

PU 纳米纤维表面溅射 PTFE 防水透湿膜研究

于磊¹ 蔡东照² 吴欲兵² 庄燕² 徐文正¹ 黄机质^{1*}

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122;

2. 东丽纤维研究所(中国)有限公司, 南通 226009)

摘要 利用射频磁控溅射在聚氨酯纳米纤维膜表面溅射聚四氟乙烯, 制备了一种新型的防水透湿薄膜。通过原子力显微镜、扫描电镜、接触角测量仪等对薄膜的表面形貌、浸润性以及透湿性进行了研究。结果表明: 溅射后, 聚氨酯纳米纤维膜表面出现双重粗糙度, 纤维表面出现几十到几百纳米的小岛型颗粒; 薄膜表面的接触角增大至 128.6° , 5min 后接触角只减小了 1.5° ; 透湿量受溅射的影响较小, 可达到 $6760\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 。

关键词 磁控溅射, 聚氨酯, 聚四氟乙烯, 浸润性, 透湿性

Study on the waterproof and moisture permeability property of PU nanofibrous membrane sputtered with PTFE

Yu Lei¹ Cai Dongzhao² Wu Yubing² Zhuang Yan² Xu Wenzheng¹ Huang Jizhi¹

(1. Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education,

Southern Yangtze University, Wuxi 214122;

2. Toray Fibers & Textiles Research Laboratories (China) Co., Ltd., Nantong 226009)

Abstract A novel waterproof and breathable membrane was prepared by RF magnetron sputtering, polytetrafluoroethylene (PTFE) was sputtered onto the surface of polyurethane (PU) nanofibrous membrane substrate. The atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM), static contact angle testing apparatus and moisture measuring instrument were employed to investigate the surface morphology, wettability and water vapor permeability of the membrane. The results indicated that double roughness occurred on the surface of membrane after sputtering, massive island shaped particles with the diameter from dozens to hundreds of nanometers formed on the fibrous surface. The surface contact angle of the membrane increased to 128.6° and reduced by 1.5° after 5 min. The moisture transmission affected by sputtering was minor, can approach $6760\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$.

Key words magnetron sputtering, polyurethane (PU), polytetrafluoroethylene (PTFE), wettability, water vapour transmission

聚氨酯(PU)由于其良好的弹性和优异的力学性能使其成为防护性纺织品研究的重点。通过静电纺丝技术制备 PU 纳米纤维膜由于高孔隙率、高透湿性和生产工艺简单等^[1-3], 将其应用于防水透湿产业已表现出诱人的前景。然而, 这种薄膜表面粘附, 接触角不高, 出现渗水等现象严重制约了其发展^[4-5]。因此, 提高 PU 纳米纤维膜的疏水性成为防水透湿领域急迫解决的课题。

目前, 通过表面改性提高材料表面接触角的方法主要有溶胶凝胶法、表面接枝、静电喷涂和磁控溅射等, 然而, 磁控溅射属于物理加工方法, 具有无污染、制备薄膜均匀和可产业化等优点^[6]已广泛使用。国内外学者已在棉^[7]、涤纶^[8]和玻璃^[9]等不同的材料表面通过溅射聚四氟乙烯 (PTFE) 来提高其疏水性, 同时发现, 表面粗糙度对疏水性具有显著影响, 据文献报道^[10], 当粗糙度达 60nm 以上可制备出超疏水薄膜。然而, 通过磁控溅射 PTFE 在 PU 纳米纤维膜表面还未见报

道。本研究通过静电纺丝 PU, 制备了平均孔径为 $2.1\mu\text{m}$ 的薄膜, 通过磁控溅射 PTFE 在 PU 纳米纤维表面, 制备了一种防水透湿薄膜, 对表面形貌、疏水性与透湿性进行了研究, 探讨了其应用于防水透湿的可行性。

1 实验部分

1.1 材料

PU 颗粒 (PU2103-80AE), 美国陶氏化学; N,N 二甲基甲酰胺 (DMF)、丙酮 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 聚四氟乙烯靶材 (厚度 3.3mm, 纯度 99.99%), 市场购买; 氩气 (纯度 99.99%)。

1.2 仪器

高真空多功能磁控溅射设备 (JZCK-420B 型, 射频源频率为 13.56MHz), 沈阳聚智科技开发有限公司; 接触角仪 (SL200B 型), 美国科诺工业有限公司; 原子力显微镜

基金项目: 生态纺织教育部重点实验室 (KLET1006)

