



GAODENG XUEXIAO ZHUANYE JIAOCAI

• 高等学校专业教材 •

SYNTHETIC LEATHER CHEMICALS

合成革化学品



强涛涛 编著



中国轻工业出版社

全国百佳图书出版单位

高等学校专业教材

合成革化学品

强涛涛 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

合成革化学品/强涛涛编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2016. 7
高等学校专业教材
ISBN 978-7-5184-0844-3

I. ①合… II. ①强… III. ①人造革—制革化学—高等学校—教材 IV. ①TS565

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 049886 号

品学必革如合

责任编辑: 李建华 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 宋振全 责任校对: 吴大鹏 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京君升印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2016 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 16.25

字 数: 371 千字

书 号: ISBN 978-7-5184-0844-3 定价: 48.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

150067J1X101ZBW

序

合成革工业是轻工领域的一个重要分支，近年来中国合成革工业发展迅猛，无论从产品产量、产品质量、生产技术和设备等各方面都有长足的进步，但是与日本、韩国相比，合成革生产技术、加工设备和化学品等方面还是存在较大差距。随着合成革产业的提升和可持续发展，对从事合成革行业的人员要求越来越专业化，为了解决合成革行业专业人才短缺的问题，我校于2007年开始筹划合成革专业建设，2009年合成革专业第一届招生。专业开办了，但是合成革专业相关技术书籍和教材却寥寥无几。合成革化学品作为合成革加工中必不可少的关键部分，贯穿整个合成革加工工序，起着举足轻重的作用。

基于此，强涛涛根据专业人才培养和行业的急需，结合自身合成革专业教学经验和学生的反馈，并征求了行业企业和科研院所等有关专业技术人员的意见和建议，在陕西科技大学合成革专业方向各位老师的帮助下，倾注了大量时间和精力，终于编写完成《合成革化学品》一书。

该书详细介绍了各类合成革化学品的结构、性能、合成原理等内容，并引用了大量化学品合成经典实例，同时为了适应合成革行业未来发展，系统论述了无溶剂聚氨酯的合成技术、水性聚氨酯在合成革湿法中的应用等。该书内容丰富新颖，理论知识详尽，同时注重与实践相结合，实用性强，是合成革工业中关于合成革化学品方面比较专业的书籍。希望该书的出版发行，为合成革行业的人才培养与合成革行业的技术进步及可持续发展起到积极的推动作用。

王学川
于陕西科技大学

前言

合成革工艺、机械设备和化学品是合成革加工必不可少的三个部分，缺一不可。合成革化学品贯穿整个合成革加工过程，没有合成革化学品，就不可能有具备各种性能、用于不同领域的合成革。目前合成革专业没有合成革化学品相关教材，许多就业者，特别是刚走上合成革行业工作岗位的年轻人，以及大专院校合成革、非织造专业方向的学生，急需要一批专业内容比较系统，技术内容新，便于自学的教材和参考书。

本书共有7章，内容包括合成革工业发展概况及合成革工业涉及的化学品；溶剂型聚氨酯和水性聚氨酯树脂的制备原理和技术，此外还介绍了水性聚氨酯合成革及其对树脂的要求和无溶剂聚氨酯等；表面活性剂、凝固调节剂、填料等湿法加工助剂的制备原理和技术，流平剂、耐磨助剂、手感剂、架桥剂、促进剂等干法加工助剂的制备原理和技术，流平剂、发泡剂、消泡剂等水性加工助剂的制备原理和技术，固色剂、柔软剂、抗静电剂等染色整理助剂的制备原理和技术，阻燃剂、紫外线吸收剂、消光剂等功能助剂的制备原理和技术；着色剂（颜料、染料）的特点、配制要求；有机溶剂的作用、选择标准和常用有机溶剂的特点，离型纸的分类、特点、制备技术和选择标准；聚氯乙烯树脂、丙烯酸树脂、硝化纤维等的制备原理和技术。为了便于读者的理解，在有关描述化学品的章节还插入了合成原理、制备流程示意图。本书既是一本合成革、非织造专业教材，又是一本自学参考书。

本书内容系统，便于自学，实用性很强。本书的编写酝酿多年，讲义经过4届合成革专业学生的试用，他们反馈了宝贵的修改意见。陕西科技大学张哲博士、温州瑞普三利高分子材料有限公司的葛柱立工程师提供了大量专业资料，并提出了很多建设性的修改意见。同时，在编写过程中，硕士研究生高文娇、陈婷、贺齐齐、唐华、张健参与了部分资料翻译、整理、绘图等工作。合成革专业的马兴元教授、罗晓民教授、任龙芳教授、王海军副教授、冯见艳博士、徐娜博士以及皮革专业的王学川教授也在本书编写过程中提供了专业见解和指导，在此一并表示衷心的感谢！最后感谢山东同大海岛新材料股份有限公司对本书出版的大力支持！

