

聚二甲基硅氧烷-氯磺化聚乙烯共混涂膜表面润湿性与表面结构的研究*

王 平 郭洪猷 宋兰花 吴念祖

(北京化工学院 北京 100029) (北京大学物理化学研究所 北京 100871)

摘 要 研究了 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷 (HTPDMS)-氯磺化聚乙烯 (CSP) 非均相共混涂膜表面润湿性与表面结构的关系, 发现膜表面疏水性随 CSP 含量增加而出现突变点. XPS 分析证明, 这是由于氯元素在表面含量呈突变性. 阐明均一的疏水性共混涂膜形成的条件.

关键词 疏水性, 表面结构, 共混涂膜, 聚二甲基硅氧烷

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 涂膜具有低的表面能, 在各种高分子材料中仅次于有机氟材料, 常用做防水、防粘材料^[1]. 为了使涂膜具有低表面能又与基底有良好的粘合性常将 PDMS 与其它表面能较高的聚合物共混或改性. 因此研究 PDMS 与其它表面能较高的聚合物共混涂膜表面润湿性与表面结构的关系, 对开发新型聚合物复合材料及促进聚合物表面科学的发展都是十分重要的.

本文以 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷 (HTPDMS) 和氯磺化聚乙烯 (CSP) 共混体系为对象, 加入 HTPDMS 的固化剂使其交联固化形成共混涂膜, 研究随共混比的变化涂膜表面润湿性的变化规律及与表面结构的关系.

1 实验部分

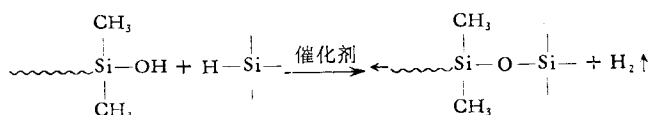
1.1 涂膜的制备与固化

CSP 的含氯量为 40%, M_n 为 3×10^4 , HTPDMS 的 M_n 为 6×10^4 .

将 CSP 与 THPDMS 分别制成 14% 的甲苯-二甲苯(体积比 1:1)溶液. 在电磁搅拌器上将两种溶液混合并加入固化剂及催化剂(二月桂酸二丁基锡, 用量为 HTPDMS 的 2%). 在聚酯基片上用玻棒涂成均匀的一定厚度的涂膜. 涂膜置于调温调湿箱中 (DL302 型) 固化, 温度 $25^\circ\text{C} \pm 1$, 湿度 $70\% \pm 5$, 固化时间 24h, 以保证 HTPDMS 与固化剂充分交联固化^[2]. 然后将涂膜置于 50°C 真空干燥箱中干燥 24h (试样已达恒重).

研究了二种不同的固化剂体系. 固化剂种类及用量见表 1.

其中, I 号固化体系为氢型缩聚固化:

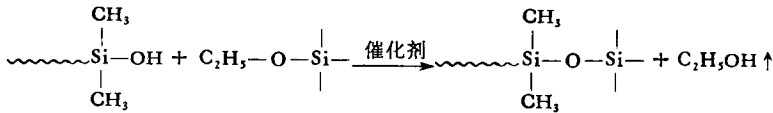


* 1992-07-30 收稿; 北京分子动态及稳态结构国家实验室资助项目

Tab. 1 The structure and content of curing agent

System	Structure	Content (g/100gHTPDMS)
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \end{array} \right]_{36}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0.45
II	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\left[\text{Si}-\text{O} \right]_2-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	10

I 号固化体系为醇型缩聚固化:



采用过量的固化剂^[3],使 HTPDMS 充分固化^[2].

1.2 涂膜表面润湿性(疏水性)的测定

用滑动角的数值表示涂膜表面疏水性^[4,5]. 滑动角越大,涂膜疏水性越弱.

