

含氢硅油改性有机硅皮革手感剂的制备

程海明* 廖隆理 陈敏 李志强

(四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:用含氢硅油对八甲基环四硅氧烷开环聚合有机硅乳液进行了改性。试验结果表明,含氢硅油的引入可以显著提高聚合物的交联度,增大聚合物的分子质量,单体的转化率可以提高到90%以上。含氢硅油改性的乳胶数均直径由改性前的50nm左右增大到85nm左右。

关键词:有机硅;含氢硅油;皮革;手感剂

中图分类号 TS 52 文献标识码 A

Preparation of Organic Silicon Leather Handle Agents Modified with Hydrogen – containing Silicone

Cheng Haiming, Liao Longli, Chen Min, Li Zhiqiang

(The Key Lab of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The silicone leather handle agents prepared by D_4 (octamethyl cyclotetrasiloxane) ring open polymerization was modified by hydrogen – containing silicone. It shows that the introduction of hydrogen – containing silicone could improve the cross linking degree greatly, and the molecular weight of the polymer increases, the monomer conversion rate improves to more than 90%. The grain radius of the emulsions was increased from approximately 50 nm to 85 nm.

Key words: organic silicon; hydrogen – containing silicone; leather; handle agent

手感剂是现代高档皮革生产过程中必不可少的助剂材料,为了满足消费者对皮革制品不同的手感需求,各种风格、种类的手感剂被开发出来,这些助剂的成分大多以蜡和有机硅类材料为主。

大多数有机硅类材料与水相容性差,需要用溶剂或通过乳化的方法制备有机硅手感剂^[1-2]。乳液型有机硅手感剂的制备可分为外乳化法和内乳化法2类。

实践表明,将由 D_4 (八甲基环四硅氧烷, octamethyl cyclotetrasiloxane) 开环乳液聚合的有机硅乳液用作皮革手感剂时,其清爽感有余而油润感不足,

并且其手感保持时间较短^[3]。

为了提高聚合物的分子质量,延长其在皮革表面的存留时间,改善手感的持久性,需要对其进行改性。

因为含氢硅油中的活性氢具有很强的反应性^[4],能与经 D_4 开环聚合的羟端基硅氧烷中的羟基反应,并形成交联,从而增大了产物分子质量,对改善硅氧烷在皮革表面的手感和手感的保持非常有利。

本论文研究了在 D_4 开环聚合制备有机硅乳液的过程中,用含氢硅油对其进行改性的一些影响因素。

1 试验部分

1.1 主要试剂

含氢硅油(含氢量 1.65%) 工业品

D_4 进口分装

1227 阳离子乳化剂 工业品

1231 阳离子乳化剂 工业品

OP-10 非离子乳化剂 工业品

1.2 聚合试验

在装有冷凝器、搅拌器和温度计的500mL三颈瓶中,按试验配方加入去离子水、阳离子乳化剂、非离子乳化剂,在45~50℃下搅拌30 min,使乳化剂充分分散,加入 D_4 ,升温至反应温度,加入催化剂 KOH(pH11~12)引发反应,保温反应2h后,滴加剩余的 D_4 、

* 第一作者简介,程海明,男,1972年生,硕士,讲师

含氢硅油、氨基硅油,滴加完毕后继续保温反应至结束,降温,用盐酸中和以终止反应。

1.3 单体转化率的测定

反应结束后,称取一定质量的有机硅聚合物乳液样品于称量瓶中,在 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下烘干1h,冷却后称重,计算转化率。

$$\text{单体转化率}\% = \frac{W_1 - w}{W_0} \times 100\%$$

W_1 : 烘后残留物质量(g)

W_0 : 取样中按投料计算的单体质量(g)

w : 样品中不挥发物质量(g)

1.4 聚合物分子质量的表征

将合成的有机硅聚合物乳液用乙醇破乳后,倾去上层液体,加入可以溶解硅油的溶剂:甲苯、乙酸丁酯,以观察其溶解或溶胀情况。

1.5 透射电镜观察乳液粒径大小及分布

取合成的有机硅乳液样品,用去离子水稀释到合适的浓度,充分摇匀后,用毛细管吸取此稀乳液滴至铜网上,用2%磷钨酸染色10~12min,用滤纸吸干水分,放置0.5h以上,使铜网干燥,然后用电子显微镜放大至合适倍数,进行观察和照相,最后,根据照片,进行平均粒径和分布的统计。

1.6 乳液离心稳定性的测定

表1 含氢硅油滴加速度与乳液稳定性的关系

| 试验编号 | 滴加速度 | 反应情况 | 乳液机械稳定性 |
|------|-------|-------------------------|---------|
| 1 | 一次投料 | 反应很剧烈,有大量气体放出,很快形成固体聚合物 | 乳液分层 |
| 2 | 15min | 反应较剧烈,有气体放出,有固体聚合物 | 乳液分层 |
| 3 | 30min | 反应缓和 | 乳液不分层 |
| 4 | 60min | 反应缓和 | 乳液不分层 |

