 mL 正丁醇溶液中,经超声处理形成均匀分散体系后,转移至 250 mL 三口烧瓶中。在恒温[(100±2)℃]油浴条件下,加入冰醋酸调节 pH 值至(4.5±0.5),并缓慢滴加预先配制的 KH-570 改性剂(由 KH-570 硅烷偶联剂与去离子水、无水乙醇按 1:1:10 的质量比混合),将混合后的反应体系在油浴加热条件下持续搅拌 6 h。采用高速离心技术对混合物进行分离后得到沉淀物,随后用无水乙醇对沉淀物洗涤 3 次,得到最终产物后于 70℃条件下干燥 8 h,最后经研磨处理获得表面改性的纳米 SiO_2 粉末(M- SiO_2)。

1.3 M- SiO_2 /FEVE@PVC 疏水涂层的制备

涂层的制备分为 4 个步骤:(1)将 2 g 的 FEVE 树脂溶解于 10 mL 乙酸丁酯中,配制树脂溶液;(2)将 M- SiO_2 分散于 15 mL 乙酸丁酯溶液中,并加入 0.35 g 的 FAS,在 65℃条件下持续搅拌 2 h,制备 M- SiO_2 分散液;(3)将上述 2 种溶液混合均匀,并加入 0.5 g 的 HDI 固化剂及适量分散剂,充分搅拌至体系均匀;(4)使用 20 μm 的线棒涂布器,将混合涂料均匀刮涂于预处理后的 PVC 膜结构材料表面,80℃固化 3~5 min,自然冷却后即得改性膜结构材料试样。

1.4 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:通过 KBr 压片法制备改性前后的 SiO_2 试样,并利用傅里叶变换红外光谱仪(扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹)进行表征,重点检测表面官能团(如 C—H 键、Si—O—Si 键)的振动吸收峰。

X 射线光电子能谱(XPS)分析:采用 XPS 技术对改性前后 SiO_2 试样的表面化学状态进行分析,重点关注 Si 和 Cl 元素的结合能位移及价态演变。

表面形貌表征:通过场发射扫描电镜(FE-SEM)对改性前后 SiO_2 试样的表面形貌进行观察。测试前, SiO_2 需充分研磨并均匀分散于样品台,改性膜结构材料试样则直接固定,以确保微观结构清晰成像。

水接触角分析:通过静态座滴法测定水接触角,其中 M- SiO_2 经压片成型后固定于载玻片表面,而改

性膜结构材料试样则按标准流程制备。每组试样随机选取 5 个不同位置进行接触角测量,结果取平均值。

自清洁性能评价:采用多污染物模拟法评估试样自清洁性能。测试时,先分别将硅藻土、炭黑和 20 nm 四氧化三铁粉末均匀分散于试样表面,并观察水滴在污染物表面的分散行为;然后将试样分别浸入雨水、可乐以及质量分数为 0.1% 的亚甲基蓝溶液中,24 h 后取出观察试样表面污染情况。

耐磨性能测试:参照 ASTM D4060 标准,采用线性磨损试验法评价涂层耐磨性。测试条件:粒径为 18.75 μm 的砂纸,载荷质量为 200 g,环境温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,相对湿度 $< 85\%$ 。试样在 10 cm 行程内往复运动,每经过 10 个循环(以 20 cm 为 1 个循环)测量 1 次接触角,通过接触角的变化评估试样的耐磨性能。

2 结果与讨论

2.1 改性前后 SiO_2 的红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱法对改性前后的 SiO_2 进行对比分析(图 1),结果表明 M- SiO_2 的光谱特征发生显著改变:3 378 cm^{-1} 处硅醇基(Si—OH)伸缩振动峰强度明显降低,证实了表面羟基的消耗;2 925 cm^{-1} 处新出现 C—H 的伸缩振动峰,证明 KH-570 有机基团已成功接枝;此外,963 cm^{-1} 处 Si—O 对称伸缩振动峰减弱,470 cm^{-1} 处 Si—O—Si 弯曲振动峰增强,这是因为 KH-570 分子中乙氧基($-\text{OC}_2\text{H}_5$)水解生成 Si—OH 后,与 SiO_2 表面羟基发生缩合反应形成 Si—O—Si 共价键(Si—OH + HO—Si \rightarrow Si—O—Si + H_2O)^[19]。

上述试验结果充分证明,KH-570 改性剂通过化学接枝成功改性了 SiO_2 。这种化学改性的方式确保了 M- SiO_2 表面疏水性的稳定性和持久性,为其在涂层中的应用奠定了坚实基础。

