

有机硅树脂基耐磨复合纤维材料的制备与应用

黄婵娟¹ 郑 创¹ 郑果林¹ 龙 柱¹ 张 丹^{1,2*} 贾鹏飞^{3*}

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;
2.聚合物分子工程国家重点实验室(复旦大学),上海 200433;
3.石家庄学院,石家庄 050035)

摘 要 针对棉织物表面耐磨性能差的问题,研究了一种有机硅树脂基纳米 TiB_2 - TiC 复合涂层,通过正交试验确定最佳涂层方案,并尝试将其应用于棉织物上,以改善棉织物的表面结构,从而实现棉织物表面优异的耐磨性能,之后测试涂层应用后对棉织物性能的影响。结果表明:当有机硅树脂:无水乙醇=75:25,含量为 93%,超分散剂含量为 1.5%,乙醇增稠剂含量为 1.5%,纳米 TiB_2 : TiC =1:2,含量为 4%时,制备的涂层溶液应用棉织物之后会形成一层包覆层,耐磨性能最优,并且对棉织物的物理机械性能没有太大影响,疏水性能有较大提高。

关键词 有机硅树脂, TiB_2 , TiC , 耐磨, 棉织物, 复合材料, 纤维

Preparation and application of silicone resin based wear-resistant composite fiber material

Huang Chanjuan¹ Zheng Chuang¹ Zheng Guolin¹ Long Zhu¹ Zhang Dan^{1,2} Jia Pengfei³

(1.Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122;
2.State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University,
Shanghai 200433; 3.Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035)

Abstract In order to solve the problem of poor wear resistance of cotton fabric surface, a kind of silicone resin based nano TiB_2 - TiC composite coating was prepared. Taber type abrasion tester was applied to characterize the properties of the coating. The best coating solutions were studied through the orthogonal experiment method and applied to cotton fabric to achieve excellent wear resistance, then the properties of coated fabrics were measured. Results shown that when the rate of silicone resin and anhydrous ethanol was 75:25, content was 93%, the super dispersing agent content was 1.5%, the ethanol thickening agent content was 1.5%, the rate of TiB_2 and TiC was 1:2, content was 4%, the coating cotton fabrics can form a thin film, wear-resisting performance was best. And physical and mechanical properties of cotton fabric were barely affected, hydrophobic performance was greatly improved.

Key words silicone resin, TiB_2 , TiC , wear resisting, cotton fabrics, composite material, fiber

织物耐磨性能是指织物抵抗磨损的性能^[1-2]。磨损是指织物在使用过程中经常受到其他物体的反复摩擦而逐渐被损坏的现象^[3-4]。目前,人们利用一些表面改性处理方法,已成功研制出许多具有优异耐磨性能的织物。常用的表面改性处理法有溶胶-凝胶法^[5]、化学气相沉积法^[6]和溶液浸渍法^[7]等。

虽然这些改性方法能提高织物的耐磨性,但仍然存在以下几个缺点:这些改性方法过程太过繁琐^[8-9]、条件要求高^[10]、粘附力差^[11],且使用了大量的化学试剂,对人体危害较大^[12]。此外,这些改性方法对原始织物固有的优良性能,如吸水性、透气性和柔软性等损害较大,并不符合工业化生产的要求^[13-15]。

基金项目:国家自然科学基金青年基金(31600478);江苏省自然科学基金青年基金(BK20140145);中央高校基本科研业务费专项资金(重点项目JUSRP51718A);江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37);聚合物分子工程国家重点实验室(复旦大学)开放研究课题基金(K2018-22);石家庄市化学纤维技术创新中心项目(198190167A)

作者简介:黄婵娟(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为纤维材料表面功能化。

联系人:张丹(1981-),男,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为材料表面功能化与工业助剂。

