

水性聚氨酯类染整助剂及其应用

张瑞萍, 杨静新, 朱国华, 管永华

(南通工学院, 江苏 南通 226007)

摘要:介绍了水性聚氨酯类染整助剂的分类和常用制备方法及水性聚氨酯助剂在纺织品染色、印花及整理加工中的应用进展。

关键词:水性聚氨酯; 染整助剂; 制备; 应用

中图分类号: TS190.02

文献标识码: B

文章编号: 1003-1456(2004)05-0025-04

聚氨酯全称聚氨基甲酸酯 (polyurethane, 简称 PU), 是分子结构中含有氨基甲酸酯—NHCOO—链接的高分子化合物。1950 年左右, 聚氨酯作为纺织品整理剂在欧洲出现, 通常为溶剂型产品, 与交联剂、涂料拼混用于纺织品的涂层。近年来, 随着人们环保意识的增强和各国环保立法的出台, 水性聚氨酯 (water-borne polyurethane, WBPU) 的研究和应用技术出现突破性进展, WBPU 正逐步取代溶剂型聚氨酯, 特别是欧美和日本, 还相继开发了系列产品。

水性聚氨酯, 以水为介质, 安全不燃烧, 无公害。它保留了传统溶剂型聚氨酯的优良性能, 如能赋予织物优良的柔软度、丰满感, 耐洗、耐磨, 回弹性好, 爽滑, 手感好, 抗静电等, 因此水性聚氨酯染整助剂的研究开发和应用得到广泛而迅速的发展。但国内关于水性聚氨酯纺织整理剂的研究开发相对落后, 表现为品种少, 性能、质量差, 和国外同类产品相比差距较大。

1 水性聚氨酯整理剂分类

水性聚氨酯的形态对其流动性、成膜性及加工织物的性能有重要影响。一般分为 3 种类型,

即水溶型、胶体分散型和乳液型。由于它们对纤维织物的浸透性和亲和力不同, 因此在纺织品染整加工中的用途也有差别, 其中以水溶型和乳液型产品较为常用。

另外, 水系聚氨酯又有反应型和非反应型之分, 虽然它们的共同特点是分子结构中含有异氰酸酯基, 但前者是用封闭剂将异氰酸酯基暂时封闭, 在纺织品整理时复出, 相互交链反应形成三维网状结构而固着在织物表面。

根据乳化系列分类, 水性聚氨酯可分为外乳化型和自乳化型。外乳化型又称为强制乳化型, 系将疏水性聚氨酯用外加乳化剂强制乳化而成。自乳化型又称内乳化型, 在制备时不必另加乳化剂, 而是采用称为内乳化剂的亲水性单体, 赋予聚氨酯若干亲水基团, 使其自行乳化而成水性产品。

按固化特性分类, 聚氨酯可分为热固性和热塑性; 按离子性分类, 可分为阴离子、阳离子、非离子和两性型; 按低聚物多元醇分类, 可分为聚酯型和聚醚型; 按异氰酸酯的母体结构, 可分为脂肪族和芳香族; 按整理功能可分为水性聚氨酯防皱剂、固色剂、胶粘剂、防水透湿涂层剂、仿麂皮整理剂及抗静电剂等。

2 制备方法

2.1 外乳化法

先制成适当分子量的聚氨酯预聚体或其溶液, 然后在搅拌时加入乳化剂。在强烈剪切作用下将其分散于水中, 依靠外部机械力制成聚氨酯乳液。常将这种乳液用扩链剂进行扩链, 生成高

收稿日期: 2003-09-12

基金项目: 江苏省高校自然科学研究计划项目, 编号为 03KJB540102

作者简介: 张瑞萍 (1964-), 女, 工学硕士, 南通工学院化工系轻化教研室主任、副教授, 长期从事纺织品染整教学和相关科研工作。

分子量的聚氨酯乳液。制备的关键在于选择合适的乳化剂。由于外乳化法制得的聚氨酯乳液存在稳定性差,使用较多的乳化剂等缺陷,应用有限。

2.2 自乳化法

在聚氨酯结构中引入一些亲水基团,使其具有一定的亲水性,不外加乳化剂,凭借这些亲水基团使之乳化,从而制成水性聚氨酯。通过调节树脂中的亲水基团与疏水基团的比例,可以制得多种类型的水分散性聚氨酯和水溶性聚氨酯。亲水基团的引入方法可采用亲水单体扩链法、聚合物反应接枝法以及将亲水基团直接引入大分子聚合物多元醇的方法。自乳化法水性聚氨酯稳定性高,乳液粒直径小,成膜和粘附性好。