2.2 改性前后 SiO_2 的 XPS 分析

如图 2a)和 b)所示,通过 X 射线光电子能谱对改性前后的 SiO_2 进行全谱分析,结果表明:经 KH-570 改性剂处理后, SiO_2 表面的元素组成发生显著变化。其中,C 元素的相对原子百分比含量从 17.53%显著增加至 33.13%,而 Si 和 O 元素的相对原子百分比含量分别从 27.38%和 55.09%下降至

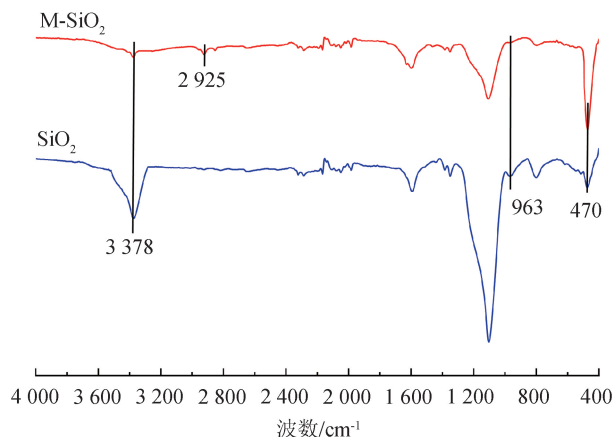


图 1 SiO_2 和 M- SiO_2 的 FT-IR 图
Fig. 1 FT-IR spectra of SiO_2 and M- SiO_2

21.94%和 44.93%。这一变化趋势证实了 KH-570 有机成分的成功引入。与未改性试样相比,M- SiO_2 的 C_{1s} 峰强度显著增强,而 O_{1s} 峰强度明显减弱,这进一步证实了 M- SiO_2 表面存在 KH-570 的有机基团。

对 C_{1s} 谱图[图 2c)和 d)]分峰拟合,结果表明:C—C/C—H 键的结合能位于 285.07 eV,而 C=O 键的结合能从改性前的 287.86 eV 蓝移至 288.34 eV,位移量为 +0.48 eV。值得注意的是,在 286.59 eV 和 289.09 eV 处出现了 2 个新的特征峰,分别对应 C—O 键和 C—Si 键。这些特征峰的出现证明了 KH-570 成功接枝到 SiO_2 表面,表明 KH-570 中的疏水基团已通过化学键合的方式固定到 SiO_2 表面。图 2e)和 f)分别展示了 SiO_2 和 M- SiO_2 的 Si_{2p} 谱图及其分峰拟合结果。 SiO_2 的 Si_{2p} 谱图可分解为 2 个特征峰:103.58 eV 处的峰归属于 Si—OH 键,而 105.21 eV 处的峰则对应 Si^{4+} 。经 KH-570 改性后,M- SiO_2 的 Si_{2p} 谱图发生了显著变化,在 104.68 eV 处出现了一个新的特征峰,这归因于 Si—O—Si 键的形成,即 KH-570 分子中的乙氧基($-\text{OC}_2\text{H}_5$)在反应过程中发生水解,生成硅醇基(Si—OH),随后与 SiO_2 表面的硅羟基发生缩合反应,形成 Si—O—Si 共价键^[19]。

2.3 改性前后 SiO_2 的表面形貌

通过扫描电子显微镜对 SiO_2 和 M- SiO_2 进行表面形貌表征,结果如图 3 所示。对比分析表明, SiO_2 颗粒间发生了严重团聚,这可能是由于 SiO_2 表面存在大量羟基,具有较高的表面能所致。M- SiO_2 粒径分布更加均匀,说明经过 KH-570 改性剂处理后,其

