

无溶剂聚氨酯合成革的制备工艺与性能研究

阙财政 林志丰 陈自刚

浙江闽锋化学有限公司 浙江 丽水 323000

摘要:为解决传统溶剂型合成革VOC排放污染问题,本研究聚焦无溶剂聚氨酯合成革制备工艺与性能关联。以MDI、聚醚二元醇为主要原料,通过单因素及L9(3⁴)正交实验优化工艺参数,系统测试其力学、卫生及微观性能。结果显示,最优工艺下产品拉伸强度达20.3MPa,透气透湿性能更优,泡孔结构均匀。研究明确工艺参数对性能的影响规律,解决气泡、脱层等问题,为工业化生产提供理论与实践支撑。

关键词:无溶剂;聚氨酯合成革;制备工艺;性能

引言:随着全球环保政策收紧及“双碳”战略推进,传统溶剂型聚氨酯合成革因VOC排放污染环境、危害人体健康,逐步被绿色环保型产品替代。无溶剂聚氨酯合成革无需有机溶剂,兼具环保性与优良使用性能,成行业发展主流方向。但当前其制备存在反应难控制、性能不稳定等问题,限制应用推广。开展该工艺优化与性能研究,对推动合成革行业绿色转型具有重要现实意义。

1 无溶剂聚氨酯合成革的原材料与实验准备

1.1 主要原材料筛选与性能

(1) 无溶剂聚氨酯预聚体的选择与性能参数:选用MDI作为异氰酸酯组分,聚醚二元醇作为羟基组分,预聚体NCO质量分数控制在8%-12%,25℃时粘度为1500-3000mPa·s,保证反应活性适中,兼顾合成革柔韧性与耐磨性。(2) 扩链剂、催化剂的种类与作用:扩链剂选用1,4-丁二醇,用量为预聚体质量的3%-5%,用于提升产品强度;催化剂选用二月桂酸二丁基锡,搭配热敏催化剂和发泡型催化剂,分别控制反应启动温度、调节泡孔大小与分布,减少成型缺陷。(3) 基材的选择与预处理要求:选用高光泽离型纸和超纤维布作为基材,离型纸需擦拭除杂、烘干,超纤维布经等离子处理去除油污杂质,60℃下预处理30min,提升与聚氨酯的附着力。

(4) 辅助试剂的选择与用量确定:选用环保型物理发泡剂,用量为预聚体质量的1%-2%;有机硅改性剂用量0.5%-1%,改善手感与耐水性,所有试剂用量通过预实验确定,避免影响产品性能^[1]。

1.2 实验仪器与设备

(1) 制备设备的型号与操作参数:高速搅拌器选用JJ-1型,转速调节至800-1200r/min,搅拌时间5-10min;

通讯作者:陈自刚,1971年5月生,毕业于丽水学院,现就职于浙江闽锋化学有限公司,主要从事聚氨酯合成革生产、研发

涂布机选用实验室小型刮刀涂布机,涂布厚度控制在0.3-0.5mm;熟化烘箱选用DHG-9070型,温度设定为80-100℃,熟化时间2-3h。(2) 性能测试仪器的调试与校准:拉伸试验机选用WDW-10型,调试至空载状态,校准力值误差≤±1%;透气透湿仪选用TSY-3型,校准测试环境(温度25℃、湿度65%);电子扫描显微镜选用SU8010型,调试放大倍数,确保观察清晰。(3) 辅助设备的使用与维护:天平选用FA2004型,精度0.1mg,使用前校准,避免称量误差;粘度计选用NDJ-1型,测量前调节温度至25℃,使用后及时清洗,防止试剂残留影响后续测量。

1.3 实验方案设计

(1) 单因素实验设计:分别探究原材料配比(预聚体与扩链剂质量比)、反应温度(60-100℃)、搅拌转速、熟化时间对合成革性能的影响,每次只改变一个因素,其余因素保持不变,每个水平重复3次实验。(2) 正交实验设计:根据单因素实验结果,选取影响显著的3个因素(原材料配比、反应温度、熟化时间),每个因素设3个水平,设计L9(3⁴)正交实验,优化制备工艺参数,确定最优组合^[2]。(3) 实验变量控制与平行实验要求:严格控制反应环境温度、湿度,避免外界杂质混入;每个实验条件设置3组平行实验,确保实验数据的重复性,平行实验结果偏差≤5%,异常数据需重新测试并记录原因。

2 无溶剂聚氨酯合成革的制备工艺研究

2.1 无溶剂聚氨酯预聚体制备工艺

(1) 预聚反应原理:预聚反应核心是异氰酸酯(-NCO)与羟基(-OH)的亲核加成反应,首先异氰酸酯与聚醚二元醇中的羟基发生链增长反应,形成含氨基甲酸酯键(-NH-CO-O-)的线性预聚体;当体系中存在多官能团羟基组分时,会发生交联反应,形成三维网状

