

# 封端型水系聚氨酯抗静电剂的研制及应用

周向东 李纯清 桂陆军

(湖南工程学院化学化工系,湘潭,411104)

**摘要:**以 PEG-400 和 MDI 为主要原料,NaHSO<sub>3</sub> 为封闭剂,合成封端型水系聚氨酯,再与抗静电剂 TN 及相关助剂复配成一种耐久型的抗静电整理液,通过该整理液对涤纶织物的抗静电整理,探讨了整理效果,优化了整理工艺条件。

**关键词:**封端型水系聚氨酯 抗静电剂 涤纶织物 抗静电整理

中图分类号:TS 103.844 文献标识码:A

织物用聚氨酯处理除赋予织物柔软性外,还使织物具有透湿、防水、防缩、防皱、抗静电、抗起球、有弹性及光泽好等多种功能<sup>[1-2]</sup>。早在上世纪 50 年代,线型和交联型的聚氨酯纺织助剂已开始工业规模生产,但绝大部分是溶剂型聚氨酯,而溶剂型聚氨酯有毒、异味,易造成空气污染。70 年代后,水系聚氨酯类纺织助剂迅速发展,但主要用于织物涂层整理。80 年代,国外聚氨酯的研究和应用技术出现突破性进展,水系聚氨酯类纺织助剂已在染整加工中得到广泛应用。与国外相比<sup>[3]</sup>,国内关于聚氨酯类纺织助剂的研究相对较晚,最初侧重于织物涂层剂的开发,近年来已有关于涂料印花粘合剂、防皱整理剂以及亲水整理剂的报道<sup>[4-5]</sup>。

通过合成封端型水系聚氨酯,再加入配伍性良好的抗静电剂 TN 及有关助剂可制成一种耐久型抗静电复配物。目前,涤纶织物的抗静电整理普遍存在耐久性问题,将此抗静电剂用于涤纶织物整理时,在一定条件下解封闭,于催化剂作用下相互交联形成三维网状结构固着在织物上,其抗静电效果和耐久性较好。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、抗静电剂 TN(含固率 38.3%)(以上均为工业品);平均分子量为 400 的聚乙二醇(PEG-400)、丙酮、NaHSO<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub> 等(以上均为 CP 级)。经退浆的涤纶细旦丝织物(斜纹组织,经、纬丝细度均为 0.6941 D)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 封端型水系聚氨酯的合成<sup>[6]</sup>及其与抗静电剂 TN 的复配 将一定量的 MDI 加入到装有搅拌机、温度计、滴液漏斗和冷凝回流管的四颈瓶中,逐滴加入 PEG-400,控制反应温度和反应时间,并适当加入丙酮以降低反应混合物的粘度,再用 15%的

NaHSO<sub>3</sub> 溶液封闭,加入一定量的水使乳液均匀混合,最后脱去丙酮,得到封端型水性聚氨酯(含固率为 37%)。

将封端型水性聚氨酯和抗静电剂 TN 按一定比例混合,高速搅拌,充分混匀,即可得到抗静电剂复配物,该复配物呈白色乳状,均一、稳定。

1.2.2 整理工艺与配方 二浸二轧(轧余率 75%)→烘干(90℃×2 min)→焙烘(160℃×3 min)→皂洗→热水洗→冷水洗→烘干。

整理液配方:抗静电剂复配物 30 g/L, JFC 3 g/L, KH-560 20 g/L, 羟甲基纤维素 5 g/L。

1.2.3 耐洗性试验 在 SW-12 型耐洗色牢度试验机上进行。耐洗条件为:洗衣粉 2 g/L;纯碱 2 g/L;温度 40℃;时间 15 min/次;浴比 1:30。织物经洗净晾干后再测定有关指标。