作者简介: 于磊 (1990-), 男, 研究生, 主要研究方向: 纺织材料与纺织品设计。

联系人: 黄机质。

(CSPM5000 型),广州本原科技有限公司;毛细管流动孔隙仪(CFP-1100-AEX 型),美国 PMI 公司;扫描电子显微镜(SU1510 型),日本日立公司,观测薄膜的表面形貌;电脑式织物透湿仪(YG601-II 型),宁波纺织仪器厂;自制单喷头单滚筒静电纺丝机。

1.3 样品制备

(1)静电纺丝膜的制备:将 PU 颗粒溶于 DMF,搅拌 10h 至均匀粘稠,配制质量分数为 13% 的 PU 纺丝液进行纺丝。纺丝距离 13cm,电压 11kV,喂入率 0.2mL/h,纺丝 12h。

(2)磁控溅射实验:采用射频源磁控溅射法,将真空室抽至本底真空 1.5×10^{-3} Pa 后通入纯度为 99.99% 的氩气,气流速度为 40mL/min。预溅射 10min,除去靶材表面的杂质。为使溅射出的氟碳粒子能均匀附着在基材上,样品架以 60r/min 的速度旋转。溅射前的静电纺丝 PU 纳米纤维薄膜放入丙酮与蒸馏水以 1:1 混合的溶液中超声洗涤 30min,然后用蒸馏水清洗并在 40℃ 的烘箱中 12h,待干燥后使用。

1.4 形貌表征

采用 SU1510 扫描电子显微镜观测纤维膜表面形貌,通过 Nano Measurer 软件测量纤维直径,样本容量为 100 根,所测纤维直径直方图见图 1。

采用 CSPM5000 型原子力显微镜对纤维表面进行扫描,原子力显微镜扫描范围 5000×5000 nm,扫描频率为 2.0Hz。

1.5 性能测试

静态接触角测试:本实验采用停滴法,测试液体为蒸馏水,测试液滴大小为 $5 \mu\text{L}$ 。抽取 $5 \mu\text{L}$ 蒸馏水在薄膜表面,待液体停滞 5s 后,测试液体的接触角。为获得精确数据,在同一薄膜不同位置测量 5 次,求平均值。

透湿性测试:根据 GB/T 12704—1991《织物透湿量测定方法 透湿杯法》进行测试。

2 结果与分析

2.1 静电纺 PU 形貌结构

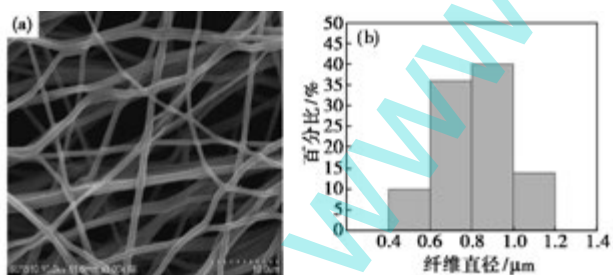


图 1 静电纺 PU SEM(a)及其纤维直径分布直方图(b)

如图 1 所示为静电纺 PU 3000 倍的 SEM 图和纤维直径分布直方图,从 SEM 图可看出,纤维直径比较均匀,但纤维之间具有一定的粘连,可能由于纺丝液浓度偏大,纺丝过程中空气湿度较大所导致。从纤维直径分布直方图可看出,纤维直径呈现正太分布,直径大小主要集中于 $0.6 \sim 1 \mu\text{m}$,占整体分布的 76%,纤维最小直径为 $0.4 \mu\text{m}$,最大直径 $1.2 \mu\text{m}$ 。纤维的直径大小直接影响到纤维膜的孔隙率与力学性能。

通过孔径分布图可知(见图 2),纤维膜的平均孔径为 $2.1 \mu\text{m}$,占整体分布的 82.2%,而大于平均孔径的孔径百分比

之和为 3.4%,小于平均孔径的孔径百分比之和为 14.4%,说明纤维膜中较大的孔径含量较少。而最大孔径为 $3.5 \mu\text{m}$,对于直径为 $100 \mu\text{m}$ 的雨滴不能通过,因此具有一定的防水性;人体散发的汗液或水蒸气的直径为 $0.0004 \mu\text{m}$,远小于薄膜的平均孔径,同时平均孔径所占百分比比较大,说明孔径分布均匀性好,汗液和空气等能通过气体扩散对流自由地通过曲折的孔道,有利于透湿性。孔径的大小主要与纺丝时间有关,纺丝时间越长,纤维随机排列产生的孔数越多,孔隙率越大,而孔径越小,产生的孔隙通道基本贯通,多为曲折的孔道。

