

硅橡胶涂层织物表面能及稳定性研究

狄剑锋

PERWUELZ Anne GUEGUEN Virginie LAM Thanh My

(五邑大学, 江门, 529020)

(法国鲁贝国立高等纺织工业与艺术学院)

摘要: 采用动态测量法, 对液滴在硅橡胶涂层表面上的接触角进行测量及计算表面能。并对硅橡胶涂层织物进行特殊处理, 使其表面性能稳定、表面能降低、提高拒水耐脏能力。

关键词: 涂层织物 土建筑物 表面性能 硅橡胶 拒水能力 研究

中图分类号: TS 176.5

近年来, 以纺织品为顶篷材料的大型建筑物越来越多。作为建筑篷用织物, 要有很高的力学性能及很好的表面性能。要求拒水、拒油、抗污、防污、易于清洁等, 这就必须具有较低的表面能。鉴于硅橡胶有良好的物理力学性能, 表面能比较低, 是一种良好的拒水材料, 所以开发以硅橡胶为涂层材料的建筑篷用织物是发展方向之一。

现以涤纶织物为基布, 以硅橡胶为涂层材料研制成功建筑篷用织物, 并对表面能作了重点研究。

1 润湿和表面能

根据润湿理论, 液体润湿固体表面的能力可用铺展系数 S 表示^[1]:

$$S = \gamma_s - \gamma_L - \gamma_{sL} \quad (1)$$

式中, γ_s 为固体表面能; γ_L 为液体的表面能; γ_{sL} 为固体与液体的界面表面能, 一般 γ_{sL} 很小, 尤其是液体在高聚物表面上, γ_{sL} 可忽略。那么, $S = \gamma_s - \gamma_L$

由式(1)可得出以下结论:

1. 固体表面能 γ_s 越大, S 就越大, 固体越容易被

液体湿润。反之, 如果固体表面能 γ_s 越小, S 越小, 固体越难被液体湿润, 固体就具有抗拒液体湿润的能力。

2. 液体的表面能 γ_L 越小, S 越大, 液体越容易湿润固体。水的表面能为 $72.6\text{mJ}/\text{m}^2$, 而一般油类的表面能为 $20 \sim 40\text{mJ}/\text{m}^2$, 所以, 油的润湿能力远大于水, 所以, 拒油的物质一定拒水。

3. 固体与液体的界面表面能 γ_{sL} 越小, S 越大。当液体的表面能 γ_L 一定时, 液体润湿固体的能力 S 就可以用接触角 θ 来表示。

当 $\theta = 0^\circ$ 时, 液体完全润湿固体表面。

当 $0 < \theta \leq 90^\circ$ 时, 液体部分润湿固体, 而且 θ 越大, S 越小, 固体拒水拒油的能力越大。

当 $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ 时, 液体不润湿固体。如果液体为水, 该固体就具有拒水的作用, 如果这种液体为油, 该固体就具有拒油的作用。

水的表面张力比较高, 为 $72.8\text{mJ}/\text{m}^2$ 。拒水材料的表面能必须比此值小。油类的表面能一般在 $20 \sim 40\text{mJ}/\text{m}^2$, 拒油材料的表面能必须比此值小。而一般的织物, 表面能远大于水和油的表面能, 因

此,为了使纺织材料拒水拒油,就要在其表面涂一层低表面能的材料。硅橡胶的表面能约为 $25\text{mJ}/\text{m}^2$,是比较理想的拒水材料^[2]。

2 建筑篷用织物的研制

根据国际上最常用的建筑用纺织品规格,选用1100dtex 高强涤纶长丝作织造篷用织物的基布。并进行涂层。涂层织物的结构见图1。



图1 建筑篷用涂层织物的结构

在织物上要涂三层:底层、内底和外表层。底层主要是为了将涤纶织物和有机硅粘合在一起。内层涂层用的硅橡胶是德国 Wacker 公司的 LR6250F。这是一种聚二甲基硅氧烷,带有功能基团和用于交联硬化的添加成份。外表层一般只在外面涂层。外表层涂层硅橡胶用 Wacker 公司生产的 EL RD 6620F,它是一种和 LR6250F 类似的硅橡胶,在 160°C 的条件下焙烘 3min,就会发生交联硬化反应而形成网状结构,光洁不粘,自洁性好。

3 接触角的测量和表面能的计算方法

3.1 接触角的测量

当一滴液体的体积小于 $6\mu\text{L}$ 时,就可忽略地球引力对其形状的影响,认为液滴呈标准圆的一部分^[3]。只要测量流体在固体表面上的高度 h 以及和固体接触面的直径 D ,就可以用公式(2)计算接触角 θ ,见图2。

