

环保型水性聚氨酯的合成及应用研究

李春¹ 郑光洪¹ 郭荣辉² 姜绶祥²

(1 成都纺织高等专科学校印染研究所, 成都 611731; 2 香港理工大学纺织与制衣学院, 香港, 九龙红磡)

摘要: 聚醚多元醇与异佛尔酮二异氰酸酯以及二羟甲基丙酸等单体在无溶剂的情况下进行预聚-封端制得环保型水性聚氨酯。在二羟甲基丙酸用量不变的情况下, 研究了 $-NCO/-OH$ (R 值)、投料方式等对乳液及其胶膜性能的影响; 并对织物整理进行了一系列应用研究, 给出了织物整理工艺较合理的工艺参数。

关键词: 聚氨酯; 环保型; 合成; 织物整理; 工艺参数

中图分类号: TS195.2 文献标识码: A 文章编号: 1672-1179(2009)06-42-4

水性聚氨酯是指聚氨酯溶于水或分散于水中形成的涂料, 是由德国人 P. Schlack 于 1942 年首先开发成功的。因其以水代替传统的有机溶剂作为分散介质, 制得的材料性能优异, 具有良好的耐磨性、耐化学药品性、耐低温及柔性好等特点, 广泛用于涂料、织物、皮革等领域, 用途越来越广泛^[1]。随着人们环保、能源、健康意识的增强, 以及各国环保部门对涂料中的挥发有机物 (VOC) 含量的严格限制, 更促进了水性聚氨酯的发展^[2]。

本实验主要以异氰酸酯二异氰酸酯 (IPDI) 和聚丙二醇为主要原料, 通过预聚-封端法合成一种主要用于织物整理的环保型水性聚氨酯。并讨论了投料方式、 $-NCO/-OH$ (R 值) 对乳液、涂膜及织物整理性能的影响, 以及织物整理工艺条件的优化处理。

1 实验与测试

1.1 药品

异氰酸酯二异氰酸酯 (IPDI), 进口, 0.09 MPa 真空下, 50℃左右, 精馏 2 小时, 脱水, 备用; 聚丙二醇 2000 (PPG-2000), 120℃, 0.1 MPa 真空干燥箱中脱水 4 小时, 备用; 二羟甲基丙酸 (DMPA), 使用前 120℃烘箱中干燥 4 小时, 备用; 甲乙酮 (MEKO), 进口; 三乙胺 (TEA), 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 丙酮: 分析纯, 成都科龙化工试剂厂, 加 $CaCl_2$ 干燥 1 周以上, 备用; 去离子水: 自制。

1.2 织物材料

染料染色的纯棉织物 (四川第一棉纺厂)。

1.3 主要仪器

DJIC 增力电动搅拌器 (金坛市环保仪器厂); SHZ-D (III) 循环水式真空泵 (巩义市英峪予华仪器厂); HI 数显恒温水浴锅 (成都世纪方舟科技仪器有限公司); NDJ-5S 型数字旋转粘度计 (南通三思机电科技有限公司); YG026 C 型电子织物强力机 (南通三思机电科技有限公司); Master Sizer 2000 激光粒径分析仪; MD 定型烘干小样机 (南通三思机电科技有限公司); 傅立叶变换红外光谱仪、V571 L (A) 染色摩擦色牢度仪。

1.4 水性聚氨酯合成方法

1.4.1 预聚-封端体的合成

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器、Y 型管及滴液漏斗的三颈瓶中, 按计量投入聚丙二醇 2000 (PPG-2000) 和二羟甲基丙酸 (DMPA), 在真空下缓慢升温到 120℃±5℃, 恒温 1 小时以上, 至 DMPA 完全溶解为止; 停止抽真空, 缓慢降温到 50℃左右, 按配方计量滴加 IPDI 催化剂及适量丙酮, 再缓慢升温到 78~85℃, 恒温 2~3 小时, 然后降温到 40~50℃制得 PU 预聚体。取样, 用二正丁胺法测定游离的 $-NCO$ 的含量。加封端剂 MEKO, 保温 40~50℃反应 1 小时。

