

美籍华人杜书东博士

皮 革 讲 学 报 告

(内部资料、注意保存)

四 川 省 皮 革 学 会 译 印

译述

美籍华人杜书东博士，是美国皮革行业著名专家，一九八二年十月应成都科技大学邀请，来华讲学。英文讲稿共分七部份，内容比较新颖。

现经学会颜绍淮工程师翻译，何先祺副教授校对，四川省皮革学会印刷出版，供有关科技人员参考。

目 录

- | | |
|--------------------------------|--------|
| (一) 辐射固化的最新进展..... | (1) |
| (二) 紫外线吸收剂在辐射固化涂料中的应用..... | (22) |
| (三) 基于季戊四醇和三羟甲基的耐磨性辐化固化涂料..... | (42) |
| (四) 人们认识的各种涂饰剂..... | (60) |
| (五) 代用革的制备和胶原底物与皮革的比较..... | (69) |
| (六) 皮革涂饰的最新进展..... | (79) |
| (七) 合成鞣剂..... | (89) |

(一) 辐射固化的最新进展

作者 杜书东博士

Wayne技术中心

GAF公司

辐射固化小组领导

摘要

辐射固化的定义是在100%的反应系统中用电子束或紫外线代替热能后引起基体自由基的聚合。

通过高能源引起自由基的聚合在科学技术上已经多年了。

1845年布来士(Blyth)和荷夫曼(Hoffman)报道了通过暴露在阳光下引起苯乙烯的聚合。但是,最近几年才引起研究部门对辐射固化的注意。转换器仍继续使用一般的水和石油化学溶剂为基础的热固化聚合薄膜和固化聚合涂层。这种反应体系由于溶剂和燃料价格便宜已证明是经济的。目前预计几个因素已经足以涉及到辐射固化的工业规模。这些因素是:美国环保局不让溶剂排入大气层,石油危机和天然气来源的枯竭引起的石油化学溶剂价格的波动。据目前统计资料表明工业辐射固化可以节约85~90%的总能量消耗。考虑到这些因素,人们设想辐射固化在未来的薄膜和涂料加工中将起重要作用。

光化学聚合类似乎热聚合,二者都是自由基加成反应,不同之处在于热聚合反应利用热能而不是利用辐射能。

辐射固化配方由齐聚物和稀释剂单体两种主要成分组成。齐聚物是含有乙烯键或烯丙基键分子量比较小的不饱和聚合物。齐聚物在固化的聚合物中起着骨架支柱作用并决定着成膜的最终性能。乙烯键齐聚物的例子有丙烯聚酯类、丙烯酸酯聚醚类、丙烯酸环氧树脂类,丙烯酸环氧聚醚类和氨基甲酸乙酯类。烯丙基键齐聚物的例子为多烯羟类同多硫醇类部份交联的“硫烯类”。

稀释剂单体指的是乙烯基单体或丙烯酸的单体用作粘性齐聚物的溶剂。在一定程度上,稀释剂单体对固化薄膜的性能也产生影响。通过同齐聚物发生的聚合作用,稀释剂单体变为聚合物的一部份。这就是我们把它们称之为活性溶剂的原因。一种性能优良的稀释剂单体必须是使用比较安全,挥发性又比较低。在紫外线照射下,单体蒸发降低渗透能力并能防止完全固化。一种性能优良的稀释剂单体还应当具备减小粘性,并能保

