

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018020021205

封闭型有机硅改性阳离子水性聚氨酯的合成及其应用

樊武厚^{1,2}, 黄玉华^{1,2}, 蒲宗耀^{1,2}, 梁娟^{1,2}, 蒲实^{1,3}

(1. 四川省纺织科学研究院, 四川 成都 610072; 2. 高性能有机纤维四川省重点实验室, 四川 成都 610072;

3. 四川益欣科技有限责任公司, 四川 成都 610072)

摘要: 为改善活性染料染色棉织物的湿摩擦色牢度, 以端羟基侧胺基硅油为改性剂, 丁酮肟为封闭剂, 通过红外光谱监测封闭反应进程, 合成了封闭型有机硅改性阳离子水性聚氨酯(BSC-WPU), 并将其用于染色棉织物的整理。研究了端羟基侧胺基硅油的引入对乳液稳定性、整理织物表面形貌及其应用性能的影响。结果表明: 引入端羟基侧胺基硅油后制备的 BSC-WPU 具有优异的乳液稳定性, 将其用于染色织物的整理, 能在纤维表层形成均匀光滑的聚合物膜, 实现对纤维的良好“包覆”; 相比封闭型阳离子水性聚氨酯(BC-WPU), BSC-WPU 能够提升染色织物湿摩擦色牢度 1.5 级, 提高织物手感 1 级, 且整理织物无甲醛检出。

关键词: 水性聚氨酯; 有机硅; 封闭; 湿摩擦色牢度; 手感

中图分类号: TS 195.29

文献标志码: A

Synthesis and application of blocked silicone modified cationic waterborne polyurethane

FAN Wuhou^{1,2}, HUANG Yuhua^{1,2}, PU Zongyao^{1,2}, LIANG Juan^{1,2}, PU Shi^{1,3}

(1. Sichuan Textile Scientific Research Institute, Chengdu, Sichuan 610072, China;

2. High-tech Organic Fibers Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu, Sichuan 610072, China;

3. Sichuan Yixin Technology Co., Ltd., Chengdu, Sichuan 610072, China)

Abstract: Blocked silicone modified cationic waterborne polyurethane (BSC-WPU) was synthesized using hydroxyl-terminated silicone with pendant amine groups (HSPAG) as the modifier and methylethylketoxime as the end-capping reagent. The obtained polyurethanes were then applied in the finishing of cotton fabric dyed with reactive dyes in order to improve its wet rub fastness. The influence of HSPAG on the emulsion stability of waterborne polyurethane (WPU), surface morphology of finished fabric and application properties of BC-WPU and BSC-WPU were studied. BSC-WPU exhibits excellent emulsion stability and forms a uniform smooth polymer film to coat the fabric fibers after finish. Compared with BC-WPU, the wet rub fastness of dyed fabric improved significantly and the wet rub fastness is improved by 1.5 degree with BSC-WPU. Moreover, the softness of finished fabric was increased by 1 degree. These results indicated the environment friendly BSC-WPU without formaldehyde could be a candidate for improving the wet rub fastness of fabric and hand feel at the same time.

Keywords: waterborne polyurethane; silicone; blocking; wet rub fastness; hand feel

活性染料广泛用于棉织物染色,但在中深色染色时,织物的摩擦色牢度较差,特别是湿摩擦色牢度

往往只有 2~3 级^[1]。虽然 AATCC、ISO 及国标都只规定湿摩擦色牢度 2~3 级的纺织品即为合格产品,但国外客户往往要求湿摩擦色牢度达到 3 级甚至 3~4 级。棉染色织物湿摩擦色牢度不佳的问题对我国的纺织品出口贸易产生了极大的影响。近年来,通过广大科技工作者的不断探索创新,开发了多种环境友好的新型湿摩擦色牢度提升剂产品,如 TF-

收稿日期: 2018-02-02

基金项目: 四川省重点研发项目(17ZDYF0257)。

第一作者简介: 樊武厚, 工程师, 博士生, 主要从事纺织化学产品和功能高分子材料的研究。E-mail: fanwuhou1988@163.com。

239F^[2]、BRIFIX HKR^[3]和DC-79^[4]等,它们能够提升中深色织物的湿摩擦色牢度1级以上。这类产品大多为水性聚氨酯(WPU)类的高分子乳液,具有使用方便、环境友好的特性。WPU能够在染色织物表面形成聚合物膜,因其良好的耐磨性和柔软性,可以有效改善织物的湿摩擦色牢度。因此,WPU类湿摩擦牢度提高剂成为近年的研究热点^[1-5]。

