

具有防水性能的 PVDF/CoCl₂/Cotton 湿敏材料

李晓强¹, 孙倩¹, 秦晓雨¹, 王辉¹, 艾靓雯¹, 李大伟¹, 高德康²

(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 波司登国际控股有限公司, 江苏 常熟 215532)

摘要:采用涂层法制备聚偏氟乙烯(PVDF)/氯化钴(CoCl₂)/棉织物(Cotton)湿敏材料,将PVDF和CoCl₂的N,N-二甲基甲酰胺混合溶液均匀涂覆在棉织物上,得到PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料,用同样方法制备CoCl₂/Cotton和聚丙烯腈(PAN)/CoCl₂/Cotton的湿敏材料(作为对照组)。利用界/表面张力仪、傅里叶红外光谱仪和可见分光光度计对湿敏材料进行物理化学性能测试。结果表明:30 s后水滴在PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料的表面接触角为102°,证明该材料具有优异的防水性能;当湿度从11%增长到98%时,湿敏材料的颜色由蓝色向粉色转变,该颜色的转变可以用肉眼直接观测,不需要使用任何检测仪器。PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料在不同湿度下的颜色差异主要是因CoCl₂吸收或失去结晶水所致。

关键词:棉织物;氯化钴;聚偏氟乙烯;湿敏材料

中图分类号: TB 34; TS 111.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2020)03-0195-05

PVDF/CoCl₂/Cotton Humidity Sensing Material with Waterproof Property

LI Xiaoqiang¹, SUN Qian¹, QIN Xiaoyu¹, WANG Hui¹, AI Jingwen¹, LI Dawei¹, GAO Dekang²

(1. College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Bosideng International Holding Co., Ltd., Changshu 215532, China)

Abstract: The humidity sensing material of polyvinylidene fluoride/cobalt chloride/cotton fabric (PVDF/CoCl₂/Cotton) with waterproof property was prepared by coating method, and its colorimetric humidity sensing property was characterized. Specifically, PVDF/CoCl₂/Cotton humidity sensing material was obtained by uniformly coating the mixed solution of PVDF/CoCl₂/N,N-dimethylformamide on the surface of cotton fabrics. In addition, the humidity sensing materials of CoCl₂/Cotton and PAN/CoCl₂/cotton were also prepared with the same method. The physicochemical properties of the humidity sensing materials were characterized through boundary/surface tensiometer, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and visible light spectrophotometer. The results demonstrated that the contact angle of water droplets on the surface of PVDF/CoCl₂/Cotton after 30 s was 102°, which proved that the material had excellent waterproof performance. As the humidity increases from 11% to 98%, the color of the PVDF/CoCl₂/Cotton humidity sensing material changes from blue to pink. The change of colors can be directly observed by the naked eye without the use of any detection equipment. The different colors of PVDF/CoCl₂/Cotton humidity sensing material under different relative humidity are mainly caused by the absorption or loss of crystal water of CoCl₂.

