

聚氨酯预聚体对涤纶的亲水整理及其效果评定

陆 必 泰

(武汉纺织工学院)

【摘要】 聚氨酯预聚体属于反应性的新型整理剂,适用于涤纶等疏水性纤维的亲水整理。本文较具体地介绍了该整理剂的合成、应用工艺及亲水整理效果的评定。

一、前 言

人们为了改善涤纶的服用性能,赋予涤纶以亲水性的研究,已进行了大量的工作,对此,杨氏^[1]作了较详细的综述。

用于涤纶亲水整理的整理剂,除其自身必须具备良好的吸水性能外,还得具有很强的反应性,经亲水整理后能牢固地固着在纤维表面。因此本研究选用了具有二官能度的暂稳定型聚氨酯预聚体,通过表面涂层法对涤纶进行亲水整理,以提高其亲水性能,同时也可提高其抗静电性能等。

涤纶经亲水整理后,其亲水性能测试评定的方法报道极少。本研究采用的方法是利用在空气中测定某些液滴在涤纶表面的接触角 θ ,通过相应的关系式直接求出亲水整理前后涤纶的表面能,依据它的变化情况来进行评定。

二、亲水整理效果评定法的理论依据

液体的表面能可用表面张力仪直接测定,而固体的表面能是不能直接测定的。为了了解固体表面的亲水性能,Zisman^[2]测定了其临界表面张力 γ_c , γ_c 虽然不能直接代表固体的表面能,但其值却极接近。著者通过在空气中测定某些液滴在固体表面的接触角 θ ,而间接地求出固体的表面能 γ_s 。一滴液体滴在固体表面上,由于表面张力相互作用的结果,会形成各种不同的形状。

除液滴完全铺平者外,液滴在固体表面上处于平衡时的状态如图1所示。

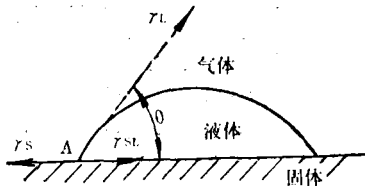


图1 液滴在固体表面上的平衡状态示意图

在A点受有三种作用力,且

满足下列方程

$$\gamma_s = \gamma_L \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (1)$$

式中: γ_s 、 γ_L ——固体、液体的表面张力; γ_{SL} ——固体和液体间的界面张力; θ ——接触角。

又根据Owens^[3]等研究的结果,物质的表面能可用非极性成分 γ^d 和极性成分 γ^p 两部分表示,即 $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$;而通常情况下固体和液体间的界面张力 γ_{SL} 又可用式(2)表示,即

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \quad (2)$$

由式(1)和式(2)联立可得:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta)/2\sqrt{\gamma_L^d} = \sqrt{\gamma_s^d/\gamma_L^d} \cdot \sqrt{\gamma_s^p} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (3)$$

至今常用的方法是选用 γ_L^d 、 γ_L^p 已知的两种液体分别植于同一固体表面上,测定其接触角 θ ,代入式(3)求出 γ_s^d 和 γ_s^p 即得到 γ_s 。为了使实验数据更为可靠,设 $y = \gamma_L(1 + \cos\theta)/2\sqrt{\gamma_L^d}$, $x = \sqrt{\gamma_L^p/\gamma_L^d}$,代入式(3)可得:

$$y = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot x + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (4)$$

若选用 γ_L^d 、 γ_L^p 已知的五种以上的液体,分别植于同一固体表面上,测定其接触角 θ ,并求出对应的 y 、 x 值,将 y 对 x 作图得出一直线,由直线的斜率可求得 γ_s^p ,由截距求得 γ_s^d 。

综上所述,各种固体的 γ_s 可以通过在空气中测定 γ_L^d 、 γ_L^p 已知的液体在固体表面上的接触角 θ ,根据上述的方法而求得,并且实验仪器极为简单。值得注意的是当所选用的 γ_L^d 、 γ_L^p 已知的几种液体和所测固体的 γ_s 接近时,液体能在固体表面润湿,接触角 θ 的测定较为困难,此种情况下可改用实验方法,其具体测试方法将另辟文章叙述。

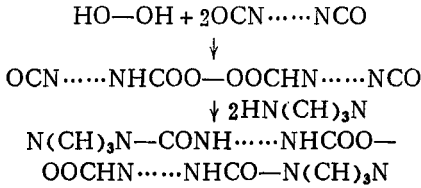
三、实 验

1. 试料

实验用试料为东洋纺二轴延伸涤纶薄膜,其厚度为60 μm 。

2. 聚氨酯预聚体的合成

预聚体的合成参照陆等^[4]所采用的方法,其合成过程的化学反应方程简式如下所示:



聚乙二醇与二异氰酸酯的用量比为1:2(摩尔比),在有机溶剂及催化剂的存在下,于80℃、加热搅拌的条件下进行合成。随着反应的进行,不断取样分析,当反应浴中异氰酸酯基(—NCO)的含量降至反应初期的一半时,迅速冷却终止反应。—NCO基含量的测定参照 Sigga-Hama^[5]的方法。然后在生成的预聚体液中加入咪唑,将预聚体分子两端的一NCO基封闭,而获得暂稳定型聚氨酯预聚体。该预聚体在室温条件下,避光密封保存一年不会变质。

3. 涤纶的亲水整理

试验用涤纶薄膜在5摩尔/升的己二胺溶液中于40℃预处理30分钟后,用蒸馏水浸洗一次,继续将其浸入0.1摩尔/升聚氨酯预聚体溶液中,室温处理、放置30分钟,然后充分水洗,凉干。

4. 接触角θ的测定方法

液体在涤纶薄膜表面上的接触角θ的测定方法如图2所示:

测定时将装有少量某液体的烧杯置于透明的密闭容器中,并在试料台上放入试料薄膜,待其容器内空气达到饱和状态后,用

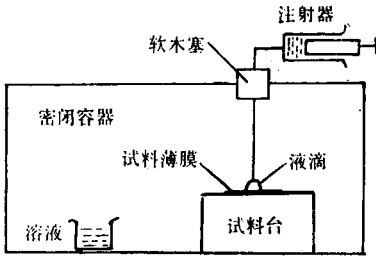


图2 接触角θ测定装置示意图

微型注射器将同种液体植于试料薄膜表面上,使之呈液滴状,然后用高差仪测量出液滴的直径2x和高度h。液滴在试料薄膜上的接触角θ可由下式求得:

$$\theta = 2\text{tg}^{-1}(h/x) \quad (5)$$

四、结果及讨论

1. 聚氨酯预聚体的反应性能

使用咪唑暂时封闭聚氨酯预聚体末端的两个—NCO基后,预聚体溶液很稳定,长期放置也不会变质。当预聚体溶液与多官能度的胺类等水溶液混合

时,室温条件下咪唑基会发生解离,游离出—NCO基。由于—NCO基很活泼,能和—NH₂、—OH等基团反应生成聚合物。例如:将内径5×5cm的硅氧橡胶方框固定在聚四氟乙烯薄板上,然后将3克1M的暂稳定型聚氨酯预聚体和1毫升0.4M的己二胺溶液混合,搅拌5分钟后移入方框中,室温放置24h后,能形成坚实透明的皮膜,且弹性极佳。

2. 涤纶表面的成膜状况及耐久性

将经己二胺溶液预处理和未经预处理的涤纶试料,在同等条件下进行亲水整理,充分水洗、凉干后,用电子扫描显微镜观察的结果,两者表面都能形成均匀连续的皮膜,而经预处理的效果更好。为此对仅经己二胺溶液预处理的涤纶试料表面进行了同样的观察,结果发现涤纶试料表面存在着许多裂痕。这可能是由于己二胺浸蚀了涤纶表面,使其表面产生龟裂、起到投锚效果,而有利于整理剂牢固地固着在涤纶表面。在成膜过程中,聚氨酯预聚体除了自身发生聚合反应外,还能与纤维中的一OH基形成共价键结合。

为了调查其耐久性,试验时将亲水整理后的涤纶薄膜分别用蒸馏水、有机溶剂(聚氨酯预聚体合成过程中所使用的)以及蒸馏水与有机溶剂1:1的混合液浸泡30分钟后,水洗、凉干。然后用电子扫描显微镜观察的结果,涤纶表面所形成的连续皮膜没遭到明显破坏。而且,使用测定表面能的方法也证明,经上述三种溶液处理后,亲水整理的涤纶表面能也没明显下降。由此可知,其亲水性是持久的。

3. 亲水整理后涤纶表面能的变化情况

测定液滴在涤纶表面上的接触角θ时,所选用的液体的表面张力及所测定的接触角θ值如表1所示。

表1中各液体的接触角θ值是分别测定10次后所取的几何平均值。根据表中所列数据及实测的θ

表1 某些液体在20℃时的表面张力 [dyn/cm]^[6]及所测定的θ值

液体	表面张力 γ _L	γ _L ⁰	γ _L ¹	接触角θ [°]	
				未亲水整理	亲水整理
二碘甲烷	50.8	46.6	4.2	46.0	45.3
硫二甘醇	54.0	38.4	15.6	53.1	26.9
甲酰胺	58.2	35.1	23.1	63.4	35.8
甘油	63.4	37.0	26.4	69.3	42.8
蒸馏水	72.8	21.8	51.0	83.8	54.8