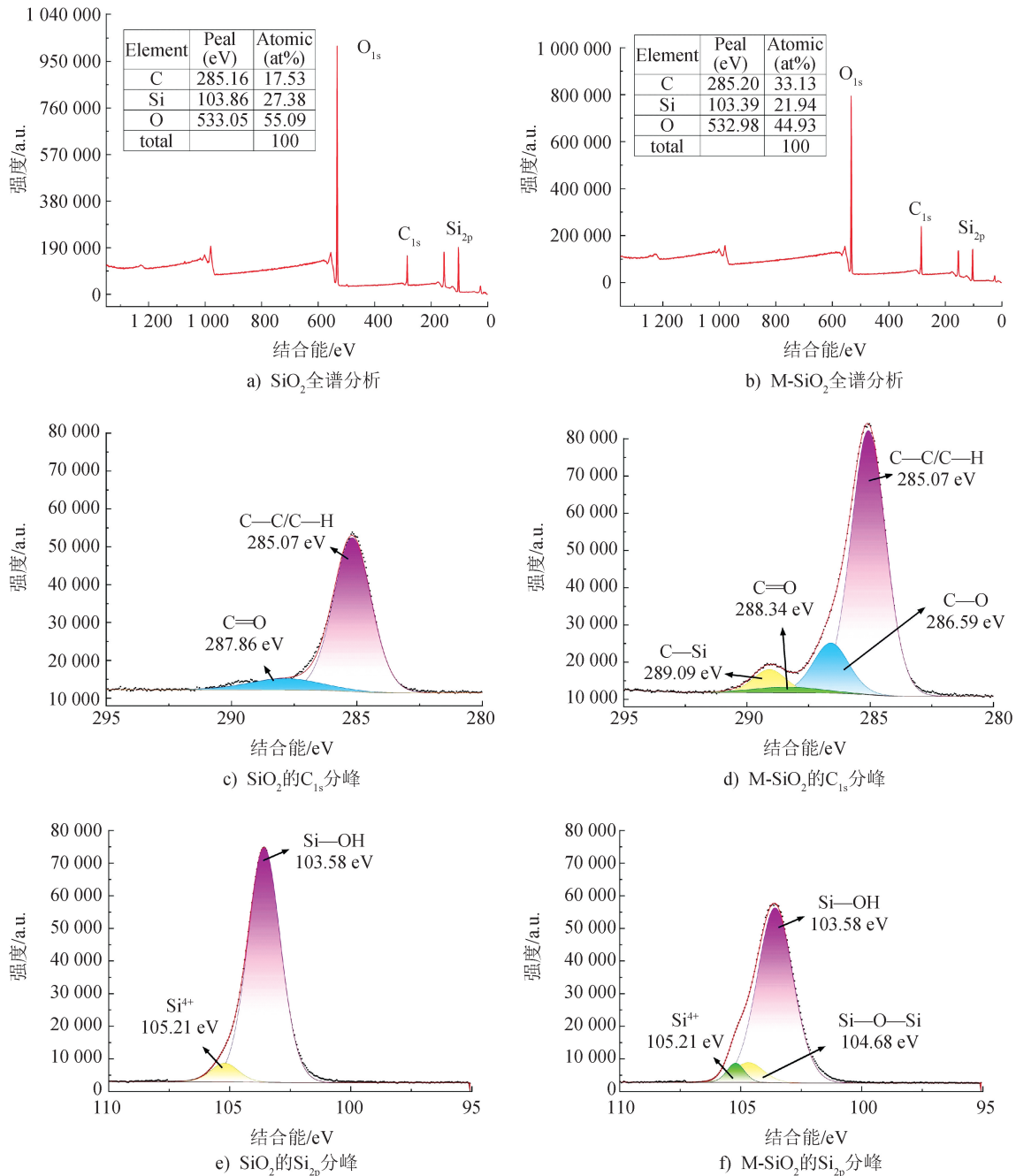


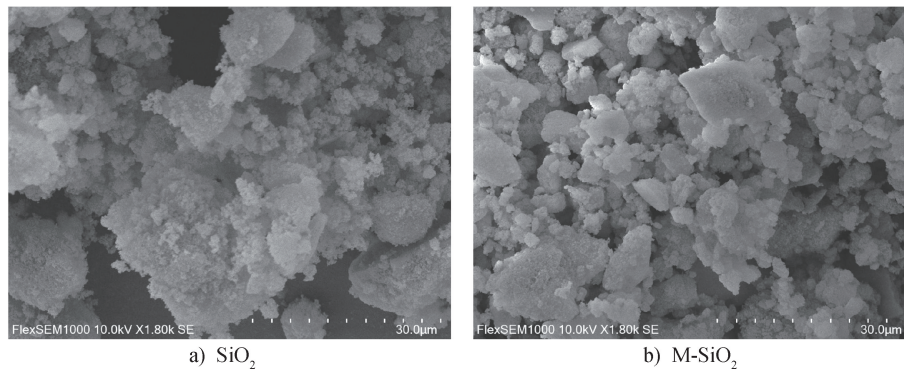
图 2 SiO₂ 和 M-SiO₂ 的 XPS 图
Fig. 2 XPS spectra of SiO₂ and M-SiO₂

分散性能得到显著提升。这一改善主要归因于以下 2 个协同机制:首先, KH-570 中的硅烷氧基与 SiO₂ 表面的羟基通过缩合反应形成了稳定的有机分子包覆层;其次, 接枝的有机长链一方面降低了颗粒表面能, 另一方面产生了显著的空间位阻效应。双重作用下有效抑制了颗粒间的团聚倾向^[20]。

