



您现在的位置: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

阳离子水乳型聚氨酯皮革涂饰剂的研究

曾俊 王武生 阮德礼 钟锋

摘要 以多元醇、多异氰酸酯、叔胺为主要原料合成性能优异的阳离子水乳型聚氨酯皮革涂饰剂。文中讨论了影响乳液粒径、成膜物理机械性能及生产工艺的因素。

关键词 阳离子 水乳型聚氨酯 皮革涂饰剂

前言

阴离子水乳型聚氨酯以其优异的耐磨、耐曲挠、耐溶剂及耐低温性能在制革行业作为涂饰材料被广泛应用。然而,阴离子涂饰剂也有一些不足之处:在涂饰前,坯革通常是由阴离子复鞣剂处理,表面积累了大量的负电荷,阴离子涂饰剂容易渗入皮革纤维层使坯革变硬失去弹性,影响成品革手感和丰满程度,此外,阴离子涂饰剂含有羧基等亲水基团会使成品革的耐湿擦性能下降。阳离子水乳型聚氨酯可在保持阴离子聚氨酯优点的同时,显示出正电荷的优势,由于它与坯革电荷相反,粘着力更为牢固,在坯革上吸收缓慢,并能在浅表面胶原纤维中形成一层薄薄的膜,起到封底的作用,阻止后期涂饰剂的过量渗透,既防止坯革因吸浆过多而失去弹性,又减少涂饰剂用量,涂层也具有较好的耐湿擦性能。

表1 产品主要性能指标*

项目	封底	顶层
外观	无机械杂质	无凝聚物的乳状液
固含量 (%)	21	23
pH	4	4
硬度 (邵氏A)	膜很软	52
拉伸强度 (MPa)	膜很软	15
断裂伸长率 (%)	膜很软	440
脆折温度 (C)	膜很软	- 50 不断裂
热稳定性	(60±2℃, 120h) 不凝胶	

* 安徽省产品质量监督检验所检验报告。

1 试验部分

1. 1 主要原料

多元醇、多异氰酸酯、叔胺、扩链剂、中和剂及活性抑制剂(自配)均为工业品。

1. 2 合成路线

聚合→乳化→蒸馏→过滤→成品

1. 3 性能测试

乳液外观、pH、固含量、胶膜硬度、拉伸强度、断裂伸长率、脆折温度的测试采用标准GB/T 1725- 29, GB/T 1040- 92、GB/T 15256- 94、GB/T 531- 92、乳液粒径采用TEM- 100SX 电镜测定。

2 结果与讨论

2. 1 亲水剂对乳液粒径的影响

水乳型阳离子聚氨酯乳液的稳定性主要来源于亲水剂。从原料易得程度及对产品性能等方面的影响考虑,我们选择含叔胺基的多元醇,这与有关文献报道的采用叔胺基三元醇相比,前者是双官能团单体,形成的产物为线型高分子,而后者是三官能团单体,形成的产物是支化或交联结构,在聚合时易产生凝胶,或者由于乳化时粒径过大影响其稳定性。但为了提高顶层耐溶剂性能,可在以叔胺基二元醇为主的亲水剂中加入少量的三官能团单体,一般二者之比在9: 1~ 8: 2 之间为宜。阳离子聚氨酯乳液的分散性受分散时温度和搅拌速率的影响,但分子链中亲水剂的含量影响最为重要。从图1 可以看出,亲水剂含量对粒径的影响随其含量的增加而减少。亲水剂的含量较低时,粒径变化明显,含量较高时,粒径变化则比较缓慢。造成这种现象的主要原因是亲水剂的增加对粒径的影响是双方面的[1]: 一是亲水性增加,粒径变小,二是双电层厚度增加及水溶胀性都会导致粒径增大[1]。在亲水剂含量较低时,前者起主导作用;含量较高时,后者部分削弱了前者的作用。试验表明,亲水剂含量占总固体含量在8%~ 10% 的范围内时,能有效地避免后者对前者作用,合成出的阳离子乳液粒径细,室温贮存稳定期在2 年以上。

