

水系热反应性聚氨酯整理剂的合成和应用研究

董永春 张 丽

(天津纺织工学院) (天津化学试剂研究所)

【摘要】 合成了水系热反应性聚氨酯整理剂 DPU, 制备了相关催化剂和防沉淀剂, 研究了整理剂浓度、催化剂的种类和浓度、焙烘温度对整理棉织物的折皱回复性、断裂强度以及白度的影响。此外还考察了整理剂 DPU 与 DM DH EU 类整理剂混合使用的可能性。

N-羟甲基酰胺类整理剂整理织物虽然具有很高的防皱防缩性能, 但是存在着释放甲醛和强力严重下降等问题, 因此研究和开发低甲醛和无甲醛类整理剂及其应用工艺是目前织物染整加工的重要课题。在无甲醛类整理剂方面, 多元酸等都曾用于织物的防皱整理^[1,2]。对于水系热反应性聚氨酯作为整理剂, 国外虽然已进行一定的研究^[3,4,6], 但是国内尚未见正式报道, 因此我们合成了水系热反应性聚氨酯整理剂 DPU, 并且对其整理工艺进行了研究和讨论。

一、实验材料与仪器

1. 药品

分子量 3000 的聚醚型多元醇, 六次甲基二异氰酸酯(HDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI), 封闭剂, 有机锡盐, 表面活性剂及氯化镁等。

2. 织物

退、煮、漂和丝光后的纯棉织物。

3. 主要仪器

日本产试验用轧车、焙烘机, 国产断裂强度试验机, ZBD 型白度仪。

二、合成方法

首先将多元醇与 TDI 或 HDI 放入反应器中, 要求 TDI 或 HDI 过量 5~10%, 加热至 60~100℃, 反应约 4 小时即可得到预聚体。然后

加入适当的溶剂和封闭剂, 并且搅拌约半小时即可得到整理剂 DPU。值得注意的是, 若溶剂、封闭剂选择不当, 或反应条件控制不佳都会导致预聚体中的异氰酸酯基封闭不完全, 影响整理剂的活性。整理剂 DPU 为含固量 25% 左右的半透明粘稠体, 阴离子型, 能与任何比例的水混合。

三、整理方法

1. 催化剂的选择和配制

分别选择弱酸强碱盐和弱碱强酸盐各一种作为碱性催化剂和酸性催化剂。用适当的非离子型表面活性剂将有机锡盐乳化于水中, 制成中性催化剂。由于氯化镁与 DPU 分子混合时易形成沉淀, 因此我们又以表面活性剂复配成防沉淀剂 DAO, 以便在氯化镁作催化剂时并用。

2. 整理工艺

(1) 整理剂 DPU 单独使用: 由一定量的 DPU 整理剂、催化剂和润湿剂 JFC(1g/l) 组成整理液。织物经上述整理液二浸二轧(轧液率 75%), 在 80℃ 烘干 3 分钟, 然后焙烘。DPU 为聚氨酯预聚体盐, 在水中稳定, 但是在焙烘时发生热裂解, 脱去封闭剂, 其中的异氰酸酯基复出, 并相互缩合, 或与纤维素纤维中的羟基反应, 在织物表面形成聚氨酯大分子薄膜, 从而给予整理织物防皱性和柔软性。

(2) DPU 与 DM DH EU 类整理剂混合使用:整理液由一定量的 DPU 整理剂、DM DH EU 整理剂、催化剂($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 15g/l)、中性催化剂(5g/l)、防沉淀剂 DAO(10g/l)和润湿剂 JFC(1g/l)组成,整理时焙烘条件为 $150^\circ C \times 2.5$ 分钟,其他同前。测定整理织物和未整理织物的断裂强度 TS' 和 TS ,然后计算断裂强度保持率 $TS\% = (TS' / TS) \times 100$ 。

3. 白度保持率(WH%)

由 ZBD 型白度仪测定整理织物的白度和未整理织物白度 WH' 和 WH ,然后计算白度保持率 $WH\% = (WH' / WH) \times 100$ 。

四、结果与讨论

1. 整理剂 DPU 的浓度

在其他因素恒定的条件下,随 DPU 浓度的增加,整理织物的折皱回复角逐渐提高,但是当其浓度超过 90g/l 时则有下降趋势(如表 1 所示)。其原因可能是,整理剂 DPU 浓度的增加使在织物表面发生反应的 DPU 分子增加,在焙烘过程中成膜作用显著,导致织物折皱回复性提高。但是当 DPU 浓度过高时,织物的柔软性变大,影响织物的弹性。另外整理剂 DPU 浓度对织物的断裂强度和白度的影响不显著。

表 1 整理剂 DPU 浓度的影响

DPU 浓度(g/l)	30	60	90	120
CRA(W+F)°	178	219	231	226
TS%	102.1	98.2	97.7	101.1
WH%	87.2	85.5	89.5	87.8

