

超疏水性织物的构建及其多功能性

张明^{1,2}, 王成毓¹, 时君友²

1. 东北林业大学木材仿生智能科学研究中心, 哈尔滨 150040
2. 北华大学, 吉林省木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 132013

摘要 介绍了Young's、Wenzel、Cassie-Baxter 模型等研究疏水性表面的基本理论,总结了宏观结构、微观结构、微观性能、毛细效应、化学组成等影响织物润湿性能的因素,综述了溶胶-凝胶法、层层自组合法、化学气相沉积法、化学刻蚀法、电纺丝法、聚合物成膜法、相分离法、辐射接枝法等超疏水性织物表面的制备方法,预示了织物未来发展方向应为抗菌性、阻燃性、油水分离、超双疏、抗紫外性等多功能性研究,提出了目前超疏水性织物研究瓶颈及拟解决办法,展望了超疏水性织物的未来应用前景。

关键词 超疏水性织物;润湿性模型;多功能性

根据国家统计局数据,2015年全国纺织行业1712家企业的工业增加值增长12.9%,在纺织行业中处于领先地位。行业主营业务收入和利润总额分别为2384亿元和134.4亿元,分别增长16.5%和16.4%,增速与2014年相比基本持平;行业销售利润率5.64%,比2014年上升0.1%;行业亏损面9.6%,比2014年下降0.3%,由于纺织带和帘子布行业亏损严重,亏损额同比增加了467.2%,导致全行业亏损额大幅增加117.1%。另外,由于中国目前的纺织工业还只是世界纺织业中前期的“加工厂”,虽然其较低端的纺织品在国际市场上享

有盛誉,但高技术、高品质、高附加值的纺织产品已被欧美国垄断。因此,中国纺织工业“十一五”发展纲要中提出,以科技创新为主的产业用纺织品将作为纺织工业的重点发展,这无疑为该工业的发展提供了巨大的原动力。

荷叶“出淤泥而不染”的自清洁特性早已广为人知。Barthlott与Neinhuis^[1-2]在1997年通过对荷叶表面的微观结构观察,发现荷叶表面存在许多乳头状凸起,其表面被许多纳米尺度的蜡状晶体所覆盖(图1(a)^[3])。据此认为,荷叶表面的自清洁特性归因于表面的微米尺度的凸起与纳米尺度的

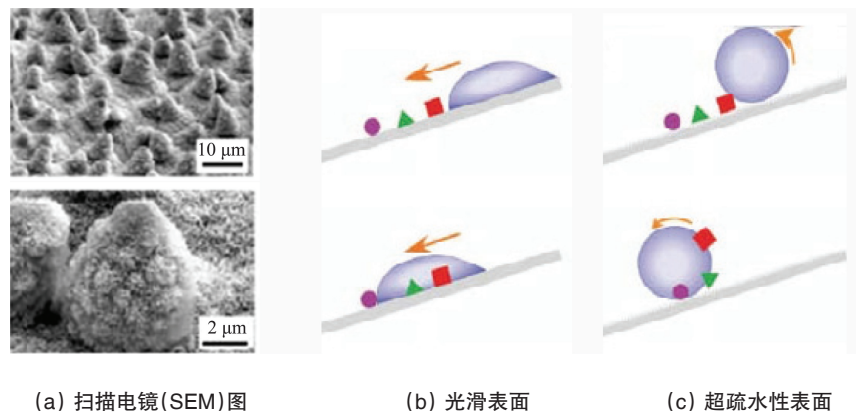


图1 荷叶表面的SEM图像与水滴在沾有污迹的光滑和超疏水性表面图像

Fig. 1 SEM micrographs of lotus leaf surface and the image of a liquid droplet on flat and superhydrophobic substratum covered with dirt

收稿日期:2015-09-15;修回日期:2015-12-29

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31470584);中央高校基本科研业务费专项(2572016AB23)

作者简介:张明,博士研究生,研究方向为超疏水性生物质基复合材料及木材功能性改良,电子信箱:mattzhming@163.com

引用格式:张明,王成毓,时君友.超疏水性织物的构建及其多功能性[J].科技导报,2016,34(19):143-148;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.025