滑动角测量仪自制^[2]. 该仪器是在一个固定板上放置一块一端用轴固定,另一端可抬起的活动板. 活动板旁有竖立的固定标尺,用于测定活动板的一端抬起的高度. 将待测涂膜放在活动板上,取 0.2ml 水滴滴在待测涂膜上. 逐渐把活动板的活动端以 1mm/s 的速度向上抬起. 当水滴开始下滑时,记录活动板抬起的高度,计算出活动板与固定板的夹角. 该夹角就是被测涂膜的滑动角.

1.3 膜表面化学成分的测定

英国 VG 公司 ESCA LAB-5 光电子能谱仪,用于测定涂膜表面元素成分.

1.4 涂膜的相均一性测定

在 Nikon 相差显微镜上,观察涂膜分相情况. 放大倍数 200.

2 结果与讨论

2.1 当体相 CSP 比例达到一定值时,涂膜表面润湿性发生突变

图 1 及表 2 给出了两种固化体系中,水在涂膜表面滑动角随体相 CSP 比例的变化.

结果表明,体相 CSP 含量为 70% 左右时,水在膜表面滑动角突增,即膜的疏水性突变性降低. 这说明膜表面结构发生了某种质的突变. 影响非均相共混涂膜表面润湿性的因素可以归纳为两方面. 一是表面化学组成;另一方面是由于非均相性产生的影响. 为此,用 XPS 对表面元素做了分析,并用相差显微镜观察相均一性.

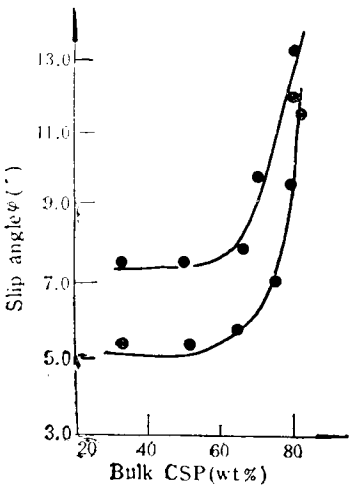


Fig. 1 The relationship between slip angle φ and bulk CSP wt %

Tab. 2 The slip angle (°) of water on coating surface

System	No	Bulk CSP (wt. %)	Slip angle (°)	Appearance of the coatings
I	I-1	33	5.2	Rough, non-uniform
	I-2	50	5.2	Rough,non-uniform
	I-3	66	5.8	Uniform spots
	I-4	75	6.9	Uniform small spots
	I-5	78	9.4	Uniform
	I-6	80	11.6	Very uniform
II	II-1	33	7.5	Rough, non-uniform
	II-2	50	7.6	Rough, non-uniform
	II-3	66	8.1	Rough, non-uniform
	II-4	72	9.7	Uniform small spots
	II-5	78	12.0	Uniform
	II-6	80	13.3	Very uniform
Pure csp			17.7	

