

改性有机硅防水剂的合成

冯娜, 贺江平, 李艳艳

(西安工程大学纺织与材料学院, 西安 710048)

摘要: 以八甲基环四硅氧烷、乙烯基三乙氧基硅烷、长碳链三甲氧基硅烷、环氧氯丙烷及 $N-\beta-(\text{氨基乙基})-\gamma-\text{氨基丙基甲基二甲氧基硅烷}$ 为原料, 合成了含长碳链、氨基、乙烯基、环氧基的共改性硅油。对改性时间、温度, 抽真空时间、温度, 环氧氯丙烷用量做单因素实验, 改性原料做正交实验, 得到最佳合成工艺。产物可赋予棉织物优异的防水性、耐久性和良好手感。

关键词: 有机硅, 防水剂, 改性, 环氧氯丙烷, 八甲基环四硅氧烷, 硅烷偶联剂, 正交实验

中图分类号: TQ324.2⁺1 **文献标识码:** A **doi:** 10.11941/j.issn.1009-4369.2016.03.003

棉织物因亲水性、吸湿透气性而受到青睐, 但这些性能与其防水性能相矛盾。因此在对棉织物作防水处理时需考虑保持一定的透气性^[1]。聚硅氧烷的硅原子上普遍带有 2 个甲基, 且处于相邻氧原子连接线的垂直面上, 可自由旋转、振动^[2]。当有机硅聚合物涂于织物表面时, 甲基上 3 个氢原子如同张开的伞包裹了氧原子^[3], 甲基等有机基团可屏蔽表面能较高的织物表面, 使其临界表面张力大幅降低, 产生良好疏水效果^[4]。即氧原子被甲基覆盖, 难与水中的氢原子接近, 且甲基和水分子中的氢原子相互排斥^[5]。本实验合成了一种改性有机硅防水剂, 并将其应用于织物整理。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

八甲基环四硅氧烷 (D_4): 工业级, 上海伊纯实业有限公司; 乙烯基三乙氧基硅烷、长碳链三甲氧基硅烷、 $N-\beta-(\text{氨基乙基})-\gamma-\text{氨基丙基甲基二甲氧基硅烷}$ 、四甲基氢氧化铵、环氧氯丙烷、冰乙酸、异丙醇: AR, 浙江省建德市新德化工有限公司; 织物: 纯棉机织物, 45 cm×45 cm、100 cm×120 cm, 浙江金梭纺织有限公司。

精密增力自动搅拌器: JJ-1, 金坛市江南仪器厂; 恒温干燥箱: 上海亚明热处理设备公司; 分析天平: 上海仪器仪表有限公司; 循环水式多用真空泵: SHB-III A, 陕西太康生物科技有限公司; 接触角测量仪: JC2000C3, 上海中晨数字技术设备有限公司; 全自动数字式织物折

皱弹性仪: YG (B) 541L, 南通宏大实验仪器有限公司; 扫描电子显微镜: JEM-200CX, 日本电子株式会社; 傅立叶变换红外光谱仪: Nicolet 5700, 美国尼高力公司。

1.2 改性有机硅防水剂的合成

将 D_4 、蒸馏水、占 D_4 质量 0.1% 的四甲基氢氧化铵 (催化剂) 加入三口烧瓶, 95℃ 反应 2 h 后降温至 60℃; 继续加入占 D_4 质量 8% 的 $N-\beta-(\text{氨基乙基})-\gamma-\text{氨基丙基甲基二甲氧基硅烷}$ 偶联剂、2% 的乙烯基三乙氧基硅烷、2.5% 的长碳链三甲氧基硅烷、0.1% 的催化剂进行改性, 升温至一定温度反应一定时间, 降温至一定温度抽真空一段时间, 再加入适量异丙醇, 搅拌 30 min, 调节 pH 值至 5~6, 加入环氧改性剂 (环氧氯丙烷) 与氨基偶联剂的量之比为 3:1, 70℃ 反应 2 h, 即得改性有机硅产物。

