

合成革用自消光水性聚氨酯树脂的制备和表征

陈自刚 阙财政 林志丰*
浙江闽锋化学有限公司 浙江 丽水 323000

摘要: 自消光水性聚氨酯树脂在合成革领域应用前景广阔。本文先阐述其分子设计原理,包括微相分离结构构建、消光功能实现机制及关键要素。接着介绍制备工艺,涵盖原料预处理、预聚体合成等环节。然后说明表征方法,涉及结构、粒径、热性能等多方面。最后探讨在合成革中的应用适配性,包括与基材相容性、工艺适配性、环境稳定性及机械性能,为合成革用自消光水性聚氨酯树脂的研发与应用提供参考。

关键词: 合成革; 自消光水性聚氨酯树脂; 分子设计; 制备工艺; 应用适配性

引言: 随着环保要求提升和消费市场合成革品质要求的提高,传统消光方法存在诸多弊端,开发新型环保的自消光材料成为研究热点。自消光水性聚氨酯树脂凭借无消光剂添加、环保性能好等优势,在合成革领域展现出巨大潜力。深入研究分子设计原理、制备工艺、表征方法及应用适配性,有助于推动合成革行业向绿色、高性能方向发展,满足市场对高品质合成革产品的需求。

1 自消光水性聚氨酯树脂的分子设计原理

1.1 微相分离结构构建

微相分离结构是自消光水性聚氨酯树脂实现消光性能的核心结构基础,需通过精准调控硬段与软段的相容性差异完成构建^[1]。硬段与软段的极性差异需合理设计,以此促使两者在聚合过程中形成热力学不相容体系,进而发生相分离行为。结晶性链段与非晶性链段需形成协同作用,结晶性链段可形成规整聚集区域,非晶性链段则填充于结晶区域之间,形成疏密不均的微观结构。分子链排列状态直接关联树脂成膜后的表面粗糙度,规整度较低的分子链排列可促使膜表面形成微小凸起与凹陷,为消光性能实现提供结构支撑,这一设计思路符合聚氨酯微相分离基本理论及自消光材料结构-性能关系研究结论。

1.2 消光功能实现机制

消光功能的实现核心依赖微观粗糙表面与光散射的内在关联,树脂成膜后表面形成的微观凹凸结构可改变入射光传播路径,使光线发生多方向散射,减少镜面反射,从而达到消光效果。内置交联点可有效调控成膜过程中的表面形态,交联网络形成能够限制分子链迁移能力,避免成膜过程中分子链过度取向导致表面光滑,进

而维持微观粗糙结构稳定性。粒径分布需合理调控以优化消光效果,不同尺寸树脂颗粒在成膜过程中堆积形成不规则表面结构,拓宽光散射角度范围,提升消光均匀性,相关机制已在水性聚氨酯消光材料研究中得到广泛验证。

1.3 分子设计关键要素

硬段组分选择需兼顾结构稳定性与消光适配性,脂环族二异氰酸酯空间位阻较大,可降低硬段结晶度,避免硬段过度聚集导致膜表面光滑,同时提升树脂耐黄变性能,适配合成革应用需求。软段组分选择需结合微相分离效果与成膜性能,聚酯多元醇具备较强结晶倾向,可与硬段形成明显相分离结构;聚醚多元醇柔韧性优良,能改善树脂成膜后力学性能,两种多元醇合理选用可实现消光性能与力学性能协同优化。扩链剂类型选择直接影响树脂亲水性能与交联程度,亲水扩链剂可引入亲水基团,确保树脂水分散性,后扩链剂则能进一步完善交联网络,调控分子链排列状态,为微相分离结构形成与消光功能实现提供保障,相关选择依据符合水性聚氨酯分子设计基本准则。

2 合成革用自消光水性聚氨酯树脂的制备工艺

2.1 原料预处理

原料预处理是保障制备过程稳定性与产品性能均一性的前提,多元醇脱水处理需严格控制条件以去除体系中微量水分,水分存在会与异氰酸酯发生副反应,破坏预聚体结构完整性。脱水处理需结合多元醇种类控制温度与时间,通过真空脱水方式实现水分脱除,确保脱水后多元醇水分含量达到工艺要求,符合水性聚氨酯制备中原料预处理的基本规范^[2]。催化剂与溶剂的选择需遵循适配性原则,催化剂需能高效催化异氰酸酯与羟基的反应,同时避免引发副反应,溶剂则需具备良好的溶解性与相容性,既能溶解反应组分,又能在后续工艺中易于

通讯作者: 林志丰, 1990年11月生,毕业于丽水学校,现就职于浙江闽锋化学有限公司单位。主要从事化工安全管理、聚氨酯合成革技术

脱除,且不影响树脂最终性能。

2.2 预聚体合成

预聚体合成是树脂制备的核心环节,反应温度与时间需精准控制,温度过高易导致副反应发生,温度过低则会使反应速率过慢,无法形成结构均一的预聚体,适宜的温度与时间搭配可确保反应充分进行。NCO/OH比例的精准调控直接决定预聚体的结构与后续性能,比例失衡会导致预聚体分子量分布不均,影响后续亲水扩链与乳化效果,需根据树脂性能需求精准计算并控制该比例。预聚体黏度与分子量分布控制需同步配合反应条件调整,通过调控反应进程使预聚体达到适宜黏度,同时保证分子量分布均匀,为后续亲水扩链与乳化步骤奠定基础,相关控制方法符合聚氨酯预聚体制备的经典理论。

