

光稳定剂对聚氨酯仿皮面料黄变性能的影响

陈佳美^{1a}, 范佩琳^{1a}, 唐族平², 金 曦², 郑今欢¹

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江皮意纺织有限公司, 浙江嘉兴 314400)

摘 要: 为改善聚氨酯仿皮面料的抗黄变性能, 采用现代测试手段探究其涂层膜的黄变原因, 并优选了具有抗黄变功能的光稳定剂, 探究光稳定剂的种类、复配比、用量等对聚氨酯仿皮面料抗黄变性能的影响。结果表明: 在紫外光作用下, 芳香族聚氨酯结构中生成的羰基、酰基基团引起了聚氨酯涂层膜的黄变; 添加紫外线吸收剂 UV-531 或受阻胺光稳定剂 LS-622 均能改善聚氨酯仿皮面料的抗黄变性能; 两者复配使用抗黄变效果优于单一使用, 当 UV-531 与 LS-622 复配比为 3:1、用量为 2.0% 时抗黄变效果最佳。

关键词: 紫外线吸收剂; 受阻胺光稳定剂; 聚氨酯; 黄变; 仿皮面料

中图分类号: TS195.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 04-0498-06 **引用页码:** 070103

0 引 言

随着社会的发展以及人们生活水平的提高, 各种皮质面料也逐渐进入寻常人家。但是依靠屠杀动物获得真皮面料既满足不了人们的需求, 也破坏了生态平衡, 因此各种高性能的仿皮面料应运而生^[1]。聚氨酯仿皮面料因其优良的力学性能、柔韧性、耐磨性等深受人们喜爱, 但是由于芳香族聚氨酯在光照下尤其是紫外光的照射下, 其结构易发生变化而产生色变, 影响产品性能^[2], 因此解决芳香族聚氨酯的黄变问题对聚氨酯产业的发展有重要意义。

有研究表明, 聚氨酯黄变是多种因素综合作用的结果^[3]。胡建文等^[4]研究了紫外光对聚氨酯涂层的老化规律; 郑建鹏等探讨了配方及工艺对聚氨酯稳定性的影响, 表明在聚氨酯中添加合适的光稳定剂能减缓聚氨酯老化速度^[5-7]。但目前尚缺乏仿皮面料用聚氨酯抗黄变性能的研究, 尤其是光稳定剂用于提高聚氨酯仿皮面料的抗黄变性能。经过前期初步筛选实验, 本文主要选用几类紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂应用于聚氨酯仿皮面料的涂层浆

中, 分析聚氨酯膜产生黄变的结构原因, 优选合适的光稳定剂来减缓聚氨酯仿皮面料的黄变现象, 并对其合理复配, 研究其用量、复比对聚氨酯仿皮面料抗黄变性能的影响。

1 试 验

1.1 实验材料与仪器

实验材料: 白色仿皮绒涤纶织物 (165 g/m², 海宁皮意纺织有限公司, 经过前处理); 丁酮 (杭州大方试剂厂); 聚氨酯 (广州冠志新材料科技有限公司); BOPP (离型纸, 双向拉伸聚丙烯膜, 浙江皮意纺织有限公司); 紫外线吸收剂与受阻胺光稳定剂如表 1。

实验设备及仪器: MP502B 型电子天平 (上海精科天平)、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海一恒科技有限公司)、Lambda35 紫外分光光度计 (珀金埃尔默仪器上海有限公司)、QUV/SPRAY 紫外光加速老化试验机 (美国 Q-LAB 公司)、Vertex 傅立叶红外光谱仪 (布鲁克光谱仪器有限公司)。

收稿日期: 2015-10-08

作者简介: 陈佳美 (1991-), 女, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 主要研究方向为生态染整技术及染整污染控制。

通信作者: 郑今欢, E-mail: hzzjh1968@163.com

表 1 紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂

商品名	化学名称	分子量	规格	生产厂家
二苯甲酮化合物	二苯甲酮	182.22	分析纯	上海展云化工有限公司
UV-531	2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	326.43	分析纯	南京华立明化学品有限公司
DM-3091	—	—	分析纯	广东德美精细化工股份公司
苯并三氮唑化合物	苯并三氮唑	119.13	分析纯	上海展云化工有限公司
UV-328	2-(2'-羟基-3'-5'-二戊基苯基)苯并三唑	351.10	分析纯	南京华立明化学品有限公司
UV-P	2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑	225.30	分析纯	南京华立明化学品有限公司
LS-770	双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯	478.70	分析纯	南京华立明化学品有限公司
LS-622	丁二酸与 (4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶醇的聚合物)	3100~4000	分析纯	南京华立明化学品有限公司

