

氟化合物玻璃处理

摘 要

近几年来，氟化合物越来越获得广泛的应用^[1]，由于氟化合物的液体橡胶和塑料的大块性质。此外，现在有效地利用氟化合物薄膜或膜层，对于纺织品^[2]皮革和纸张提供防水和防油的性能。例如还有氟化物表面处理剂薄膜也被使用作为防腐蚀剂、润滑剂、和蒸发抑制剂^[3]。

这些薄膜独特性质是由于在基体上的碳氟化合物分子部分取向对着外界环境。这个表面是由 $-CF_2-$ 和 $-CF_3$ 基团所组成的，具有化学惰性和防油疏水的特性。这个膜层起到了保护基体的壁垒作用。

现在玻璃已经加到能够施加具有耐久性的氟化合物薄膜涂层的材料单里。这个文献描述这些处理的性质和局限性还举了可能应用的例子。

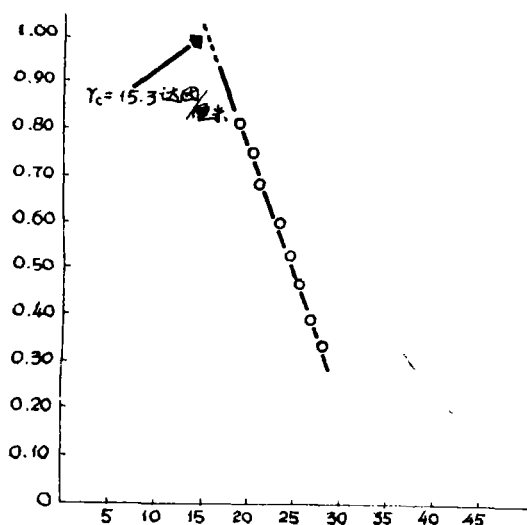


图1 接触角作为碳氢化合物液体表面能的函数

材料和方法

在这里处理玻璃所用氟化合物分子是由碳氟化合物基团和含硅的基团组成的。用这种方法碳氟化合物能够化学地附着于任何硅质基体上，使碳氟化合物部分取向向外生长。

氟硅化合物可以用有机溶剂或水经刷、

喷、或浸渍镀到表面上。玻璃布照通常方法用一个滚压印染机处理。有机溶剂配方对气雾剂涂敷是方便的。

一般玻璃处理的成功决定于较好的清洗条件，愈干净愈好。当玻璃直接从退火炉取出加以处理能够获得最好的结果，虽然敷镀在冷玻璃上也能够获得有用的性质。

因为膜层需要仅仅大约分子等级的厚度，使用非常稀溶液和弥散液是可能的，通常活性固体浓度从百分之0.01到0.2是足够的。在某些情况下，例如玻璃布的处理浓度达百分之1.0到2.0可以合乎要求。

物理性质

敷镀氟化硅化合物到任何硅质表面，可以给基体表面的特性带来显著的变化。化学键合的氟烷基基团形成一个非常低能表面。它能够排斥许多化学试剂。这氟化合物的特征只有使用某种化学药品和氧化的情况下，加以破坏通过劈开加到玻璃表面上的氟烷基基团 $-Si-O-Si$ 链系。下列资料将作为说明。当镀在干净软玻璃的时候，这些化合物的异常化学稳定性和热稳定性。

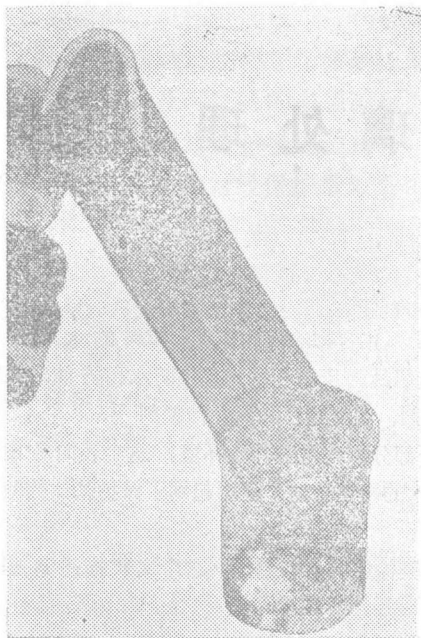


图2 用氟化合物有机硅处理过的玻璃板，不能被丙酮所湿润。



图2a 没有处理过的玻璃板被丙酮所湿润。

化学抵抗

两种氟化合物—硅化合物* 被应用到软玻璃板上，并暴露在各种化学环境。每块玻璃板暴露到试验溶液以后，检查测定它对油是否还是排斥的。结果在表 I 中被说明：用 (+) 表示原来的油排斥性未受到影响，用 (-) 表示它完全被除掉。有时观察到中间结果，对油有轻微的排斥作用看到油铺展。

