

乳液型有机硅改聚氨酯皮革涂饰剂的合成及其应用研究

朱春风

浙江科技学院生物与化学工程学院

摘要: 有机硅改性聚氨酯聚合物是一类很有应用前景的性能优异的新型高分子材料。有机硅改性聚氨酯综合了二者的优异性能,利用有机硅的表面富集性和憎水性,提高了聚氨酯材料的耐水、耐候等性能对于提高聚氨酯性能,有机硅是一类十分有用的化合物。本文通过 Nicolet 470 傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 进行产品结构表征,采用 Zetasizer 300 HSA zeta 电位、纳米激光粒度仪、采用 OCA 20 光学视频接触角测量仪、采用 XL30-ESEM 环境扫描电镜测试等现代分析仪器,研究了有机硅用量对聚氨酯乳液稳定性、粒径分布及其粘度、胶膜的接触角、外观等性能的影响,得出规律;并研究了产品要皮革涂饰中的应用及皮革透气性与干湿擦牢度的影响。

前言

涂饰层中的成膜材料对成品革的物理性能影响很大,尤其顶层涂饰赋予成品革表面耐水、耐溶剂、耐机械擦伤等性能,对成革的外观起决定性作用。与其它涂饰材料相比,聚氨酯类涂饰材料具有分子结构可调性强、手感好、粘附力强、耐溶剂、耐干湿擦、耐曲挠、抗碰撞、耐磨等优越的综合使用性能,解决了丙烯酸树脂用于皮革涂饰的“热粘冷脆”的问题,是优异的皮革涂饰剂。近年来,聚氨酯树脂已部分取代丙烯酸树脂乳液,用作皮革涂饰材料。但是水乳型聚氨酯由于在分子链中引入了亲水离子基团,致使其涂饰的皮革耐水性较差。这一缺点可通过内交联或外加交联剂的方法加以改进,但也可通过结合有机硅进行改善。聚有机硅氧烷(简称聚硅氧烷)是一类以重复的Si-O键为主链,硅原子上直接连接有机基团的聚合物;有机硅这种特殊结构和组成,使它具有低温柔顺性好、表面张力低、生物相容性好、耐燃、耐候性好、耐水性好、热稳定性和透气性好等优点。近几十年来,许多研究者都希望把聚硅氧烷和聚氨酯的优点结合起来,得到性能优异的材料,这种材料应该能够大大提高PU的耐水性和耐候性。但由于聚硅氧烷与聚氨酯溶度参数相差很大,简单共混、原位聚合、形成互穿网络聚合物的结果都不令人满意。有机硅改性聚氨酯综合了二者的优异性能,利用有机硅的表面富集性和憎水性,提高了聚氨酯材料的耐水、耐候等性能对于提高聚氨酯性能,有机硅是一类十分有用的化合物。

1 材料和方法

1.1 原料

甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;聚醚E-210,上海高桥化工厂,120℃下真空脱水后,放于干燥器中备用;2,2-二羟基丙酸(DMPA),120℃下真空脱水后,放于干燥器中备用;1,4-丁二醇,化学纯,上海化学试剂采购供应五联化工厂;三乙胺,化学纯,上海化学试剂采

购供应五联化工厂；烷羟基硅油，新安化工厂提供。

1.2 烷羟基硅油改性水性聚氨酯的合成

在一装有热电偶、搅拌器、冷凝管的四口烧瓶中，加入 TDI、聚醚、DMFA、烷羟基硅油，升温至 85~90℃，加入催化剂二丁基二月桂酸锡催化反应约 4 h，用二正丁胺法测定-NCO 的值，达到理论值，加入 1,4-丁二醇扩链 3 h 左右，然后降温加入三乙胺中和成盐，加水乳化，得到固含量约 25% 的乳液。

1.3 涂膜的制备

采用聚四氟乙烯模板，倒入合适质量乳液于模板上，室温干燥约一周，当膜成透明状时，放入烘箱中，于 60℃ 烘干 24 h。待模板冷却后，放入干燥器中，膜应该均匀平整，不得有气泡、裂纹。

1.4 分析和测试

1.4.1 FTIR 表征

取 20g 乳液，用 NaCl 破乳，过滤，滤渣用蒸馏水洗涤 3 次（清除水溶性小分子化合物如 NaCl、有机酸等），再用无水酒精洗涤 3 次（除去游离羟基硅油），60℃ 烘干，成膜。用氯仿溶解膜，配制成 w（固体物）≤1% 的溶液，用 Nicolet 470 傅立叶红外光谱仪（FTIR）进行红外分析。

