

# 与墨水分配系统定位施加效果相关的 棉织物润湿性能研究

李冰<sup>1a</sup>, 李大鹏<sup>2</sup>, 王际平<sup>1b</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 马塞诸塞州立大学达特茅斯分校, 达特茅斯 02747)

**摘 要:** 为了寻找适用于墨水分配系统定位加工效果的棉织物最佳润湿范围,对棉织物进行表面改性处理,通过润湿时间、动态接触角对润湿性能进行评价,并探讨动态接触角对单位液滴扩散面积和定位涂布效果的影响。结果表明:平均前进接触角为  $82.3^{\circ}\sim 90^{\circ}$  的棉织物满足墨水分配系统的润湿性要求,可制备得到线条清晰的网格状镀铜层。

**关键词:** 润湿性能; 动态接触角; 润湿时间; 表面张力; 墨水分配系统图案清晰度

**中图分类号:** TS101.92 **文献标志码:** A

## 0 引 言

金属化导电织物在电磁屏蔽、化学传感及抗静电防护等诸多领域具有广阔的应用空间。目前,主要采用化学镀<sup>[1]</sup>、涂层<sup>[2]</sup>、化学聚合<sup>[3]</sup>等方法应用于绝缘的纺织纤维基质中,使其成为金属化织物,以赋予基材良好的电学性能。以墨水分配系统为手段,通过两种溶液的氧化还原而使金属单质原位沉积的方法因其工艺简单,过程可控,制备效率高等优势而成为了研究热点,在导电纺织品开发领域具有较高的应用价值。基材织物润湿性能的好坏,直接关系到导电织物金属层的图案清晰度和精细度,为亟需解决的首要问题。

本文利用不同整理剂对棉织物进行润湿改性,分别从润湿时间和动态接触角两个角度对润湿性能展开评价,并以动态接触角为依据,分析前进接触角对单位液滴扩散和定位涂布效果的影响,在此基础上确定了适宜于墨水分配系统定位施加方式的棉织物润湿范围,对后期适用于墨水分配法单质铜原位沉积(硫酸铜和硼氢化钠溶液反应制备)工艺的棉织

物基材选择具有指导性作用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

材料:经退浆、煮练后的 28 tex 全棉机织斜纹布(绍兴富润集团针织印染厂);改性有机硅 TF405、氨基有机硅 TF437、聚乙烯乳液 TF811、阳离子脂肪酰胺 TF449、改性 2D 树脂 TF655、防水防油加工剂 TG410HN(浙江传化股份有限公司)。

主要仪器:DSA20 光学接触角测试仪、K100MK2 表面张力仪(德国 Krüss 公司);TS-300B 桌面式三轴自动墨水分配系统(深圳市腾盛工业设备有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 棉织物表面润湿改性工艺

利用去离子水分别将上述整理剂配制成质量浓度为 6 g/L 的整理液,并以浸轧方式整理棉织物,以获得表面改性效果,其整理方法如下:

a) 改性有机硅 TF405、氨基有机硅 TF437、聚乙烯乳液 TF811、阳离子脂肪酰胺 TF449 的工艺流程:

收稿日期: 2013-10-11

作者简介: 李冰(1989-),男,浙江诸暨人,硕士研究生,主要从事纺织品表面化学基础应用研究。

通信作者: 王际平, E-mail: jipingwanghz@gmail.com

试样浸入整理液→一浸一轧(轧余率 80%)→预烘(80℃, 5 min)→焙烘(130℃, 3 min)→备用。

b) 改性 2D 树脂 TF655 的工艺流程:

试样浸入整理液→一浸一轧(轧余率 80%)→预烘(120℃, 5 min)→焙烘(170℃, 3 min)→备用。

c) 防水防油加工剂 TG410HN 的工艺流程:

试样浸入整理液→一浸一轧(轧余率 80%)→预烘(120℃, 5 min)→焙烘(170℃, 3 min)→备用。

### 1.2.2 墨水的定位涂布工艺

取一块经表面改性的棉织物试样, 尺寸约为 10 cm×10 cm, 四边以透明胶带粘贴, 水平放置, 固定于载物台。选取直径为 0.11 mm 的针头, 在速度 200 mm/s, 压力 20 kPa, 循环次数 20 次的实验参数条件下利用桌面式三轴自动墨水分配系统进行定位涂布, 其中涂布尺寸为 40 mm×40 mm, 涂布相邻线条间距为 5 mm。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 润湿时间测试

采用德国 Krüss 公司 DSA20 光学接触角测试仪。将试样平放于测试台上, 在其上方垂直滴加 1 滴水(3 μL), 用摄像模式记录水滴从接触织物直至完全吸收所需的时间(ms), 并且规定织物在 2 min 内仍无法润湿, 则亲水性较差, 此时以接触角表示润湿性能。