2.2 涂膜表面氯元素含量也在体相 CSP 含量为 70%附近出现突变

表 3 及图 2、3 是 XPS 分析结果。图 4 表示膜表面氯元素含量与体相 CSP 百分含量的关系。

图 5 表明。水在膜表面的滑动角与膜表面氯元素含量基本呈线性关系。一般来讲，

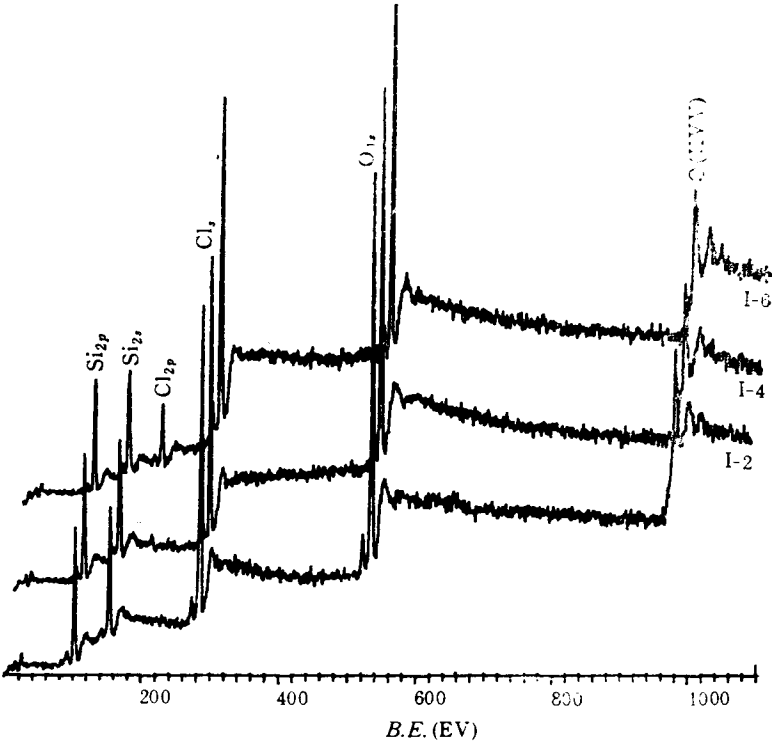


Fig. 2 The survey scan of XPS from system I

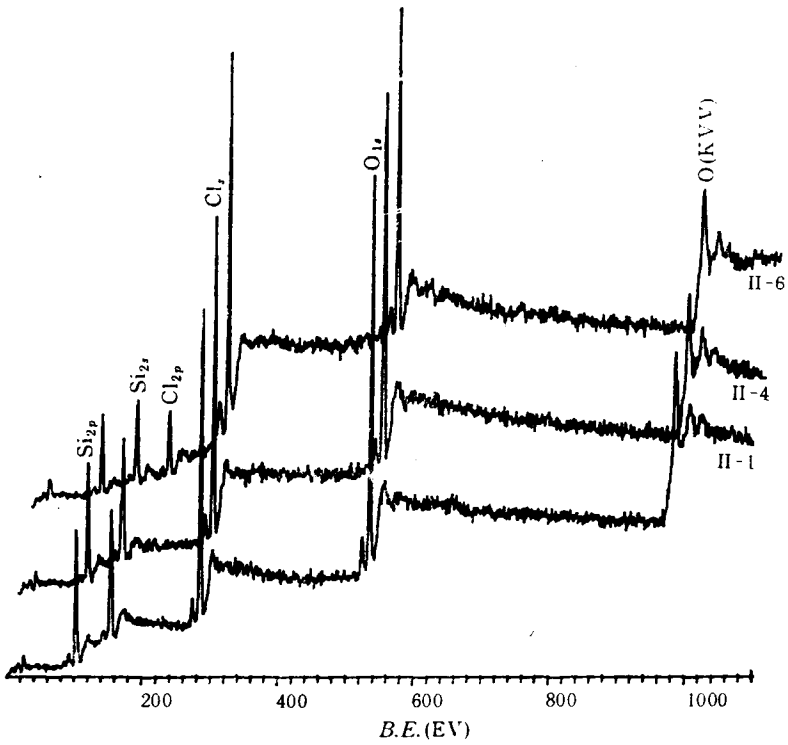


Fig. 3 The survey scan of XPS from system II

水在膜表面的滑动角应与表面化学特性及表面几何特性(表面粗糙度)有关。本实验结果表明, 表面粗糙度并没有对滑动角带来影响。分析原因, 我们认为这是由于涂料的流平性造成的。