1.4.2 乳液粒径的测定

采用 Zetasizer 300 HSA zeta 电位、纳米激光粒度仪，25℃ 下进行测量。

1.4.3 水接触角的测试

采用 OCA 20 光学视频接触角测量仪，室温下进行测试。每个样品测试 5 个点，取平均值。

1.4.4 扫描电镜测试

采用 XL30-ESEM 环境扫描电镜测试，样品用铂离子喷镀。

1.5 产品在皮革上的涂饰应用

皮革的底层、中层涂饰采用的配方为：树脂（乳液）：水：颜料膏=3:3:1，面层涂饰采用的配方为：树脂（乳液）：水 =1:1。采用如下的操作工艺：用喷枪喷涂，底层重喷 1 次来回，然后烘干，中层重喷 1 次，再烘干，喷面层重喷 1 次，最后在 60℃ 恒温、恒湿，烘 60 小时。

1.5.1 皮革的透水汽性

用静态法进行测试：量取 30mL 蒸馏水置于玻璃皿内，依次放上橡皮垫圈、试样，然后将铝质螺旋盖上旋紧，使之不会漏气。再于天平上称其重量。然后将试验皿放入盛有密度为 1.84g/cm³ 的浓硫酸干燥器中，再将干燥器放于空气中静置 24h 后再称量。由于试样的面积正好为 10cm²，

故皮革的透水汽性为： $m_1 - m_2$

m_1 —试样和皿未放入干燥器前的质量；

m_2 —试样和皿放入干燥器静置 24h 后的质量

1.5.2 皮革的耐干、湿擦牢度

使用前后摆动式耐摩擦测试仪, 在规定压力下, 用 32 支棉纱往复摩擦皮革试样 25 次。皮革表面的部分颜料转移到面纱上, 其程度用灰色样卡来比较, 目测法来判定等级。耐干、湿擦牢度最差为 0 级, 最好为 5 级。

2 结果与讨论

2.1 羟基硅油引入方式对产品性能的影响

分别采用二种羟基硅油引入方式, 考察其对产品稳定性、色泽和涂膜的耐水、耐溶剂性。第一种方法是羟基硅油在聚合反应结束, 乳化前加入。该方法尤如共混, 结果发现产品呈乳白色, 储存 10 天后产生浮油, 烘干的膜无色透明, 表面油、滑, 耐水性和耐溶剂性没有明显提高。第二种方法即采用 1.2 的方法, 在预聚、扩链后, 加叔胺二元醇前加入相对分子量较大的羟基硅油, 80℃ 反应 2h, 形成的聚硅氧嵌段共聚物, 产物经乳化后呈现黄色。乳液稳定, 膜呈黄色, 耐水、耐溶剂性均较好。

2.2 有机硅 (GY-23)、有机硅改性聚氨酯 (GRK)、聚氨酯 (RK-915) FTIR 光谱及其波谱特征

用 FTIR 聚合物 RK-915、GRK、GY-23 的结构, 结果见图 1。由图 1 可见, 聚合物 RK-915 和 GRK 的 FTIR 谱图在 3301.39cm^{-1} (RK-915)、 3303.4cm^{-1} (GRK) 及 2870cm^{-1} - 2970cm^{-1} 处有很强的季铵盐多重吸收峰; 在 2962.56cm^{-1} 有一个相对较弱的吸收峰, 是 $-\text{NHCO}-$ 的 $-\text{NH}-$ 吸收峰; 1600cm^{-1} 和 1533cm^{-1} 是苯环结构的特征吸收峰; 1374cm^{-1} 是仲胺 ($-\text{NH}-$) 特征吸收峰; 768cm^{-1} 是苯环的邻位取代基吸收峰; 1728cm^{-1} (RK-915) 和 1227cm^{-1} (GRK) 是酯基的吸收峰, 证明聚合物 RK-915 和 GRK 分子链中均存在邻苯氨基甲酸酯; 1452cm^{-1} 、 1413cm^{-1} 是 ArCH_3 的 $-\text{CH}_3$ 吸收峰。此外, 聚合物 RK-915 和 GRK 谱图中有 1104cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的醚键特征吸收峰, 说明聚合物 RK-915 和 GRK 为聚醚聚氨酯; 而聚合物 GRK 和 GY-23 谱图中有 1095cm^{-1} (GRK) 和 1089cm^{-1} (GY-23) 强而宽的 S_i-O 伸展振动吸收峰, 1260cm^{-1} (GRK、GY-23) 处有尖而强的 S_i-CH_3 的 CH_3 对称变形振动吸收峰, 803cm^{-1} 有较强的 $\text{S}_i-\text{O}-\text{C}$ 伸展振动吸收峰。

