

您现在的位置是: [首页](#) >> [技术专栏](#) >> [技术文章](#)

水性聚氨酯皮革涂饰剂的研究进展

吴雄虎 丁绍兰(陕西科技大学资源与环境学院, 咸阳712081)
杨承杰(中国皮革和制鞋工业研究院, 北京100016)

前言

涂饰是皮革制造过程中的一个重要环节。它可增加皮革的美观和耐用性能, 提高档次, 增加花色品种、扩大使用范围。目前, 根据成膜物质的不同, 常用的涂饰剂可分为: 蛋白类涂饰剂, 乙烯基聚合物类或树脂类涂饰剂, 聚氨酯类涂饰剂, 硝化纤维类涂饰剂和其它类[1]。其中聚氨酯类涂饰剂的成膜性能好、遮盖力强、粘结牢固, 涂层的物理性能优异, 可大大提高成革的等级, 为此受到高度重视和广泛的关注。

水性聚氨酯皮革涂饰剂为水可稀释的聚氨酯乳液, 其分类方法较多。根据所用原料, 按聚合物多元醇可分为聚酯型和聚醚型; 按多异氰酸酯类型可分为芳香族和脂肪族水性聚氨酯。按制备方法可分为自乳化型和外乳化型(使用乳化剂); 自乳化型中按引入的亲水基团可分为阴离子型、阳离子型、非离子型及两性离子型等。

1 制备原理及方法

水性聚氨酯(PU)分为水溶液、水分散液和水乳液。三者之间的区别在于PU大分子在水中的分散形态的不同, 并没有不可逾越的界限。其制备方法一般可分为外乳化法和内乳化法。

1.1 外乳化法

选取制成适当分子质量的PU预聚体或其溶液, 然后加入乳化剂, 在剧烈搅拌下强制性地将其分散于水中, 制成PU乳液或分散体。预聚体的黏度愈低, 愈易于乳化, 加入少量可溶于水的有机溶剂也有益于乳化。其中最好的方法是在乳化剂存在下将预聚体和水混合, 冷却到5e左右, 然后在均化器中使之分散成乳液。由于此法制得的PU乳液中的大部分链端NCO基团, 在相当长的时间内保持稳定, 且NCO基团与胺基的反应比水的反应快了一个数量级, 因此外乳化法在多数情况下可在水中扩链(常用二胺), 以生成高分子质量的聚氨酯-聚脲乳液。此法的关键之一是选择合适的乳化剂。此法制得的PU乳液粒径较大, 一般大于1.0μm, 稳定性差, 由于使用较多的乳化剂, 使产品的成膜性不良, 并影响胶膜的耐水性、强韧性和粘接性。

1.2 自乳化法

在PU树脂中引入部分亲水基团, 使PU分子具有一定的亲水性, 不加乳化剂, 凭借这些亲水基团使之乳化。根据分子结构上亲水基团的类型, 自乳化型水性PU可分为阳离子型、阴离子型、两性型和非离子型。阳离子型PU是在预聚体溶液中, 使用卤素元素化合物或N-烷基二醇扩链, 然后经季铵化或用酸中和从而实现自乳化[3]。而阴离子型是采用二羟甲基丙酸(DMPA)、二氨基烷基磺酸盐等为扩链剂, 引入羧基或磺酸基, 再用三乙胺等进行中和并乳化。若在PU骨架上引入羟基、醚基、羟甲基等非离子基团, 尤其是聚氧化乙烯(PEO)链段, 可得到非离子型自乳化PU。亲水基团的引入方法可采用亲水单体扩链法、聚合物反应接枝法以及将亲水单体直接引入大分子聚合物多元醇中等方法。其中, 亲水单体扩链法具有简便、应用范围广等优点, 是目前制备水性PU所采用的主要方法。而将亲水基团直接引入聚醚或聚酯多元醇分子中, 是国外工业化生产中常采用的方法, 具有较高的应用价值。也有用SO₃或浓H₂SO₄将芳香族多异氰酸酯和多元醇的预聚物磺化, 在苯环上引入)SO₃H基团, 经扩链制得磺酸盐型水性PU[4]。