目前的WPU类湿摩擦牢度提高剂主要包括阴离子型^[5]和阳离子型^[6]2大类。阳离子型WPU能够通过阴阳电荷的相互作用对阴离子活性染料形成吸附作用,具有更好的固色效果,因此,目前WPU类湿摩擦牢度提高剂主要以阳离子型为主。通过在WPU合成中对其活性异氰酸酯基团进行封闭,使其在后整理的焙烘阶段解封闭,活性异氰酸酯基团重新得到“释放”,通过其与棉纤维和活性染料中含H活泼基团的加成反应,使纤维和染料分子与WPU形成化学键,WPU在织物纤维表面成膜后,增加染料与织物的结合能力,提高织物的摩擦色牢度^[5-7]。然而,该类封闭型WPU类湿摩擦色牢度提高剂往往会引起整理后织物手感下降^[8]。有机硅的分子主链具有优异的柔软性,能够改善聚氨酯大分子主链的柔顺性^[8-10];同时,有机硅较低的摩擦因数和优异的疏水性能能够提高整理织物的耐干/湿摩擦色牢度^[6-8]。因而,科技工作者近年来将研究重点转移到通过有机硅改性来提高WPU类湿摩擦牢度提高剂的性能上。然而,目前的阳离子WPU类湿摩擦牢度提高剂完全采用N-甲基二乙醇胺(MDEA)为亲水性阳离子扩链单体来合成,阳离子基团位于聚氨酯大分子的主链,由于阳离子基团的位阻效应较大^[11],极大地影响了其对阴离子染料的吸附作用。

本文采用自制的端羟基侧胺基硅油为改性剂,通过在有机硅改性阳离子WPU大分子链的侧基形成部分阳离子基团,减小阳离子基团的空间位置,以提高其固色效果。通过丁酮肟对有机硅改性阳离子WPU中的活性异氰酸酯基团进行封闭,赋予其在焙烘解封闭后与棉纤维和染料分子良好的反应活性,以达到提高织物耐干/湿摩擦色牢度的目的。通过红外光谱监测了封闭型阳离子WPU的反应进程,并考察了其乳液稳定性及在棉染色织物整理后的表面形貌,综合评价了其应用性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚醚多元醇(工业级,佳化化学股份有限公司);异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(工业级,万华化

学集团股份有限公司);N-甲基二乙醇胺(MDEA)(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);丁酮肟(MEKO)(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);端羟基侧胺基硅油(自制);有机铋催化剂(工业品,美国凡特鲁斯特性化学品有限公司);丁酮(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);去离子水(自制)。冰醋酸、氢氧化钠、浓盐酸(37%)和氯化镁均为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂;活性黄染色纯棉织物,染料质量浓度80 g/L。

1.2 实验方法

1.2.1 封闭型有机硅改性水性聚氨酯的合成

在带有温度计、搅拌器和冷凝管的250 mL四口瓶中加入聚醚多元醇,在120℃、-0.090 MPa真空下减压脱水2 h。降温至60℃,通入干燥N₂,加入IPDI和有机铋催化剂,升温至80℃反应2.0 h。降温至40℃,滴加丁酮稀释的MDEA和端羟基侧胺基硅油混合物,滴加完后升温至60℃继续反应2.0 h,得到异氰酸酯封端的有机硅改性聚氨酯预聚体。加入MEKO,升温至80℃进行封端反应,并通过红外光谱监测其封端反应进程。待红外光谱中异氰酸酯基团的吸收峰完全消失后,降至室温,加入冰醋酸中和反应15 min。加入去离子水在2 000 r/min转速下高速乳化30 min,随后在50℃、-0.080 MPa条件下减压脱出丁酮,得固含量40%的封闭型有机硅改性阳离子水性聚氨酯(BSC-WPU)。