结构,为合成革提供良好的力学性能,反应过程需控制官能团摩尔比,避免交联过度导致预聚体结块。(2)反应温度、时间对预聚体性能的影响:反应温度控制在70-90℃,温度过低会导致反应速率缓慢、反应不完全,预聚体NCO含量偏低、粘度不足;温度过高则会加速副反应,产生脲基甲酸酯,导致预聚体粘度骤升、流动性变差。反应时间控制在2-3h,时间不足时预聚体分子量分布不均,时间过长则会导致交联过度,影响后续成型,需通过定时取样检测NCO含量确定反应终点^[3]。(3)预聚体粘度、NCO含量的调控方法与检测:粘度调控通过调节反应温度和羟基组分分子量,温度升高可降低粘度,聚醚二元醇分子量越大,预聚体粘度越高;同时可加入少量稀释剂辅助调控,确保粘度符合涂布要求。NCO含量通过二正丁胺滴定法检测,调控方法主要是调整异氰酸酯与羟基的摩尔比,摩尔比越高,NCO含量越高,需根据后续成型需求将NCO含量控制在8%-12%,检测过程需严格控制滴定终点,减少误差。

2.2 无溶剂聚氨酯合成革成型工艺优化

(1)涂布工艺参数优化:涂布厚度优化为0.3-0.5mm,厚度过薄会导致合成革表面不平整、力学性能不足,过厚则会延长熟化时间、增加成本;涂刀温度控制在40-50℃,温度过低会导致预聚体流动性差、涂布不均,过高则会使预聚体提前反应;涂布速度调节至1-2m/min,速度过快易产生气泡,过慢则会导致预聚体在基材表面堆积,影响成型效果。(2)熟化工艺优化:熟化温度设定为80-100℃,温度过低会导致固化不完全,合成革手感偏软、附着力差;温度过高则会使合成革表面发黄、脆化。熟化时间控制在2-4h,根据涂布厚度调整,厚度越厚,熟化时间越长,通过检测合成革的硬度和附着力,确定最优熟化参数,确保固化均匀、性能稳定。(3)贴合工艺优化:基材贴合压力调控在0.3-0.5MPa,压力不足会导致基材与聚氨酯层结合不紧密,易出现脱层;压力过高则会挤压泡孔,影响合成革的透气透湿性。贴合时间控制在30-60s,时间过短结合不牢固,过长则会导致预聚体过度固化,影响后续加工,贴合时需确保基材与聚氨酯层对齐,避免偏移^[4]。(4)发泡工艺优化:发泡剂用量控制在预聚体质量的1%-2%,用量过少则发泡不足,合成革密度过大、手感偏硬;用量过多则泡孔过大、分布不均,易出现破孔。发泡温度控制在70-80℃,温度过低发泡速率慢,泡孔细小;温度过高发泡过快,泡孔易合并,通过观察泡孔结构,优化参数以获得均匀细密的泡孔,提升合成革的柔软度和透气性。

2.3 制备工艺中常见问题及解决措施

(1)成型过程中气泡、脱层、粘离型纸等问题的产生原因:气泡主要因预聚体搅拌时混入空气、发泡剂用量不当或涂布速度过快;脱层源于基材预处理不彻底、贴合压力不足或熟化不完全;粘离型纸则是因为离型纸表面油污未清除、熟化温度过低,导致聚氨酯与离型纸粘连。(2)预聚体反应不完全、固化不均匀的解决方法:反应不完全可提高反应温度、延长反应时间,或增加催化剂用量,确保异氰酸酯与羟基充分反应;固化不均匀需优化熟化工艺,确保烘箱温度分布均匀,同时控制涂布厚度一致,避免局部厚度过厚导致固化滞后,必要时可分段熟化^[5]。(3)面层与中间层界面结合强度不足的改进措施:首先加强基材预处理,通过等离子体处理提升表面活性;其次调整预聚体配比,增加交联剂用量,增强界面结合力;同时优化贴合工艺,提高贴合压力和温度,延长贴合时间,确保面层与中间层充分融合,可通过拉伸测试验证结合强度,直至达到标准要求。

3 无溶剂聚氨酯合成革的性能测试与分析

3.1 物理力学性能测试与分析

(1)拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度的测试与结果分析:按照GB/T16776-2015标准,采用拉伸试验机对试样进行测试,每组取5个平行样,拉伸速度设为50mm/min。测试结果显示,最优工艺下合成革拉伸强度可达18-22MPa,断裂伸长率为450%-550%,撕裂强度 $\geq 15\text{N/mm}$,满足日常使用要求;当预聚体NCO含量过高时,拉伸强度提升但断裂伸长率下降,交联过度导致材料变脆,反之则力学性能不足。(2)剥离强度的测试与评价:依据GB/T13936-2014标准,采用剥离试验机测试,测试速度100mm/min,分别检测面层与中间层、涂层与基材的剥离强度。合格试样剥离强度 $\geq 1.5\text{N/mm}$,若剥离强度不足,主要因贴合工艺参数不当或基材预处理不彻底,需优化贴合压力与熟化温度,确保界面结合紧密。(3)硬度、回弹性等手感相关性能的测试与分析:采用邵氏A硬度计测试硬度,最优工艺下合成革硬度为85-90邵氏A,手感柔软且有支撑性;回弹性通过落球法测试,回弹率 $\geq 40\%$,符合合成革手感要求。硬度随交联度增加而升高,回弹性则随发泡剂用量增加而提升,需平衡两者参数,兼顾手感与实用性。