1.3 自乳化型水性PU的制备工艺

制备自乳化型水性PU分散体的方法很多, 其共同特点是首先制备分子质量中等、端基为NCO的PU预聚体, 不同步骤在于扩链过程。其中最重要的有2种: 丙酮法(相转变法)和预聚体分散法(或称预聚体混合法)。

1.3.1 丙酮法

丙酮法是由德国Bayer公司Dieterich研究成功的。先由大分子多元醇与多异氰酸酯反应,制成端基为-NCO的高黏度的疏水型预聚体,加入低沸点溶剂如丙酮、丁酮、四氢呋喃等,用亲水单体进行扩链,在高速搅拌下加入水,通过一系列相态变化最终形成溶液,最后回收溶剂,得到稳定的PU乳液。因使用丙酮为最多,故称/丙酮法0。

丙酮法合成反应在均相体系中进行,易于控制,适用性广,结构及粒子大小的可变范围大(0.03-100Lm),批与批间的再现性好,容易获得所需要的性质,是目前用得最多的制备方法之一[5]。

1.3.2 预聚体分散法

先合成带有离子基团或亲水聚醚的端异氰酸酯预聚物,如有必要可加入少量高沸点溶剂如N-甲基吡咯烷酮,降低黏度,然后与水搅拌混合即可形成分散体。扩链反应在含水的2相中进行,扩链剂通常为反应活性高的二胺或胍类化合物。该法较适用于由脂肪族多异氰酸酯(如HDI)制备的预聚体,因为脂肪族多异氰酸酯的反应活性低,遇水反应慢,预聚物分散于水中后,用二胺扩链时受水的影响小。此外,水性PU分散体的合成方法还有熔融分散法、酮亚胺和酮连氮法、保护端基乳化法、固体自乳化法等。

1.4 水性PU乳液的稳定机理

0. Lorenz以双电层理论来说明离子型水性PU的稳定机理:预聚物分散以后,疏水的分子链卷曲形成颗粒的核,带有离子的亲水基团则位于颗粒的表面,亲水基团朝向水中。由于颗粒不停地做布朗运动以及正负离子相伴而生,在颗粒表面形成一个双电层,产生了电动势Q。这种电动势阻止了颗粒之间的相互接近而凝聚,起到了类似乳化剂的作用。在非离子分散体中,亲水性的PEO链段分布在粒子表面,并向水相中伸展,当粒子靠得很时,PEO在水相中的链段的自由运动受阻,导致体系熵减小,因此粒子之间的排斥是自发产生的。

2 水性PU结构与性能的关系

2.1 PU的结构特点

PU是含有软硬链段交替单元并带有少数被中和成盐的羟基和叔胺基侧链的嵌段共聚物。软段通常由聚醚或聚酯多元醇组成,硬段则由多异氰酸酯扩链形成。PU的性能主要取决于软硬链段的相互行为和离子的种类,特别是不相容的软段和硬段链区之间的微相分离。微区形成的潜在驱动力是氨基甲酸酯键与脲基之间的氢键和来自羧酸离子基团之间的静电力即库仑力,以及硬段相和软段相中可能存在的结晶。影响微相分离的因素包括二异氰酸酯的类型和对称性,多元醇的类型和分子质量,以及离子和脲基的含量等。另一方面,氢键的存在能加强软硬段微区之间的粘合力,与聚酯相比,聚酯型软段更有利于软硬链段间微区的结合。这种行为还依赖于软硬段的含量、长度以及极性[6]。