这个研究结果表明：在各种烃和氯化了的烃溶液存在下，甚至在回流的情况下，并不影响氟化合物处理。同样对浓缩的硫酸、盐酸的沸腾溶液还有在某些情况下，硝酸对这些膜层也不起作用。然而，磷酸和氢氟酸以及更多的碱溶液将破坏这些表面的抵抗性能。后面的结果可用来说明：唯有试剂能化学地腐蚀玻璃表面的，能除掉氟化烃涂层。各种烃溶剂无能力除掉这些处理说明氟化硅氧烷及硅烷和基体形成了化学键。

表 I 各种化学环境试验结果

化学试剂	氟化合物处理	
	L-1668	L-1653
沸腾水 (回流加热)	+	+
沸腾丙酮 (回流加热)	+	+
沸腾氯含氟烃113 (回流加热)	+	+
沸腾二甲基甲酰胺 (回流加热)	+	+
沸腾庚烷 (回流加热)	+	+
沸腾异丙基醇 (回流加热)	+	+
沸腾 5% NH_4OH	±	±
沸腾 2.3% Na_3PO_4	-	-
R.T. 5% $NaOH$	-	-
沸腾浓 H_2SO_4	+	+
沸腾浓 HCl	+	+
沸腾浓 HNO_3	+	-
沸腾浓 H_3PO_4	-	-
R.T. 10% $Ag.HF$	-	-

脚码：+ 说明原来的表面特性未受影响。

- 说明表面特性没保持。

± 说明一部分表面特性保留了。

* L-1653和L-1668

氧化稳定性和热稳定性

和上面所用同样处理过的软玻璃板，放在高温下测定它们的热稳定性和氧化稳定性。使用循环和非循环空气炉进行热条件和氧化条件的模拟性变化的热处理效应，象以前描述的那样，用对轻矿物油的排斥方法来测定。这些研究的结果见（表 II）说明： $L-1653$ 和 $L-1668$ 两者在 $600^{\circ}F$ 是热稳定的，但是前者仅仅在 $500^{\circ}F$ 是氧化稳定的， $L-1653$ 在 $600^{\circ}F$ 抵抗不了氧化。

表 II—玻璃上氟化合物有机硅镀层的
热稳定性和氧化稳定性

处理编号	试验条件	抵抗性评价
$L-1653$	静止空气 $600^{\circ}F$	+
$L-1668$	静止空气 $600^{\circ}F$	+
$L-1653$	循环空气 $500^{\circ}F$	+
$L-1668$	循环空气 $500^{\circ}F$	-
$L-1653$	循环空气 $600^{\circ}F$	-

脚码：+说明原来的处理未受影响
-说明没有抵抗性

表面特性

其他作者^[1]证明在各种基体上吸附一定的有机分子，可以达到有益效应。工业上应用包括表面润滑剂、润滑胶料、脱膜剂和防水层。这种成功在许多情况下归功于它们强烈地改变下面基体的表面特性。这些变化的定量性测定已经发展出来^[4]，它对所研究的表面指定一个特殊的，但有些任意的，能量值（叫做潮湿的临界表面能 γ_c^* ）。

无论大块固体或微观吸附的分子的薄膜组成的基体，当它们临界表面能降低时便较难润湿。吸附在任意基体的极性的碳氢化合物膜层，在理想的情况下，能呈现出最低的表面能22达因/厘米，它们能够充分地排斥水和某些碳氢化合物液体。氟化的碳氢化合物，例如全氟月桂酸发现可降低表面能到5.6达因/厘米，这代表了 CF_3 -末端基团的理想取向。聚四氟乙烯具有临界表面能18.2达因/厘米，相当于仅仅由 $-CF_2$ -基团

