

季胺化阳离子水性聚氨酯制备及其 对活性染料的固色性能

张梦月^{1,2}, 刘俊琦^{1,2}, 刘玉峰³, 权衡^{1*}

(1. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430073; 2. 武汉纺织大学(丽源)研究生工作站, 湖北 松滋 434200;
3. 海宁市德奥助剂有限公司, 浙江 海宁 314400)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-丁二醇、N-丁基二乙醇胺为硬单体, 混合聚醚为软单体, 羟烷基聚硅氧烷为改性单体, 制备了一组具有较高化学活性的有机硅改性阳离子水性聚氨酯活性染料湿摩擦牢度提升剂, 研究了活性聚氨酯高分子的季胺化程度对湿摩擦牢度提升剂性能的影响。研究结果表明: 季铵盐结构使得聚氨酯大分子表现出优异的耐酸、耐碱稳定性; 较高阳离子强度的聚氨酯大分子并不利于其固色纺织品湿摩擦牢度的改善。

关键词: 阳离子聚氨酯; 季胺化; 有机硅; 活性染料; 湿摩擦牢度

中图分类号: TS193.632

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2014)06-0024-04

活性染料因其优秀的染色性能一直是纤维素染色的重要染料之一^[1]。但是活性染料在深浓色产品上存在湿摩擦色牢度较差的问题, 限制了其在纺织服装面料中的应用^[2]。近年来, 国际市场对染色纺织产品的环保性和品质提出了更高的要求, 而传统的高分子类固色剂不但有甲醛释放且严重恶化纺织品的柔软手感, 研究一种新型绿色环保的纺织助剂已迫在眉睫^[3]。

本实验以有机硅单体对阳离子水性聚氨酯进行化学改性, 采用本体聚合的方法合成一种具有较强反应活性和适度季铵盐结构的有机硅改性水性聚氨酯齐聚物, 并评价了助剂的主要应用性能。

1 实验部分

1.1 试剂、织物及仪器

试剂: 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃二醇(PTMG/Mn=1000)、聚醚二醇(N220/Mn=2000)、聚醚三醇(ZC330/Mn=3000)、端羟基聚硅氧烷(PPC/Mn=2200)、硅烷偶联剂(KH-550)均为工业品; N-丁基二乙醇胺(NBEA)、1,4-丁二醇(BDO)、溴丁烷均为化学纯试剂; 乙酸二丁基二月桂酸锡(DBTDL)为分析纯试剂。

织物: 纯棉织物 13.1tex × 13.1tex、120根/10cm × 100根/10cm; 活性红 B-3BF 染色织物(染料用量 5%)。

仪器: YW-200A 自动界面张力仪、TGL-16G 台式高速离心机、Nanotracs 激光粒度分析仪、LFY-208 摆动式柔软度测试仪、Y571N 摩擦刷洗色牢度仪。

1.2 聚氨酯固色剂的制备

将混合聚醚多元醇于 110℃、-0.01MPa 的条件下抽真空脱水 1.5-2 小时; 体系降温至 60℃后, 投入异佛尔酮二异氰酸酯、催化剂乙酸二丁基二月桂酸锡并逐渐升温 85℃, 反应 2.5 小时; 降温至 40℃后, 在 1 小时内分多次均匀加入阳离子扩链剂 N-丁基二乙醇胺和非离子扩链剂 1,4-丁二醇; 升温至 60℃保温反应 1 小时; 将体系降温至 40℃, 在 10 分钟内均匀投入硅烷偶联剂; 升温至 50℃, 保温反应 0.5 小时; 最后升温至 55℃并加入季胺化试剂溴丁烷, 反应 0.5 小时左右; 中和、乳化、备用。

1.3 固色工艺

两浸两轧工作液 — 脱水 — 100℃烘干 — 140℃焙烘 3 分钟。

*通讯作者: 权衡(1971-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 纺织品染整新技术及纺织品印染理论与工艺。

1.4 性能测试

1.4.1 耐酸碱稳定性

在两支试管中分别取 5mL 乳液, 向其中分别逐滴加入 10% 的 NaOH 和 HCl 溶液, 剧烈震荡。观察乳液的变化情况, 并记录稳定 pH 范围。

1.4.2 耐电解质稳定性

取 40g/L 的提升剂乳液 16ml 于刻度试管中, 缓慢加入 4mL 0.5% 的 MgCl₂ 溶液, 充分摇匀后置于恒温 100℃ × 1h, 观察乳液情况并记录。

1.4.3 乳液离心稳定性

离心加速试样乳液, 转速 3000r/min、离心沉降 15min, 观察乳液状态变化。

1.4.4 湿摩擦牢度的测定

参考标准 GB/T 8424.3-2001 《纺织品色牢度试验色差计算》进行^[4]。

1.4.5 乳液界面张力测试

配置 40g/L 的助剂乳液并将 pH 值调节为 5-8, 测试其界面张力。

1.4.6 乳液粒径及尺寸分布

采用激光粒度分析仪对水性聚氨酯乳液的粒径进行分析。

1.4.7 样品色差的测定

参考标准 GB/T 8424.3-2001 《纺织品色牢度试验色差计算》进行^[5]。

1.4.8 柔软度的测试

剪取试样 20cm × 5cm, 用摆动式柔软度测试仪测其柔软度, 将试样的一端固定于仪器的旋杆上并自然下垂, 启动电源使转盘开始转动, 记录织物的另一端脱离固定杆时指针的刻度, 即为柔软度。