注:涤纶抗紫外线剂 DM-3091,以二苯甲酮类紫外线吸收剂为主的混合物。

1.2 试验方法

1.2.1 涂层浆配方

聚氨酯/g, 50; 丁酮/g, 50; 光稳定剂/g, 0.5~

2.5。

1.2.2 聚氨酯涂层膜的制备

将光稳定剂溶于丁酮,与聚氨酯按上述涂层浆配方称量放入烧杯,用玻璃棒搅拌均匀,静置至涂层浆中的气泡消失使其稳定;将离型纸放置于光滑水平桌面上,将内含 10 cm×20 cm 孔洞的厚度均一的白纸覆盖在离型纸上,用 25 目的丝棒将聚氨酯涂层浆均匀刮涂,并置于 120 ℃烘箱内烘干,获得厚度为 0.60 mm 的 10 cm×20 cm 的聚氨酯涂层膜备用。

1.2.3 聚氨酯仿皮面料的制备

将制成的聚氨酯涂层浆刮涂于离型纸后,迅速与织物贴合,在 110 ℃的耐升华牢度仪下烫压 30 s,在常温下放置 0.5~1.0 h 后剥离离型纸,再放置固化 12 h 制得聚氨酯仿皮面料。

1.2.4 聚氨酯仿皮面料的紫外光黄变实验

将含不同光稳定剂的聚氨酯仿皮面料在紫外光加速老化仪下(50 ℃、0.41 W/m²)进行黄化实验,记录不同光照时间下的黄变程度。

1.2.5 红外吸收光谱分析

采用德国布鲁克公司 Vertex70 型红外光谱仪,利用 ATR 法测定聚氨酯涂层膜的红外光谱。波长扫描范围 4000~600 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,取信号平均值。

1.2.6 紫外透过率的测定

将含有不同光稳定剂的聚氨酯涂层膜在紫外光分光光度计下测试其透过率,测定波长为 200~400 nm。

1.2.7 色差的测定

将不同时间黄变处理后的聚氨酯仿皮面料用测色配色仪进行测试,测定其白度和 *L*、*a*、*b* 值,计算其与未黄变处理样品的差值,所得值越小,表明色泽

变化越小,黄变程度越小;按式(1)计算黄变前后面料的色差:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (1)$$

并根据 GB/T 1766—2008《色漆和清漆涂层老化的评级方法》评定变色等级,0 级表示无变色,5 级表示严重变色,级数越大则黄变程度越大。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯涂层膜黄变原因分析

将在紫外光加速老化仪下黄变处理 24 h 的聚氨酯涂层膜与未黄变处理的聚氨酯涂层膜用红外光谱仪扫描 ATR 谱图,对比黄变处理前后聚氨酯膜在结构上的变化,结果如图 1 所示。

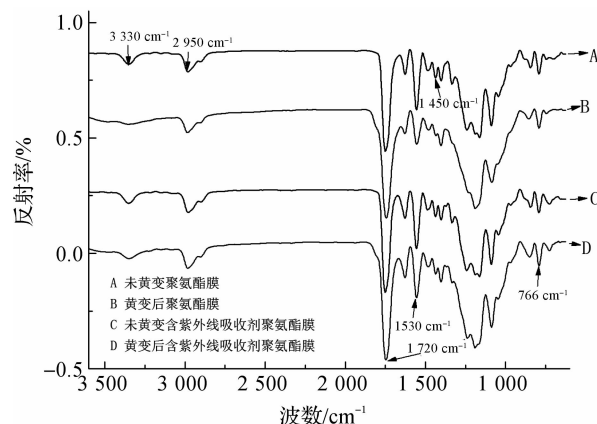


图 1 聚氨酯黄变前后的红外光谱图

由图 1 可知,未黄变聚氨酯膜红外谱 A 在 2960 cm⁻¹、1530 cm⁻¹、766 cm⁻¹均有较明显的红外吸收峰,表明该聚氨酯结构中含苯环结构,为芳香族聚氨酯。对比黄变前后聚氨酯膜红外谱图可知,黄变后聚氨酯在波数为 3330 cm⁻¹ 氨酯键中的 NH 键的吸收峰强度减弱了,在波数为 1530 cm⁻¹ 处的 NH 键强度也有所降低,这可能是由于与苯环直接相连的氨酯键活性高,在光热条件下易分解成苯胺,进而氧