2.4 改性条件对 M-SiO₂ 水接触角的影响

为优化 KH-570 改性 SiO₂ 的改性效果, 采用单

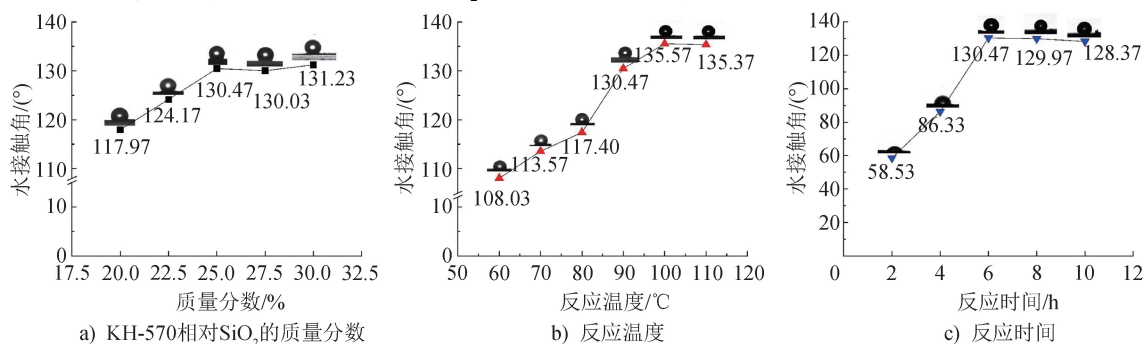
因素控制法系统考察 KH-570 相对于 SiO₂ 的质量分数、反应温度和反应时间对改性效果的影响。试验设计如下: 首先, 在固定反应温度 90 ℃、反应时间 8 h 的条件下, 考察 KH-570 质量分数对改性效果的影响。将 KH-570 改性剂溶于纳米 SiO₂ 分散液中, 其中 KH-570 改性剂中 KH-570 相对 SiO₂ 的质量分数分别为 20.0%、22.5%、25.0%、27.5%、30.0%, 在加热搅拌条件下反应, 确定最佳质量分数。其次, 基

图3 SiO₂ 和 M-SiO₂ 的扫描电镜照片Fig. 3 Scanning electron micrographs images of SiO₂ and M-SiO₂

于上述获得的最佳质量分数,固定反应时间 8 h,系统研究反应温度(60、70、80、90、100 和 110 °C)对改性效果的影响,以确定最佳反应温度。最后,在优化的质量分数和反应温度条件下,考察反应时间(2、4、6、8 和 10 h)对改性效果的影响,从而获得最佳反应时间参数。

试验结果如图 4 所示。KH-570 相对 SiO₂ 的质量分数低于 25.0% 时, M-SiO₂ 的接触角呈增大趋势,说明 KH-570 中的疏水性有机基团成功接枝到了 SiO₂ 的表面,使 SiO₂ 的疏水性能显著提高。而当 KH-570 相对 SiO₂ 的质量分数高于 25.0% 后,水接触角不再增大,其原因可能是 KH-570 的增加使其本身发生了自聚合反应,对 SiO₂ 的表面接枝已达上限,因而应控制 KH-570 相对 SiO₂ 的质量分数为 25.0%。如图 4b) 所示,在 KH-570 相对 SiO₂ 的质

量分数和反应时间一定时, M-SiO₂ 的接触角随着反应温度的上升而上升,并在 100 °C 时达到最大值 135.57°。这是因为温度增加,纳米粒子在有机介质中的自由基捕捉能力越强,促进了 KH-570 的疏水基团与 SiO₂ 表面化学接枝,实现了疏水改性。而当温度高于 100 °C 后,接触角趋于下降,这是因为温度过高会加速分子热运动,导致吸附的分子脱附,表面有效反应浓度下降,且过高温可能使 Si—O—Si 共价键断裂或分解。控制 KH-570 相对 SiO₂ 的质量分数为 25.0%、反应温度为 100 °C 时, M-SiO₂ 接触角在反应时间为 2~6 h 时呈显著增大趋势,随后随着反应时间的延长缓慢减小,如图 4c) 所示。因此,根据试验得到 KH-570 改性 SiO₂ 最佳参数为: KH-570 相对 SiO₂ 的质量分数为 25.0%, 反应温度为 100 °C, 反应时间为 6 h。

图4 改性条件对 M-SiO₂ 水接触角的影响Fig. 4 Effect of modification conditions on the water contact angle of M-SiO₂

2.5 M-SiO₂ 质量分数与涂层疏水性的关系

如图 5 所示,随着 M-SiO₂ 相对 FEVE 树脂的质量分数的增加,膜结构材料表面水接触角呈现先快速上升后趋于稳定的变化趋势。当 M-SiO₂ 相对 FEVE

树脂的质量分数从 0 增加至 62.5% 时,水接触角从 71.17° 显著提升至 132.50°。其中,当 M-SiO₂ 相对 FEVE 树脂的质量分数为 50.0% 时, M-SiO₂/FEVE@PVC 涂层的水接触角达到 131.02°,通过 SEM 和光学