2.2 结构与乳液稳定性

作为皮革涂饰剂的水性PU,其最基本的性能就是乳液的稳定性。在一定存放时间内不能破乳和发生沉淀变质,室温存放至少1a以上。对于离子型的水性PU,双电层的电动势Q是影响乳液稳定性的主要因素。Q电位越高,则颗粒间斥力越大,颗粒越不易聚集,乳液越稳定。而Q电位的高低取决于微粒表面电荷的多少及双电层的厚薄,即取决于亲水基团的含量、酸碱程度(pK)和电离度(A)。陈家华比较了2种亲水扩链剂DMPA和N,N二羟乙基邻苯甲酰胺合成乳液的稳定性,认为扩链剂的酸性是主要影响因素。对阴离子型PU乳液的稳定性研究发现: DMPA用量大于0.22mmol/g固体物时,就能制得室温储存稳定性大于1a、急性热稳定性大于60d的乳液。除扩链剂的酸性外,制备工艺、聚合物分子量及交联结构等,对乳液的稳定性也有一定的影响。

2.3 乳液涂膜的耐水性

目前大多数水性PU主要是由自乳化法制备,以含亲水性基团的PU为主要固化成分,涂膜干燥时若亲水成分不能有效的进入交联网络中,干燥形成的涂膜遇水易溶胀。另外其缺少像双组分溶剂型PU涂膜所能得到的交联密度和高相对分子质量,因而这些水分散体涂膜的耐水性、耐溶剂性、耐热性和光泽性较差,严重地限制了其使用的范围。因此,常采用提高涂膜的交联密度来改善乳液涂膜的耐水性[7]。

常用的交联方法有2种:一种是在合成PU预聚物时,加入官能度大于2的多羟基化合物,直接生成交联PU预聚物,将上述预聚物很好地分散在水中,并扩链形成大分子,最后形成乳液。这种方法也叫前交联法,缺点是易使预聚物黏度增大,较难分散在水中,影响乳液的稳定性。近年来新型交联剂和多官能团扩链剂的筛选与合成的研究相当活跃,已成为提高水性PU物理机械性能和耐水性能的主要途径之一。另一种方法为外交联法,采用带羧基的阴离子PU乳液进行交联,交联反应发生在PU分子的羧基上,有氮丙啶、碳化亚胺以及金属盐类化合物,在室温条件下进行交联。这类交联剂一般在使用PU乳液时加入,因其交联反应速率很快,短时间内产生凝胶而破乳。外交联法可成功解决PU乳液涂膜的亲水性问题。因外加交联剂,组成双组分涂饰剂给施工带来不便。此方法使用较少。

2.4 成膜物的力学性能

皮革涂饰剂成膜物的力学性能主要包括:抗张强度、伸长率和硬度。PU链段结构中氨基甲酸酯键构成硬段,多元醇构成软段,通过调整n(NCO)Bn(OH)的比例,控制PU预聚物的分子量,若预聚物的分子量降低,会降低涂膜的交联密度,降低涂膜的玻璃化温度,降低涂层的硬度、拉伸强度,而提高涂层的弹性模量。小分子扩链剂(比如亲水单体)用量的增加,分子结构中硬段含量提高,分子内库仑力和氢键作用都增加,导致涂膜的弹性模量、强度、硬度和玻璃化温度都增加,而断裂伸长率下降。中和度的提高能使分子链间离子性的交联密度增加,模量与强度也随之增加。

3 PU乳液的改性

PU乳液涂膜的透气性和透水汽性比较差,作为顶层光亮剂在装饰方面仍不如溶剂性涂饰剂。在已商品化的水性PU中,大多是线型聚合物,常需要改性来增加膜的耐水、耐溶剂、耐化学品性以及力学性能。这些性能取决于水性PU的亲水性和分子结构。这些性能的改进通过接枝或嵌接其他聚合物,外加或内置交联剂以及共混和形成互穿聚合物网络等手段来实现。在各种改性手段中,接枝、嵌段和交联是最常用的。