Key words: cotton, CoCl₂, polyvinylidene fluoride, humidity sensing material

湿度传感器普遍应用于农业^[1]、气象^[2]、医疗^[3]、建筑^[4]等各个领域。现有的商业化湿度传感器通常由电极、感湿材料和测试电路组成^[5],其结

构复杂,成本较高,故在生产和生活中的应用受到限制。因此,亟需开发一种成本低,制作方法简单且便于直接观测的新型湿敏材料。湿敏材料,具有

收稿日期:2019-10-15 修订日期:2019-12-20。

基金项目:国家博士后基金项目(2017M611696);江苏省博士后科学基金项目(1701012B)。

作者简介:李晓强(1983—),男,副教授,硕士生导师。主要研究方向为功能纤维。Email:lixiaoqiang@jiangnan.edu.cn

较大的比表面积,可以提供更多的活性位点,使其与空气中的水分子相互作用,从而获得较快的检测速度以及较高的检测灵敏度^[6]。棉纤维表面含有大量羟基基团,这些基团可以作为活性位点同水分子反应,因此,棉纤维是一种潜在的湿敏材料;此外,由棉纤维组成的织物是最常见的纺织和服装材料,因此,基于棉纤维或棉织物的湿敏材料为实现传感器可穿戴化及便携化开辟了一个新的发展方向^[7]。比色传感材料会因被测物质浓度的变化改变其表现颜色,利用这一特性可以对其进行定性及定量分析^[8-9]。由于比色传感材料制备简单,性价比较高,加之检测结果可以通过肉眼直接观察,因此在即时检测方面具有巨大的应用潜力。国内外许多研究者已陆续开发具有气敏性能的比色传感材料。GAO Yuanqing 等^[10]制备了纤维素/聚苯胺复合纳米纤维,并将其应用于氨气的比色传感检测;HOANG A T 等^[11]则将含有聚乙二醇和草酸的溴甲酚绿溶液滴注在电纺聚丙烯腈(PAN)纤维膜上,制备出可由黄色转变为蓝色的氨敏比色传感材料。近年来,有关湿敏比色传感材料的研究逐渐兴起,如采用紫甘薯花青素作为变色剂制备湿敏传感材料^[12]。但是,花青素容易被氧化,耐用性差,并且需要碱性物质作为显色剂,因此在实际应用中容易受环境因素干扰,影响测试结果的准确性。为了提高传感材料的稳定性和耐用性,有些研究者选用氯化钴(CoCl_2)作为变色剂,通过与其他材料复合的方式制备湿敏比色传感器^[13]。

文中以棉织物作为载体,聚偏氟乙烯(PVDF)为稳定剂,利用 CoCl_2 在不同的湿度环境下发生颜色变化的特性,通过涂层方法制备比色湿度传感材料;系统研究经 PVDF/ CoCl_2 涂层处理后棉织物(PVDF/ CoCl_2 /Cotton)的防水性能,以及比色湿敏性能。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

1.1.1 原料 PAN ($M_w = 3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$), 上海金山石化公司生产;PVDF($M_w = 4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$), 苏威上海有限公司提供;棉织物,市售。N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯化锂(LiCl)、氯化镁(MgCl_2)、溴化钠(NaBr)、氯化钠(NaCl)、硫酸钾(K_2SO_4)及其他化学试剂,均为分析纯,皆由国药集团化学试剂有限公司提供。

1.1.2 仪器 DTAC-21 型表/界面张力仪,德国 Dataphysics 公司制造;Nicolet iS10 傅里叶红外光谱

分析仪,美国赛默飞世尔科技公司制造;C17800 电脑配色仪,天祥集团有限公司制造。

1.2 湿敏材料的制备

以 DMF 为溶剂,分别配置质量分数为 10% 的 PVDF 溶液、PAN 溶液以及质量分数为 15% 的 CoCl_2 溶液。将 PVDF 溶液与 CoCl_2 溶液以体积比为 5:1 的比例混合均匀涂覆在棉织物上,制成 PVDF/ CoCl_2 /Cotton 湿敏材料。将涂覆溶液后的棉织物置于烘箱中,于 155 °C 烘干 2 h 以去除 DMF。此外,采用相同方法制备 CoCl_2 /Cotton 和 PAN/ CoCl_2 /Cotton。

1.3 不同相对湿度环境

采用饱和盐溶液法营造不同的相对湿度(relative humidity, RH)。分别配置饱和 LiCl, MgCl_2 , NaBr, NaCl 和 K_2SO_4 溶液,并将其放置于密闭容器中,恒温静置 30 min,以使密闭容器中的盐、盐溶液及上部空气达到三相平衡,分别得到 11%, 33%, 59%, 75% 和 98% 的相对湿度。

1.4 测试方法

1.4.1 防水性测试 使用表/界面张力仪测试样品的表面或界面润湿性能。滴加的液滴体积大小为 3 μL ,每个样品选取 5 个不同的测试点测量静态接触角,取平均值。

1.4.2 表面官能团测试 将制得的湿敏样品分别固定在饱和 LiCl 溶液和饱和 K_2SO_4 溶液的上部封闭空间,模拟传感器处于相对湿度为 11% 和 98% 的环境中,然后使用傅里叶红外光谱分析仪进行红外测试。

1.4.3 反射光谱测试 将样品置于饱和盐溶液中模拟不同湿度的环境,使用电脑配色仪检测不同湿度环境下变色材料的颜色,并测量其反射光谱。

2 结果与讨论

2.1 防水性能分析

棉织物在保存或使用过程中可能接触到水,其优异的亲水性会对样品的湿敏性能产生影响,而 PVDF 是一种典型的疏水聚合物,将其作为涂层材料可明显提高棉织物的防水性能。湿敏材料的防水测试结果如图 1 所示。



