

聚氨酯共聚硅氧烷在织物风格整理中的应用

张必洋^{1,2,3}, 夏虎^{2,3,4}, 倪丽杰^{2,3,4}, 胡同坤^{3,5}

- [1. 武汉纺织大学 纺织科学与工程学院, 湖北 武汉 430200;
2. 浙江省清洁染整技术研究重点实验室(绍兴文理学院), 浙江 绍兴 312000;
3. 武汉纺织大学(湖北达雅)研究生工作站, 湖北 武汉 430200;
4. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200;
5. 湖北达雅生物科技股份有限公司, 湖北 荆州 434200]

摘要:分别以自制3种结构(支化型、网络微交联型、链式行星型)的非离子聚氨酯共聚硅氧烷NPU-Si系列和阳离子聚氨酯共聚硅氧烷CPU-Si系列共6支纺织品风格整理剂,与市售氨基硅油(AJ)复配后对织物进行整理,并分析织物表面元素分布、折皱回复角、亲水性、抗静电性和综合手感。结果表明:NPU-Si系列能有效提高织物的亲水性、抗静电性和弹性;CPU-Si系列产物中,经CPU-Si-B(阳离子支化型)整理后的织物抗皱性最好,经纬向折皱回复角由原布的107.2°提高至190.0°。NPU-Si与CPU-Si系列产物均能提升织物的柔软感、顺滑度和蓬松度。

关键词:聚氨酯共聚硅氧烷;亲水;高弹;抗静电;手感

中图分类号:TS 195.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-4033(2025)03-0036-05

Application of Polyurethane Copolysiloxane in Fabric Style Finishing

Zhang Biyang^{1,2,3}, Xia Hu^{2,3,4}, Ni Lijie^{2,3,4}, Hu Tongkun^{3,5}

- [1. Faculty of Textile Science & Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430200, China;
2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology Research (Shaoxing University), Shaoxing, Zhejiang 312000, China;
3. Postgraduate Workstation of Wuhan Textile University (Hubei Daya), Wuhan, Hubei 430200, China;
4. Faculty of Chemistry & Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430200, China;
5. Hubei Daya Biotechnology Co., Ltd., Jingzhou, Hubei 434200, China]

Abstract: A total of six textile style finishing agents were prepared with three types of structures (branched, network micro-crosslinked and link chain softener) of nonionic polyurethane copolymer silicone NPU-Si and cationic polyurethane copolymer silicone CPU-Si, respectively, or compounded with commercially available amino silicone oil (AJ) for fabric. The surface element distribution, crease recovery angle, hydrophilicity, antistatic property and overall hand-feel of the fabrics were analyzed. The results show that NPU-Si series can effectively improve the hydrophilicity, antistatic property and elasticity of the fabric. Among the CPU-Si series products, the fabric after CPU-Si-B (cation support type) has the best wrinkle resistance, and the wrinkle relief angle increases from 107.2° of the original cloth to 190.0°. NPU-Si and CPU-Si series products can improve the softness, smoothness and fluffiness of fabrics.

Key words: Polyurethane Copolysiloxane; Hydrophilic; High Elasticity; Antistatic Property; Hand-feel

近年来,消费者对织物的柔软性、舒适性和爽滑性等手感风格要求逐渐提高,在满足织物柔软舒适的基础上,消费者希望织物具有高弹、软糯等不同的触觉效果^[1-2]。有机硅柔软剂可降低织物的表面能,且赋予织物良好的耐洗性、抗皱性和手感^[3-4],但仍存在许多问题。经氨基硅油整理的织物具有良好的

基金项目:湖北省科技厅科技计划项目(2023BAB125);浙江省清洁染整技术研究重点实验室开放基金资助(QJRZ2210);2024荆州市科技计划项目(2024AA12);武汉纺织大学校基金(B)(K24081)。