组成的表面。大多吸附氟化合物和氟化合物聚合物一般呈现的表面能是这些值的中间值。

测定 γ_c 的实验技术与理论基础，已由 $W.A.Zisman$ 和合作者确定。这技术是由测量纯的碳氢化合物同系列在所研究的表面上的接触角图表得。接触角与碳氢化合物液体各自的表面能比较外推到 $\cos\theta = 1$ 或 0° 的接触角（表 I）。

用这种方法获得的能量值来描述基体润湿的临界表面能。用这种方法测量了吸附在玻璃上的各种全氟硅氧烷和硅烷的 γ_c 。

这个资料说明所讨论的氟化物表面能介于从14.0到16.0达因/厘米范围内。当 $L-1653$ 应用不同的溶剂看到某些变化，含氯氟烃113给出最低能量薄膜。 $L-1668$ 分别给出14.6和15.3达因/厘米的值。通常，后面的化合物应用到派热克斯玻璃上产生一

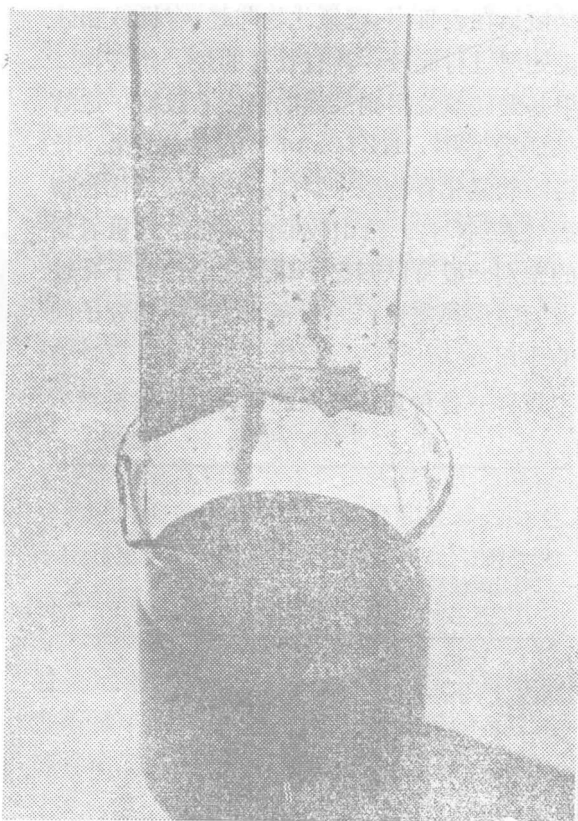


图3 未处理的板条(左)和氟化处理的板条，从粘性大约100 CS 的着色油中取出1秒钟。

个很低的能量表面值12.5达因/厘米，这些膜层可以看做在结构上是 $-CF_3$ 和 $-CF_2$ -末端基团暴露在表面上混合的化合物。表面能的减少标志着 $-CF_3$ 的增加。

表Ⅲ—吸附在软玻璃表面上的各种氟化硅烷和硅氧烷的临界表面能。

表面处理	达因/厘米
L-1653 (0.2%从丙酮)	14.5
L-1653 (0.2%从含氯氟烃113)	14.0
L-1653 (0.2%从1.1.1-三氯乙烷)	16.0
L-1668 (0.2%弥散水液)	15.3
在派热克斯玻璃上:	
L-1668 (0.2%弥散水液)	12.5

磨擦系数

对氟化处理软玻璃板作玻璃—钢分界面两者间的动力学磨擦系数变化的评价。所用方法包括测定水平力 F 拉一块重量 W 的钢，在处理过的表面上进行匀速运动。这个比率 F/W 表示动力学的磨擦系数 (μ_k)。这些结果概括在表Ⅲ中。把氟化物与烃、有机硅和硅烷处理进行比较，具有长链的烃、硅烷和二甲基聚硅氧烷得到最低的磨擦系数值。这结果证实了 $W.A.Zisman^{[5]}$ 的观察结果，长链的碳氢化合物酸 ($>C_{12}$) 比碳氟化合物酸 (直到 C_{12}) 给出较低的 μ_k 值。这里看到的差别一般可以归之于碳氢化合物分子有较大的膜层稳定性，因为有较好的应用分子间的作用力。