由于本人水平有限，难免有疏漏和不足之处，敬请读者批评指正。

强涛涛

2015年11月于陕西科技大学

目 录

第1章 绪论	1
1.1 合成革工业的发展历程	1
1.2 合成革工业的发展现状	2
1.3 合成革加工工艺	3
1.4 合成革化学品分类及其作用	5
1.5 合成革化学品的发展趋势	7
思考题	8
参考文献	8
第2章 聚氨酯树脂	9
2.1 聚氨酯树脂的发展概括	9
2.2 聚氨酯化学	11
2.3 聚氨酯的基本原料	14
2.4 溶剂型聚氨酯树脂	21
2.5 水性聚氨酯树脂	24
2.6 无溶剂聚氨酯树脂	43
思考题	47
参考文献	47
第3章 加工助剂	49
3.1 表面活性剂的结构与性能	49
3.2 溶剂型湿法加工助剂	69
3.3 溶剂型干法加工助剂	78
3.4 水性加工助剂	97
3.5 染色整理助剂	126
3.6 功能性助剂	140
思考题	160

参考文献	161
第4章 着色剂.....	166
4.1 颜色的基本概念	166
4.2 着色剂的分类	167
4.3 颜料	168
4.4 染料	179
4.5 着色剂的基本性质	187
4.6 着色剂的特性	188
4.7 合成革用着色剂的要求	191
4.8 合成革着色剂的配制	191
思考题	192
参考文献	192
第5章 有机溶剂	194
5.1 有机溶剂在合成革中的作用	194
5.2 有机溶剂的选择标准	194
5.3 合成革常用有机溶剂	197
思考题	200
参考文献	200
第6章 离型纸.....	202
6.1 离型纸的发展历史	202
6.2 离型纸的基本知识	203
6.3 离型纸的制备方法及使用	206
6.4 离型纸的发展方向	210
思考题	211
参考文献	211
第7章 其他化学品	212
7.1 硝化纤维	212
7.2 丙烯酸树脂	220
7.3 聚氯乙烯	230
思考题	248
参考文献	248

第1章 绪论

1.1 合成革工业的发展历程

我国是世界最大的合成革生产国,但目前对合成革的定义还没有公认统一的标准。不同的标准对其定义也各不相同。我国一般采用《中国大百科全书》(轻工)对人造革与合成革的定义。

人造革是一类外观、手感类似天然皮革并可代替其使用的塑料制品。人造革通常以织物为底基,涂覆添加了各种塑料添加剂的合成树脂制成。

合成革是模拟天然皮革的组成和结构并作为其代用材料的塑料制品。通常,以经过浸渍的无纺布为网状层,微孔聚氨酯(PU)层作为粒面层,其正、反面都与皮革十分相似,并具有一定的透气性。

作为天然皮革的替代品,人类对人工皮革(简称人工革)的研究起源于20世纪初。人工革的发明弥补了天然皮革数量不足,解决了天然皮革资源有限和人们对皮革类面料需求快速增长的矛盾。为了尽可能地使人工革具有天然皮革的各方面特性,人们主要对基布和树脂涂层两个方面进行了持续不断地研究和改进,主要产品的发展经历了三个阶段:聚氯乙烯(PVC)人造革阶段,普通合成革阶段,超细纤维合成革阶段。

1.1.1 聚氯乙烯人造革阶段

聚氯乙烯人造革是第一代人工革。20世纪20年代,科学家们通过对天然皮革的化学成分和组织进行分析研究,并对天然高分子进行化学改性,于1921年首先开发出硝化纤维漆布,标志着聚氯乙烯人造革的起步。1931年发明的贴合法生产聚氯乙烯人造革,是人工革的第一代产品。随后,聚氯乙烯高分子材料的量产促进了人造革行业的发展。聚氯乙烯添加增塑剂、稳定剂等所制成的糊料易着色,涂层凝胶化后,经印花、压纹或压花、印花,即可制成多种外观与天然皮革相似的产品。聚氯乙烯人造革具有强度高、色泽光亮、耐磨、质轻、耐水、防酸、耐碱和成本低等特点,且生产简便,原料丰富,产品质量均一,便于剪裁使用,故广泛用于制作服装、鞋帽、箱包、家具、装饰品及各种工业配件。但是,聚氯乙烯人造革还存在如下缺点:透气、透湿等性能逊于天然皮革;涂层与基布粘接牢度差,易于剥离;耐候性差,手感僵硬,柔软性差;随着增塑剂挥发涂层革面会逐渐变硬、变脆、开裂等。这直接限制和影响了聚氯乙烯人造革产品的应用范围和效果。

