

有机硅改性水性聚氨酯提升剂的制备与应用

殷映婷^{1,2}, 刘遥^{1,2}, 权衡¹

[1. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430073;

2. 武汉纺织大学研究生(丽源)工作站, 湖北 松滋 315600]

摘要: 在水性聚氨酯骨架中引入聚硅氧烷链节, 制备一种有机硅改性水性聚氨酯湿摩擦牢度提升剂, 以改善活性染料耐湿摩擦色牢度较差的问题。探讨了有机硅接入量对耐湿摩擦色牢度提升剂性能的影响, 并对提升剂样品进行了结构表征、乳液稳定性分析和应用性能评价。结果表明, 端羟基基聚硅氧烷接入量为19%、浸轧(轧液率80%)用量为40 g/L时, 可使深浓色染色织物的耐湿摩擦色牢度提升2~3级, 且不影响织物的柔软手感。

关键词: 有机硅改性; 聚氨酯; 活性染料; 耐湿摩擦色牢度; 提升剂; 手感

中图分类号: TS 195.2

文献标志码: B

文章编号: 1000-4033(2018)03-0029-04

Synthesis and Application of Silicone Modified Water Based Polyurethane Wet Rubbing Fixation Agent

Yin Yingting^{1,2}, Liu Yao^{1,2}, Quan Heng¹

[1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430073, China;

2. Wuhan Textile University Graduate Student (Liyuan) Workstation, Songzi, Hubei 315600, China]

Abstract: In order to improve the wet rubbing fastness of reactive dyes, one kind of organic silicon modified water based polyurethane wet fastness agent is prepared by introducing hydroxyl alkyl silicone oil to water-based polyurethane. In this paper, the effect of silicon content on the performance of the agent is discussed, and the synthetic agents are analyzed from the aspects of structure, emulsion stability and application performance. The result shows that the optimized percentage of hydroxyl silicone oil is 19%, the concentration of agent is 40 g/L (mangle rate 80%), the wet rubbing fastness of fabrics can be improved by 2~3 levels and the softness of the fabric can be kept simultaneously.

Key words: Silicone Modification; Polyurethane; Reactive Dyes; Wet Rubbing Fastness; Improver Agent; Hand

活性染料在深浓色纺织品上耐湿摩擦色牢度较差, 极大地限制了其发展与应用^[1]。目前, 选用固色率高、配伍性好的染料, 充分水洗并使用提升剂是解决这一问题常用的方法^[2-3]。然而, 任何一种方法

都不能取得令人满意的综合效果, 尤其是树脂型湿摩擦牢度提升剂, 存在着稳定性差、降低织物亲水性和柔软手感、固色效果不明确等问题^[4-6]。

本文以活性有机硅单体对阳

离子水性聚氨酯进行化学改性, 制备出高分子聚合物提升剂兼备一定阳离子性和较强反应性, 以其对染色织物进行整理, 通过固色、交联、成膜, 能有效地提高活性染料的耐湿摩擦色牢度^[7-8]。

基金项目: 湖北省纺织产业链关键共性技术协同创新中心项目(2013B02); 武汉纺织大学研究生创新团队项目(523001004)。

作者简介: 殷映婷(1991—), 女, 硕士研究生。主要从事水性聚氨酯在纺织行业中的应用研究。

通讯作者: 权衡(1971—), 男, 教授, 博士后。E-mail: quanheng2002@163.com。

1 试验

1.1 材料及仪器

织物:针织大红棉布(活性红 5%)、漂白棉布。

试剂:聚四氢呋喃醚二醇(PTMG,湖北鑫润德化工有限公司)、聚醚二元醇(N220,广东汕头市西陇化工厂)、聚醚三元醇(ZC330,广州市锦旺化工有限公司)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,上海晶纯试剂有限公司)、端羟基基聚硅氧烷(PPC,武汉捷鸿国际贸易有限公司)、硅烷偶联剂(KH-550,武汉华昌应用技术研究)均为工业品;N-丁基二乙醇胺[NBEA,阿拉丁试剂(上海)有限公司]、1,4-丁二醇(BDO,国药集团化学试剂有限公司)、溴丁烷、乙酸、丙酮、乙酸二丁基二月桂酸锡(DBTDL)均为化学试剂。