(a) CoCl_2 /Cotton 湿敏材料

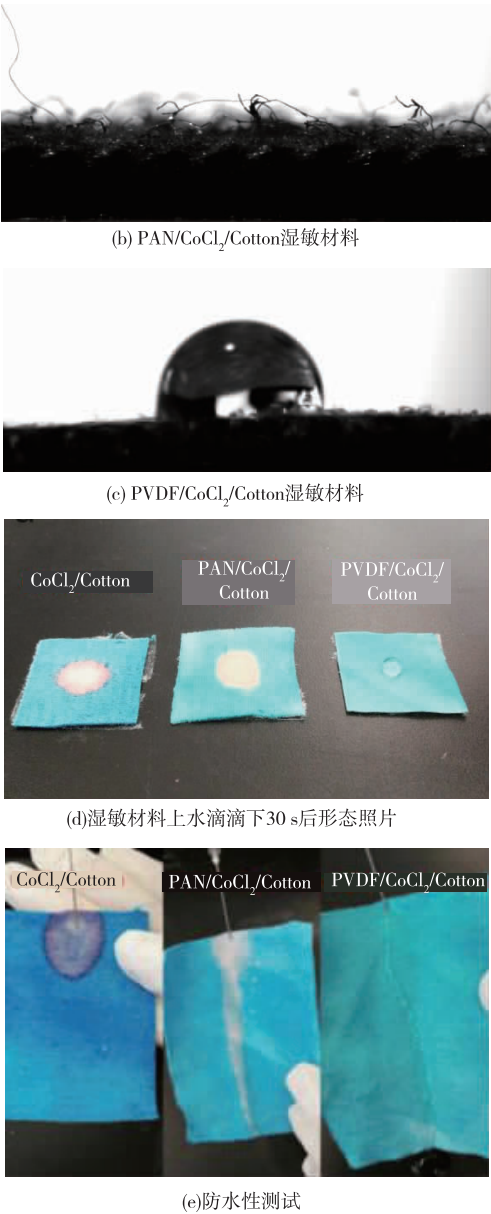


图 1 防水性测试结果

Fig. 1 Results of waterproof property tests

图 1 (a) 为 $\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 湿敏材料,在水滴下 30 s 内,水滴完全渗入材料,接触角为 0° ;图 1 (b) 为 $\text{PAN}/\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 湿敏材料,在水滴下 30 s 内,水滴完全渗入到材料中,接触角为 0° ;图 1 (c) 为 $\text{PVDF}/\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 湿敏材料,在水滴下 30 s 后,接触角为 102° 。由此可以看出,经过 PAN 涂层的棉织物表面亲水性能变化不大,水滴可完全渗入棉织物;而经 PVDF 涂层的棉织物,在液滴滴下 30 s 后的接触角为 102° ,显示出良好的疏水性。这是由于 PVDF 分子链中 $\text{C}-\text{F}$ 键的键能大,导致分子间作用力小及表面能低,使得 PVDF 表现出优异的疏水性能。图 1 (d) 为在 3 种样品上分别滴落水 30 s 后的实物照片,可以明显观察到水滴在 $\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 和 $\text{PAN}/\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 样品中完全浸润;而经 PVDF

涂层后的棉织物由于其疏水性,可以使水滴长时间站立在织物表面。

为了进一步验证 $\text{PVDF}/\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 的防水性,倾斜放置 $\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$, $\text{PAN}/\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 和 $\text{PVDF}/\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 湿敏材料,用注射器吸取少量去离子水,缓慢推进注射器使去离子水分别沿着这 3 种湿敏材料缓慢流下。由图 1 (e) 可以看出,水流在 $\text{PVDF}/\text{CoCl}_2/\text{Cotton}$ 表面呈线状流下;而在其他两种材料上,水流出现了不同程度的渗透现象。