另外,从环保的角度来讲,由于聚氯乙烯人造革难于降解,且聚氯乙烯人造革稳定剂中含有铅、镉等重金属元素,废弃的聚氯乙烯人造革容易对环境造成污染,欧盟、日本和美国等发达国家已禁止使用。但聚氯乙烯人造革由于价格较低,目前在低档箱包、沙发、装饰品上仍被使用。

1.1.2 聚氨酯合成革阶段

由于聚氯乙烯人造革存在的缺点,此后科学家们经过将近 30 年的努力研究,终于获得了突破性的进展。这期间标志性的事件主要有:1953 年德国拜尔公司最早申请了聚氨酯合成革专利,1963 年日本兴国化学公司制造出聚氨酯合成革,1964 年美国杜邦公司开发出了一种用作鞋帮的聚氨酯合成革。总体上看,20 世纪 60 年代,聚氨酯产品的应用推动了人工革行业的技术发展,开始出现以聚氨酯为原料涂覆于各种基材的人工革。

与聚氯乙烯人造革相比,聚氨酯合成革具有和基材粘接性能好、抗磨损、耐挠曲、抗老化等优异的物理特性,在外观上则表现为光泽柔和、自然,手感柔软,真皮感强;同时它还具备较好的保温、透气和可洗涤特点。较好的性能和相对低廉的价格,使聚氨酯合成革在替代天然皮革方面发展很快,应用领域不断拓宽。但由于聚氨酯合成革基布纤维属于常规纤维,产品的表观密度和纤维比表面积仍相对较低,仿真效果和性能(特别是柔软度与弹性等性能)与天然皮革相比仍然存在一定差距。

1.1.3 超细纤维聚氨酯合成革阶段

超细纤维聚氨酯合成革采用了与天然皮革中束状胶原纤维结构和性能相似的束状超细纤维,加工成三维网络结构的高密度无纺布,填充微孔结构的聚氨酯,经特殊的后加工整理而成。该产品结合新研制的具有开孔结构的聚氨酯浆料浸渍、复合面层的加工技术,发挥了超细纤维巨大表面积和强烈的吸水性作用,使得超细纤维聚氨酯合成革具有了束状超细胶原纤维的天然革所固有的吸湿特性。超细纤维聚氨酯合成革拥有比天然皮革更优越的物性:耐撕裂,抗拉力强度高,耐磨,耐寒,耐酸,耐碱,不退色,防水解,质量轻,柔软透气好,平滑且手感佳,厚度统一,在耐化学性、质量均一性、大生产加工适应性以及防水、防霉变性等方面更超过了天然皮革。

以超细纤维和聚氨酯复合制成的类似于天然皮革的外观及性能的合成革,是目前世界上最接近天然皮革的合成革,是新材料互相结合的典范,它完成了由“仿制”到“仿真”的过程,冲破了人们对传统意义上合成革的概念,它是一种全新的性能与功能卓越的新材料,是一个可以创新且潜力巨大的新型领域。

1.2 合成革工业的发展现状

在国际上,人造革、合成革生产行业已有着 60 多年发展历史。1958 年,中国开始研制生产自己的人造革,这在整个中国的塑料工业中算是发展比较早的行业。近年来随着全球产业转移的不断推进,人造革、合成革产业中心逐渐由世界向我国转移,促使我国

的人造革、合成革行业产能持续放大,产量也不断提高。随着消费者环境保护意识的提高以及消费需求的不断增加,人造革、合成革行业正在朝着生态环保性、功能多样性的方向发展。目前,生态功能性合成革已成为行业的发展趋势,并正在依靠其自身的优势迎来快速发展的时期。

生态功能性合成革的生态环保性主要体现在四个方面:首先,生产过程中不会污染环境,且原料为可再生资源;第二,在加工过程中不会产生对工人的健康安全造成危害的物质;第三,消费者在使用过程中对其安全和健康以及环境不会造成损害;最后,产成品具有优良的环保性能,废弃后可以在自然条件下实现降解,不会对环境产生污染。

生态功能性合成革的功能性主要包括力学性能,如运动休闲鞋用合成革在引领时尚的同时,还具有剥离强度、撕裂强度、拉伸强度、顶破强度及缝合强度高,耐寒性、耐磨性、耐酸性、耐碱性、耐水解性及色泽稳定性好等特点,其成品穿着轻盈舒适、不易变形,并具备很好的吸湿透气性及防霉抗菌性;沙发用合成革不但色牢度好,耐磨性、耐刮性、耐光性及耐老化性能强,而且具有超强的防水透气性、防霉抗菌性及阻燃性,保证了成品的干爽舒适、清洁卫生及安全性。