3.2 卫生性能测试与分析

(1)透气性能的测试方法与结果分析:按照GB/T1038-2000标准,采用透气透湿仪测试,测试压力100Pa,每组3个平行样。结果显示,无溶剂聚氨酯合成革透气量为150-200mL/(cm²·h),泡孔结构均匀细密时透气性能最优,发泡剂用量过多或过少都会导致透气量下

降,影响使用舒适性。(2)透水汽性能的测试与评价:依据GB/T12704.1-2009标准,采用称重法测试,测试温度25℃、湿度65%,透水汽量 $\geq 2000\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 。无溶剂合成革因无溶剂残留,透水汽性能优于传统溶剂型,若透水汽量不足,需优化发泡工艺,增加泡孔连通性。

(3)与传统溶剂型合成革卫生性能的对比分析:对比测试表明,无溶剂聚氨酯合成革透气量、透水汽量分别比传统溶剂型提高30%-40%,无VOC残留,卫生安全性更优;传统溶剂型因溶剂残留,易堵塞孔隙,导致卫生性能下降,无溶剂型合成革更符合环保与舒适需求。

3.3 微观结构与化学性能表征

(1)电子扫描显微镜观察微观结构:采用电子扫描显微镜观察试样断面,最优工艺下合成革泡孔呈均匀球形,直径50-100 μm ,分布密集且连通性好,超纤基材纤维与聚氨酯涂层结合紧密;若泡孔出现变形、破裂,多因发泡温度过高或压力不当,需调整发泡工艺参数。

(2)红外光谱分析聚氨酯分子结构与反应程度:通过红外光谱测试,在1730 cm^{-1} 处出现氨基甲酸酯键特征吸收峰,无明显-NCO特征峰(2270 cm^{-1}),表明异氰酸酯与羟基反应完全;若出现-NCO特征峰,说明预聚反应不完全,需延长反应时间或提高反应温度。(3)耐老化性能的测试与分析:耐湿热老化测试在40℃、湿度90%环境下放置72h,测试后拉伸强度保留率 $\geq 85\%$,无明显黄变;耐摩擦测试采用马丁代尔耐磨仪,摩擦10000次后无明显掉皮、掉色,表明无溶剂合成革耐老化性能优良,可满足长期使用需求。

3.4 工艺参数与性能的关联性分析

(1)原材料配比对合成革性能的影响规律:预聚体NCO含量增加,合成革拉伸强度、硬度升高,断裂伸长率、透气透湿性下降;扩链剂用量增加,力学性能提升但手感变硬;发泡剂用量适中时,卫生性能最优,过量

或不足都会影响综合性能。(2)成型工艺参数与性能指标的相关性分析:涂布厚度增加,力学性能提升但卫生性能下降;熟化温度过高、时间过长,会导致材料脆化,耐老化性能下降;贴合压力适中可提升剥离强度,过高则会破坏泡孔结构,影响透气透湿性。(3)最优工艺参数下的综合性能验证:采用正交实验确定的最优工艺参数制备试样,进行综合性能测试,结果显示各项性能均满足标准要求,拉伸强度20.3MPa,断裂伸长率510%,透气量185 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,透水汽量2200 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$,耐老化性能优良,验证了最优工艺参数的合理性与可行性。

结束语

本研究完成无溶剂聚氨酯合成革的原材料筛选、工艺优化及性能测试,通过正交实验确定最优制备工艺,解决预聚反应不完全、成型缺陷等关键问题,验证产品综合性能优于传统溶剂型。研究虽取得一定成果,但在低成本化、功能化改性方面仍有提升空间。未来可进一步优化原料配比与工艺,结合新型改性技术,推动无溶剂合成革在更多领域普及,助力合成革行业实现绿色可持续发展。

参考文献

- [1]石磊,杨浩,沈连根.无溶剂聚氨酯合成革技术的研究进展[J].现代纺织技术,2021,29(1):76-81.
- [2]竺丽红,吴文.高阻燃性无溶剂聚氨酯合成革的研制[J].安徽化工,2020,45(1):76-78.
- [3]陈晨,王磊.合成革质量控制体系的建立与实施[J].皮革科学与工程,2021,31(4):58-63.
- [4]孙涛,张海峰.合成革物理性能测试方法研究[J].材料导报,2020,34(18):148-151.
- [5]高峰,刘洋.合成革环保性能评估技术进展[J].环境科学与管理,2022,47(1):142-146.