作为对照,参照上述工艺,在合成中用等质量的聚醚多元醇代替端羟基侧胺基硅油,得到固含量40%的封闭型阳离子水性聚氨酯(BC-WPU)。

1.2.2 封闭型有机硅改性水性聚氨酯的应用

整理工艺:两浸两轧工作液(固含量40%,10 g/L,室温)→烘干(100℃×2 min)→焙烘(150℃×2 min)。

1.3 测试方法

1.3.1 红外光谱(FTIR)分析

使用日本岛津公司IRAffinity-4型红外光谱仪,采用KBr压片法测试。分辨率4 cm⁻¹,扫描32次,测试范围4 000~400 cm⁻¹。

1.3.2 整理织物表面形貌分析

对染色织物及BC-WPU和BSC-WPU整理织物的表面进行喷金处理,采用捷克泰思肯公司VEGA3 SBU型台式钨灯扫描电镜测试样品的表面形貌。

1.3.3 性能测试

耐酸碱稳定性:在2支试管中分别取5 mL乳液,向其中分别逐滴加入碱(NaOH 10 g/L)和盐酸(HCl 10 g/L),剧烈震荡,观察乳液的变化情况,并记录pH值稳定范围。

耐电解质稳定性:取 10 g/L 乳液 20 mL 于刻度试管中,缓慢加入 5 mL 0.5% 的 $MgCl_2$ 溶液,充分摇匀后恒温 100 °C 放置 1 h,观察乳液情况并记录。

离心稳定性:转速 3 000 r/min,离心沉降 15 min,若无沉淀,可认为有 6 个月的贮存稳定期。

耐摩擦色牢度:按照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度实验 耐摩擦色牢度》,使用 Y571C 型摩擦刷洗牢度仪器进行测定,按照 GB/T 251—1995《评定沾色用灰色样卡》评定摩擦布的沾色。

色差:参照 GB/T 8424.3—2001《纺织品 色牢度实验 色差计算》,以未染色棉布为基准,计算耐湿摩擦色牢度测试后染色布样和整理后染色布样的总色差 ΔE 。

手感评价:由 5 人分别对整理织物的柔软度进行综合评价,并进行评级。

亲水性:将整理后的染色织物室温回潮 24 h,将其平铺于烧杯口,在 1 cm 高度滴一滴去离子水并记录水滴与白布接触到反光面消失的时间。

甲醛含量:将所得整理织物按照 GB/T 2912.1—2009《纺织品 甲醛的测定 第 1 部分:游离水解的甲醛(水萃取法)》测试其甲醛含量。

2 结果与讨论

2.1 封闭型有机硅改性水性聚氨酯的合成

图 1 为 BC-WPU 预聚体封闭前后的红外图谱。封闭前,BC-WPU 预聚体在 $2\ 266.36\text{ cm}^{-1}$ 处存在明显的异氰酸酯基($-NCO$)的红外特征吸收峰。通过丁酮肟与 BC-WPU 预聚体中的 $-NCO$ 的封闭反应,成功得到封闭型的 BC-WPU 预聚体。图 2 为 BSC-WPU 预聚体封闭前后的红外图谱。可以发现,通过丁酮肟成功对 BSC-WPU 预聚体进行封闭,得到封闭型 BSC-WPU 预聚体。

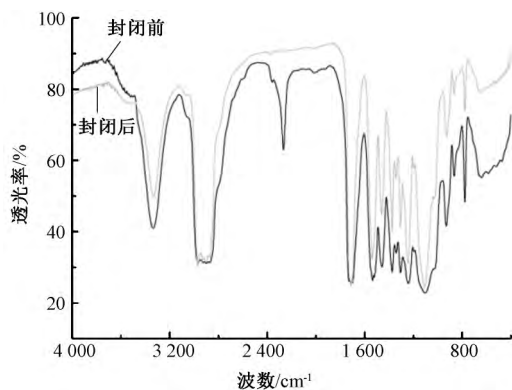


图 1 BC-WPU 预聚体封闭前后的红外图谱

图 3 为自制端羟基侧胺基硅油的红外图谱。 $3\ 446.79\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-OH$ 的伸缩振动吸收峰, $2\ 963\sim 2\ 872\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_2 和 CH_3 的伸缩振动吸

