

水性聚氨酯软胶绳头制备及性能研究

程福奎, 陈钰珍, 杨文刚*

(广东康派环创科技有限公司, 广东 佛山 528500)

摘要: 采用以水性聚氨酯(WPU)树脂为主料, 添加色浆、交联剂和有机硅耐磨助剂等调制而成的涂料, 以浸渍方式制备了一种质地柔软、手感爽滑、能展现棉绳纹路、具有高色牢度、良好的耐磨性能、优异的附着力和耐水性的浸胶棉绳头。本文比较了不同色浆的迁移性能, 分析了交联剂和有机硅增滑耐磨助剂对涂层的影响。结果表明: 品红色和蓝色迁移活性最大, 分别达到 116 mm 和 113 mm; 当交联剂添加量为 3.5% 和有机硅耐磨助剂添加量为 3.0% 时, 涂层的耐磨性和色牢度得到显著提高, 达到 4.0 级。

关键词: 水性聚氨酯; 浸渍; 耐水性; 色牢度

中图分类号: TQ630.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2025)11-0010-04

Preparation and Performance Study of Waterborne Polyurethane Soft Rubber Rope Ends

CHENG Fu-kui, CHEN Yu-zhen, YANG Wen-gang*

(Guangdong Compass Greentech Co., Ltd., Foshan 528500, Guangdong, China)

Abstract: A dipped cotton rope end was prepared using a coating formulated primarily with waterborne polyurethane (WPU) resin, along with added colorants, crosslinkers, and silicone wear-resistant additives. The resulting product features a soft texture, smooth hand feel, clearly visible cotton rope texture, high color fastness, good wear resistance, excellent adhesion, and water resistance. This study compared the migration activity of different colorants, and analyzed the effects of the crosslinker and silicone slip/wear-resistant additive on the coating. The results indicate that: magenta and blue exhibited the highest migration activity, reaching 116 mm and 113 mm, respectively. When the crosslinker dosage was 3.5% and the silicone wear-resistant additive dosage was 3.0%, the coating's wear resistance and color fastness were significantly improved, reaching grade 4.0.

Key words: waterborne polyurethane; dipping; water resistance; color fastness

0 引言

随着人们环保意识的增强, 低 VOC 值的水性涂料已经成为现代涂料工业的发展趋势之一^[1]。水性聚氨

酯(WPU)涂料具有优良的物理化学性能, 已广泛应用于工业涂料^[2-4]、建筑涂料^[5]、木器涂料^[6]和纺织行业^[7]等领域。目前, WPU 在丝印印花胶浆上得到了广泛的应用, 交联剂对印花涂层的干燥速度、涂膜的硬度、柔韧性及色牢度有重要的影响。绳带是鞋、帽和服装上一种常见的辅料, 而绳头部位多用塑料或金属材料包覆, 这种绳头手感僵硬, 易脱落。我们尝试将 WPU 涂料通过浸涂的方式包覆在绳头上, 使绳头部位质地柔软、有良好的手感、能展现棉绳纹路, 给人一种舒适、自然的感觉, 特别适合应用于休闲和运动系列的服饰上。同丝印涂层相比, 浸渍工艺的涂膜更厚, 对工艺控制和涂层的

收稿日期: 2025-07-17

作者简介: 程福奎(1976—), 男, 硕士, 主要从事纸品印刷、薄膜印刷油墨的开发与应用工作。E-mail: wax.cheng@compassgreentech.com。

*通信作者: 杨文刚(1990—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事新型高分子材料的开发及产业化工作。E-mail: arvin.yang@compassgreentech.com。

