



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104164176 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201410380203. 8

(22) 申请日 2014. 08. 04

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1 号

(72) 发明人 鲍艳 王程 马建中

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 蔡和平

(51) Int. Cl.

C09D 175/04 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法

(57) 摘要

利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法,将锌盐、六亚甲基四胺、柠檬酸钠分别溶于去离子水中;按 3:3:1 的体积比将锌盐水溶液、六亚甲基四胺水溶液和柠檬酸钠水溶液加入反应器中,反应得到白色沉淀;按 1:1:2 的体积比将锌盐水溶液、六亚甲基四胺水溶液、去离子水和白色沉淀加入反应器中,调 pH 值并升温至 86 ~ 90℃,然后加入柠檬酸钠水溶液,保温反应后得到氧化锌;将氧化锌分散于去离子水中,然后加入到水性聚氨酯乳液中并搅拌。本发明采用碱刻蚀法制备银耳状氧化锌,氧化锌形貌尺寸均一,利用银耳状氧化锌对合成革用水性聚氨酯乳液进行改性,依靠银耳状氧化锌大的比表面及粗糙度同时提升水性聚氨酯涂层的耐水性及卫生性能。

1. 利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将锌盐和六亚甲基四胺分别溶于去离子水中形成浓度为 100 ~ 180mmol/L 的锌盐水溶液和浓度为 100 ~ 180mmol/L 的六亚甲基四胺水溶液,将柠檬酸钠溶于去离子水中形成浓度为 60 ~ 150mmol/L 的柠檬酸钠水溶液;

步骤二:室温下,按照 3:3:1 的体积比将锌盐水溶液、六亚甲基四胺水溶液和柠檬酸钠水溶液加入反应器中,升温至 86 ~ 90℃反应 45 ~ 50min,离心得到白色沉淀;

步骤三:室温下,按照 1:1:2 的体积比将锌盐水溶液、六亚甲基四胺水溶液、去离子水和步骤二所得白色沉淀加入反应器中,调节 pH 值为 8.2 ~ 8.8 后升温至 86 ~ 90℃,然后加入柠檬酸钠水溶液,保温反应 90 ~ 180min,洗涤、离心、干燥,得到氧化锌,其中,柠檬酸钠水溶液与去离子水的体积比为 1:6;步骤二中锌盐水溶液与步骤三中锌盐水溶液的体积比为 2:1;

步骤四:将氧化锌分散于去离子水中,然后加入到水性聚氨酯乳液中并搅拌,得到氧化锌改性水性聚氨酯乳液。

2. 根据权利要求 1 所述的利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法,其特征在于,所述 pH 值是采用氢氧化钠水溶液进行调节的。

3. 根据权利要求 1 所述的利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法,其特征在于,所述锌盐为硝酸锌、乙酸锌、氯化锌中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述的利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法,其特征在于,所述氧化锌的质量为水性聚氨酯乳液固含量的 0.5 ~ 2%。

5. 根据权利要求 1 所述的利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法,其特征在于,所述用于分散氧化锌的去离子水的用量为水性聚氨酯乳液质量的 40 ~ 50%。

6. 根据权利要求 1、4 或 5 所述的利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法,其特征在于,所述水性聚氨酯乳液的固含量为 30%。

7. 根据权利要求 1 所述的利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法,其特征在于,所述搅拌的时间为 9 ~ 10h。

利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法，特别涉及一种利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法。

技术背景：

[0002] 聚氨酯合成革具有光泽柔和、手感柔软、真皮感强、抗磨损、耐挠曲、抗老化、抗霉菌、耐寒性好、可洗涤等优点，自 1963 年杜邦公司推出后便引起人们的重视，已成为天然皮革最理想的替代品。然而，聚氨酯合成革行业使用的树脂绝大多数为溶剂型聚氨酯树脂。溶剂型聚氨酯树脂中含有大量的二甲基甲酰胺、甲苯等有毒有害的化学溶剂，在合成革生产和使用过程中都会有大量的化学溶剂挥发到周围环境中，且溶剂型聚氨酯的卫生性能相对较差。为了克服溶剂型聚氨酯存在的这些缺陷，人们开始尝试采用水性聚氨酯替代溶剂型聚氨酯。随着研究的深入发现水性聚氨酯虽可改善合成革的卫生性能，且绿色环保，但是与此同时也带来了耐水性下降的问题，在很大程度上限制了水性聚氨酯的应用。为了解决水性聚氨酯耐水性不足的问题，研究者采用植物油、改性多元醇、小分子扩链剂以及交联剂等对水性聚氨酯进行改性，但是这些研究依然存在着耐水性与卫生性能间的矛盾，即耐水性提高，卫生性能便会下降；卫生性能提高，耐水性能下降。