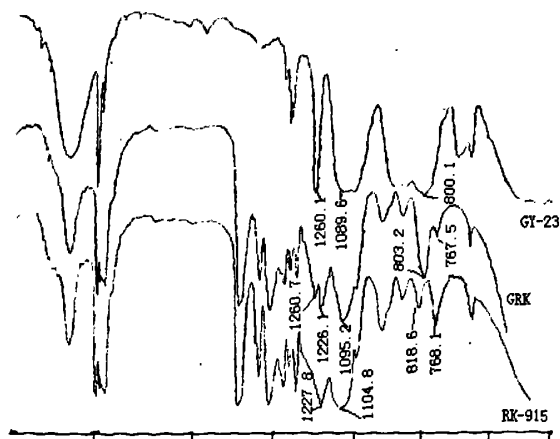


图1. 有机硅 (GY-23)、有机硅改性聚氨酯 (GRK)、聚氨酯 (RK-915) 红外光谱图

2.2 烷烃基硅油用量对乳液粒径及粘度的影响

从图 2 中可以看到,随着反应体系中硅油用量的增多,乳液的粒径明显变粗,当加入约(w)2%的有机硅含量时,乳液的粒径从 36.6 nm 增加到 64.8 nm,增加了约 77.0%,加入(w)6%的有机硅含量时,乳液的粒径则增加到 94 nm,粒径增加了 159%之多。乳液粒径的明显增粗的现象是由有机硅特殊的结构决定的,有机硅嵌段(Si-O-Si)的硅原子连着甲基侧链,甲基上的三个氢像伞一样的撑开护住有机硅主链,具有极好疏水性。在聚氨酯的分子链中引入疏水的有机硅链段,使它的疏水性有了显著的提高,故聚氨酯乳液的粒径随着有机硅

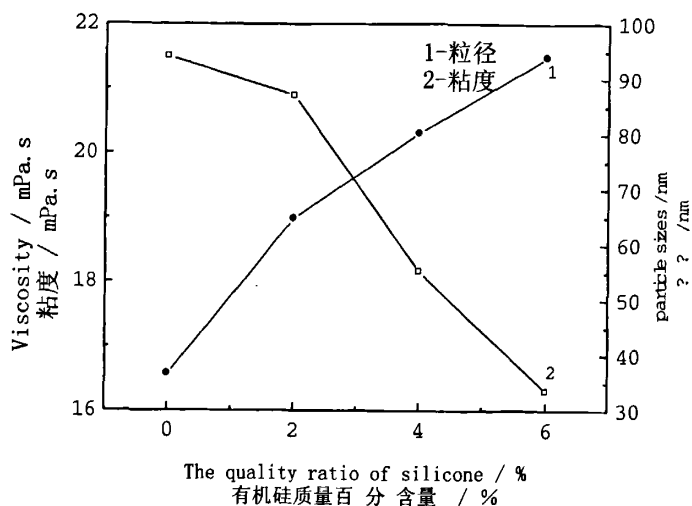


图 2 烷烃基硅油用量对聚氨酯乳液的粘度和粒径的影响

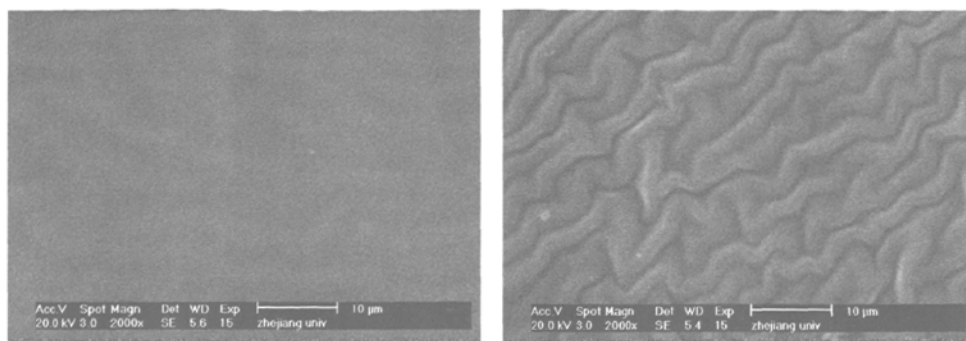
加入量的提高,有了明显的增粗。

从图2中还可知,乳液的粘度随着有机硅添加量的增多而减少。这是由于聚氨酯粒径随有机硅的加入变粗导致的。一般来说,乳液的粒径越小,乳液的粘度越大;粒径越大,乳液的粘度越小。从乳液分散的状态看,乳液的颗粒比较小时,水溶性的大分子不是以“球形”的卷曲状态存在,而是以自由伸长的低能态存在,在这种状态下,大分子之间会互相缠绕、盘旋、缔合、成键,导致分子之间、粒子之间紧密相连,乳液的粘度明显升高。而乳液的粒径越大,粒径是相对有序的排列分散在水中,在受外力的剪切作用时,阻力较小,粘度较低。

