



您现在的位置: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

中层皮革涂饰剂的研制

作者: 李跃文 罗承友 陈兴华

摘要: 以丙烯酸丁酯和丙烯酸乙酯的乳液聚合为主体制备出符合要求的中层皮革涂饰剂。讨论了交联、苯乙烯接枝、加料方式等对乳液产品性能的影响。
关键词: 皮革涂饰剂; 丙烯酸丁酯、乙酯; 乳液

1 前言

大部分皮革表面粗糙、无光泽,有些皮革耐水性、耐碰撞性、耐老化性能不好,另外天然皮革还会有伤疤,皮革涂饰就能弥补上述皮革存在的缺陷。皮革涂饰已有几十年的历史,最早使用的涂饰剂是天然高分子化合物乳酪素。随着高分子化学的问世和发展,涂饰剂开始向树脂化、水性化的方向发展。硝化纤维素是第一个出现的人造树脂涂饰剂,随后出现了聚丙烯酸酯和聚氨酯涂饰剂。在工业发达的国家,涂饰剂的合成树脂化早已达到90%以上,水性化的比重也正不断提高,由于这些别具特性的成膜物质性能优异和丰富多彩的着色材料,使涂饰剂的生产进入了一个崭新的时代。丙烯酸树脂皮革涂饰剂是为弥补乳酪素在性能上存在着薄膜脆、延伸性小、曲挠性差、弹性和抗水性不足等缺陷而发展起来的。用于皮革涂饰剂的丙烯酸树脂主要是乳液,所以一般采用乳液聚合的方法。这种皮革涂饰剂具有结膜平整、光洁透明、伸长和曲挠性能良好、耐光和耐老化,有良好的粘着力和透气性等特点。目前国内性能较好、应用较广泛的中层皮革涂饰剂有B N和J 1-2,都是丙烯酸树脂涂饰剂。它们除具有丙烯酸树脂涂饰剂一般的优点外,还由于采用了交联技术,在耐候性和机械强度上取得了较大的进展。为了进一步改善中层涂饰剂的性能,除了采用交联技术外,还采用了苯乙烯接枝技术,结果是比较令人满意的。

2 实验部分

2.1 合成用主要试剂丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酰胺、苯乙烯、吐温-8、十二烷基硫酸钠、NaOH,以上均为化学纯;(NH₄)₂S₂O₈,分析纯;氨水;蒸馏水等。

2.2 合成仪器三口瓶一个、回流冷凝管一支、恒压漏斗三个、强力搅拌机一台、温度指示控制仪一台。

2.3 操作步骤

(1)单体纯化: 丙烯腈和丙烯酸甲酯减压蒸馏纯化。将丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯均用NaOH溶液洗涤至下层水溶液无色,然后用蒸馏水洗涤至水呈中性为止;

(2)预乳化聚合: 把除苯乙烯之外的其它单体、水、乳化剂、适量NaOH溶液一起于45℃下,快速搅拌预乳化半小时,然后取出80%,开始升温,控制搅拌速度不要过高,水温达到60℃时加入用于无规共聚的引发剂的1/5,待反应液变蓝20min之后,滴加剩余乳化单体和3/5的引发剂1h左右,当水温升高到90℃,停止升温,并控制水温于90℃,以后的反应过程温度不变,再于20min内加入1/5引发剂,反应40min之后加用于接枝的引发剂和苯乙烯,30min之后,加甲醛溶液,再反应1h即停止。观察产物的外观、性状、测定pH值,并用氨水调制pH值至5~7,然后装入试剂瓶中;

(3)单体滴加聚合: 除苯乙烯之外,单体的1/3、水、乳化剂、适量的NaOH溶液于45℃下快速搅拌预乳化15min,然后升温,控制搅拌速度,水温达60℃时,加入用于无规共聚的引发剂的1/3,反应液变蓝20min之后开始滴加除苯乙烯之外的剩余单体和7/15的引发剂(水浴温度达到90℃时,停止升温,并控制温度于90℃一直到反应结束),1h左右加完;然后再于20min内补加剩余1/5的引发剂,40min之后加入用于接枝的引发剂和苯乙烯,30min后加入甲醛溶液,1h后停止反应。观察产物外观、性状,测pH值,用氨水调pH值至5~7,然后装入试剂瓶中。