贾鹏飞(1979-),男,高级实验师,主要研究方向为有机功能材料与精细化学品的研究与应用。

相对而言,有机硅树脂性能优异^[16-18],乙醇为溶剂相对环保,辊涂、浸渍、喷涂、压延等方法等都可以涂覆涂层,操作简单。

鉴于此,本研究通过正交试验制备了一种耐磨性能优异的有机硅树脂基纳米 TiB₂-TiC 复合涂层溶液,并将其固定在棉织物表面,构建了棉织物表面的微观结构,最终在基本不影响棉织物本身物理机械性能的前提下在棉织物表面实现良好的耐磨性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(化学纯),国药集团化学试剂有限公司;有机硅树脂 SJ-35,枞阳县三金颜料有限责任公司;纳米 TiB₂、纳米 TiC,Aladdin 公司;乙醇增稠剂,威海云清化工开发院;超分散剂 silok-7455,广州市斯洛柯高分子聚合物有限公司。

精密天平(AB204-N 型),梅特勒-托利多仪器公司;电热鼓风干燥箱(GZX-9030MBE 型),上海博迅实业有限公司医疗设备厂;织物耐磨实验仪(Y522N 型)、电子织物强力机(HD026N 型),南通宏大实验仪器有限公司;数显恒温磁力搅拌器(HJ-3 型),江苏金坛市双捷实验仪器厂;液滴形状分析仪(DSA100 型),上海沪洁仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,Su1510 型),日本日立公司。

1.2 涂层溶液的制备^[19-20]

1.2.1 正交试验设计方案

三因素三水平正交试验见表 1。

表 1 三因素三水平正交试验表

因素水平 试验号	有机硅树脂:乙醇	TiB ₂ :TiC	TiB ₂ 与 TiC 所占比例
1	75:25	1:1	2
2	75:25	1:2	3
3	75:25	2:1	4
4	50:50	1:1	3
5	50:50	1:2	4
6	50:50	2:1	2
7	25:75	1:1	4
8	25:75	1:2	2
9	25:75	2:1	3

1.2.2 涂层溶液的制备

按照正交试验方案称取相应的实验原料,有机硅树脂与无水乙醇所占比例为 93%,纳米 TiB₂ 与

TiC 所占比例为表中所示,剩余为超分散剂与增稠剂(超分散剂含量为 1.5%,乙醇增稠剂含量为 1.5%),使纳米粒子分散均匀。将有机硅树脂、无水乙醇、纳米粒子和适量分散剂放入四口瓶中,3000~5000r/min,搅拌 30min,之后加入乙醇增稠剂,5000r/min,搅拌 20min,即可得到分散均匀的涂层溶液。

1.3 涂层溶液在织物上的应用

先将棉布用水清洗干净之后烘干待用。将棉布剪为测试所需要的形状大小,将按照 9 个方案配制好的溶液采用涂布法将涂层溶液应用在棉布上,然后在 80℃湿润环境烘干,对其进行各种性能测试。

1.4 测试

1.4.1 涂层整理后棉织物耐磨性能的测定^[21-22]

织物表面的耐磨性主要通过测量织物表面的磨损情况来衡量。先将棉布剪为半径为 12cm 的圆形,中间留小孔,清洗干净,烘干之后的质量为 m_0 (g),涂覆之后烘干,质量为 m_1 (g),进行耐磨性能测试,磨损 100 次、300 次、500 次、1000 次、1500 次之后的质量为 m_2 (g),磨损量按式(1)计算。

$$X = (1 - m_2/m_1) \times 100\% \quad (1)$$

涂覆量 $m = m_1 - m_0$ 。记录第一根纱线断裂的摩擦次数为耐磨次数。

1.4.2 涂层整理后棉织物疏水性能的测定

使用液滴形状分析仪对棉织物的静态水接触角进行测试,水体积为 5 μ L,当水滴与织物接触 10s 后拍照并读数。在每块织物上取 5 个不同点测量,取其平均值。

1.4.3 整理织物力学性能的变化

根据国家标准,将织物样品剪为规定的尺寸,使用电子织物强力机对棉织物的断裂强力、顶破强力、撕裂强力进行测试,测试前先校准仪器,测试棉织物经向强力。

1.4.4 涂层整理后棉织物表面形貌的表征

取整理前、后的棉织物样品和经过 100、300、500、1000、1500 次摩擦测试的涂层棉织物样品,在干燥器中室温平衡 24h,制样后抽真空喷金,然后用 SEM 进行观察、拍照,用来鉴定棉织物的微观表面结构。