非离子乳化剂 1305 与 1307 按质量比 2:1 混合后, 将前述改性有机硅产物乳化为固体质量分数 25% 的乳液, 调节 pH 值至 5~6, 即得本实验织物整理所需的改性有机硅防水剂乳液产品。改性有机硅防水剂对纯棉织物的整理工艺为: 棉织物经二浸二轧 (轧余率 75%、浸渍时间 4 min) 后, 先于 100℃ 预烘 120 s, 再于 170℃ 焙烘 180 s。织物经整理后进行如下测试。

收稿日期: 2015-12-04。

作者简介: 冯娜 (1991—), 女, 硕士生, 主要研究方向为印染助剂的开发与应用。

E-mail: 389526017@qq.com。

1.3 测试与表征

与水的接触角: 采用接触角测量仪测定; 防水等级: 按 AATCC22 - 2010 测试淋水性能, 取 18 cm × 18 cm 整理后的织物绷于夹持器上并倾斜 45° 放置, 其上方 150 mm 处设置喷嘴在 25 ~ 30 s 内迅速将 250 mL 水淋于倾斜织物上, 淋洒完毕后取出夹持器正面向下水平敲击 2 次, 参照标准图片评定防水等级^[6]; 渗水性: 采用织物渗水性测试仪, 测得整理后织物的耐静水压值, 并取 3 次测量的平均值为结果^[7]; 黏度: 采用 NDJ - 1 旋转黏度计于 25℃ 测定; 弹性: 按

GB/T 3819 - 1997 由织物折皱弹性仪测试。红外光谱: 将少量乳液样品均匀平铺于平整干净的聚四氟乙烯模板内, 于恒温干燥箱中烘干成膜后由红外光谱仪测定; 扫描电镜: 将整理前后的织物分别喷金后用扫描电子显微镜放大至 2 000 倍后观察。

2 结果与讨论

2.1 改性反应温度的选择

90 ~ 135℃ 进行改性反应 2 h 后降温至 80℃ 抽真空 30 min, 测试产物性能, 结果见表 1 和图 1。

表 1 改性反应温度对产物性能的影响

改性温度/℃	黏度/mPa·s	外观	乳液贮存稳定性	防水等级/分
100	5.8	浑浊微黄色液体	无分层漂油	70
110	10.5	略微浑浊液体	无分层漂油	75
120	13.6	澄清透明液体	无分层漂油	80
130	17.4	浑浊黏稠状	分层漂油	75
135	—	凝胶	无法乳化	—

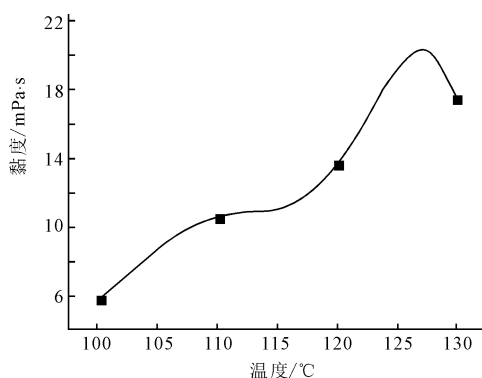


图 1 改性反应温度对产物黏度的影响

高, 产物黏度逐渐增大, 外观由透明液体变为凝胶, 乳液贮存稳定性降低, 防水等级呈现出先升高后下降的趋势。130℃ 时产物呈黏稠状态, 135℃ 时凝胶。反应温度过高时, 因多功能基团的引入增加了交联度, 分子链增长加快, 黏度迅速增大, 极易凝胶导致难以乳化对防水效果也产生很大的影响。故选择改性温度为 120℃。

2.2 改性反应时间的选择

120℃ 进行改性反应 1 ~ 3 h 后降温至 80℃ 抽真空 30 min。测试产物性能, 结果见表 2、图 2。

由表 1、图 1 可知, 随着改性反应温度的升

表 2 改性反应时间对产物性能的影响

改性时间/h	黏度/mPa·s	外观	乳液贮存稳定性	防水等级/分
1	8.7	澄清透明液体	无分层漂油	50
1.5	10.6	澄清透明液体	无分层漂油	70
2	13.2	澄清透明液体	无分层漂油	80
2.5	14.1	浑浊液体	分层漂油	70
3	18.3	浑浊黏稠状	分层、絮状物	—

