

鉴定材料之二

院项目 201

院项目织物新型防水整理工艺的研究

——防水透湿涂层织物的工艺及其性能研究

防水专题组

一九八八年九月

目 录

一、前 言

二、实验药品及仪器

三、防水透湿织物的透湿防水机理

四、工艺及应用性能的研究

(一) 工艺流程及条件

(二) 影响性能的因素及工艺参数确定

1. 前处理工艺的影响

2. PU-1 和 PU-2 的成膜及透湿机理

3. 温度对成膜的影响

4. 涂层量的影响

5. PU-1 和 PU-2 的相互关系

五、结 论

一. 前 言

对织物进行涂层整理并赋予它某些特殊的性能和用途，是织物后整理的一个重要分支。随着科学技术的不断进步，特别是化学工业的飞速发展，织物涂层整理也在不停地改进着。

早在一千多年以前，我们的祖先就把桐油等物质涂抹在织物或其它材料上，从而赋予它防水性能。后来又把织物浸泡在铝皂液或其它有机金属络合物溶液中，使防水性能得到进一步加强，同时手感也得到了进一步改善。但是，用上述方法所获得的防水效果都是暂时的，抗水压的能力也不高，因而限制了它的应用。

为了进一步满足工业、国防和民用等领域对织物防水的特殊要求，同时也依靠现代化学工业的发展，人们开发了新型的涂层产品，把各种合成树脂以一定的方式涂布到不同的织物上。这些树脂在织物上固化成膜，从而使织物的抗水压能力大大提高，而且比较耐洗，手感也比较好。

自从防水涂层产品开发应用以来，美国、日本和西德等一些国家，在这个领域里开发了积极的研究，相继开发了一些织物新品种，例如帐篷、盖布、雨衣、劳保服装以及装饰布等，扩大了防水涂层织物的应用范围。

在进行品种开发和工艺改进的同时，化学工作者对涂层剂也进行

了很大的改进，由过去单一功能的防水涂层剂发展到具有多种功能的防水涂层剂。例如，防水—透湿、防风—透湿、防寒—透湿等功能的系列涂层剂相继问世，从而赋予织物具有更舒适的服用性能。同时在耐洗牢度，耐气候牢度等方面也进行了很大的改进，形成了品种比较齐全的系列产品。

我国从七十年代末期开始大量引进涂层产品生产线，在工艺应用和产品开发方面做了研究，取得了一些成就。但是，这些研究尚不能满足各行各业的需要。我们也曾就涂层产品的开发方向在几个部门进行过调研，了解到地质、石油、煤炭、林业、海洋工程、医学工程以及国防等许多行业和部门都非常需要具有防水—透湿、防风—透湿、防水、防油—透湿等多种功能的涂层织物，希望纺织部门能给它们提供更新、更好的这类产品。所以，涂层织物产品的深化开发前景相当远大。但是由于纺织和化工部门脱节，在涂层剂的合成研究方面进展不大，虽然有过零星的报导，由于各自为阵，目前基本上还没有形成系列生产各种涂层剂的能力，影响了涂层剂的开发和推广应用。

本课题在经过充分调查、论证的基础上，确定了研究内容。首先搜集了国内外各种最新涂层剂，然后在工艺应用、性能测试和比较的基础上进行了筛选，从中选出性能优良的涂层剂；随着对该涂层剂的成膜机理、结构与性能的关系进行了系统的研究，以工艺应

用的角度上探讨了各种工艺条件对防水—透湿织物的性能，例如抗水压对透湿的影响，提出了比较合理的工艺条件，为下一步涂层剂的合成及推广应用打下了良好的基础。

二、实验药器及仪器

1. 实验药品及材料

PU-1 涂层剂	工业	进口
PU-2 涂层剂	工业	进口
有机硅防水剂	工业	国产
有机氟防水剂	工业	进口
催化剂	工业	进口
甲苯	CP	国产
乙酸乙脂	CP	国产
异丙醇	CP	国产
T/C混纺府绸	4545	11076 国产

2 仪器及设备

涂层机	Mathis
涂层头	705 厂制造
烘箱	Bents
水压机	自制

了很大的改进，由过去单一功能的防水涂层剂发展到具有多种功能的防水涂层剂。例如，防水—透湿、防风—透湿、防寒—透湿等功能的系列涂层剂相继问世，从而赋予织物具有更舒适的服用性能。同时在耐洗牢度，耐气候牢度等方面也进行了很大的改进，形成了品种比较齐全的系列产品。