蜡状物的共同作用。当水滴落到荷叶上时,在乳突、乳突间凹腔内贮存的空气层和蜡质层的支持作用下,使得水滴不能渗透,在荷叶表面几乎呈球状,即表现出与水的接触角大于 150° 的超疏水特性。除荷叶外,水稻、芋头等植物叶子、禽鸟羽毛和蝴蝶等昆虫翅膀的表面也具有超疏水性^[3-5]。这充分说明自然界中的超疏水表面表现出自清洁特性的情形具有一定的普遍性。当水滴落到这些材料表面时,形成的水珠极易滚落,在滚落中带走污染物从而保持自身的清洁(图1(b)和(c)^[3])。近年来,随着纺织品功能性的提高和多样化,人们对织物疏水性能的需求越来越迫切,超疏水织物则因其重要的潜在应用价值而成为研究热点。目前,越来越多的研究人员通过溶胶-凝胶法、湿化学方法、聚合物成膜法、化学气相沉积法等途径,在织物表面对某些生物体表面的形貌、结构与组成进行了模仿与控制,成功地赋予织物特殊的润湿性能——超疏水性,该超疏水性织物必将广泛应用于防水、防污、防雪等服装及装饰面料。与此同时,一些研究者在赋予织物超疏水性能的基础上,还使其具备超亲油性能、抗紫外性能、抗菌性能、阻燃性能等,使织物的功能性得到了进一步的提升,更提高了织物在能源、科技、医疗、防护、装饰等不同领域的应用潜能。本文介绍疏水性表面的基本理论及影响织物润湿性能的因素,综述超疏水织物表面的制备方法。

1 超疏水表面的基本理论

如图2所示,液体与固体表面接触,主要有Young's、Wenzel、Cassie-Baxter 3种基本理论模型。

1.1 Young's 模型

当液体滴落于理想的固体表面(光滑的、刚性的且组成均一的材料表面)时(图2(a)),接触角 θ 可通过Young's方程^[6]确定:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (1)$$

其中, γ_{sg} 、 γ_{sl} 、 γ_{lg} 分别为固体与气体界面、固体与液体界面、液体与气体界面间的表面张力。

由式(1)可知,对于理想固体,只有通过降低表面自由能的方法,才能够提高材料表面的疏水性能。然而由表面能最低的材料构建的光滑表面与水的接触角仅为 119° ,而且在实

际的生产生活中,固体表面必然存在组成成分不均匀与粗糙不平的情况^[7]。因此,为了获得更好的疏水效果,必须考虑材料表面的粗糙度对疏水性能的影响。

1.2 Wenzel 模型

1936年,Wenzel^[8]发现了粗糙度对固体表面浸润性的影响,他假设液体始终能填满粗糙表面上的凹槽(图2(b)),并将Young's方程改为

$$\cos \theta_w = r \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} = r \cos \theta \quad (2)$$

其中, θ_w 为粗糙固体表面的表观接触角, r 为粗糙固体表面粗糙度(固体表面的实际表面积与其投影面积之比)。

式(2)中, r 总是 >1 ,则由方程可知:当 $\theta < 90^\circ$ 时, θ_w 随着 r 的增大而减小,材料会变得更亲液;而当 $\theta > 90^\circ$ 时, θ_w 随着 r 的增大而增大,材料会变得更疏液。然而,当液体滴落于组成不均且粗糙的固体表面时,必须克服一系列由于材料表面凹凸不平而引起的势垒,而当液滴的振动能小于该势垒时,即液滴于固体表面无法达到Wenzel方程所要求的平衡状态时,代入方程则可能得不到正确的结论。

1.3 Cassie-Baxter 模型

Cassie等^[9]在进行大量自然界有关超疏水现象的研究后,对Wenzel的处理方式进行了拓展,并于1944年提出了新的构想,即将组成不均且粗糙的固体表面设想为大量不同材料小片共同组建的复合整体。他们认为如果液滴不能渗入粗糙表面的凹陷部位,空气将会被截留于内部,致使液滴与粗糙表面的接触分为两部分:1)与固体表面的凸出部位直接接触;2)与被截留于凹陷部位的空气接触(图2(c)),而此时得到Cassie-Baxter方程:

$$\cos \theta_c = f_s \cos \theta_s + f_g \cos \theta_g \quad (3)$$

其中, θ_c 为复合固体表面的表观接触角, θ_s 为液滴与固体的接触角, f_s 为液滴与固体接触所占有的单位表观面积分数, θ_g 为液滴与空气的接触角, f_g 为液滴与空气接触所占有的单位表观面积分数。