3 皮革涂饰剂的测试按照国家标准对皮革涂饰剂试样的拉伸强度和伸长率、残余单体含量、丙酮溶胀度、脆折温度、固体含量、乳液粘度及pH值进行了测定。

4 结果与讨论

4.1 改变非离子型乳化剂的对比对聚合稳定性和贮存稳定性的影响固定阴离子型乳化剂为0.5g,改变非离子型乳化剂用量,而其它条件与上述相同,其结果见表1。

表1 改变非离子型乳化剂用量的影响

非离子型 乳化剂 / mL	聚合稳定性	贮存稳定性
0	不破乳	两天后破乳
0.5	不破乳	两天后破乳
1.0	不破乳	直至实验结束没发现破乳 (1个月)
2.0	不破乳	

表2 改变引发剂用量对聚合稳定性的影响

无规共聚用引发剂量 / g	聚合稳定性
0.05	破乳
0.10	不破乳
0.15	破乳
0.20	破乳

适量非离子型乳化剂对乳液的聚合稳定性、贮存稳定性都是有益的,但用量过多,会使乳液粘度过大而破乳。另外从表1可以看出,即使不加非离子型乳化剂,聚合稳定性也很好,这是由于丙烯酰胺参与了共聚。

4.2 改变引发剂用量对聚合稳定性的影响固定十二烷基硫酸钠用量为0.5g,吐温-80用量为1.0mL,改变前期无规共聚中引发剂用量,其它条件与上述相同,其结果见表2。

表3 丙烯酰胺用量对产品性能的影响

丙烯酰胺量/g	拉伸强度/(kg/cm ²)	伸长率/%	溶胀度/%	粘度/(mPa·s)	-30℃下对折	固体含量/%
0	3.63	2076		3.0	不断	31.98
0.5	5.12	2112	128	5.0	不断	32.81
1.0	10.7	2012	92	18.5	不断	36.29
1.5	29.2	1544	84	95	不断	
2.0			反应过程中破乳			

由表2可以看出,引发剂用量过多或过少都会使乳液稳定性不好,引发剂用量过少,粒子过粗;引发剂用量过多,粒子过多,乳液粘度过大,都容易引起反应液破乳。

4.3 丙烯酰胺用量对产品性能的影响固定前期无规共聚引发剂为0.1g,不加甲醛溶液,改变丙烯酰胺用量,其它条件不变,可以得到表3结果。

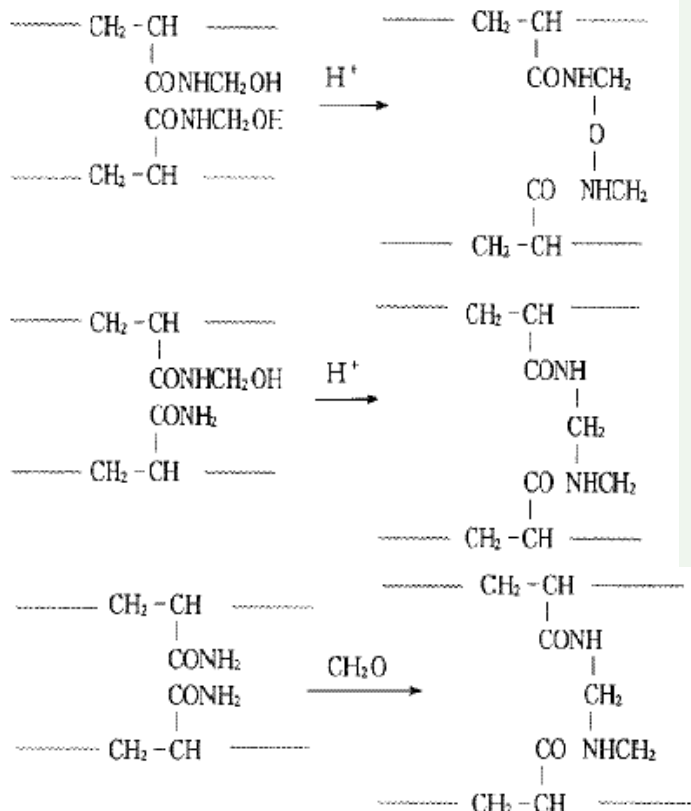
表4 甲醛溶液用量对产品性能的影响

甲醛溶液量/mL	拉伸强度/(kg/cm ²)	伸长率/%	溶胀度/%	粘度/(mPa·s)	-30℃下对折	固体含量/%
0	29.2	1544	84	95	不断	
0.5		859	66	71	不断	32.5
1.0	49.6	421	43	15	不断	35.34
1.5	53.1	387	28	900	不断	32.17

