

# 纳米CaCO<sub>3</sub>改性有机硅防水剂的合成及涂层性能

王艳艳<sup>1</sup> 王承浩<sup>2</sup> 王 希<sup>3</sup>

1. 云南经贸外事职业学院 云南昆明 650100

2. 嵩明中稷国丰房地产开发有限公司 云南昆明 651701

3. 昆明晶活生物科技有限公司 云南昆明 650051

**摘要:** 以CaCO<sub>3</sub>为无机物质, 制备出具有不同纳米级CaCO<sub>3</sub>含量的硅酸盐防水剂, 并在硅酸盐表面构筑出粗糙结构, 以提高硅酸盐防水剂的疏水性。用FTIR、SEM等分析手段研究了改性硅酸盐防水材料的微观结构。并以接触角、抗水性能、耐洗涤性能等为指标, 对其进行了综合评价。在添加4gCaCO<sub>3</sub>的条件下, 接触角最高可达143.8度, 耐水性达到4级。

**关键词:** 纳米CaCO<sub>3</sub>; 防水织物; 有机硅防水剂

## Synthesis and Coating Properties of Nano CaCO<sub>3</sub> Modified Silicone water Repellent

Yanyan Wang<sup>1</sup>, Chenghao Wang<sup>2</sup>, Xi Wang<sup>3</sup>

1. Yunnan Vocational College of Economy, Trade and Foreign Affairs, Kunming 650100, China

2. Songming Zhongji Guofeng Real Estate Development Co., LTD., Kunming, Yunnan 651701

3. Kunming Jinghuo Biotechnology Co., LTD., Kunming, Yunnan 650051

**Abstract:** Silicate waterproof agent with different nano CaCO<sub>3</sub> content was prepared by taking CaCO<sub>3</sub> as inorganic substance, and rough structure was constructed on the surface of silicate to improve the hydrophobicity of silicate waterproof agent. The microstructure of modified silicate waterproof materials was studied using analysis methods such as FTIR and SEM. And a comprehensive evaluation was conducted on it based on indicators such as contact angle, water resistance, and washing resistance. Under the condition of adding 4g CaCO<sub>3</sub>, the maximum contact angle can reach 143.8 degrees and the water resistance can reach level 4.

**Keywords:** Nano CaCO<sub>3</sub>; Waterproof fabric; Organic silicone waterproofing agent

**课题信息:** 本文系2022年度云南省教育厅科学研究基金项目“基于无机硅工艺在农村建筑防渗漏中的应用研究”(编号:2022J1845)的研究成果。

基于无机硅防水技术是我校校企合作企业昆明晶活生物科技有限公司开发的一种新型防水技术。它是加入了无机硅防护剂, 利用其催化和结晶两项作用, 提高了基层建材的密实度, 在建材的表面形成了复合纳米灰水基团, 并形成了一层透明疏水膜, 将其贴附到了建筑的表面, 从而达到了对建筑的疏水; 自洁净作用。可用于混凝土、泥坯、泥塑等; 泡沫砖等多孔物质的表面。当前, 我国农村住宅的防水市场有着巨大的需求和良好的发展前景, 而以无机硅胶为基础的防水技术则能较好地满足我国农村住宅的防水需求。在这个项目的实施过程中, 可以让学校与企业之间进行合作, 共同培养出一批拥有房屋建筑防水施工和管

理能力的技术技能型人才, 还可以鼓励学生们回乡创业, 从而提高农村房屋建设的品质, 并将农村建筑的维修工作做得更好。提高人们的获得感、幸福感和安全感, 建设“健康生活目的地”, 帮助乡村振兴。最早同时具备两项功能的面料就是羽绒服, 这反映出人们对面料的需求逐步上升。用这种布料制成的衣服, 可以在短时间内排出体内的水份, 减少湿热, 也可以防止外面的雨水进入。目前主要采用两种方式: 一种是对织物中的纤维进行改性, 对其进行表面改性。第二类是采用浸没整理剂的方式, 在面料上涂上一层不透水的膜, 其基本原理是减少面料的表面张力。本项目拟通过纳米CaCO<sub>3</sub>在硅胶表面构筑微凸结构, 提