持固化速度。根据最终用途，稀释剂单体可以是单功能的稀释剂单体、多功能的稀释剂单体、也可以是单功能与多功能稀释剂单体的混合物。具有代表性的一些单功能稀释剂单体是：丙烯酸乙基己酯（EHA），丙烯酸环己酯，（CIIA），丙烯酸异冰片酯（IBA），丙烯酸氢糠酯（THFA），丙烯酸二乙氧基乙酯（DEEA），丙烯酸苯氧基乙酯（PEA）、乙烯基吡咯烷酮（VP）等。丙烯酸乙基己酯价格便宜是使用最广泛的单体。由于丙烯酸乙基己酯玻璃化温度低（-85°C）不能过量地使用以免产生无粘性的薄膜。丙烯酸乙基己酯与丙烯酸环己酯和丙烯酸氢糠酯一起在固化中挥发性和隋性都比较高，尽管它们在降低粘度方面效果都是相当好的。丙烯酸二乙氧基乙酯是一种好的退粘剂，可是固化中作用却相当缓慢。丙烯酸苯氧基乙酯在固化中挥发度相当低，可是退粘性能不好。作为一种稀释剂单体来说，乙烯基吡咯烷酮可认为是唯一无二的。它的粘度低、固化率高而且是唯一挥发性适中的稀释剂单体。使用乙烯基吡咯烷酮的配方较之使用单功能丙烯酸酯配方更容易固化得多。在紫外线照射下固化速率超过100英尺/分/2只灯以及在电子束照射下辐射吸收剂量小于2毫拉德固化3~4密耳厚度的薄膜都是可能的，因此能量消耗大大减少。乙烯基吡咯烷的高聚合活性加速聚合反应迅速的完成。固化薄膜中未反应的或残余的单体含量接近于零。

多功能的丙烯酸酯主要用作交联剂。它们起到增加聚合物的硬度和抗化学腐蚀的作用。由于交联密度高这些丙烯酸酯在配方中使用也起到加速固化速度的作用。但是，用量过度时会使薄膜变脆。常用的多功能稀释剂单体是：己二醇二丙烯酸酯（HDDA）、四甘醇二丙烯酸酯（TEGDA），季戊四醇三丙烯酸酯（PETA），三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（TMPTA）等。所有这些丙烯酸盐的挥发性都比较高。显然，要生产令人满意的涂料以适合特殊的加工操作和最终用途，要依靠适当地选择齐聚物和稀释剂单体。

紫外线固化聚合反应开始时需要添加光引发剂。电子束固化由于加速电子的高能量关系，因此不需要光引发剂。由于光引发剂价格昂贵，因此对紫外线固化来说这是一项额外负担。常用的光引发剂有：二苯甲酮（BP），苯偶姻乙醚（BE），二乙氧基苯乙酮（DEAP），二甲氧基甲基二苯甲酮（DMPAP）等。配方中加入1~2%的二苯甲酮与二甲基乙醇胺一起广泛用于空气固化。其余几种配方用量为1~2%光引发剂则用于氮气固化。光引发剂的效力与其组成成分有关。一般来说，二乙氧基苯乙酮和二甲氧基甲基二苯甲酮的效力要比二苯甲酮和苯偶姻乙醚的效力高。它们的价格却都高昂。由于空气抑制并减慢聚合反应速度，因此氮气中固化比空气中固化的效力高好几倍。

丙烯酸齐聚物和丙烯酸单体都不稳定，因此加入配方重100~200ppm的吩噻嗪或对苯二酚二甲醚。在使用乙烯基吡咯烷酮的配方中加入吩噻嗪是特别有用。

配方中的其它少量组分是用来调节液流性能和改善薄膜性能的。它们是：表面活性剂以控制流动性，粘合促进剂以提高粘合力，颜料用于装璜装饰品。

就这两种能源来说，电子束似乎更优越些。对一种指定的涂料来说，电子束消耗能量少（能量消耗比例为1:2）。电子束的技术维护保养要比紫外线装置少得多。紫外线装置操作使用1~200小时后必须更换。电子束对颜料涂层是有效的，而紫外线仅限于非常薄的涂层，电子束对热敏感基片更为适用些。可是电子束的基建费要比同样规模

的紫外线装置要高得多，基建费用比例大约为 2~3 : 1。

由于石油危机，经过最近几年的研究和研制的结果，正如美国皮茨柏格板玻璃公司、联碳公司和阿西德的紫外线装置和能源科学电子帘幕等有效而可靠的电子设备都已广泛用于辐射固化。辐射固化常见的产品有用于啤酒包装密封外壳的清漆涂料；用于涂饰家俱的颗粒材料填充装饰板；用于地板花砖的无蜡涂料；用于皮鞋件的短纤维填料以及各种塑料涂料。辐射固化涂料发展迅速，其远景是令乐观的。