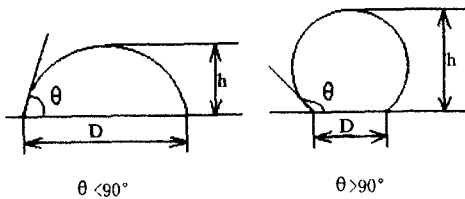


图2 接触角的测量

$$\theta = 2\arctan(2h/D) \quad (2)$$

不论 $\theta > 90^\circ$, 还是 $\theta < 90^\circ$, 公式(2)都是适用的。

3.2 固体表面能的计算

目前尚无切实可行的直接测出固体表面能的方法,只能通过接触角来计算。笔者选用 Owens 方法来计算固体的表面能,用甘油和二碘甲烷两种测试液体,采用动态的测量方法测量接触角。用数码相机以 60 张/s 的速率将液滴在涂层织物表面上的接触角的变化情况拍摄下来,并输入计算机,由计算机计算接触角,并计算表面能。每一个样品测量各种液体 30 滴,对每滴液滴拍摄 120s 共 7200 张照片。

4 结果和讨论

4.1 液体在硅橡胶表面上的接触角

测试试样的接触角结果见图3。发现在硅橡胶表面液体的接触角随时间而显著减小。甘油的接触角在 2min 内降低 $20^\circ \sim 30^\circ$ 。二碘甲烷则降低 $30^\circ \sim 35^\circ$ 。再用水和其它液体测量,接触角也随时间而显著减小。

为了证实这一普遍性现象,用法国最大有机硅生产企业 Phodia Silicaon 的一种专用硅橡胶 PTV₂ 进行涂层。对不同厂家不同种类的硅橡胶接触角进行测试,其结果如图4所示,接触角的范围和变化规律与德国 Wacker 的有机硅基本相同。这就意味着,该现象有可能是所有硅橡胶普遍存在的现象。我们又对有机氟涂层织物进行测试,液体在有机氟涂层表面上的接触角不随时间变化。

发现液体在硅橡胶表面上的接触角变化的现象是十分重要的。据图3所示,硅橡胶拒水的能力很差,按 $t = 120\text{s}$ 时的接触角计算表面能已超过 $35\text{mJ}/\text{m}^2$,已与 PVC 的表面能接近了。接触角的减小,织物的拒水能力必然下降。