式(3)中, $\theta_s = \theta$ 、 $f_s + f_g = 1$ 、 $\theta_g = 180^\circ$ 时,可以推导出:

$$\cos \theta_c = f_s (\cos \theta + 1) - 1 \quad (4)$$

2 织物润湿性能的影响因素

根据织物的来源,其制备方式可分为织造与非织造,而

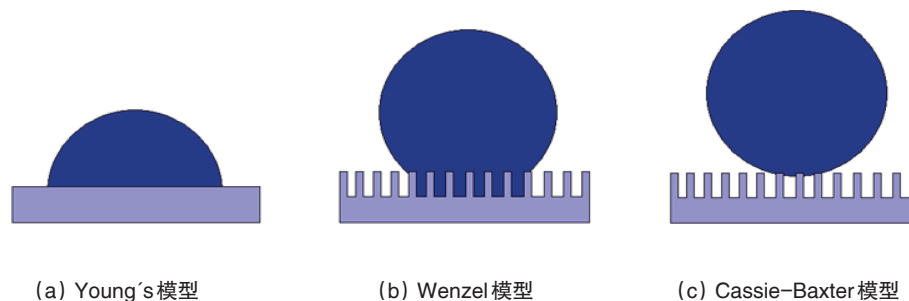


图2 液体与固体表面接触的基本理论模型

Fig. 2 Basic theory of liquid and solid surface contact model

织物则具有介于规整和无规阶层的粗糙结构。该特性使得各种不同的织物具有不同的润湿行为和润湿动力学。影响织物表面润湿性能的因素主要有5种:

1) 宏观结构: 织物表面是一种粗糙的织纹结构, 根据编织方式的不同可分别采用 Wenzel 模型与 Cassie-Baxter 模型讨论水滴在织物表面的润湿行为。

2) 微观性能: 在圆柱形纤维上, 固-液界面总是小于液-气界面, 固-液界面的作用阻止了水滴的延展。

3) 毛细效应: 纤维内部的毛细管使得水滴很容易渗透到纤维内部, 即使是在具有疏水性质的纤维表面, 毛细效应仍会发生。

4) 微观结构: 微米级/纳米级粗糙结构在织物纤维表面富集的程度与方式。

5) 化学组成: 织物本身是否为疏水性物质, 或其表面所修饰的低表面能物质的种类。

3 超疏水性织物的制备方法

超疏水性表面的制备通常分为两种方式: 1) 在具有一定粗糙度的材料表面修饰一层低表面能物质; 2) 对具有低表面能的疏水性材料表面进行粗糙化处理^[10-11]。随着纳米材料合成技术的迅猛发展, 近几年可以成功地制备超疏水性纺织物的技术手段主要有溶胶-凝胶法、层层自组合法、化学气相沉积法、化学刻蚀法、电纺丝法、聚合物成膜法、相分离法、辐射接枝法等。

3.1 溶胶-凝胶法

Xu 等^[12]通过溶胶-凝胶法在棉织物表面原位合成了纳米二氧化硅粒子, 经十六烷基三甲氧基硅烷表面改性后, 棉织物由原来的超亲水性转变为超疏水性, 与水的接触角约为 152°。Zhang 等^[13]采用超声法制备 SiO₂ 水溶胶, 并对其进行氨基化处理, 然后将经过过氧化处理的棉织物浸渍其中, 最后用十七氟癸基三甲氧基硅烷进行修饰, 获得较好的超疏水效果, 接触角达到 (160±2)°。Xue 等^[14]利用 TiO₂ 溶胶先在棉织物表面形成二元阶层粗糙度, 然后以硬脂酸和氟代硅氧烷对其进行表面修饰, 达到较好的超疏水效果。