1.4.2 中和、乳化及分散

将三乙胺 (TEA) 按计量与去离子水配成水溶液, 然后慢慢滴加到上述的预聚-封端体中, 可加入适量的丙酮降低黏度; 室温下采用高速剪切 (5 000~12 000 转/分钟), 乳化 5~8 分钟, 得到阴离子型水性聚氨酯乳液。

1.4.3 常压脱溶剂

常温常压下蒸馏出溶剂丙酮。

作者简介: 李春, 女, 1972 年生, 讲师, 主要从事高分子材料及精细化学品的研究, 电话: 13808008609 (028)87846392 E-mail: lichun8609@163.com

1.5 胶膜制备

取一定量的乳液涂布在聚四氟乙烯模板上, 室温放置7天自然干燥成膜, 然后放入烘箱中60℃干燥12小时, 胶膜的厚度小于1mm。

1.6 应用

1.6.1 织物整理原理

本实验中合成的水性PU是封闭型聚氨酯乳液, 在水中稳定, 而且能与水以任意比例混合。织物浸轧水溶性聚氨酯整理剂工作液后, 在焙烘时发生解封, 脱去封闭剂, 其中的异氰酸酯基复出, 迅速与纤维上的羟基、氨基、羧基等活性基团反应, 也可与水溶性聚氨酯分子上的其他活性基团或其他并用的助剂上的活性基团反应, 从而以化学键的形式在织物上交联成网状大分子, 赋予整理后的织物抗皱性和弹性^[3-4]。

1.6.2 整理方法

以一定量的水性PU整理剂、三乙醇胺^[5]及有机硅柔软剂、 Na_2CO_3 组成整理液, 织物经上述整理液二浸二轧(轧液率60~70%左右), 在80℃预烘2~3分钟, 然后在140~150℃焙烘3分钟, 水洗晾干后测试。

1.7 测试方法

1.7.1 胶膜吸水率测定

将胶膜裁成30mm×30mm大小, 称量质量为 m_1 , 浸入25℃去离子水中, 观察其外观随浸泡时间的变化; 24小时后取出胶膜, 用滤纸迅速擦干表面的水分, 称量质量为 m_2 。吸水率的计算方法如下:

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

1.7.2 乳液黏度测定

利用NDJ5 S型数字旋转黏度计, 测定水溶性聚氨酯乳液黏度, 使用4号转子, 转速为60转/分钟。

1.7.3 乳液储存稳定性测定^[6]

通过离心加速沉降实验模拟乳液的储存稳定性, 离心机转速3000转/分钟, 离心15分钟后, 若无沉降可以认为有6个月的储存稳定期。

1.7.4 乳液外观

目测法观察乳液状态、颜色、透明度、有无凝聚物、沉淀物等。

1.7.5 乳液粒径分析

采用Master Sizer 2000激光粒径分析仪测定乳液胶粒平均粒径。

1.7.6 力学性能测定

用电子万能试验机测其拉伸强度和断裂伸长率, 按GB/T1040-92方法测定, 测定温度: 25℃, 拉伸速度: 250 mm/分钟。

1.7.7 红外光谱分析

傅立叶变换红外光谱仪型号: Nicolet 560 波长范围: 4000 ~ 400 cm^{-1} , 最大分辨率: 0.05 cm^{-1} , 扫描速度: 10、20、30、40/分钟。

1.7.8 耐摩擦色牢度试验

按照GB/T3920-1997《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》, 在V571 L(A)染色摩擦色牢度仪上进行。

1.7.9 断裂强力测定

按照GB/T3920-1997《织物拉伸性能 第1部分: 断裂强力和断裂延伸率的测定 条样法》测定试样纬向5次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