各种物理性能提出了更高的要求。通过对交联剂添加量的优化,辅助以有机硅添加剂,有效改善了涂层的色牢度、耐磨性和耐水性。

1 试验部分

1.1 原料与仪器

WPU 树脂(DL-1380):工业级,科思创聚合物(中国)有限公司;水性色浆(系列色):工业级,上海彩生色料化学股份有限公司;增稠剂(PCP750,聚氨酯缩合型增稠剂):工业级,佛山市和盛新材料有限公司;流变助剂(Gel A LA,假塑型增稠剂):OMG Borchers;消泡剂(Tego Foamex 810):工业级,赢创德固赛(中国)投资有限公司;交联剂(HU051,碳化二亚胺):工业级,佛山市和盛新材料有限公司;水性耐磨手感剂(2507A,水性有机硅):工业级,东莞市隆海贸易有限公司。

搅拌分散机(JSF-450):上海普申检测仪器有限公司;邵氏硬度计(LX-A):无锡市前洲测量仪器厂;摩擦系数仪(MXD-01):济南兰光机电技术有限公司;水滴角测定仪(XG-CAMA):上海轩铁创析工业设备有限公司。

1.2 WPU 软胶绳头的制备

1.2.1 WPU 涂料的制备

称取一定质量的 DL-1380,参照配方表 5 调配 WPU 涂料,调节黏度至适合浸渍为止(1 000~1 500 mPa·s)。

1.2.2 软胶绳头的制备

确定好欲浸入绳头的长度,将绳头垂直浸入混合好的涂料中 3~5 s,取出,垂直悬挂,自然干燥约 20 min,待绳头表干时置于 65 °C 烘箱中干燥 2 h。放置 72 h 后,分别按 AATCC 标准测定干摩擦、湿摩擦、水洗、石洗、水渍、储存、压烫和老化等性能。

1.2.3 WPU 涂料表面性能测试膜的制备

称取一定质量的 WPU,先进行调色,然后均分成若干等份。每一等份分别添加不同数量的 HU051 和 2507A,分别用涂膜器在玻璃板上制成湿膜厚度为 100 μm 的漆膜,自然干燥约 20 min,待绳头表干时置于 65 °C 烘箱中干燥 2 h。放置 72 h 后,分别进行硬度、静摩擦系数和水滴接触角测试。

1.3 性能检测

1.3.1 水性色浆迁移性能的测定

向 50.0 mL 去离子水中加入 1.0 g 彩色水性色浆,搅拌均匀,水温保持在 40 °C。将 25 mm 宽的白布条垂直悬挂,布条下端浸入液面下 20 mm,静置 30 min,取下白布条,用棉布吸干水分,测量白布条被浸湿或染上颜色的长度。分别对空白样、通用黑、黄色、品红色、青色和蓝色进行平行测定。

1.3.2 涂膜硬度的测定

按照 GB/T 531.1—2008《热塑性橡胶压入硬度试验方法》测定漆膜硬度。

1.3.3 涂膜静摩擦系数的测定

按照 GB/T 10006—1988《塑料薄膜和薄片摩擦系数测定方法》测定漆膜爽滑性。

1.3.4 涂膜上水滴接触角的测定

采用静态液滴法测定水滴在漆膜表面的接触角。

1.3.5 WPU 软胶绳头的性能测定

选用迁移活性最大的品红色和蓝色色浆,采用不同添加量的交联剂和耐磨助剂的配方分别制作 WPU 软胶绳头,按 AATCC 标准分别测定软胶部位的干摩擦、湿摩擦、水洗、石洗、水渍、储存、压烫和老化等性能。

2 结果与讨论

2.1 不同颜料的迁移性能

不同的颜料具有不同的迁移活性,这和颜料本身的性质有关,也和色浆中所使用的分散剂及颜料所处的树脂体系环境有关。不同色浆在纯棉白布条上的迁移活性见图 1,从图 1 中可知不同色浆在水中的迁移性能不同,其中品红色和蓝色迁移活性最大,分别达到 116 mm 和 113 mm,而黄色和青色分别只有 104 mm 和 105 mm,小于纯水和黑色的渗透距离 110 mm。