2.3 亲水扩链与中和

亲水扩链与中和步骤旨在赋予树脂水分散性,亲水基团引入方式需结合扩链反应特性,通过亲水扩链剂与预聚体的反应将亲水基团接枝到分子链上,确保亲水基团分布均匀,提升树脂水分散稳定性。中和剂类型选择需匹配亲水基团种类,中和度优化需兼顾树脂水分散性与成膜性能,中和度过高或过低都会影响树脂乳液稳定性,需通过工艺调试确定最优中和度。扩链反应动力学控制需通过调控反应条件,使扩链反应匀速进行,避免反应速率过快导致分子链聚集,确保扩链后树脂分子结构规整,为后续乳化步骤提供保障。

2.4 乳化与分散

乳化与分散步骤决定树脂乳液的粒径分布与稳定性,高速剪切条件会直接影响乳液粒径,剪切速率与剪切时间需合理调控,以获得粒径均匀的乳液,粒径大小直接关联树脂成膜后的表面形态与消光性能。后扩链剂添加时机与方式需严格把控,过早添加会影响乳化效果,过晚添加则无法充分发挥交联作用,需在乳化过程中精准控制添加节点与方式,实现交联网络的合理构建。溶剂脱除工艺优化需兼顾脱除效率与树脂性能,通过控制脱除温度与真空度,确保溶剂完全脱除,同时避免树脂分子链降解,保障树脂乳液的稳定性。

2.5 后处理与调整

后处理与调整旨在优化树脂乳液性能,满足合成革应用需求,固含量调节方法需通过添加去离子水或浓缩处理,将固含量控制在适宜范围,固含量过高会导致乳液黏度偏大,过低则会影响成膜厚度与性能。pH值控制需结合树脂稳定性与应用需求,通过添加中和剂或酸性物质调节pH值至合理范围,避免pH值异常导致乳液破裂或性能下降^[1]。过滤与储存条件需严格控制,过滤可去除

乳液中杂质与团聚颗粒,确保乳液均匀性,储存条件需控制温度与湿度,避免乳液发生变质、分层,延长储存周期,相关处理方法符合水性聚氨酯树脂后处理的行业规范。

3 自消光水性聚氨酯树脂的表征方法

3.1 结构表征

傅里叶变换红外光谱分析用于识别自消光水性聚氨酯树脂中的特征官能团,通过特征吸收峰的出现与强度变化,明确树脂分子中氨基甲酸酯基、羟基、异氰酸酯基等关键官能团的存在情况,为树脂化学结构的确认提供基础数据,该方法是聚合物结构表征中应用最广泛的手段之一。核磁共振氢谱可用于精准确认树脂的分子结构,借助不同化学环境下氢原子的化学位移与峰形,清晰解析树脂分子链的连接方式、取代基种类及分布特征,进一步验证分子结构的合理性。凝胶渗透色谱用于测定树脂的分子量及分子量分布,通过分离不同分子量的树脂分子,获得分子量分布曲线,进而明确树脂分子链的长短分布情况,分子量分布状态直接影响树脂的成膜性能与应用效果。

3.2 粒径与形貌表征

动态光散射技术用于测定自消光水性聚氨酯乳液的粒径及粒径分布,利用光散射原理捕捉乳液颗粒的运动信号,计算得到颗粒平均粒径与分布宽度,乳液粒径大小及分布均匀性对乳液稳定性和成膜平整度具有重要影响。扫描电子显微镜可清晰观察树脂成膜后的表面微观结构,通过高分辨率成像呈现膜表面的形貌特征、孔隙分布及粗糙度状态,直观反映自消光改性对膜表面结构的影响。原子力显微镜用于精准分析树脂膜表面的粗糙度,通过探针扫描膜表面获取三维形貌数据,量化表面起伏程度,表面粗糙度是决定树脂自消光性能的关键因素之一。

3.3 热性能表征

热重分析用于测定自消光水性聚氨酯树脂的热分解温度,通过程序升温过程中树脂质量随温度的变化曲线,确定树脂开始分解及剧烈分解的温度区间,明确树脂的热稳定性,为树脂在后续加工及应用中的温度范围提供理论依据。差示扫描量热法用于分析树脂的玻璃化转变温度,通过检测树脂在升温过程中的热效应变化,确定玻璃化转变温度数值,玻璃化转变温度直接关联树脂的柔韧性与使用温度适应性。