我国从七十年代末期开始大量引进涂层生产线，在工艺应用和产品开发方面做了研究，取得了一些成就。但是，这些研究尚不能满足各行各业的需要。我们也曾就涂层产品的开发方向在几个部门进行过调研，了解到地质、石油、煤炭、林业、海洋工程、医学工程以及国防等许多行业和部门都非常需要具有防水—透湿、防风—透湿、防水、防油—透湿等多种功能的涂层织物，希望纺织部门能给它们提供更新、更好的这类产品。所以，涂层织物产品的深化开发前景相当远大。但是由于纺织和化工部门脱节，在涂层剂的合成研究方面进展不大，虽然有过零星的报导，由于各自为阵，目前基本上还没有形成系列生产各种涂层剂的能力，影响了涂层剂的开发和推广应用。

本课题在经过充分调查、论证的基础上，确定了研究内容，首先搜集了国内外各种最新涂层剂，然后在工艺应用、性能测试和比较的基础上进行了筛选，从中选出性能优良的涂层剂，随着对该涂层剂的成膜机理、结构与性能的关系进行了系统的研究，以工艺应

定浓度梯度下在薄膜内扩散；最后在浓度低（压力低）的另一面蒸发

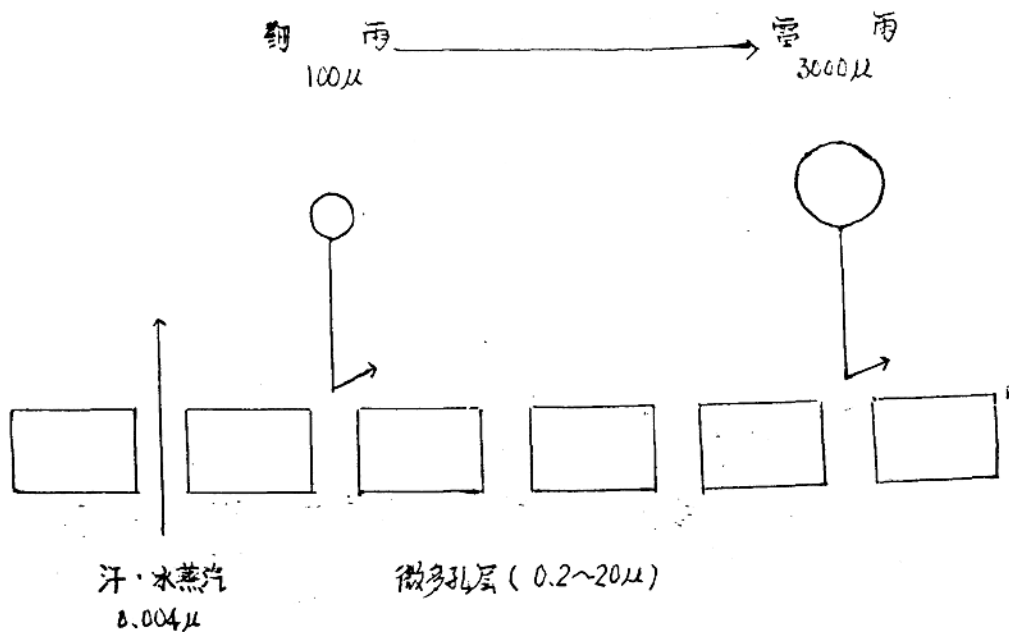


图-1 透湿·防水性的基本原理

图 1 防水—透湿原理示意图

如果聚合物形成微孔薄膜，则透湿量如下式表示，

$$WV_t = \frac{AB}{T + 0.71d(1-B)} \quad (1)$$

式中，A：常数 B—单位体积微孔的比例

T—膜的厚度 d—微孔的孔径

如果聚合物形成连续的薄膜，则透湿量如下式表示，

$$WVt = D \cdot S \frac{\Delta P}{L} \quad (2)$$

式中，D—膜的扩散系数 S—溶解度
参数 ΔP —膜两边压差 L—薄膜厚度

从以上讨论可知，要使涂层织物达到防水—透湿的功能，可以通过两条途径来实现。一条途径是使涂层织物表面形成微孔薄膜，使水蒸汽可以通过，而水滴不能通过。另一条途径是使涂层织物薄膜内部形成若干吸附点，依靠扩散作用把水蒸汽导出去。为此常通过下列几种方法使涂层织物具有防水透湿功能。