2.2.1 丙酮法

先由大分子多元醇与二异氰酸酯反应,制得含端基(—NCO)的高粘度预聚物,加入某些低沸点溶剂,如丙酮,使体系粘度降低,然后用亲水单体进行扩链,在高速搅拌下加入水,通过强力剪切作用使之分散于水中,乳化后减压蒸馏回收溶剂,即可制得聚氨酯水分散体系。由于此法用丙酮作溶剂,故又称“丙酮法”。

该法在均相中进行反应,易控制,适用性广,产品质量高,重复性好。但需耗用大量有机溶剂,工艺复杂,成本高,效率低,不利于工业化大生产。

2.2.2 预聚体分散水中扩链法

含端基(—NCO)的预聚物当分子量不太大时其粘度较小,不加或加入很少量的溶剂,先用亲水单体将其部分扩链,在高速搅拌下将其分散于水中,再用反应性高的二胺类物质在水中进行扩链,生成高分子量的水性聚氨酯。此方法适合于脂肪族多异氰酸酯,反应活性低,与水反应慢,预聚体分散于水中后用二胺扩链时受水的影响小,工艺简单,便于连续化生产。

2.2.3 熔融分散缩聚法

此法是先合成带有离子基团和端基(—NCO)的预聚物,经季铵化和羟甲基化处理后,在熔化状态下将其分散于水中制成聚氨酯乳液。此法工艺简单,易于控制,不需特殊设备和大量溶剂,避免了分子量因快速升温带来的问题。但甲醛反应不易控制,不能排除副反应。

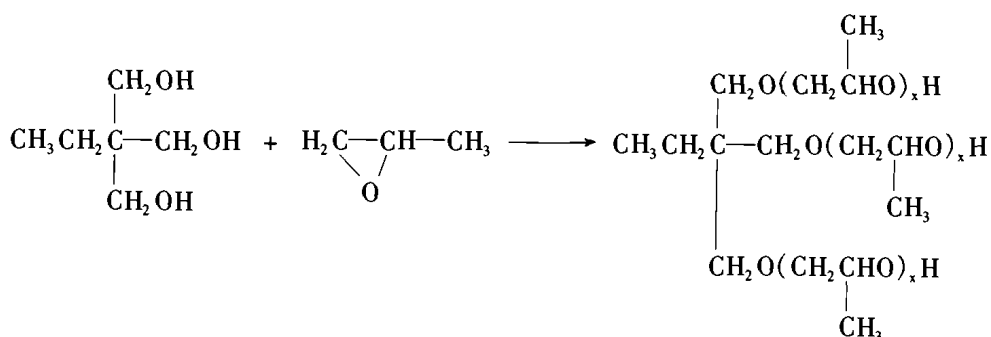
2.2.4 保护端基(—NCO)法

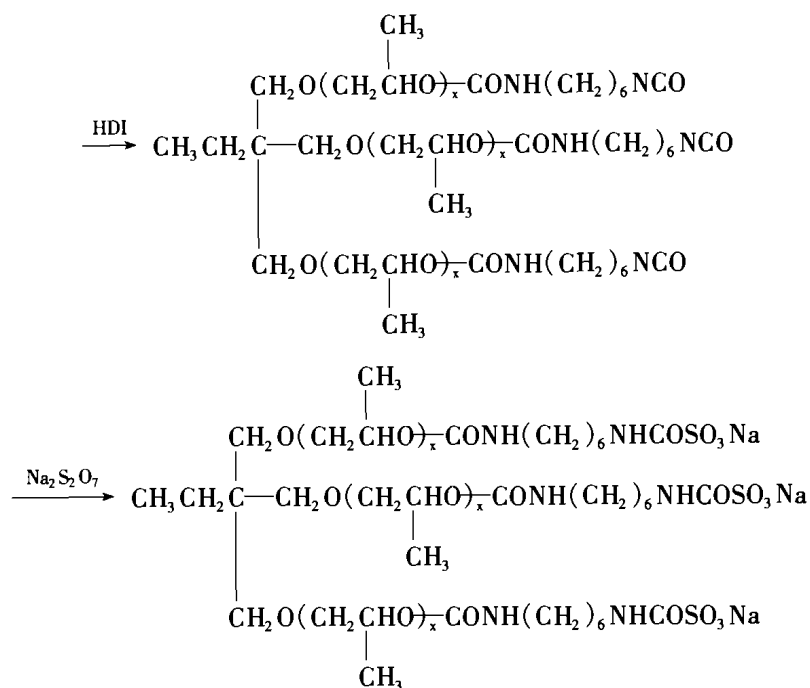
端基为异氰酸酯的聚氨酯遇水将发生扩链反应,在放出二氧化碳的同时,形成脲基。所以,在乳化前先用封闭剂(如前述)将预聚物的端基团(—NCO)保护起来,使其失去活性,再加入扩链剂和交联剂共乳化制成乳液。应用时,通过加热而解封出来的预聚体端基团(—NCO)与交联剂反应,形成网络状的聚氨酯涂膜。