仪器:TGL-16G 台式高速离心机(上海菲恰尔分析仪器有限公司)、Y571N 摩擦色牢度仪(南通宏大实验仪器有限公司)、ADICI-60 全自动色差仪(京辰泰克仪器技术有限公司)、NEXUS-470 型傅立叶红外光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司)、LFY-208 摆动式柔软度测试仪(青岛山纺仪器有限公司)。

1.2 耐湿摩擦色牢度提升剂的结构设计及合成

1.2.1 结构设计

采用活性有机硅单体对聚氨酯进行化学改性,并以阳离子醇胺进行扩链。制备的产物兼备有机硅和聚氨酯两种高分子材料的优点,具有低界面张力、适度的亲水性和一定的阳离子强度。以该类聚氨酯对染色纺织品进行后整理,不仅能有效改善深浓色纺织品的耐湿摩擦色牢度,而且可以最大程度地维持纺织产品的柔软风格。

为明确最佳的有机硅接入量,

设计了表 1 中的配方,研究 PPC、PTMG 及 ZC330 之间的比例关系。

1.2.2 合成

将 PTMG、N220、PPC、ZC330 真空脱水后降温至 60 ℃,投入 IPDI 和催化剂 DBTDL,逐渐升温至 85 ℃并在此温度下反应 2.5 h;降温至 40 ℃,在 1.0 h 内分多次投入 NBEA 和 BDO 混合液,升温至 60 ℃保温反应 1.0 h;降温至 45 ℃并在 10 min 内匀速投入 KH-550,再升高温度到 50 ℃反应 30 min;随后进行季铵化,升温至(58±2) ℃,投入溴丁烷保温 30 min;加入乙酸中和,最后加水乳化。整个反应过程用丙酮降低体系黏度。

1.3 整理工艺

浸轧整理液(两浸两轧、轧液率 80%)→烘干(100 ℃)→焙烘(140 ℃、5 min)。

1.4 性能测试

1.4.1 红外光谱(FT-IR)

采用 NEXUS-470 型傅立叶红外光谱仪对提升剂进行分析。

1.4.2 耐电解质稳定性

配制 0.5%的 MgCl₂ 溶液备用,随后取适量制备的耐摩擦色牢度提升剂乳液稀释为 40 g/L,向试管中加入 16 mL 该稀释液,另取 4 mL MgCl₂ 溶液缓慢加入试管,充分摇匀,在 100 ℃环境中放置 1.0 h,观察并记录乳液是否出现分层、凝胶等现象。

1.4.3 贮存稳定性

取适量制备的耐湿摩擦色牢度提升剂乳液于离心管中,通过离

心加速沉降试验模拟测试储存稳定性,设置离心机转速为 3 000 r/min,时间为 15 min,观察并记录离心管底部是否有沉淀。

1.4.4 耐酸碱稳定性

取 5 支试管分别加入 5 mL 制备的耐湿摩擦色牢度提升剂乳液,向试管中逐滴加入 10% NaOH 或 HCl 溶液,将乳液 pH 值分别调节为 2、4、6、8、10,充分摇匀后在室温静置 10 min,观察并记录乳液状态。

1.4.5 亲水性

采用浸轧法对漂白棉布进行整理,于 100 ℃下烘干,再用 140 ℃焙烘 5 min,置于标准环境[相对湿度(65±2)%,温度(21±1)℃]平衡 2.0 h;将整理后棉布平整地固定在烧杯口处,用滴管在距离布面 1 cm 高度处滴落去离子水一滴,记录水滴与布面接触到水滴不再反光的时间,测试有代表性的 5 个点取平均值(单位:s)。