在过去几年,我国人造革、合成革行业取得了较快发展。但是,从行业整体来看,仍然存在着很多问题,如很多规模较小的生产商环保水平较差、污染较重、产品附加值偏低、创新能力不足等。生态功能性合成革因其具有生态环保性的同时,还具备多种优良的性能,满足了不同消费者对合成革产品的需求。与聚氯乙烯人造革、普通聚氨酯合成革及天然皮革相比,生态功能性合成革在生态环保性和功能性等方面都相对优异,代表着人造革、合成革行业的未来发展方向。而我国的生态环保合成革产品,如水性合成革、无溶剂合成革、热塑性聚氨酯(TPU)合成革都在这10年取得长足发展。水性合成革已经发展10多年,无溶剂合成革近10年突飞猛进,TPU合成革也有企业取得丰硕成果,各种聚烯烃等新型合成革产品也受到关注,合成革行业的研发活动处于创新最具活力的时期。在未来几年,水性合成革、无溶剂合成革、热缩弹性体类合成革将成为行业的主流,将有一个质的飞跃发展,增长趋势势不可挡。

1.3 合成革加工工艺

合成革加工就是将两种不同的材料(基布和涂层材料)结合起来的工艺技术,按其生产方法可以分为干法聚氨酯工艺和湿法聚氨酯(也称凝固涂层)工艺。

1.3.1 干法工艺

干法工艺是指将革树脂中的溶剂挥发成膜而得到产品的一种工艺。干法聚氨酯工艺可分为直接涂层法和转移涂层(离型纸)法。直接涂层是将涂层剂直接施加在基材上的一种工艺,基材可以是织物,也可以是凝固涂层的产品或转移涂层的产品。而转移涂层工艺是将配制好的面层树脂(或加上底层树脂)利用刮刀涂覆在片材载体(离型纸或钢带)上,面料经过干燥成膜、冷却工艺后,二次涂覆上黏结层树脂(革用聚氨酯胶黏

剂),与织物或湿法贝斯(Base)叠合,经过压合、干燥、冷却后,将载体剥离,涂膜就会从载体上转移到织物(基布)上,如离型纸带有花纹,则涂层的表面就带有离型纸花纹。

配料:将干法树脂、色粉、溶剂和助剂按比例称量,搅拌均匀,配成色浆,静置脱泡。根据不同的产品要求,一般搭配不同弹性模量的树脂,有时也用一种树脂。颜色的种类更多,一般都是几种色粉按比例调在一起配出来的。稀释用的溶剂以强溶剂二甲基苯甲酰胺(DMF)为主,搭配一种弱溶剂,现在多以低价的丙酮等弱溶剂为主。助剂一般起流平、防水条的作用。

涂覆:将配好的色浆在涂台上通过刮刀或者滚筒均匀地涂在离型纸上,产品不同,涂覆的次数不同,一般需要涂覆1~3层。

贴合烘干:一般都是半干贴,在贴合之前要烘出一部分溶剂,干湿度一定要控制好,太干了贴不牢,干法层和湿法层容易脱落,造成松面;如果烘干不够,涂覆层太湿了,干法色浆容易渗透到贝斯层里去,手感会变硬。

压花后处理:有的产品从离型纸剥离收卷以后直接就是成品了,有的产品还需要经过压花、后处理等工序。

1.3.2 湿法工艺

湿法工艺是指通过水浴将革树脂中的溶剂置换出来并干燥成膜的一种工艺。一般流程是:在聚氨酯树脂中加入二甲基甲酰胺(DMF)溶剂、填料和其他助剂制成工作液,经过真空机脱泡后,浸渍或涂覆与基布上,然后放入水中置换溶剂(通常为DMF),聚氨酯树脂逐渐凝固,从而形成微孔聚氨酯粒面层,再通过辊压、烘干定型、冷却,得到半成品革基材,即基材、革基,俗称“贝斯”。

湿法合成革贝斯的生产工艺可分为直接涂覆法、浸渍法和含浸涂覆法3种,所用树脂一般是一液型的,以DMF为溶剂,所用基布有纺织布和无纺布两种。

① 涂覆法:直接涂覆法又称单涂覆法,即是将配制好的聚氨酯浆液直接涂覆在底布上,然后经过凝固水浴形成多孔质皮膜。另外,也有转移涂覆法,将聚氨酯混合浆液涂覆在聚酯薄膜上,入水凝固后再与基布贴合。采用的原料一般有湿法聚氨酯树脂、用作填料和控制泡孔的木质素、亲水性的阴离子表面活性剂如快速渗透剂(C-70、C-90)、疏水性的非离子表面活性剂如Span-80、稀释溶剂DMF、色浆等。