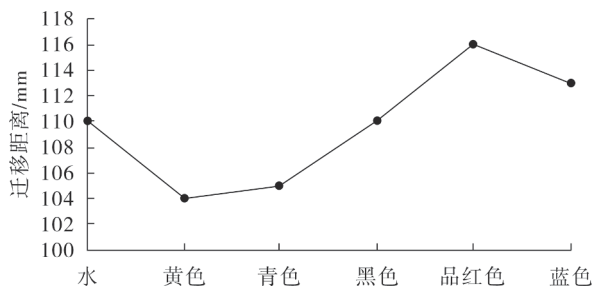


图 1 不同色浆在纯棉白布条上的迁移活性

棉纤维具有较大的极性,棉纤维上的极性基团和黄色、青色颜料表面的极性基团之间存在一定的相互作用力,从而减弱了颜料粒子迁移活性。品红色和蓝色是两种容易被分散的颜料,颜料粒子周围被分散剂分子的极性基团强烈吸附,分散剂分子的非极性基裸露在外,将颜料粒子和棉纤维阻隔开,减弱了棉纤维和颜料粒子之间的作用力,因此品红色和蓝色颜料具有较高的迁移活性。而炭黑粒子表面的极性基团相对较少,它和棉纤维之间的作用力较弱,但炭黑具有很大的比表面积,是一种较难被分散的颜料,颜料颗粒相对较大,所以黑色颜料迁移活性不如品红色和蓝色颜料。它主要是随着水分子的运动而发生迁移,纯水的渗透距离和黑色颜料的迁移距离十分接近。

2.2 交联剂用量对涂膜机械性能的影响

单组分 WPU 树脂具有很高的断裂延伸率和适当的强度,并能常温干燥,能满足软胶绳头的基本要求,但由于其较低交联度,漆膜的耐水性、耐磨擦性和色牢度达不到要求。为提高其性能,常添加内交联剂^[8],如碳化二亚胺、甲亚胺和氮杂环类化合物,通过在涂膜的干燥过程中发生交联反应,将长链状的高分子化合物架桥为立体网状结构,从而提高涂层的机械强度。

表 1 是交联剂的添加量同漆膜硬度和耐磨性能之间的变化关系。当交联剂添加量从 0 逐步增加到 4.5% 时,漆膜的硬度从 48A 增加到 80A,随着交联剂添加量的增大,漆膜硬度增加趋势逐渐变慢。当交联剂添加量为 3.5% 时,漆膜硬度适中,继续增加交联剂的添加量,绳头的手感偏硬。表 1 数据表明,随着交联密度的增大,漆膜机械强度不断升高,有效提高了漆膜的耐干摩擦性,其干摩擦色牢度从 2.0 级提升到 3.5 级。同理,交联密度越大,水分子渗入漆膜内部越困难,所以漆膜的耐水性和耐湿摩擦能力也得到了提高,其湿摩擦色牢度从 2.0 级提升到 3.5 级。

表 1 交联剂添加量对漆膜硬度和耐磨性能的影响

交联剂量/%	漆膜硬度	干摩擦色牢度/级	湿摩擦色牢度/级
0	48A	2.0	2.0
1.5	61A	2.5	2.5
2.5	70A	3.0	3.0
3.5	76A	3.5	3.5
4.5	80A	3.5	3.5

2.3 交联剂用量对色牢度的影响

影响棉织物色牢度的因素很多,当颜料粒子在漆膜中的浓度超过其饱和浓度时,色牢度会明显变差^[9]。单组分 WPU 漆膜的交联密度低,颜料粒子的饱和浓度相对较低。当颜料浓度比较大时(或由于颜料分散不好,而发生絮凝造成局部浓度过大),处于过饱和状态的颜料粒子容易摆脱树脂高分子链的束缚,其活动性大大增强。