[0003] 氧化锌具有形貌多样、结构可控的特点，且研究者发现不同形貌、尺寸的氧化锌具有不同的性能特点。

发明内容：

[0004] 本发明的目的在于提供一种利用氧化锌提升合成革用水性聚氨酯耐水性的方法，采用该方法制备的氧化锌改性水性聚氨酯复合乳液涂膜后同时具备良好的耐水性和卫生性能。

[0005] 为实现上述目的，本发明采用如下的技术方案：

[0006] 步骤一：将锌盐和六亚甲基四胺分别溶于去离子水中形成浓度为 100 ~ 180mmol/L 的锌盐水溶液和浓度为 100 ~ 180mmol/L 的六亚甲基四胺水溶液，将柠檬酸钠溶于去离子水中形成浓度为 60 ~ 150mmol/L 的柠檬酸钠水溶液；

[0007] 步骤二：室温下，按照 3:3:1 的体积比将锌盐水溶液、六亚甲基四胺水溶液和柠檬酸钠水溶液加入反应器中，升温至 86 ~ 90℃ 反应 45 ~ 50min，离心得到白色沉淀；

[0008] 步骤三：室温下，按照 1:1:2 的体积比将锌盐水溶液、六亚甲基四胺水溶液、去离子水和步骤二所得白色沉淀加入反应器中，调节 pH 值为 8.2 ~ 8.8 后升温至 86 ~ 90℃，然后加入柠檬酸钠水溶液，保温反应 90 ~ 180min，洗涤、离心、干燥，得到氧化锌，其中，柠檬酸钠水溶液与去离子水的体积比为 1:6；步骤二中锌盐水溶液与步骤三中锌盐水溶液的体积比为 2:1；

[0009] 步骤四：将氧化锌分散于去离子水中，然后加入到水性聚氨酯乳液中并搅拌，得到氧化锌改性水性聚氨酯乳液。

- [0010] 所述 pH 值是采用氢氧化钠水溶液进行调节的。
- [0011] 所述锌盐为硝酸锌、乙酸锌、氯化锌中的一种。
- [0012] 所述氧化锌的质量为水性聚氨酯乳液固含量的 0.5 ~ 2%。
- [0013] 所述用于分散氧化锌的去离子水的用量为水性聚氨酯乳液质量的 40 ~ 50%。
- [0014] 所述水性聚氨酯乳液的固含量为 30%。
- [0015] 所述搅拌的时间为 9 ~ 10h。
- [0016] 相对于现有技术,本发明具有的有益效果为:
- [0017] 首先采用碱刻蚀法制备银耳状氧化锌,氧化锌形貌尺寸均一,并利用银耳状氧化锌对合成革用水性聚氨酯乳液进行改性,依靠银耳状氧化锌大的微纳粗糙结构提升水性聚氨酯涂层的耐水性,同时利用其大的比表面提升水性聚氨酯涂层的卫生性能,解决了耐水性与卫生性能难以同步提升的问题。通过本发明制备的银耳状氧化锌改性水性聚氨酯复合乳液涂膜的耐水性提高了 58.04%,卫生性能提升了 46.02%。

附图说明:

- [0018] 图 1 为银耳状氧化锌的 SEM 照片。

具体实施方式:

[0019] 下面通过具体实施例对本发明所述银耳状氧化锌改性水性聚氨酯乳液的制备方法作进一步说明。

[0020] 实施例 1:

[0021] 步骤一:将锌盐和六亚甲基四胺分别溶于去离子水中形成浓度为 100mmol/L 的锌盐水溶液和浓度为 100mmol/L 的六亚甲基四胺水溶液,将柠檬酸钠溶于去离子水中形成浓度为 60mmol/L 的柠檬酸钠水溶液;