显微镜观察发现[图 6a)],膜结构材料表面形成了均匀分布的微纳米级乳突结构,表面形貌最为理想。这种微观形貌符合 Wenzel 润湿模型^[21],有利于增强材料的疏水性能。然而,当 M-SiO₂ 相对 FEVE 树脂的质量分数增加至 62.5%时,在 200 倍光学显微镜下可观察到明显的表面裂纹[图 6b)],这是由于过高的 M-SiO₂ 添加量导致涂层模量异常增大,与基材内层的模量及收缩行为失配,固化界面处积累了超过其附着力的内应力,从而引发开裂或剥落^[22]。如图 6c)所示,对比不同表面处理剂的效果发现:采用 M-SiO₂ 填充 FEVE 树脂制备的 M-SiO₂/FEVE@PVC 涂层表现出最优的疏水性能,PVC 膜结构材料的水接触角从

86.50° 显著提升至 131.02°。

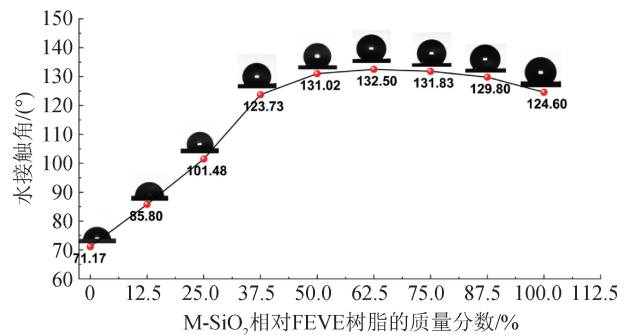
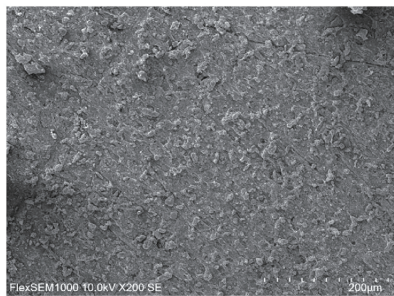
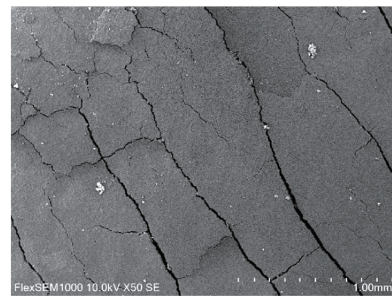


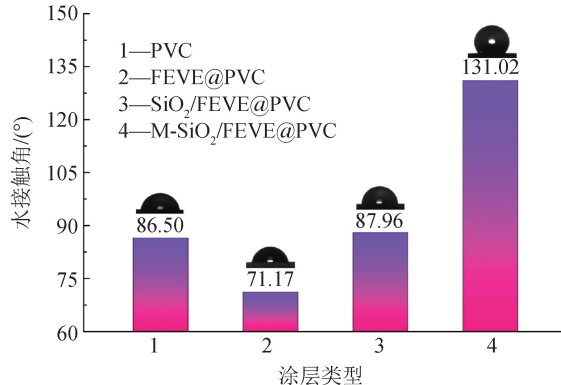
图 5 M-SiO₂ 质量分数与膜结构材料疏水性的关系
Fig. 5 Relationship between the amount of M-SiO₂ mass fraction and the hydrophobicity of membrane material



a) M-SiO₂ 相对 FEVE 树脂的质量分数为 50.0% 时膜材表面 SEM 照片



b) M-SiO₂ 相对 FEVE 树脂的质量分数为 62.5% 时膜材表面 SEM 照片



c) 不同涂层类型的 PVC 水接触角

图 6 不同涂层类型的 PVC 表面形态及接触角

Fig. 6 Surface morphology and contact angle of PVC with different coating types

基于上述试验结果,确定 M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂层的最佳配方:以乙酸丁酯为溶剂,FEVE 树脂为主要成膜物,M-SiO₂ 相对 FEVE 树脂的质量分数为 50.0%,并添加适量分散剂、流平剂和固化剂。

2.6 疏水涂层的自清洁性

在前面良好疏水性的基础上,进一步研究 FEVE 复合膜结构材料表面的自清洁性能。如图 7a)所示,通过倾斜 M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂

层表面水滴试验评估材料的自清洁性能。将处理后的膜结构材料样品以 15° 倾角置于培养皿中,当水滴从 10 cm 高度滴落至倾斜表面时,可观察到水滴迅速滚落,并带走表面的污染物颗粒。这一现象表明材料表面具有显著的疏水性和自清洁能力。采用浸泡法进一步评估材料的抗污染性能。将试样分别浸入模拟雨水(pH 值=5.6)、碳酸饮料(可乐)和亚甲基蓝溶液(质量分数为 1.0%)中 24 h。测试结果