化成醌式结构的显色基团;在波数 1450 cm^{-1} 处的亚甲基也有明显的减弱,这可能是因为芳香族聚氨酯中亚甲基在紫外线照射下易发生分子断裂,形成游离基团,继而与空气中的氧反应产生氢过氧化物,生成生色基团羰基^[8]。由此可见,显色基团与生色基团的产生导致芳香族聚氨酯膜发生黄变。图谱 C 为含紫外线吸收剂 UV-531 的聚氨酯膜,与未添加紫外线吸收剂聚氨酯膜红外谱 A 基本一致;但在黄变 24 h 后的聚氨酯膜红外谱 D 中特征峰 3330 cm^{-1} 有所减弱,但强于谱 B,且 1450 cm^{-1} 处的亚甲基吸收峰也并未减弱,这是由于添加了紫外线吸收剂减缓了聚氨酯膜的氧化反应。由此可知引起芳香族聚氨酯黄变的原因是,聚氨酯结构上氨酯键的分解和与苯环相连的亚甲基被氧化^[8-9]。因此要实现抗黄变效果,应该考虑如何抑制聚氨酯结构的光氧化反应。一种方式是对聚氨酯进行改性处理,使其不易被氧化;另一种方式是通过添加合适的光稳定剂以阻隔紫外线与聚氨酯反应。

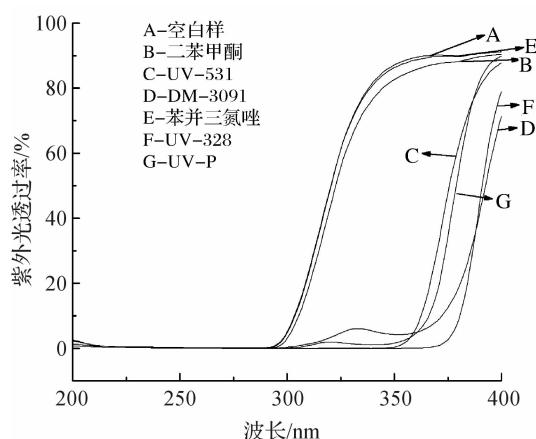


图2 不同紫外线吸收剂对聚氨酯涂层膜紫外透过率的影响曲线

2.2 光稳定剂对聚氨酯仿皮面料抗黄变效果的影响

2.2.1 紫外线吸收剂对聚氨酯仿皮面料抗黄变的影响

紫外线吸收剂的紫外线吸收强弱可以通过测相同厚度聚氨酯涂层膜的紫外透过率初步筛选。各紫外线吸收剂用量为 2.0% 浓度下的涂层膜紫外透过率如图 2。

常见的紫外线吸收剂有二苯甲酮类、苯并三氮唑、水杨酸酯类等,不同的紫外线吸收剂的吸收波长和强度不同,本文主要选取了市场上常用的二苯甲酮类(曲线 B、C、D)与苯并三氮唑类(曲线 E、F、G)两类紫外线吸收剂。由图 2 可知,添加单一紫外吸收剂后,二苯甲酮、三氮唑化合物与空白样的紫外吸收曲线基本一致,这是因为二苯甲酮与苯并三氮唑化合物结构中含有苯环,其吸收紫外线能力与芳香族聚氨酯基本一致,而含其它紫外线吸收剂的聚氨酯涂层膜的紫外透过率均有明显的下降,这是因为这些紫外线吸收剂结构中邻位均含有羟基,邻位羟基的氢和羰基的氧可以形成氢键,减少生色基团的产生,氢键的产生也提高了紫外线吸收剂的光稳定性,因此具有较强的紫外线吸收能力;但二苯甲酮类中 DM-3091 在使用过程中有絮状物产生;苯并三氮唑类中 UV-328 的紫外吸收能力强且吸收范围广,但是其在 2014 年 12 月 17 日被欧盟确定为高度关注物质(substances of very high concern, SVHC);而 UV-P 与 UV-531 紫外吸收能力相差不大,结合经济效益综合考虑选择 UV-531。