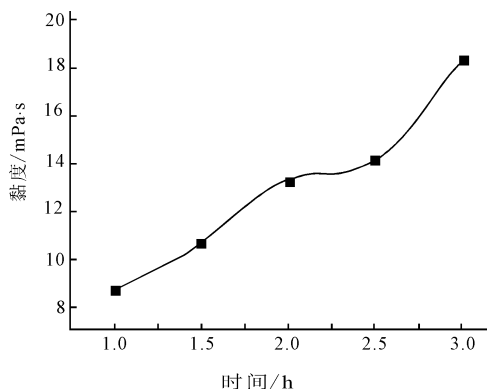


图2 改性反应时间对产物黏度的影响

由表2、图2可知,随着改性反应时间的延长,产物黏度逐渐增大,外观由透明的液体变为浑浊黏稠状,乳液稳定性降低,防水等级先升后

降。这是因为当反应时间过短时尚未达到平衡,分子链短,平均摩尔质量低,所得产物黏度低,此时的乳液稳定性虽好但防水性能欠佳; D_4 开环聚合是阴离子开环聚合机理,摩尔质量随时间延长而增加,防水性能提高;而随着反应时间的继续延长,有很多副反应开始产生,多功能基团开始相互交联,且副产物与偶联剂、硅氧烷长链发生反应,体系变得浑浊黏稠,不易乳化,防水性能也变差。故选择改性反应时间为2 h。

2.3 抽真空时间的选择

120℃反应2 h,降温至80℃抽真空20~50 min,真空度为0.07 MPa。测试产物性能,结果见表3、图3。

表3 抽真空时间对产物性能的影响

时间/min	黏度/mPa·s	外观	乳液贮存稳定性	防水等级/分
20	10.2	透明液体	无分层漂油	60
25	10.4	透明液体	无分层漂油	60
30	13.7	略微浑浊粘稠状	无分层漂油	80
35	15.8	浑浊粘稠状	无分层漂油	80
40	—	凝胶	无法乳化	—

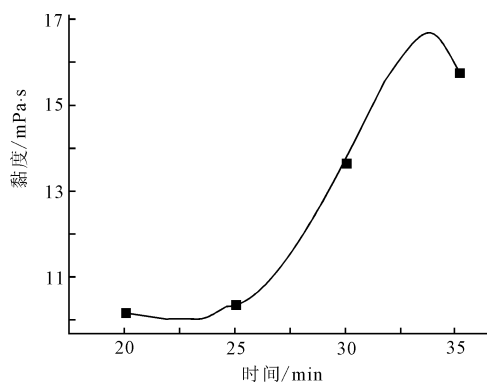


图3 抽真空时间对产物黏度的影响

由表3、图3可知,抽真空时间越长,产物黏

度越高,并由透明液态逐渐变浑浊,超过35 min则凝胶。这是因为抽真空去除了体系中低分子物质,有利于分子链增长、平均摩尔质量增加、黏度增大;但当黏度增大到一定程度,将不利于乳化和乳液破乳的分层而使防水效果下降;同时,剩余低分子物质难以除去,且多功能偶联剂的交联反应加剧,则会出现凝胶。故选择抽真空时间为30 min。

2.4 抽真空温度的选择

120℃反应2 h,降温至60~100℃抽真空30 min,真空度为0.07 MPa。测试产物性能,结果见表4、图4。

表4 抽真空温度对产物性能的影响

温度/℃	黏度/mPa·s	外观	乳液贮存稳定性	防水等级/分
60	10.2	澄清透明液体	无分层漂油	60
70	13.8	略微粘稠状态	无分层漂油	70
80	14.1	略微浑浊粘稠状	无分层漂油	80
90	18.6	浑浊粘稠状	分层	70
100	—	凝胶	无法乳化	—