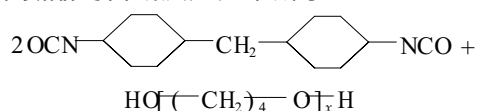
### 1.3 测试仪器

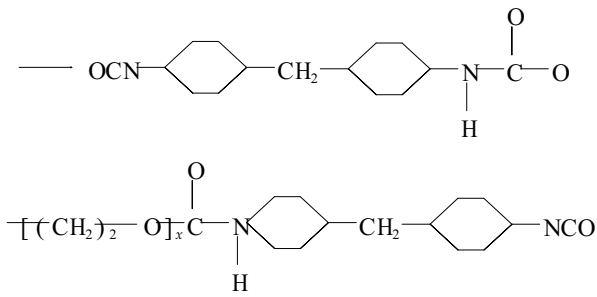
织物表面电阻( $R_s$ )的测定,在室温和相对湿度为 65%的条件下,按照 JB/T 5466-91 行业标准在 ZC-36 型高阻仪上进行测试。白度在 ZBD 型白度仪上测定;透气性在 YG461 型织物中压透气仪上测定;折皱回复角在 YG54 型织物折皱弹性仪上测定;织物断裂强力按 GB/T 3923.1-1997,在 YG7026-2500 织物强力仪上测定;红外光谱(IR)在 PE580B 型红外光谱仪上测试;扫描电镜(SEM)在 S570 型扫描电镜仪上测试。

## 2 结果与讨论

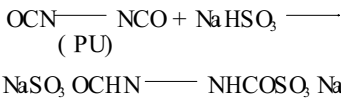
### 2.1 封端型水系聚氨酯抗静电剂的合成反应及作用机理

聚氨酯的合成反应如下所示:



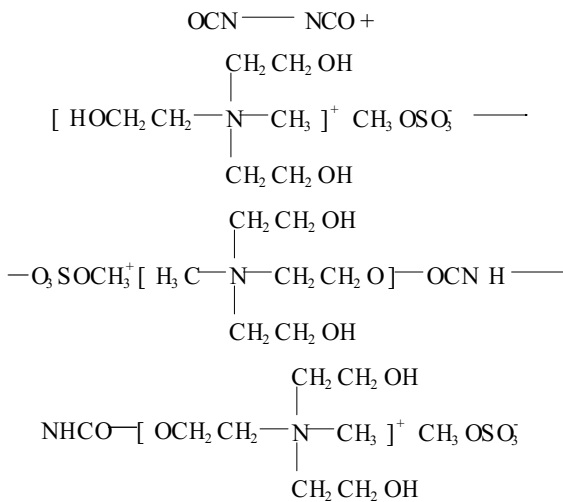


聚氨酯端基(—NCO)的封闭反应如下:



聚氨酯(PU)与抗静电剂(TN)成膜反应为:

封端基 PU 先在加热条件下解封,再与 TN 在涤纶纤维上交联成膜。



涤纶纤维抗静电整理前后扫描电镜照片如图 1。图 1 结果表明,经整理后涤纶纤维上包有整理剂

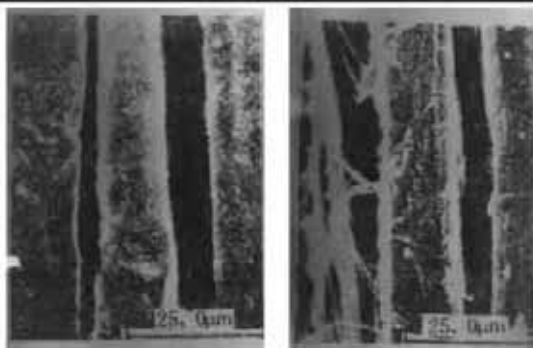


图 1 整理前后涤纶纤维纵向的 SEM 图

膜,从而增强了纤维表面抗静电能力。为了考虑封闭和解封结果,对试样做了红外光谱测试,试验结果如图 2。图 2 结果表明,曲线 1(未封闭的 PU 谱图)上—NCO 基的 2 280 cm<sup>-1</sup> 特征吸收峰非常明显,而在完全封闭的 PU 谱图(曲线 3)上,观察不到 2 280

cm<sup>-1</sup> 特征吸收峰,受热解封后的 PU 谱图(曲线 2)上,在 2 280 cm<sup>-1</sup> 处又重新出现了—NCO 基特征吸收峰。随着温度升高,2 280 cm<sup>-1</sup> 峰的强度会增大,最后与未封闭的聚氨酯 2 280 cm<sup>-1</sup> 处峰相当。