辐射固化的最新进展

如表 I 所示，辐射固化的配方是由齐聚物和单体两种主要成分组成，另外还有光引发剂（仅用于紫外线固化），光抑制剂，润湿剂，粘合促进剂，色料和其他的调节剂。

齐聚物是含有乙烯键或烯丙基键而分子量比较小的不饱和聚合物。齐聚物在固化的聚合物中起着骨架支柱作用基本上决定着成膜的最终性能。因此配方中齐聚物的用量最多。表 II 列出常用的乙烯键齐聚物。其中包括丙烯酸聚酯类、丙烯酸酯醇树脂类、丙烯酸环氧树脂类、丙烯酸聚醚类、聚氨酯类。可以看出，无数的齐聚物可供合成选择使用的齐聚物骨架支柱组成部分可大可小；可以是直接链的或支链的；可以是脂族的、脂环族、芳香族的；任何结合方式都可以。就氨基甲酸乙酯中的二异氰酸酯而论，可以是二苯甲烷异二异氰酸酯(MDI)，二异氰酸甲苯酯(TDI)，异佛尔酮异二异氰酸酯(IPDI)，4,4'-一二环己基甲烷异二异氰酸酯(Hylene W)，三甲基六甲撑异二异氰酸酯(TMDI)等。此外，为了给各种性能聚合物提供专门用途起见，齐聚物官能度数目还可以从双官能改变为多官能。表 II (1) 表示多烯(羟)/多硫醇系统中常用的烯丙基齐聚物。烯丙基齐聚物的弹塑性与丙烯酸齐聚物的一样，不同之处在于烯丙基齐聚物具有不饱和键。

单体用作粘性齐聚物的溶剂。在某种程度上，稀释剂单体也对固化的聚合物性能产生影响。在齐聚物与稀释剂单体的聚合反应中，稀释剂单体变成聚合物的一部分，这就是我们把稀释剂单体叫作活性溶剂的原因。

为了满足今天使用的标准，为了获得预期的聚合物性能，一种性能优良的稀释剂单体必须具有这些条件：使用比较安全、无毒、无刺激性，对操作人不敏感。挥发度要低，挥发度高会阻止能量渗透，特别是在紫外线固化中，稀释剂单体挥发度高会降低生产率。它还应该有效地降低粘度。粘度低的配方液流动性好，固化率高，劳动生产率也高，因而广泛得到使用。稀释剂单体还应当提高聚合物的转化率，以便生产出优质产品和减轻空气污染。根据使用需要，稀释剂单体可以是单功能的稀释剂单体、多功能的稀释剂单体、也可以是这两者的混合物。表 III 列出目前使用的七种单功能单体的结构。表 IV 系齐聚物商品（聚硫橡胶 ZL—788）配方中这些稀释剂单体的性能比较表。

丙烯酸乙基己酯价格便宜因此是使用最广泛的一种单体。可是由于它的玻璃化温度低（-85°C）不能过量使用以免生成无粘性的薄膜。丙烯酸乙基己酯同丙烯酸环己酯和丙烯酸氢糠醇一起在固化中挥发性和溶性都比较高，尽管它们在降低粘度方面效果都是相当好的。丙烯酸二乙氧基乙酯是一种优良的退粘剂，可是固化中作用却相当缓慢。丙烯酸异冰片酯的挥发度低，可是它却是一种非常不好的退粘剂。丙烯酸苯氧基乙酯在

固化中挥发度比较低，可是退粘性不好。乙烯基吡咯烷酮的粘度低，固化率高作为一种稀释剂单体来说它是唯一挥发度适中的稀释剂单体。表Ⅳ中列出乙烯基吡咯烷酮的性能，由于它的毒性小，玻璃化温度适中因此被认为是优异的退粘剂。

多功能的丙烯酸酯主要用作交联剂。它们起到增加聚合物的硬度和抗化学腐蚀的作用。由于交联密度高，这些丙烯酸酯在配方中使用也起到加速固化速度的作用。可是，用量过度时反而会使薄膜变脆。