2. 2 影响乳液成膜物性能的因素

2. 2. 1 阳离子多元醇分子量

阳离子水乳型聚氨酯的软段是由聚醚多元醇或聚酯多元醇组成。

封底涂饰剂要求附着力、延伸性好,成膜物很软,应选择柔顺性较好的聚醚多元醇,试验结果表明分子量在2000 以上的聚醚多元醇能很好地符合以上要求。而采用极性较大的聚酯多元醇则可满足顶层涂饰剂涂层的强度、弹性及耐湿擦性能。

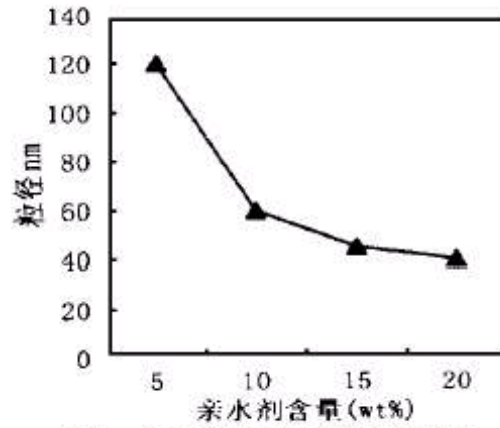


图1 亲水剂含量对粒径的影响

2. 2. 2 亲水剂含量

阳离子聚氨酯乳液成膜物的机械性能是由其分子链中硬段和软段之间的比例决定的,亲水剂是小分子,在分子链中与多异氰酸酯、扩链剂共同起到硬段的作用,当亲水剂含量增加时,由于分子间库仑力和氢键作用的增加,成膜物的拉伸强度增加,但断裂伸长率有所下降。见图2。

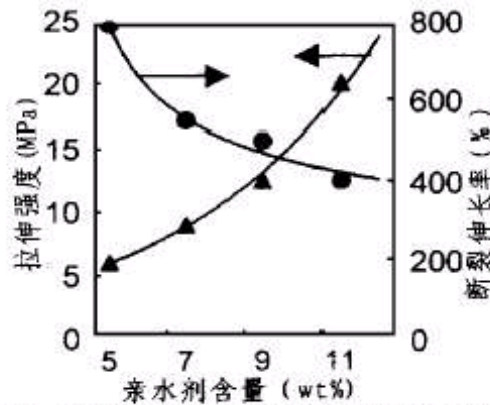


图2 亲水剂含量与成膜机械性能的关系

2. 2. 3 合成方法

合成阳离子水乳型聚氨酯可采用一步法或二步法。将原料一次性投入称为一步法,先预聚,然后再扩链的方法称为二步法。一步法可将亲水基团间隔存在于聚氨酯分子链中,增强硬段相互聚集,促进微相分离,硬段相分离区起着软段交联点的作用,提高了成膜物的机械性能。试验结果与其相吻合,见表2。然而,一次性投料,如果操作不当,由于反应过于激烈会导致凝胶,因此在生产中应对其活性加以控制。

表2 投料方式对成膜物性能影响

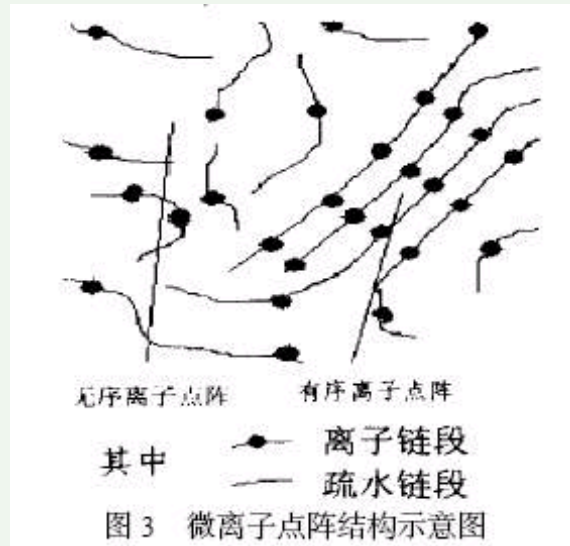
	一步法	二步法
硬度 (邵氏A)	50~ 60	30~ 45
拉伸强度 (MPa)	15~ 18	12~ 14
断裂伸长 (%)	450~ 300	600~ 500

