

聚氨酯合成革黄变问题的分析探讨

王学川, 周志军, 张哲, 强涛涛

摘要: 聚氨酯树脂作为合成革的主要原材料具有优异的物理机械性能, 但是聚氨酯树脂容易黄变, 造成聚氨酯合成革在使用中出现一些问题。为了解决聚氨酯合成革黄变问题, 探讨了聚氨酯合成革黄变的机理及检测方法, 并就提高聚氨酯合成革的耐黄变性能的方法进行了介绍。

关键词: 聚氨酯; 合成革; 黄变

聚氨酯 (PU) 树脂是一种热塑性弹性体, 一般是由多异氰酸酯与含羟基的聚酯或聚醚多元醇反应制得, 分子结构中含有一定量硬链段与软链段, 这种分子结构为聚氨酯树脂提供很多优异的物理机械性能, 使其应用范围大大拓宽。聚氨酯合成革的主要原材料即是 PU 树脂, 合成革常用的 PU 树脂大部分是由含苯环的 MDI (二苯基甲烷二异氰酸酯) 与聚酯或聚醚多元醇制备而成, 一般称为芳香族聚氨酯树脂; 还有部分聚氨酯树脂是由不含苯环的 HDI (六亚甲基二异氰酸酯)、IPDI (异佛尔酮二异氰酸酯) 与聚酯或聚醚多元醇制备, 一般称为脂肪族聚氨酯树脂。以芳香族聚氨酯树脂为原料制成的合成革成本低, 力学性能好, 但光照容易变色, 聚酯型 PU 树脂耐水解、耐老化性能差; 脂肪族聚氨酯树脂由于选择成本较高的 IPDI、HDI 为原料, 所以造成合成革成本也较高, 且力学性能不如芳香族产品, 但其耐光性好, 不容易产生黄变。目前合成革行业大多采用芳香族聚氨酯为原料生产加工, 因此有必要对影响聚氨酯合成革黄变机理进行深入的研究, 再通过合适的分析检测手段, 找到解决聚氨酯合成革黄变问题的有效方案。

1 造成聚氨酯合成革黄变的机理分析

习惯上, 人们把材料相对于最初的、期望的性能状态发生的任何变化都叫做“降解”。容易造成聚氨酯合成革黄变降解的因素有很多, 基本上可以划分为两方面的影响因素。一方面为聚氨酯合成革内在因素影响, 如生产聚氨酯合成革所选用的 PU 树脂的类型, 着色剂的种类性能, 添加剂的耐光稳定性; 另一方面为聚氨酯合成革外部因素的影响, 如所处环境中光照、热、氧、空气污染物等因素对材料的影响。总体上来说, 造成聚氨酯合成革制品发生黄变是几种因素共同作用, 相互叠加的结果。

1.1 内在因素对聚氨酯合成革耐黄变性的影响分析

1.1.1 聚氨酯树脂类型对合成革耐黄变性的影响

由于大多数合成革所用的 PU 树脂都采用价格性能都比较优异的 MDI 作为原料, 而 MDI 其分子结构中由于苯环直接与异氰酯基团连接, 苯环上的大 π 键与临近的 NCO 形成共轭。所以, 以 MDI 为原料制成的 PU 树脂, 在光、热、氧环境下, 特别是聚氨酯在吸收 290 nm~400 nm 紫外线后, 容易导致聚氨酯链断裂交联, 造成聚氨酯制品的力学性能下降, 降解产生发色基团, 这是聚氨酯制品产生黄变降解的主要原因。

聚氨酯的这种光降解情况包括两种形成机理, 第一种机理是: 聚氨酯在吸收波长大于 340 nm 的光线后, 在 MDI 上的亚甲基发生氧化, 形成不稳定的氢过氧化物, 进而形成发色团醌-酰亚胺结构, 该结构导致聚氨酯变黄, 再进一步经过氧化生成二醌-酰亚胺结构, 最后变为琥珀色, 反应机理如图 1 所示; 第二种机理是: 聚氨酯在吸收波长小于 340 nm 光后, 发生 Photo-Fries 重排, 生成芳香胺, 进一步降解产生黄变, 如图 2 所示。而脂肪族聚氨酯树脂中, 不含苯环等双键结构, 因此, 脂肪族的 PU 树脂耐光性能好, 不容易产生黄变。

1.1.2 着色剂的耐光稳定性对聚氨酯合成革耐黄变性的影响

一般日常生活中所使用的 PU 革制品都会具有一定颜色，这就需要在 PU 革生产过程中添加着色剂来完成。PU 革常用的着色剂主要是色浆和色粉两种，其主要成分都是颜料。因此，颜料的耐黄变性能的优劣也会影响人们对 PU 制品耐光性能评价。由于不同的颜料如无机、有机颜料对光、热、氧等环境条件的稳定性各不相同[8]，所以含有颜料的聚氨酯制品在光照变色性能方面就会有所差异，在实际使用时应充分考虑产品用途与色料选择之间的关系，正确选择合适的着色剂。