湿法树脂一般也是几种搭配使用,兼顾不同弹性模量树脂的优点。如果仅用一种树脂,虽然合成革骨架有了,但是没有肉感,不丰满;有时候肉感和丰满度有了,但是合成革软绵绵的,弹性差。

一般把木质纤维素和碳酸钙一起归于填料,可以利用木质纤维素膨胀系数的不同调节泡孔。碳酸钙可以起到紧实的效果,也能影响泡孔的形状。助剂的作用一般有改变树脂的凝固速度、调节泡孔的大小和形状、流平、消泡、防缩孔等。色浆一般分有机色浆和水性色浆,用色浆调整贝斯的颜色,使贝斯的颜色和面层的颜色一致,叫作同底同色,这样可以防止漏底现象的发生。

② 浸渍法:浸渍法又称浸渍凝固法、含浸法,是将预浸的基布浸没在调配好的聚氨

酯树脂浆料混合液中,刮去或轧去多余的浆料后,进入凝固浴槽中湿式成膜,再进行水洗、定幅、干燥,形成微孔贝斯半成品,根据需要进行仿磨皮、干式贴合、印刷、压花等后加工整理,得到聚氨酯合成革成品。在浸渍法工艺中,聚氨酯树脂浆料混合液除了采用湿法聚氨酯树脂、木质粉、DMF、C-70及S-80表面活性剂外,还使用有机硅消泡剂、有机硅流平剂等。

③ 含浸涂覆法:含浸涂覆法又称浸渍-涂覆法,将基布浸渍聚氨酯浆料后,入水凝固,经挤压、烫平、干燥,在其正面涂覆一层聚氨酯混合液,然后入水凝固,经处理后得到聚氨酯的贝斯革基。该工艺相当于浸渍法和涂覆法的叠加。含浸涂覆贝斯革所用的原材料基本与单含浸及单涂覆贝斯革所用的原料相同。

1.3.3 合成革的表面整饰和后加工

无论干法还是湿法制造的坯革,其表面必须经整饰后,才能成为聚氨酯合成革成品。对坯革进行整理修饰,赋予表面特殊的颜色与花纹,从而达到外观与内在使用性能的要求,是提升合成革产品质量的重要环节。整饰主要有改色、印花、压花、增光、消光、抛光、磨皮、揉纹等加工技术。坯革后整理的目的主要体现在:

① 改色增加花色品种,增加革的美观,满足客户对于不同颜色的要求。

② 增光、消光、抛光等技术改进或提升涂层的光泽,满足客户对于不同光泽的要求。

③ 使成品更耐用。

④ 印花、压花、抛光、磨皮、揉纹等工序增加革的品种,满足某种特殊潮流效应。纹路如山羊皮纹、鳄鱼纹、蟒蛇纹、麻将纹等,效应革如“仿古”“荧光”“珠光”等。

⑤ 赋予革特殊的功能如防水、防油、防雾化、耐寒、耐黄变、远红外吸收、抗菌防霉等,增加其商业价值。如打光效应、仿磨砂效应、油或蜡变色效应、滚筒印刷效应、水洗效应、漆革效应、抛光变色效应、开边珠效应等也因其风格独特、美观、艳丽、奢华而深受消费者喜爱。

1.4 合成革化学品分类及其作用

合成革的制造是一个复杂的过程,需要经过一系列的化学处理与物理机械加工,在此过程中会用到许多化学品,主要包括聚氨酯树脂、有机溶剂、离型纸和一些功能化学品等。

1.4.1 成膜剂

成膜剂是能够形成连续薄膜的物质,决定着涂层的基本性质。合成革使用的成膜剂基本为聚氨酯,是涂层剂的主体。

聚氨酯全称聚氨基甲酸酯,是由异氰酸酯与多元醇反应制成的一种具有氨基甲酸酯

($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) 链段重复结构单元的聚合物。由于聚氨酯分子中含有强极性的氨基甲酸酯基团,能在大分子间形成氢键,所以聚氨酯具有高强度、耐磨、耐溶剂、耐低温等特点。聚氨酯成膜剂是合成革行业应用量最大的成膜剂。合成革行业使用的聚氨酯种类较多,用途各不相同,按聚氨酯的成膜方法与结构性能,可分为干法成膜树脂、干法黏结层树脂和湿法成膜树脂。合成革的各层皮膜的性能不同,聚氨酯要求也就各异。