注:二者配方相同。

2. 3 生产工艺

整个生产主要过程包括聚合、乳化、蒸馏三部分。在聚合过程中,多元异氰酸酯如与水等含活泼氢的杂质反应,会消耗异氰酸根,从而影响NCO与OH的比值,造成分子量与理论设计量偏差,由此而导致最终产品性能下降,因此要严格控制原料的含水量;合成阳离子聚氨酯乳液,用含叔胺基二元醇比起三官能团阳离子亲水剂的反应较为缓和,但是它是碱性化合物,对异氰酸酯与醇的反应有催化作用。皮革涂饰剂要求聚氨酯乳液成膜物强度高、弹性好,这一切与聚氨酯的分子量有关,要使高分子量的聚氨酯乳液稳定,亲水剂量也必须增大,催化作用也越明显,反应会在短时间内因体系产生大量反应热难以排除而导致聚合反应失控,这也是工业化生产阳离子聚氨酯乳液的困难所在。为此,我们通过大量试验,最终选择由多种化合物组成的活性抑制剂,调整体系反应活性,排除了对聚合反应的不良影响,保证生产平稳进行,同时,对最终产品质量无任何影响。试验表明,活性抑制剂的量对反应活性影响很大,如果量过大,活性降低,亲水基团不能被全部引入分子链中,最终影响乳液的稳定性;活性抑制剂与反应温度也有关,当反应温度过高时,用量则增大,反之,用量要适当减少。综合各种因素的影响,当反应温度为70℃时,活性抑制剂用量为总重量的0.5%。由于聚合过程中反应是放热反应,体系粘度很大,应适当补充溶剂,稀释体系粘度和调整加热速率;为保证每批产品质量的均一性,除对使用的原料质量严格控制,还必须结合原料的指标的变化及时调整工艺配方。乳化成功与否,首先与聚合反应是否完全有关,同时也与乳化工艺条件有直接关系。最近研究表明[2],在

丙酮等有机溶剂中，阳离子聚氨酯由于库仑力及氢键的作用，形成有序硬段微离子点阵区及无序硬段微离子点阵区，如图3所示。



阳离子聚氨酯加水乳化的转相过程就是这些硬段微离子点阵的解离及分子链中疏水链段聚集的过程。它大致分为三个阶段，第一阶段，加水进入“无序”微离子点阵并使其解离，同时疏水链段部分互相聚集形成分散相粒子，粘度变小。第二阶段，水开始进入“有序”微离子点阵并使其发生解离，而疏水链段聚集增大，导致粘度增大。第三阶段，当乳化完成时，“有序”微离子点阵完全解离，含有亲水基团的链段大多分布在疏水链段聚集而成的胶粒的表面，从而使乳液稳定。乳化工艺应依据上述的转相机理而确定，加水的速率应视粘度的变化而调整，在转相的第二阶段，应当放慢加水的速率，加快搅拌速率，到达第三阶段可适当加快加水速率，加水完毕还需延长搅拌时间，它有助于亲水性离子基团在水分子作用下分布于胶粒表面。当每个胶粒带有同种电荷时，胶粒之间互相排斥，就可形成稳定的分散性好的乳液。一般从加水开始到结束的时间约在10分钟左右为宜。合成阳离子聚氨酯时，要添加部分溶剂如丙酮等稀释体系粘度，在乳化后，如果乳液中溶剂含量高，对乳胶粒子有溶胀作用，导致乳液增稠。蒸馏的目的就是除去乳液中的溶剂，选择适当的蒸馏温度、真空度及时间，可以收到较好的效果。

3 应用

产品采用“阳-阴-阳”或“阳-阴-阴”的涂饰方法，涂饰后感观鉴定革身柔软，手感舒适，光泽自然，经轻工总会毛皮制革质量监督检测中心检测，牛软修鞋面革干湿擦50415级，耐折20000次无裂纹。羊皮服装革干湿擦50415级。

4 结束语

在研究影响阳离子水乳型聚氨酯乳液及成膜物性能的各种因素的基础上，成功地生产出性能优异的阳离子水乳型聚氨酯皮革涂饰剂，它封底效果明显，可有效地防止皮革身骨变硬，提高丰满度及湿擦、耐曲挠等性能。

【关闭窗口】

版权所有: 中国皮革化学品网 中国化学助剂网 广告刊登 关于我们

Copyright (C) 2005, Leatheradd.com. All right reserved

Designed by 简双工作室 E-mail: fsp214@126.com

电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系

豫ICP备05007992号