注:碱性催化剂 5g/l;焙烘条件 $150^\circ C \times 2.5$ min。

2. 催化剂的种类和浓度

不同的催化剂对整理剂 DPU 的反应性影响有所差异,这主要反映在织物的折皱回复角与白度的变化(参见表 2)。在使用碱性催化剂时整理织物的折皱回复角最高,但是白度有所降低,中性催化剂则相反。相比之下,碱性催化剂价廉且毒性低,应尽量选用,其浓度的升高,整理织物的折皱回复角逐渐提高(如表 3 所

示)。这说明此时 DPU 分子的热裂解反应和缩合反应增加,聚氨酯大分子成膜作用加强。裂解与缩合反应可能如下进行^[5]:

表 2 不同催化剂的影响

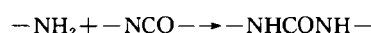
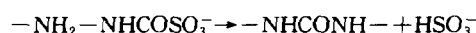
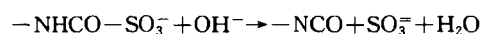
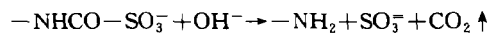
催化剂种类	酸性	中性	碱性	氯化镁
CRA(W+F)°	203	209	220	193
TS%	97.8	97.2	101.7	101.3
WH%	92.3	99.0	94.2	98.4

注:DPU 60g/l;催化剂 5g/l;焙烘条件 $150^\circ C \times 2.5$ min;在氯化镁场合,需添加防沉淀剂 DAO 10g/l。

表 3 碱性催化剂浓度的影响

催化剂浓度(g/l)	0.5	2	5	8
CRA(W+F)°	201	215	224	231
TS%	97.8	99.9	102.1	105.6
WH%	94.2	95.1	87.0	90.9
整理液稳定性	高	高	中	差

注:整理剂 DPU 60g/l;焙烘条件 $150^\circ C \times 2.5$ min。



此外,碱性催化剂浓度的增加会引起织物白度的下降,这可能由于在高温焙烘和过量催化剂作用下,DPU 分子会发生更多的副反应,生成一些有色物质,使织物泛黄。值得注意的是,碱性催化剂的过量添加会导致整理液稳定性变差,甚至使之在几小时固化,所以在应用时催化剂的浓度应适当,添加催化剂的整理液不宜久存。

3. 焙烘温度

如表 4 所示,焙烘温度的升高有利于整理织物折皱回复角的增加,但会使白度低下。这是因为温度的升高导致 DPU 分子的反应程度增加,但是亦会引起异氰酸酯基的副反应,尤其是水解和氧化反应的加剧,生成更多的有色物质,使织物泛黄。与 HDI 相比,芳香族的 TDI 的反应活泼性更高,以其为原料合成的整理剂中的异氰酸酯基更易发生水解和氧化反应,其反应

表 4 焙烘温度的影响

焙烘温度(°C)	110	130	150	170
CRA(W+F)°	205	214	224	226
TS%	99.0	102.9	103.1	98.2
WH%	99.6	97.0	87.0	71.3

注:整理剂 DPU 60g/l;碱性催化剂 5g/l。

机理如下:^[6]

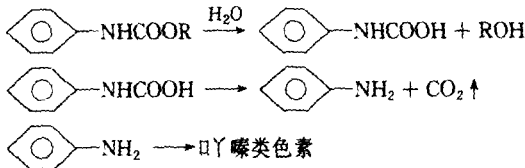


表 5 的结果证明了上述观点,所以在合成中应尽量选用 HDI。

表 5 含不同异氰酸酯的整理剂的性能

整理剂	CRA(W+F)°	WH%
HDI 基(低活泼性)	219	89.0
TDI 基(高活泼性)	230	79.2

注:整理剂 60g/l;碱性催化剂 5g/l;焙烘条件 150°C × 2.5min。

4. 与 DM DH EU 类整理剂的比较与混用
如表 6 所示,整理剂 DPU 整理织物的折皱回复角已达到较高水平,可与常用的 DM DH EU 类整理剂相比较。

表 6 不同整理剂的性能比较

整理剂的种类	Pormafresh	Arkofix	Fixapret	Nupwell	整理剂
	ULF	NDS	COF	SDP-1	DPU
CRA(W+F)°	229	220	218	194	224

注:整理剂 60g/l;在整理剂 DPU 场合,使用碱性催化剂 5g/l;其他场合,使用 MgCl₂ · 6H₂O 15g/l;焙烘条件 150°C × 2.5min。

图 1 和图 2 给出了使用不同浓度的整理剂 DPU 和 ULF 整理织物的折皱回复角和白度的变化。图 1 说明,在整理剂浓度较低(<80g/l)时,DPU 整理织物的折皱回复角较 ULF 高,而当浓度继续增大时则相反。图 2 说明,在各种浓度下,DPU 整理织物的白度明显低于 ULF,这是由聚氨酯自身的化学性质和使用碱性催化剂

