

# 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<sup>[1-2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。

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<sup>[4]</sup>,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

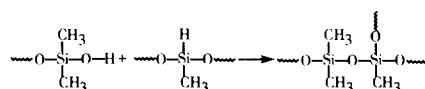
表2 含氢硅油用量对乳液状态的影响

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 $\text{D}_4$ 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 $\text{D}_4$ 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。

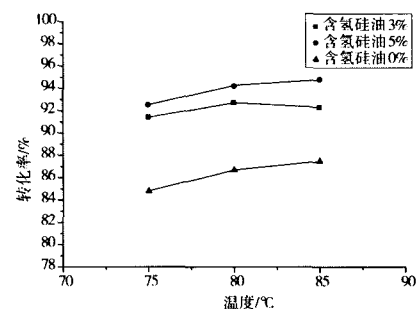


图1 含氢硅油对单体转化率的影响

由图1可知:含氢硅油的加入可以使 $\text{D}_4$ 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 $\text{D}_4$ 开环聚合进行改性,得到的乳液产品外观泛白,没有 $\text{D}_4$ 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。

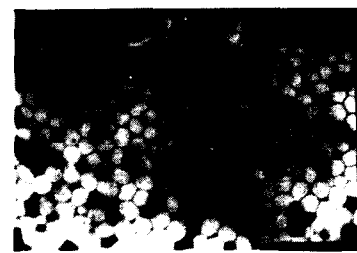


图2 含氢硅油改性乳液透射电镜图( $\times 58000$ )

(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  $80^\circ\text{C}$ ,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)

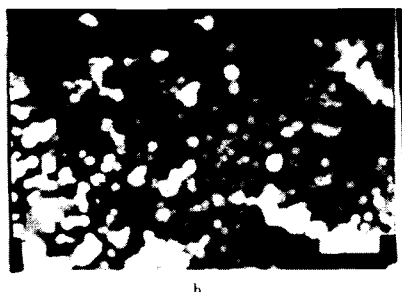


图2  $D_4$  开环聚合乳液透射电镜图( $\times 58\ 000$ )

### 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)