作者简介:张必洋(1999—),男,硕士研究生。主要从事纺织印染用高分子材料的研究。

通讯作者:胡同坤(1971—),女,工程师。E-mail:hbdaya@126.com。

耐洗性和柔软性,但亲水性差、手感滑腻^[5];环氧硅油改善了织物的亲水性,但柔软性较差。孟令熹^[6]制备了微交联型聚氨酯有机硅共聚物,经其整理的织物可获得良好的蓬松、软滑风格,但弹性与柔软性较差。由于物理复合无法使聚氨酯有机硅共聚物与嵌段硅油-氨基硅油在分子水平上融嵌,即聚合物分子长链无法形成有效纠缠,亲水与亲油部分易发生反向迁移,课题组前期自制多臂型聚氨酯改性有机硅乳液,其与聚醚嵌段硅油柔软剂复配物可赋予织物较好的弹性与爽滑手感,但并未深入研究不同结构聚氨酯改性有机硅柔软剂及其复配物的应用性能^[7]。

有机硅与聚氨酯极性差异巨大,不同结构聚氨酯改性有机硅乳液对氨基硅油的复配改性效果难以预测^[8-9]。因此,本文针对棉的弹性和锦氨亲水、抗静电问题,采用实验室自制的支化型、网络微交联型、链式行星型(分子结构示意图如图 1 所示)的非离子聚氨酯共聚硅氧烷分别记为 NPU-Si-B、NPU-Si-N、NPU-Si-L,以及阳离子聚氨酯共聚硅氧烷分别记为 CPU-Si-B、CPU-Si-N、CPU-Si-L 共 6 支纺织品风格整理剂,探究氨基硅油、聚氨酯共聚硅氧烷及两者复配乳液整理后棉织物或锦氨织物在弹性、亲水性、手感等方面的变化。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

织物:纯棉丝光本白梭织布[14.50 tex(40^s)];锦氨漂白布[规格为 4.44 tex/34 f 氨纶+3.33 tex/34 f 锦纶(18:82)]。

试剂:支化型非离子聚氨酯柔软剂 NPU-Si-B、支化型阳离子聚氨酯柔软剂 CPU-Si-B,网络微交联型非离子聚氨酯柔软剂 NPU-

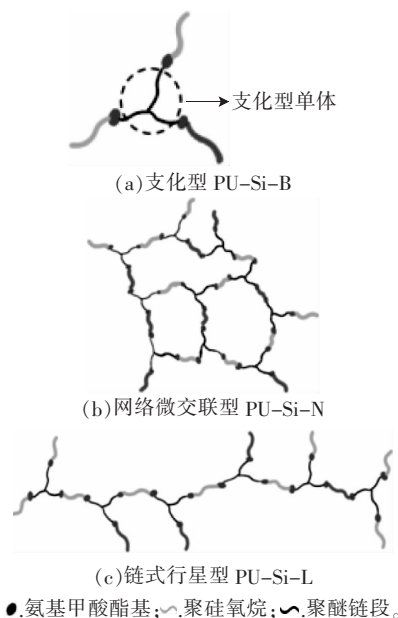


图 1 分子结构示意图

Si-N、网络微交联型阳离子聚氨酯柔软剂 CPU-Si-N,链式行星型非离子聚氨酯柔软剂 NPU-Si-L、链式行星型阳离子聚氨酯柔软剂 CPU-Si-L(自制),市售氨基硅油(AJ,无锡百川化工有限公司)。

仪器:DHG-9023A 电热恒温鼓风干燥箱(上海索普仪器有限公司),柔软度测试仪(澳洲 CRC 工业公司),FY342E-II 织物感应式静电仪、YG541E 全自动激光织物弹性测试仪(温州方圆仪器有限公司),JSM IT500A 扫描电子显微镜(日本电子株式会社)。

1.2 浸渍整理工艺

柔软剂用量为 5%,复配整理剂中聚氨酯共聚硅氧烷乳液与氨基硅油质量比为 1:1,浴比 1:20,40℃振荡 25 min 后脱水焙烘(100℃,5 min,150℃,3 min),整理后织物放在温度 20℃、相对湿度 65%的条件下平衡 24 h 后用于性能评价。