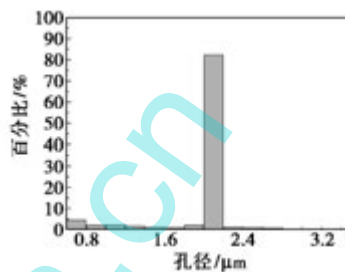


图 2 PU 纳米纤维膜的孔径分布直方图

2.2 溅射 PTFE 形貌表征

图 3 为磁控溅射前后 PU 纤维表面的 AFM 图,未溅射的 PU 纤维表面比较光滑,溅射 PTFE 后纤维表面出现明显一些纳米级别的颗粒,颗粒呈小岛型,平均直径 139.3nm ,平均高度为 46.28nm 。这些纳米级颗粒与平均直径为 $0.8 \mu\text{m}$ 的纳米纤维附着,使纤维膜表面上具有了微纳米双重粗糙度的结构。这种微纳米双重粗糙度结构的存在,使得水滴滴到这种表面上时不能完全与固体表面相接触,而是一部分与固体表面相接触,另一部分与这种结构所捕获的空气相接触。这种形态的三相接触线结构可致较高的静态接触角产生。

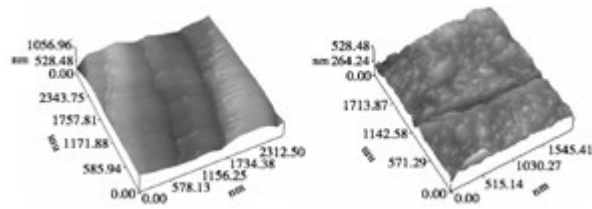


图 3 磁控溅射前后 PU 纤维表面的 AFM 照片

2.3 疏水性

图 4 为 PU 纳米纤维膜与溅射 PTFE 后的静态接触角。

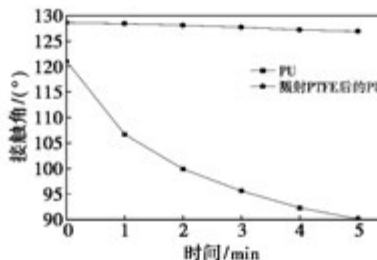


图 4 磁控溅射前后 PU 纤维表面的静态接触角

从图 4 可发现,溅射前的 PU 纳米纤维膜表面的接触角为 121.1° ,经过 5min,接触角为 90.1° ,实际上,再经过 37min 后,接触角小于 30° ,然而随着时间的延长,PU 纤维表面表现出亲

水性,使表观接触角减小。经过溅射 PTFE 后,表观接触角增大,通过图 4 可知,表观接触角为 128.6° ,5min 后的接触角只减小了 1.5° 。一方面是因为 PU 纳米纤维膜被表面能较低的氟碳薄膜所覆盖,根据文献[8,11-12]报道,溅射 PTFE 后的材料表面是由 $-C-$ 、 $-CF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_3-$ 等氟碳粒子所构成,其中 $-CF_2-$ 含量最多。一般氟类化合物表面能较低^[13],并随着富氟含量的增大,其接触角越大;另一方面与纤维膜表面的粗糙度有关。可根据 Wenzel 和 Cassie 模型来解释,Wenzel 模型考虑了液体与粗糙表面接触的实际面积,并建立了表观接触角 θ 与 Young 接触角 Θ (表面光滑时所测得的接触角)的关系,见式(1)。

$$\cos\theta = \gamma\cos\Theta \quad (1)$$

式中, γ 为表面粗糙度,是固液真实接触面积与固液表面接触面积之比。

Cassie-Baxter 模型考虑了固液接触的表面的结构不均匀性所导致表面自由能的不同,从而提出了复合表观接触角的概念。

当固液接触的一部分为空气时,等式见式(2)。

$$\cos\theta = -1 + f(\cos\Theta + 1) \quad (2)$$

式中, f 为水滴与固体的接触面占复合界面的面积分数; Θ 为本征接触角。

通过 Wenzel 模型可知,对于疏水表面,越粗糙越疏水。PTFE 本身的接触角只有 110° 左右,但是通过溅射后,纤维膜表面出现了一些大小不等、高度不一的小岛型颗粒,增大了表面粗糙度,因此溅射后的表观接触角会有所增大。静电纺制备的纳米纤维薄膜具有较高孔隙率,水滴与薄膜接触实际上包含了一部分空气与水的接触,溅射 PTFE 后,纤维表面也会捕获大量空气,增大水滴与空气的接触面积,通过 Cassie-Baxter 模型可知,液体与空气的接触面积越大,表观接触角值越高,若将 PTFE 本征接触角 110° 与实测接触角 128.6° 带入 Cassie-Baxter 模型,计算得出 $f=0.57$,这一数据说明,纤维膜表面只有约 57% 的面积与水接触。实际上,通过 Cassie 模型可知,表面粗糙度还与小岛型颗粒的宽度和高度有关,若能合理搭配好小岛型颗粒尺寸,还可以进一步提高表观接触角。