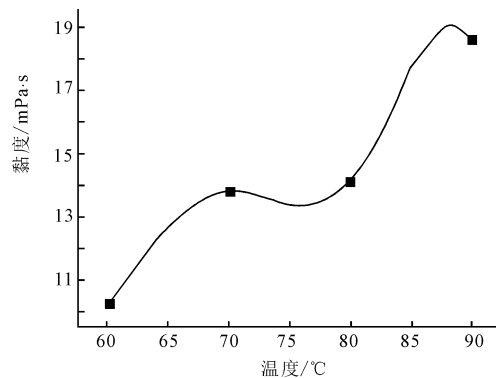


图 4 抽真空温度对产物黏度的影响

由表 4、图 4 可知，随着抽真空温度的升高，产物由澄清透明液体变成浑浊黏稠状，黏度逐渐增大，防水性能先升后降，100℃时体系凝

胶。这是因为低温条件下应速率慢，平均摩尔质量增长缓慢，达不到防水要求；随温度升高，反应加快，摩尔质量持续增加，防水性能提高；温度过高，黏度过大，乳液稳定性变差，防水效果下降且容易出现凝胶，同时副产物会影响产物的纯度。故选择抽真空温度为 80℃。

2.5 原料用量的优化

采用 4 因素 3 水平正交实验对 *N*-β-(氨基基)-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、长碳链三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和四甲基氢氧化铵的用量（质量分数）进行优化，设计见表 5，结果见表 6。其结果对折皱回复角，静水压，接触角影响的正交实验分析见表 7~表 9。

表 5 正交实验设计表

水平	氨基偶联剂 (A) /%	长碳链偶联剂 (B) /%	乙烯基偶联剂 (C) /%	催化剂 (D) /%
1	3	0.75	0.5	0.05
2	5	1.25	0.75	0.10
3	7	1.75	1.0	0.15

表 6 正交实验结果

实验编号	A/%	B/%	C/%	D/%	折皱回复角/° (经+纬)	静水压/kPa	接触角/°
1	3	0.75	0.5	0.05	198.12	1.50	136.3
2	3	1.25	0.75	0.10	208.2	1.57	137.8
3	3	1.75	1.0	0.15	210.87	1.58	137.8
4	5	0.75	0.75	0.15	211.83	1.56	138.2
5	5	1.25	1.0	0.05	214.63	1.60	139.5
6	5	1.75	0.5	0.10	216.32	1.59	137.9
7	7	0.75	1.0	0.10	203.85	1.57	139.0
8	7	1.25	0.5	0.15	210.74	1.59	137.6
9	7	1.75	0.75	0.05	203.62	1.58	138.7

表 7 对折皱回复角影响的正交实验分析¹⁾

指标	A	B	C	D
H_1	205.730	204.600	208.393	205.457
H_2	214.260	211.190	207.883	209.457
H_3	206.070	210.270	209.783	211.147
R_1	8.530	6.590	1.900	5.690

注: 1) H_1 、 H_2 、 H_3 分别为表 5 中各因素在同一水平下的平均回复角值; R_1 为各因素的平均回复角值的极差。

表 8 对静水压影响的正交实验分析¹⁾

指标	A	B	C	D
S_1	1.550	1.543	1.560	1.560
S_2	1.583	1.587	1.570	1.577
S_3	1.580	1.583	1.583	1.577
R_2	0.033	0.044	0.023	0.017

注: 1) S_1 、 S_2 、 S_3 分别为表 5 中各因素在同一水平下的平均静水压; R_2 代表各因素的平均静水压的极差。

表 9 对接触角影响的正交实验分析¹⁾

指标	A	B	C	D
F_1	137.300	137.833	137.267	138.167
F_2	138.533	138.300	138.233	138.233
F_3	138.433	138.133	138.767	137.867
R_3	1.233	0.467	1.500	0366