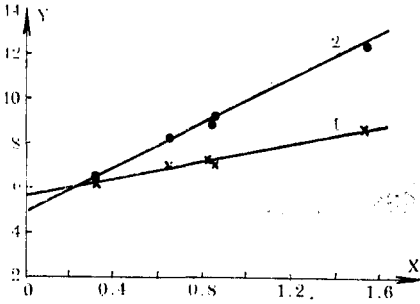


图3 亲水整理对涤纶 γ_s 的影响
1—未经亲水整理涤纶试料的 γ_s ;
2—亲水整理后涤纶试料的 γ_s 。

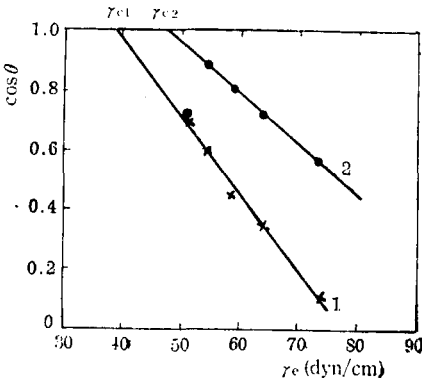


图4 亲水整理对涤纶 γ_c 的影响
1—未经亲水整理涤纶试料的 γ_c ;
2—亲水整理后涤纶试料的 γ_c 。

值, 分别代入式(4)计算出对应的 y 、 x 值, 作图后其结果如图3所示; 而临界表面张力 γ_c 值如图4所示。

根据图3曲线1的斜率可求得 γ_{S1}^p 为3.8, 由截距可求得 γ_{S1}^d 为31.9[dyn/cm]; 由曲线2可求得 γ_{S2}^p 为25.0、 γ_{S2}^d 为23.2[dyn/cm]; 即未经亲水整理涤纶试料的表面能 γ_{S1} 为:

$$\gamma_{S1} = \gamma_{S1}^p + \gamma_{S1}^d = 3.8 + 31.9 = 35.7[\text{dyn/cm}]$$

同理, 亲水整理后涤纶试料的表面能 γ_{S2} 为:

$$\gamma_{S2} = \gamma_{S2}^p + \gamma_{S2}^d = 25.0 + 23.2 = 48.2[\text{dyn/cm}]$$

由图4可知, 若以液体的表面张力 γ_L 为横坐标, 以 $\cos\theta$ 值为纵坐标, 标出各液体所对应的点, 连接各

点得一直线, 该直线与 $\cos\theta = 1(\theta = 0)$ 的线相交点所对应的液体的表面张力则为固体的临界表面能 γ_c 。即 γ_{c1} 为38.5、 γ_{c2} 为47.3[dyn/cm]。

根据实验结果可知, 经亲水整理后涤纶的表面能 γ_s 不仅增大了, 其增值为 $(\gamma_{S2} - \gamma_{S1})12.5[\text{dyn/cm}]$, 而且疏水部分表面能 γ_{S1}^d 明显下降(-8.7), 亲水部分表面能 γ_{S1}^p 显著增加(+21.2)。即涤纶用暂稳定型聚氨酯预聚体进行亲水整理后, 其亲水性能得到了很大提高。

五、结 论

1. 由聚乙二醇与二异氰酸酯为主体合成的聚氨酯用咪唑暂时封闭预聚体末端的两个-NCO基后, 可得到暂稳定型聚氨酯预聚体; 当该预聚体遇到胺类等水溶液时, 即使室温也会游离出-NCO基, 并能和-NH₂、-OH等基团反应生成聚合物, 这是一类反应性很强的亲水整理剂。

2. 使用暂稳定型聚氨酯预聚体对涤纶进行亲水整理后, 使表面能中疏水部分 γ_{S1}^d 明显下降, 亲水部分 γ_{S1}^p 显著增加; 结果使涤纶的表面能 γ_s 增大, 亲水性能得到很大提高。

3. 本研究所采用的测试方法不仅简便, 而且实验结果也很明瞭, 和测定固体的临界表面能 γ_c 方法相比具有更多的优越性和准确性。

本研究得到日本国福井大学中村良治教授的指导, 深表谢意。

参 考 资 料

[1] 《印染》, 1986, No. 1, p. 44~48.
[2] W. A. Zisman, Adv. Chems. Ser, Vol. 43, 1964.
[3] D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 13, 1969.
[4] 陆必泰、中村良治: 日本纤维学会62年度年次大会要旨集, p. 64(1987).
[5] S. Sigga and J. G. Hanna, Anal. Chem. Vol. 20, 1948.
[6] K. O. Ratner and Hoffman, J. Colloid and Interface Sci. Vol. 82, 1981.

需补订《纺织学报》的读者可以办理邮购

需补订1992年《纺织学报》的读者, 可直接向本刊发行组办理邮购。每期每册1.5元, 全年18元。需要1990年及1991年各期, 亦可办理邮购, 每册1元(邮费另加)。

中国纺织工程学会《纺织学报》编辑部 地址: 上海市乌鲁木齐北路197号 邮编 200040