所致,改用中性催化剂后会有所改善。

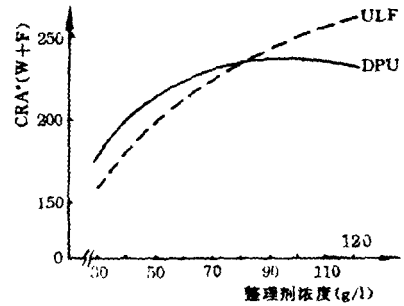


图 1 整理剂浓度与折皱回复角的关系
DPU:碱性催化剂 5g/l;
ULF: MgCl₂ · 6H₂O 15g/l;
焙烘条件 150°C × 2.5min(下同)。

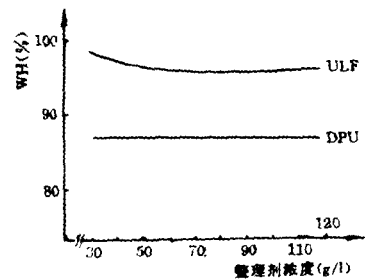


图 2 整理剂浓度与白度的关系

为弥补整理剂 DPU 的不足,扩大其应用范围,我们对其与 DM DH EU 类整理剂的混合使用的可能性进行了研究。相容性实验表明,这两种整理剂可以相容,关键是整理剂 DPU 与 DM DH EU 类整理剂的常用催化剂如氯化镁或含有镁离子的复合催化剂相容性差,易形成沉淀而导致整理液失效。为此自制了防沉淀剂 DAO,其可以防止沉淀产生,整理液稳定均匀。

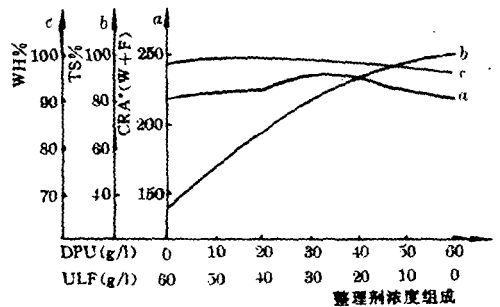


图 3 整理剂不同配比与性能的关系
中性催化剂 5g/l; MgCl₂ · 6H₂O 15g/l;
防沉淀剂 DAO 10g/l;焙烘条件 150°C × 2.5min。

在研究中,设定整理剂的总浓度为 60g/l,考察了两种整理剂不同配比与整理织物性能的关系。如图 3 所示,两种整理剂的混合比例对织物折皱回复角的影响不大,折皱回复角仅在两者用量较为接近时略为显著(参见曲线 a)。但是随整理剂中 DPU 比例的增加,强度保持率明显升高(参见曲线 b)。这证明 DPU 具有一定的树脂整理添加剂的功能,因为 DPU 在织物上形成的薄膜不仅具有弹性,而且柔软光滑,可改善织物中纱线承受外力的状态,减少织物因受 DM DH EU 类整理剂 ULF 造成的应力集中现象。因此我们认为这是整理剂 DPU 的一个优点。另外,随整理剂中 DPU 比例的增加,织物的白度稍有降低,但是总体水平不低(参见曲线 C)。这与 ULF 的拼入和中性催化剂的添加有关。总之,通过两者的拼混,整理织物的各项性能得到较好的平衡。

五、结 论

1. 通过预聚反应和封闭反应合成的水系热反应型聚氨酯整理剂 DPU 可以作为棉织物防皱整理剂。

2. 在对棉织物进行整理时,整理剂 DPU 的使用浓度最好为 50~100g/l,浓度过高并不

利于织物折皱回复性的改善。

3. 碱性催化剂和中性催化剂都可使用,前者可能引起织物泛黄和整理液稳定性下降,但是经济易行,使用浓度为 5g/l 较为合适;后者催化效果好,但是价格较高。

4. 焙烘条件的加强会提高整理织物的折皱回复性,但是白度显著降低。因此焙烘温度不应高于 150℃,否则泛黄严重。

5. 在一定的浓度范围内,整理剂 DPU 整理织物的折皱回复性能达到 DM DH EU 类整理剂的水平,但在高浓度时则相差很大,需进一步研究。整理剂 DPU 可与 DM DH EU 类整理剂混用,在以氯化镁作催化剂时应添加防沉淀剂。两者的混用一方面可以减少 DM DH EU 类整理剂的释放甲醛和强度降低问题,而且整理织物手感柔软,不必使用添加剂;另一方面可以改善整理剂 DPU 的泛黄和高浓度使用时折皱回复性低下等问题。

参 考 资 料

- [1] 《Text. Chem. Col. 》,1993,25(3),52.
- [2] 《Amer. Dyest. Rep. 》,1992,81(4),42.
- [3] 《J. Appl. Polym. Sci. 》,1977,21,3427.
- [4] 《Text. Res. J. 》,1985,55(4),239.
- [5] 《聚氨酯工业》,1992, No. 12, P4.
- [6] 《染色工业》,1987,35(11),14.