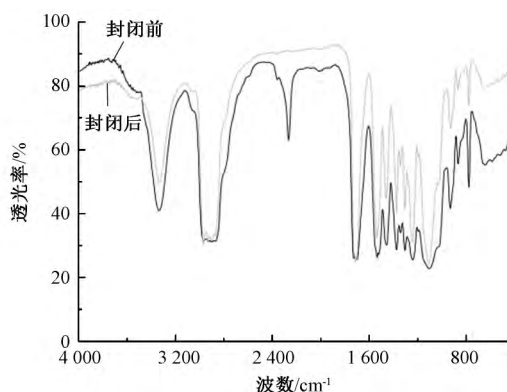


图 2 BSC-WPU 预聚体封闭前后的红外图谱

收峰, 411.89 cm^{-1} 处为 $C-N$ 键的伸缩振动吸收峰, 259.52 cm^{-1} 处为 $Si-CH_3$ 的对称变形吸收峰, $1\ 089.78$ 和 $1\ 028.06\text{ cm}^{-1}$ 处为 $Si-O-Si$ 的伸缩振动吸收峰, 800.46 cm^{-1} 处为 $Si-CH_3$ 的伸缩振动吸收峰。上述红外特征峰证实了端羟基侧胺基硅油的化学结构。

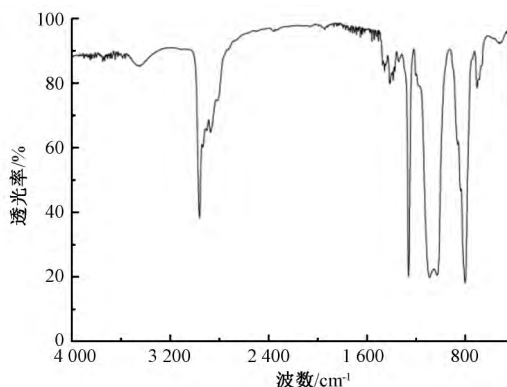


图 3 端羟基侧胺基硅油的红外图谱

图 4 为 BC-WPU 和 BSC-WPU 的红外图谱。 $3\ 329.14\text{ cm}^{-1}$ 为氨基甲酸酯中 $-NH$ 的伸缩振动吸收峰, $2\ 965\sim 2\ 872\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_2 和 CH_3 的伸缩振动吸收峰, $1\ 712.79\text{ cm}^{-1}$ 处为氨基甲酸酯中 $C=O$ 的伸缩振动吸收峰, $1\ 537.27\text{ cm}^{-1}$ 处为 $N-H$ 的变形振动吸收峰, $1\ 458.18\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_2 的变形振动吸收峰, $1\ 244.09$ 和 $1\ 109.07\text{ cm}^{-1}$ 处为 $C-O-C$ 的伸缩振动吸收峰, $1\ 690\sim 1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处为 $C=N$ 的特征吸收峰与 $C=O$ 的伸缩振动吸收峰重叠。这些表明成功合成出 BA-WPU。在 BC-WPU 合成的基础上,通过引入端羟基侧胺基硅油对其进行改性得到 BSC-WPU。 $1\ 028.06\text{ cm}^{-1}$ 处为 $Si-O-Si$ 的伸缩振动吸收峰, 800.46 cm^{-1} 处为 $Si-CH_3$ 的伸缩振动吸收峰,这些表明成功合成出 BSC-WPU。

2.2 乳液稳定性

表 1 为 BC-WPU 和 BSC-WPU 的乳液稳定性测试结果。可以看出,BC-WPU 具有优异的耐电解质

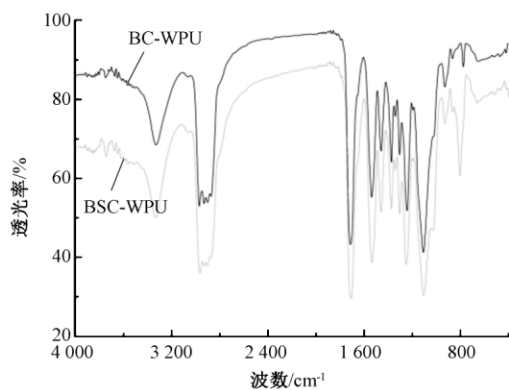


图4 BC-WPU和BSC-WPU的红外图谱

表1 BC-WPU和BSC-WPU的乳液稳定性

试样	耐电 解质 稳定性	离心 稳定性	耐酸碱稳定性				
			pH值				
			2	4	6	8	10
BC-WPU	无变化	无沉淀	优	优	优	优	优
BSC-WPU	无变化	无沉淀	优	优	优	优	优