1. 层压加工方法

将聚四氟乙烯树脂的微多孔薄膜层压在织物表面上，一般最大孔径为 0.2μ ，孔数 90 亿/时²，薄膜厚度 $20-25 \mu$ 。这样就使织物获得了防水透湿性能。这种方法成本很高。

2. 湿法涂层加工方法

将聚氨脂树脂溶于 DMF 中，然后涂在织物上，水中凝固使 DMF 析出，便可在织物上形成微多孔薄膜。用这种方法获得的涂层织物手感良好，透湿性能较佳，但工艺流程比较长，还要考虑 DMF 的回收问题，设备投资大，成本较高。

3. 干法涂层加工方法

干法涂层加工方法由于其设备投入少，工艺流程短，操作简便，

因此是目前国内外涂层加工的主要方法。干法涂层虽然能使涂层织物获得很高的抗水压性能。但一般来说透湿性能差，因而影响了它的应用范围。常通过下述几个途径来改善其透湿性能。

(1) 加入无机添加剂 将加有无机盐或具有微孔颗粒 SiO_2 的树脂涂于织物上。干燥固化后用水洗去可溶的无机盐，使其形成可透气的微孔；或者由于微孔 SiO_2 颗粒的影响，薄膜也可透气，从而达到增大透湿的目的。

(2) 酵素退浆法 将不与树脂反应的水溶性纤维素与树脂混合后，经涂层干燥使树脂在织物表面固化而形成薄膜，然后水洗。再用酵素除去分散于薄膜中的水溶纤维素，使织物表面的薄膜形成微多孔结构，这样就可改善织物的透湿性能。

(3) 乳化法 这是一种新方法。将具有特殊结构的树脂在加入水以后，可形成一种 W/O 型乳液，经涂层干燥后，可在织物表面形成一层密集的微多孔薄膜。用这种方法获得的涂层织物，同时具有高透湿和高抗水压性能，手感也比较好。另外，由于这种方法减少了溶剂用量，污染程度也小。

(4) 接枝法 将氨基酸等亲水性的材料，通过化学反应接枝到树脂上。涂层以后，织物表面的薄膜中含有可以吸附水分子的基团，通过扩散作用传递水分子，以达到透湿的目的。这种方法代价高，但适用于要求具有较高抗水压的情况。

(5) 共混法 将可以与树脂或纤维反应高级吸水性物质与树脂混合形成具有微晶的共混物，从而形成“海岛”结构，使水蒸汽可以通过微晶间隙的空穴的扩散，薄膜另一侧的解吸过程将水蒸汽传导出来，从而达到透湿的目的。

四、工艺条件及应用性能的研究

(一) 工艺流程及条件

本实验在 Mathis 涂层机和由 705 厂仿制的小涂层设备上进行。在 Bents 定型机上进行干燥、焙烘。为了性能比较的方便，涂层实验中一律采用 110×76 涤棉府绸。该织物的防水、透湿效果如下。

织物重量 (g/m^2) :		103
沾水性能	正面	50
	反面	50
抗水压性能 (cm)		0
透湿 ($g/m^2 - 24hr$)		3285

由于该织物结构松散，完全没有防水性能。织物经过涂层以后所具有的防水—透湿效果，可以认为是由聚氨脂涂层薄膜提供，这样就比较容易看出涂层加工方法的优点。

实验过程及条件如下。

织物浸轧防水液→干燥→轧光→第一次涂层(浮刀)→预烘
→焙烘→第二次涂层(辊上刮刀)→预烘→焙烘

第一道涂层剂处方为:

PU-1	1000
甲苯	150
氨水	8
水	67
催化剂	10
水	750

涂布前在高速搅拌条件下,调制成W/O型乳液,然后以浮刀形
式涂布。

第二道涂层剂处方为:

PU-2	1000
甲苯	150
氨水	8
水	67
催化剂	1
防水剂	2
水	750

涂布前在高速搅拌条件下调制成 W/O 型乳液，然后以辊上刮刀形式涂布。

□ 影响性能的因素及工艺参数确定

从以上工艺过程可以看出，织物在涂前的表面性能、涂层剂的乳化状况、涂层量、干燥温度，特别是对膜影响较大的预烘温度，都对涂层织物的防水透湿性有很大的影响。下面将逐步讨论这些因素对水压和透湿的影响。