3.2 层层自组合法

Xue 等^[15-16]制备氨基化 SiO₂ 微粒和环氧基化 SiO₂ 粒子, 将其层层组装在过氧化改性后的棉纤维表面, 然后分别使用硬脂酸和 1H,1H,2H,2H-全氟烷基三氯硅烷, 以及两者混合对棉织物表面进行疏水化改性, 制备超疏水棉织物。Zhang 等^[17]将棉织物浸入带正电的聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 水溶液中, 漂洗干燥再浸入带负电的 SiO₂ 中, 反复层层自组合法处理后, 利用十七氟癸基三甲氧基硅烷 (FAS) 修饰后, 制得一种具备极好超疏水效果的棉织物材料, 其接触角可达 (157±2)°。

3.3 化学气相沉积法

利用化学气相沉积法制备超疏水纺织品具有对纺织品

颜色、手感和纺织品本身性质影响小等优点, 是制备超疏水纺织品常用方法, 但其制备条件较为苛刻。Zimmermann 等^[18]通过化学气相沉积技术, 在 11 种由天然纤维和合成纤维纺织而成的纺织品表面原位合成了聚甲基倍半硅氧烷纳米丝, 经处理后的纺织品具备突出的超疏水效果, 其滚动角为 2°。符开伟等^[19]先用碱液对涤纶织物进行碱减量处理, 再利用烷基氯硅烷化学气相沉积制备出接触角高达 154.9°的超疏水涤纶织物。

3.4 化学刻蚀法

张平^[20]在分析纤维基超疏水表面构筑及涤纶纤维材料表面处理研究进展的基础上, 对涤纶纤维进行碱刻蚀, 使其表面产生“坑穴状”纳米结构, 然后以氟代烷基硅烷对涤纶织物进行无溶剂法改性, 获得了耐用超疏水纺织品。姬鹏婷^[21]通过碱刻蚀法处理涤纶, 使其纤维表面粗糙化, 然后利用六甲基二硅氮烷化学气相沉积制得超亲油超疏水油水分离纺织品。另外, 姬还观察到当六甲基二硅氮烷浓度较低时, 织物表面维持原有的粗糙度; 而当浓度较大时, 织物表面的坑穴不随改性剂浓度的增加而减少; 在高浓度时, 六甲基二硅氮烷并不会填平织物表面的坑穴, 由此推测六甲基二硅氮烷在分解之后可能会渗入纤维内部。

3.5 电纺丝法

Acatay 等^[22]通过将二甲基异丙苯基二异氰酸酯与丙烯腈反应所得到的共聚物与乙酸乙基锡、全氟线性二元醇在 N,N-二甲基甲酰胺中混合, 并且利用电纺丝技术制备了多种具有不同形貌的超疏水表面。Cakir 等^[23]采用静电纺丝法对棉织物表面进行聚氨酯/二氧化硅杂化溶液的涂层, 并测试了含有不同质量分数无机部分的样品的表观接触角, 50% 的接触角达 154.5°。Singh 等^[24]同样通过静电纺丝技术制备了含氟聚磷氮烯的无纺垫, 其中, 粗糙结构与氟原子的表面富集共同成就了该材料的超疏水性能。

3.6 聚合物成膜法

Zhang 等^[25]将聚苯乙烯和经硬脂酸处理的纳米 ZnO 粒子相复合, 然后施加到棉织物表面, 得到了同时具备超疏水性与超亲油性织物, 其接触角为 (155±2)°。Zang 等^[26]将氨基化的 SiO₂ 与过氧化处理后的玻璃纤维布进行复合, 然后以十八烷基三氯硅烷进行修饰, 获得较好的超疏水效果, 其接触角为 154°。Luzinov 等^[27]将纳米银粒子 (构建粗糙度) 和聚苯乙烯 (提供低表面能) 复合到涤纶织物表面得到超疏水性织物, 其接触角为 (157±3)°。另外, Luzinov^[27]还研究了纳米 CaCO₃ 代替纳米银与聚苯乙烯在涤纶织物复合后的疏水效果。

3.7 相分离法

杨艳丽^[28]在以相分离法成功制备出超疏水聚丙烯微孔膜的基础上, 探索了棉织物基于相分离法的超疏水整理路线, 并系统地针对不同密度与材料的织物进行整理, 结果表明织物密度与织物纤维表面结构对相分离法整理效果有一定的影响。Erbil 等^[29]以廉价的聚丙烯为原料, 分别以环己酮、甲乙