1.4.2 加工助剂

按工艺可分为湿法加工助剂、干法加工助剂、水性加工助剂、染色加工助剂和功能性助剂等。

① 湿法加工助剂:主要有渗透剂、调泡剂、软化剂、防黏剂和流平剂等。渗透剂的主要作用是调节湿法树脂对革基布的渗透速度,有的渗透剂还能起到调节湿法树脂凝固速度的作用。调泡剂主要是根据需要调节泡孔的形状、大小和分布。软化剂的主要作用是软化湿法聚氨酯层,可以将触感模量适当降低,使合成革手感柔软丰满。防黏剂主要在超低模量的湿法树脂里使用,防止贝斯表面和基布等的粘连。流平剂使贝斯表面更平滑,减少凹坑、针孔现象。

② 干法加工助剂:主要有防黏剂、滑爽剂、展色剂等。干法用防黏剂起防黏助剥的作用,在中低模量树脂中都要添加一定的量。滑爽剂在成品革用缝纫机加工时可以起到防爆针的作用,一些服装革和箱包革等在气温高的夏天加工时经常会爆针、破面,加入一定量的滑爽剂后就可以有效改善上述现象。展色剂主要起到分散色片的作用,很多色片只用溶剂不易有效的分散,加入展色剂以后可以使得色片分散得更均匀,很多颜色都是用几种不同颜色的色片调配成的,如果色片得不到有效的分散,就容易出现发花、浮色的现象。

③ 水性加工助剂:主要包括流平剂、消泡剂、发泡剂、增稠剂等。这类助剂在水性聚氨酯树脂及水性聚氨酯合成革的制造过程中起到至关重要的作用,没有它们,水性聚氨酯树脂与水性聚氨酯合成革就无法正常生产。

④ 染色整理助剂:主要包括固色剂、柔软剂等。添加这类助剂后,合成革会具有优良的表面效果及手感,可以满足人们个性化的需求与对时尚及美的追求。

⑤ 功能性助剂:主要包括阻燃剂、防霉剂、紫外线吸收剂、耐黄变剂、耐寒剂、消光剂等。这类材料的添加,使合成革具有了聚氨酯本身没有的功能,从而出现了功能性聚氨酯树脂和功能性聚氨酯合成革,以满足人类更多领域的需求。

1.4.3 着色剂

着色剂的作用是赋予涂层各种颜色和对基材进行遮盖。着色剂可分为染料和颜料两大类,两者不直接在合成革加工过程中使用,而是预先制备成能分散于聚氨酯树脂中的着色材料后供合成革厂家使用。颜料一般不溶于水、溶剂和载体树脂,而在其中呈悬浮状态,由其表面的遮盖作用而着色。颜料的透明性、鲜艳性略差,但耐热性、耐光性好,而且基本不发生迁移现象。染料可溶于水及有机溶剂,具有强烈的着色力,色泽鲜艳,

但是耐热、耐光性较差,高温易分解,而且迁移性较强,容易从制品中迁移出而造成串色和污染。常用的着色剂主要有炭黑、钛白粉、大分子黄、氧化铁红、金属络合染料等。

1.4.4 有机溶剂

在合成革生产中溶剂有着很重要的作用:第一,聚氨酯浆料在使用时都要调整至合适的黏度和含量,利于加工;第二,配制湿法凝固液,使基布有合理的凝固速度,调整微细孔结构;第三,作为制备聚氨酯树脂的反应介质;第四,用来配制色浆,用于产品的着色、印刷、涂饰等。常使用的溶剂有二甲基甲酰胺、甲苯、丁酮、四氢呋喃等,这些溶剂对人体都有一定的毒害作用,所以使用时一定要注意安全生产和自我保护。

1.4.5 离型纸

离型纸又名转移纸,由纸基和离型涂料层构成,表面有凹凸状的花纹结构,是转移涂层加工不可缺少的载体材料,可赋予合成革美观的花纹。涂层剂首先均匀地涂饰到离型纸的表面,离型纸带着涂层剂进入烘箱,溶剂挥发后在纸上成膜,与基布复合后将涂膜从纸上剥离,即可制得具有一定光泽和花纹的合成革产品。

1.5 合成革化学品的发展趋势

在生产过程中,目前国内的聚氨酯合成革企业大多采用有机溶剂的聚氨酯树脂作为生产革制品的基层和面层,这种类型的聚氨酯树脂均以甲苯、二甲苯、丙酮、丁酮、乙酸乙酯和 DMF 等作为主要溶剂通过聚合法制得。这些溶剂进入环境中,不仅污染环境,危害身体,而且易燃易爆,极易引发火灾等事故。从源头上杜绝污染,对于聚氨酯合成革行业来说是势在必行。