1. 前处理工艺的影响

前处理工艺包括织物的前防水和轧光过程，其工艺流程如下，

织物浸轧防水整理剂（一浸一轧）→干燥→轧光

实验中对织物采用不同的前处理工艺，然后在相同条件下对涂层进行实验，以保证涂层量的基本不变，并进行性能测试和评价，

结果如图 2 所示（数据见表 1）

表 1 前处理对织物防水性能的影响

工艺序号	织物涂层量 (g, m ²)	沾水		水压 (cm ²)	硬挺度 (cm)	手感
		正	反			
(1)	20.12	100	100	63.2	5.3	好
(2)	19.83	100	100	63.5	5.2	好
(8)	19.47	50	50	103.5	7.1	差
(4)	19.47	50	50	88.0	7.2	差
(5)	22.62	100	100	129.5	5.3	较好
(6)	22.93	100	100	130.5	5.5	较好

- (1) 织物经有机硅处理并轧光 (2) 织物经有机硅处理未轧光
- (3) 织物 轧光 (4) 织物未轧光
- (5) 织物经有机氟处理并轧光 (6) 织物经有机氟处理未轧光

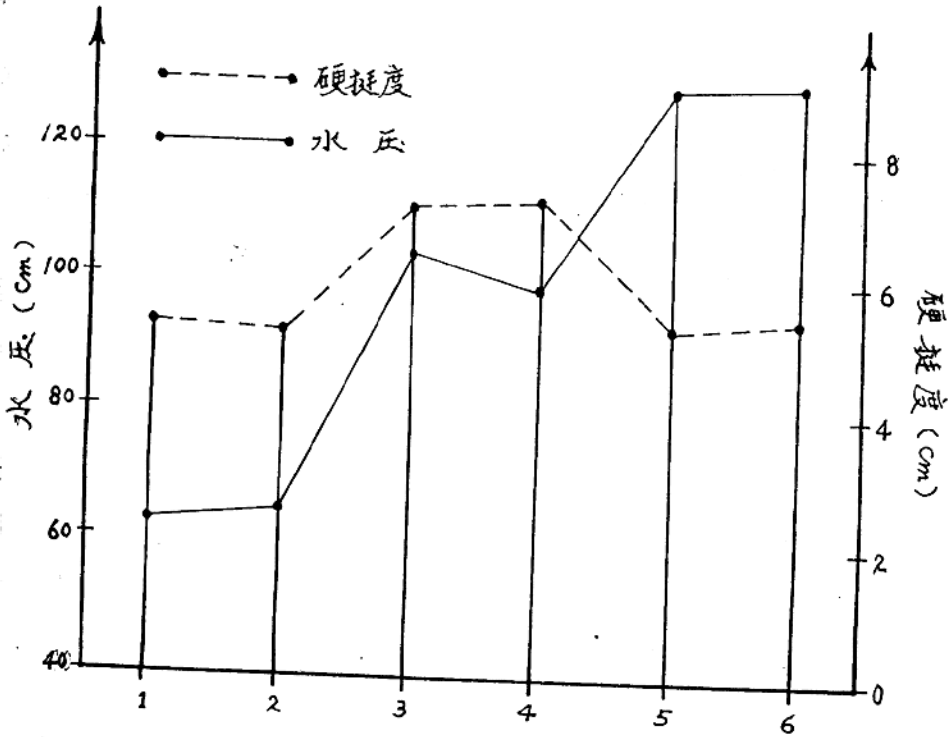


图2 前处理工艺对水压和硬挺度的影响

从图2中可以看出，虽然织物的涂层量基本上变化不大，但抗水压能力和硬挺度却有很大变化，说明前处理对织物表面性能的影响直接影响到了涂层物的性能。图2中的3和4号样品的硬挺度值较大，手感也比较差。这是因为由于没有经过前防水处理，织物表

面的渗透性能好，当W/O型的涂层剂涂布到织物上时，涂层剂可渗入织物、纱线和纤维内部，使纱线和纤维变硬，也不能在织物上形成良好的薄膜，故使织物的手感较差，硬挺度值较大，抗水压的能力也不高。图中1号和2号的手感虽然较好，硬挺度值也小，但涂层织物的抗水压能力很低。这是因为有机硅型防水剂虽然有很好的抗水性，但抗油性能不好，当用W/O型的涂层剂涂布时，涂层剂中的油相溶剂也可渗透到织物内部，从而影响了涂层剂成膜的连续性，故抗水压能力不高。图中5号和6号样品不但手感好，硬挺度值小，且涂层织物的抗水压能力也高。这是由于有机氟防水剂不但具有很好的抗水性，而且具有很好的抗油性。当涂层时，W/O型的涂层剂可在织物表面形成良好的连续薄膜，故手感和抗水压值都好，是一种良好的前防水剂。从图中也还可以看出，轧光对手感和抗水压影响不大。但在实验中发现对涂层织物的外观有一定影响，特别是在涂层量小时表现得比较突出。所以有条件的话应做轧光处理。