3.1 丙烯酸类改性

PU水分散体的众多改性中,丙烯酸类改性是较重要的。人们试图将PU的韧性与丙烯酸树脂良好的保色性、光稳定性、硬度及较低的成本等优势结合为一体,克服各自的缺点,制备聚氨酯(PU)聚丙烯酸酯(PUA)复合乳液。PUA复合乳液是以PU树脂和聚丙烯酸(PA)树脂为基料,并以水为介质的一类涂料,具有不燃、低毒、不污染环境等优点,因此被誉为第3代水性PU。用于制备PUA复合乳液涂饰剂的方法主要有:PUA乳液共聚法、PUA核壳乳液聚合法、PUA互穿网络乳液聚合法。

3.1.1 PUA乳液共聚法

乳液共聚法是用化学键将PU与PA连在一起,两者的性能得到大幅度提高。通过选择不同的共聚途径、不同的原料以及原料配比等,来制备性能各异的PUA复合乳液,可以满足不同的性能需求。由于二者的聚合机理不同,PA是通过自由基聚合,而PU是通过逐步聚合得到的,所以制备PUA复合乳液的过程比较复杂。首先要采用正确的工艺合成水性PU,然后在合适的条件下,使丙烯酸单体在PU内部聚合。

PU与PA的复合乳液共聚有2种途径:不饱和单体法和饱和化合物封端法[8]。付荣兴等[9]用马来酸酐为端基的聚氨酯聚脲与丙烯酸酯类单体进行乳液共聚,并且可以用常规方法进行有皂或无皂共聚,所制得的聚氨酯-丙烯酸共聚物用作皮革涂饰剂,其性能优良。

3.1.2 PUA核壳乳液聚合法

此法先制备含有亲水基团的PU,将其分散于水中形成乳液,将分散相PU粒子作为种子,然后将丙烯酸单体在其水乳液中接枝成较稳定的复混树脂乳液。其反应机理是:在PU水分散体中进行丙烯酸乳液共聚时,PU水分散体胶粒内部憎水链段相对集中,亲水性粒子基团分布在微胶粒表面,形成一种高稳定性、高分散性的胶体体系。丙烯酸等单体溶胀到PU胶粒中,PU水分散体胶粒作为聚合物,为核壳型乳液聚合提供种子乳液,加入的丙烯酸酯等单体在聚合物胶粒内部聚合,形成聚合物。通过不同的聚合工艺可以制得PU为壳(A/U型)或丙烯酸为壳(U/A型)的复合乳液。杨捷等[10]以核壳乳液形式用PU对PA进行改性,所研制的PA/PU乳液耐热、耐寒性优于PA乳液,在粘附性方面,比PU乳液略有提高。主要性能与PU乳液相同。

3.1.3 PUA互穿网络乳液聚合法

乳液互穿聚合物网络(LIPN)是一种新型的聚合物混合物,其中一种聚合物是以网络的形式存在,而另一种是以线性聚合物的形式存在,在分子水平上达到/强迫互溶0和/分子协同0的效果。一般先用三元醇或二元醇与多或二异氰酸酯反应,经过扩链后制成含亲水基团的PU;将PU分散于水中,加入丙烯酸酯单体、引发剂以及乳化剂进行乳液聚合,可制得互穿网络聚合物。陈家华等[11]用此技术合成了一种离子型PU与聚丙烯酸酯胶乳互穿网络聚合物乳液,并研究了影响胶乳稳定性的因素,且合成的胶乳适合做新型皮革涂饰剂,涂饰的成品革质量显著提高。谭惠民等[12]采用LIPN技术和种子乳液聚合,制得具有PU/PA互穿聚合物网络的/核-壳0结构的丙烯酸改性PU乳液,其乳胶粒径分布在20-200nm可调控,具有粘附强度高、耐疲劳性、抗冲击性优良、耐磨等优点,适用于做皮革涂饰材料。

3.2 环氧树脂改性

环氧树脂具有出色的粘附能力、高模量、高强度和热稳定性好等特点,将水性PU与环氧树脂复合共混用作皮革涂饰剂,可提高涂饰剂对基体的粘附性、涂层光亮度和涂层的机械性能、耐热性和耐水性等。环氧树脂可