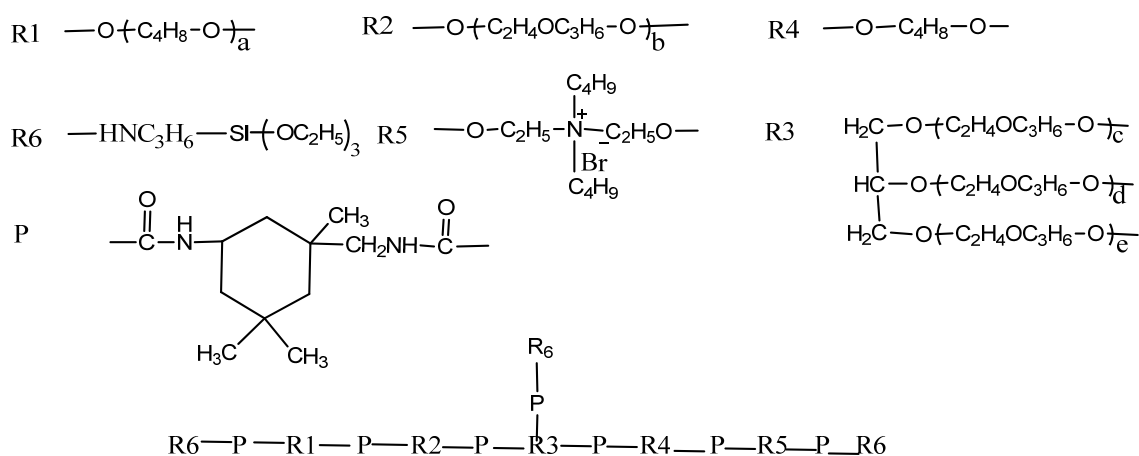
1.4.9 织物亲水性测试

将固色处理后的染色织物室温回潮 24h, 将其平铺于烧杯口; 在 1cm 高度滴一滴去离子水并记录水滴与白布接触到反光面消失的时间。

2 结果与讨论

2.1 固色剂的结构设计

向聚氨酯大分子中引入有机硅链节可以赋予阳离子水性聚氨酯胶膜优异的柔韧性和适度的拒水性; 同时, 以偶联剂对聚氨酯大分子齐聚物进行活性封端, 可制备出分子量较小、分布较窄的反应型聚氨酯大分子, 有利于助剂乳胶粒向纤维表面的扩散和吸附。



此外, 考虑到聚氨酯高分子的阳离子性不但决定其乳液性能, 而且对助剂分子与纤维之间的亲和力和吸附能力有显著影响。为此, 我们设计并制备了一组具有不同季铵型阳离子强度的聚氨酯样品。

表 1 季铵型阳离子水性聚氨酯结构特征

编 号	Q-1	Q-2	Q-3
软单体 %	65	65	65
硬单体 %	35	35	35
有机硅链节 %	23	23	23
聚醚链节 %	42	42	42
阳离子扩链剂 %	8.0	8.0	8.0
季胺化程度 %	100	50	0

2.2 试样乳液的稳定性

表 2 试样乳液稳定性

助剂编号	耐电解质	离心稳定性	耐酸碱稳定性				
			pH2	pH4	pH6	pH8	pH10
Q-1			良	优	良	一般	较差
Q-2	无变化	无沉淀	良	优	良	一般	较差
Q-3			良	优	一般	一般	较差

从表 2 可以看出, 聚氨酯微乳液的耐电解质和离心稳定性均较好, 季胺化程度的减弱并没有对助剂的耐电解质性能和稳定性产生影响。

事实上, 助剂的亲水性源自于大分子中较高比例的聚醚链节和叔胺或季铵盐结构单元的双重贡献。聚氨酯分子中的聚醚链节含量较高, 这种非离子的亲水性结构保证了助剂乳液良好的耐电解质稳定性; 同时, 聚氨酯大分子中叔胺、季铵盐结构单元及其相对较小的分子量都更进一步地提高了助剂分子的亲水性, 尤其是季铵盐结构使得聚氨酯大分子在较宽的酸碱环境下均带有正电荷, 表现出优异的耐酸碱稳定性。