1.3 测试与表征

1.3.1 折皱回复角

选用纯棉丝光本白布,按照 GB/T 3819—1997《纺织品 织物折痕

回复性的测定 回复角法》,在 YG541E 型全自动激光织物弹性测试仪上对织物经向和纬向折皱回复角测量 3 次,分别取平均值相加得总折皱回复角,评价织物弹性^[10]。

1.3.2 亲水性能

选用锦氨织物,通过静态吸水时间判断织物亲水性,选用去离子水作为试液进行测试^[11],试样在温度(20±2)℃、湿度(65±3)%条件下回潮 24 h 后,平放在烧杯口上,距布 10 mm 处滴 1 滴水到布面,记录水珠完全扩散至无镜面反射的时间,测量 5 次,取平均值得亲水时间^[12]。亲水时间越短,织物亲水性越好。

1.3.3 抗静电性能

在 FY342E-II 织物感应式静电仪上测试整理后锦氨织物的抗静电性,测试条件为加压 10 000 V,加压时间 30 s。测试前将织物置于温度(20±2)℃、湿度(65±3)%的环境中 24 h 以上,进行调湿平衡。通过织物抗静电半衰减时间测量织物的抗静电性,抗静电半衰减时间越短,织物抗静电性越好。

1.3.4 元素分析

使用 JSM IT500A 扫描电子显微镜观察锦氨织物表面形貌,并用面扫描的方式进行元素能谱(EDS)扫描,加速电压为 10 kV。

1.3.5 综合手感

将织物置于温度(20±2)℃、湿度(65±3)%的环境中 24 h 以上,进行调湿平衡。随后裁取面积为 100 cm²的经不同柔软剂整理后的锦氨织物试样,最后依照测试规程进行手感测试,对锦氨的柔软度、平滑度等综合手感进行评价。

2 结果与讨论

2.1 对织物折皱回复角的影响

为探究不同结构聚氨酯共聚硅氧烷对织物弹性的影响,整理后

织物的经纬折皱回复角之和如表 1 所示。

由表 1 可知, AJ 整理后棉织物弹性由原布的 107.2° 下降至 95.4°, 而经 NPU-Si 和 CPU-Si 系列产物及其与 AJ 复配整理后的织物弹性较原布显著提高, 最高可达 190.0°。非离子系列中, 经 NPU-Si-N(网络微交联型)整理后的织物折皱回复角提升幅度最大至 166.7°, 其次为 NPU-Si-L(链式行星型) 141.5°, 最后为 NPU-Si-B(支化型) 137.0°。经 CPU-Si-B 整理后的织物折皱回复角从原布 107.2° 提升到 190.0°, 而经 CPU-Si-N/AJ 整理后的织物折皱回复角(140.1°)比 CPU-Si-B/AJ(129.1°)、CPU-Si-L/AJ(129.9°)要好, 这可能是由于 CPU-Si-N 中网络微交联结构对 AJ 的纠缠作用大, 形成的分子缔合填充于纤维间隙, 增加了织物的弹性手感。另外, 由于 CPU-Si 系列均为阳离子型聚氨酯, 本身具有较高的弹性模量, 且在织物上有较强的吸附力, 能更多地吸附在纤维上, 因此阳离子系列较于非离子 NPU-Si 系列更有利于提高织物弹性。NPU-Si 系列与 AJ 复配后弹性居于原布和未复配之间, 这是因为 NPU-Si 系列分子与 AJ 分子形成缔合结构。一定程度上, 缔合体中氨基硅油的聚硅氧烷长链向纤维表面迁移, 进而增加了纤维之间的滑移能力, 导致复配整理剂处理后织物折皱回复角下降。其中, 链式行星型降低程度最小, 这是因为 NPU-Si-L 本身对于棉织物折皱回复角提升与 NPU-Si-B 相差无几, 且其与氨基硅油结构更为相似, 分子间作用力与纠缠更加充分; 当阳离子 CPU-Si 系列整理剂与氨基硅油复配时, 由于其弱的正电荷导致 CPU-Si 分子链之间作用力较弱, 同时与氨基

