

鉴定材料—Ⅱ

*
* 拒水型亲水复合聚硅氧烷整理剂的研究 *
*

纺织部纺织科学研究院

一九九一年十二月

试验报告

来样单位 纺织所

来样编号 91-3-417

来样日期 91.12

试样名称和规格:

涤纶塔夫绸涂层织物

试验项目:

试验结果:

表面抗湿性(5%水)

水压高度(cm)

透湿度(g/m².d)

F-10(黑色)

未洗 三块试样受淋表面没有润湿,

101.4

2097

但表面沾有小水珠。4级

洗5次

同上。

90.2

2881

F-11(红色)

未洗

同上。

130.2

1641

洗5次

同上。

120.6

2227

标准: 抗湿性GB4745-84 静水压GB4744-84 透湿度GB/T12704-91



制表: 温光炎

审核:

报告日期

91年12月17日

单位盖章

国家纺织品质量监督检验测试中心

检 测 报 告

92-3-50
编号

纺织所

送样单位

报告页数

样品名称及规格: 涂层织物 (纯棉防羽绒布)

检 测 项 目:

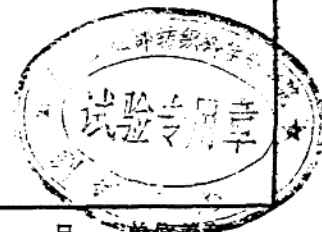
检 测 结 果: F-24

透湿量(g/m².d) 2750

沾水(级) 4 (受淋表面没有润湿, 但在表面沾有小水珠)

静水压(cm) 85.5

标准依据: GB4744-84, GB4745-84 GB/T12704-91



制表 刘延群 审核 王敏珠 报出日期 年 月 日 单位盖章

国家纺织品质监督检验测试中心

检 测 报 告

编号 鄂-3-50 送样单位 纺织所 报告页数

样品名称及规格: 涂层织物 (涤棉卡其)

检 测 项 目:

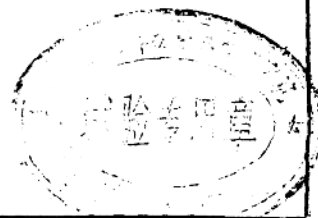
检 测 结 果: F-22

透湿量(g/m².d) 1610

沾水(级) 4 (受淋表面没有润湿, 但在表面沾有小水珠)

静水压(cm) 140.0

标准依据: GB4744-84, GB4745-84 , GB/T12704-91



制表 刘延群 审核 王淑珠 报出日期 年 月 日 单位盖章

国家纺织品质质量监督检验测试中心

检 测 报 告

编号 91-3-419

送样单位 纺织所

报告页数

样品名称及规格: 涤纶塔夫绸涂层织物

检 测 项 目:

检 测 结 果: 日晒(级)

F-11未涂 7-8

F-11已涂 7-8

标准依据: GB8427-87

制表 刘延芳

审核 刘延芳

报出日期

92年3月24日

单位盖章

试验报告

来样单位 纺织所

来样编号 91-2-419

来样日期 1. 12

试样名称和规格:

涤纶塔夫绸涂层织物

试验项目:

试验结果:

F-11 涂覆量

6(g/m²)

(2种试样由送样者提供。)

标准: GB4668-84



制表: 1067
237

审核:

报告日期

91年12月14日

单位盖章

目 录

1、概 况

1-1 项目来源

1-2 主要研究内容

1-3 国内外研究概况

1-4 工艺路线的确定

2、涂层剂合成研究

2-1 试验所用原材料

2-2 主要原料的选择

2-3 不同配比的影响

2-3-1 有机硅和其它单体配比的影响

2-3-2 活性基团的影响

2-4 引发剂的影响

2-5 聚合工艺的影响

2-5-1 溶剂的影响

2-5-2 温度的影响

2-5-3 时间的影响

2-6 重复性试验

3、涂层工艺的研究

3-1 涂层剂及其浓度和配比的影响

3-2 交联剂的影响

3-3 焙烘时间的影响

3-4 焙烘温度的影响

3-5 涂覆量的影响

3-6 涂层方法的影响

3-7 拒水剂的影响

3-8 大样涂层试验及结果

4、原料成本估算

5、三废处理

6、结 论

附 1：参考文献

附 2：测试标准和方法

1、概 况

1-1 项目来源

本项目来源于纺织部八九年科技三项费用项目(编号8912118)。由纺织部科技司委托我院进行,于1988年8月签订合同。

1-2 主要研究内容

合成出防水型亲水复合聚硅氧烷整理剂并研究其整理工艺。

根据合同规定,本项目要合成出10至30 kg涂层整理剂,试制出1000 m²至2000 m²的涂层织物,用涂层剂涂层整理的织物达到下列水平。

耐静水压 60 cm以上(GB4744-84)