表Ⅲ中列出的都是广泛使用的多功能丙烯酸酯。1,4丁二醇二丙烯酸酯(B₁DDA)广泛用于木器涂料。1,6己二醇丙烯酸酯(HDDA)的挥发度非常低并具有耐久性，因此在很多实际操作上都越来越取代新戊基乙二醇二丙烯酸酯(NPGDA)。由于四甘醇二丙烯酸酯的毒性小加上它的可混溶性，因此目前非常盛行。由于季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)的快速固化，因此广泛用于印刷行业，但是这种单体具有强烈的刺激性。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的毒性小对油墨行业具有吸引力。

上面叙述的是丙烯酸交联剂的情况，特别应当提到的是用以同烯内基齐聚物交联的多硫醇类。表Ⅲ引出的多硫醇有季戊四醇四个硫甘醇酯及氢硫基丙酸酯。多硫醇类大多是粘性液体，它们不是优良的退粘剂。在室温下多烯(羟)/多硫醇的配方都是超过100,000厘泊的(Brookfield粘度)的非常粘稠的材料。固化的薄膜弹性和韧性都非常好。多硫醇类同丙烯酸齐聚物和单体都非常容易反应。通常在室温甚至在缺少光线的情况下都可以发生聚合反应。因而采取蔽光搁置稳定以防止结合反应发生。因此多硫醇都成功地用以同比较不的易反应的烯丙基齐聚物类反应。烯丙基辐射固化配方的固化速度一般地比丙烯酸配方的固化速度要慢一些。

可是固化薄膜中遗留下残余的硫醇味，这是它的缺点。

因此应当仔细地选择特种稀释剂、交联剂和其他的原材料，因为这不仅影响到湿配料的挥发性、毒性、粘度和聚合率而且还影响到固化聚合物的物理性能。

稀释剂单体乙烯基吡咯烷酮在丙烯酸聚氨酯型的一系列的丙烯酸聚己酸内酯(如MIA X PCP—200, PCP—300, PCP—301)中的效力已经进行了研究。这类齐聚物的制备是用多元醇同异佛尔酮异二氰酸酯作用接着用丙烯酸羟乙基酯(HEA)加盖在预聚物上面。交联密度(双键数/分子量)受多元醇的分子量和端羟基数目的支配。于是可以估计紫外线固化速率是交联密度和齐聚物的函数。(范围从 0.7×10^{-3} 到 2.3×10^{-3})。图1、图2表明固化率随交联密度的增加而增加。丙烯酸乙基己酯中70%的齐聚物用15%的乙烯基吡咯烷酮(YP)、丙烯酸羟乙基酯(HEA)、丙烯酸乙基己酯(EHA)、新戊基乙二醇二丙烯酸酯(NPGDA)稀释，或是用15%的己二醇二丙烯酸酯(HDDA)稀释。在整个交联密度的范围内，VP能使固化速率最快。将VP用作稀释剂单体时，配方成分的粘度总是最低的。VP用作稀释剂单体时的固化速率比用HEA、NPGDA、HDDA时要快2~3倍，比用EHA要快2~8倍。

图3表示单功能稀释剂单体和交联剂都一起同齐聚物的结合曲线图。这些数据再一次表明用VP单体时固化速率最快。

相同的丙烯酸聚己酸内酯在氨基甲酸乙酯的配方中进行电子束固化的结果列入表Ⅴ

中。发现将VP用作稀释剂单体时，固化需要的辐射剂量低得多。在齐聚物体系中用VP比用EHA或HEA固化辐射剂量低3~4倍。

用乙烯基吡咯烷酮（VP）的聚合物转化率高。紫外线固化的薄膜用CS₂或二甲醚抽提接着用气相色谱法抽提分析的结果表明VP稀释单体系的聚合转化率高。单用VP进行测定时，从低交联密度到高交联密度测定结果聚合转化率可达98.7%。而用EHA作为稀释剂时测定出相当多的不饱和单体。

聚合转化率数据进一步证实在北卡罗来纳州大学进行电子束的研究结果。据报告称：“到目前为止的试验活性最高的单体是VP。这是试验的混合物中比齐聚物活性更高的唯一的单体。抽提中基本上没测定出重量损失，只不过带微臭味，说明残留一些未聚合的单体”。表X列出在美国诺顿（N.C.）州大学的纺织学校对四种稀释剂单体同由聚硫橡胶化学公司提供的三种齐聚物相结合进行比较的一系列实验结果。