1.4.6 柔软度

用 LFY-208 摆动式柔软度测试仪测试,将整理后的织物裁剪成 20 cm×5 cm 的布条,测试时布条的一端被固定在仪器旋杆上并自然下垂,启动转盘,柔软度为布条另一端脱离旋杆时指针指示的刻度(单位:mm)。

1.4.7 色差

参照 GB/T 8424.1—2001《纺织品 色牢度试验 色差计算》测试。

1.4.8 耐湿摩擦色牢度

参照 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度测试

表 1 提升剂合成配方

提升剂编号	各组分用量/%				
	聚醚二元醇	聚醚三元醇	端羟基基聚硅氧烷	阳离子单体	硬链段
I-1	28	11	25	8	28
I-2	31	14	19	8	28
I-3	34	17	13	8	28

注:所有比例均为质量百分比,硬链段包括异佛尔酮二异氰酸酯和 1,4-丁二醇扩链剂。

方法》测试。

2 结果与讨论

2.1 耐湿摩擦色牢度提升剂结构表征

对合成的耐湿摩擦色牢度提升剂 I-2 进行红外光谱分析,见图 1。

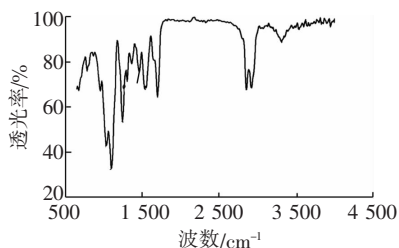


图 1 耐湿摩擦色牢度提升剂 I-2 红外光谱

通常聚醚多元醇的羟基会在 $3\ 500.0\text{ cm}^{-1}$ 附近出现中等强度的特征吸收峰,异氰酸酯基团在 $2\ 300.0\text{ cm}^{-1}$ 左右出现特征峰,而图 1 中相应位置并无明显的吸收峰出现,表明合成的耐湿摩擦色牢度提升剂 I-2 中没有游离的醇羟基和异氰酸酯基存在;在 $3\ 319.0\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰应是 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 中 $-\text{NH}$ 的伸缩振动峰, $1\ 531.1\text{ cm}^{-1}$ 处存在的峰是 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 中 $-\text{NH}$ 的弯曲振动峰, $1\ 701.2\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰是 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,表明聚氨酯制备成功。在 $1\ 089.4\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 043.7\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰是聚醚多元醇中醚键的不对称伸缩振动峰;通常在 $1\ 100.0\text{ cm}^{-1}$ 附近, $1\ 020.0\sim 1\ 100.0\text{ cm}^{-1}$ 处应该有端羟基聚硅氧烷中的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ 和 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 的特征峰,受到聚醚多元醇中醚键的影响会减弱,但可以从 782.4 cm^{-1} 处的 $-\text{Si}-\text{CH}_3$ 中 $-\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰来判断有机硅被成功地引入到了水性聚氨酯中,即试验合成出了有机硅改性聚氨酯。

2.2 耐湿摩擦色牢度提升剂乳液性能

参照 1.4 测试方法,对合成的

3 支耐湿摩擦色牢度提升剂的耐电解质稳定性、贮存稳定性及耐酸碱稳定性,见表 2。

由表 2 可知,合成的 3 支耐湿摩擦色牢度提升剂乳液的耐电解质和贮存稳定性均较好,端羟基基聚硅氧烷比例的变化没有对耐电解质和贮存稳定性造成明显影响。实际上,提升剂中聚醚链节和季铵盐结构的比例较高,二者的协同作用使其具有较好亲水性,保证了乳液良好的耐电解质和储存稳定性。

对于阳离子水性聚氨酯而言,阳离子基团的电离程度与其乳液稳定性关系密切,较强的酸性环境有利于阳离子基团的质子化。因此,碱性较强时乳液稳定性自然较差。表 2 显示,I-3 的耐碱稳定性相对较差,这是由于 I-3 的聚硅氧烷链节的内容量相对较少,其通过包覆作用对活性尾基稳定化能力较弱。