当然, 随试样季胺化程度逐渐降低, 在碱性环境中, 聚氨酯大分子阳离子性减弱, 水合能力随之减弱, 乳液耐碱性降低。

2.3 试样界面张力及粒径分布

表 3 试样界面张力及粒径分布

测试 pH 值	pH5	pH6	pH7	pH8	
Q-1	界面张力(Dyn/cm)	48.3	47.6	46.4	47.3
	粒径分布 (nm)	34-520	33-402	35-417	35-394
Q-2	界面张力(Dyn/cm)	45.9	44.9	46.8	43.7
	粒径分布 (nm)	38-376	38-435	35-309	37-418
Q-3	界面张力(Dyn/cm)	43.6	42.3	45.1	43.7
	粒径分布 (nm)	44-531	32-457	36-417	34-381

可以看出, 随助剂季胺化程度的逐渐减小, 试样乳液的界面张力变化不大。这是因为乳液的表面性能主要取决于分子中有有机硅链节的长度和含量, 与分子阳离子强度的关系不大。同时, 正如 2.2 中分析的那样: “助剂的亲水性源自于大分子中较高比例的聚醚链节和叔胺、季铵盐结构单元的双重贡献”, 加之本助剂为聚氨酯大分子齐聚物, 分子量较小。因此, 无论聚氨酯大分子季胺化程度的大小, 助剂分子均具有足够的亲水性, 因此乳液胶粒的粒径及其分布没有明显区别。

2.4 试样主要应用性能

从表 4 可以看出, 随着助剂大分子季胺化程度的逐渐降低, 固色后染色纺织品的湿摩擦牢度有改善的趋势; 同时, 季胺化程度越小的固色剂对织物颜色的影响越小。这是由于当叔胺扩链剂的用量较高时 (8.0%), 助剂大分子已经具有足够的阳电性, 可大量吸附于纤维表面。若继续增大助剂的季胺化程度, 反而会由于助剂分子之间较大的斥力作用导致助剂分子不能有效地吸附于纤维表面, 从而造成助剂难以在

纤维表面形成连续胶膜。

此外, 由于助剂大分子结构中具有较高含量的长链聚硅氧烷链节, 用量较小时, 对织物的柔软手感影响较小。

表4 染色织物主要应用性能评定

助剂编号	测试项目	助剂用量(g/L)			
		0	10	20	40
Q-1	湿摩擦牢度/级	1-2	1-2	2	2-3
	总色差 ΔE	0	0.62	1.14	1.33
	手感评价	柔软	柔软	较软	稍硬
Q-2	湿摩擦牢度/级	1-2	1-2	2	2
	总色差 ΔE	0	0.18	0.65	1.16
	手感评价	柔软	柔软	较软	稍硬
Q-3	湿摩擦牢度/级	1-2	2	2-3	2-3
	总色差 ΔE	0	0.13	0.50	1.00
	手感评价	柔软	柔软	较软	稍硬

3 结 论

(1) 阳离子水性聚氨酯齐聚物微乳液的耐电解质和离心稳定性均较好, 随助剂分子季铵化程度的降低, 其乳液耐碱性有所降低。

(2) 叔胺型阳离子扩链剂较高时, 随助剂大分子季铵化程度的降低, 固色后染色纺织品的湿摩擦牢度有改善的趋势。

(3) 季铵化程度较小的阳离子聚氨酯固色剂对织物颜色的影响也较小。

参考文献:

- [1] 宋心远. 活性染料及其染色的近年进展(一)[J]. 印染, 2002, (2): 45-49.
- [2] 陈荣圻. 提高活性染料深浓色染色织物湿摩擦牢度[J]. 印染, 2004, (7): 20-22.
- [3] 丁长波, 王雪燕, 赵振河. 活性染料染色织物湿摩擦牢度的影响因素及提升措施[J]. 纺织导报, 2014, 02: 60-62.
- [4] 中华人民共和国国家标准. GB/T3921-1997, 纺织品皂洗牢度测试方法[S].
- [5] 中华人民共和国国家标准. GB/T8424. 3-2001, 纺织品牢度试验色差计算[S].

Preparation of Quaternized Cationic Waterborne Polyurethane and its Fixative Performance on Reactive Dyes

ZHANG Meng-yue^{1,2}, LIU Jun-qi^{1,2}, LIU Yu-feng³, QUAN Heng¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430073, China;

2. Workstation of Wuhan Textile university(LIYUAN) graduate student, Songzi Hubei 434200, China;

3. HaiNing DeAO Auxiliaries Co., Ltd, HaiNing ZheJiang 314400, China)

Abstract: A set of silicon-modified cationic waterborne polyurethane reactive dyes wet rubbing fastness agent having high activity is prepared by isophorone diisocyanate, 1,4-butanediol, N-butyl diethanolamine as hard monomer, mixed polyether as soft monomer, hydroxyl alkyl polysiloxane as modified monomers. The effects that quaternary amination degree of the reactive polyurethane polymer have on the wet rubbing fastness ascend agent are studied. The results prove that quaternary ammonium salt structure make polyurethane macromolecules show excellent resistance to acid and alkali stability; however, the polyurethane macromolecules of strong cationic strength are not conducive to improve the fixation textile wet rubbing fastness.

Key words: Cationic Polyurethane; Quaternary Amination; Organ Silicon; Reactive Dyes; Wet Rubbing Fastness