



您现在的位置: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

有机硅在皮革化工材料中的应用

丁海燕, 孙烈刚, 冯咏梅
(烟台大学化工系, 山东 烟台264005)

有机硅材料是应用发展较快的新型材料,广泛应用于建筑、石油、化工、纺织、造纸、食品和医药等领域。近年来,有机硅材料的优异性能也引起了国内外制革工作者的注意,利用有机硅制备和改性皮革化工材料的研究日渐增多,已成为目前皮化材料研究中的一个热点,性能优异的含硅皮化材料不断问世。皮化材料所用的有机硅主要是聚硅氧烷,它是一类以重复Si-O键为主链,硅原子上直接连接有机基的聚合物,兼具有机聚合物与无机材料的特征,是第一个在工业上获得应用的元素高分子。由于硅氧键的离解能

高,使聚硅氧烷具有突出的耐热性能,而分子间作用力小及分子的高柔顺态又使其具有较低的表面张力、较小的介电常数和较低的玻璃化转变温度[1]。因此,聚硅氧烷自问世以来,就以其独特的结构、优异的耐高温性、耐候性、低表面张力、生理惰性及良好的成膜性、透气性和疏水性而受到重视,有机硅在皮化材料中的应用正是利用了聚硅氧烷的上述特点,有机硅在皮化材料中主要用于以下几个方面。

1 含硅皮革加脂材料

加脂(加油)是皮革生产中的一个重要工序,其目的是通过一定的工艺条件使皮革吸收结合一定量的油脂材料,从而在皮纤维表面形成一层油膜,使皮纤维间具有良好的润滑性,从而赋予皮革良好的柔软性、丰满性和延伸性,使皮革具有较好的物理机械性能和使用性能。常用的加脂材料主要是天然的动植物油脂和矿物油及它们的改性产品和合成加脂材料两大类。目前,对皮革加脂材料的要求越来越高,具有多功能的结合型加脂剂最受制革厂家青睐。这种加脂材料与皮纤维结合牢固,在皮革使用过程中不会由于油脂的迁移而引起皮革的老化从而影响其使用性能。多功能性的加脂剂除具有加脂作用外,还能赋予皮革某些特殊的性能,如防水、匀染、丝光感及特殊的柔软滑爽感等。由于有机硅化合物具有较低的表面张力和较好的疏水性,是制备皮革防水加脂剂的首选材料之一。20世纪70年代,前苏联学者曾用聚乙烯醇作为乳化剂,乳化硅氧烷和锭子油的混合物用于皮革防水的研究;US1Pat13832203和Brit1Pat17363也曾报道过溶剂型的有机硅防水剂。这种溶剂型或拼混型有机硅防水材料使用不便,且与皮纤维的结合较弱,其防水与加脂的效果较难持久,使其应用受到限制。目前国内外大力开发研究的有机硅防水材料以水乳型为主,且多采用活性有机硅氧烷,以增加有机硅与油脂及皮纤维间的结合。国外含硅皮革防水加脂剂的研究较早,目前已有家公司生产系列产品,如BASF公司Densodrin系列、Bayer公司Xerodern系列和Schill&Seilach公司Perfectol系列产品,集防水加脂于一体,经其处理的皮革有很好的防水效果。

国内20世纪80年代开始研究含硅加脂剂,强西怀、徐学诚等人[2]曾用八甲基环四硅氧烷(D4)、在酸性催化剂的作用下使其聚合得到相对分子质量低的硅乳液进行毛皮防水处理,其后又有人做过一些探索,但以防水为主的含硅加脂剂的研究没有大的突破。目前,国内的研究主要侧重于利用有机硅化合物的优良性能来改性天然油脂或合成油脂,主要采用以下两条技术路线进行有机硅加脂材料的研究:在制备加脂材料过程中,通过在有机硅化合物分子上引入羧基、氨基等活性基团,使制得的含硅加脂剂具有结合性且能自乳化;将有机硅接枝在天然油脂或合成油脂分子链上制备加脂材料。这两种方法制备的含硅加脂剂与皮纤维有较好的结合作用,有效地克服了有机硅在皮革中易迁移的问题。如杨敏等人[3]利用醇解的花生油与相对分子质量为500-600的端羟基聚硅氧烷接枝共聚,制得的加脂剂性能稳定,加脂后的皮革柔软、滑爽、有丝光感。马云等人[4]用改性的玉米油与有机硅预聚物接枝制得的加脂剂,加脂效果优异,并且能减少油脂用

量。张忠诚等人[5]研究的有机硅加脂剂是以天然植物豆油改性产物与含有活性基团的有机硅接枝共聚得到,该加脂剂特别适应于绒面革和正面服装革的加脂。马永孝等人[6]以葵花籽油为原料,经酯交换反应后与八甲基环四硅氧烷(D4)接枝得到一种阴离子加脂剂,该加脂剂可使皮革获得丰满柔软性的同时有明显的油润感。含硅加脂剂目前在国内虽然研究较多,但形成规模的品种还很少,特别是价廉、多功能性的含硅加脂剂比较少。

