



您现在的位置: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

水性聚氨酯皮革涂饰剂的现状及发展

彭莉, 林里, 穆飞虎

摘要: 本文着重介绍了水性聚氨酯皮革涂饰剂的类型及制备工艺, 特别是水溶型聚氨酯。然后就国外水性聚氨酯的概况作了简单叙述, 最后针对国内水性聚氨酯的现状, 指出它的研究发展方向。

关键词: 水性聚氨酯; 皮革涂饰剂; 发展

聚氨酯(polyurethane, PU)作为一种新兴的皮革涂饰材料, 已经在制革整饰领域里应用开来, 并越发受到人们的重视, 特别是水性聚氨酯涂饰剂[1]。聚氨酯又称聚氨基甲酸酯, 它是由二元或多元异氰酸酯与二元或多元羟基化合物作用而成的高分子化合物的总称。PU所成薄膜柔软平滑, 光泽宜人, 并具有耐摩擦、耐曲折、耐老化、耐热、耐寒及抗溶剂等优良性能, 是皮革涂饰剂最理想的成膜物质之一。

皮革涂饰用的PU可分为两种基本类型, 一是以有机溶剂为介质的系统(溶剂型PU), 另一个是以水为介质的系统(乳液型及水溶型PU)。溶剂型PU由于以有机溶剂(如: 乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、环己酮、甲苯等)为分散介质, 存在易燃、易爆、有毒、污染环境、成本高等缺点。而水性PU与其相比, 是以水为介质, 使用时无毒、无污染、不燃烧、价廉, 而且在性能上仍具有一般溶剂型PU所具有的高光泽、高耐磨性、高弹性、高粘结性、耐水、耐候、耐化学药品和对各种底材附着良好等性能, 从而在很大的程度上取代了溶剂型PU, 是一种极具潜力的“绿色材料”[2]。

1 水性PU涂饰剂的类型及制备

根据PU水分散体的制备方法的不同, 水性PU又可分为乳液型PU和水溶型PU两类。

1.1 乳液型PU

通常将含有乳化剂的PU水分散体称为乳液型PU, 或称之为外乳化型PU。它是利用外加乳化剂的方法, 在高剪切力的作用下, 将PU树脂分散于水中制得, 根据所选用的乳化剂的不同类型, 乳液型PU又可分为阴离子型、阳离子型和非离子型PU。乳液型PU有很好的成膜能力。在成膜过程中, 水分被排除后, PU分子链之间及其离子基团之间呈现很有规律的排布, 不但存在氢键, 还产生静电作用。结果便形成极其牢固的、有弹性的、对水的作用稳定的薄膜, 对革面有强的粘接力。其常规制备方法就是: 首先制得溶解在非极性或非极性溶剂中的相对分子量较低的含2%~5%游离-NCO基的聚合物, 然后通过很强的机械搅拌作用, 将此聚合物乳化在含有乳化剂的水溶液中, 再加入扩链剂进行扩链, 得到含有乳化剂的PU乳液。

但是, 乳液型PU属于热力学不稳定体系, 乳液的稳定性差, 贮存时间短。且制得的PU乳液粒径较大, 又由于在制品中加入了亲水性的乳化剂, 在使用过程中这些乳化剂残留于制品中, 使树脂表面的色泽以及耐水性和机械性能破坏, 这些都影响乳液型PU的广泛应用和使用性能。因此, 乳液型PU逐渐被后来发展起来的由“内乳化法”制得的水溶型PU所取代。

1.2 水溶型PU

通常将不含乳化剂的聚氨酯水分散体称为水溶型PU, 水溶型PU可通过“内乳化法”而制得, 所以又称之为自乳化型PU。它是在疏水链的PU主链上引入亲水基, 使其在没有外加乳化剂和高剪切力的作用下能够自发地分散于水中。根据引入亲水基团所带的电荷, 又可将自乳化型PU分为阳离子型、阴离子型、非离子型以及两性型。制备它的一般工艺流程如下[3]:

多羟基化合物多元异氰酸酯-聚氨酯预聚体-二元醇或二元类扩链剂-链增长-引进成盐亲水基团-中和成盐-加水乳化-脱溶剂-调节pH值-过滤-成品

其中常见的多羟基化合物有聚酯和聚醚两种。聚酯是二元酸与二元醇(或多元醇)的酯化聚合物(缩合物), 一般的分子量为400~2000左右, 有线型和体型聚酯两类。体型聚酯具有支链, 其支链多少与制成的PU薄膜的软硬度有关。一般聚酯的支链越多, 所得薄膜就越硬, 减少聚酯的支链, 则所得薄膜较软。聚醚是由环氧乙烷或环氧丙烷在多元醇等含活泼氢的引发剂存在下生成的均聚物。研究表明, 聚醚分子中有四个官能团时, 制成的PU薄膜性能较硬, 低于三个官能团时, 所得的PU薄膜性能较软, 且聚醚较聚酯型的PU水解稳定性好, 但机械性能不如聚酯型的, 这是由于醚键分子链空间位阻较小, 柔软性好, 做填充树脂较好。