1.1.3 添加剂对聚氨酯合成革耐黄变的影响

通常合成革生产过程中为了解决生产加工中的一些工艺等技术问题，会在聚氨酯树脂、或合成革基布中添加一些功能性助剂。有些助剂在一定条件下自身会产生黄变，从而影响聚氨酯制品的颜色，如树脂中的酚类抗氧化剂、金属离子、革基布中含氨基的有机硅助剂等[9,10]。

1.2 外部因素对聚氨酯合成革耐黄变的影响分析

1.2.1 光、热、氧环境对聚氨酯合成革耐光、耐黄变的影响

聚氨酯制品在使用过程中会接触光、热、氧等环境条件，这些环境条件是诱发聚氨酯合成革制品产生黄变的主要影响因素。

聚氨酯的热降解：主要是随环境温度升高时，聚氨酯分子链的运动加剧，当分子链吸收的能量超过分子间化学键的离解能时会产生分子链的热降解或基团脱落。

聚氨酯的光降解：主要是受太阳光的影响，这是造成聚氨酯老化的主要外因。一般到达地面的太阳光中紫外光波长仅在 290 nm~400nm 之间，波长低于 290nm 的紫外光均被高空的臭氧层所吸收，这部分紫外光仅占到达地面太阳光强度的 6.1%，但却是引起高分子材料老化的最主要因素；太阳的红外光对高分子材料的老化起加速的作用，因为材料吸收红外光后转变为热能，热能加速材料的老化；可见光一般不能引起高分子材料的分子链的破坏，但与其它条件一起作用下，同样能够引发某些高聚物的降解以及含颜料的高分子材料的破坏。

聚氨酯的氧化降解：主要是受空气中氧的影响。聚氨酯的氧化并不是一个单一的过程，通常是与光照、温度共同作用影响的。

1.2.2 空气中污染物对聚氨酯合成革黄变的影响

由于人类的生产生活活动会向大气环境中排放一定量的废水、废气，因此空气中会含有一定的污染物，如 NO₂、SO₂、H₂S、O₃ 等，这些污染物的存在会与聚氨酯树脂产生相互作用，而使 PU 制品发生变色黄变等降解，所以此类污染物也是聚氨酯合成革产生黄变的一类重要的影响因素。特别是由于聚氨酯合成过程中往往会添加酚类的抗氧化剂，如 BHT（2,6-二叔丁基-4-甲基酚），BHT 在接触到氮氧化物（NO_x）时，会生成发色物质如图 3 所示，而影响聚氨酯制品颜色。

2 聚氨酯合成革常用的耐黄变测试方法

2.1 耐光黄变的测试方法

高分子材料经受日光（或模拟日光的人工光源）暴露，保持其原来物理性能或化学性质的能力称之为高分子材料的耐光性。目前合成革行业普遍采用的耐光测试方法主要有四种，它们是基于四种不同光源设备条件下的测试方法。WOM 人工加速老化测试、QUV 紫外线加速老化测试、UVA 紫外灯泡耐光黄变测试、UVB 紫外灯管耐光测试 4 种基本方法。

2.1.1 WOM 人工加速老化试验

WOM 测试是采用氙灯老化设备进行试验检测的方法，美国 Q-Lab 的 Q-Sun 氙灯老化试验箱能产生紫外光、可见光和红外光。所以，Q-Sun 氙弧灯老化测试被认为是最能模拟全太光谱的测试方法（如图 4 所示）。Q-Sun 氙灯老化可以将被测样品连续暴露在相当于夏天正午时光照环境中，与户外实际环境相比，其平均光照强度更强，日均暴露时间更长。该设备能够在耐光测试的同时，还模拟环境的温度及湿度变化。因此，Q-Sun 氙灯老化测试能够非常客观准确的反应自然环境下的材料颜色变化与老化。

2.1.2 紫外加速老化（QUV）

美国 Q-Lab 的 QUV 紫外老化设备就是基于短波紫外辐射原理，因为短波紫外线被认为是对曝露于室外的塑料造成严重损害的首要因素。合成革行业使用的 QUV 检测设备多是采用 UVA-340

型的灯管，UVA-340 灯的光谱能量分布与太阳光波长在 290~360 nm 范围内能量分布极为接近，可以模拟太阳光紫外光部分对材料所造成的损害效果。同时，QUV 设备还配有冷凝系统来模拟自然环境下潮湿侵蚀，这一模拟条件与自然老化极为相似。目前，QUV 测试仪广泛用于各个行业的耐光测试检测，也是合成革行业普遍采用的一种测试方法。主要用于鞋革制品等的耐光黄变检测。