### 1.3.2 动态接触角测试

采用德国 Krüss 公司 K100MK2 表面张力仪。将试样剪成 20 mm×10 mm 矩形条带, 用样品夹将试样垂直固定在仪器上, 短边与水平面平行, 下方载

物台放置一盛有去离子水的玻璃杯, 采用 Advancing Contact Angle Measurement 功能进行测试, 通过仪器自动记录织物的动态接触角。仪器移动速度为 5 mm/min, 试样浸入液面的深度为 5 mm。

### 1.3.3 润湿面积测试

将试样剪成 10 cm×5 cm 的矩形布条, 在试样中心位置滴加 3 μL 的液滴, 待液体完全扩散后, 采集图片, 用图片处理软件 Photoshop 读取矩形试样的像素值  $M$  和液体浸润部分的像素值  $P$ , 液体扩散面积  $S$  即可表示为  $S=50 P/M$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 棉织物经整理改性后的润湿性能

润湿是液体在织物表面扩散, 以液-固界面取代气-固界面的一个过程, 液体与织物间的相互作用, 宏观即表现为了织物的润湿现象<sup>[4]</sup>。织物的润湿性能与纤维形态、织物组织结构和有无表面改性等因素有关, 在本实验中, 经不同整理剂处理的织物所采用的纤维形态和组织结构均相同, 所以在此仅探讨整理剂处理后的表面改性对棉织物润湿性能的影响。在动态接触角的测试中, 由于棉织物的多孔性结构, 在后退过程中存在着对水的部分吸收, 后退接触角波动较大, 测试不稳定, 因此以润湿时间和前进接触角为主要分析对象<sup>[5]</sup>, 从宏观和微观两个角度对棉织物试样进行润湿性测试, 表 1 和图 1 分别为空白样及经不同整理剂处理后的试样润湿时间和前进接触角测试结果。

表 1 不同整理剂处理对试样润湿性能的影响

整理剂类型	润湿时间/ms	静态接触角/(°)	整理剂类型	润湿时间/ms	静态接触角/(°)
空白样	305.67	—	TF811	5 684.33	—
TF655	146.27	—	TF437	>2 min	133.90
TF405	1 540.01	—	TG410HN	>2 min	140.30
TF449	3 318.23	—			

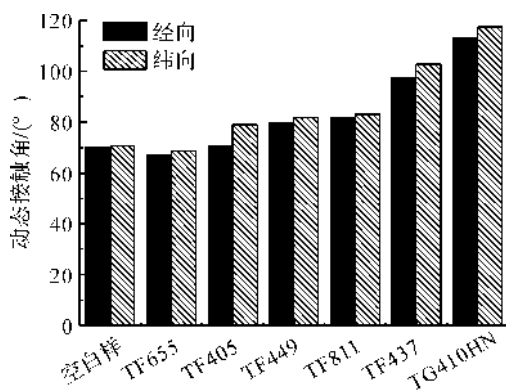


图 1 不同整理剂处理对织物前进接触角的影响

由表 1 可知, 空白样以及改性有机硅 TF405 和改性 2D 树脂 TF655 整理后的试样润湿时间较短, 其次为经聚乙烯乳液 TF811 和阳离子脂肪酰胺 TF449 整理后的试样, 而氨基有机硅 TF437 和防水防油加工剂 TG410HN 整理后的试样, 液滴在 2 min 内不消失, 表现出较强的拒水特性, 静态接触角分别达到 133.90°和 140.30°。在微观角度的动态接触角测试结果中, 也得到了与之相吻合的角度变化趋势。这是因为液滴与织物表面相接触时, 固体分子和液体分子间可产生附着力, 同时织物自身表面各部分之间也存在着被称为内聚力的相互吸引

力。作为改性有机硅 TF405 和改性 2D 树脂 TF655,其分子结构中含有的亲水性极性基团可导致附着力远远大于织物表面内聚力,润湿性能优良;阳离子脂肪酰胺 TF449 和天然蜡乳液 TF811 分子结构中烷基的存在则对织物表面内聚力有一定增加作用,润湿性能有所降低;而氨基有机硅 TF437 和三防整理剂 TG410HN 中,拒水性基团的定向排列反而导致内聚力大于附着力,故液体无法润湿。

由于液滴在部分试样上停留 2 min 仍未消失,无法以润湿时间这一指标精确衡量各试样润湿性能好坏,并且根据不同整理剂表面改性前后的润湿性测试结果,前进接触角与润湿时间具有变化趋势的一致性,故以下以前进接触角为依据,研究其与适用于墨水分配系统定位加工需要的棉织物润湿性能间的关系。