沾水(表面抗湿性) 90分(GB4745-84)

透湿 1500-2000(g/m²·d)(GB1037-70)

1-3 国内外研究概况

自四十年代美国道康宁(Dow-Corning)公司将有机硅用于织物整理以来,由于有机硅具有优良的弹性,柔软性,耐气候性及较好的透气性,应用日益广泛。七十年代以来,有机硅涂层开始发展。Dow-Corning公司开发出Syl-off 23等涂层剂^[1],拜耳(Bayer)公司^[2], Wacker公司^[3], 信越公司^[4]等均

开发出有机硅涂层剂，但目前国内外既防水又透湿的有机硅涂层剂尚少见，尤其是在有机硅上接入亲水基团达到既防水，又透湿的涂层剂，尚未见报道。

1-4 工艺路线的确定

使织物防水透湿有三种途径。一种是用亲水性纤维进行特殊织物设计，使其平时能通过空隙透气透湿，遇水则膨胀将空隙堵塞以防水，如 Ventile 织物和高密织物〔5〕。第二种是微孔涂层，在织物表面形成连续的具有零点几个 μ 到几十个 μ 孔径的涂层膜，这些孔表面只有2 μ 以下，而内部则互相贯通，人体的汗等通过这些孔扩散出去，而表面细小的孔径又能阻止水滴渗入，如部分聚氨酯涂层。第三种方法是在涂层剂分子上接入或复合进亲水基团，利用亲水基团在高湿度一侧吸附水，经亲水基团的传递到另一侧解吸而透湿。防水则利用涂层剂形成的连续膜。G.R. Lomax 在聚氨酯上用氨基酸接枝，透湿性大大增加〔6〕。国内外，也有许多人在有机硅上接入亲水基团作抗静电剂。〔7〕

根据上述机理和具体情况，我们采用拒水型二甲基硅氧烷和亲水性基团共聚，调节拒水型硅氧烷和亲水性基团的比例来合成防水透湿涂层整理剂，同时引入部分活性基团以便增加防水性和牢度。

整理采用直接涂层办法，加入适当交联剂，催化剂以便增加牢

度，加速同化过程。

2、涂层剂合成的研究

2-1 涂层剂合成及整理所用原材料

涂层剂合成及整理所用材料见表1。

表1 试验所用原材料

代 号	名 称	规 格	来 源
P _{si} -1	二甲基硅油	200厘泊	市售
P _{si} -2	聚二甲基硅氧烷	20000—40000厘泊	"
P _{si} -3	正硅酸乙酯	工业纯	"
P _{si} -4	聚甲基乙氧基硅烷	工业纯	"
P _{si} -5	高温硅橡胶	>10万厘泊	"
P _{si} -6	硅烷偶联剂	工业纯	"
A-1	丙烯酸酯	" " "	"
A-2	羟基乙烯基单体	" " "	"
A-3	反应性单体A	" " "	"
A-4	反应性单体B	" " "	"
A-5	反应性单体C	" " "	"

代号	名 称	规 格	来 源
C-1	自由基引发剂 A	工业纯	市售
C-2	自由基引发剂 B	" " "	"
C-3	自由基引发剂 C	" " "	"
C-4	有机金属盐	化学纯	"
F-10	涤纶塔夫绸 (轧光)	154×82×120	"
F-11	涤纶塔夫绸 (轻微轧光)	154×82×120	"
S-1	乙酸乙酯	工业纯	"
S-2	甲 苯	" " "	"
S-3	三氯乙烯	" " "	"

2-2 基本原料的选择

大规模工业化合合成有机硅一般以二氯二甲基硅烷为单体进行聚合, 成本低, 但产生的 HCl 腐蚀设备; 一般合成有机硅可用八甲基环四硅氧烷 (D_4) 为单体, 无 HCl 放出, 但也存在回收单体的问题, 要获得高分子量有机硅, 工艺也较复杂。根据我们的具体条件, 选用市售有机硅为基本原料, 与丙烯酸酯及乙烯基单体共聚。结果如表 2。

表2 不同有机硅和丙烯酸酯，乙烯基单体的互溶性及可聚合性

有机硅	与丙烯酸酯 乙烯基单体互溶性	可聚合性、外观	聚合物粘度
P _{si} -1	互溶、透明	可聚合、乳白色	1000厘泊
P _{si} -2	加热后互溶	可聚合、乳白色粘稠	22000 厘泊
P _{si} -3	加热也难互溶	分层 上层乳白色 下层透明	未测