将各紫外线吸收剂在用量为 2.0% 下按照上述聚氨酯仿皮面料的制备方法,制成含光稳定剂的聚氨酯仿皮面料,进行黄变实验,测试色差等,探究紫外线吸收剂对聚氨酯仿皮面料抗黄变性的影响,如表 2 所示。

表2 不同紫外线吸收剂对聚氨酯仿皮面料抗黄变性的影响

添加剂种类	紫外老化时间/h							
	12				24			
	白度差	Δb	ΔE	变色等级/级	白度差	Δb	ΔE	变色等级/级
空白样	109.51	20.16	20.73	5	125.47	23.02	23.68	5
UV-328	19.87	3.82	3.96	2	44.84	8.58	8.79	3
UV-P	15.60	3.00	3.12	2	33.27	6.40	6.58	3
UV-531	7.87	1.51	1.59	1	30.33	5.83	6.01	3
DM-3091	33.83	6.78	6.93	3	59.76	11.68	11.90	4

由表 2 可知,空白样聚氨酯仿皮面料,在紫外光加速老化仪下黄变 12 h 后其色变值 ΔE 便达到 20.73,色变较大;而添加了紫外吸收剂的聚氨酯仿

皮面料与空白样相比,色变值均有所下降。尤其是添加了紫外吸收剂 UV-531 和 UV-P 后的仿皮面料,在老化 24 h 后变色等级仍保持在 3 级,织物的

抗黄变性能得到了提升。因此选择合适的紫外吸收剂能改善织物的抗黄变性,结合紫外线透过率曲线,单一使用紫外线吸收剂 UV-531 时效果较好。

2.2.2 受阻胺光稳定剂对聚氨酯仿皮面料抗黄变性的影响

根据聚氨酯涂层膜的制备方法制成含不同受阻胺光稳定剂的聚氨酯膜,用量为 2.0%,其紫外线透过率如图 3。由图 3 可见,添加 LS-770 和 LS-622 聚氨酯膜的紫外透过率曲线与空白样聚氨酯膜的紫外透过率曲线基本一致,说明在聚氨酯膜中添加受阻胺光稳定剂未能增强其吸收紫外线的能力。这是因为受阻胺光稳定剂的作用方式不同与紫外线吸收剂,其主要通过捕获自由基、分解氢过氧化物和淬灭单线态氧等方式减缓聚氨酯的黄变现象^[8],而不是吸收紫外线。

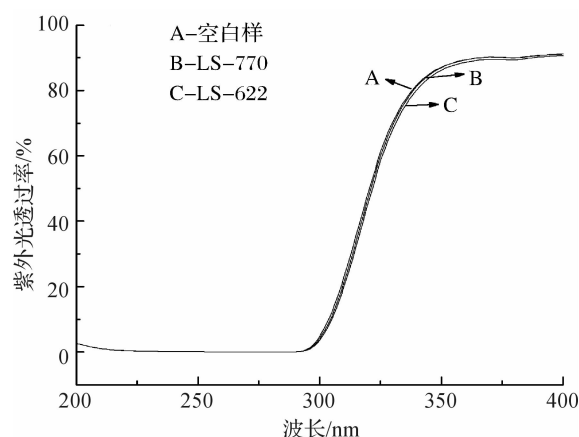


图 3 不同受阻胺光稳定剂对聚氨酯涂层膜紫外透过率的影响
受阻胺光稳定剂对聚氨酯仿皮面料的抗黄变有一定的作用,具体如表 3。

表 3 受阻胺光稳定剂对聚氨酯仿皮面料抗黄变性的影响

添加剂种类	紫外老化时间/h							
	12				24			
	白度差	Δb	ΔE	变色等级/级	白度差	Δb	ΔE	变色等级/级
空白样	109.51	20.16	20.73	5	125.47	23.02	23.68	5
UV-622	54.19	10.11	10.42	4	70.45	12.88	13.35	5
UV-770	65.09	11.71	12.24	5	83.54	14.88	15.59	5

由表 3 可知,受阻胺光稳定剂的使用也抑制了仿皮面料的黄变,比较表 2 发现,单一使用受阻胺光稳定剂时仿皮面料的抗黄变性没有单一使用紫外线吸收剂的效果好。这是因为受阻胺光稳定剂主要作用机理是抑制聚氨酯内部的光氧化反应的进程,而不是直接吸收紫外线,因此抗黄变能力相对较弱。而 LS-622 的抗黄变效果略优于 LS-770,这可能是因为 LS-622 的分子量比较大,迁移性