表Ⅳ—各种玻璃处理的动力学磨擦系数

表面	轻负荷试验 (12 1.24磅)
退火空白	0.18*
L-1653	0.153
L-1668	0.153
二甲基聚硅氧烷	0.120
十八烷基三氯硅氧烷	0.113

* 文献数据引自 $F.K.Mckune$ 和 $J.H.Goss, Trans. AIEE, 61 (1942) 673.$

应用

纤维玻璃润滑胶料

我们试验氟化硅衍生物作为纤维玻璃润

滑剂，用MIT折叠式疲劳试验，纺织条3/4吋×6吋负荷1.5公斤纺织条在破裂前能经受270°的次数，报告在表V中。用常规的压印技术处理以后，这纺织条在105℃大约干燥10分钟。

这些结果的比较 (表V) 说明用碳氟化合物硅氧烷作润滑剂比碳氢化合物有机硅较好。这对常规织物和由比较小的 β 纤维所组成的织物两者都是正确的。说明玻璃纤维的折叠疲劳强度是远大于相应负荷高百分之十的氟化合物。

这些结果也是重要的，因为关于基底的磨擦系数的测量已经讨论过了，氟化硅氧烷优越超过二甲基聚硅氧烷的可能没有预料到。在纤维玻璃润滑情况下所得到的结果，可以用来指出事实，这些氟化硅氧烷能够起到非常令人满意的润滑作用，特别是玻璃对玻璃的接触。

现在这个应用范围内工作正在继续着，特别是高温下长期暴露稳定润滑剂的发展。

表V—用几种润滑剂处理的玻璃织品的折叠疲劳寿命。全部织品用成批方法热处理。

织品样式	处理	衬垫清洗浓度	不挠曲到破坏为止
138	没有	—	180
138	二甲基聚硅氧烷	3%	9,000
138	L-1653	1%	15,600
138 β	没有	—	16,000
138 β	二甲基聚硅氧烷	3%	13,000
138 β	L-1668	1%	25,600
138 β	L-1449	10%	209,000
401	有没	—	12
401	甲基苯基聚硅氧烷加附加物	3%	682
401	L-1449	1%	2,000

对污渍和水的抵抗

除上述氟化合物处理所得利益外，还有它们给织品带来抗污渍和水的特性，可能象挠曲强度改进同样重要。只有氟化合物改进

表面结合着的抵抗污渍和水的性质，被广泛地应用到自然的和合成的纤维织物上。

这里氟化合物有机硅处理的描述，具有相似的特征，包括一些对洗濯和干洗的抵抗。用几种氟化合物对 S138/210 基织品处理所得对油和水的抵抗性的资料摘要在表 VI 中。抗水、雾值的测定符合 AATCC 试验第 22—52 号的要求，而抗油值的测定用 3 M 油抵抗性试验进行（庚烷矿物油混合物）。结果报告包括最初的油、雾测定和经一次干洗与水洗的结果。样式 138 基织品显示对水、雾和油没有抵抗，用（0 - 油）和（0 - 水雾）来标值。烃、有机硅处理说明不抗油（0 - 油），但是抗水非常好（105 - 水雾），这是烃有机硅的特征结果。一次水洗濯降低这个结果到（90 - 水雾）。

氟化物、聚硅氧烷、L-1594 最初的测定是（90 - 油，80 - 水雾）和水洗濯以后（80+ - 油，80 - 水雾）。这些结果说明对于具有一次玻璃表面处理的玻璃布对耐久的污渍的抵抗润滑能力是能够提供的。

排斥和脱膜涂层

氟化合物、硅化合物迄今表明给于玻璃低表面能特征。这个也可以用氟化合物处理的玻璃不可湿性来证明。（图 2 和图 3）

在图 2 两个玻璃片，一个用氟化合物处理和一个未被处理，用丙酮喷射。丙酮在处理过的玻璃上不湿润，而且向下流收缩成一个狭长条在没有处理过的玻璃上，丙酮向外铺展几乎完全湿润了表面。