2 结果与讨论

2.1 最优方案的选择

先将棉布剪为半径为 12cm 的圆形,中间留小孔,清洗干净,烘干之后,分别涂覆 9 种方案的涂层

溶液,测试耐磨性能与断裂强力,测试数据见表 2。

表 2 三因素三水平分析表

因素水平 试验号	A	B	C	耐磨 次数	断裂 强力/N	500 次摩擦的 磨损/%
1	1	1	1	1198	468.24	0.98
2	1	2	2	1235	437.89	0.67
3	1	3	3	1400	429.94	0.59
4	2	1	2	1009	362.78	1.05
5	2	2	3	1232	351.90	0.87
6	2	3	1	984	383.28	1.23
7	3	1	3	842	298.45	1.54
8	3	2	1	382	306.80	1.85
9	3	3	2	689	302.65	1.69

通过正交试验分析,可确定最优方案为 $A_1B_2C_3$,当有机硅树脂:无水乙醇=75:25,有机硅树脂与无水乙醇所占比例为 93%,超分散剂 1.5%,乙醇增稠剂含量为 1.5%, $TiB_2:TiC=1:2$, TiB_2 与 TiC 所占比例为 4%时,涂层棉织物的耐磨强力性能最优。

通过正交试验选择涂层溶液的最优配比,之后测试涂覆量($10g/m^2$ 、 $20g/m^2$ 、 $30g/m^2$ 、 $40g/m^2$)对棉织物性能的影响。

2.2 物理机械性能分析

涂覆量对棉织物断裂强力和顶破强力的影响见图 1。

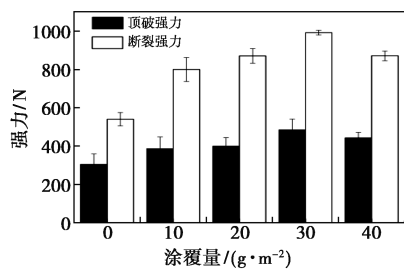


图 1 涂覆量对棉织物断裂强力和顶破强力的影响

由图可见,相较于未整理的织物,经过涂层溶液整理的棉织物经向断裂强力均有所提高,主要是因为涂层溶液在棉织物表面形成膜结构,增强了各个纤维间的凝聚力,提高了织物抵御外界破坏的能力,故棉织物的断裂强力有所增加。随着涂覆量的继续增多,断裂强力先增大后减小,可能是由于涂覆量过大,损伤了棉织物,使涂层织物的断裂强力略有下降。

由图还可知,相较于未整理的织物,经过涂层溶液整理的棉织物顶破强力均有所提高,主要是因为随着涂覆量的增加,涂层溶液在棉织物表面形成的膜越厚,织物抵抗外界的破坏能力越强,故棉织物的顶破强力增加。但是随着涂覆量的继续增多,纳米颗粒的数量增加,膜的成膜性下降,加上过量的有机硅树脂涂覆,对棉织物纤维具有一定的损伤。因此,涂层织物的顶破强力随涂覆量的增加先增大后减小。

实验发现,未经涂层处理的棉织物在砂轮摩擦 10 次后,磨损率达到 0.2%,砂轮摩擦 30 次后,棉织物出现第一根纱线断裂,磨损率达到 0.8%,而砂轮摩擦 150 次后,棉织物磨损率达到 7%,即随着摩擦次数的增加,纱线的损伤越来越大,强力也越来越低,因此磨损率越来越大。涂覆量对棉织物磨损率的影响见图 2。

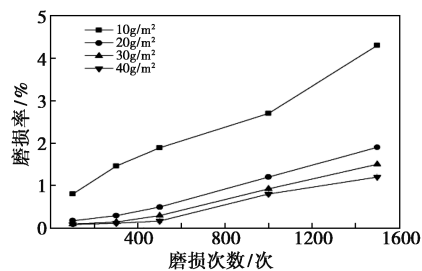


图 2 涂覆量对棉织物磨损率的影响

由图可见,随着涂覆量的增加,棉织物的磨损率降低,这是因为随着涂覆量的增加,耐磨纳米颗粒数量增加,耐磨性能增强。随着摩擦次数的增加,磨损率逐渐增加,因为随着摩擦次数的增加,涂层的厚度减少,磨损量增加。