2 有机硅改性皮革涂饰材料

大多数皮革要具备使用性能必须进行表面涂饰,即利用合适的化工材料在皮革表面形成一个修饰层,一方面增加皮革的美观,另一方面使皮革在使用过程中具有耐热、耐寒、耐干湿擦和耐碰撞等使用性能。常用的涂饰材料主要有蛋白质类、丙烯酸树脂类、聚氨酯类和硝化纤维类。这些涂饰材料要在皮革表面形成良好的修饰层,本身须满足以下要求:涂层美观,要与皮革表面有良好的粘着力,在皮革表面

形成的涂层要有很好的伸性,涂层应有较好的卫生性能,即有良好的透气性和透水气性,以保证穿着的舒适。同时,涂层还要具有一定的耐热、耐寒和耐老化等性能,皮革工业中常将这些涂饰材料称为成膜物质。

2.1 有机硅改性丙烯酸树脂涂饰材料

丙烯酸树脂乳液是皮革生产中用量较大、使用较早的一类成膜物质,其优点是:粘着力较强,薄膜透明、柔软而富有弹性,涂层耐光、耐干湿擦、耐老化,卫生性能优于硝化纤维和聚氨酯涂饰材料。但由于丙烯酸树脂一般为链状的线型结构,属于热塑性材料,对温度极为敏感,温度上升发软变黏,温度太低又逐渐变脆,即所谓的热黏冷脆,涂层经不起冬夏季节的气候变化。另外,丙烯酸树脂形成的薄膜不耐有机溶剂的作用。用有机硅改性丙烯酸树脂可有效地利用有机硅化合物耐寒、耐热和抗有机溶剂性强等性能,从而改变丙烯酸树脂的上述缺陷。因此,丙烯酸树脂经有机硅改性后,可成为较理想的皮革涂饰材料。

有机硅改性丙烯酸树脂国外早有专利报道[7],国内从20世纪90年代开始这方面的工作,其改性方法主要有两种:采用双端活性硅氧烷与丙烯酸树脂共聚(缩合),将Si-O-Si链引入丙烯酸树脂大分子主链中,得到嵌段共聚物;采用单端活性硅氧烷与丙烯酸树脂接枝共聚,在丙烯酸树脂大分子侧链上形成梳状侧链结构。丹东轻工研究院徐敏[8]研制的DX-8501硅丙树脂涂饰剂是采用有机硅氧烷接枝改性丙烯酸树脂。该产品在-40e-40e条件下使用无热黏冷脆现象,是一种性能优异的涂饰剂。中科院成都有机化学研究所[9]研制成功的AS-1、AS-11树脂皮革涂饰剂是有机硅预聚物、丙烯酸单体通过种子乳液聚合制得,其化学稳定性、薄膜的耐水、耐有机溶剂性能都很好,是目前国内有机硅改性丙烯酸树脂涂饰剂中性能较优异的一种。

2.2 有机硅改性聚氨酯皮革涂饰材料

聚氨酯皮革涂饰剂是一种新兴的涂饰材料,我国对聚氨酯的研制开始于20世纪70年代,而在皮革上大规模应用则始于20世纪90年代,是目前应用最多的一类皮革涂饰材料。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。聚氨酯涂饰材料在皮革表面形成的薄膜光洁平滑,耐摩擦、耐候性优良,薄膜柔软富有弹性,与皮革表面粘着牢固。但水性聚氨酯因其大分子链上含有较多的亲水基团,使薄膜耐水性能较差;溶剂性聚氨酯薄膜则透气性较差。而有机硅具有较好的耐水性,其薄膜具有清爽、细腻的手感,但由于有机硅化合物的薄膜与皮革的粘结性差,不宜单独使用。有机硅化合物与聚氨酯进行结合,可扬长避短,用有机硅化合物对聚氨酯进行改性,有望获得较理想的涂饰材料。

有机硅改性聚氨酯可以通过物理共混来进行,例如,利用水性聚氨酯和聚硅氧烷乳液进行物理共混改性。聚氨酯可以改善聚硅氧烷乳液的耐油性,而聚硅氧烷乳液可以改善水性聚氨酯的耐水和耐溶剂性能两者共混可获得取长补短的效果。但要获得效果较好的改性产品,一般需通过改变聚氨酯主链结构来进行,例如,化工部成都有机硅研究中心[10]研制成功的NS-01有机硅改性聚氨酯防水光亮剂,是采用有机硅改性聚氨酯、在其主链上引入硅氧烷链、并采用自乳化体系而制得。该光亮剂乳液稳定性好,不怕冻,解冻后不破乳,用于皮革涂饰其薄膜的耐干湿擦性能较高。沈一丁等人[11]用羟基硅油对聚氨酯进行改性,得到的阳离子型聚氨酯乳液在皮革表面上形成的薄膜具有良好的手感、柔软度和防水性能。