硅油的缔合作用力也较非离子 NPU-Si 略弱, 因此 3 种结构 CPU-Si 与氨基硅油复配物整理织物后的折皱回复角均低于非离子 NPU-Si 与氨基硅油复配后整理的织物。由此可见, 聚氨酯有机硅共聚物可改善经氨基硅油整理后棉织物的软烂手感。

2.2 对织物亲水性的影响

风格整理对织物亲水性的影响如图 2 所示。

由图 2 可知, 经 AJ 整理后锦氨织物的亲水时间从 753.5 s 增加至 800.0 s, 这是由于具有大量二甲基硅氧烷(疏水链段)为重复链节的氨基硅油富集于纤维表面, 进而导致所整理织物的亲水性变差。而经 NPU-Si-B、NPU-Si-L、NPU-Si-N 整理后的亲水时间分别降低至 54.3、24.5、15.1 s, 与氨基硅油 1:1 复配整理后的织物亲水时间分别增至 240.8、147.6、128.4 s, 这是由于非离子聚氨酯共聚硅氧烷中支化起始结构为聚醚链段, 并随着非离子系列产物支化链的增多与交

联程度的增加, 其对于氨基硅油在分子层面上的纠缠更加稳定, 硅氧烷链段被限制分布于纤维间隙, 聚醚链段更易迁移至织物表面。虽然与氨基硅油复配后亲水性有一定下降, 但总体上较氨基硅油处理后的织物亲水性有显著提升。

当用 CPU-Si-B、CPU-Si-L、CPU-Si-N 整理织物, 其织物亲水时间分别降低至 20.1、10.3、26.3 s, 由于阳离子 CPU-Si 系列整理剂对织物吸附量高于非离子 NPU-Si 系列整理剂, 且一定的阳电性也有利于织物亲水性提升, 因此经 CPU-Si 系列整理后织物的亲水性最好。当 CPU-Si 系列与氨基硅油复配整理后, 织物亲水时间分别递增至 48.6、66.9、116.5 s, 这是由于该系列交联-支化起点为短链三元醇, 聚合物分子链段运动受分子结构影响较大, 且 CPU-Si 系列整理剂中分子量相同的有机硅链段与聚醚链段质量比为 2:1。当支化-交联密度提升后, CPU-Si 中聚醚迁移受限, 特别是 CPU-Si-N(网络微交

表 1 风格整理对织物折皱回复角的影响

试样编号	折皱回复角/(°)	试样编号	折皱回复角/(°)
原布	107.2	AJ	95.4
NPU-Si-B	137.0	CPU-Si-B	190.0
NPU-Si-L	141.5	CPU-Si-L	150.7
NPU-Si-N	166.7	CPU-Si-N	148.7
NPU-Si-B/AJ	124.8	CPU-Si-B/AJ	129.1
NPU-Si-L/AJ	140.1	CPU-Si-L/AJ	129.9
NPU-Si-N/AJ	156.1	CPU-Si-N/AJ	140.1

