

聚氨酯合成革的

(2)

老化与防老化

蒋培清 严灏景 储才元

摘要 本文综述了聚氨酯合成革的特点、老化成因及防止老化的方法。

1. 概述

聚氨酯(PU)合成革(以下简称 PU 革)是目前世界上代替天然皮革制品最为理想的材料。目前主要应用于鞋类、衣料、箱包、球类、家具、汽车、柔性容器、管道、输送带、棚布等领域。PU 革的生产于 50 年代初期在德国、美国、日本开始起步,由于其具有其它合成革无法比拟的优点,如易于根据需要进行分子结构设计,低温下柔韧性好等,发展迅速,产量不断增加,花色品种也不断更新。

革用 PU 是一种热塑性弹性体,由硬链段与软链段构成。随着硬链段的比例增加,其强度、硬度随之增加,但增加硬链段过多,会使之失去弹性而使制革变得困难。一般硬链段占聚合物总重量的 25~50%。工业上通常用含羟基的聚酯或聚醚与异氰酸酯反应制得。生产中一般使用聚酯多元醇,其中以己二酸与己二醇制得的聚酯用得最广。异氰酸酯有芳香族和脂肪族、脂环族之分,后者合成的 PU 久置不变黄,但价格贵,毒性大,目前一般使用的是芳香族中的 MDI 和 TDI,由于 MDI 的空间取向比 TDI 规整,用 MDI 合成的 PU 其结晶性较好,耐热、弹性要好一些,泛黄性也要好一些,加上固态 MDI 无毒,凝固点为 41℃,易熔,可以采用低温一步法工艺生产,所以尽管 TDI 便宜,但绝大多数使用的都是 MDI。

PU 革有以下长处和短处:

长处:1. 耐油;2. 耐磨;3. 耐寒;4. 耐弯曲;5. 机械强度好。

短处:1. 水解稳定性差;2. 光照变色;3. 不耐霉菌;4. 不耐热;5. 透气吸湿性差。

由于 PU 革的短处,PU 革有时会发生龟裂,甚

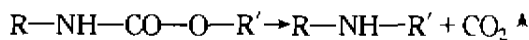
至一块一块剥落,显然,如果能克服 PU 革的缺点,则其应用范围将会进一步扩大。日本已经制定了汽车、家具用 PU 革的参考标准,其中对水解稳定性的要求是:在 70℃,相对湿度 95% 的环境中,10 周后仍保持 60% 以上的强度。对耐光性的要求是在耐气候牢度试验仪中照射 400 个小时,黑板测温计控温,汽车用 PU 革为 83℃,家具用革为 63℃,强度仍保持 60% 以上。对耐热性的要求(仅对汽车用 PU 革)为 120℃ 吉尔老化恒温箱中,保持 400 小时,强度仍保持 60% 以上。对家具用 PU 革不作要求,这个要求是以使用寿命为 10 年做基础的。由于 PU 层位于 PU 革的表层,所以,实际上 PU 革的老化问题就成了 PU 涂层的老化问题。

2. 影响 PU 革老化的主要因素

在自然界中,普遍存在着热、空气、阳光、潮气,我们看一下这些因素对 PU 革的老化作用。

2.1 热和氧的影响

聚合物的稳定性通常依赖于它的化学结构和键的离解能。PU 不是均聚物,它是由多元异氰酸酯、多元醇和胺类扩链剂等形成的,所以提高环境温度,实际上是相当于提供了键的离解能。由于热的作用,PU 可能产生以下的降解反应:



热降解的结果,使产品的力学性能下降。

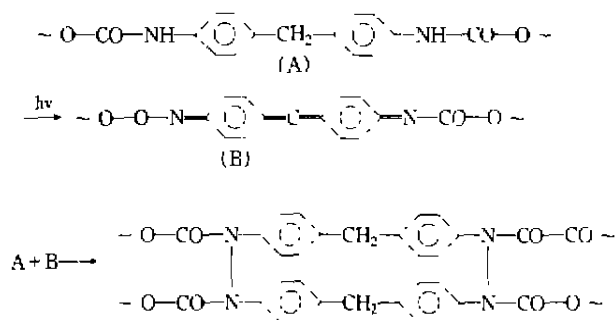
在热的作用下,还会由空气中的氧引发自由基连锁反应。这一反应大约在 80℃ 开始,100℃ 以上加速反应,这反应的结果也同样是降低了产品的性能。与聚醚型 PU 相比,聚酯型 PU 对热氧化裂解是相当稳定的。