2.3 有机硅改性硝化纤维涂饰材料

硝化纤维涂饰材料用于皮革涂饰始于20世纪20年代,其特点是薄膜光亮、耐摩擦、耐水和耐油,缺点是不耐老化,耐寒性和薄膜的透气性差,目前在皮革涂饰中应用不多。20世纪80年代开始,国内有人陆续进行有机硅改性硝化纤维的研究。上海皮革研究所的研究人员[12]曾将硝化纤维清漆作光亮组分,有机硅作滑爽组分,研制出兼具光亮与滑爽双重功效的光亮剂。丹东轻工研究院[13]承担的国家/八五0重点科技攻关项目DX-8502硅丙硝化棉光亮剂的研究,是采用有机硅-丙烯酸树脂对硝化棉进行接枝改性,先使硝化纤维、醋酸丁酯、丙烯酸酯及引发剂进行乳液聚合反应,然后加入有机硅和引发剂进行接枝聚合而成,该产品在皮革表面形成的涂饰层有较好的耐候性。

3 功能性有机硅类皮革助剂

功能性有机硅类皮革助剂主要有柔软剂、手感剂和滑爽剂。这类助剂可归于有机硅化合物中的含硅表面活性剂一族,主要是基于含硅表面活性剂所具有的独特优点,例如表面张力低、润湿性能好和乳化作用强等。皮革生产传统的作软方法是加脂,通过在皮纤维中引入大量油脂材料来提高纤维的柔软程度,这一方法的主要缺陷是经较长时间后,油脂易在皮革中迁移,造成皮革表面的油腻,采用有机硅柔软剂则可避免这一问题。众所周知,聚硅氧烷的主链十分柔软,围绕Si-O键旋转所需的能量几乎为零,这个特

性决定了聚硅氧烷可成为最优良的织物柔软剂。同时,有机硅柔软剂不仅使织物具有柔软、滑爽的性能,还能增加织物表面的光泽和弹性,因此有机硅类柔软剂在纺织行业得到了普遍的应用。

受其影响,自20世纪80年代开始,制革工作者开始了有机硅类皮革助剂的研究,近几年取得了较大的进展,目前已有多个产品问世。李小瑞等人[14]以羟基硅油、十八醇及两性咪唑啉表面活性剂为主要柔软组分,通过复合乳化剂和特殊乳化工艺,制备出稳定的硅蜡两性皮革柔软剂,经其处理的皮革可提高其柔软性并改善皮革的手感。卿宁等人[15]以八甲基环四硅氧烷和N-B-氨基己基-C-氨基丙基二甲基氧基硅烷为原料,在催化剂和促进剂作用下,低温开环聚合得到氨基聚

硅氧烷, 乳化后用其处理皮革, 可有效地提高皮革的柔软性和疏水性。王晓航等人[16]用八甲基环四硅氧烷(D4)在酸性引发剂及非离子乳化剂共同作用下, 得到的阴离子型的滑爽剂可改善绒面革和服装革的手感。

目前应用较多的有机硅类皮革助剂主要是两类, 一类将合适的有机硅化合物与合适的乳化剂直接复配制得, 像德国RohmHass公司的手感剂Additive2229就是典型代表, 该手感剂较小的用量就可使皮革表面具有较好的滑爽性和油润感, 但该产品价格较贵。另

一类是利用八甲基环四硅氧烷(D4)为原料在一定条件下开环乳液聚合, 生成含亲水基团的的聚合物, 进一步乳化形成稳定的水乳液, 这类助剂使用方便, 作用效果持久, 目前国内产品大多属此类, 像合肥化工研究所的H80、广东茂名港意精细化工厂的GK-JS、上海皮化厂的滑爽剂330等。

4 结语

随着人民生活水平的不断提高, 消费者对皮革制品的质量及性能提出了更高的要求, 例如真皮感更强、卫生性能更好、手感更加滑爽以及材质更加薄、轻、软等, 同时在耐洗、防水、防污、抗菌和防霉等方面也提出了新的要求, 要满足这些要求, 就需要各

种新型的皮革化工材料。中国加入WTO后, 国内皮化材料在日趋激烈的市场竞争中将面临严峻的考验, 综合性能优异、无污染的皮化材料将成为主流。有机硅化合物兼具/有机O与/无机O的特性, 综合性能优异, 对环境无污染, 对提高皮化材料的质量、增加皮化材料的种类具有重要作用。今后几年, 有机硅化合物在以下几个方面将会有更大的发展: 高效、无毒、多功能有机硅表面活性剂的研究与开发, 有机硅皮革防水剂的研究与开发, 能促进其他皮化材料吸收与固定的有机硅助剂的研究与开发, 有机硅皮革鞣剂的研究与开发, 有机硅改性酪素涂饰材料的研究与开发。随着有机硅工业的发展, 适合皮革工业使用的有机硅化合物品种与数量将不断增加, 在皮革工业上的应用前景将更加广阔。

【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