### 2.2 与墨水分配系统定位施加效果相关的棉织物润湿性能分析

#### 2.2.1 液滴的扩散性能分析

单位液滴的大小决定墨水分配在织物上的一个初始形态,依据墨水分配系统的针头直径规格,施加 3  $\mu\text{L}$  的液滴于试样表面,至液滴扩散完全后计算铺展面积。表 2 为试样上的液滴扩散情况,图 2 为前进接触角对单位液滴铺展面积的影响。

表 2 试样上的液滴铺展情况

编号	前进接触角/(°)		平均前进接触角/(°)	液滴润湿图
	经向	纬向		
1	67.27	68.62	67.95	
2	69.99	70.65	70.32	
3	70.64	79.07	74.86	
4	79.67	81.86	80.77	
5	81.63	83.04	82.34	
6	97.65	102.83	100.24	
7	113.24	117.48	115.36	

结合表 2 和图 2 可以看出,织物前进接触角和扩散面积存在着一定的关联性,当平均前进接触角从 67.95° 增加到 115.36°,液滴的最终扩散面积从 0.7  $\text{cm}^2$  下降到 0.03  $\text{cm}^2$ ,扩散面积下降显著。这是因为液滴在织物的扩散,大致可分为三个步骤<sup>[6]</sup>:①液体

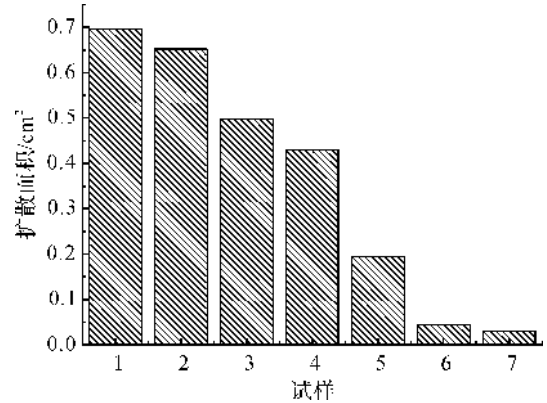


图 2 前进接触角(润湿时间)对单位液滴扩散面积的影响在织物表面的润湿过程;②液体在织物表面及内部的扩散过程;③液体在织物中扩散平衡后的保持稳定过程。当液滴达到平衡时,根据杨氏方程,固-气界面张力  $\gamma_{\text{sg}}$ 、液-气界面张力  $\gamma_{\text{lg}}$ 、固-液界面张力  $\gamma_{\text{sl}}$  与接触角  $\theta$  间存在着一定的关系,即接触角较小的情况下表现出润湿,而随着角度的增加,润湿性能减弱,如图 3 所示。

对于 1~3 号试样,首先棉纤维作为一种天然纤维,其纤维素大分子结构存在着许多羟基等极性基团,与水分子有很大的亲和力,能与水分子形成化学结合水,本身具有良好的润湿能力;同时织物经漂白、煮练等前处理后,浆料、果胶质和棉蜡等杂质的去除也有利于润湿性能的提高;其次聚醚改性有机硅 TF405 和改性 2D 树脂 TF655 的分子结构中含有较强亲水性基团聚醚基和羟基,浸轧处理使整理剂与纤维上的羟基发生作用,亲水性侧链成团聚状并伸向空气中,定向排列形成了亲水性的高分子薄膜,对主链的疏水性特质起到了抑制作用,液滴可在试样表面迅速扩散,在平均前进接触角为 70° 左右的同时,扩散面积大于 0.5  $\text{cm}^2$ 。

对于平均前进接触角为 80.77° 和 82.34° 的试样,由于其分别经阳离子脂肪酰胺 TF449 和天然蜡乳液 TF811 整理改性,整理剂本身的大分子结构中无亲水性基团的存在,在整理剂与棉纤维的结合过程中,烷基键指向外侧,降低了织物的表面能,在平均前进接触角提到 80~83° 时,扩散面积减小至 0.2~0.5  $\text{cm}^2$  的范围内。

对于 6 号试样而言,氨基有机硅 TF437 的氨基官能团在聚硅氧烷骨架上,由于氨基的极性,整理剂与纤维的羟基、羧基相互作用,产生了牢固的取向性和吸附性,氨基有机硅在纤维表面的定向排列过程中, Si—CH<sub>3</sub> 键指向空气, Si—O 键指向纤维,由于 Si—CH<sub>3</sub> 键的疏水特性,平均前进接触角达 100.24°,扩散面积减小为 0.044  $\text{cm}^2$ ;三防整理剂