在日本、意大利、韩国等合成革主要生产国,已经采用环保型的聚氨酯树脂浆料。以往国内水性聚氨酯的研究基本是在低水平重复,达不到溶剂型聚氨酯的物理化学性能。改性研究主要集中于丙烯酸改性和有机硅改性研究,只能用于要求不高的小部分产品的面层。随着我国经济的快速发展及对环保的日益重视,开发使用环保型水性树脂、增塑剂材料以及应用各种新型材料成为我国合成革产业发展的当务之急。

最值得一提的是,TPU 材料可重复利用,埋入地下 3~5 年后可自然降解,是一种理想的环保材料。此材料的问世,全面开拓了生态合成革应用市场,代表了人造革、合成革行业生态化发展方向。自 2011 年水性聚氨酯、水性油墨、水性黏合剂、水性表处剂以及 TPU、无溶剂环境友好材料纳入国家新材料产业“十二五”重点产品项目、国家工业转型升级“十二五”规划、工业转型升级投资指南以来,水性合成革、无溶剂合成革、TPU 合成革工艺技术不断发展,环保品种日益丰富,应用领域日益扩大,正在逐步形成绿色、时尚、生态合成革生产体系。

随着合成革使用范围的不断扩大,其应用越来越细化,对聚氨酯也提出更多的功能性要求,例如运动服装和护理用聚氨酯涂层要求防火、防水、防油、抗静电等,而在

汽车、家具等方面，要求合成革具有独特的真皮触感、外观及高档感等。功能性聚氨酯及助剂的开发已成为合成革化学品发展的一个重要趋势。

合成革化学品生产技术的精细化体现在其技术含量高，新的生产技术如纳米技术、微胶囊包覆技术、表面改性技术在合成革化学品中大量应用。近年来随着绿色化学的兴起，合成革化学品的发展逐渐向高质量、特异功能、多品种、系列化、低成本、无污染的方向发展。

思考题

1. 合成革湿法加工有哪些方法？
2. 比较合成革干法工艺和湿法工艺的区别。
3. 从合成革加工工艺分析，整个合成革生产过程中都用到哪些化学品？
4. 根据你对合成革行业的了解，分析合成革化学品的发展趋势。

参考文献

- [1] 曲建波. 合成革工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 范浩军, 袁断新, 等. 人造革/合成革材料及工艺学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.
- [3] 潘亚泽. 我国人造革合成革现状及发展趋势 [J]. 山东工业技术, 2014, 18: 214-215.
- [4] 冯见艳, 曲建波, 罗晓民. 第十八讲聚氨酯合成革用化学品现状和发展趋势 [J]. 聚氨酯, 2008, (09): 84-88.
- [5] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

第2章 聚氨酯树脂

2.1 聚氨酯树脂的发展概括

2.1.1 国外聚氨酯工业的发展

聚氨酯(PU)树脂制成的产品有泡沫塑料、弹性体、涂料、胶黏剂、纤维、合成皮革以及铺面材料等。它广泛应用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工及纺织等部门,产品与品种逐年递增,在材料工业中占有相当重要的地位,因此,各国都竞相发展聚氨酯树脂工业。

在聚氨酯发展初期,异氰酸酯的合成只停留在理论研究阶段,根本没有赋予其应用价值,直到1937年,德国I. G. Farben公司(拜尔公司的前身)的O. Bayer教授及其同事们首先对二异氰酸酯的加聚反应进行了研究,发现可以生成各种聚氨酯与聚脲化合物。后来以Bayer教授为中心进行研究工作,利用1,6-己二异氰酸酯和1,4-丁二醇的加聚反应制成线形聚氨酯树脂,该树脂具有热塑性、可纺性,能制成塑料盒纤维。这种聚氨酯树脂命名为IgamindU,由这种树脂制成的纤维称为PerlonU,这种纤维1944年达到25t/月的产量,迎来了聚氨酯工业的新时代。

1950年,Bayer教授发表了混炼型聚氨酯弹性体的论文,1953年,Muler研究成功液体浇注型聚氨酯弹性体。它们都是采用各种聚酯多元醇与萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)反应制成具有不同性能的弹性体,这种类型的弹性体称为Vulkollan。1953年,杜邦公司将四氢呋喃进行开环聚合制得聚氧四亚甲基二醇,以后制得耐水解、耐低温性能优良的聚氨酯弹性体。1958年,美国GoodyearTire & Rubber公司的Schollenberger报道了热塑性聚氨酯弹性体,这种弹性体可采用塑料注射成型、挤出成型的加工方法制成部件,并于1960年实现工业化生产,使聚氨酯弹性体的用途更加广泛。