[0022] 步骤二:室温下,将 30mL 锌盐水溶液、30mL 六亚甲基四胺水溶液和 10mL 柠檬酸钠水溶液加入三口烧瓶中,升温至 86℃ 反应 45min,离心得到白色沉淀;

[0023] 步骤三:室温下,将 15mL 锌盐水溶液、15mL 六亚甲基四胺水溶液、30mL 去离子水和步骤二所得白色沉淀加入三口烧瓶中,采用氢氧化钠调节体系 pH 为 8.2,升温至 86℃,加入 5mL 柠檬酸钠水溶液,保温反应 90min,洗涤、离心、干燥,获得银耳状氧化锌;

[0024] 步骤四:磁力搅拌下将银耳状氧化锌分散于去离子水中,然后将其加入水性聚氨酯乳液中磁力搅拌 9h,获得银耳状氧化锌改性水性聚氨酯乳液。

[0025] 所述锌盐为硝酸锌。

[0026] 所述银耳状氧化锌的用量为水性聚氨酯乳液固含量的 0.5%。

[0027] 所述用于分散银耳状氧化锌的去离子水的用量为水性聚氨酯乳液质量的 50%。

[0028] 所述水性聚氨酯乳液的固含量为 30%。

[0029] 实施例 2:

[0030] 步骤一:将锌盐和六亚甲基四胺分别溶于去离子水中形成浓度为 125mmol/L 的锌盐水溶液和浓度为 150mmol/L 的六亚甲基四胺水溶液,将柠檬酸钠溶于去离子水中形成浓度为 90mmol/L 的柠檬酸钠水溶液;

[0031] 步骤二:室温下,将 30mL 锌盐水溶液、30mL 六亚甲基四胺水溶液和 10mL 柠檬酸钠

水溶液加入三口烧瓶中,升温至 88℃反应 50min,离心得到白色沉淀;

[0032] 步骤三:室温下,将 15mL 锌盐水溶液、15mL 六亚甲基四胺水溶液、30mL 去离子水和步骤二所得白色沉淀加入三口烧瓶中,采用氢氧化钠调节体系 pH 为 8.8,升温至 88℃,加入 5mL 柠檬酸钠水溶液,保温反应 120min,洗涤、离心、干燥,获得银耳状氧化锌;

[0033] 步骤四:磁力搅拌下将银耳状氧化锌分散于去离子水中,然后将其加入水性聚氨酯乳液中磁力搅拌 9.5h,获得银耳状氧化锌改性水性聚氨酯乳液。

[0034] 所述锌盐为氯化锌。

[0035] 所述银耳状氧化锌的用量为水性聚氨酯乳液固含量的 2%。

[0036] 所述用于分散银耳状氧化锌的去离子水的用量为水性聚氨酯乳液质量的 40%。

[0037] 所述水性聚氨酯乳液的固含量为 30%。

[0038] 实施例 3:

[0039] 步骤一:将锌盐和六亚甲基四胺分别溶于去离子水中形成浓度为 180mmol/L 的锌盐水溶液和浓度为 125mmol/L 的六亚甲基四胺水溶液,将柠檬酸钠溶于去离子水中形成浓度为 150mmol/L 的柠檬酸钠水溶液;

[0040] 步骤二:室温下,将 30mL 锌盐水溶液、30mL 六亚甲基四胺水溶液和 10mL 柠檬酸钠水溶液加入三口烧瓶中,升温至 90℃反应 48min,离心得到白色沉淀;

[0041] 步骤三:室温下,将 15mL 锌盐水溶液、15mL 六亚甲基四胺水溶液、30mL 去离子水和步骤二所得白色沉淀加入三口烧瓶中,采用氢氧化钠调节体系 pH 为 8.6,升温至 90℃,加入 5mL 柠檬酸钠水溶液,保温反应 180min,洗涤、离心、干燥,获得银耳状氧化锌;