显示[图 7b)],经雨水和可乐浸泡后,试样表面未出现明显污染痕迹;仅在亚甲基蓝溶液中浸泡的试样表面观察到轻微染色。测试表明,M-SiO₂/FEVE@PVC 涂层具有良好的自清洁和抗污染性能,对于应用于外部环境的膜结构材料,在自然雨水或者人工洒水的条件下可以实现材料表面的自清洁。一方面,这得益于 FEVE 树脂的共聚单体氟烯烃中存在的大量氟原子为其提供了良好的抗沾污性,其分子结构中碳—氟键(C—F)的独特性质,如 C—F 键键能极高,氟原子电负性强、半径小,电子云呈高度对

称分布,使得整个分子表现出极低的极性,难以与极性水分子产生有效相互作用^[23]。FEVE 树脂对称的非极性结构导致表面自由能极低(约 18~22 mN/m,远低于水 72 mN/m 的表面张力),水分子在其表面无法铺展,故形成高接触角。另一方面,M-SiO₂ 的加入使涂层表面形成了微/纳二元结构,与水接触时其能够截流空气层,且 M-SiO₂ 的表面能通过化学接枝改性得以降低,灰尘和膜结构材料间的相互作用减弱,水滴滚落时能够通过滚动带走大量粉尘颗粒等污染物。

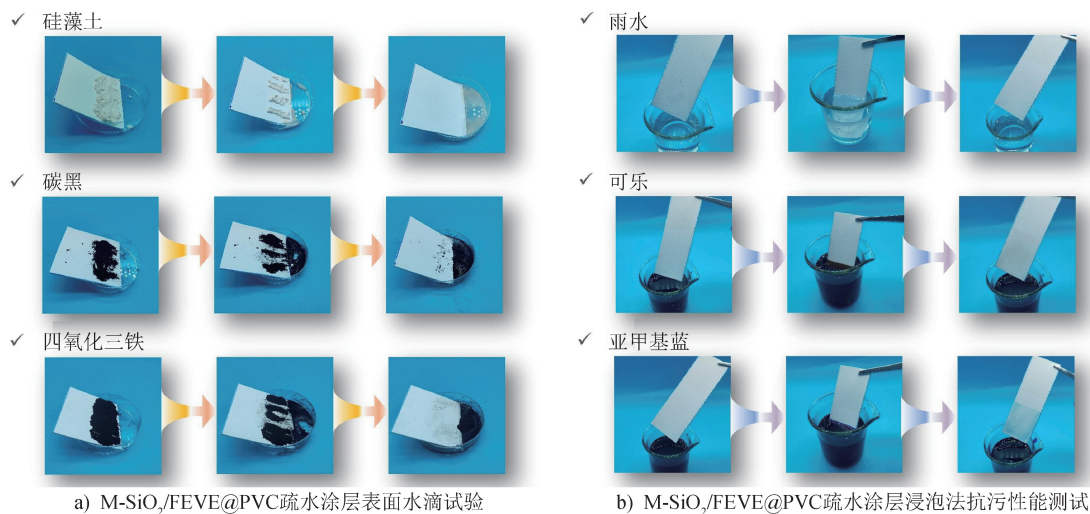


图 7 M-SiO₂/FEVE@PVC 膜结构材料的防污和自清洁性

Fig. 7 Anti-fouling and self-cleaning performance of M-SiO₂/FEVE@PVC membrane structure material

2.7 疏水涂层的耐磨性

为了进一步评价 M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂层的界面结合性和表面耐磨性能,通过线性磨损试验(200 g 载荷,18.75 μm 砂纸,2 cm/s 速度)评估 M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂层的耐磨性,如图 8a)和 b),结果表明:随着磨损次数增加,M-SiO₂/FEVE@PVC 涂层水接触角从初始的 131.02° 逐渐下降至 300 次后的 121.02°,仍保持优异的疏水性。SEM 观察显示[图 8d)和 e)],磨损后表面出现划痕且部分 M-SiO₂ 颗粒脱落,但 M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂层整体结构保持完整,这归因于 FEVE 树脂的高力学强度、M-SiO₂ 颗粒的增强作用以及涂层与基材的强界面结合。

3 结论

综上所述,本文通过 KH-570 硅烷偶联剂成功

改性了 SiO₂,并在此基础上制备了 M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂层。结论如下:

(1) KH-570 相对 SiO₂ 的质量分数为 25.0%、反应温度为 100 °C、反应时间为 6 h 时,M-SiO₂ 的疏水性效果达到最佳,此时 M-SiO₂ 的水接触角为 130.47°。

(2) 制备 M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂层时,M-SiO₂ 相对 FEVE 树脂的质量分数为 50.0% 时,其水接触角达到 131.02°,且涂层表面不产生裂纹。