2.3 烷烃基硅油改性对涂膜表面形貌的影响

图 3 是未改性聚氨酯薄膜(图 a)与质量比 6% 烷烃基硅油改性后的聚氨酯薄膜(图 b)表面所拍的电镜图,放大倍率为 2000。从图 3 中可以明显的看出,未改性的聚氨酯薄膜表面微观结构比较平整,而有有机硅改性后的聚氨酯薄膜表面微观结构则具有高低起伏的水波纹特征。这是因为本实验合成的改性

水性聚氨酯, 分子链上嵌段分布着聚硅氧烷链段, 由于有机硅具有更低的表面张力, 为使得体系的表面能最低, 大分子重新取向排列, 疏水的聚硅氧烷链段迁移到表面, 形成凸出的谷, 而其余的链段则朝向底部^[3], 形成凹下的沟, 所以造成薄膜表面的凹凸不平, 这也进一步证明了有机硅改性的水性聚氨酯薄膜为何能大大提高膜的憎水性。



a the film of waterborne polyurethane
a 未改性聚氨酯薄膜

b the film of the modified waterborne
polyurethane with polysiloxane
b 改性后的聚氨酯薄膜

图3 未改性聚氨酯薄膜 (a) 与改性后聚氨酯薄膜 (b) 电镜图

2.4 有机硅改性水性聚氨酯在皮革涂饰中的应用

2.4.1 皮革的透水汽性

皮革的防水性与皮革的透水汽性有关, 皮革的透水汽性越差, 皮革的防水性越高。德国海德曼认为, 皮革的疏水是由于纤维表面和毛细管表面被疏水物质遮盖而使吸水不能进行。烷羟基硅油改性后的聚氨酯乳液涂饰与皮革表面后, 由于聚硅氧烷的定向作用, 硅氧烷转向皮面, 疏水的甲基向外, 从而使皮革具有较好的疏水性, 提高了皮革的防水性能

表1 不同配方涂饰后皮革的透水汽性 单位: mg/10cm².24h

	空白 (未涂饰)	0	1	2	3
18°C (24h)	32.3	17.0	17.9	15.7	15.3
60°C (24h)	741.2	425.9	459.4	438.2	432.7

注: 0号代表: PU-0; 1号代表: A-4; 2号代表: B-4; 3号代表: C-4

2.4.2 皮革的耐干、湿擦牢度

皮革的耐摩擦牢度是指皮革的颜色在加工和使用过程中对外界作用的抵抗力, 耐摩擦牢度的大小取

决于颜料和涂饰剂的性能。如果耐摩擦牢度不好，影响到皮革制品的外观，因此耐摩擦牢度是皮革产品的一个很重要的性能。皮革的耐干、湿擦牢度性能如表 2 所示，可以看出，用烷羟基硅油改性后的聚氨酯乳液涂饰于皮革上，使皮革的耐干擦牢度从 3 级升高到 4 或 5 级；耐湿擦牢度的变化不大。其中用 3 号乳液涂饰后的皮革的耐干、湿擦牢度性能优于其他配方，符合标准的要求（耐干擦牢度>4 级，耐湿擦牢度>3 级）。

表 2 不同配方涂饰后皮革的耐干、湿擦牢度

样品号	0	1	2	3
耐干擦牢度（级别）	3	5 ⁻	4	5 ⁻
耐湿擦牢度（级别）	3	2.5	3 ⁻	3.5 ⁻

注：0 号代表：PU-0；1 号代表：A-4；2 号代表：B-4；3 号代表：C-4

3 结论

在预聚、扩链后加入相对分子量较大的活性有机硅，可制得稳定的有机硅改性聚氨酯乳液，随有机硅用量的增多，乳液的粒径增大，粘度减少。有机硅改性的水性聚氨酯薄膜能大大提高膜的憎水性，用于皮革涂饰，可明显提高皮革涂层的耐干、湿擦牢度，赋予皮革较清爽的手感。