2 PU-1和PU-2的成膜及透湿机理

从前面一节的讨论中可以看出，透湿有两种机理，一种是靠膜内微孔传递水蒸汽；另一种是靠膜内的亲水物质的吸附—扩散—解吸过程来传递水蒸汽。讨论中所用的PU-1和PU-2涂层剂都是由聚氨酯和聚丙烯酸酯所形成的共混物，这就为透湿提供了两种

可能。一种是微孔传导，另一种是共混物形成微晶间隙传导，到底哪一过程是主要过程，还要通过实验来进一步确证。

将涂层剂以辊上刮刀的形式涂布在已处理过的织物上，按工艺条件焙烘，然后用扫描电镜对涂层织物的横截面进行拍摄，其照片如下图所示。

图3和图4分别是PU-1和PU-2未经乳化的涂层浆的结构，从电镜观察可知薄膜内部都没有微孔结构，即使放大到10000倍也观察不到微孔结构。



图3 PU-1未经乳化放大
150倍的电镜横截面



图4 PU-2未经乳化放大
1000倍的电镜横截面



图5 PU-1 经乳化放大
1000倍的电镜横截面



图6 PU-2 经乳化放大 1000
倍的电镜横截面

图5和图6分别是PU-1和PU-2经过乳化的涂层浆的结构。从电镜观察可知薄膜的内部充满了微孔。再进行局部放大(图7)观察到这种微孔非常之多,形成了孔套孔的纵横结构,这就为水蒸汽分子的通过提供了可能,



图7 PU-2 经乳化放大 5000 倍的横截面
-15-

再从PU-1和PU-2的热分析图谱及X-衍射图谱可知，
PU-1和PU-2的结构内部都没有结晶形成。

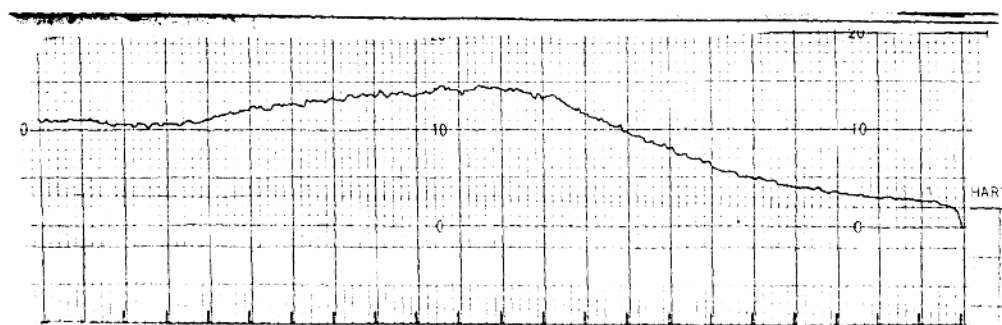


图8 PU-1未经乳化成膜的X射线图谱

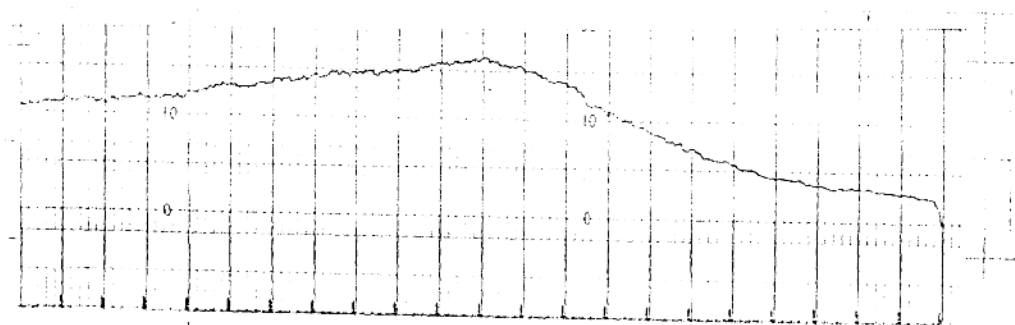


图9 PU-2未经乳化成膜的X射线图谱