2.3 耐湿摩擦色牢度提升剂应用性能

2.3.1 亲水性

参照 1.4.5,测试合成的 3 支耐湿摩擦色牢度提升剂亲水性能,见图 2。

从图 2 可知,随着拒水性端羟基基聚硅氧烷比例的增加和交联性聚醚三醇含量的减少,固色后织物的亲水性明显下降,且在助剂用量超过 20 g/L 时亲水性达到最差。I-1 的亲水性最弱,这是由于 I-1 中较高含量的疏水性软链节和较低交联密度,不但使得其化学结构具有明显的拒水性,而且也使胶膜的微相分离程度较高,有利于在

胶膜表面形成一层连续的拒水层,且在助剂用量较高时更加明显。

2.3.2 柔软度

经测试,未固色染色布柔软度为 67 mm ,固色后织物柔软度为 $66\sim 69\text{ mm}$,固色后织物柔软性没有明显变化。这是由于固色剂主链上引入了长链聚硅氧烷结构,聚合物骨架柔顺度较高;此外,尽管为了获得较好的成膜性,试验使用了三官能聚醚,由于其分子量较大,交链长度较长。因此,胶膜柔软度受其分子内交联的影响并不明显。

2.3.3 色差及耐湿摩擦色牢度

参照 1.4 方法测试合成的 3 支耐湿摩擦色牢度提升剂的色差及耐湿摩擦色牢度,见表 3。

由表 3 知,经合成的耐湿摩擦色牢度提升剂处理后织物耐湿摩擦色牢度提升效果明显。这是由于所制备的耐湿摩擦色牢度提升剂平均粒径仅为 $20\sim 30\text{ nm}$,且表面张力极小(约为 40 mN/m),确保其能够均匀地吸附于纤维表面。在烘干过程中,季铵盐离子与纤维素纤维上的阴离子发生化学结合,同时硅烷偶联剂末端基团水解交联,从而在纤维表面生成连续、均匀的薄膜。不仅锁闭了染料分子,而且胶膜表面富集的硅烷链节也赋予了纤维表面良好的平滑效果和一定的拒水性。因此表现出较好的耐湿摩擦色牢度提升效果。

由表 3 还可以看出,固色后织物稍有色变,但基本能达到 4 级以上。这是因为阳离子水性聚氨酯具有无法回避的黄变性,但是只要用

表 2 合成的耐湿摩擦色牢度提升剂乳液稳定性能

提升剂编号	耐电解质稳定性	贮存稳定性	耐酸碱稳定性				
			pH 值=2	pH 值=4	pH 值=6	pH 值=8	pH 值=10
I-1	无变化	无沉淀	透明蓝光	透明蓝光	透明澄清	透明澄清	浑浊
I-2	无变化	无沉淀	透明蓝光	透明蓝光	透明澄清	透明澄清	浑浊
I-3	无变化	无沉淀	透明蓝光	透明蓝光	透明澄清	浑浊	浑浊

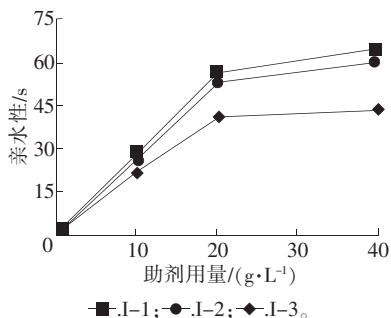


图2 I提升剂亲水性测试结果

量合适,并适度的控制焙烘温度、优化焙烘时间,其导致的色差可以控制在接受的范围之内。

3 结论

3.1 采用有机硅单体对水性聚氨酯进行化学改性,端羟基聚硅氧烷的比例变化不会对乳液的稳定性造成显著影响。

3.2 随着端羟基聚硅氧烷比例的增加和亲水性交联密度的下降,耐湿摩擦色牢度提升剂的亲水性明显降低,虽有利于耐湿摩擦色牢度的提升和固色后织物手感的改善,但会导致固色后织物的亲水性下降。