配方	有机硅	50份
	A-1	35份
	A-2	15份
	C-1	1份
	S-1	150份

在带搅拌^口烧瓶中，加入有机硅，溶剂再加入其它单体，搅拌均匀，开冷却水，N₂，升温到67℃，滴加C-1，恒温反应36小时。

表2表明，有机硅分子量低，则产物粘度低，难以作为涂层剂太高则互溶性差，无法共聚，因此选用粘度2万至4万厘泊的聚二

甲基硅氧烷较合适。

2-3 不同配比的影响

2-3-1 有机硅和其它单体配比的影响

按 2-2 工艺聚合，再用甲苯稀释为 30% 浓度，按涂层剂重量加入 5 份 P_{Si}-3，2 份 C-4 配成涂层工作液，用滚筒刮刀法涂层，间隙 0.03mm 预烘 100°C × 1 min，焙烘 165°C × 3 min 结果如表 3

表 3 有机硅和其它单体配比的影响 (织物 F-11)

单 体 \ 编 号 比 例 %	1	2	3	4	5	6
P _{Si} -2	50	50	50	50	70	80
A-1	33	36	40	43	20	10
A-2	15	12	8	5	8	8
A-6	2	2	2	2	2	2
粘度 (厘泊)	25000	21120	18530	17640	28000	27000
耐静水压 (cm)	31	32	38	39	68	70
透湿 (g/m ² ·d)	1840	1635	1540	1172	1578	656

由表3可知,随着有机硅含量增加,防水性逐渐增加,但从70%增加到80%防水性增加并不显著,而透湿则急剧下降;含羟基单体含量多,防水性差,透湿性增加但不显著,太少,则透湿性下降。从成本和性能综合考虑,选用有机硅与丙烯酸^酯为70:20与羟基乙烯基单体为70:8,与反应性单体则在下面讨论。

2-3-2 反应性单体的影响

合成和整理工艺如2-3-1.结果如下。

表4 反应性单体对涂层剂及性能的影响

比例 单体	编 号	1	2	3	4	5	注
P _{si} -2	70	70	70	70	70	70	注6号为 1号和 4号聚合 物以 1:1 复配
A-1	20	20	20	20	20	20	
A-2	8	8	8				
A-3	2						
A-4				2	2	4	
A-5			2				
粘度(厘泊)	29300	28000			8500	9500	
耐静水压(cm)	68	56			110	128	101
透湿(g/m ² ·d)	1508	1495			635	560	1492
外观	乳白色粘稠	同左	凝集成冻状	乳白色粘稠	同左		
手感	柔软			较硬	硬		柔软

结果表明，反应性单体B的加入利于防水，但透湿性下降，且和A-2共聚时易爆聚，不易控制，而它单独和有机硅，丙烯酸酯共聚后和以有机硅，丙烯酸酯，羟基乙烯基单体共聚的涂层剂复合涂层，其防水透湿性都较好。

2-4 引发剂的影响

按2-3-1表3 5号配方和工艺聚合，结果如下

表5 引发剂对聚合的影响

编号 与单体比 引发剂 %	1	2	3	4	5	6
C ₁	1	0.5	0.3	0.2		
C ₂					0.5	
C ₃						0.5
粘度(厘泊)	29000	31000	43000	1500	1220	880

从表5可知，引发剂C₁的效果较好，随引发剂用量减少，分子量增大，但用量太低时，难以清除单体中的阻聚剂，粘度也低。因此选用C₁，以0.3, 100的比例较合适。

2-5 聚合工艺的影响

2-5-1 溶剂的影响

按表5中3号配方和工艺聚合，溶剂的影响如下表。

表6 溶剂对聚合的影响

溶 剂	S ₁	S ₂	S ₃
外 观	乳白色粘稠液均匀	乳白色 均匀	冻状，有溶剂析出
粘 度	43000	5000	未 测

结果说明，用乙酸乙酯作溶剂得到的聚合物分子量高，分散性好，而甲苯则分子量低，三氯乙烯易引起分层，所以选用乙酸乙酯作溶剂。

溶剂用量的影响如下，（工艺如表5 3号配方。）

表7 溶剂用量对聚合物的影响（聚合后均稀释为1:5:1）

编号	1	2	3	4
溶剂，单体	1:5, 1	1, 1	2, 3	1, 2
粘度(厘泊)	43000	45500	59140	爆 聚
外观	均匀，乳白色粘稠	同左	同左	不均匀有溶剂析出