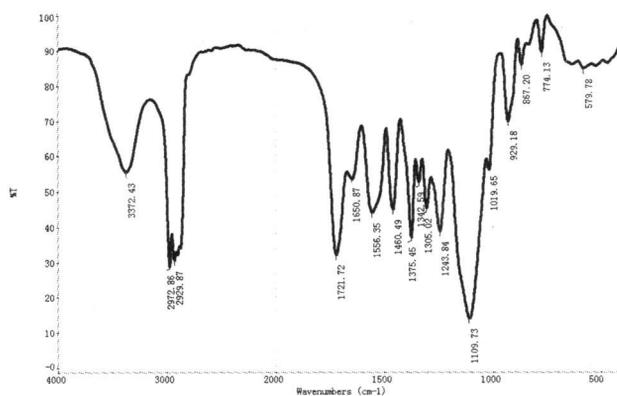


图1 聚醚型聚氨酯乳液红外光谱图

从图1可以看出, 在2270 cm^{-1} 处均无-NCO基团吸收峰, 说明-NCO经预聚、扩链、封端后已反应完全。在3372 cm^{-1} 处的强吸收峰是-NH伸缩峰。1721 cm^{-1} 处的强吸收峰是-C=O伸缩振动峰, 说明合成的水性聚氨酯中已经成功引入了亲水基团-COO。1556 cm^{-1} 为-NH-CO的变形振动吸收峰, 这些特征峰说明脲酯基的存在。2972~2929 cm^{-1} 为聚醚中甲基和亚甲基的特征吸收峰, 1109 cm^{-1} 处为醚键的吸收峰^[7]。上述分析说明合成出的为聚醚型聚氨酯乳液。

2.2 DMPA的加入方式及用量对乳液、涂膜性能的影响

DMPA的加入方式有两种: 一是以粉末状的形

式加入；二是以溶液形式加入，把 DMPA 溶解在适量的丙酮中。通过两种方式的比较，溶液法用了溶剂丙酮，造成丙酮量增多，最终造成体系的黏度和粒径增加，体系的稳定性下降，并且不符合环保的要求。故在本实验中采用 DMPA 粉末加入，选择前加入法，即一开始就加入体系中，尽量少加或不加丙酮。DMPA 用量对乳液及涂膜性能影响见表 1。

表 1 DMPA 用量对乳液及涂膜性能影响

DMPA 质量分数 (%)	粒径 (μm)	黏度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	吸水率 (%)	乳液贮存稳定性	乳液外观
3	—	—	1	1周稳定	石灰状
4	4~5	51	10.0	4周稳定	白色乳液
5	1.2~2.5	65	15.5	4个月稳定	浅黄色半透明状
6	0.15~1.2	88	18.1	6个月以上稳定	浅黄色透明带蓝光
7	0.05~0.1	115	25.2	6个月稳定	黄色粘稠乳液

DMPA 的用量会影响预聚体乳化能力、乳液粒径大小及其分布、乳液的稳定性、黏度。由表 1 可以看出，DMPA 的用量增加，乳液的粒径减小，黏度增加，乳液的外观变好，稳定性增加；这是由于在聚氨酯预聚体中， $-\text{COOH}$ 是亲水基团，含量增加，亲水性会增加，在机械搅拌作用下，容易分散成细小的粒子，但亲水性的增加也会使粒子的膨胀性增加，使粒子的粒径增加，两方面的综合影响是乳液粒子粒径随 DMPA 含量增加而下降。最终趋于平缓。由于粒径变小，使分散相的表面积和体积增大，而分散相的体积分数的平方与黏度成正比，所以乳液的黏度增加；其次，由于乳液粒子粒径减小，沉降速度减小，乳液稳定性增加；另一方面由于 $-\text{COOH}$ 含量增加造成离子电荷数增加，双电层厚度增加，导致粒子移动阻力加大，乳液的黏度随之加大。但是 DMPA 的含量大，会造成涂膜的耐水性下降^[8-9]，因此本实验采用 DMPA 含量在 6% 比较适合。