当加入交联剂后,在漆膜干燥过程中,交联剂和 WPU 分子发生交联反应,形成立体网状结构。这种三维网状结构对其中的颜料粒子起到固定作用,能阻止颜料粒子的迁移,并且漆膜的交联度越大,网状结构中的自由空间越小,颜料粒子的迁移性越小。交联剂添加量对色牢度的影响见表 2,当交联剂添加量从 0 逐步增加到 4.5%,漆膜的色牢度显著提升。例如:储存色牢度从 2.0 级升至 3.5 级;水渍色牢度从 2.0 级升至 4.0 级;石洗色牢度从 2.0 级升至 3.5 级。交联剂的添加量

越大,漆膜的交联度会越高,色牢度会越好。但交联剂不能过量添加,否则漆膜的硬度过大会对手感产生不良影响。

表 2 交联剂添加量对色牢度的影响

交联剂量/%	储存色牢度/级	水渍色牢度/级	石洗色牢度/级
0	2.0	2.0	2.0
1.5	2.5	2.5	2.5
2.5	3.0	3.0	3.0
3.5	3.5	3.5	3.0
4.5	3.5	4.0	3.5

2.4 有机硅耐磨剂对漆膜的耐磨性和耐水性的影响

由于受硬度的限制,添加交联剂并不能使漆膜的耐磨性和色牢度达到 4.0 级。试验表明,添加有机硅耐磨剂可以一定程度地提高漆膜的耐磨性和耐水性。在漆膜的固化过程中,一部分有机硅会迁移到漆膜的表面,形成一层保护层,从而改善漆膜表面的物理性能。

表 3 表明了水性有机硅耐磨助剂能将漆膜表面的摩擦系数从 3.5 降至 2.0,提高漆膜的防黏性能,改善手感。随着有机硅含量增多,在漆膜表面的水滴接触角越来越大,这说明有机硅助剂可以提高漆膜的疏水性。在漆膜的干燥过程中,水性有机硅会发生破乳,大量憎水基团重新被活化,所以漆膜难以被水润湿,其耐水性显著提高,从而有效改善了漆膜的湿摩擦性能。由于有机硅助剂自身的成膜性不好,甚至不能成膜,它只是通过增加表面的滑度来提升漆膜的耐干摩擦能力。表 3 中漆膜的耐摩擦数据显示,有机硅耐磨助剂主要帮助提高漆膜的耐湿摩擦能力,其湿摩擦色牢度从 2.0 级升至 3.0 级;而耐干摩擦性能主要由漆膜的交联密度决定,其干摩擦色牢度从 2.0 级升至 2.5 级。

表 3 有机硅耐磨剂对漆膜表面物理性能的影响

耐磨剂添加量/%	静摩擦系数	水滴接触角/(°)	手感	干摩擦色牢度/级	湿摩擦色牢度/级
0	3.5	2.0	有点黏手	2.0	2.0
1.0	2.5	2.5	不黏手	2.5	2.5
2.0	2.0	3.0	有滑感	2.5	3.0
3.0	4.0	3.5	爽滑	2.5	3.5
4.0	4.5	4.0	爽滑	3.0	3.5

2.5 有机硅耐磨剂对漆膜色牢度的影响

有机硅耐磨剂提高了漆膜的疏水性,减弱了水分子对漆膜的渗透力,有助于提高颜料的耐迁移性。表 4 反映了有机硅助剂对漆膜色牢度的影响。测试数据表

明,有机硅助剂对提高漆膜的防储存自沾色效果最明显,从2.0级提升至4.5级。这主要是因为有机硅提高了漆膜的耐水性,且在漆膜表面形成了一层保护层。砂洗色牢度不好,主要是因为有机硅自身的成膜性不好,当漆膜表面受到砂洗粉摩擦时,有机硅保护层易被刮除。