以上结果说明, 氯元素在表面含量与

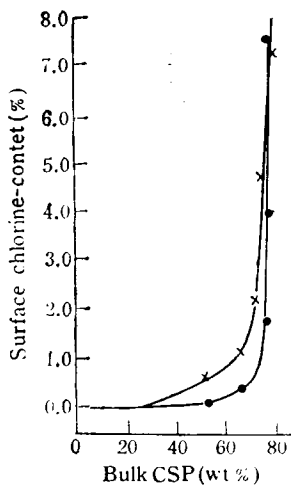


Fig. 4 The relationship between surface chlorine-content and bulk CSP content

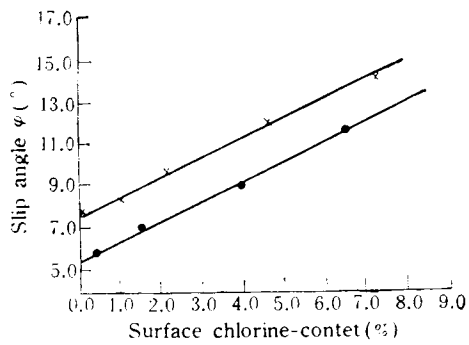


Fig. 5 The relationship between slip angle φ and surface chlorine-content

CSP 在体相含量不是线性关系。在体相 CSP 含量约为 70% 以前表面几乎没有氯元素。在此之后氯元素在表面含量的骤然增加, 导致表面疏水性下降。

2.3 氯元素在表面含量对应于一定体相 CSP 含量时突变原因的探讨

Tab. 3 The chlorine-content at the coatings surfaces

No	Bulk CSP (wt %)	Chlorine-content (atoms/100C atoms)	No	Bulk CSP (wt %)	Chlorine-content (atoms/100C atoms)
I-1	33	0	II-1	33	0
I-2	50	0	II-2	50	0.6
I-3	66	0.3	II-3	66	1.0
I-4	75	1.5	II-4	72	2.1
I-5	78	3.9	II-5	78	4.6
I-6	80	6.4	II-6	80	7.2

图 6, 7 是不同 CSP 含量的相差显微镜照片。可以看到, 两种聚合物是不相容的。PDMS 表面能低, 其润湿临界表面张力 γ_c 约为 24dyne/cm, CSP 的 γ_c 约为 40dyne/cm^[6]。因此, PDMS 富集于表面并在固化剂作用下固化而形成大小不同的颗粒。在共混物中 CSP 含量较少时, 表面完全被 PDMS 所覆盖。此时氯元素在表面的含量近似为零。这相应于 I-1 及 II-1 的情况。当共混物中 PDMS 减少到不能在表面形成完整覆盖层时, 开始有 CSP 裸露于表面, 这与氯含量在表面的突变点相对应。我们称该突变点对