酮、异丙酮为非溶剂,对二甲苯为溶剂,通过真空加热,于不同基底表面获得类似于凝胶状的超疏水性薄膜。研究表明,溶剂、聚合物浓度、成膜温度和涂膜工艺对成膜表面的粗糙结构均有着十分重要的影响。

3.8 辐射接枝法

吴景霞^[30]通过共辐照接枝法,在普通棉织物上分别接枝聚合了一系列含不同烷基链长度的甲基丙烯酸酯类单体,系统地研究甲基丙烯酸酯类单体烷基链长度和接枝率对改性棉织物的表面亲疏水性的影响,以及超疏水棉织物的微观孔结构和透气、透湿性能。Deng等^[31]利用 γ 射线辐射将1H,1H,2H,2H-九氟丙烯酸酯接枝到棉织物表面,得到耐用超疏水棉织物。当接枝率大于12.1%时,棉织物表面与水的接触角大于150°,且耐水洗性良好。

4 多功能超疏水性织物的研究进展

目前,除了在防水、自清洁等领域的应用外,超疏水织物在抗菌、阻燃、油水分离、超双疏、抗紫外等其他领域的潜在价值越来越受到全世界范围的重视,多功能复合超疏水性织物应运而生。

4.1 抗菌性

刘云鸿等^[32]利用溶胶-凝胶法在经碱减量法预处理的PET无纺布表面原位形成SiO₂纳米粒子,再用含疏水性长链的十二烷基硅烷对该表面进行改性,制得表面具有超疏水特性的PET织物,接触角可达163°。细菌转移法和抑菌圈法评价与分析的结果表明,该超疏水PET织物能够抑制细菌在其表面生长繁殖。Khalil-Abad等^[33]以KOH和AgNO₃为原料,抗坏血酸为稳定剂,在织物表面生成了微/纳米双级粗糙结构,通过辛烷基三乙氧基硅烷进行疏水性修饰制得超疏水性纺织品,该织物可以有效抑制革兰氏阳性细菌与革兰氏阴性细菌在其表面的繁殖。据此,超疏水抗菌性织物有望作为新型的功能性医用防护面料,用于医护人员的工作服、口罩、手术包等,以防止病菌附着在织物表面,减小或消除细菌繁殖的条件和机会^[34],从而避免细菌的接触性传播和感染所带来的危害。

4.2 阻燃性

薛朝华等^[34]以Pyrovatex CP new为阻燃整理剂,AG-950为疏水整理剂对棉织物进行疏水阻燃同浴整理,制备的超疏水阻燃棉织物具有良好的阻燃性和超疏水性,极限氧指数由18.8%提高到34.2%,经过20次标准洗涤后,阻燃效果无明显变化。另外,Zhang等^[35]通过层层自组合法,将棉织物先后以环氧树脂、纳米ZnO粒子、FAS及聚苯乙烯处理,最后得到超疏水热稳定性优异的棉织物材料,其接触角为(158±1)°。夏新伟等^[36]选择含导电丝的纯棉坯布,采用无强碱冷轧堆前处理、还原染料印花、分步分浴阻燃整理和拒水拒油整理,开发了防静电/阻燃/拒水拒油多功能防护织物。据此,超疏水阻

燃性棉织物可望被广泛用于消防、油田等行业的工作服,或作为帐篷、窗帘、沙发、墙布和滑雪衫等面料^[37]。

4.3 油水分离

众所周知,固体表面的润湿性能共有4个基本类型,包括超疏水性、超疏油性、超亲水性、超亲油性,新的表面润湿性能则可通过结合其中的任意2种基本类型获得^[38]。而兼有超疏水性能与超亲油性能,或者兼有超疏油性能与超亲水性能的材料的成功制备,启发了人们对其在油水分离领域的深入探索^[39]。本课题组^[40]将聚苯乙烯分别与经硬脂酸处理的纳米ZnO粒子、经十八烷基三氯硅烷修饰的纳米SiO₂微球相复合,然后施加到棉织物表面获得了同时具备超疏水性与超亲油性织物,并且讨论了不同改性液配比对棉织物的疏水性能、油水分离效率的影响。Zhang等^[41]通过化学气相沉积法在棉织物表面制得硅树脂纳米纤维,得到的超疏水性棉织物可以选择性吸收油水混合物中的油品,并对其重复性进行了多次实验,进一步证明了该超疏水性织物可以在实际油水分离过程中发挥重要作用。