表4 有机硅耐磨剂对漆膜色牢度的影响

耐磨剂添加量/%	储存色牢度/级	水渍色牢度/级	石洗色牢度/级
0	2.0	2.0	2.0
1.0	2.5	2.5	2.0
2.0	3.5	3.0	2.5
3.0	4.0	3.5	3.0
4.0	4.5	4.0	3.0

2.6 交联剂和有机硅耐磨剂协同作用对漆膜性能的影响

由于交联剂和有机硅耐磨剂各有优点和不足,依据以上试验数据,我们优化选择了交联剂和有机硅耐磨剂的添加量。由于浸渍工艺的漆膜较厚,涂料中的气泡不能自爆,需要添加少量水性消泡剂,以避免漆膜的外观不良。参考配方见表5,基于表5的软胶绳头测试结果见表6。

表5 WPU软胶绳头涂料配方

原材料	用量/%
DL-1380	76.0
2507A	3.0
Foamex 810	0.3
水	9.2
大红	5.0
PCP750	3.0
HU051	3.5
合计	100.0

表6 软胶绳头测试结果(基于表5配方,AATCC)

项目	测试结果
干/湿摩擦色牢度/级	4.0/4.5
储存色牢度/级	4.5
水渍色牢度/级	4.5
水洗色牢度/级	4.5
石洗色牢度/级	4.5
压烫色牢度/级	4.0
老化	无明显变化

表6数据表明,通过添加交联剂来提高漆膜的交联密度,添加有机硅耐磨剂提高漆膜的耐水性和表面的滑度,在不影响绳带手感的前提下,有效地改善了漆膜的耐磨能力和色牢度,各项色牢度都达到了4.0级,满足了客户的需求。

3 结语

1)交联剂能提高WPU的交联密度,添加量达到4.5%时,漆膜的耐摩擦性和色牢度由2.0级提升至4.5级;但过量添加会影响漆膜的硬度和手感。

2)有机硅耐磨助剂的添加量达到4.5%时,漆膜表面摩擦系数从3.5降至2.0,有效地改善WPU的耐摩擦性能和手感;其疏水性提升了漆膜的耐水性,成功地将漆膜的湿摩擦色牢度、储存色牢度、水渍色牢度和水洗色牢度提升至4.5级。

3)WPU中添加3.5%交联剂和3.0%有机硅耐磨助剂,通过浸渍工艺,制得了质地柔软、手感爽滑、耐摩擦好和色牢度高的浸胶棉绳头。交联剂和有机硅耐磨助剂的协同作用下,有效改善了漆膜的耐摩擦性和色牢度,达到4.0级以上,满足了客户的需求。

参考文献:

- [1] 王斌,阳星月,朱荣先,等.常见水性涂料的研究进展[J].河南化工,2024(1):36-41.
- [2] 杨建军,陈春俊,吴庆云,等.水性聚氨酯树脂在工业水性涂料中的应用进展[J].化学推进剂与高分子材料,2017(1):1-7.
- [3] 孙志元.水性聚氨酯树脂在工业涂料领域中的应用[J].涂料技术与文摘,2013(1):18-24.
- [4] 孙志元.水性聚氨酯树脂在工业涂料领域中的应用(续)[J].涂料技术与文摘,2013(2):11-18.
- [5] 许凯翔,杨建军.功能型水性聚氨酯建筑涂料的研究现状和最新进展[J].聚氨酯工业,2016(2):1-4.
- [6] 董颖,陈炳耀,杨善杰,等.水性木器涂料的制备及其性能研究[J].现代涂料与涂装,2024(10):1-4.
- [7] 曾登,孙振波,闫子涵.水性聚氨酯的改性及其在纺织领域的应用[J].纺织报告,2023(12):1-4.
- [8] 刘杰,王月菊,杨建军,等.单组分水性聚氨酯分散体常温交联改性体系及机理[J].聚氨酯工业,2009(24):1-4.
- [9] 谢慕华.UV固化彩色涂膜耐迁移性的研究[J].涂料工业,2003(5):14-16.