高硅胶的疏水性。首先制备出无团聚的纳米CaCO<sub>3</sub>，并将其与有机硅油反应；经保温处理后，获得了CaCO<sub>3</sub>修饰的有机硅防水材料。

### 1 纳米CaCO<sub>3</sub>的表面改性

纳米CaCO<sub>3</sub>因其具有亲水性和高表面能特征，在塑料等有机基质中分散性差，严重制约了其应用效果。因此，在将纳米CaCO<sub>3</sub>用作塑料及其它有机基质之前，必须对其进行表面修饰，以增强其性能。

#### 1.1 纳米CaCO<sub>3</sub>表面改性方法

纳米CaCO<sub>3</sub>的表面改性方法可以分为以下三种：

##### 1.1.1 干法改性

干法改性是将修饰剂和CaCO<sub>3</sub>在干燥条件下以较快速度混合，通过机械作用力使修饰剂在CaCO<sub>3</sub>粒子表面形成薄薄的涂层。在不经过后续加工的情况下，修饰的纳米CaCO<sub>3</sub>可以直接应用。其特点是：干燥处理方法简单、成本低廉、直接包装、便于运输；但也存在着一些缺点，比如改性不均匀，改性效果不好，对改性设备的要求很高，难以实现工业化。颜干才等人通过干燥改性，在胶粘剂中加入硬脂酸修饰的纳米CaCO<sub>3</sub>，使胶粘剂的耐水性能和贮存稳定性得到提高。

##### 1.1.2 湿法改性

湿法改性指的是在一定的温度下，将水溶性修饰剂添加到纳米CaCO<sub>3</sub>悬浮液中，然后用水浴加热搅拌改性，使其充分接触并混合均匀，再经过洗涤、干燥、烘干，就可以得到改性的纳米CaCO<sub>3</sub>。与干法改性相比，湿法改性可以使改性剂更好的与纳米CaCO<sub>3</sub>颗粒的表面进行反应，具有更好的改性效果，并且易于控制反应过程；改性剂的损耗降低。唐等人使用了铝-铅偶联剂来湿法碳化CaCO<sub>3</sub>。研究发现，未经修饰的CaCO<sub>3</sub>在乳液中存在着显著的聚集，而经过修饰的CaCO<sub>3</sub>在乳液中的分散性能有了很大的改善，并表现出良好的亲水、亲脂性能。以纳米CaCO<sub>3</sub>为基体，对其进行表面修饰，研制出纳米CaCO<sub>3</sub>复合涂层。通过流变学测试，发现经过修饰的纳米CaCO<sub>3</sub>涂层比未经修饰的纳米CaCO<sub>3</sub>涂层具有更高的能量存储模量和粘损模量，表明表面修饰是提高纳米CaCO<sub>3</sub>涂层在涂层中高效使用的关键。

##### 1.1.3 原位表面改性

原位表面改性是指将CaCO<sub>3</sub>的制备和表面修饰两步同时进行。在此基础上，提出了一种新的解决方案：将表面修饰剂添加到化学合成的溶液系统中，并在纳米粒子形成前引入修饰剂，为纳米CaCO<sub>3</sub>粒子的生长提供足够的作用力，从而抑制纳米CaCO<sub>3</sub>粒子的生长；并可有效抑制粒子的

聚集，从而制备出性能优良的纳米CaCO<sub>3</sub>。在此基础上，通过对CaCO<sub>3</sub>进行原位表面修饰，可有效解决CaCO<sub>3</sub>颗粒的团聚问题，并可通过修饰剂对CaCO<sub>3</sub>颗粒的形核和生长进行调控。然而，目前该技术还处在实验室的探索和试验阶段，还不够成熟。Yang等人通过原位表面修饰方法，将纳米CaCO<sub>3</sub>和纳米TiO<sub>2</sub>进行修饰，并将其加入到CS涂料中，以获得具有优良物理化学性能和抗菌性能的壳聚糖（CS）涂料。研究发现，改性后的CaCO<sub>3</sub>/二氧化钛复合硫化铝能有效地改善CaCO<sub>3</sub>涂层的力学性能，并能有效地改善CaCO<sub>3</sub>涂层的力学性能。进一步研究发现，纳米CaCO<sub>3</sub>/二氧化钛/硫化硫包覆层能够显著抑制细菌的酶活，并对细菌的蛋白质合成与表达产生一定的影响。