4.4 超双疏性

Tuteja等^[42]将笼状硅氧烷(PDMS-POSS)电纺在涤纶基材上得到了超双疏表面(超疏水、超疏油),该表面几乎可以排斥一切液体。Leng等^[43]首先将棉纤维加工成C_{TEOS},然后把带负电荷的二氧化硅纳米粒子吸附在由氨基质子化而形成的正电性棉纤维表面得到多尺度粗糙结构,最后经全氟硅烷修饰得到超疏油/超疏水表面。Wang等^[44]将FD-POSS和FAS质量比为1:5的混合液溶于乙醇溶液,超声波处理30 min,形成在室温下可以持续10 h的稳定悬浊液,最后用浸涂的方法将此悬浊液涂覆在涤纶上,干燥后得到抗紫外、耐摩擦的超疏水超疏油(超双疏)表面。制得的超双疏织物可以在12 kPa压力下进行6000次摩擦,并且在失去超双疏性后,可以通过加热的方法使内部疏水性的FD-POSS分子迁移到表面从而使超双疏性能恢复。

4.5 抗紫外性

紫外线是一种比可见光波长短的电波,波长为200~400 nm,具备较强的生物活性作用,过量照射紫外线可削弱人体对传染病的抵抗力,引起白内障或其他眼病,严重的可以造成黑色素瘤皮肤癌^[45]。因此,户外人群对同时具备防水、抗紫外性能服饰的需求与日俱增。胡香玉^[46]采用化学浴沉积法,在棉织物表面原位合成纳米ZnO粒子,然后用硬脂酸处理,制得超疏水棉织物。其中,负载于织物上的纳米ZnO可以吸收和屏蔽紫外线,从而赋予超疏水性织物抗紫外功能。Wang等^[47]在棉织物表面复合了一层ZnO@SiO₂纳米棒,成功地同时赋予织物超疏水性能与抗紫外性能。本课题组^[40]以聚苯乙烯和经十八烷基三氯硅烷处理的纳米SiO₂粒子为原料,采用滴涂方式制备了一种兼具抗紫外性、阻燃性、可以进行油水分离的多功能性织物。

5 结论

在现代生产生活中, 纺织物是人们最为常用的大宗物资材料, 已经广泛用于服装、劳保用品、工业包装、室内装饰等领域。经过改良后的多功能复合超疏水性纺织物则大大增加纺织品在特殊环境下的应用价值。近年来, 已经开发了众多不同种类的制备原料、方法和工艺。

不过该领域的发展道路上还存在着许多问题: 1) 目前这种超疏水织物的产量较小或仍然被限制于实验室; 2) 使用低表面能物质, 如含氟化合物或者有机硅烷的价格不菲, 存在环境问题; 3) 微/纳米级粗糙结构在赋予纺织物超疏水性能的同时, 也成为其机械不稳性的内因。

因此, 如何开发经济有效的模拟荷叶表面的微观结构, 缩短工艺过程, 将是研究者们重点关心的问题; 而如何开发耐磨的、具有自修复性的微纳米分级结构的超疏水性表面将是未来多功能复合超疏水织物的主要研究方向。未来是仿生科技与人工智能的天下, 这些研究结果定会为制备智能响应型多功能复合超疏水性材料提供先进的理论指导。

参考文献 (References)