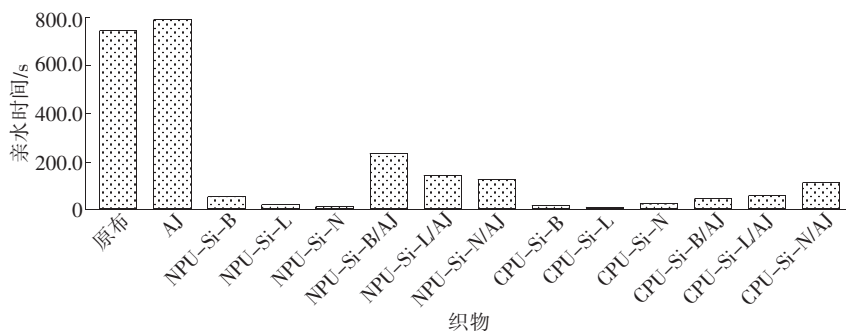


图 2 风格整理对织物亲水性的影响

联型)中较多的聚硅氧烷链节牵扯着聚醚链段向织物表面迁移,导致亲水性变差。

2.3 对织物抗静电性能的影响

柔软剂整理前后织物的抗静电性能对比如图 3 所示。

由图 3 可知,经 AJ 整理后锦氨织物的静电压半衰期为 15.7 s,远高于抗静电国标产品 2.0 s 的要求。而经 NPU-Si 系列整理后织物的抗静电半衰减时间在 1.5 s 左右,显著提升了织物的抗静电性。这是由于 NPU-Si 系列分子的聚醚易通过氢键与环境中的水分结合,静电荷不易累积,进而改善了其抗静电的效果。当其与 AJ 复配后抗静电性都低于 NPU-Si 系列,NPU-Si-B/AJ、NPU-Si-L/AJ、NPU-Si-N/AJ 的抗静电半衰减时间分别为 5.0、3.3、3.2 s。这是由于虽然 NPU-Si 分子与 AJ 形成有效缠结与缔合,但仍有部分氨基硅油中疏水性的二甲基硅氧烷链节迁移至织物表面,降低了织物的亲水性,因而织物的抗静电性较未复配整理剂变差,但 NPU-Si 系列整理剂与氨基硅油复配后,表现为随着支化-交联密度增加,抗静电性变好,这与其经整理后织物亲水性变化规律一致。

CPU-Si 系列具有良好的抗静电性,其中突出的是 CPU-Si-B 的抗静电半衰减时间达到了 1.1 s,其次是 CPU-Si-L(2.8 s)和 CPU-Si-N(3.9 s)。然而经 CPU-Si 系列与 AJ 复配整理后,由于 CPU-Si 复配物中聚醚含量明显低于非离子 NPU-Si 系列复配整理剂,且聚醚链段向纤维表面迁移难度随支化-交联程度增加而增加。因此,不论是 CPU-Si 系列单独整理织物,还是与氨基硅油复配,均表现为抗静电性下降,这与织物亲水性变化规律一致。

2.4 元素分析

通过上述分析可知,随着支化-交联程度增加,CPU-Si 系列或 NPU-Si 系列整理剂与氨基硅油的缔合与纠缠作用力增加,因此采用 NPU-Si-B 与氨基硅油复配后整理的锦氨织物进行表面元素分析,以探究其分子链之间的共混效果,如图 4 所示。

由图 4 可知,各元素在表面分布相对均匀,大量聚集的高亮区域不多,表明 NPU-Si-B 与 AJ 分子间的共性结构(聚硅氧烷分支)可以实现有效稳定的分子纠缠与缔合,聚醚链节与聚硅氧烷链节间也存在一定程度的强制互溶,因此 CPU-Si-B 与氨基硅油复配物中各元素在纤维上分布较均匀。由此可

以说明,支化-交联型聚氨酯共聚硅氧烷与氨基硅油之间均存在良好的分子纠缠与缔合作用。

2.5 综合手感分析

风格整理对织物综合手感的影响如表 2 所示。

由表 2 可知,经氨基硅油、聚氨酯共聚硅氧烷及两者复配乳液整理后织物的综合手感明显改善。氨基硅油 AJ 处理后织物的顺滑感和柔软度均为 7.0,较原布分别提升 0.2 和 1.2。而经 NPU-Si 和 CPU-Si 两类不同结构的聚氨酯共聚有机硅整理后织物顺滑感最高提升至 7.4,较原布提升 0.6;柔软度却因聚氨酯中极性键与棉织物的氢键作用受限提升至 6.1~6.9,提升范围 0.3~1.1,与氨基硅油整理后的织