此法的关键是选择解封温度低的高效封端剂。封端法是制备水性聚氨酯涂料、粘合剂等较好的方法。

反应性水性聚氨酯一般是水溶性聚氨酯,近年来引人注目。这是因为它不仅易于引入各种功能基团,赋予织物多种功能,而且因是齐聚物,分子量低,对纤维的渗透性和扩散性高,遇热反应,在纤维表面交联成膜,耐久性强。国外代表性产品有德国 Bayer 公司的 Synfhappret BAP,日本第一制药的 Elastron 系列等。国内尚处于试验阶段。

有关 BAP 水溶性聚氨酯的合成方法是首先用三羟甲基丙烷和环氧丙烷在催化剂条件下进行共聚,聚合成低聚物,然后与过量 5%~10% 的异氰酸酯(如 HDI)反应,得到端基为异氰酸酯的聚氨酯预聚体,最后在低级醇和水的混合溶剂中与焦硫酸钠进行封端反应得到水溶性聚氨酯溶液。主要反应式如下:





3 水性聚氨酯在染整加工中的应用进展

3.1 染色印花助剂

水性聚氨酯可作为涂料轧染、涂料印花及特种印花(主要是透明印花和消光印花)粘合剂。目前有报导用亚硫酸氢钠作封闭剂的水性热反应型涂料染色粘合剂。利用水性聚氨酯上的活泼基团可与纤维及染料反应的特性,作为显著改善染色牢度的固色剂(东华大学有研究报道)。以阳离子型水分散性聚氨酯作为染前处理剂,可改进织物和无纺织物的可染性。

3.2 功能整理助剂

水性聚氨酯无甲醛,成膜又具有较好的弹性,是替代或部分替代氨基树脂的一种较好的无甲醛防皱整理剂。近年来,出现水溶性热反应型产品,如德国 Bayer 的 BAP,日本第一制药的 Elastron MF-9。浸轧在棉布上后经烘干、焙烘,可显著提高加工织物的折皱回复角。采用 2 种不同水性聚氨酯的混合物浸渍 T/C 混纺织物,可使其同时获得柔软性、抗皱性和拒水性。有报导通过对水溶性有机硅柔软剂进行封端 PU 改性,产品的应用性能明显改善,特别是织物的弹性和耐久性效果尤佳。

在蛋白质纤维的整理中,用于丝织物,可达到柔软、耐磨和抗皱等优良服用性能,东华大学等单位有水溶性聚氨酯的合成及应用于丝绸防皱的报道。用作羊毛加法防毡整理剂,工艺简单,不需氯化或氯化预处理,与毛用染料及助剂具有较好的

配伍性,具有极佳的防毡缩效果,而且能改善羊毛织物的弹性和起毛起球性。国外产品有日本的 Elastron BAP 和 Bayer 的 Synffhappret BAP 等。

离子型聚氨酯含有大量的极性基团,是良好的织物抗静电和亲水整理剂。有报导用水溶性聚氨酯与含活泼氢的阳离子表面活性剂反应生成高分子化合物,是一种新耐久性抗静电剂,具有良好的渗透性,适用于涤纶、锦纶的抗静电和亲水整理。

可作为仿真整理剂。用于仿鹿皮整理,其加工织物皮感强、丰满厚实、韧性好且通气透湿,如产品 Elastron F-29 或 C-52。还可用于仿麻整理,最大的特点是耐洗性强,这是由于其分子量低,对织物渗透性强,可与纤维反应和自身交联反应成膜,其中产品 M-2076 是聚氨酯的天然多糖改性物,不会引起染料褪色,而且还能改善整理品的吸水性,是高级仿麻整理剂。