2.3 $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 比值 (R 值) 对乳液及涂膜性能的影响

从表 2 可以看出，在初聚阶段，随着 $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 比值的增加，聚氨酯乳液的黏度下降，这是由于 $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 增加，分子链中硬段含量增加，所形成的氨基甲酸酯基和脲基等刚性链段增加，导致分子间的相互缠绕数下降，导致黏度下降。另外，随着 R 值增大，涂膜的吸水率逐步下降。这是由于在聚氨酯分子链节中的刚性链段属于憎水基团，R 值增加，分子链中刚性基团的含量增多，当 DMPA 百分含量

一定时，涂膜的吸水性下降；而随着 R 的增大，乳液的粒径增加，相应粒子总的表面积就降低，吸水率也相应降低。随着 R 的增大，分子中的脲键结构增多，使硬段有很强的结晶能力，与软段“混溶”，起物理交联点的作用，使拉伸强度提高，断裂伸长率下降。由于粒径增大，乳液的外观变差，稳定性也变差^[8]。因此，本实验控制 R 值在 3 得到的乳液及涂膜的性能较好。

表 2 R 值对乳液及涂膜性能的影响

R 值	黏度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	吸水率 (%)	乳液贮存稳定性
2.0	178	20.4	1520.8	32.3	6个月以上稳定
2.5	99	24.2	1240.5	24.8	6个月稳定
3.0	88	32.5	1086.4	18.2	6个月稳定
3.5	47	40.0	970.6	14.5	4个月稳定

2.4 $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 比值 (R 值) 对织物整理性能的影响

由表 3 可以看出，随着 R 的增大，涂膜变硬，织物的强力增大，摩擦牢度也逐渐变好^[4-11]。当 R 值在 3 时，干摩擦级数能达到 3~4，湿摩擦级数能达到 2~3，织物涂层的手感好。

表 3 $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 比值对织物整理性能的影响

$-\text{NCO}/-\text{OH}$	强力 (N)	手感评价	摩擦牢度	
			干摩 (级)	湿摩 (级)
2.0	855	粘, 软	2~3	1~2
2.5	920	软, 稍粘	3	2
3.0	1146	软, 不粘	3~4	2~3
3.5	1012	中硬	3~4	3

2.5 涂层整理的工艺优化

按优化后的配方合成了环保型水溶性聚氨酯涂层剂 (即 $-\text{NCO}/-\text{OH}=3.0:1$, DMPA 用量为 6%)，根据整理的配方和织物涂层评价指标做了正交实验，结果见表 4。

由表可知，水溶性聚氨酯因素的极差最大，达 140.5，该因素对实验的影响程度最大，交联剂其次，达 33.7，柔软剂的影响最小，其主次顺序为 A-C-B，其最好的水平为 $A_3C_1B_2$ ，因此优化的工艺条件为水溶性聚氨酯的浓度为 70 g/L，柔软剂的浓度为 10 g/L，无交联剂。验证结果表明， $A_3C_1B_2$ 的摩擦牢度较其它的高，再从成本考虑，选 $A_3C_1B_2$ 较经济。

表 4 正交实验结果分析

NCO/OH=3.0:1

因素 实验号	A	B	C	D	强力 (N)	摩擦牢度		
	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)		手感	干摩(级)	湿摩(级)
1	30	0	0	无	875	较好	3~4	3
2	30	10	0.5	少量	868	较好	3~4	2
3	30	20	1	少量	776	较好	3~4	2~3
4	50	0	0.5	少量	897	好	2~3	1~2
5	50	10	1	少量	854	好	2~3	2
6	50	20	0	无	874	较好	3	2~3
7	70	0	0.5	少量	950	好	3	2~3
8	70	10	0	无	965	好	3~4	2~3
9	70	20	1	少量	1043	较好	3	2
10	90	0	1	少量	953	好	3~4	2~3
11	90	10	0	无	1010	较好	3~4	2~3
12	90	20	0.5	少量	975	好	3	2~3
K ₁			854		926		924.5	
K ₂			870		921		924.5	
K ₃			978.5		910		894.5	
R			140.5		24.5		33.7	