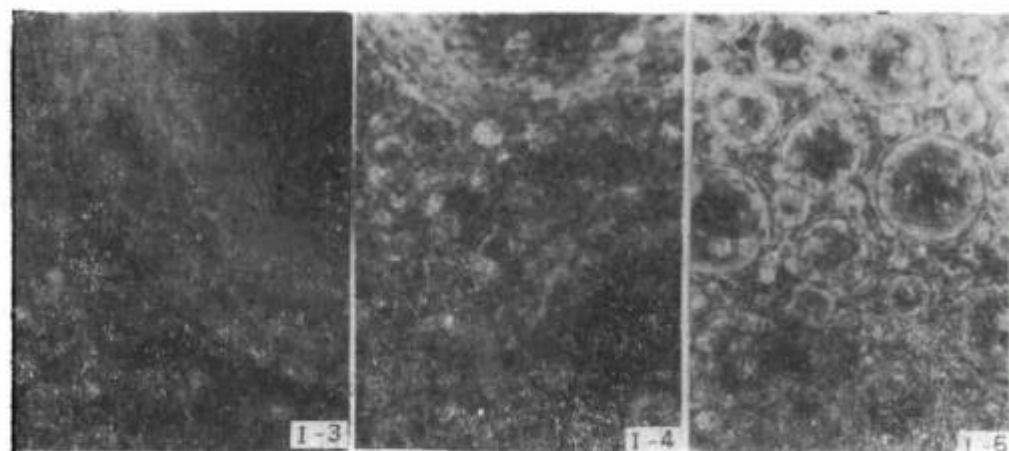


Fig. 6 The phase-contrast micrograph of system I

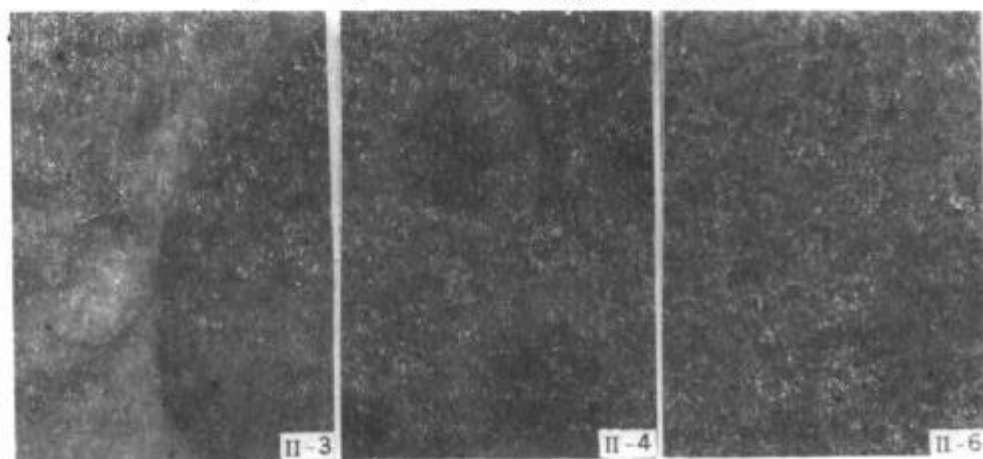


Fig. 7 The phase-contrast micrograph of system II

应的 PDMS 在体相的含量为临界体相浓度,其物理意义是当 PDMS 在体相小于该浓度时,就不足以在表面形成完整的覆盖层。

2.4 均一的疏水性涂膜的形成

当 PDMS 在体相浓度较高时,固化后形成较大的颗粒。固化后的 HTPDMS 与 CSP 的共混涂膜,可比喻成海洋中的大陆洲。这种结构使涂膜呈现肉眼可见的不均一性,如 I-1,2,II-1,2 的情况。

当 CSP 在体相中含量增加到 80% 左右时,涂膜表面无肉眼可见的不均一性,其相分布结构如照片所示(图 6,7 中的 I-6 及 II-6)。此时,由于 PDMS 在共混物中含量少,仅能以“小岛”结构存在,CSP 为“海相”,形成了均一的“海-岛”结构。

纯 CSP 的滑动角为 17.7° ,而含 80% CSP 的均一共混涂膜的滑动角为 $11-13^\circ$ 。这是由于表面能低的 PDMS “岛相”存在造成的结果。这种涂膜仍具有较好的疏水性。

在两种固化体系中,固化剂都是过量的。两种固化体系相比较,I 号更有利于疏水性的增强。这是由于 I 号固化剂含有更多的甲基的缘故^[7]。

参 考 文 献

- [1] 晨光化工研究院有机硅编写组编。有机硅单体及聚合物,化学工业出版社,第 1 版,北京: 1986, 343
- [2] 王 平,宋兰花。涂料工业,1992,(4): 42
- [3] 王 平,宋兰花。北京化工学院学报,1992,19(3): 34
- [4] [日]北原文雄,早野茂夫,原一朗编,毛培坤译。表面活性剂分析和试验法,轻工业出版社,第 1 版,北京: 1988, 30
- [5] Shigeru Masuoka, Hiroshi Doi, G. B. 2188938
- [6] Zisman W. A. Contact Angle Wettability and Adhesion, ACS Washington D. C. 1964, 1
- [7] 王 平,宋兰花。应用表面化学专辑(齐齐哈尔轻工业学院学报),1991,(4): 19

STUDY ON THE HYDROPHOBICITY AND SURFACE STRUCTURE OF BLEND COATINGS OF POLY- DIMETHYLSILOXANE-CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE

WANG Ping, GUO Hongyou, SONG Lanhua

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing 100029)

WU Nianzu

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The surface hydrophobicity and structure of blend coatings of hydroxyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS) and chlorosulfonated polyethylene (CSP) are studied. There is a knee point at the curve of the hydrophobicity of the coatings-CSP percent. By XPS, it is demonstrated that the nature of this phenomenon is the function of chlorine-content at the coatings surfaces. The conditions in which the uniform hydrophobic blend coatings form are described.

Key words Hydrophobicity, Surface structure, Blend coating, PDMS