可作防水透湿涂层整理剂。如用水性聚氨酯涂饰的尼龙产品,具有高透湿性和排水性能。这是由于水性聚氨酯结构中含有大量的极性基团,成膜性好,可在织物上形成耐久性拒水薄膜。也正是由于这些极性基团的“化学阶梯石”作用,以及水分子通过聚氨酯结构中无定形区迁移和扩散,而使涂层织物具有透湿性。

作为纺织品纳米整理材料的分散介质。纳米材料具有特殊的抗紫外线、吸收和反射红外线、抗

老化、高强度和韧性、良好的导电和静电屏蔽效应、强的抗菌消臭和吸附能力等特性,因此将纳米材料与纺织品进行复合可以制成各种功能纺织品,是纺织品功能整理的发展方向,要把具有这些特定功能的纳米级材料牢固地整理到纤维或纺织品上需要一种介质,这种介质要既能很好地分散纳米级功能材料,防止纳米级材料在介质中进行团聚,即纳米微粒的团聚(这是纳米材料应用于纺织品中一个比较棘手的问题),又能与纺织品有很好的结合力,还要不改变纺织品原有的风格手感。目前对这种用于纺织品纳米整理材料的分散介质(连续相)研究还比较少。我们通过分析和资料的查阅,发现带有端基活性经过改性的水溶性聚氨酯能作为纳米材料的分散介质,因为聚氨酯具有优良的手感,聚氨酯中的一NCO 具有很高的反应活性,本身分子能够聚合形成大分子,同时又能与纤维上的—NH₂、—NH、—OH、—COOH 等基团反应,其本身就是能赋予织物各种功能的整理剂;另一方面,有资料表明,纳米材料能够很好地分散在水溶性聚氨酯溶液中而不改变纳米材料原有的性质。我们正在进行有关改性水溶性聚氨酯及其对纺织品纳米整理材料分散性能方面的研究,以促进纳米功能材料在纺织品染整加工领域的实际应用。

4 结语

水性聚氨酯能满足纺织品功能性和流行性整

理的要求,并且无污染问题,是具有强劲发展势头的纺织品整理剂。与国外相比,国内研究起步晚,发展缓慢,存在原料品种少、理论研究不足和开发应用不够等问题。例如,许多亲水性单体(2,2-双羟甲基丙酸等)国内无生产;国产聚醚和聚多元醇品种少,活性不稳定,使预聚反应难以控制,缺乏专门用于合成水性聚氨酯的大分子多元醇。今后,应加强化工基础配套工作和理论研究,开发品种多样化、结构功能化的复合型聚氨酯纺织助剂,满足纺织品多功能高质量的整理要求。

参考文献:

- [1] 董永春,滑均凯. 纺织品整理剂的性能与应用[M]. 北京:中国纺织出版社,1998.
- [2] 曹方,等. 水性聚氨酯[J]. 高分子通报,1999,(4):156-157.
- [3] 贾战旭. 水性聚氨酯的制备[J]. 黎明化工,1994,(2):1-5.
- [4] Leeder J D, Rippon J A. Changes induced in the properties of wool by specific epicuticle modification[J]. J. S. D. C., 1985, 101: 11-16.
- [5] Choi HM, Myung Ja Park, Kyung Wha Oh. Non-formaldehyde crease-resistant finishing of silk with glyoxal[J]. Textile Chemist and Colorist, 1998, 30(12): 41-45.
- [6] Karl-Ludwig N. Waterborn polyurethanes[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(1-4): 131.
- [7] Lee SY, Lee JS, Kim B K. Preparation and properties of water-borne polyurethanes[J]. Polymer International, 1997, 42(1): 67-76.
- [8] Satguru R, Mahon J Mc, padget, J C, Coogan R C. Aqueous polyurethanes for surface coatings[J]. Surface Coating International, 1994, 77(10): 424-431.

Waterborne polyurethane and its application in dyeing and finishing of the textile material

ZHANG Rui-ping, YANG Jing-xin, ZHU Guo-hua, GUAN Yong-hua

(Nantong Institute of Technology, Nantong 226007, China)

Abstract: A finishing agent, waterborne polyurethane, was introduced in this paper, involving its kinds, preparation and the development of its application in dyeing and finishing of the textile material.

Key words: waterborne polyurethane; water-soluble polyurethane; finishing agent; application; preparation