2.2 光的影响

用芳香族异氰酸酯制备的 PU,在光照下,导致紫外光降解,产品从无色变成黄色,这是由于光照下

研究与应用

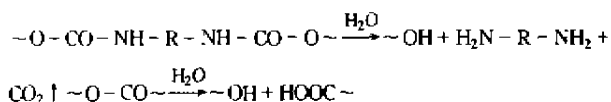
生成了醌类。



由于交联反应使得光老化脆化发生,而用脂肪族、脂环族异氰酸酯制备的 PU,则颜色基本稳定。

2.3 水和空气中潮气的影响

水对 PU 起着两种作用,第一是增塑作用,水分子渗入到 PU 大分子网中,与其中极性基团形成氢键,降低了相邻分子间的相互作用,从而使力学性能下降。这一过程是可逆的,水被排出后,仍能够恢复 PU 的力学性能。第二是水解降解,导致力学性能显著且永久性地降低。



聚醚型 PU 对于水和潮气比聚酯型 PU 稳定,但两者耐湿气性能都劣于耐水性能。可能的解释是聚酯型 PU 在湿气下降解,浸出的酸滞留在材料中,进一步加速催化水解(自催化水解),而聚醚型 PU 在湿气下,既存在水解反应又存在氧化反应。

此外,酸、碱、霉等也可加速 PU 的水解反应。

3. 改善 PU 耐老化性能的方法

为改善 PU 的耐老化性能,目前采用的方法有加添加剂的办法和改变单体结构与合成方法,分述如下:

3.1 加添加剂法

添加剂有热稳定剂、光稳定剂、水解稳定剂及其他添加剂,一般添加量在 2% 以下,并且效果显著。

3.1.1 热稳定剂

PU 的热稳定化方面常添加酚类和胺类防老剂。酚类常采用受阻酚、苯酚的多官能衍生物和含有酚的磺酸衍生物等。受阻酚中可用 264、1010、330、2246、3114,工业上常用的是 264,效果较好的是 2246 和 3114。苯酚的多官能衍生物可用 N,N-二烷基酰肼基团的衍生物。此外,若 2246 与对苯三酚或邻苯二酚并用,则具有协同效应,并能预防 PU 在制造过程着色。

胺类防老剂,应用最广泛的是对苯二胺衍生物,如防老剂 H、DNP、4010NA 等,此外,硫化二苯胺和芳基苯胺二聚体也可用于提高 PU 的热稳定性。

3.1.2 光稳定剂

主要添加二苯甲酮类及苯并三唑类光稳定剂,其中常用的且效果显著的有 UV-9、UV-531、UV-24、UV-P、UV-327 等。紫外光(波长 290~400nm)吸收剂与热稳定剂配合恰当时,可获得较好的效果,有协同防老化作用。对于 PU,光稳定剂与热稳定剂配合,效果显著的有 UV-P 与 2246,UV-531 与 264。最近出现了三嗪衍生物类化合物,既是热稳定剂又是光稳定剂。

3.1.3 水解稳定剂

为了改善 PU 的水解稳定性,常用聚碳化二亚胺水解稳定剂,聚碳化二亚胺是空间受阻芳香族结构,与端羧基反应生成不稳定的中间体,而后重排为稳定且呈中性的 N-酰基脲,从而提高了 PU 的耐水解性能。反应式如下:

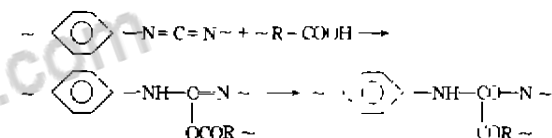


表 1 不同种类 PU 的耐老化性能

原 料		耐光老化 (日光耐晒牢度 试验 83℃)		耐热老化 (120℃)		耐水解老 化(70℃, 95% RH)		霉菌 老化
		200 小时	400 小时	200 小时	400 小时	4 周	10 周	
多元醇	异氰酸酯	变 色	强 度 保 持	变 色	强 度 保 持	强 度 保 持	强 度 保 持	JIS -2 -2911
PBA	AR	×	×	-	-	○	○	×
PHA	AR	×	×	-	-	○	○	×
PTG	AR	×	×	-	-	×	×	○
PBA+ PTG	AR	×	×	-	-	△	×	○
PCL	AR	×	△	-	-	○	○	×
PC	AR	×	○	×	△	○	○	○
PPG	AR	×	-	×	×	○	△	
PE ₈	AR	×	×	-	-	○	○	-
PTMG	AR	×	×	-	-	△	×	○
PBA	AL	○	○	○	○	○	○	×

研究与应用

原 料		耐光老化 (日光耐晒牢度 试验 83℃)		耐热老化 (120℃)		耐水解老 化(70℃, 95%RH)		霉菌 老化	
		200 小时	400 小时	200 小时	400 小时	4 周	10 周	JIS -Z -2911	
多元醇	异氰酸酯	变 色	强 度 保 持	变 色	强 度 保 持	强 度 保 持	强 度 保 持		
PHA	AL	○	○	○	○	○	○	△	×
PTG	AL	○	×	-	-	-	-	○	○
PBA + PTG	AL	○	○	○	△	△	×	○	△
PCL	AL	○	○	○	△	○	○	○	△
PC	AL	○	○	○	○	○	○	○	○