## 2.2 影响水系聚氨酯抗静电剂对涤纶织物整理效果的主要因素

### 2.2.1 水系聚氨酯与抗静电剂配比

在其它条件相同的情况下,水性聚氨酯和抗静电剂 TN 不同配比对涤

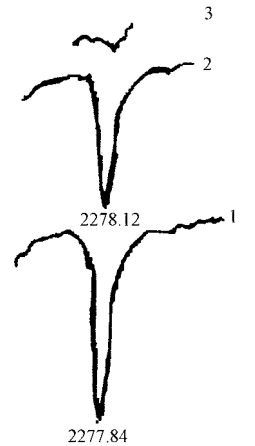


图 2 PU 封闭前后 IR 图

纶织物抗静电整理效果的影响如表 1。表 1 结果表明,若聚氨酯含量增加,会造成过多聚氨酯在织物表面的层积,织物抗静电耐洗性增强,但织物表面电阻增大,抗静电性有所下降;若抗静电剂含量增加,织物表面电阻稍有减小,抗静电性增强,但抗静电耐洗性相对下降。综上所述  $m(\text{PU}):m(\text{TN})=1:2$  时,各项性能指标相对较好。

表 1 不同配比对抗静电整理效果的影响

$m(\text{PU}):m(\text{TN})$ (质量比)	织物表面电阻/ $\Omega$	
	整理后	洗 20 次
0:1	$1.53 \times 10^{10}$	$3.78 \times 10^{12}$
1:1	$6.75 \times 10^9$	$9.36 \times 10^9$
1:2	$2.27 \times 10^9$	$2.41 \times 10^9$
1:3	$2.23 \times 10^9$	$2.39 \times 10^9$
2:1	$7.24 \times 10^9$	$7.21 \times 10^9$
3:1	$8.16 \times 10^9$	$8.19 \times 10^9$

注:原样表面电阻为  $4.35 \times 10^{12} \Omega$

### 2.2.2 焙烘温度

在其它条件相同的情况下,焙烘温度对涤纶织物抗静电整理效果的影响如图 3。图 3 结果表明,随着焙烘温度的升高,织物表面电阻下降,抗静电性及其耐洗性增强,当焙烘温度大于 160 ℃ 时,聚氨酯和抗静电剂相互交联成膜已充分,织物表面电阻下降较大且趋于平稳,抗静电性及耐久性较好。

### 2.2.3 焙烘时间

在其它条件相同的情况下,焙烘时间对涤纶织物抗静电整理效果的影响如图 4。图 4 结果表明,织物经整理和耐洗试验后的表面电阻随焙烘时间的增加而下降,织物抗静电性及其耐久性逐渐增强,当焙烘时间为 3 min 时,织物表面电阻