在图 3 一个板被处理，另一个板未处理。两者都是从盛有染色油的烧杯内取出一秒钟以后进行照象的。氟化合物处理的板已经几乎完全流干，未处理的板刚开始下垂。

这些例子用图能来说明氟化合物处理的玻璃表面的排斥作用。另外的相似现象包括下面的例子。

表 VI—纤维玻璃布上各种氟化合物和工业的表面精饰对水和污渍的抵抗。

（织品在 20 磅压力压印在 150℃ 干燥 10 分钟）

织品处理	最初的特性		一次水洗濯	
	油评值 ¹	水雾评值 ²	油评值 ¹	水雾评值 ²
样式 138 没有	0	0	—	—
样式 138 二甲基聚硅氧烷	0	105	0	90
式样 138 L-1594	90 ⁺	80	80+	80

1. 油评值：3 M 油—抵抗性试验（庚烷矿物油混合）

2. 水雾评值：美国访纺化学师和染色师协会试验。

脱膜涂层

氟化合物处理的纤维玻璃模型发现脱膜，环氧树脂、聚丙烯酸酯、和聚苯乙烯的浇铸，没有附着到铸模的表面上。这些铸模可再次使用直至 10 次不须要重新进行氟化合物处理。与此对比二甲基聚硅氧烷处理造成玻璃基体的切变结果。粘胶带、橡皮膏带用在未处理的玻璃上不易除掉，特别是当暴露到太阳光的时候。通常使用刮或者溶剂除掉带子和粘胶的剩余物。氟化合物处理过的玻璃，在延长太阳光暴露以后，将带子完全解脱也没有留下任何带子或粘胶剩余物。带子到玻璃的开始结合是不受显著影响的。

污渍的排除

用氟化合物处理保护玻璃表面抵抗水基和油基污渍的渗透。延长陶瓷和玻璃砖对硬水的接触表明氟化合物处理的表面用肥皂和水能够容易地洗净。反之，未处理的表面需要大量的磨损才洗净。在未处理的表面上油也是迅速地铺展开，并在氟化合物处理时保留着微小不润湿点。用氟化合物保护剂，油表面渗透作用也显著地减少。

水的排斥性

氟化合物处理的玻璃表面显著的对水雾的排斥性能，它和任何其他排水镀层不同。

用喷射、浸渍或刷洗的方法，这些处理容易地应用到玻璃表面上，不需要特殊的表面准备。所得到的处理能立刻附着，抵抗雨打风带的磨蚀和冰的形成。用这些氟化合物保护窗玻璃板，能够自由的排水和容易洗净。

结 论

氟化硅材料应用到玻璃和玻璃纤维结构上表现了对水和油的抵抗性、润滑性和脱膜性，一般胜过现在为此目的所用产品。此外这些涂层抵抗化学试剂和高温环境的腐蚀。

用喷射、浸渍或刷洗的方法，这些处理能够应用到任何干净的玻璃表面上，并且它们马上和玻璃基体起作用，形成一个不能去掉的低能表面薄膜。水的和溶剂的两种溶液能够制备，适合于所须应用条件。

现在这些化学药品应用到几个方面，说明工业上大有前途进一步地发展正在进行，把这些性质应用到特殊的区域中去。

参 考 文 献

1. H. G. Bryce in *Fluorine Chemistry*, Vol. V (New York,

Academic Press, 1964), P.295. J.H. Simons, editor.

2. E. J. Grajeck and W. H. Petersen, *Textile Res. J.*, 32(1962), 320.

3. R. A. Guenther and M.L. Vietor, *I&EC, Prod. Res. & Dev.* 165 (1962), 165.

4. (a) W. A. Zisman, in "Contact Angle, Wettability and Adhesion, *Advances in Chemistry*" Series, Am. Chem. Soc., Washington, D. C (1964)

(b) H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* 5(1950), 514.

(c) *Ibid.* 7(1952), 109.

(d) *Ibid.* 428.

(e) A. H. Ellison and W. A. Zisman, *J. phys. Chem.* 58, (1954), 260.

(f) *Ibid.* 503.

5. R. Davis, (1957) "Frition and Wear", a Symposium held at General Motors Research Center, Detroit. 译自 "Glass Ind". 46 (10) 594—7 628—9 1965

(程贤德译)