注: 1) F_1 、 F_2 、 F_3 分别表示表 5 中各因素在同一水平下的平均接触角; R_3 代表各因素的平均接触角的极差。

折皱回复角反映了织物柔软性, 由表 7 可知, 影响折皱回复角的因素顺序为 $A > B > D > C$, 优组合为 A2B2C3D3, 表明氨基偶联剂的用量对折皱回复角的影响显著, 其次是长碳链偶联剂, 再次是催化剂, 最后是乙烯基偶联剂。因为氨基偶联剂用量为主要影响因素, 此时最优为 A2, 故选择氨基偶联剂用量为 5%。

由表 8 可知, 影响静水压的因素顺序为 $B > A > C > D$, 优组合为 A2B2C3D2, 表明长碳链偶联剂的用量对静水压的影响显著, 其次是氨基偶

联剂, 乙烯基和催化剂的影响较弱。此时最优组合为 B2, 用量为 1.25%。

由表 9 可知, 影响接触角的因素顺序为 $C > A > B > D$, 优组合为 A2B2C3D2, 表明乙烯基偶联剂的用量对接触角的影响显著, 其次是氨基偶联剂, 长碳链偶联剂和催化剂的影响微弱。此时最优为 C3, 用量为 1.0%。

催化剂对折皱回复角最优用量为 D3, 对静水压, 接触角的影响都不是很显著, 此时最优为 D2, 用量为 0.10%。

2.6 二次改性剂用量的选择

将 D_4 、蒸馏水、催化剂加入三口烧瓶中, 90~100℃反应 1 h, 再加入占 D_4 质量 5% 的氨基偶联剂、1.25% 的长碳链偶联剂、1.0% 的乙烯基偶联剂、0.10% 的催化剂, 逐步升温至 120℃反应 2 h, 降温至 80℃抽真空 30 min, 加入适量异丙醇, 搅拌 30 min, 反应完成后调节 pH 值至 5~6, 加入一定量环氧氯丙烷, 70℃反应 2 h, 测试棉织物经改性有机硅防水剂处理后的性能, 结果见表 10。

表 10 改性剂用量对织物性能的影响

改性剂与氨基偶联剂的量之比	静水压/kPa	防水等级/分	折皱回复角/° (经+纬)	白度/°	接触角/°
0	1.53	80	198.51	67.8	142.4
1:1	1.52	85	183.65	69.3	142.0
2:1	1.55	85	215.2	72.5	143.4
3:1	1.56	90	220.73	72.4	143.5
4:1	1.57	90	215.18	72.3	143.6
5:1	1.56	85	216.3	72.5	146.3

由表 10 可知, 静水压随环氧氯丙烷用量的增大逐步增大, 当 2 者的量之比接近或超过 3:1 时不再明显变化, 这是因为环氧改性时主要是与侧链上的氨基发生反应, 对摩尔质量影响不大, 但环氧基的引入有助于聚硅氧烷分子链更好地与棉织物上的亲水基团交联, 提高其耐久性; 防水等级随随着环氧氯丙烷用量的增大先提高后下降, 这是因为环氧基团是亲水性基团, 引入过多后织物防水性能必然下降; 折皱回复角随着环氧氯丙烷用量的增大先下降后提高, 2 者的量之比达到 3:1 时, 折皱回复角最高, 即柔软性最好;

白度随着环氧氯丙烷用量的增大有明显提升, 这是因为有机硅中的 N 原子上活泼氢被环氧基团取代, 并且在 N 原子周围存在吸电子基团, 降低了其电子云密度, 减少了可能导致黄变的结构; 接触角随着环氧氯丙烷用量的增大呈上升趋势, 多功能基团与棉纤维能够更好的结合, 在棉织物表面形成连续稳定的拒水膜。综合考虑, 选择改性剂用量与氨基偶联剂的量之比为 3:1。