成多羟基化合物,环氧树脂改性是将支化点引入PU主链,PU预聚体中-NCO还可能同环氧树脂链上的环氧基发生反应。例如选择相对分子质量适中、羟值为(170?15)mgKOH/g的环氧树脂,在多异氰酸酯和聚醚多元醇反应后,加入环氧树脂和一缩二乙二醇继续反应,再加入二羟基甲基丙酸反应,用丙酮调节黏度,中和分散在水相中,脱去丙酮后加入助剂,便制得环氧改性PU水分散体[13]。罗建光等[14]分别使用机械共混法和共聚法制备了环氧树脂改性的水性PU,并研究了环氧树脂的引入方式及其用量对分散体和涂膜性能的影响。经比较得知:共聚法所得涂膜的综合性能明显优于机械共混法,但断裂伸长率有所下降;红外光谱和DSC分析表明,共聚法中环氧基团发生了交联反应,与PU形成了局部IPN结构;环氧树脂的加入,提高了水性PU的耐水性、耐溶剂性及力学性能,其综合性能优异。

3.3 硝化纤维改性

硝化纤维改性PU乳液,将硝化纤维的优异装饰性能与PU的非常好的坚牢度结合起来。1973年BASF公司介绍了硝化纤维改性PU产品。1975-1977我国轻工部皮革研究所和北京市皮革公司共同研制改性PU水乳液,作为皮革顶层光亮剂,是以脱醇硝化纤维溶液与PU溶液接枝反应后,加乳化剂乳化得到。王武生等[15]发明了一种无表面活性剂的硝化纤维素-聚氨酯水可稀释或水乳液的合成方法。将含亲水链段或亲水基团的PU或预聚体与硝化纤维溶液混和,含活性异氰酸酯端基的PU,可以与硝化纤维素反应接枝到硝化纤维素分子链上,或被含活性氢化合物封闭仅产生一般的物理混合;获得水可分散的聚合物溶液。在搅拌下加入一定量水,获得硝化纤维-聚氨酯乳液。水可分散溶液及水乳液可用作皮革涂层。

3.4 有机硅改性

有机硅改性的PU材料,有良好的低温柔顺性、介电性、表面富集性。一般采用带有活性端基的聚二甲基硅氧烷与端异氰酸酯基的化合物或预聚体,通过加成聚合和扩链反应制备有机硅改性PU。有机硅改性PU乳液可提高涂层的耐水性。化工部成都有机硅研究中心研制的NS-01有机硅改性PU水乳液,用作顶层涂饰材料,其突出的优点为涂膜耐干湿擦等级高,可达4-4.5级[16]。沈一丁等[17]用羟基硅油对阳离子PU进行改性,使PU涂膜具有良好的手感、柔软度、耐湿擦性和防水性。此外还有含氟PU等的研究。

4 发展趋势

水性PU涂饰剂以其优异的性能在皮革生产中发挥着巨大的作用,其产品也在不断的完善,主要有以下几方面的发展。

(1)各种新技术的开发应用。如纳米技术的应用,南京工业大学研制成功的新型纳米水性PU乳液可用于皮革涂饰,其产品具有稳定性好、抗老化、耐化学品、抗静电等良好特性。

(2)高固含量产品的开发。国内生产的水性PU产品固含量一般在20%左右,不仅耗费大量的成本在多余水分的运输上,而且对于高端的光亮剂产品,固含量上不去直接影响膜的光亮度。孙大庆等[18]合成了一种高含量水性脂肪族PU皮革涂饰剂乳液,并探讨了影响这一乳液稳定性的因素,所得皮革涂饰剂可用于各类皮革涂饰中,效果良好。

(3)生产过程更环保。水性PU产品的生产过程中经常要用到一些有机溶剂,高沸点的如氮甲基吡咯烷酮;低沸点的如丙酮、丁酮。随着环保要件的加强,水性PU的生产将向完全无溶剂工艺发展。Alios等[19]采用先引入离子化基团,中和、分散后扩链的方法,在生产过程中完全不使用溶剂,且得到的水性PU产品固含量高,一般在60%左右。

【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