2.2 耐酚黄变的测试方法

耐酚黄变的测试方法主要针对是材料制品中 BHT 抗氧化剂在受到 NO_x 影响时的黄变性的测试方法。酚黄变测试的实验装置与常用的耐汗渍色牢度的测试仪器基本一致。将被测试样与一块用于控制时间的样品分别用含有苯酚的测试纸包裹之后夹在玻璃板之间，形成组合试样，施加一定压力后用聚乙烯薄膜裹紧置于规定温度的烘箱中，一段时间后移出，冷却后拆开聚乙烯薄膜，取出控制样品和试样立即用 GB25 1 灰色样卡评定试样的沾色等级。

3 如何改善聚氨酯合成革耐黄变性

为了抑制或减缓聚氨酯合成革光老化速度，改善合成革制品耐光性，在加工生产聚氨酯合成革的过程中需要添加一定量光稳定剂。它是合成材料加工助剂重要门类之一。按照光稳定剂作用机理分，光稳定剂可分为：光屏蔽剂、紫外吸收剂、猝灭剂、自由基捕捉剂（受阻胺类）四大类。

3.1 光屏蔽剂

①类型

重要的光屏蔽剂有炭黑、钛白粉和氧化锌。

②作用机理

光屏蔽剂是指能够反射或吸收紫外光线的固体无机颜料，它们能把紫外光遮挡住，使其不能进入聚合物材料内部，这类光稳定剂来源广泛，价格低廉，但它们只能在着色不透明的制品中应用。由于合成革制品对颜色都有特殊的要求，所以该类材料的使用有一定的局限性。

3.2 紫外线吸收剂

①类型

水杨酸苯酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、苯甲酸酯类、肉桂酸酯类等有机化合物。

②作用机理

作用机理是这些化合物吸收紫外光的能力比聚合物材料中氢过氧化物、羰基化合物、残留的催化剂等吸收的能力强，并且吸收紫外光外，不引发聚合物材料的光化学反应，而能将光以无害的形式，主要以热能的形式散出去。

3.3 猝灭剂

①类型

硫代双酚、受阻酚取代膦酸、硫酰双酚、甘氨酸和氨基羟酸等镍络合物。

②作用机理

高分子材料光氧化降解反应开始前，亦就是链引发前，首先是能吸收紫外光光子的官能团——变色团吸收光子，使其处于电子激发态，具有很高能量和化学反应活性，即 $K+h\nu\rightarrow K^*$ 。猝灭剂的作用就是能和电子激发态的发色基团碰撞后，使其失活，即 $K^*+Q\rightarrow K+Q^*$ 。处于电子激发态的猝灭剂以热、荧光、或磷光辐射的形式将能量释放出去。猝灭剂电子能级回到基态，即 $Q^*\rightarrow Q+热$ ； $Q^*\rightarrow Q+h\nu$ 。如此周而复始，通过猝灭剂将紫外光能变为无害的热能和荧光或磷光。

3.4 自由基捕捉剂（受阻胺类）

①类型

受阻胺光稳定剂（HALS）是一类具有空间位阻效应的有机胺类化合物，绝大部分品种均以 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶（即六氢化吡啶）基为母体类化合物。

②作用机理

首先，四甲基哌啶的仲氨基被高分子材料光、热氧老化产生的氢过氧化物等过氧化物所氧化，转变为氮氧自由基。该氧化反应不但破坏掉能引发高分子材料降解过程的一些活性物质，使其变成相对稳定的化合物。接着，氮氧自由基捕获高分子材料所产生的具有破坏性的活性基团，例如 R·、

$RO\cdot$ 、 $ROO\cdot$ ，生成 $R-O-R$ 、 $R-OO-R$ 等；在此过程中氮氧自由基得到再生，继续和材料中其他自由基反应，如此循环往复不已，大大延缓了材料的光、热氧老化速度。一般合成革聚氨酯树脂中添加的光稳定剂为几种类型混合体，彼此间能够达到很好的协同效应，能够有效延缓聚氨酯合成革的耐光黄变现象。

4 总结

造成聚氨酯合成革制品在使用过程中发生黄变等老化问题的原因可能是多方面的，为了更好地保证合成革制品能够最大限度保持其性能、颜色外观，需要对聚氨酯合成革加工过程中的聚氨酯树脂配方进行严格设计，以满足产品在日常生活中的使用需要。

声明：以上部分内容来自互联网，如不慎侵害您的相关权益，请留言告知，我们将尽快删除。

如需了解更多技术信息，请联系罗中科技。

上海罗中科技发展有限公司

地址：上海市江场西路 299 弄中铁中环 4 号楼 906B

Tel: +86-21-61485255 Fax: +86-21-61485258

E-mail: office@roachelab.com www.roachelab.com

RoacheLab
TEST EQUIPMENT SOLUTIONS

