

反应型水溶性聚氨酯的合成和应用

王春兰

李桂珍

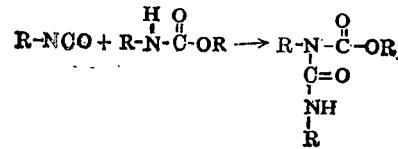
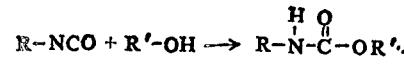
(上海纺织工业专科学校)

(上海第廿五漂染厂)

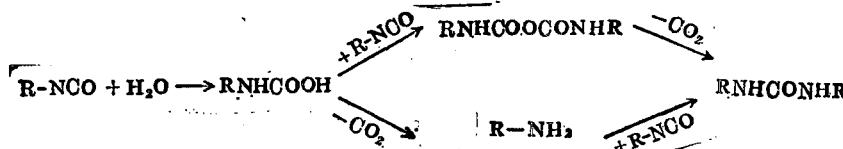
【摘要】本文叙述了热反型水溶性聚氨酯的合成工艺和在涤/粘中长织物上的应用性能。织物经其整理后弹性和交联性能良好，无甲醛释放问题。

聚氨酯树脂系由多元异氰酸酯和含有多个活泼氢的化合物或聚合物，如多元醇、聚醚二醇和聚酯二醇，通过加成反应制得的高分子化合物。近年来，它在纺织整理加工中得到广泛应用。聚氨酯树脂有溶剂型、乳液型和水溶型，以适应不同的整理加工需要。我们开发了水溶性聚氨酯 PU₁₀₅，用于棉、涤/棉和涤/粘混纺织物及真丝绸织物的树脂整理，取得了良好的效果^[1]。现又研制出反应型水溶性聚氨酯(PU)，不仅具有水溶性，而且具有热反应性。该树脂的大分子末端含有暂封闭的活性异氰酸基，在整理加工中，通过适当的热处理，树脂进行解封闭而释放出活性异氰酸基，树脂既具有良好的稳定性，在高温下又可以进行自交联反应，或者和含有活泼氢的树脂或纤维反应，赋予良好的整

理性能。



活性异氰酸酯类化合物不能直接和水接触，异氰酸基遇水产生激烈反应，放出二氧化碳，发泡而形成凝胶。为了制得既有反应性而在水中又稳定的水溶性聚氨酯，选择合适的封闭剂是十分重要的。常用的封闭剂有醇、酚、胺和亚硫酸氢钠等含活泼氢的化合物。本树脂中，我们用胺类化合物为封闭剂，取得了较好的应用效果。



反应型水溶性聚氨酯树脂可应用于纤维素纤维及其混纺织物、合成纤维织物、真丝织物的树脂整理，以提高弹性，改善手感，而且无甲醛释放问题。本文就其树脂合成，

反应性能及其在涤/粘中长织物上的应用性能进行探讨。

一 试验方法

8. 鉴于上述各点，说明涤棉织物采用轧堆丝光是较为理想工艺。我厂于1985年1月开始将轧堆半丝光工艺正常投入生产，车速为75~90米/分，每月加工漂白涤棉产品200万米左右，达到高速丝光的要求。从1986年10月起已将原来直辊部分拆去，改成轧堆洗

的半丝光工艺。

本工作承陶乃杰、杨坛芳同志指导，特此致谢。

参 考 资 料

- [1] 《日本染色工业》，1973, Vol. 21, No.11.
- [2] 《印染》，1981, No. 1, p. 2~11.
- [3] 《印染》，1982, No. 3, p. 13~15.

1. 合成原料：聚醚、甲苯二异氰酸酯、按类。

2. 织物：涤/粘中长织物，规格16.2×16.2(特)，389×220根/10厘米。

3. 试验机：Benz 热风焙烘机。

4. 分析测试：—NCO% 分析采用正二丁胺法；含N% 分析用克氏定氮法；交联性能测试用Hl-2 号交联指示剂；回能性用 YG

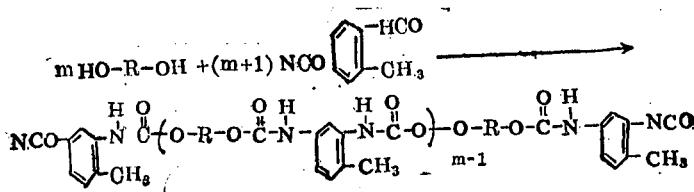
541 弹性回复仪；白度用 ZBD型白度仪；耐洗性用家用洗衣机(60°C, 皂片 2 克/升, 皂洗 5分钟为一次)；手感用手摸法。

二、树脂合成

(一) 合成反应^[3]