2.7 织物表面扫描电镜测试

图 5~图 7 是经本实验中的改性有机硅防水剂处理前后, 织物表面的扫描电镜分析结果。

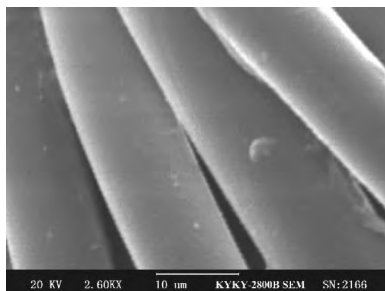


图5 空白织物整理样品

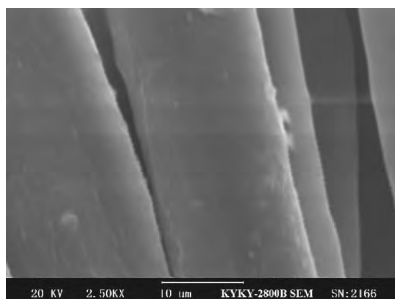


图6 一次改性整理织物样品

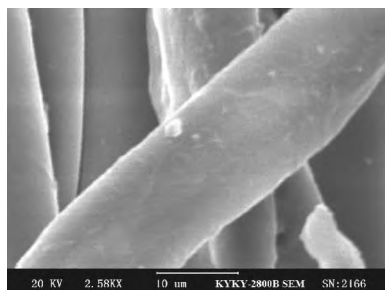


图7 二次改性整理织物样品

由图5~图7可知,未处理的空白样品纤维表面较光滑,经改性有机硅整理后的织物纤维表面明显呈一层膜结构。表明有聚合物在纤维表面

成膜并包覆,证实了改性有机硅防水剂在纤维表面具有优良的成膜性能。

3 结论

本实验中改性有机硅防水剂的最佳的合成工艺为:将 D_4 、蒸馏水、催化剂加入三口烧瓶中,90~100℃反应1 h,再加入占 D_4 质量5%的氨基偶联剂、1.25%的长碳链偶联剂、1.0%的乙烯基偶联剂、0.10%的催化剂,逐步升温至120℃反应2 h,降温至80℃抽真空30 min,加入适量异丙醇,搅拌30 min,反应完成后调节pH值至5~6,加入与氨基偶联剂的量之比为3:1的环氧氯丙烷,70℃反应2 h。该改性有机硅防水剂可赋予棉织物优异的防水性、耐久性和良好手感。

参考文献

- [1]杨栋梁.织物的防水透湿整理技术近况(一)[J].印染 2003 29(6):40-42.
- [2]尚玉栋.有机氟防水整理剂的合成及应用研究[D].西安:西安工程大学.2011.
- [3]陈荣圻.氨基硅油存在问题及解决办法[J].印染助剂 2002 19(2):1-5.
- [4]胡春艳.阴离子型聚氨酯自交联有机硅整理剂的合成及应用[D].西安:西安工程大学.2007.
- [5]姜佳美.长链烷基改性硅油合成及其在织物整理中的应用[D].苏州:苏州大学.2013.
- [6]雷宁.新型有机硅防水剂的合成与应用研究[D].西安:陕西科技大学.2013.
- [7]阎克路.染整工艺与原理[M].北京:中国纺织出版社 2009:270-272.

Synthesis of Modified Silicone Waterproofing Agent

FENG Na, HE Jiang-ping, LI Yan-yan

(School of Textile and Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, Shaanxi)

Abstract: In this study, the co-modified silicone oil with long carbon chain, amino, vinyl and epoxy group was synthesized by octamethyl cyclotetrasiloxane (D_4), vinyltriethoxysilane, long carbon chain trimethoxysilane and N - β -(aminoethyl)- γ -aminopropyl methyl dimethoxysilane trimethoxysilane as the raw material. The optimum process conditions are performed by the time and temperature, time and temperature of vacuum, and the amount of epichlorohydrin, and the orthogonal experiments of the modified raw materials. When the synthetic product is applied on the fabric, it gives the fabric excellent waterproof, durable performance, and good hand feel.

Keywords: silicone, water proofing agent, modified, epichlorohydrin, octamethyl cyclotetrasiloxane, silane coupling agent, orthogonal experiment