4.2 接触角变化的原因

根据公式(1),若液体表面能 γ_1 和固体表面能 γ_s 都保持不变,则 S 保持恒定,液滴在固体表面的接触角不变,液滴既不会铺展,也不会收缩。

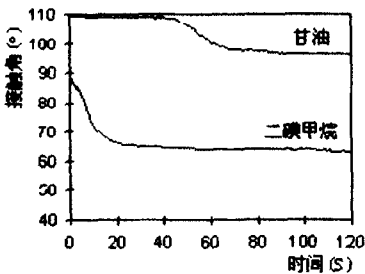


图3 液体在试样上的接触角

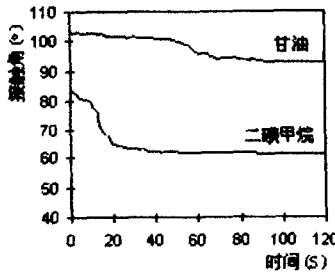


图4 液体在法国有机硅表面上的接触角变化

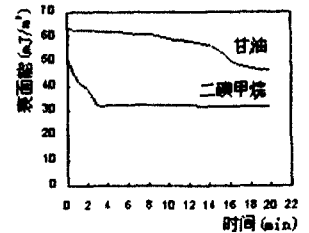


图5 甘油和二碘甲烷在涂有硅橡胶的玻璃杯中的表面能变化

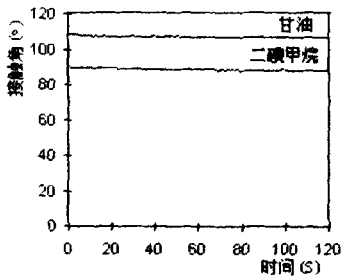


图6 经DX洗后,液滴在硅橡胶表面上的接触角变化

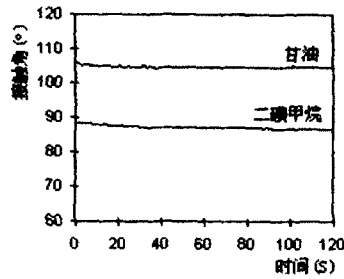


图7 经DX洗后,液滴在涂RTV2硅橡胶的表面上的接触角变化

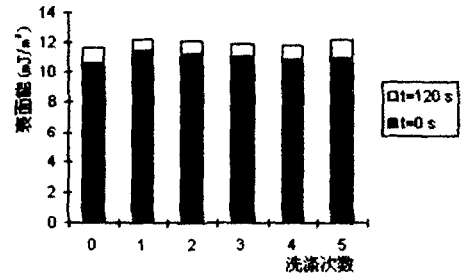


图8 洗涤1~5次后经DX处理的硅橡胶涂层织物的表面能变化

若液滴接触角逐渐减小,实际上是液滴在逐渐铺展,铺展系数则随时间增大。这说明,或者是 γ_s 增大了,或者是 γ_L 减小了。固体材料的表面能 γ_s 不会变化,唯一的可能就是 γ_L 在变化。为了证实这个假设,将一个小玻璃杯的内表面涂上和织物上一样的硅橡胶,并在160℃的烘箱中烘焙3min,使硅橡胶交联硬化。等杯子完全冷却后,将甘油倒入杯中,用液体表面能测试仪立即测试甘油的表面能,再换另一只新涂好硅橡胶的杯子测二碘甲烷的表面能,结果见图5。测试时间为22min。

从图5看出,液体的表面能变化同液滴在硅橡胶表面上的接触角变化规律一致。液体的表面能 γ_L 随时间逐渐降低。液体在干净的玻璃杯中的表面能是不随时间变化的,该结论已由无数次实验所验证。这说明,当液体与硅橡胶表面接触时,硅橡胶的表面有某种物质X从硅橡胶逐渐进入液体中,否则液体的表面能不会随时间而降低。

由于甘油的粘度大,物质X进入速度慢,所以,甘油的表面能降低比较慢。二碘甲烷的粘度小,物质X进入的速度快,所以表面能的降低显著发生在最初4min内。这就解释了图3的现象。当液滴滴在硅橡胶的表面上时,硅橡胶中有某种物质X进入液滴中,液体表面能 γ_L 降低,铺展系数S增大,液滴在硅橡胶表面上的平衡被打破,液滴向外铺展,接触角变小。

4.3 洗涤工艺的研究

对涂有硅橡胶的玻璃杯,连续用清水冲洗30min,测试液体在其内的表面能,发现水洗毫无用处。将此杯浸入水中一个星期,发现毫无效果。经过深入研究和几十次的实验优化,终于找到配方DX,经DX洗涤后,涂有硅橡胶的玻璃杯中液体的表面能基本不变,说明DX可除去硅橡胶表面的未知物质X。将硅橡胶涂层织物在液体DX中洗涤45min,将其凉干,然后测试液滴在其表面上的接触角,见图6。对照图3可看出洗后织物表面上的接

触角基本不变。经DX洗后的涂层织物表面能小于 $13\text{mJ}/\text{m}^2$,而且基本不变。为了进一步验证DX的有效性,用DX对法国硅橡胶PTV2涂层织物进行清洗,见图7,经DX洗后接触角基本保持不变,这可初步推断出DX对一般的硅橡胶都是有效的。

4.4 水洗耐久性的研究

建筑篷用织物,经风吹日晒雨淋,必须研究经DX处理后的硅橡胶涂层耐洗性问题。将样品放入水中搅拌清洗,每天洗一次20min,凉干,测试接触角,计算其表面能。共洗涤5次,结果如图8所示。

实验结果表明,DX洗后的硅橡胶涂层织物,是经得起水洗的。经过5次水洗,接触角和表面能基本不变。表面能仍然低于 $13\text{mJ}/\text{m}^2$ 。

5 结论

1. 硅橡胶涂层建筑篷用织物的研究是当前国际市场上的热门课题,也是将来建筑篷用织物的一个重要发展方向。

2. 用接触角动态测量方法,发现液滴在硅橡胶表面上的接触角随时间而大为降低的现象,这对研究硅橡胶的拒水拒油问题具有重要的价值。

3. 研制成功DX处理剂,并经洗涤试验,液滴在硅橡胶表面的接触角稳定不变。还使硅橡胶的表面能降低到 $15\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下,和聚四氟乙烯的表面能基本一样。经DX处理的硅橡胶,其表面性能稳定,可经得住时间和水洗的考验。

4. 硅橡胶的成本比氟碳类产品低得多,硅橡胶的物理机械性能比氟碳类产品好得多,当硅橡胶的表面能接近氟碳类产品时,具有重大的开发价值。

参考文献

- [1] 罗巨涛等:《纺织品有机硅及有机氟整理》,北京:纺织工业出版社,1999:121
- [2] J-M. Corpart, Dessaint A. Les apres fluore. L'industrie textile; No 1252, mars 1994: 52~59
- [3] S. Wu, Polymer interface and adhesion; Marcel Dekker, INC, new York, 1982