#### 1.2 纳米CaCO<sub>3</sub>表面改性原理

目前，国内外较成熟的纳米CaCO<sub>3</sub>表面修饰理论有：

(1) 化学键合理论。化学键合原理认为，修饰剂的末端既有亲水性又有亲油性的功能基团，可与CaCO<sub>3</sub>分子之间产生化学键合，使其与有机物分子进行充分键合；利用有机物之间的作用力，可以有效地改善颗粒的聚集，从而达到阻止颗粒聚集的目的。(2) 表层渗透学说。“表面渗透”理论提出，如果CaCO<sub>3</sub>粒子能完全渗透到液体有机树脂中，那么，CaCO<sub>3</sub>与有机树脂之间的界面结合将会增强CaCO<sub>3</sub>与液体有机树脂之间的界面结合。(3) 层状结构的变形理论。变形层状理论提出，修饰后的纳米CaCO<sub>3</sub>表面可能有更好的吸附作用，而修饰后的纳米CaCO<sub>3</sub>与有机基质之间的不均匀固化，使其形成的树脂层厚度大于修饰剂在两相之间形成的单分子层。在此基础上，本项目提出的“可变形层”既可缓解两相界面张力，又可抑制两相界面裂纹扩展，从而增强两相界面结合强度。(4) 限制层理论（constraining layer）。限域理论认为，如果在两种材料的界面层中有相同模量的物质，则纳米CaCO<sub>3</sub>具有高的模量，而高分子材料具有低的模量；因此，可以有效地防止由于应力集中引起的界面缺陷，进而改善复合材料的力学性能。

## 2 实验部分

### 2.1 材料与试剂

八甲基环四硅氧烷（济宁华凯树脂，工业级别）、N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷（济宁华凯树脂，工业级别）、济宁华凯树脂（工业等级）、南京全希（HotelChemicalChemicals）、十六烷基三甲氧基硅烷（Hotelicals，分析纯）、KOH（广东光华科技，工业级别）、nano-CaCO<sub>3</sub>（Nano-BasedChemistry, 6250目的）。

## 2.2 纳米CaCO<sub>3</sub>的改性

在无水乙醇中,将4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)溶解,再分别加入3,4和5 g纳米CaCO<sub>3</sub>,将温度上升到50℃,超声分散直至形成均匀浆体,搅拌0.5小时后过滤,就可以得到湿态改性的纳米CaCO<sub>3</sub>。经过引发剂处理后的CaCO<sub>3</sub>颗粒更容易与硅油进行结合。

## 2.3 合成改性硅油

30gD4(八甲基环四硅氧烷)、1.8gKH-602(beta-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷)、0.06gMM(六甲基二硅氧烷)、1.5g三甲氧基硅烷(十六烷烃)按此顺序混合,并加热并搅拌。当温度上升到90℃时,添加了0.048g KOH,3g修饰的纳米CaCO<sub>3</sub>。之后,温度在110-120摄氏度之间维持几个小时。得到了一种白色粘性的液态产品,即被称为L-A-C-3g的纳米CaCO<sub>3</sub>修饰的硅酮防水剂。L-A-C-4g和L-A-C-5g如上所述重新制备。未经修饰的硅酮防水剂称为L-A。

## 2.4 制备防水整理剂

在室温下,将改性硅油2.5g、异构十三醇聚氧乙烯醚0.75g、醋酸水溶液 pH为6、加入水,制得了白色不透水的乳液;所得产物的固形物含量为35%,用该乳剂对其进行稀释后,可制得不同浓度的整理剂。