注:表4除不加甲醛实验外,其余反应都是先取0.5mL甲醛溶液与丙烯酰胺溶液在pH值11~12的条件下反应生成CH₂=CHCONHCH₂OH,在反应结束前1h再加入其余甲醛溶液。CH₂=CHCONHCH₂OH、CH₂=CHCONH₂参与共聚,在反应过程中或乳液干燥过程中发生如下反应:

从表3可以看出,随丙烯酰胺用量增多,乳液粘度增大,直至反应液破乳。还可以看出,不加甲醛溶液,乳胶也不溶于丙酮,而且随着丙烯酰胺用量增多,溶胀度、伸长率递减,拉伸强度递增,这说明交联程度越来越大。

4.4 甲醛溶液用量对产品性能的影响固定丙烯酰胺用量为1.5g,改变甲醛溶液用量,其它条件不变,可以得到表4结果。若后期加入甲醛溶液,则有如下反应:



在一定的范围内,增加甲醛溶液用量,可以提高拉伸强度,并且伸长率和溶胀度会有所降低,这从表4可以明显地看出,交联达到一定程度之后,拉伸强度和伸长率变化就不太明显了。

4.5 苯乙烯接枝对产品性能的影响保持接枝用苯乙烯和引发剂配比不变,改变苯乙烯的用量对产品性能的影响。在前述配方中,保持接枝用苯乙烯和(NH₄)₂S₂O₈的配比为100:1,固定十

表5 苯乙烯接枝对产品性能的影响

苯乙烯量/ mL	拉伸强度/ (kg/cm ²)	伸长率/ %	溶胀度/ %	-30℃下对折	粘度/ (mPa·s)	固体含量/ %
0	43.1	397	39	不断	25.5	35.23
3	49.6	421	43	不断	15	35.34
5	52.2	359	42	不断	12.5	35.38
10	反应过程中结块					

二烷基硫酸钠用量为0.5g,吐温-80用量为100mL,而改变接枝用苯乙烯和(NH₄)₂S₂O₈用量,可以得出表5结果。苯乙烯接枝在主链上,乳液干燥之后,不同分子上的聚苯乙烯支链可以交融在一起,由于室温下,主链处于高弹态,而聚苯乙烯支链则处于玻璃态,这样就形成物理交联点,而使产品强度提高。据有关文献报道,采用接枝技术后,可以使拉伸强度得到很大提高,但我们可以从表5发现,尽管接枝后产品拉伸强度有所提高,但并不是很显著,所以单靠接枝技术可能难以得到令人满意的结果。

通过试验可以看出,改变接枝用(NH₄)₂S₂O₈的量对乳胶机械性能影响很小,这可能是苯乙烯接枝主要发生在乳胶粒表面,产品干燥时乳胶粒靠拢,表面的聚苯乙烯支链交融形成物理交联点,这些交联点的数量大致保持不变,所以乳胶机械性能变化不大。

4.6 改变单体种类和单体配比对产品性能的影响

4.6.1 改变EA和BA的配比对产品性能的影响固定BA和EA的总用量不变,而改变其配比(其它条件不变),进行试验得出EA用量多,产品拉伸强度就大,伸长率也有所提高,这是由于EA较BA硬。但产品性能还不能令人满意。

4.6.2 丙烯腈参与共聚对产品性能的影响保持参与无规共聚总单体量不变,而逐渐增加AN的用量(其它条件不变),可以得到表6结果。

表6 丙烯腈参与共聚对产品性能的影响

BA/ mL	EA/ mL	AN/ mL	拉伸强度 / (kg/cm ²)	伸长率/ %	粘度/ (mPa·s)	溶胀度/ %	-30℃下对折	固体含量/ %
20	20	0	49.6	421	15	43	不断	35.34
25	10	5	39.5	599	6.5	55	不断	33.01
30	0	10	56.2	715	5.5	43	断1根	34.03
20	0	20	203	248	5.0	49	全断	32.21
10	0	30	反应过程中破乳					

从表6可以看出,加入适量的AN共聚能使产品拉伸强度和伸长率都有所提高,但用量过多,会使产品伸长率降低,耐脆折性变坏。4.6.3 甲基丙烯酸甲酯参与无规共聚对产品性能的影响保持参与无规共聚的单体总量不变,而逐渐增加MMA的用量(其它条件不变),可以得到表7的结果。