[0042] 步骤四:磁力搅拌下将银耳状氧化锌分散于去离子水中,然后将其加入水性聚氨酯乳液中磁力搅拌 10h,获得银耳状氧化锌改性水性聚氨酯乳液。

[0043] 所述锌盐为乙酸锌。

[0044] 所述银耳状氧化锌的用量为水性聚氨酯乳液固含量的 1.5%。

[0045] 所述用于分散银耳状氧化锌的去离子水的用量为水性聚氨酯乳液质量的 45%。

[0046] 所述水性聚氨酯乳液的固含量为 30%。

[0047] 实施例 4:

[0048] 步骤一:将锌盐和六亚甲基四胺分别溶于去离子水中形成浓度为 150mmol/L 的锌盐水溶液和浓度为 180mmol/L 的六亚甲基四胺水溶液,将柠檬酸钠溶于去离子水中形成浓度为 120mmol/L 的柠檬酸钠水溶液;

[0049] 步骤二:室温下,将 30mL 锌盐水溶液、30mL 六亚甲基四胺水溶液和 10mL 柠檬酸钠水溶液加入三口烧瓶中,升温至 86℃反应 50min,离心得到白色沉淀;

[0050] 步骤三:室温下,将 15mL 锌盐水溶液、15mL 六亚甲基四胺水溶液、30mL 去离子水和步骤二所得白色沉淀加入三口烧瓶中,采用氢氧化钠调节体系 pH 为 8.4,升温至 88℃,加入 5mL 柠檬酸钠水溶液,保温反应 150min,洗涤、离心、干燥,获得银耳状氧化锌;

[0051] 步骤四:磁力搅拌下将银耳状氧化锌分散于去离子水中,然后将其加入水性聚氨酯乳液中磁力搅拌 10h,获得银耳状氧化锌改性水性聚氨酯乳液。

[0052] 所述锌盐为硝酸锌。

[0053] 所述银耳状氧化锌的用量为水性聚氨酯乳液固含量的 1.0%。

[0054] 所述用于分散银耳状氧化锌的去离子水的用量为水性聚氨酯乳液质量的 48%。

[0055] 所述水性聚氨酯乳液的固含量为 30%。

[0056] 图 1 为银耳状氧化锌的 SEM 照片,可以看出采用本发明制备的银耳状氧化锌形貌尺寸均一,形貌酷似银耳。

[0057] 表 1 银耳状氧化锌改性水性聚氨酯乳液涂膜的性能

[0058]

乳液涂膜的性能	纯水性聚 氨酯乳液 涂膜	银耳状氧化锌 改性水性聚氨 酯乳液涂膜	提高率/%
吸水率/%	123.889	51.977	-58.04
透水汽性/mg/(10cm ² · 24h)	91.015	132.897	46.02
抗张强度/MPa	20.192	21.893	8.42
断裂伸长率/%	221.753	232.010	4.63

[0059] 表 1 为银耳状氧化锌改性水性聚氨酯乳液涂膜的性能。与纯水性聚氨酯乳液涂膜相比,按照本发明制备的银耳状氧化锌改性水性聚氨酯乳液涂膜的耐水性提高了 58.04%,卫生性能提高了 46.02%。

[0060] 本发明的内容不限于实施例所列举,本领域普通技术人员通过阅读本发明说明书而对本发明技术方案采取的任何等效的变换,均为本发明的权利要求所涵盖。

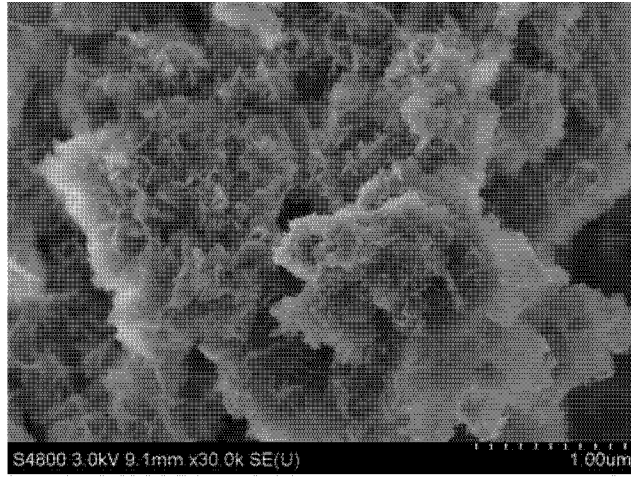


图 1