TG410HN 为一种有机氟类树脂,烷基上的氢被氟所取代,含氟烷基定向地排列在织物最外层,由于 C—F 键的极化率很小,键距短,分子间的凝聚力很

小,其最大限度地降低了纤维的表面能,导致平均接触角达  $115.36^\circ$ 。正如表 2 所见,6、7 号试样的液滴始终停留在织物表面,无任何扩散现象产生。

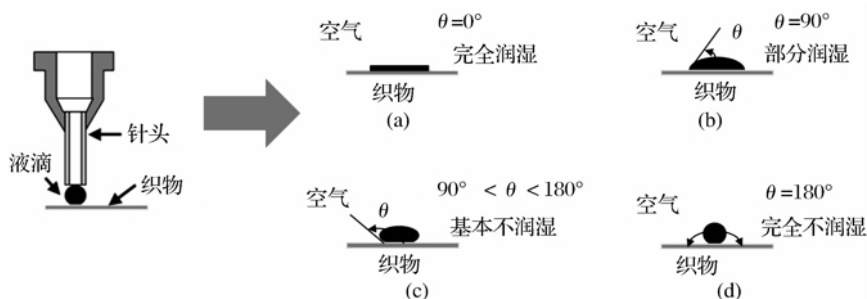


图3 不同表面张力下的液滴润湿示意图

### 2.2.2 定位涂布条件下的扩散性能分析

定位涂布是后续实验中以墨水分配系统制备镀铜层的一个重要手段。作为基材的织物需达到一个适当的润湿性能,以防止液体的过度渗化或过量聚集,表 3 和图 4 分别为区域涂布下的液体扩散情况和平均前进接触角对线条平均扩散宽度的影响。

表3 定位涂布下的液体铺展情况

编号	前进接触角/ $^\circ$		平均前进接触角/ $^\circ$	区域涂覆润湿图
	经向	纬向		
1	67.27	68.62	67.95	
2	69.99	70.65	70.32	
3	70.64	79.07	74.86	
4	79.67	81.86	80.77	
5	81.63	83.04	82.33	
6	97.65	102.83	100.24	
7	113.24	117.48	115.36	

从图 4 可以看出,对于 1~5 号试样,随着平均动态接触角的增加,线条平均宽度从 1.39 mm 减小到 0.99 mm,但伴随着平均动态接触角的继续增加,线条平均宽度反而有一定程度的增加。从表 3 中也可以看出,平均动态接触角从  $67.95^\circ$  增加到  $82.33^\circ$  过程中,区域涂布的网格渗化程度降低,清晰度提高,但随着平均动态接触角在  $100.24^\circ$  以上,液体停留在织物表面,反而对网格清晰度产生影响。这种溶液在织物表面的渗化或聚集现象,主要与整

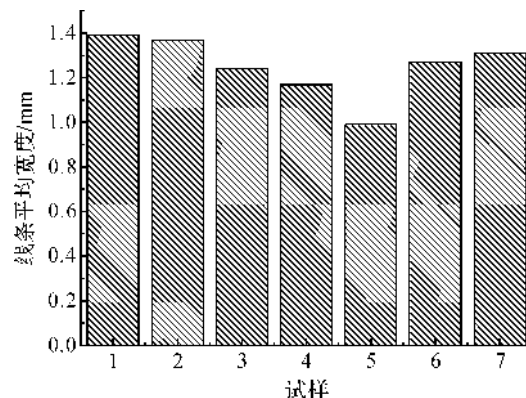


图 4 平均动态接触角(润湿时间)对线条平均扩散宽度的影响。理前后织物的表面自由能有密切关系。当液滴以区域涂布的方式施加到织物表面时,对于 1~5 号试样,试样的平均前进接触角较低,临界表面张力大于液体本身的表面张力,液体被试样表面吸收,迅速作平面状铺展,伴随着织物毛细管效应的作用,溶液沿着织物纤维间的毛细管向周围发生不同程度的渗透,扩大了有效润湿面积,导致了试样的渗化现象<sup>[7]</sup>,若在液体量充足的条件下,试样表面可形成薄且均匀的液膜;而对于 6、7 号试样,由于试样经拒水整理剂处理,临界表面张力小于液体的表面张力,液滴在试样表面呈现出球状,无法在织物表面渗透和扩展,大大减少了液体渗入毛细管产生毛细效应的机会<sup>[8]</sup>,最终导致其停留在织物表面,无法润湿织物,有效润湿面积大大减小,也同样影响了网格的清晰度。如图 5 所示。