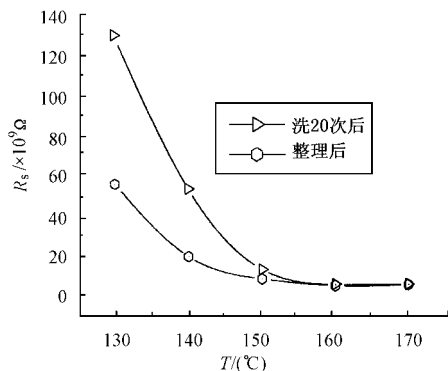


图 3 表面电阻随焙烘温度的变化曲线

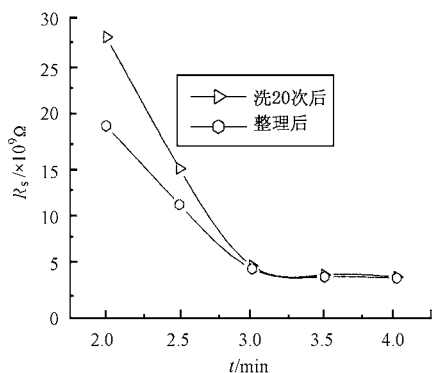


图 4 表面电阻随焙烘时间的变化曲线

基本不再变化,织物抗静电性及其耐久性较好。

2.2.4 添加剂 为了使水系聚氨酯抗静电剂复配物发挥出较好的整理效果,在整理液中加入羟甲基纤维素 5 g/L,渗透剂 JFC 3 g/L,偶联剂 KH-560 20 g/L,按前述工艺条件对织物进行整理,定为试样 2;在相同条件下,不加上述添加剂对织物进行整理,定为试样 1。试验结果如表 2。表 2 结果表明,在抗静电剂混合物中加入一定量的上述助剂,可提高织物抗静电性及其耐洗性,这是由于加入的少量偶联剂(KH-560)一端的环氧基或卤素与纤维素表面结合,而分子的另一端活性基团与含极性基团的抗静电剂分子结合,在基材与极性分子之间起“架桥”作用,从而加强了抗静电剂与纤维的粘结牢度,起到提高抗静电耐久性作用;加渗透剂(JFC)可提高整理液渗入到纤维内部的能力,而加入增稠剂(羟甲基纤维素),则是由于一般情况下直接制备的水性聚氨酯粘度小,用它对织物等多孔性基材进行整理,需要一定的粘度,以防止对基材的过分渗透,但应注意增稠剂品种及用量对所配制整理液稳定性与粘结性能的影响,增稠剂一般是亲水性的,对聚氨酯抗静电剂来说,少量的亲水性增稠剂不会影响抗静电膜的性能,反而因它具有一定的亲水性而达到提高抗静电性能的目的<sup>[1]</sup>。

表 2 添加剂对抗静电整理效果的影响

	整理后织物 表面电阻/ $\Omega$	织物耐洗试验后表面电阻/ $\Omega$		
		洗 5 次	洗 10 次	洗 15 次
试样 1	$1.82 \times 10^9$	$3.45 \times 10^9$	$3.97 \times 10^9$	$8.65 \times 10^9$
试样 2	$7.69 \times 10^8$	$8.31 \times 10^8$	$8.48 \times 10^8$	$9.32 \times 10^8$

### 2.3 涤纶织物经抗静电整理后的主要性能指标

采用水系聚氨酯抗静电剂复配物,并添加相关的助剂,按上述工艺条件对涤纶织物进行抗静电整理,织物整理前后的主要性能指标变化如表 3。

表 3 织物经水系聚氨酯抗静电剂整理后的主要性能指标

	白度	透气性 ( $L/m^2 \cdot s$ )	折皱回复角( $^\circ$ ) (经+纬)	表面电阻 ( $\Omega$ )	织物断裂 强力(N)
未整理	88.4	127	235	$4.35 \times 10^{12}$	496
整理后	85.6	118	227	$2.23 \times 10^9$	488

表 3 结果表明,涤纶织物经水系聚氨酯抗静电剂整理后,其抗静电性能明显增强,织物手感变好,但织物白度、透气性、断裂强力等稍有下降。

### 3 结 论

1. 合成了水系聚氨酯,利用其与抗静电剂 TN 的良好配伍性,并添加有关的助剂,制成了一类新型抗静电剂的复配物,其抗静电性、耐久性较好。

2. 采用水系聚氨酯抗静电剂复配物整理涤纶织物,当  $m(\text{PU}): m(\text{TN}) = 1:2$  (质量比),焙烘温度为  $160^\circ\text{C}$ ,焙烘时间为 3 min,并加入 JFC 3 g/L, KH-560 20 g/L,羟甲基纤维素 5 g/L 时,织物抗静电整理效果较佳。但织物白度、透气性、断裂强力等稍有下降。

3. 经封端后的水系聚氨酯比较稳定,IR 表明 PU 封闭与解封闭效果明显,SEM 表明 PU 分子与 TN 分子通过化学键结合,在纤维表面形成网状结构的膜,提高了涤纶织物的抗静电效果及耐久性。

### 参 考 文 献

- 董永春. 聚氨酯类纺织助剂及其应用. 聚氨酯工业, 1992(4): 14~20.
- 王克乾. 水乳型聚氨酯织物涂层剂的生产和应用. 印染助剂, 1997(5): 23~26.
- Menachem Lewin Stephen B. Synthesis of Waterborne Polyurethane. Functional Finishes, 1994: 137~140.
- 于浩. 封闭型聚氨酯的制备及性能. 聚氨酯工业, 1998(1): 20~23.
- 徐穆卿. 抗静电整理剂. 印染, 1993(4): 43~45.
- 山西化工研究所. 聚氨酯弹性手册. 北京: 化学工业出版社, 2001.