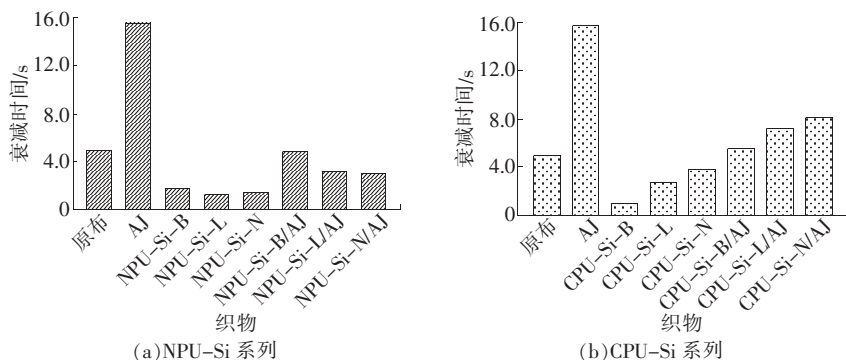


图 3 柔软剂整理前后织物抗静电性能对比图

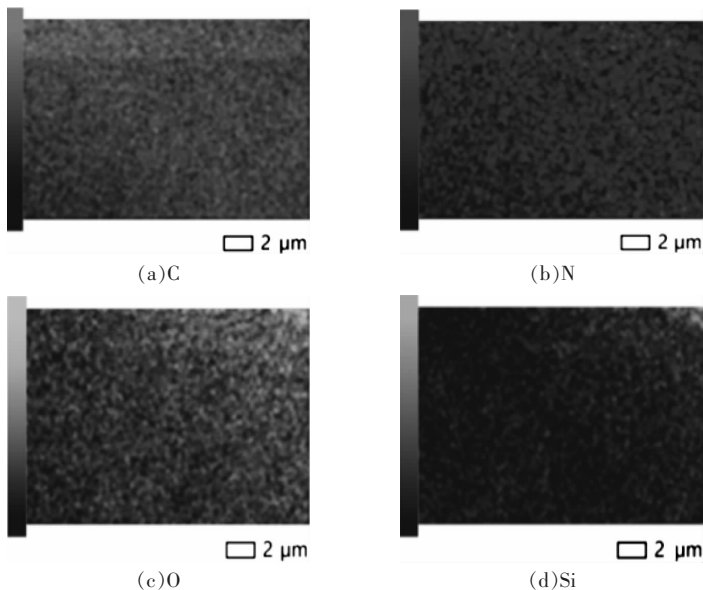


图 4 NPU-Si-B/AJ 在锦氨织物表面的元素能谱图

表 2 风格整理对织物综合手感的影响

样品名称	整体	顺滑感	柔软度	紧密度	厚重感	毛绒感	暖感	油腻感
空白	0.9	6.8	5.8	6.2	3.3	2.4	6.2	6.2
NPU-Si-B	3.3	7.3	6.9	5.0	5.0	3.4	3.1	5.6
NPU-Si-L	3.0	7.1	6.9	4.9	4.9	3.5	3.1	5.8
NPU-Si-N	2.2	7.4	6.1	6.2	6.2	3.1	2.8	5.7
CPU-Si-B	3.6	7.4	6.7	5.3	5.4	3.5	3.4	5.8
CPU-Si-L	2.4	7.4	6.9	5.1	5.2	3.2	2.5	5.6
CPU-Si-N	3.2	7.2	6.6	5.4	5.4	3.4	3.3	5.9
AJ	2.7	7.0	7.0	4.6	5.3	3.7	3.1	6.0
NPU-Si-B/AJ	2.7	6.8	6.4	5.5	5.8	3.4	3.3	6.2
NPU-Si-L/AJ	2.1	6.9	6.5	5.4	5.6	3.5	2.9	6.1
NPU-Si-N/AJ	1.6	7.2	6.1	6.0	6.2	3.3	2.6	5.9
CPU-Si-B/AJ	2.3	6.8	6.3	5.6	6.0	3.5	3.2	6.2
CPU-Si-L/AJ	1.7	6.9	6.4	5.4	5.7	3.4	2.6	6.1
CPU-Si-N/AJ	4.4	7.1	6.9	4.9	4.9	3.6	3.9	5.9

物相比柔软度略差。

因此,氨基硅油对织物的柔软性贡献大于顺滑感,而聚氨酯共聚硅氧烷对织物的顺滑感贡献更大。当聚氨酯共聚硅氧烷与氨基硅油复配后,织物柔软度表现为:PU-Si-B/AJ 或 PU-Si-L/AJ 复配乳液整理后织物柔软度较 PU-Si-B 或 PU-Si-L 整理后织物的柔软度略有下降,而 PU-Si-N/AJ 复配乳液整理后织物柔软度略有上升,这说明网络微交联型结构对于氨基硅油的分子纠缠作用更加明显^[13]。