表中:○保持率 80% 以上 PHA 聚己二醇己二酸酯二
醇
△保持率 50~80% PTG 聚亚丁基酯二醇
×保持率 50% 以下 PCL 聚己内酯二醇
-无法测定 PC 聚碳酸酯二醇
AR 芳香族 PPG 聚丙二醇酯
AL 脂肪族环族 PE_s 聚酯二醇
PBA 聚丁二醇己二酸酯二醇 PTMG 聚四甲撑醚二醇

3.2 改变单体结构与合成方法

如添加剂防老化是行之有效的,但当添加剂逐渐耗尽以后便不再有防老化作用。如水解稳定剂聚碳化二亚胺可以使 PU 的耐水解能力增加 4 倍,但它会逐渐耗尽,耗尽后便不再有防水解作用。根本性的办法是改变单体结构与合成方法。解决泛黄的问题可以使用脂肪族或脂环族的异氰酸酯;由于酯基具有亲水性,减少酯基的数量可以提高 PU 的耐水解性能。不同种类的 PU 耐老化性能归纳如表 1 所示,可以看出,脂肪族或脂环族异氰酸酯与聚碳酸酯二醇合成的 PU 具有最好的耐老化性能。

主要参考文献

1. 近藤功:纤维加工 Vol.39 No.12(1987)14~18
2. 安田敏夫:纤维加工 Vol.42 No.2(1990)17~26
3. 荫地骏作:染色工业 Vol.41 No.2(1993)12~39
4. 刘凉冰:弹性体 Vol.5 No.3(1995)39~46
5. 李绍雄 朱吕民:聚氨酯树脂 江苏科技出版社(1992)
6. 余学海 耿奎士:聚氨酯工业 No.1(1989)2~7
7. 尹和钟:聚氨酯工业 No.4(1990)5~9
8. 朱克银:安徽化工 No1(1996)1~9
9. pechhold, E. cell. Non, Polyurethane 1st conf., (1980)301~

305

专供意大利制鞋及箱包加工设备

意大利独资的泰格公司在国际上尤其意大利有长年稳定的供货渠道,专业经营下述意大利高档鞋机和包带加工设备,所供机器均为意大利的名牌厂家生产。

1)前帮机、中帮机、后帮机、中后帮机,其中后帮机可由客户选择打钉的或上胶的。本公司长年供应前帮机及中后帮机用意大利热熔胶及打钉式后帮机专用鞋钉。

2)电脑折边机,效率高、使用简便,本司长期供应与其配套的意大利热熔胶。

3)冷热式主跟定型机、冷热式帮口定型机、液压双工位大底压底机、后主跟播平机、定型炉、鞋靴通用型拉帮机。包子鞋(休闲鞋)熨平机,各种(内外线)缝纫机,帮底缝纫机。沿条缝纫机。

4)龙门式及摇臂式可控压力式下料机。

5)中底打钉机,鞋跟打钉机,快速多用拔楦机。片皮机、削边机、贴加强带机、回软机、蒸汽除皱机、线缝播平机,成品整饰流水设备。

6)高效组合式大底成套流水设备。高效木跟加工成套流水设备。鞋跟及大底注塑机。

7)箱包生产成套流水设备,包括切料、片皮、切条、折边、修角(边)、缝纫、商标压印和边口修饰等。

8)皮带加工专用设备。各种修鞋设备。

本公司注册于中国上海,在意大利与上百家制鞋及箱包设备工厂有供货关系。泰格公司讲究商业信誉,立足中国市场的长期发展,供货快速,结算方式灵活,可为客户办理进口机器及部件的机电产品进口许可证及通关事宜。零配件供应一般二个星期内交货。凡我司供应的整机及流水线,均提供免费安装调试和终身的配件及消耗材料供应。另外,本司在上海备有装备一百多台套意大利最新设备的样板制鞋工厂供客户考察和人员培训。

欢迎行业同仁及新老客户来电来函联系业务,你的所有要求均会得到我司有关专业人士最满意的答复。

地址:中国上海仙霞路 666 弄银鑫公寓 2 号 11 楼 D 座 电话:021-62629172/62425558 传真:021-62629814 邮编:200335

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [聚氨酯合成革的老化与防老化](#)
2. [聚氨酯合成革的老化与防老化](#)
3. [土工合成材料的老化性能研究](#)
4. [高分子材料的老化及防老化研究](#)
5. [高分子材料的老化与防老化评价体系研究](#)
6. [聚丙烯土工合成材料的老化与防老化](#)
7. [聚合物的老化与稳定化](#)
8. [应力对高聚物土工合成材料老化的影响](#)
9. [PVC/ABS共混材料老化及其防老化研究](#)
10. [聚对亚苯基苯并二噁唑\(PBO\)纤维的环境老化及防老化研究进展](#)