3.3 端羟基聚硅氧烷的接入量为19%、助剂用量为40 g/L时,可使深浓色染色织物的耐湿摩擦色牢度提升2~3级,且不影响织物的柔软手感。

参考文献

- [1]丁长波,王雪燕,招振河.活性染料染色织物湿摩擦牢度的影响因素及提升措施[J].纺织导报,2014(2):60-62.
- [2]徐顺成.改进工艺提高活性染料湿摩擦牢度[J].针织工业,2005(2):49-50.
- [3]李洪霞,吴赞敏.提高活性染料湿摩擦牢度的新探讨[J].针织工业,2005(6):37-39.
- [4]ACHWAL W B. Rubbing fastness of reactive dyed cellulosic textiles [J].Colourage,2002(5):42.
- [5]宋雪晶,刘林泉,刘晶如.固色剂的研究进展及展望[J].广东化工,2011,

表3 I系列提升剂应用性能

提升剂	项 目	助剂用量/(g·L ⁻¹)			
		0	10	20	40
I-1	耐湿摩擦色牢度/级	1	1~2	1~2	2~3
	总色差 ΔE	0	1.25	1.36	1.72
I-2	耐湿摩擦色牢度/级	1	1~2	2~3	3~4
	总色差 ΔE	0	0.73	1.35	1.46
I-3	耐湿摩擦色牢度/级	1	1~2	2~3	2~3
	总色差 ΔE	0	0.25	0.34	1.17

38(4):37-38.

[6]刘婷婷,王志鑫,王伟,等.生物质基活性染料湿摩擦牢度提升剂的制备与应用[J].印染,2014(12):7-11.

[7]张梦月,刘俊奇,权衡,等.季胺化阳离子水性聚氨酯制备及其对活性染料

的固色性能[J].武汉纺织大学学报,2014,27(6):24-27.

[8]李新平.聚氨酯基有机硅改性高分子湿摩擦牢度提升剂的制备与应用[D].武汉:武汉纺织大学,2014.

收稿日期 2017年11月29日

链接

有机硅对聚氨酯的共聚改性方法及特点

研究表明,有机硅和聚氨酯的优点结合起来,可得到性能优异的材料。但由于聚硅氧烷与聚氨酯溶度参数相差很大,简单共混、原位聚合等制备的聚合物结果都不令人满意,因此,共聚改性是有机硅对聚氨酯改性的有效途径之一。目前有机硅对聚氨酯的共聚改性方法按照有机硅的结构分为以下4种。

a. 硅醇改性法。硅醇是指—OH直接连在硅原子上,通过—OH与异氰酸酯反应,形成Si—O—C键,但其耐水解性差,不稳定。

b. 氨烷基聚硅氧烷改性法。氨烷基聚硅氧烷是指在聚硅氧烷的端基或侧链上连有氨烷基,通过氨基与异氰酸酯反应,形成脲键,一般软段中还要有其他的聚合物多元醇。

c. 羟烷基聚硅氧烷改性法。羟烷基聚硅氧烷是指在聚硅氧烷的端基或侧链上连有羟烷基,通过羟基与异氰酸酯反应,形成Si—C—O键,其水解稳定性好。

d. 烷氧基硅烷交联改性法。烷氧基硅烷是指一些功能性的有机硅烷单体,其交联改性的聚氨酯通常分为聚氨酯预聚体的合成和硅烷封端的聚氨酯合成:聚醚与一定量的二异氰酸酯反应得到聚氨酯,通过选择 $m(\text{NCO})/m(\text{OH}) > 1$ 或 < 1 分别制成端基为NCO或OH的聚氨酯预聚体;加入功能性的有机硅烷进行反应,端基为NCO的预聚体,可加入氢活性的有机功能硅烷;端基为OH的预聚体,则加入异氰酸活性的有机功能硅烷进行反应,使聚氨酯预聚体端基接上可水解性硅烷。其固化机理与硅酮类密封剂十分相似,但成本降低了,其应用前景十分广阔。