3.4 流变性能表征

旋转黏度计用于测定树脂乳液的黏度曲线,通过改变剪切速率记录黏度变化规律,明确乳液黏度与剪切速

率的关系,黏度特性直接影响乳液的施工性能与成膜质量。流变仪用于分析树脂乳液的触变性与剪切变稀行为,通过控制剪切速率的变化与恢复过程,观察乳液黏度的响应特性,触变性与剪切变稀行为决定乳液的涂布性能与储存稳定性。

3.5 光学性能表征

光泽度仪用于测定树脂膜的60°光泽度,按照相关测试标准,通过检测膜表面对入射光的反射程度,量化树脂的自消光效果,60°光泽度数值越低,树脂自消光性能越优异^[4]。紫外-可见光谱用于分析树脂膜的透光率,通过扫描特定波长范围内的吸光度变化,计算得到透光率数值,透光率指标反映树脂膜的光学透明性,为合成革应用中的外观性能评价提供数据支撑。

4 自消光水性聚氨酯树脂在合成革中的应用适配性

4.1 与合成革基材的相容性

相容性是树脂在合成革中实现稳定应用的基础,直接决定涂层与基材的结合效果及最终产品质量。润湿性是相容性的重要评价指标,需适配超纤维布、湿法PU半成品等常见合成革基材,良好润湿性可使树脂均匀铺展于基材表面,避免出现缩边、露底等缺陷,保障涂层连续性。黏结强度与剥离强度是相容性的核心量化指标,测试方法需遵循高分子材料界面结合性能的常规规范,通过精准测试可量化树脂与基材的结合牢固程度,确保后续加工及使用过程中不发生涂层脱落、剥离等问题,为合成革产品的耐用性提供保障,相关测试方法已广泛应用于合成革用树脂的相容性评价。

4.2 工艺适配性

工艺适配性决定树脂能否融入现有合成革生产流程,需重点适配干法涂布与湿法浸渍两种主流工艺。干法涂布要求树脂具备适宜的黏度与流平性,确保涂布过程中均匀成膜,不出现流挂、针孔等缺陷;湿法浸渍则要求树脂乳液具备良好的渗透性,能够充分渗透至基材内部,形成均匀的结合层。烘箱温度与车速是影响成膜质量的关键工艺参数,温度过高易导致树脂降解、涂层发黄,温度过低则会造成成膜不充分、涂层附着力下降;车速需与温度精准匹配,过快会导致涂层干燥不彻底,过慢则会影响生产效率,合理调控可实现树脂成膜质量与生产效率的协同优化,符合合成革规模化生产的工艺要求。

4.3 环境稳定性

环境稳定性是合成革产品长期使用的重要保障,需通过针对性测试评价树脂的环境适应能力。耐水解性可

通过浸泡试验进行测试,将涂覆树脂的合成革样品置于特定介质中浸泡,通过观察涂层状态变化、测试性能保留率,评价树脂在潮湿环境中的稳定性,避免使用过程中因水解导致涂层开裂、粉化。耐候性可通过紫外加速老化测试进行评价,模拟自然环境中的紫外照射,通过测试老化后树脂的光泽度、颜色及力学性能变化,评价树脂的抗紫外老化能力,确保合成革产品在长期户外使用中不发生明显老化变质,相关测试方法符合合成革材料环境稳定性的行业评价标准。

4.4 机械性能

机械性能直接关联合成革产品的使用耐久性,需通过专业仪器测试树脂涂层的机械强度。耐磨性可通过Taber磨耗仪进行测试,通过模拟合成革实际使用过程中的摩擦场景,测定涂层的磨耗量,磨耗量越低,树脂耐磨性越优异,可延长合成革产品的使用寿命。耐折性可通过MIT折皱仪进行测试,通过反复折叠涂覆树脂的合成革样品,观察涂层是否出现开裂、脱落,评价树脂涂层的柔韧性与抗疲劳性能,确保合成革产品在折叠、弯曲过程中保持涂层完整性,满足日常使用需求,两种测试方法构成合成革用树脂机械性能评价的核心体系。

结束语

自消光水性聚氨酯树脂通过合理的分子设计、严谨的制备工艺、全面的表征以及良好的应用适配性,为合成革行业提供了优质的消光解决方案。在与基材相容性、工艺适配性、环境稳定性和机械性能等方面的出色表现,确保了合成革产品的高质量与长寿命。随着研究的不断深入和技术的持续进步,自消光水性聚氨酯树脂有望在合成革领域得到更广泛的应用,推动行业技术升级和产品创新。

参考文献

- [1]严雪峰,江敏,胡苗苗.聚氨酯合成革绿色清洁化生产发展趋势分析[J].化工设计通讯,2021,47(2):148-149.
- [2]冯见艳,王学川,张哲,等.聚氨酯合成革绿色清洁化生产发展趋势分析与探讨[J].皮革科学与工程,2021,28(1):25-29,45.
- [3]杨献金,张子明,胡长浩.水性聚氨酯合成革在干法粘胶层及贴合生产中的应用研究[J].中国皮革,2024,53(02):149-157.
- [4]闫子妍,赵立环,王玉稳等.超细纤维合成革透水汽性能的研究进展[J].皮革科学与工程,2024,34(01):61-68+100.