小,在光热的条件下其性能更为稳定,抗黄变效果更为持久。

2.2.3 光稳定剂的复配对聚氨酯仿皮面料抗黄变性的影响

将筛选出的紫外吸收剂 UV-531 与受阻胺光稳定剂 LS-622 以 1:1 复配比进行复配,在用量为 2.0% 条件下,考察其对聚氨酯仿皮面料的抗黄变效果,结果如表 4 所示。

表 4 复配抗黄变剂对聚氨酯仿皮面料抗黄变性的影响

添加剂种类	紫外老化时间/h							
	12				24			
	白度差	Δb	ΔE	变色等级/级	白度差	Δb	ΔE	变色等级/级
空白样	109.51	20.16	20.73	5	125.47	23.02	23.68	5
UV-531	7.87	1.51	1.59	1	30.33	5.83	6.01	3
LS-622	54.19	10.11	10.42	4	70.45	12.88	13.35	5
LS-622+UV-531	14.14	2.70	2.83	1	30.67	5.66	5.95	2

由表 4 可知,二苯甲酮类紫外线吸收剂 UV-531 和受阻胺光稳定剂 LS-622 复配的抗黄变剂其抗黄变效果优于单一使用紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂的效果。这是由于 UV-531 与 LS-622 两者发生了协同作用^[10],UV-531 吸收了一定波长范围内的紫外线,减少紫外线与聚氨酯反应,但已降解的聚氨酯会产生氢过氧化物,破坏 UV-531 分子内氢键,此

时的 UV-531 转变为光敏剂,加速聚氨酯的老化;而在 UV-531 中添加受阻胺光稳定剂 LS-622 不但可以分解氢过氧化物,减缓聚氨酯的老化速度,且减少了 UV-531 的分解,起到了保护紫外线吸收剂的作用,因此复配的抗黄变剂可以有效改善织物的抗黄变性能。在此基础上对比不同用量下复配抗黄变剂对聚氨酯仿皮面料的抗黄变性,结果如图 4 所示。

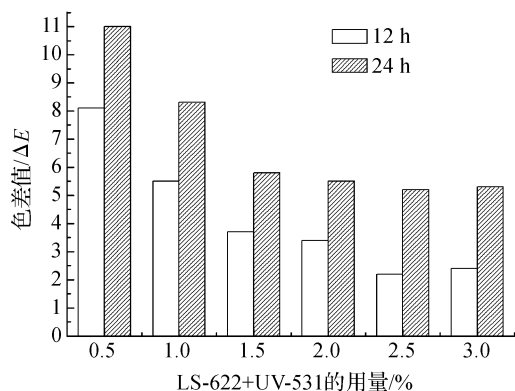


图4 抗黄变剂用量对聚氨酯抗黄变性能的影响

表5 抗黄变剂复配比对于聚氨酯仿皮面料的抗黄变影响

UV-531 : LS-622	紫外老化时间/h							
	12				24			
	白度差	Δb	ΔE	变色等级/级	白度差	Δb	ΔE	变色等级/级
3 : 1	14.23	2.80	2.90	1	29.99	5.80	5.45	2
1 : 1	17.11	3.25	3.38	2	28.36	5.36	5.53	2
1 : 3	25.28	4.93	5.06	2	44.35	8.54	8.72	3

由表5可知,当复配比 UV-531 : LS-622 为3 : 1 时,色差值 ΔE 数值最小,变色等级为2级,属于轻微色变,此时聚氨酯仿皮面料的抗黄变效果最好,这是由于复配的抗黄变剂中起主要作用的是紫外线吸收剂,其含量较高时效果相对较好,受阻胺光稳定剂主要协助紫外线吸收剂达到抗黄变效果提高且持久。因此白色仿皮绒仿皮面料最佳抗黄变剂为 UV-531 : LS-622 的复配,用量 2.0%,复配比为3 : 1。