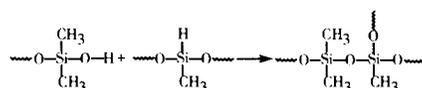
表2 含氢硅油用量对乳液状态的影响

| 试验编号 | 含氢硅油用量/% | 乳液状态 | 乳液离心稳定性 |
|------|----------|---------|---------|
| 1 | 3 | 蓝色较清亮 | 不分层、不漂油 |
| 2 | 5 | 乳白色略带蓝光 | 不分层、不漂油 |
| 3 | 8 | 乳白色略带蓝光 | 有轻微分层 |

将有机硅聚合物乳液用800型台式离心机在3000r/min的转速下转动30min,观察乳液的变化情况。

2 结果与讨论

含氢硅油上的活性氢可与经 D_4 开环聚合得到的硅油发生聚合反应,其主要反应方程式如下:



2.1 含氢硅油滴加速度的影响

试验中比较了含氢硅油的滴加速度与乳液机械稳定性的关系,结果如表1所示。

由表1可以看出,滴加速度过快时,反应很剧烈,所制备的聚合物乳液机械稳定性不好,最后确定将含氢硅油溶于部分 D_4 单体中一起缓慢滴加到反应体系中,制得的乳液稳定性较好。

2.2 含氢硅油用量对乳液机械稳定性的影响

用800型台式离心机在3000r/min的转速下转动30min,来考察含氢硅油用量对所制备的乳液样品的机械稳定性的影响,结果如表2所示。

由表2可知,含氢硅油用量在5% (以单体质量计)以下时,制得的乳液在3000r/min的转速下转动30min不会分层和不漂油,说明含氢硅油的适量引入虽然使乳液粒径增大,但并不影响其机械稳定性。

2.3 对乳液分子质量的影响

含氢硅油改性所制备的有机硅乳液经破乳剂破乳后,得到絮状沉淀物,倾去里面液体后,分别用甲苯、乙酸丁酯作溶剂来溶解。结果发现,该絮状沉淀并不能溶解,而只发生溶胀现象,这说明含氢硅油参与了交联反应,聚合物分子质量增大,交联点增多从而不能在溶剂中溶解。

2.4 对单体转化率的影响

在不同温度下,含氢硅油用量不同,测得单体转化率如图1所示。其乳化体系为1231+OP-10,pH12,反应时间6h。

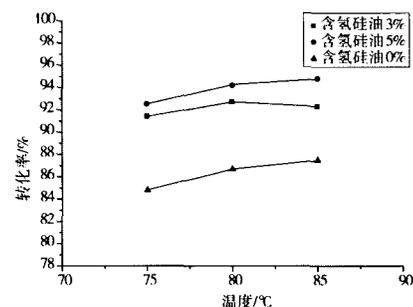


图1 含氢硅油对单体转化率的影响

由图1可知:含氢硅油的加入可以使 D_4 开环聚合的转化率提高到90%以上。

2.5 对乳液粒径的影响

含氢硅油对 D_4 开环聚合进行改性,得到的乳液产品外观泛白,没有 D_4 开环聚合乳液清亮。从电镜照片的比较可以看出:含氢硅油的加入使乳液粒径明显的增大,乳液粒子的数均直径从50nm增大到85nm,电镜结果如图2、图3所示。

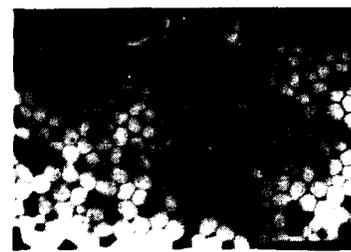


图2 含氢硅油改性乳液透射电镜图($\times 58000$)

(下转第50页)

性无法比拟的优点:可与革表面带有负电荷形成电价结合,在革的表面成膜,达到控制后续涂饰剂不构成向革的内层过度渗透,避免造成成品革僵硬;阳离子涂饰材料与革的黏着力很大,可以增强涂层与皮粒面层的结合牢度;阳离子的涂饰剂,具有一定的填充、修饰粒面和很强的遮盖皮革表面伤残的作用。经 HPMS/PU 涂饰后,光泽自然,革身柔软丰满,表面滋润,革的质量档次明显提升。

3 结论

(1) 制备了 HPMS/PU 涂饰剂。反应的最优条件为: $n(\text{HPMS}):n(\text{PTMG}):n(\text{IPDI})=1:1:1$, $\omega(\text{DMF})=40\%$, $\omega(\text{二月硅酸二丁基锡})=0.7\%$,预聚温度为 80°C ,反应时间为 2h。 $n(\text{MDEA}):n(\text{DMS})=1:1$,中和时间 0.5h,

(2) HPMS/PU 乳液稳定性好,用作皮革涂饰剂,可使革的光泽手感以及机械强度都有所提高,涂层耐干擦性能良好,耐湿擦性能尚有待改进,因此 HPMS/PU 乳液适宜做底层和中间涂饰剂。

参考文献

- [1] Shi Yuanchang, Wu Youshi, Zhu Zhiqian.