2.3 SEM 分析

影响棉织物应用性能的主要因素之一是棉纤维的微观形貌。采用 SEM 对未整理的原棉织物、整理后的棉织物和进行耐磨实验之后的涂层棉织物进行观察,结果见图 3。

由图可见,原棉布的棉纤维分散成一根一根的,纤维表面凹凸不平,明显布满沟壑和条痕。涂覆量为 $20g/m^2$ 的涂层棉织物中纤维被涂层溶液包裹在一起,纤维间的空隙减少、结合力增大。而其经过 100 次、300 次、500 次、1000 次、1500 次摩擦之后,经过摩擦的涂层织物最先开始磨损,凸起的涂层会被磨损,磨损掉落的颗粒会堆积在纤维、纱线空隙,使得织物表面更加平整,磨损 1500 次之后,涂层没有完全磨损,纤维未裸露出来。

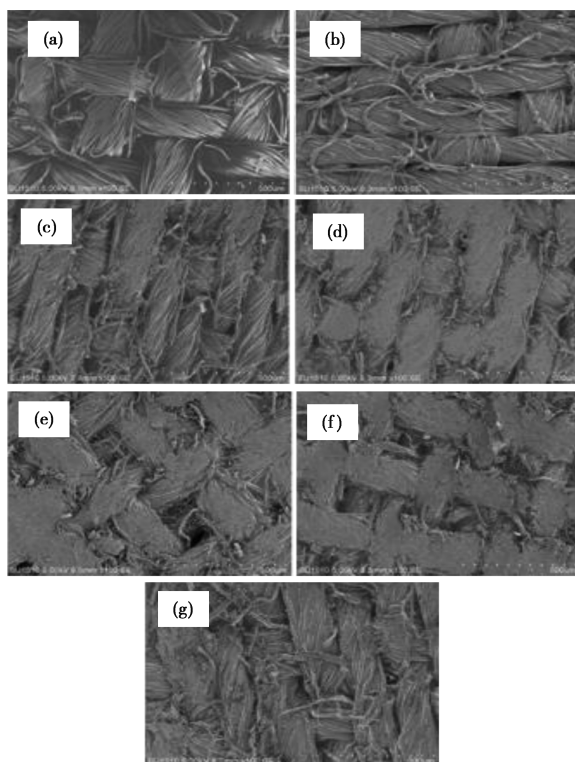


图 3 摩擦前后棉织物的 SEM 图(500 μ m)

[(a)原棉布;(b)涂覆量为 20g/m² 的涂层棉织物;
(c—g)涂覆量为 20g/m² 的涂层棉织物的摩擦次数:
100 次、300 次、500 次、1000 次和 1500 次摩擦]

2.4 疏水性能分析

通过材料表面的“接触角”来直观评价整理后棉

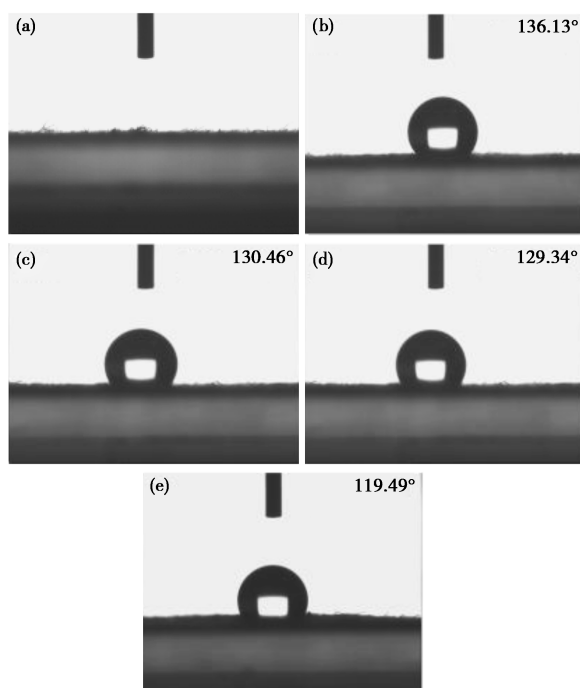


图 4 未处理棉织物和涂覆量为 20g/m² 棉织物的接触角变化情况图

[(a)未处理织物;(b)10s;(c)20s;(d)30s;(e)40s]