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the seared lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202: 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] Guo Z, Liu W. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure[J]. *Plant Science*, 2007, 172(6): 1103-1112.
- [4] Bhushan B. Biomimetics: Lessons from nature—an overview[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009, 367: 1445-86.
- [5] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A Lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nano fiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(33): 4338-4341.
- [6] Young T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-69.
- [7] Li S, Li H, Wang Y, et al. Superhydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(35): 9274-9279.
- [8] Wenzel R N. Resistance of solid surface to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1936, 28(8): 988-994.
- [9] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [10] 饶冉. 基于昆虫(体壁及翅)形态结构的仿生学研究进展[J]. *现代农业科技*, 2012, 18: 266-268.
Rao Ran. Research progress on bionics based on morphological structure of insect (exoskeleton and wings)[J]. *Modern Agricultural Sciences and Technology*, 2012, 18: 266-268.
- [11] Xu L, Dong L M, Li W. A simple "two foil" approach to the fabrication of hierarchical superhydrophobic surfaces[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 404: 16-20.
- [12] Xu L H, Zhuang W, Xu B, et al. Fabrication of cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(13): 5491-5498.
- [13] Zhang M, Wang C Y. Fabrication of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(1): 396-402.
- [14] Xue C H, Jia S T. Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2008, 9: 035001-035006.
- [15] Xue C H, Jia S T, Zhang J, et al. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(16): 4593-4598.
- [16] Xue C H, Jia S T, Zhang J, et al. Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2008, 9: 035008-035012.
- [17] Zhang M, Wang S L, Wang C Y, et al. A facile method to fabricate superhydrophobic cotton fabrics[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 561-566.
- [18] Zimmermann J, Reifler F A, Fortunato G, et al. A Simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(22): 3662-3666.
- [19] 符开伟, 郑振荣, 李岳, 等. 化学气相沉积制备自清洁涤纶织物[J]. *产业用纺织品*, 2012, 6: 37-40.
Fu Kaiwei, Zheng Zhenrong, Li Yue, et al. Preparation of self-cleaning polyester fabric by chemical vapor deposition[J]. *Industry Textiles*, 2012, 6: 37-40.
- [20] 张平. 基于纤维表面化学刻蚀及疏水化改性制备超疏水纺织品的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014: 10-20.
Zhang Ping. Preparation of superhydrophobic textiles through chemical etching of fiber surface and hydrophobization[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2014: 10-20.
- [21] 姬鹏婷. 超亲油超疏水油水分离纺织品的制备与研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014: 20-40.
Ji Pengting. Preparation of superoleophilicity and superhydrophobic surfaces with separation of oil-water property[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2014: 20-40.
- [22] Acatay K, Simsek E, Ow-Yang C, et al. Tunable Superhydrophobically stable polymeric surfaces by electrospinning[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(39): 5210-5213.
- [23] Cakir M, Kartal I, Yildiz Z. The preparation of UV-cured superhydrophobic cotton fabrics by electrospinning method[J]. *Textile Research Journal*, 2014, 84(14): 1528-1538.
- [24] Singh A, Steely L, Allcock H R. Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] superhydrophobic nanofibers[J]. *Langmuir*, 2005, 21(25): 11604-11607.
- [25] Zhang M, Wang C Y, Wang S L, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water-oil separation based on drop-coating route[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(1): 59-64.
- [26] Zang D L, Liu F, Zhang M, et al. Superhydrophobic coating on fiber-glass cloth for selective removal of oil from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262(2): 210-216.
- [27] Luzinov I. Ultrahydrophobic fibers: Lotus approach[C]. *National Textile Center Annual Report*, 2005.
- [28] 杨艳丽. 基于相分离法的棉织物超疏水整理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014: 10-40.
Yang Yanli. Superhydrophobic organize research of cotton fabric based on the phase separation method[D]. Wuxi: Jiangnan University,