2.2 湿敏材料的表面官能团分析

图 2 为湿敏材料分别在相对湿度为 11% 和 98% 环境下的红外光谱曲线。

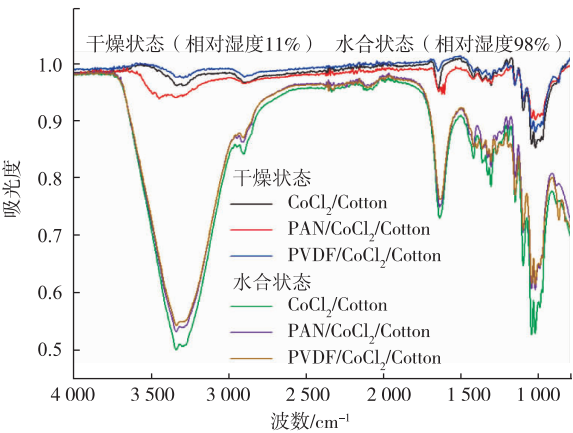


图 2 湿敏材料在不同相对湿度下的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of humidity sensing materials at different relative humidities

由图 2 可以看出,3 种湿敏材料在 2 种不同湿度环境下的吸收带位置基本相同,但是吸收峰的强度明显不同,处于相对湿度 98% 环境中的湿敏材料吸收峰强度明显大于处于相对湿度 11% 环境中的湿敏材料吸收峰强度。产生这种现象的原因是 CoCl_2 与水分子结合,当 CoCl_2 水合程度增加,红外吸收峰的强度也随之增大。

2.3 湿敏材料的检测灵敏度分析

为了评估 3 种湿敏材料的检测灵敏度,分别在相对湿度为 11%, 33%, 59%, 75% 和 98% 的环境下对其反射光谱进行测试。图 3 为这 3 种湿敏材料在不同相对湿度下的颜色变化及反射光谱。由图 3 可以看出,随着湿度的增加,3 种湿敏材料的颜色都由蓝色向粉色或橙色转变,这是因为 CoCl_2 吸收水分子转变为 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。由于物体反射的光线可能来自不同的光源,致使人眼在观察物体颜色时受到周围环境的干扰^[14],因此需要采用分光测色仪对湿敏材料的可见光反射强度进行定量测量。

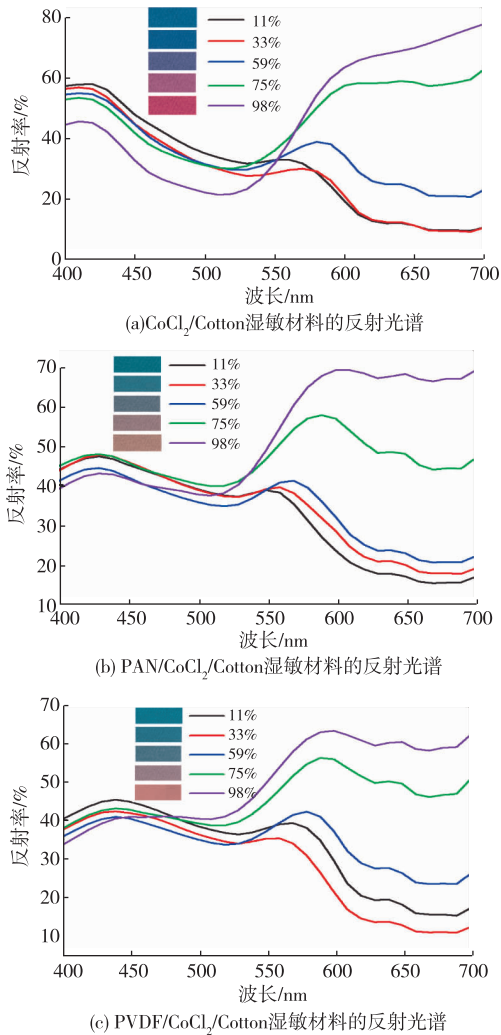


图 3 湿敏材料在不同湿度下的反射光谱
Fig. 3 Reflectance spectra of humidity sensing materials at different humidities

图 3(a)为 CoCl₂/Cotton 湿敏材料的反射光谱。由图 3(a)看出,当相对湿度较低时(11% ~ 59%),CoCl₂/Cotton 湿敏材料在 400 ~ 600 nm 之间的反射强度较大;而当相对湿度达到 75% 时,600 nm 之后的反射强度较大;随着相对湿度增至 98%,600 nm 之后的反射光强度继续增大。由反射光光谱可以得到与肉眼观测相一致的结论,即随着湿度的增大,CoCl₂/Cotton 湿敏材料的颜色由蓝色向粉色或橙色转变。由此说明,棉织物可作为比色湿敏材料的载体使用。图 3(b)为 PAN/CoCl₂/Cotton 湿敏材料的反射光谱,与图 3(c) PVDF/CoCl₂/Cotton 湿敏材料的反射光谱变化趋势大致相同。此外,3 种湿敏材料在湿度为 11% 和 33% 的曲线几乎完全重合,因此在湿度低于 33% 的情况下,肉眼难以观察到其明显的颜色变化。