1951年,美国用干性油及其衍生物与甲苯二异氰酸酯反应制得油改性聚氨酯涂料,以后研究成功双组分催化固化型聚氨酯涂料与单组分湿固化型涂料。

1952年拜尔公司报道了聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料的研究成果,从而改变了聚氨酯树脂因价格高、不能进一步发展的局面。软质聚氨酯泡沫塑料具有质量轻、密度低、比强度高等优点,为聚氨酯工业打下了基础。1952—1954年,拜尔公司又完成了用异氰酸酯和聚酯多元醇为原料,采用连续法生产出聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料,并将该软质泡沫塑料命名为Moltoprene商标,申请了专利,在世界上出售这种专有技术。它以甲苯二异

氰酸酯、聚己二酸酯多元醇为原料,叔胺为催化剂,离子型乳化剂作泡沫稳定剂,以水为发泡剂,制成的聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料具有优良的力学性能以及耐油和耐溶剂性能,但耐湿热老化性能较差,原料成本也较高。

1954年,美国 Monsanto 公司和拜尔公司进行技术合作,成立 Mobay 化学公司,从此在美国开始了聚氨酯原料的生产,泡沫市场也开始慢慢地发展。1957年, Wyandotte 化学公司成功制备环氧丙烷-环氧乙烷嵌段共聚醚的聚氨酯泡沫塑料,并实现工业化。由于石油工业提供了价格低廉的环氧丙烷类的聚醚多元醇原料,促使聚醚型聚氨酯泡沫塑料的成本大幅度降低,该制品的耐老化性能均比聚酯型聚氨酯泡沫塑料有显著提高,是聚氨酯泡沫塑料工业化的突破。1958年, Mobay 公司和 Union Carbide 公司采用了高活性的二乙烯三胺(Dabco)和有机锡作为聚氨酯泡沫塑料的新型催化剂,使聚氨酯发泡工艺由两步法改为一步法,更进一步促进了聚氨酯泡沫塑料的发展。同年,杜邦公司用一氟三氯甲烷(CFC-11)发泡剂成功制备硬质聚氨酯泡沫塑料。由此可见,美国的聚氨酯工业在世界上占有重要地位。

1963年6月,杜邦公司研究成功聚氨酯合成革,其外观与手感类似于天然皮革,牌号为 Corfam。1964年,日本仓敷人造丝公司也相继制成牌号为可乐丽娜(Clarino)的聚氨酯合成革。

聚氨酯制品非有机溶剂化近来进展较大,如胶黏剂、涂料、合成革等水性聚氨酯产品均已较大的市场应用量。例如,在欧美发达国家,复合薄膜用聚氨酯胶黏剂使用溶剂型已不到40%,60%以上改用双组分无溶剂型。而且溶剂型中95%也将原来醋酸乙酯型变为对环境友好的醇型。拜尔等公司的水性聚氨酯鞋用胶黏剂已成功地应用于耐克、锐步等品牌鞋生产中。

聚氨酯树脂对人们的生产、生活越来越重要。技术的发展、生产工艺的改进使新型聚氨酯不断出现,未来的聚氨酯材料将向应用和环保方向发展^[2]。

2.1.2 我国聚氨酯工业的发展

我国聚氨酯工业起始于20世纪50年代末,至今已有50多年的发展史。1958年大连染料厂开始研究甲苯二异氰酸酯,1962年建成年产500t的甲苯二异氰酸酯(TDI)生产装置,为我国聚氨酯工业奠定了基础。1959年上海市轻工业研究所开始聚氨酯泡沫塑料的研究。同期,江苏省化工研究所也进行了聚氨酯树脂以及原料的试验研究。

我国聚氨酯工业在1978年前有一定规模的小工业装置生产,在相当长的一段时间内,由于原料配套工业以及应用开发等工作基础薄弱,发展缓慢,当时聚氨酯树脂总生产能力仅为1.1万t,产量仅5000t左右,品种仅有30余种,这一阶段是我国聚氨酯工业的初始开创阶段。

1981年广州人造革厂建成了我国第一套聚氨酯人造革生产装置;1983年山东烟台合成革厂从日本引进10000t/a的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)/聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(PAPI)装置,于1984年投产,这是我国第一套利用当代先进技术生产MDI的装置,使MDI生产满足了国内市场的需要。特别是20世纪90年代,随着经济政策的改革开放,更加快了聚氨酯工业的发展,无论产量、品种、技术水平都成倍地增长、提高,产量年