表5 涂饰对皮革的耐屈挠性能的影响

| 皮革类型 | 涂层出现管皱 | 最终测试结果 |
|-------|----------|------------|
| 坏革 | 曲折 20 万次 | 曲折 50 万次未裂 |
| 顶层涂饰革 | 曲折 20 万次 | 曲折 50 万次未裂 |
| 中层涂饰革 | 曲折 20 万次 | 曲折 50 万次未裂 |
| 底层涂饰革 | 曲折 20 万次 | 曲折 50 万次未裂 |

- Modification of aqueous acrylic - polyurethane via epoxy resin postcrosslinking [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(2): 470 - 475
- [2] Lee Hsuntsing, Wang Cheechan. Synthesis and properties of aqueous polyurethane / polytert - butylacrylate hybrid dispersions [J]. J. Polym. Res., 2005, 12(4): 271 - 277
- [3] 孙芳,黄毓礼,牛爱杰. 有机硅聚氨酯丙烯酸酯预聚物的合成、表征及感光性[J]. 高分子材料科学与工程,2002, 18(5):58 - 61,65
- [4] 陈红. 氨基硅油扩链改性水性聚氨酯的研究[J]. 功能高分子学报,1999,12(3): 297 - 301
- [5] 张洪涛,黄锦霞,尹朝辉. 聚氨酯 - 聚硅氧烷自乳化复合乳液的研究[J]. 石油化工,2002,31(11):890 - 893
- [6] 李永清,郑淑贞. 有机硅 - 聚氨酯 - 环氧树脂三元共聚物的合成及表面性能研究[J]. 化工新型材料,2003(10):31 - 34
- [7] 肖继君,赵俊芳,李彦涛,等. 互穿网络聚合物胶乳的研究及其在新型涂料中的应用前景[J]. 现代涂料和涂装,2002(1):3 - 6
- [8] 高南,于志钢,张键俊,等. 聚氨酯 - 聚甲基丙烯酸酯离聚型互穿网络聚合物网络的研究[J]. 涂料工业,1994(1):8 - 12
- [9] 李海燕,张晓镭,杨德瑞. 有机硅丙烯酸酯改性聚氨酯共聚乳液的研究[J]. 化工进展. 2003(11):1196 - 1199
- [10] 冯海波,卿宁. 聚氨酯互穿网络结构聚合物研究进展及其应用[J]. 皮革化工,2004,21(3):4 - 9
- [11] 卿宁,张晓镭,俞从正,田禾. 有机硅共聚改性水性聚氨酯 PU - SI 的制备及性能研究[J]. 中国皮革,2001,30(17):10 - 14
- [12] 沈一丁,张立忠,张彩霞. 阳离子有机硅聚氨酯自交联乳液的制备和应用[J]. 现代化工,2003,23(1):110 - 112
- [13] 张晓镭,李海燕,杨德瑞. 有机硅丙烯酸酯聚氨酯三元共聚乳液的研究[J]. 中国皮革,2003,32(23):22 - 25
- [14] 单志华. 制革化学与工艺学[M]. 科学出版社,2004:288 - 290

(收稿日期:2007 - 11 - 01)

(上接第46页)

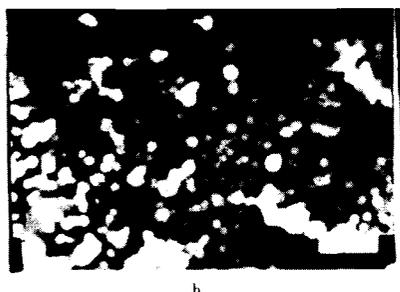


图2 D_4 开环聚合乳液透射电镜图($\times 58\ 000$)

3 结论

以上试验结果表明,含氢硅油的引入可以显著提高 D_4 开环聚合乳液中聚合物的交联度,增大聚合物的分子质量,单体的转化率可以提高到 90% 以上。经含氢硅油改性的乳胶数均直径由改性前的 50nm 左右增大到 85nm 左右。

参考文献

- [1] 王高雄,李临生,兰云军,等. 有机硅皮

革手感剂的合成与应用[J]. 中国皮革,2007,36(3):48 - 52

- [2] 王嘉图,杜光伟,王碧清. 高档皮革手感剂的研制[J]. 皮革化工,2003,20(1):25 - 27
- [3] 刘淑芬,李平. 在阳离子乳化剂的存在下八甲基环四硅氧烷的乳液聚合[J]. 高分子通讯,1981,23(4):257 - 262
- [4] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京:科学出版社,2000:97 - 100

(收稿日期:2007 - 11 - 01)