为了更加直观地显示湿敏材料在不同相对湿度下的颜色变化情况,文中根据反射光谱曲线所得

颜色数据绘制颜色坐标,具体如图 4 所示。
由图 4 可以看出,PAN/CoCl₂/Cotton 和 PVDF/CoCl₂/Cotton 湿敏材料呈现的颜色及颜色变化趋势几乎完全一样,但是 CoCl₂/Cotton 湿敏材料的颜色变化跨度更大。

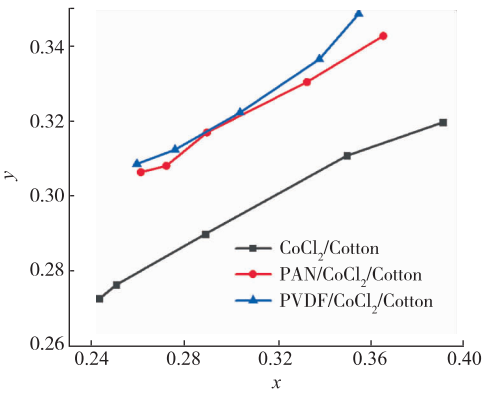
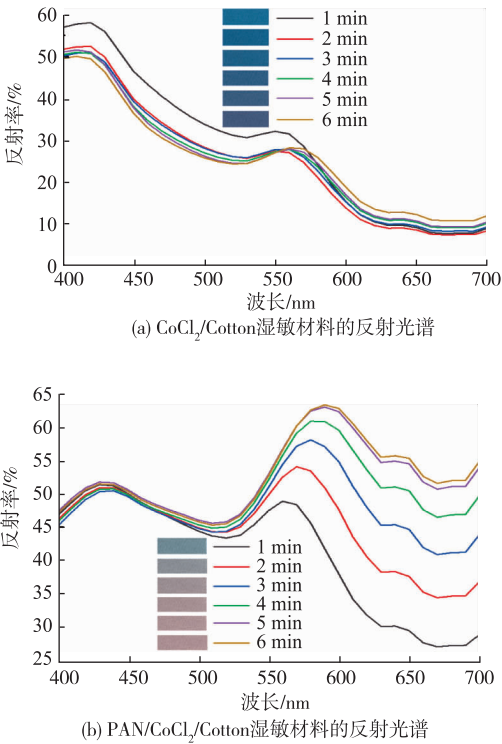


图 4 对应不同湿度下的 CIE 1931 x,y 值
Fig. 4 x, y value of CIE 1931 chromaticity corresponding to different humidities

2.4 湿敏材料的变色动力学分析

采用热干燥空气将 3 种湿敏材料烘干后,再放置在相对湿度为 98% 的锥形瓶中,每隔 1 min 测试其可见光反射光谱,以检测不同湿敏材料对湿度的灵敏性。在实验过程中所测量的区域均为距离湿敏材料下边缘 1 cm 处的位置(湿敏材料垂直放置)。图 5 为 3 种湿敏材料在相对湿度为 98% 环境下的颜色变化及反射光谱。



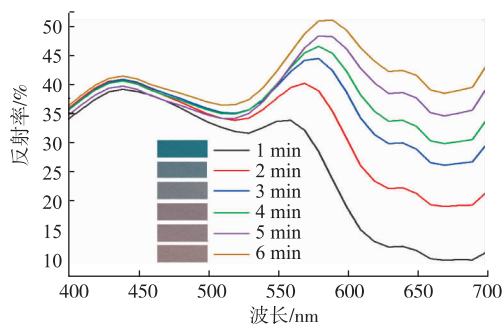
(c) PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料的反射光谱