织物的疏水性,接触角测定结果显示,当把水滴滴在未处理棉织物表面上时,水滴在 3—6s 内被织物迅速扩散、完全吸收。未处理棉织物和涂覆量为 20g/m² 棉织物的接触角变化情况见图 4。由图可见,未处理棉织物的接触角为 0°,水滴在涂层表面均呈球状,随着时间的延长,水滴慢慢扩散,接触角慢慢减小,40s 后接触角降至 119.49°。

摩擦次数对涂覆量为 20g/m² 棉织物接触角的影响见图 5。

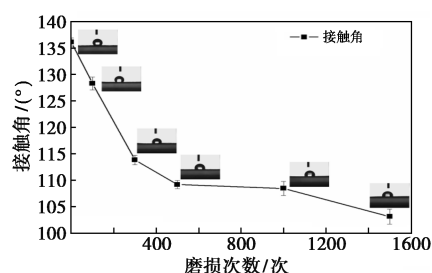


图 5 摩擦次数对涂覆量为 20g/m² 棉织物接触角的影响

由图可见,随着摩擦次数的增加,接触角越来越小。在最初的 200 次摩擦过程中,液滴的接触角下降较为明显,这是因为经涂层整理的棉织物,其表面有部分涂层吸附不够牢固,经过机械摩擦后容易逐渐脱落,因而会出现明显的下降。随着摩擦次数的进一步增加,织物与液滴接触角的减小趋势均趋于平缓。完成 1500 次摩擦之后,整理织物与水的接触角仍可达到 100°以上,表现出较好的疏水效果。

3 结论

(1)当有机硅树脂与无水乙醇比例为 75:25,含量为 93%,超分散剂 1.5%,乙醇增稠剂含量为 1.5%,纳米 TiB₂:TiC 比例为 1:2,含量为 4%时,制备的涂层溶液应用棉织物之后会形成一层包覆层,耐磨性能最好。

(2)随着涂覆量的增加,棉织物的断裂强力和顶破强力先增加后减少。

(3)涂层的存在大大提高了棉织物的疏水性能,随着摩擦次数的增加,接触角角度减少,摩擦 1500 次,接触角依然在 100°以上,具有一定的疏水性。

参考文献

- [1] 肖龙,鄢冬茂,胥维昌.纳米技术在耐磨涂料中的应用[J].现代涂料与涂装,2017,20(7):31-34.
- [2] 江民涛,郑典模,王丁.磨损、解决磨损的方法及耐磨材料综述[J].江西科学,2007(4):494-499.
- [3] 董维维,易英.改性纳米 TiO₂ 用于提高醇酸树脂基涂料性能