由于 Overall 数据展示的是对运动型服装和高级时尚服装的参考数据,数值越大越适合用作高级时尚型面料,反之数值越小越适合用作运动服装面料。从 Overall 数据中可以看出,经 NPU-Si-B/AJ 或 CPU-Si-N/AJ 整理的织物更偏向于处理高级时尚型服装,经 NPU-Si-N/AJ 或 CPU-Si-L/AJ 整理的织物更倾向于处理运动型服装,这为氨基硅油 AJ 复配的应用提供了新的路径。

3 结论

3.1 非离子和阳离子系列产物均能提高锦氨织物的亲水性、抗静电

性和纯棉织物的弹性。其中经 NPU-Si-N 处理后的纯棉织物折皱回复角明显提高至 166.7°,锦氨织物亲水性达到了 15.1 s;CPU-Si-B 处理后纯棉织物的折皱回复角提升至 190.0°,锦氨织物的抗静电半衰减时间缩减至 1.1 s;经 CPU-Si-L 处理后锦氨织物的亲水性最好,达到了 10.3 s。

3.2 支化-交联型聚氨酯共聚硅氧烷高分子可与氨基硅油形成分子互溶与纠缠,其中网络微交联型结构与 AJ 的纠缠作用最大,其次为链式行星型,最后支化型结构与 AJ 的纠缠作用最弱。

3.3 经过综合手感分析评价,经 NPU-Si 和 CPU-Si 系列产物及其与 AJ 复配整理的织物产生了新的手感风格,并对于高级时尚型服装与运动型服装面料柔软整理给出了参考。CPU-Si-N/AJ 整理的织物更适合于处理高级时尚型服装,NPU-Si-N/AJ 更适合于运动型服装面料的整理。

参考文献

- [1]巫若子.棉麻混纺织物的有机硅柔软整理[J].印染,2021,47(10):49-52.
- [2]陆健华,徐成书,张晶,等.嵌段硅油

复配柔软剂在棉针织物上的整理应用[J].纺织科学与工程学报,2021,38(4):36-39.

[3]程凯杰.聚氨酯氨基硅油柔软剂的制备及其在面巾纸上的应用研究[D].杭州:浙江理工大学,2020.

[4]赵晓婷,吴薇,王利平.棉织物的有机硅柔软整理[J].印染,2018,44(1):31-34.

[5]王娟,宋秘钊,刘玉龙.有机硅柔软剂的研究进展[J].应用化工,2020,49(2):458-461.

[6]孟令熹.新型聚氨酯改性嵌段聚醚氨基硅油的合成及应用[J].有机硅材料,2020,34(6):29-34.

[7]权衡,任敬之,陈文龙,等.有机硅及其共混物在锦纶/氨纶织物上的迁移与分布[J].纺织学报,2022,43(6):115-120.

[8]LASKARAKIS A. Insights on the morphology of polymer donor/acceptor blends by optical metrology[J]. Thin Solid Films, 2018, 648: 62-68.

[9]MU Q, PENG D, WANG F, et al. Preparation and properties of additive polysiloxane/POSS hybrid composites[J]. Key Engineering Materials, 2017, 753: 50-59.

[10]侯文双,闵洁,纪峰,等.织物紧度和抗皱整理工艺对纯棉机织物折皱回复性的影响[J].纺织学报,2021,42(1):118-124.

[11]陈志鹏,张新斌,周橙,等.涤/棉起绒针织面料的等离子体亲水整理及其性能表征[J].毛纺科技,2022,50(12):32-37.

[12]娄江飞,范雪荣,袁久刚,等.棉子糖基无甲醛亲水性免烫整理剂制备及应用[J].针织工业,2022(11):25-30.

[13]吴静怡,黄朝坤,谭小琴,等.有机硅柔软剂在锦氨织物上的迁移与分布探讨[J].针织工业,2023(2):30-35.

收稿日期 2024 年 5 月 20 日