稳定性、离心稳定性和耐酸碱稳定性。通过端羟基

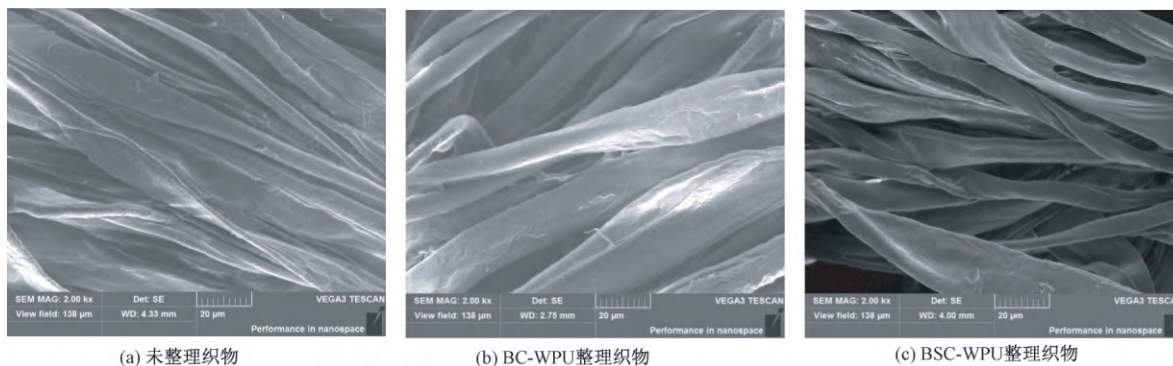


图5 不同封闭型阳离子水性聚氨酯整理织物的表面形貌图

2.4 应用性能

表2为BC-WPU和BSC-WPU的应用性能数据。相比未整理染色织物,经BC-WPU和BSC-WPU整理后的织物的耐湿摩擦色牢度分别提高0.5级和1.5级,同时耐干摩擦色牢度达到4~5级。经耐湿摩擦色牢度测试后,整理样布的总色差 ΔE 都出现明显下降,其中BSC-WPU整理后的织物总色差 ΔE 下降更为明显。这是由于BC-WPU和BSC-WPU能够在纤维表面形成聚合物膜,对纤维进行“包覆”,使得染料分子更难从纤维表面脱落。未整理染色织

物亲水性 $<1s$,经BC-WPU整理后织物的亲水性约10s,亲水性下降,而经BSC-WPU整理后织物的亲水性约50s,亲水性明显降低,表现出一定的拒水性。这是由于BSC-WPU中引入低表面张力的有机硅链节,提高了织物表面BSC-WPU膜的疏水性,表现出亲水性显著降低。BSC-WPU能够在纤维表面形成更光滑的聚合物膜,同时有机硅的引入又能降低膜的摩擦因数和降低膜的亲水性,低摩擦因数疏水的聚合物膜能够有效“保护”纤维上的染料分子,综合表现出耐湿摩擦色牢度的提高。

2.3 表面形貌分析

图5为未整理棉染色织物、BC-WPU整理织物和BSC-WPU整理织物的表面形貌。可以看出,未整理染色织物(图5(a))表面有明显的凹凸起伏,其是棉织物纤维表面的天然缺陷。经过BC-WPU整理后,织物表面的凹凸起伏明显降低(图5(b)),这是由于BC-WPU在织物表明形成致密的聚合物膜,对棉纤维表面“缺陷”进行“修复”所致。经BSC-WPU整理后,织物表面的凹凸起伏进一步降低(图5(c)),棉纤维表面表明出光滑的外观,这是由于引入端羟基侧胺基硅油后,具有优异主链柔顺性的有机硅分子能够显著降低BSC-WPU的成膜温度,使其表明出更好的成膜性能^[12],因而BSC-WPU整理后织物纤维表面表现出光滑的外观。