- 的研究[J].现代涂料与涂装,2013,16(3):1-4.
- [4] 董骏,梁红波,吕程.纯丙类聚氨酯/SiO₂-ZrO₂ 光固化纳米复合透明耐磨涂料涂层的制备及性能[J].材料保护,2016,49(8):15-19.
- [5] 范万超.“雾聚合”法用于增强纺织面料耐磨性能的研究[D].杭州:浙江理工大学,2016.
- [6] 德雪红,吴桂芳,张海军,等.基于实际耐磨寿命评价纳米 SiO₂ 改性后羊毛的耐磨特性[J].毛纺科技,2017,45(9):43-47.
- [7] Schwartz C J, Bahadur S. Studies on the tribological behavior and transfer film-counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles[J]. Wear, 2000, 237(1):261-273.
- [8] Bahadur S, Sunkara C. Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nanoparticles of TiO₂, ZnO, CuO and SiC[J]. Wear, 2005, 258(9):1411-1421.
- [9] Brzeziński S, Kowalczyk D, Borak B, et al. Applying the sol-gel method to the deposition of nanocoats on textiles to improve their abrasion resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(4):3058-3067.
- [10] Zhou W, Yang C Q, Lick G C, et al. Mechanical strength of durable press finished cotton fabric part V: poly(vinyl alcohol) as an additive to improve fabric abrasion resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(5):3940-3946.
- [11] 苗宇,蔡敬刚.降落伞背带操纵带材料的耐磨性能研究[J].产业用纺织品,2013(6):20-25.
- [12] 唐晋,管晓纳,何明骏,等.无机颗粒增强聚合物基复合材料耐磨性能影响因素研究进展[J].复合材料学报,2015,32(6):1547-1557.
- [13] 伍小军,王恩琪,江楠.一种高性能耐磨船用涂料的制备与研究[J].涂料技术与文摘,2017,38(7):11-15.
- [14] 赵瑞方.新型游牧用帐篷篷体材料的选择[J].纺织科技进展,2010(5):35-39.
- [15] Zhang D D, Wang J H, Wen S G, et al. Preparation of silica powder in epoxy resin wear-resistant coating[J]. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2015, 5(2):60-66.
- [16] Jiang C P, Kong X Z, Xing Y Z, et al. Microstructure and wear resistance of Al₂O₃ coatings on functional structure [C]. Chiangmai:2016 International Symposium on Materials Application and Engineering (SMAE 2016), 2016.
- [17] 吕敏.水基硅树脂的制备与应用研究[D].西安:陕西科技大学,2016.
- [18] 王刚,娄西中.高硬度常温干燥有机硅玻璃树脂的性能特征[J].现代涂料与涂装,2014,17(1):31-32.
- [19] 于世长,张建明,段咏欣,等.无毒低表面能有有机硅树脂的合成及其涂料组合物的制备[J].涂料工业,2015,45(1):33-38.
- [20] 梁宁纳.PBO 纤维增强复合材料的制备及其性能的研究[D].上海:东华大学,2015.
- [21] 陈益人.篷用全棉涂层织物制备及性能研究[D].上海:东华大学,2009.
- [22] 李圣贺,冯爱芬,张永久.竹浆纤维针织物的耐磨性研究[J].上海纺织科技,2013(2):8-11.

收稿日期:2018-09-12

修稿日期:2018-11-19

(上接第 244 页)

金属粒子质量分数的增加,复合相变材料的导热系数增加缓慢,但相变潜热下降的比较明显。

(2)当氧化铝纳米粒子质量分数为 5%时,复合相变材料的相变潜热比固-固相变石蜡降低 0.03%,导热系数比固-固相变石蜡增加 21.45%。固-固相变石蜡中添加质量分数 5%的氧化铝纳米粒子,既能增加复合相变材料的导热系数,同时又能保持材料相变潜热基本不变。选取复合相变材料 3# 样品作为蓄冷材料,其综合热物性参数最佳,满足轨道车辆空调蓄冷的要求。

(3)根据非稳态传热的理论可知,导热系数增加 20%,放冷时间缩短 17%。复合相变材料导热系数比固-固相变石蜡增加 20%左右,所以放冷时间相对于固-固相变石蜡缩短 17%。

参考文献

- [1] 闫全英.相变储能技术的研究和发展[J].建筑节能,2007,35(12):41-44.
- [2] 冠侠,刘宇峻.相变储能建筑供暖空调领域的应用前景[J].
- [3] 张金辉.石蜡及其复合相变材料的热物性研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.
- [4] 刘玉东.纳米复合低温相变蓄冷材料的制备及热物性研究[D].重庆:重庆大学,2005.
- [5] 陈杨华,王麟康,杨皓月,等.RT6/纳米铝相变蓄冷材料的热物性研究[J].热科学与技术,2015,14(5):358-361.
- [6] 王晓,丁晴,姚晓莉,等.石蜡基碳纳米管复合相变材料的热物性研究[J].热科学与技术,2013,12(2):124-130.
- [7] Shaikh S, Lafdi K, Hallinan K. Carbon nanoadditives to enhance latent energy storage of phase change materials[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(9):439.
- [8] Wang J, Xie H, Xin Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes [J]. Thermochimica Acta, 2009, 488(1):39-42.
- [9] 吴淑英,汪南,朱冬生,等.纳米铜/石蜡复合相变蓄热材料的导热性能研究[J].化工新型材料,2012,40(5):104-106.
- [10] 陆威,吴永卫.纳米铝粉/石蜡/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能研究[J].热能动力工程,2017,32(2):101-105.
- [11] 郝勇敢,邵先坤,唐海娣,等.石蜡/TiO₂/活性炭复合相变材料的制备及其性能[J].材料工程,2016,44(11):51-55.

收稿日期:2018-09-03

修稿日期:2019-09-09