(3) 通过试验证明,M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂层具有良好的抗污和自清洁性能,且涂层与基材间具有优异的界面结合性能,在 300 次打磨后其水接触角仍然保持 121.02°。

因此,利用 KH-570 硅烷偶联剂改性的 SiO₂ 所制备的 M-SiO₂/FEVE@PVC 疏水涂层不仅具备纯 FEVE 树脂所制备涂层的性能,同时其疏水性和自清洁性能也能够得到显著提升。

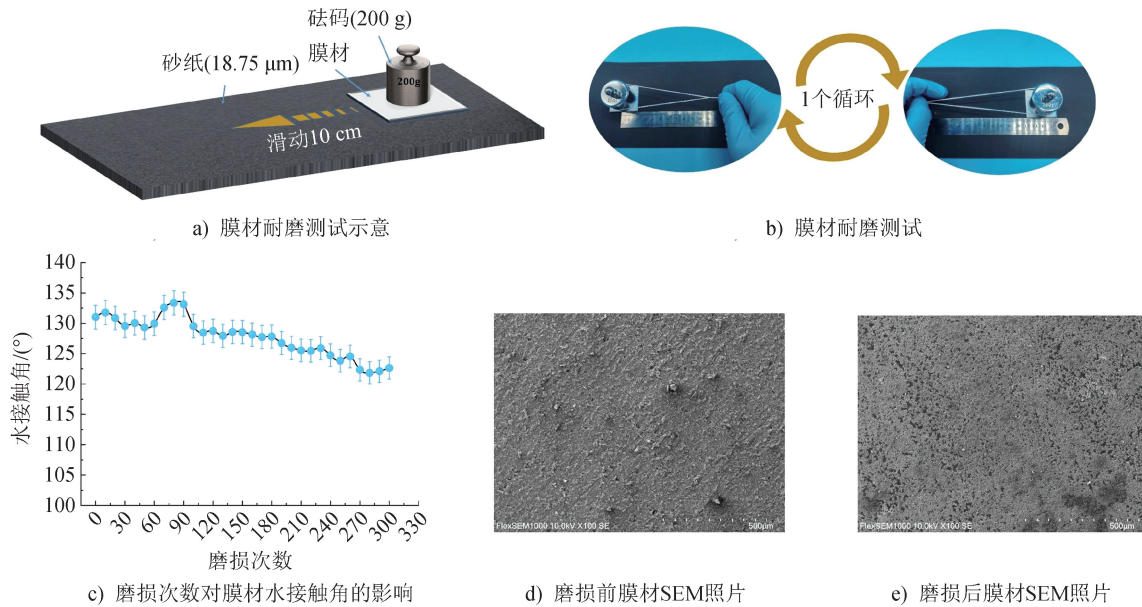


图 8 M-SiO₂/FEVE@PVC 膜结构材料的耐磨性能

Fig. 8 Abrasion resistance of M-SiO₂/FEVE@PVC membrane structure material



参考文献

[1] 霍建梅. 纺织材料在建筑工程领域中的应用及发展趋势[J]. 化纤与纺织技术, 2024, 53(10): 10-12.

[2] YUAN Y, ZHANG Q L, LUO X Q, et al. Experimental study on the mechanical properties of the reinforced transparent building membrane material STFE [J]. Construction and Building Materials, 2023, 409: 133849.

[3] HU J H, CHEN W J, ZHANG S H, et al. Thermal characteristics and comfort assessment of enclosed large-span membrane stadiums [J]. Applied Energy, 2018, 229: 728-735.

[4] 张晓东, 赵钺, 郭燕芬, 等. FEVE 涂层的老化与服役寿命预测研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(5): 62-65.

[5] 张杰, 邹君文, 刘学广, 等. 改性 TiO₂ 防污闪复合涂层的制备与研究[J]. 材料保护, 2024, 57(12): 114-121.

[6] 马超凡, 马跃, 赵巍, 等. 高固含量、氟含量 FEVE 氟碳树脂的合成与性能表征[J]. 塑料科技, 2023, 51(4): 21-25.

[7] 李文静, 王晓明, 姚硕, 等. 防污闪涂料用常温固化

FEVE 基氟碳树脂性能研究 [J]. 绝缘材料, 2023, 56(11): 35-40.

[8] YAMAMOTO M, NISHIKAWA N, MAYAMA H, et al. Theoretical explanation of the lotus effect: superhydrophobic property changes by removal of nanostructures from the surface of a lotus leaf [J]. Langmuir, 2015, 31(26): 7355-7363.

[9] LIAO G, YAO W, SHE A M, et al. An eco-friendly building coating with high self-cleaning capacity: synergetic effect of super-hydrophobicity and photocatalytic degradation [J]. Construction and Building Materials, 2023, 406: 133406.