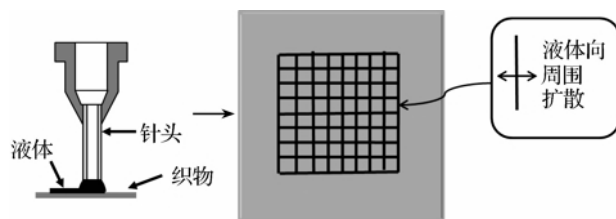


图5 区域涂布的液体扩散示意

对于平均动态接触角为  $82.33^\circ$  的试样,能达到一个较好的网格清晰度和较合理的液体渗透性。究其原因,在平均接触角为  $82.33^\circ$  的条件下,天然蜡乳液的大分子结构中含有烷基键,如图 6 所示。天然蜡乳液分子定向排列在试样表面并指向于空气中,降低了织物的表面张力,对液滴的吸收能力减弱;同时,烷基键的定向排列也在一定程度上阻止了由毛细管效应而引起的液体向周围的大量扩散,大部分液体缓慢地发生由外及内的渗透,并且在原位发生了反应,生成了较为清晰的网格状镀铜层,线条平均扩散宽度在  $0.98\text{ mm}$  左右。结合上述平均动态接触角为  $82.3^\circ$  时的液滴扩散面积和区域涂布效果,并兼顾试样动态接触角在  $90^\circ$  以上时表现拒水性,最终优选出适用于墨水分系统棉织物的动态接触角在  $82.3\sim 90^\circ$  之间较为适宜,此时制备所得的镀铜层较为清晰,满足墨水分系统定位施加对棉织物润湿性能的要求。

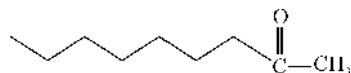


图 6 天然蜡乳液的大分子结构式

### 3 结 论

通过对棉织物进行整理剂表面润湿改性以及改性前后的液滴扩散和定位涂布开展分析,结果表明,

以单位液滴扩散面积和区域涂布效果为考评指标,适用于墨水分系统的棉织物平均动态接触角在  $82.3\sim 90^\circ$  间为佳,此时的液滴扩散面积和线条平均宽度分别在  $0.2\text{ cm}^2$  和  $0.99\text{ mm}$  以下,可得到脉络清晰的网格状镀铜层。

### 参考文献:

- [1] 徐文龙,熊 杰,徐 勤,等. 化学镀银涤纶织物的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2011, 32(9): 42-46.
- [2] 王进美,朱长纯,李 毅,等. 纳米管状聚苯胺织物涂层与导电及微波屏蔽性能[J]. 纺织学报, 2005, 26(4): 10-13.
- [3] 周兆懿,赵亚萍,蔡再生. 原位聚合法制备涤纶/聚苯胺复合导电织物[J]. 印染, 2009, 35(5): 1-5.
- [4] 徐卫林. 纺织材料集合体润湿性和浸透性的研究[J]. 化纤与纺织, 1996 (3): 11-13.
- [5] Tran L Q N, Fuentes C A, Dupont-Gillain C, et al. Wetting analysis and surface characterisation of coir fibres used as reinforcement for composites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 377(1): 251-260.
- [6] 刘丽英,刘 敏. 液态水在织物中传递机理探讨[J]. 青岛大学学报: 工程技术版, 2001, 16(1): 36-38.
- [7] 陈天文,李秀艳,傅吉全. 织物的透湿性及液态水传递研究[J]. 北京服装学院学报, 2005, 25(1): 26-30.
- [8] 刘丽英,张渭源. 表面改性对织物湿传递性能影响[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2002, 28(1): 87-90.

## Research on the Wettability of Cotton Fabric Related to Positioning Processing Effects with Ink Distribution System

LI Bing<sup>1a</sup>, LI Da-peng<sup>2</sup>, WANG Ji-ping<sup>1b</sup>

- (1. Zhejiang Sci-Tech University, a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China;  
2. University of Massachusetts, UMASS Dartmouth, North Dartmouth 02747, USA)

**Abstract:** In order to find out the optimum wetting range of cotton fabrics applicable to positioning processing effects with ink distribution system, surface modification treatment was conducted for cotton fabrics. The wettability was evaluated through wetting time and dynamic contact angle. Besides, the influences of dynamic contact angle on unit drop dynamic contact angle and positioning coating effects were discussed. The results show that: the cotton fabrics with average  $82.3\sim 90^\circ$  advancing contact angle can meet wettability requirement of ink distribution system. Thus, latticed copper plate with clear lines can be made.

**Key words:** wetting property; dynamic contact angle; wetting time; surface tension; pattern definition of ink distribution system

(责任编辑: 许惠儿)