3 结 论

a)芳香族聚氨酯涂层膜在紫外光作用下容易发生黄变,发生黄变的主要原因是,紫外光导致聚氨酯结构中氨酯键分解氧化成酞式显色基团、与苯环相连的亚甲基被氧化产生羰基生色基团。

b)单一使用紫外线吸收剂与受阻胺光稳定剂,均能改善聚氨酯仿皮面料的抗黄变性能。紫外线吸收剂中 UV-531 的抗黄变效果较好,含 UV-531 的仿皮面料在紫外光加速老化仪下(50℃、0.41 W/m²)黄变 24h 后变色等级达到3级;而受阻胺光稳定剂的抗黄变性普遍没有紫外线吸收剂的好。

c)紫外线吸收剂与受阻胺光稳定剂复配后的抗黄变性优于单一光稳定剂的使用。其中 UV-531 与 LS-622 复配比为3 : 1,用量在 2.0%时的抗黄变性最佳,在紫外光加速老化仪下(50℃、0.41 W/m²)黄变 24h 后变色等级达到2级,属于轻微色变,抗黄变性能得到了提高。

由图4可知,随着紫外线老化时间的增加,仿皮面料的色差值也随之变大;而随着抗黄变剂用量的增加,色差值相应的减小,当用量达到 2.0%,色差值趋于平衡,这可能是由于一定量的聚氨酯所需的光稳定剂是定量的,当超过其饱和值时,添加更多的光稳定剂也不能提高聚氨酯仿皮面料的抗黄变性能,此时光稳定剂的作用已趋于饱和,因此按照高效利用助剂的原则,选择用量为 2.0%。改变 LS-622 与 UV-531 的复配比,考察用量为 2.0%时不同复比对聚氨酯仿皮面料的抗黄变的影响,结果如表5所示。

参考文献:

- [1] 余芳,陈雁. 涂层仿皮革织物的服装加工性能的研究[J]. 北京服装学院学报, 2008, 28(1): 26-32.
- [2] MAUGUIÈRE-GUYONNET F, BURGET D, FOUASSIER J P. Photopolymerization of wood coatings under visible lights[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(1): 23-32.
- [3] 王朋仁. 光稳定剂在聚氨酯涂料中的应用研究[J]. 山西化工, 2013, 33(6): 19-20.
- [4] 胡建文,高瑾,李晓刚,等. 紫外光对丙烯酸聚氨酯清漆的老化影响规律研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009 (5): 371-375.
- [5] 郑建鹏,张军. 影响聚氨酯亚光清漆涂膜光泽稳定性的因素[J]. 中国涂料, 2008, 23(1): 23-25.
- [6] 王学川,周志军,张哲,等. 聚氨酯合成革黄变问题的分析探讨[J]. 皮革与化工, 2012(2): 10-15.
- [7] 吴炳峰,唐亚夫,詹中贤,等. 助剂对抗黄变鞋用热塑性聚氨酯弹性体的影响研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(3): 30-32.
- [8] 隋昭德,李杰,张玉杰,等. 光稳定剂及其应用技术[M]. 中国轻工业出版社, 2010: 158-180.
- [9] 田伟. 耐黄变皮革涂饰材料的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2006: 1-5.
- [10] 章俊玲,陈维国,骆祥伟,等. 光稳定剂配制及其改善涤纶织物抗紫外耐日晒的作用[J]. 印染助剂, 2008, 25 (11): 18-21.

Effect of Light Stabilizer on Yellowing Property of Polyurethane Leather Fabric

CHEN Jiamei^{1a}, FAN Peilin^{1a}, TANG Zuping², JIN Xi², ZHENG Jinhuan¹

(1a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Piyi Textiles Co., Ltd., Jiaxing 314400, China)

Abstract: To improve anti-yellowing property of PU synthetic leather fabric, modern testing methods were applied to explore the reasons for yellowing of the coating film, and the light stabilizer with anti-yellowing function was preferably chosen to explore the effect of light stabilizer type, compound ratio and dosage on anti-yellowing property of PU synthetic leather fabrics. The results show that under UV light, carbonyl group and quinone group generated in aromatic polyurethane structure cause yellowing of PU coating film; UV absorber UV-531 or hindered amine light stabilizer LS-622 can improve anti-yellowing property of PU synthetic leather fabric. The compound of both has better anti-yellowing effect than single use. When complex ratio of UV-531 and LS-622 is 3:1, and the dosage is 2.0%, the anti yellowing effect is optimal.

Key words: UV absorber; hindered amine light stabilizer; polyurethane; yellowing; PV leather fabrics

(责任编辑: 许惠儿)