图5 湿敏材料在相对湿度98%环境下的反射光谱

Fig.5 Reflectance spectra of humidity sensing materials at 98% relative humidity

由图5可以看出,CoCl₂/Cotton湿敏材料在6 min内的颜色变化程度较小。这是因为棉织物具有优异的吸水性能,空气中的水蒸气在扩散到棉织物测试点之前,就已经被棉织物底端吸收,使得水分传递速度减慢从而导致无水氯化钴无法快速结合水分子形成CoCl₂·6H₂O,所以出现了颜色变化较小的现象。由于PAN/CoCl₂/Cotton和PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料中PAN和PVDF的吸水率都较低,且聚合物材料在棉织物表面形成了薄膜涂层,从而导致复合材料整体的吸水性能较低,因此PAN/CoCl₂/Cotton和PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料的颜色变化较为迅速。此外,比较图5(b)和图5(c)可以看出,PAN/CoCl₂/Cotton湿敏材料在第5 min和6 min时两条曲线的反射峰基本重合,即颜色几乎相同,肉眼已无法分辨出区别;而对于PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料的反射光谱,随着时间的推移(1~6 min),其反射峰强度逐渐增大,可以推断出随着时间继续延长,PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料的颜色还将继续向粉色转变。

3 结 语

文中通过涂层法制备了具有防水功能的PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料。水接触角测试结果表明,PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料具有优异的防水性能。该传感材料能同时达到防水透湿的功能可能是由于在涂层溶液中加入DMF,在烘干过程中,DMF的蒸发使棉织物表面的PVDF涂层薄膜形成了微孔网状结构。该湿敏材料可以随着环境相对湿度的改变,呈现出肉眼可见的颜色变化。当环境湿度由11%增加到98%,PVDF/CoCl₂/Cotton湿敏材料的颜色由蓝色逐渐向粉红色转变。这种颜色转变主要是由于CoCl₂分子从空气中吸收水分子

并形成水合盐造成的。这种湿敏材料可以用于制备湿敏比色传感器,在防伪标签或者服装时尚设计等方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] WANG Zhihao, ZHANG Yihe, WANG Wenjiang, et al. High performance of colorimetric humidity sensors based on minerals [J]. Chemical Physics Letters, 2019, 727: 90-94.
- [2] 李群芳. 低温下湿度传感器测量性能研究[J]. 中国科技投资, 2019(9): 187.
LI Qunfang. Research on measurement performance of humidity sensor at low temperature [J]. China Venture Capital, 2019(9): 187. (in Chinese)
- [3] 麻珊珊, 柳钰, 燕丽颖. 湿度传感器的应用研究[J]. 科技风, 2018(30): 11.
MA Shanshan, LIU Yu, YAN Liying. Application research of humidity sensor [J]. Technology Wind, 2018(30): 11. (in Chinese)
- [4] 廖荣, 李蓓, 张振杰. 聚酰亚胺 MOSFET 湿度传感器研究[J]. 传感器与微系统, 2017, 36(9): 32-33, 37.
LIAO Rong, LI Bei, ZHANG Zhenjie. Research on PI MOSFET humidity sensor [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2017, 36(9): 32-33, 37. (in Chinese)
- [5] 牟维兵. 电容式加速度传感器机电耦合分析[J]. 电子设计工程, 2019, 27(5): 36-39, 43.
MOU Weibing. Electro-mechanical coupled analysis of capacitive acceleration sensor [J]. Electronic Design Engineering, 2019, 27(5): 36-39, 43. (in Chinese)
- [6] 犹明浩. 电纺纳米纤维在湿敏变色传感器及压电-热释电纳米发电领域的应用[D]. 青岛: 青岛大学, 2018.
- [7] 贾栋, 杜鹃, 罗艳, 等. 石墨烯/棉织物复合材料的制备、表征及应用[J]. 印染助剂, 2018, 35(8): 28-33.
JIA Dong, DU Juan, LUO Yan, et al. Preparation, characterization and application of graphene/cotton conductive fabric [J]. Textile Auxiliaries, 2018, 35(8): 28-33. (in Chinese)
- [8] 苏邵, 李晶, 汪联辉. 基于纳米材料比色传感器的构建及其应用[J]. 南京邮电大学学报(自然科学版), 2018, 38(3): 98-110.
SU Shao, LI Jing, WANG Lianhui. Construction and application of nanomaterials-based colorimetric sensors [J]. Journal of Nanjing University of Posts and Telecommunications (Natural Science), 2018, 38(3): 98-110. (in Chinese)

(下转第205页)