目前, 常用多元异氰酸酯有: 甲苯二异氰酸酯(TDI), 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 1,6-己二异氰酸酯(HDI), 1,5-二异氰酸酯萘四种。国外生产PU以HDI为主, 国内大都选用TDI和MDI。研究表明, 脂肪族的HDI制成的PU耐光性、耐候性好, 经久不泛黄, 而芳香族的TDI、MDI耐光、耐候性差, 且薄膜易泛黄。这可能由于PU在紫外光的照射下发生光降解反应, 生成的小分子在氧的存在下, 氧化生成水和偶氮化合物, 从而使PU薄膜变黄, 不过可以考虑加一些稳定剂抑制它的发生。

由多羟基化合物和多元异氰酸酯反应形成的预聚体, 然后加入二元醇或二元酸类作为扩链剂逐步加成聚合。研究表明选用二胺类作扩链剂所获得的水性PU产品性能好, 其原因是分子间引力较其他官能团大, 从而使PU大分子间产生了一定的交联。引入亲水基团的主要方法有:

(1) 扩链引入法。这是利用扩链剂上带有亲水基团, 在扩链反应的同时与碱或酸成盐;

(2) 活泼氢直接反应法。将亲水性化合物直接与预聚体大分子链中的活泼氢原子反应,从而引入亲水基团;

(3) 封闭端异氰酸酯法。由一端具有能与预聚体大分子链端异氰酸酯基反应的羟基或氨基,另一端带有亲水基团的双官能团的单体与之反应从而引入亲水基团。

生成PU 乳液的制备方法有:

(1) 丙酮法。该工艺特点是在丙酮存在下,预聚体与亲水基团进行扩链反应形成高聚物,最后蒸去丙酮溶剂。此法具有适应性强,溶剂来源广泛,易于回收处理,所得产品质量好,反应易于控制等优点,但工艺复杂,成本较高;

(2) 预聚体混合法。该工艺特点是不用溶剂或少用溶剂,借助特殊设备,直接将预聚体分散于水中进行扩链反应。此法较丙酮法溶剂用量少,工艺简化,成本降低,但分散性差,一般只适用与低粘度特殊的预聚体;

(3) 熔融分散法。首先是将扩链后的高聚物熔融用尿素封端,接着加入甲醛溶液进行羟甲基化反应,然后分散于水中形成PU 乳液。此法工艺简单,不用溶剂,易于控制,但反应不完全,产品性能不好;此外,还有固体自动分散法、剪切力分散法、亚胺法、甲酮连氨法、—NCO 封端法等。

2 水性PU 涂饰剂的现状及发展

2.1 国外水性PU 涂饰剂

国外从上个世纪40 年代即开始PU 材料的研究,且科研实力雄厚,基础研究较深入,所以国外水性PU 具有品种配套齐全、产品综合性能好、对应用基础研究重视等特点。目前主要开展研究的内容有:

(1) 合成交联型或可交联型PU 乳液;

(2) 开发一些含有反应性基团的PU 乳液;

(3) 研究电子射线及紫外光交联型PU 乳液;

(4) 在PU 配方中加入抗水剂,制成耐水型PU乳液;

(5) 对PU 进行改性。一是在主链上引入硅、氟,改善PU 的耐水、防污、手感等性能;二是接枝改性;三是与其它树脂或改性树脂共混[4 - 6]。

2.2 国内水性PU 涂饰剂

国内PU 乳液的研究起步较晚,是从上个世纪70 年代开始的,发展也比较缓慢。主要特点就是:

(1) 类型上主要是羧酸盐自乳化体系,而磺酸阴离子型、季铵阳离子型自乳化体系的较少,两性型和外乳化型的未见报道;

(2) 制备方法上还是以丙酮法为主,其它方法很少应用;

(3) 品种上以芳香族型、聚醚型PU 乳液居多。

(4) 在应用方面也仅局限于涂饰,在补残、填充、复鞣等方面较为缺少。

目前国内水性PU 发展方向:

(1) 开发应用新型异氰酸酯,尤其是脂肪族异氰酸酯,制作耐光性好,成膜不泛黄的PU 乳液[7 , 8] ;

(2) 开发应用高效亲水扩链剂及专用交联剂,提高PU 乳液的稳定性及涂膜的耐水性、耐溶剂性能[9] ;

(3) 开展双组份水性PU 的研究,在较低温度下大幅度提高涂膜的强度;

(4) 加强对高固含量和粉末状水性PU 的研究,降低成本,方便使用[10] ;

(5) 品种功能化、系列化,尽快缩短与国外先进水平的差距[11] ;

(6) 加强基础理论的研究,继续开展PU 与其他高分子材料的互穿网络结构,以及硅、氟化合物用来改性PU 方面的研究,提高水性PU 的综合性能[12 - 14]。

【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

郑州网警 郑州网警