## 3 结果和讨论

通过红外光谱分析,形貌分析所知,大多数纤维间的缝隙被硅酮防水剂所填满,并且在所有的纤维表面上都有一层基本上不透水的膜,膜的表面能量比水低;它能有效地防止水滴进入织物中,大大提高了织物的防水性。另外,由图表可以看出,纤维表面分布着尺寸均匀的纳米碳酸钙粒子,它们起着阻碍水分子渗透的作用;它可以阻止大多数外界的水分子与布料接触。并且,由于这种微粒的尺寸为纳米级,所以并没有对布料的宏观形态造成任何影响,仍然维持着原来的平滑触感。

根据整理剂配比,配制出30g/LL-A-C整理剂,对聚酯纤维进行防水整理。在此基础上,采用70%的轧液对聚酯纤维进行浸轧,再在100℃下进行预烘5分钟,再将温度上升到170℃,再进行烘焙3分钟,最终获得最终的聚酯纤维织物。然后,参考《拒水性测试:喷淋法》的AATCC22-2005来测试它的接触角。

通过试验结果看出,经纳米CaCO<sub>3</sub>改性有机硅防水剂整理后,织物的接触角呈现出先增大后减小的抛物线趋势,当纳米CaCO<sub>3</sub>含量为4 g时,接触角达到最大,为143.8°,而聚酯织物经未改性有机硅防水剂整理后的接触角只

有138.7°,改性后织物接触角增加了4.9°。经喷雾处理后,白色布料完全湿润,防水级别为0。而用防水剂处理过的织物,在喷洒后不会被弄湿,具有较高的防水等级。这是由于碳酸钙经修饰后,能在涂覆有防水性硅膜的织物上均匀地分布,形成凸起结构。同时,气泡填充在两个孔洞中,在与水滴相接触时,对两个孔洞有一定的阻隔作用。即使在阻隔期间出现了气泡破裂,由于水膜的表面能较小,水珠仍可被阻隔。

根据AATCC61-2007(水洗色牢度)对L-A-C整理后的织物进行耐洗性试验。洗一遍,五遍,十遍。经过实验数据显示,织物在水洗之前的接触角是143.8度,防水级别是4(90分)。一次清洗后,防水级别为4,但随着清洗次数的增多,其防水级别会降低。5次水洗后,织物的接触角是133.2度,3~4级(85分),10次水洗后,织物的接触角是116.3度,1~2级(65分)。

## 4 结论

通过对纳米碳酸钙无机材料的表面修饰,使其在硅酸盐防水涂料中具有较好的分散性能。这些微小的纳米粒子被有机硅防水剂均匀地分散在布料上,然后被涂抹在布料上,在微观上,布料上会有许多不那么平滑的隆起,就像是第一道防水屏障。其次,防水剂还能减少布料的表面张力,防止水珠在布料上扩散开来,这样就能阻止水的渗透,起到第二层防水作用。经此两层防护后,织物的防水性显著增强。同时,我们还对硅胶中NanoCaCO<sub>3</sub>的含量进行了调整,并对L-A-C整理后的织物进行了表面接触角的测定,获得了NanoC的最优含量,4gNanocaCO<sub>3</sub>可获得143.8度,且可获得4级的耐水性。

## 参考文献:

- [1] 张斌,李景庆,蒋世春.等规聚丁烯-1/硬脂酸改性CaCO<sub>3</sub>纳米粒子复合材料制备与性能研究[J].分子科学学报,2022,38(3):225-233.
- [2] 木子佳靓,刘杰胜,李继祥,等.有机硅聚合物防水抗裂砂浆性能研究[J].武汉轻工大学学报,2014,33(1):81-84.
- [3] 赵欣.超支化水性聚氨酯/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料的制备及性能研究[J].化学研究,2022,33(3):255-258.
- [4] 单艳茹,李娟,雷庭,等.复合偶联剂改性CaCO<sub>3</sub>对PBAT性能的影响[J].塑料科技,2023,51(2):6-10.
- [5] 杨扬.聚合物改性纳米CaCO<sub>3</sub>复合填料改善蔗渣浆纸性能的研究[J].造纸化学品,2018,30(2):7.