3 结论

(1) NCO/OH的比例不仅对乳液的稳定性有影响,而且决定着涂层后织物的手感,通过试验确定, NCO/OH的比例在 2.5:1~3.5:1较合适,但一般在 3.0:1左右为宜。

(2) 水溶性聚氨酯作为棉织物的涂层剂,其优化工艺条件如下:

当 NCO/OH=3.0:1时,其优化工艺条件为:水溶性聚氨酯的浓度为 70 g/L,柔软剂的浓度为 10 g/L,无交联剂。

参考文献

- [1] 侯薇,陈龙,王安之,等.水性聚氨酯涂料的改性方法[J].聚氨酯工业,2006,21(5):13-16.
- [2] 陈延娜,李树材.软段种类及相对分子质量对阴离子水性聚氨酯性能的影响[J].涂料工业,2004,3(7):1-4.
- [3] 树脂整理应用技术编写组.树脂整理应用技术[M].北京:纺织工业出版社,1987.
- [4] 张瑞萍,杨静新,朱国华,等.水性聚氨酯类染整助剂及其应用[J].毛纺科技,2004,10(5):25-27.
- [5] 刘建新,华载文.水溶性聚氨酯的合成及在丝绸整理上的应用[J].印染,2001,27(3):36-37.
- [6] 李绍雄,刘益军.聚氨酯胶黏剂[M].北京:化学工业出版社,1998:277.
- [7] 张涛,马伟,李树材.脂肪族水性聚氨酯乳液的研究[J].天津科技大学学报,2006,21(4):5-8.
- [8] 韩文松,郭连波,李良波,等.内交联型水性聚氨酯的合成及其性能研究[J].化学建材,2006,22(6):7-9.
- [9] 贺全国,郭雪梨,王正祥.无污染水性聚氨酯的制备及其性能研究[J].包装工程,2007,28(5):4-6.
- [10] 李凤妍,刘春华,梁永标,等.离子型水性聚氨酯的合成及其性能研究[J].中国涂料,2007,22(6):32-34.
- [11] 高光东,任世军.聚氨酯整理剂在织物上的应用[J].印染,2006,32(4):40-42.

Synthesis and Application of Environmental Friendly Waterborne Polyurethane

LICHU LI, ZHENG Guanghong, GUO Ronghui, JIANG Shou-xiang

(1. Dyeing and Chemistry Department, Chengdu Textile College, Chengdu 611731, Sichuan China; 2. Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract An environmental friendly waterborne polyurethane was synthesized from monomers of polyether glycol isophorone diisocyanate (IHDI), 2,2-dimethylpropionic acid (DMPA) and so on by prepolymerized and closed on without solvents. The effects of ratio of N_{NCO}/N_{OH} (R value) on the emulsion and the coating properties were studied under the condition of keeping constant amount of DMPA. A series of application research on fabric finishing were carried out and the reasonable process parameters were given.

Key words polyurethane; environmental friendly; synthesis; fabric treating; process parameters

(收稿日期: 2009年3月)

(上接第18页)

obtained. The effects of mordant on dyeing wool fabric were further discussed because the fastnesses of wool dyed with prodigiosin pigment were low. The results showed that the color change of dyeing fabric mordanted by Al^{3+} was lower, the rubbing fastness and soap washing fastness were both promoted by the treatment. Prodigiosin showed good anti-bacterial performance according to the test of the anti-bacterial properties of the dyed fibers.

Key words prodigiosin; natural pigment; dyeing; mordant; anti-bacterial

(收稿日期: 2009年7月)