2.4 透湿性

对比溅射前后的透湿量可发现,磁控溅射后透湿量略有减小,见表 1。

表 1 磁控溅射前后的薄膜透湿量

溅射前	$7220/[g \cdot (m^2 \cdot 24h)^{-1}]$
溅射后	$6760/[g \cdot (m^2 \cdot 24h)^{-1}]$

这主要与纤维膜内的孔隙结构和纤维自身的浸润性有关。由于 PU 纤维表面具有一定亲水性基团,薄膜吸湿可通过纤维自身进行传递水分,同时也可通过纤维膜中的孔隙通道进行扩散,所以采用静电纺 PU 纳米纤维膜的透湿量很高;当纤维膜表面被溅射氟碳聚合物后,纤维膜表面由亲水性转变成了疏水性,阻碍了纤维自身的吸湿性,而纤维膜中的孔隙成为了透湿的主要通道,因此透湿性略有降低。根据文献报道^[14-15],人体登梯并负重 20kg 时的透湿量为 $2780g/m^2 \cdot 24h$,当透湿量大于 $3000g/m^2 \cdot 24h$ 时,能保持穿着舒适性,因此该薄

膜完全能适用于防水透湿织物。

3 结论

磁控溅射后,PU 纳米纤维膜表面出现微纳米级别的粗糙度,溅射后的纳米颗粒平均直径在平均直径 $139.3nm$,平均高度为 $46.28nm$ 。溅射后的 PU 纳米纤维膜表观接触角达到 128.6° ,经 5min 放置后,仍可达到 127.1° 。溅射后的 PU 纳米纤维膜透湿量略有降低,但可完全应用于防水透湿织物。

参考文献

- [1] Kang Y K, Park C H, Kim J, et al. Application of electrospun polyurethane web to breathable water-proof fabrics[J]. *Fibers and Polymers*, 2007, 8(5): 564-570.
- [2] Bagherzadeh R, Latifi M, Najari S S, et al. Transport properties of multi-layer fabric based on electrospun nanofiber mats as a breathable barrier textile material[J]. *Textile Research Journal*, 2012, 82(1): 70-76.
- [3] Gorji M, Jeddi A, Gharehaghaji A A. Fabrication and characterization of polyurethane electrospun nanofiber membranes for protective clothing applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(5): 4135-4141.
- [4] Ahn H W, Park C H, Chung S E. Waterproof and breathable properties of nanoweb applied clothing[J]. *Textile Research Journal*, 2011, 81(14): 1438-1447.
- [5] Yoon B, Lee S. Designing waterproof breathable materials based on electrospun nanofibers and assessing the performance characteristics[J]. *Fibers and Polymers*, 2011, 12(1): 57-64.
- [6] 余东海,王成勇,成晓玲,等.磁控溅射镀膜技术的发展[J].*真空*, 2009, 46(2): 19-25.
- [7] Wi D Y, Kim I W, Kim J. Water repellent cotton fabrics prepared by PTFE RF sputtering[J]. *Fibers and Polymers*, 2009, 10(1): 98-101.
- [8] 齐宏进,王东.离子束溅射法在 PET 基防水透湿织物制造中的应用[J].*纺织学报*, 2000, 21(5): 53-55.
- [9] Drábik M, Polonskyi O, Kylián O, et al. Super-hydrophobic coatings prepared by RF magnetron sputtering of PTFE[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2010, 7(7): 544-551.
- [10] Kylián O, Petr M, Serov A, et al. Hydrophobic and super-hydrophobic coatings based on nanoparticles overcoated by fluorocarbon plasma polymer[J]. *Vacuum*, 2014, 100: 57-60.
- [11] 刘增机.再生纤维素基底上氟碳膜的形貌,结构与性能研究[D].青岛:青岛大学,2011.
- [12] 刘增机,纪全,张浴晖,等.靶基距对射频磁控溅射法制备氟碳膜的结构与性能影响[J].*功能材料*, 2011, 42(5): 918-920.
- [13] 罗正鸿,何腾云,简存国,等.低表面能聚合物的聚合进展[J].*高分子通报*, 2007, (9): 9-14.
- [14] 杨建忠,王新艳.医用防护服织物的结构与透湿量[J].*纺织学报*, 2006, 27(3): 11-12.
- [15] 张建春,黄机质,郝新敏,等.织物防水透湿原理与层压织物生产技术[M].北京:中国纺织出版社,2003:38-39.

收稿日期:2014-04-30

修稿日期:2014-06-06