- 2014: 10–40.
- [29] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. *Science*, 2003, 299: 1377–1380.
- [30] 吴景霞. 超疏水纺织品的辐射方法制备及其服用性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2015: 20–50.
Wu Jingxia. Preparation of superhydrophobic cotton fabrics by γ -ray irradiation and study on the fabric serviceability[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2015: 20–50.
- [31] Deng B, Cai R, Yu Y, et al. Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(48): 5473–5477.
- [32] 刘云鸿, 李光吉, 陈超, 等. 超疏水 PET 织物的制备及其抗菌性能[J]. *化工学报*, 2014, 65(4): 1517–1525.
Liu Yunhong, Li Guangji, Chen Chao, et al. Preparation and antibacterial activity of superhydrophobic PET fabric[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(4): 1517–1525.
- [33] Khalil-Abad M S, Yazdanshenas M E. Superhydrophobic antibacterial cotton textiles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(1): 293–298.
- [34] 薛朝华, 章琳, 贾顺田, 等. 超疏水阻燃棉织物的制备[J]. *印染*, 2015, 4: 21–24.
Xue Chaohua, Zhang Lin, Jia Shuntian, et al. Preparation of superhydrophobic/flame retardant fabric[J]. *Dyeing and Finishing*, 2015, 4: 21–24.
- [35] Zhang M, Zang D L, Shi J Y, et al. Superhydrophobic cotton textile with robust composite film and flame retardancy[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 67780–67786.
- [36] 夏新伟. 抗静电/阻燃/拒水拒油多功能防护织物的开发[J]. *印染*, 2010, 36(20): 35–37.
Xia Xinwei. Development of multifunctional protective clothing[J]. *Dyeing and Finishing*, 2010, 36(20): 35–37.
- [37] 逢春华. 涤纶织物的环保型抗菌阻燃多功能整理[J]. *印染*, 2013, 39(14): 30–32.
Feng Chunhua. Antibacterial and flame retardant finish of polyester fabric[J]. *Dyeing and Finishing*, 2013, 39(14): 30–32.
- [38] Feng X J, Jiang L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(23): 3063–3078.
- [39] Wu J, Chen J, Qasim K, et al. A hierarchical mesh film with superhydrophobic and superoleophilic properties for oil and water separation[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, 87(3): 427–430.
- [40] 张明. 超疏水性棉织物的合成与应用研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014: 1–10.
Zhang Ming. Fabrication and application of superhydrophobic cotton textiles[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2014: 1–10.
- [41] Zhang J P, Seeger S. Polyester materials with superwetting silicone nanofilaments for oil/water separation and selective oil absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21: 4699–4704.
- [42] Pan S, Kota A K, Mabry J M, et al. Superomniphobic surfaces for effective chemical shielding[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2013, 135(2): 578–581.
- [43] Leng B X, Shao Z Z, With Gijsbertus de, et al. Superoleophobic cotton textiles[J]. *Langmuir*, 2009, 25(4): 2456–2460.
- [44] Wang H, Zhou H, Gestos A, et al. Robust, electro-conductive, self-healing superamphiphobic fabric prepared by one-step vapour-phase polymerisation of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) in the presence of fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorinated alkyl silane[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(1): 277–282.
- [45] 尉霞. 超拒水、防紫外功能型织物的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2006: 5–25.
Wei Xia. Research on functional fabric with superhydrophobicity and UV resistant[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2006: 5–25.
- [46] 胡香玉. 基于纳米氧化锌的超疏水抗紫外棉织物整理[D]. 上海: 东华大学, 2013: 20–40.
Hu Xiangyu. Preparation of superhydrophobic and UV-blocking cotton fabrics based on nano-ZnO[D]. Shanghai: Donghua University, 2013: 20–40.
- [47] Wang L L, Zhang X T, Li B, et al. Superhydrophobic and Ultraviolet-blocking cotton textiles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3: 1277–1281.

Progress in studies of fabrication and multi-functionality of superhydrophobic fabric

ZHANG Ming^{1,2}, WANG Chengyu¹, SHI Junyou²

1. Research Center of Wood Bionics and Intelligent Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China
2. Key Laboratory of Wooden Materials Science and Engineering of Jilin Province; Beihua University, Jilin 132013, China

Abstract This paper studies the basic theory of the superhydrophobic surface (Young's, Wenzel, Cassie-Baxter Model); reviews the influencing factors on the fabrics wetting properties (macrostructure, microstructure, microcosmic properties, capillary effect, chemical composition) and the fabrication methods of the superhydrophobic textiles (sol-gel, LBL assembly, chemical vapor deposition, chemical etching, electrospinning, polymer film forming, phase separation, radiation grafting) and their potential multifunctional properties (antibacterial property, fire resistance, oil-water separation, superamphiphobicity, UV resistance); proposes a solution for the bottleneck in the development; and comments on the future of the applications of the superhydrophobic textiles.

Keywords superhydrophobic fabric; wetting model; multi-functionality

(责任编辑 王媛媛)