表7 甲基丙烯酸酯对产品性能的影响

BA/ mL	EA/ mL	MMA/ mL	拉伸强度 / (kg/cm ²)	伸长率/ %	粘度/ (mPa·s)	溶胀度/ %	-30℃下对折	固体含量/ %
20	20	0	49.6	421	43	15	不断	35.34
25	10	5	44.0	380	36	52	不断	34.89
30	0	10	38.9	452	37	25	不断	34.88
20	0	20	124	336	41	13	全断	35.68
10	0	30	45℃下成膜即开裂					

由上表可以看出,MMA参与无规共聚,不能改善产品性能。4.6.4 丙烯酸甲酯参与无规共聚对产品性能影响保持参与无规共聚的单体总量不变,而逐渐增加MA的用量(其它条件不变),可以得到表8结果。

表8 丙烯酸甲酯对产品性能的影响

BA/ mL	EA/ mL	MA/ mL	拉伸强度 / (kg/cm ²)	伸长率/ %	粘度/ (mPa·s)	溶胀度/ %	-30℃下对折	固体含量/ %
20	20	0	49.6	421	43	15	不断	35.34
25	10	5	45.4	427	36	40	不断	31.11
30	0	10	38.7	396	40	21	不断	33.47
20	0	20	75.6	456	47	19	不断	32.16
10	0	30	反应过程中破乳					

由表8可以看出,当MA用量增加到20mL时,拉伸强度达到75.6kg/cm²,脆折温度也符合要求,但伸长率不理想。4.7 单体滴加法代替预乳化法对产品性能的影响单体滴加法能够提高产品薄膜的机械物理性能。把以30mLEA和10mLBA的无规共聚为基础的接枝反应改为单体滴加,虽然拉伸强度确有增加,但并不令人满意。同时把以

30m L B A和10m L A N的无规共聚为基础的接枝反应改为单体滴加,取得了令人满意的结果。

4 7 1 单体滴加法对产品性能的影响将加料方式改为单体滴加法,得到表9结果。

表 9 单体滴加法对产品性能的影响

采用方式	拉伸强度 / (kg/cm ²)	伸长率/ %	溶胀度/ %	粘度/ (mPa·s)	- 30℃下对折	固体含量/ %
预乳化法	62.8	661	54	7.0	不断	32.27
单体滴加法	90.8	525	49	10.5	不断	34.50

由表9可以看出,单体滴加法使产品拉伸强度有较大提高。

4 7 2 接枝用苯乙烯渗透与否对产品性能的影响

接枝用苯乙烯先加入10m i n(渗透),然后再加入引发剂,可以得到如表10的结果。

表 10 接枝用苯乙烯对产品性能的影响

产品编号	渗透与否	拉伸强度/ (kg/cm ²)	伸长率/ %	溶胀度/ %	粘度/ (mPa·s)	- 30℃下对折	固体含量/ %
T3	不渗透	99.4	676	57	14	不断	34.93
T42	渗透	91.1	552	58	13.5	不断	35.10

表 11 产品性能比较

名 称	拉伸强度/ (kg/cm ²)	伸长率/ %	溶胀度/ %	粘度 (mPa·s)	固体含量/ %	- 30℃下对折	单体含量/ %
BN	61.2	855	68	21	40.08	断一根	
T2	90.6	525	49	10.5	34.50	不断	3.0
T3	99.4	676	57	14	34.93	不断	
T41	89.8	980	60	15	32.61	不断	
T42	91.1	552	58	13.5	35.10	不断	2.9
T43	97.7	520	53	15.5	35.19	不断	
一般要求	80~120	300~500			>40	不断	<3.0

从表10可以发现,苯乙烯渗透到乳胶粒内部再接枝,使拉伸强度和伸长率都有所下降。另外,改变交联程度对产品性能的影响:交联程度对产品拉伸强度和伸长率、溶胀度有所影响,但随着交联程度的提高,这种影响越来越弱。

5 结语

实验中制备的T2、T3、T41、T42、T43与BN的性能比较及对中层皮草涂饰剂的一般要求同时列表11所示。由表11可以看出,除固体含量外,T2、T3、T41、T42、T43都符合要求,与BN相比互有所长,其中T41除固体含量外,其它主要性能都超过了BN。

【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