表2 BC-WPU和BSC-WPU的应用性能

试样	耐干摩擦色牢度/级	耐湿摩擦色牢度/级	总色差 ΔE	柔软度/级	亲水性/s	甲醛含量/($mg \cdot kg^{-1}$)
未整理染色织物	4~5	2~3	20.693	2	<1	未检出
BC-WPU整理织物	4~5	3	18.361	2 ⁺	~10	未检出
BSC-WPU整理织物	4~5	4	15.660	3	~50	未检出

传统固色剂整理织物后,织物的柔软度都会出现一定程度的降低。从表2可以发现,经BC-WPU整理后的织物柔软度略有提升,而经BSC-WPU整理后织物的柔软度可提高1级。BC-WPU和BSC-WPU整理后织物都未检测出甲醛,表明它们为环境友好的无醛湿摩擦色牢度提高剂。

3 结 论

采用自制的端羟基侧胺基硅油为改性剂,以丁酮肟为封闭剂,通过红外光谱检测封闭反应进程,得到封闭型阳离子水性聚氨酯(BC-WPU)和封闭型有机硅改性阳离子水性聚氨酯(BSC-WPU)。BC-WPU和BSC-WPU都表现出优异的乳液稳定性,其能够在棉织物纤维表面形成致密的聚合物膜,对织物纤维表面进行良好“包覆”;BSC-WPU由于具有更低的成膜温度,表现出更好的“包覆”效果。相比BC-WPU,BSC-WPU能够更有效提升整理染色织物的耐湿摩擦色牢度,耐湿摩擦色牢度提高1.5级,同时整理织物的柔软度提升1级,表现出一定的拒水效果。因此,自制的端羟基侧胺基硅油能够作为改性封闭型阳离子WPU的中间体原料,制备出无醛的环境友好耐湿摩擦色牢度提高剂,显著提高棉染色织物的耐湿摩擦色牢度,同时可改善整理织物的手感。

参考文献:

- [1] SONG Xinrong, WANG Nanfang, SONG Kunyang, et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane containing UV absorption group for finishing of cotton fabrics [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3228-3233.
- [2] 张红燕, 吴彬, 张超, 等. 湿摩擦牢度增进剂 TF-239F [J]. 印染, 2015, 41(6): 42-45.
- [3] 王宝敬, 洗润娟, 王铁群. 湿摩擦牢度提升剂 BRIFIX HKR [J]. 印染, 2016, 42(6): 37-39.
- [4] 吉婉丽. 摩擦牢度提升剂 DC-79 在硫化染色中的应用 [J]. 印染, 2012, 38(12): 32-34.
- [5] 刘婷婷, 王志鑫, 王炜, 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, 40(12): 7-11.
- [6] 刘俊琦, 张梦月, 刘玉峰. 叔胺型阳离子水性聚氨酯湿摩擦色牢度提升剂的制备与应用 [J]. 印染助剂, 2015, 32(11): 49-51.
- [7] 曲鹏飞. 封闭型阳离子水性聚氨酯的合成与应用 [J]. 印染, 2010, 36(22): 29-31.
- [8] 曲鹏飞, 朱清峰. 有机硅改性封闭型阳离子水性聚氨酯的合成与性能 [J]. 印染助剂, 2012, 29(2): 20-23.
- [9] 王刚, 侯彩英, 马国章, 等. 不同封端结构聚二甲基硅氧烷改性水性聚氨酯研究 [J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(5): 5-9.
- [10] 张涛, 杨帆, 张开瑞, 等. 羟基硅油改性水性聚氨酯涂料的制备及其印花性能 [J]. 纺织学报, 2015, 36(11): 82-86.
- [11] 潘小坚, 孙东成. 侧基含铵盐的新型阳离子 UV 固化阴极电泳涂料 [J]. 化工学报, 2015, 66(11): 4696-4702.
- [12] 张怀文, 杜森, 王楠, 等. 拒水型有机硅改性聚氨酯嵌段共聚物的合成与表征 [J]. 高分子学报, 2013(1): 63-69.