1. 预聚反应

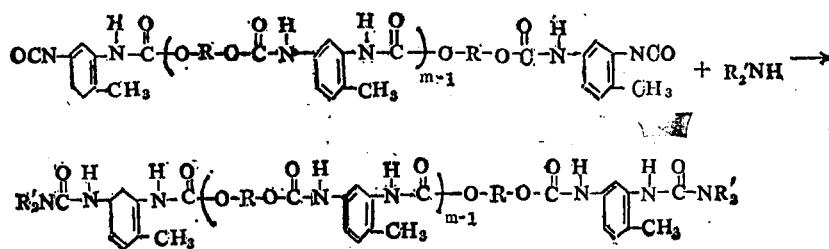
以聚醚和甲苯二异氰酸酯反应，形成线性的预聚物。



2. 加聚反应

以胺类封闭剂和预聚体反应，生成稳定

的热反应型的水溶性聚氨酯化合物，反应以丙酮为溶剂。



反应型水溶性聚氨酯

二、合成工艺

1. 工艺条件

(1) 预聚反应：温度80~85°C；投料量：游离—NCO为2%，时间1~1.5小时。

(2) 加聚反应：温度50~55°C；投料量：—NCO:有机胺(克分子比)=1:1；时间 2 小时。

2. 合成工艺流程

(1) 加热熔融聚醚，减压脱水 1 小时，冷却后加入甲苯二异氰酸酯，保持80~85°C 1~1.5小时。

(2) 冷却，加入丙酮溶剂，搅拌均匀，加入封闭剂胺类化合物，保持50~55°C 2 小时。

(3) 反应完成，加水，减压回收丙酮。

三、应用试验

经反应型水溶性聚氨酯树脂(PU) 整理后的中长织物的弹性较高，交联性能良好，手感厚实丰满，各项指标都达到了 2D 和 PU₁₀₅^[2]低甲醛混合树脂的最佳整理效果，并无甲醛释放问题。

(一) 整理工艺条件

1. 反应温度

反应型水溶性聚氨酯只在高温作用下，通过解封闭形成活性异氰酸基才能产生良好反应性，既可以自身交联，也可以和含有活泼氢的化合物反应。不同温度下该树脂的成膜试验表明，当反应温度低于170°C时，树脂自

身不能成膜，没有反应性，只能在整理织物表面形成表面树脂，耐洗性较差。整理织物性能见表1。

表1 不同反应温度对整理品性能的影响

反应温度(℃)		未整理	150		160		170	
反应时间(分)			1	2	1	2	1	2
回能性(度)	下机样品	218	262	264	278	280	290	292
	皂洗10次样品		260	259	270	270	284	286
交剂联染指示色	下机样品	棕绿	红棕	红棕	红棕	红棕	红棕	红棕
	皂洗10次样品	棕绿	棕绿	棕绿	棕绿	红棕	红棕	红棕
交联性	不交联	差	差	差	差	好	好	好
白度(%)		70	67	63	62	64	61	62

2. 反应催化剂

反应型水溶性聚氨酯的解封闭温度不仅和封闭剂的类型有关，而且随着催化剂的类型和用量而变化，选择适当的催化剂，可以降低解封闭温度，提高反应性^[4]。氯化镁、柠檬酸和氟硼酸锌都可以降低胺封闭型聚氨酯的解封闭温度。试验表明，氯化镁和柠檬酸混合催化剂较氟硼酸锌更为有效。解封闭时间对反应性影响较小。整理品性能见表2。

表2 不同催化剂对整理品性能的影响

		MgCl ₂ ·6H ₂ O 1.2%	柠檬酸 0.3%	氟硼酸锌 4%
回能性(度) <i>T+W</i>	下机样品		290	290
	皂洗10次样品		284	270
交联指示剂 染色	下机样品		红棕	红棕
	皂洗10次样品		红棕	棕绿
	交联性		好	差
白度(%)			65	57

3. 树脂用量

用反应型水溶性聚氨酯整理涤/粘中长织物，以氯化镁和柠檬酸为催化剂，树脂用量为4%时，整理品的弹性和耐洗性较好。整理效果如图所示。

(二) PU整理品性能

经2D和PU₁₀₅混合树脂和PU反应型聚氨酯树脂整理的涤/粘中长织物的性能见表3。

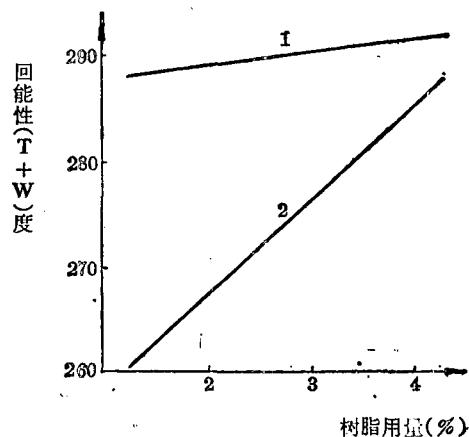


图 织物性能和树脂用量关系

1—下机样品；2—皂洗10次样品。

表3 PU和2D+PU₁₀₅整理织物性能比较

	未整理	2D+PU ₁₀₅	PU
回能性(度)	下机样品	220	290
	皂洗30次样品	282 290	280
N%	下机样品		0.0405
	皂洗30次样品		0.0252
交联指示剂 染色	下机样品	棕绿	红棕
	皂洗30次样品	红棕	红棕
	交联性	无交联	好
白度(%)		70	67
手感	粗糙	厚实	厚实

注：2D+PU₁₀₅为最佳整理工艺^[2]

四、反应性探讨

在树脂整理中，广泛应用胺类和酰胺类N-羟甲基交联剂，通过交联作用，改善整理品的防缩防皱性能，提高弹性。但有释放甲醛，整理织物的强力和耐磨性等都有所下降问题。为了改善整理品性能，近年来应用较多的是有机硅酮弹性体和聚氨酯类化合物。试验表明，该反应型水溶性聚氨酯在170℃以上，可以解封闭释放出活泼的异氰酸基，既能自身缩聚成厚实而富有弹性的薄膜，又可与纤维素上的羟基及其他含活泼氢的化合物反应，提高弹性，改善物理机械性能，赋予织物良好的整理效果^[5]。

(下转第12页)

(上接第44页)

参加本试验工作的还有吴关云、童兆美、姜兴华、吴振辉等同志，特此致谢。

参 考 资 料

- [1] 《印染助剂》，1984, No.1, p. 25。
- [2] 《印染》，1986, No.2, P.11。
- [3] 《塑料工艺学》，成都工学院主编，1961。
- [4] U.S.P, 4240944。
- [5] 《加工技术》，1982, No. 9, p. 21(日)。