[10] SONG N, WANG Q, JIAO D J, et al. Highly thermally conductive SiO₂-coated NFC/BNNS hybrid films with water resistance [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 143: 106261.

[11] FU J G, LIAO X G, JI Y L, et al. Research progress on preparation of superhydrophobic surface and its application in the field of marine engineering [J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2024, 12(10): 1741.

[12] LI C Y, WANG P, ZHANG D. Multifunctional and robust composite coating with water repellency and self-healing against marine corrosion [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 110: 529-541.

- [13] LIU Z J, REN L N, ZHANG B S, et al. Eco-friendly waterborne superhydrophobic/superoleophilic FEVE composite coating with prolonged mechanochemical and anti-scaling properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138693.
- [14] SHI B H, ZHOU S X. Application of fume silica nanoparticles to improve high-temperature rheological performance of terminal blend rubberized asphalt[J]. Case Studies in Construction Materials, 2024, 20: e03276.
- [15] YE L Q, JIAO D, WANG X K, et al. Ammonia treatment of sol-gel silica coatings: eliminating the interior pores of silica nanoparticles to achieve a stable low refractive index[J]. Ceramics International, 2025, 51(18): 25192-25197.
- [16] 谢栋, 杨杰, 周绍建, 等. 热压法制备碳纤维增强二氧化硅复合材料的性能分析与展望[J]. 航天制造技术, 2016(6): 6-10.
- [17] ZHANG Z X, ZHANG H P, ZHANG H, et al. Construction of interconnected nanostructures via linear chains silica for antireflective coatings in solar cell[J]. Ceramics International, 2024, 50(4): 7029-7038.
- [18] 朱耿增, 王晓明, 李文静, 等. PDMS 改性 SiO₂ 填充 FEVE 树脂疏水涂层的制备及性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(24): 37-44.
- [19] ZHANG M X, ZHU H X, XI B D, et al. Surface hydrophobic modification of biochar by silane coupling agent KH-570[J]. Processes, 2022, 10(2): 301.
- [20] XU N, LIU Z L, LV Y D, et al. Improved coarse-grained model for nanoparticles based on the martini force field and its application in molecular dynamics simulation on gel ink[J]. Langmuir, 2022, 38(46): 14172-14184.
- [21] WANG S W, LI L E, ZOU Q G, et al. Abrasion mechanisms of superhydrophobic coating surfaces wetted in Wenzel state [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 657: 130585.
- [22] KASYANENKO I M, KRAMARENKO V Y. The effect of pigment volume concentration on film formation and the mechanical properties of coatings based on water-dispersion paint and varnish materials[J]. Mechanics of Composite Materials, 2018, 53(6): 767-780.
- [23] LIU J B, YUAN Q J, TOSTE F D, et al. Enantioselective construction of remote tertiary carbon-fluorine bonds[J]. Nature Chemistry, 2019, 11(8): 710-715.

欢迎订阅《天津纺织科技》

《天津纺织科技》于1962年创刊,是由国家新闻出版广电总局批准设立的纺织科技综合性学术期刊。2017年在天津纺织控股集团深化改革、整合内部优势资源的调整中,改由全国针织科技信息中心负责出版运营,并全新改版为双月刊。依托天纺标检测认证股份有限公司的优势资源,《天津纺织科技》将服装设计、服装工程、标准检测列为重要学科方向,以提升服装设计水平,增强标准检测能力,推动服装行业品牌建设。

《天津纺织科技》现已收录于中国学术期刊(网络版)、《中国学术期刊影响因子年报》统计源期刊、CNKI系列数据库、万方数据、维普资讯网全文数据库等,在国内外具有广泛的影响力。

《天津纺织科技》主要栏目包括服装设计、服装工程、标准检测、纺织材料、纺织工程、印染工程、综述等。它是阐述学术观点的平台、跟踪技术热点的窗口,在加强学术信息交流,推广行业技术创新,促进我国纺织工业发展等方面起着重要作用,在行业

内具有广泛的学术影响力。

《天津纺织科技》为双月刊,国内外公开发行,国内统一刊号CN 12-1110/TS,邮发代号6-307,国内定价16元/期,全年6期共计96元(含邮费)。读者可在当地邮政局订阅,亦可向编辑部直接订阅。

电话:022-60365364(稿件查询)

022-60365363(合作与订阅)

022-60365362(信息中心)

传真:022-60116367

E-mail:tjfkjbjb@126.com

投稿平台:www.bigtextilepub.com

购书网店:http://zhengzhishuwu.taobao.com

地址:天津市空港经济区东九道6号(300308)



《天津纺织科技》投稿平台



购书微店