值得注意的是单用VP（乙烯基吡咯烷酮）无论紫外线辐射还是电子束辐射都不容易固化。VP自由基的均聚作用以及VP是容易聚合的单体都是众所周知的。VP作为稀释剂单体能提高固化速度似乎是由于在VP和丙烯酸酯之间电荷转移生成络合物的缘故。这可以解释在这些系统中进行固化需要低能量的原因。VP同丙烯酸酯的共聚作用比例也符合这种推测。

根据联碳公司的研究说明VP能赋予固化聚合物非常好的薄膜性能。表Ⅹ列出在UCAR Actomer顶层涂料配方中VP与其他交联剂（如HDDA、TMPTA）的对比数据，VP薄膜显示出比其他交联剂的薄膜更大的弹性和更高的强度和硬度。

在电子束固化照相凹版顶层涂料中，采用VP耗费辐射固化剂量低，（0.5毫拉德）且赋予优良的薄膜性能。这些试验研究数据列入表Ⅺ中。

在色兰里斯（Celanese）化学公司

如前所述，辐射固化是基于自由基的聚合。在电子束固化中，自由基是通过高能电子碰撞涂料分子产生的。能量达到一百万电子伏足以打破化学键使分子游离和激发。在紫外线固化中，开始聚合时需要加光引发剂。常用的光引发剂如表Ⅻ所示。按配方重量2~3%的芳基酮（如苯酮BP）同胺一起广泛用于空气固化。即所谓氢提取原理。RH代表配方中使用材料具有不稳定氢。苯偶姻乙醚（BE）同甲基苯基酮衍生的光引发剂（如二乙氧基苯乙酮(DEAP)和二甲氧基甲基二苯甲酮(DMPAP)）比较起来一般效力低的光引发剂。这些光引发剂在氮气固化中用量为1~2%。从表Ⅻ可看出一种苯偶姻乙醚(BE)的产品Vicure10用在聚己酸内酯的配方中同DEAP、DMPAP一样有效，可是Vicure10用在聚酯氨基甲酸乙酯的配方中却效力非常小。DEAP和DMPAP都是优良的光引发剂，从多处使用的情况来看都优于BP和BE。它们的价格却比BP和BE高。

空气具有阻聚效应。将甲基二乙醇胺（一种三元胺）加入芳基酮（如BP）光引发剂帮助克服氧阻聚。这就是空气固化中将BP结合胺一起使用的原因。另一种防止空气阻聚的办法是用氮气从固化周围将氧气排除。人们认为氮气中固化比空气中固化效率高。表XV的数据清楚地说明这个问题。

丙烯酸齐聚物类和丙烯酸单体稳定性差。为此加入配方重量100~200ppm的吩噻嗪

或氯醋甲基醚。吩噻嗪特别宜于在VP的配方中使用。

配方中的其它少量组分是用来调节液流性能和改善薄膜的。它们是：表面活性剂控制流动性，粘合促进剂提高粘合力，颜料用于装璜装饰品。

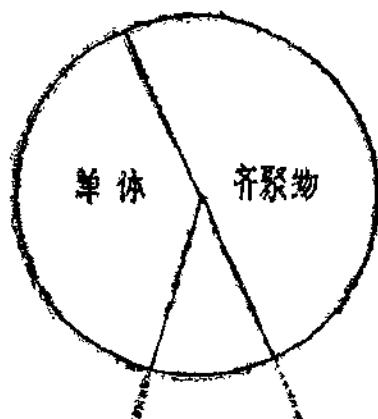
就紫外线与电子束这两种能源来说，电子束优于紫外线。表XIV对这两项辐射固化的经济性作了对比。经济性除去节约能源外，生产率高。（对2~3密耳厚度的透明涂层生产率可达500平方英尺/分）电子束固化的生产费用比紫外线固化少16%。（包括设备折旧、氮气、水、电和设备更换。）就同样的生产率来说，电子束固化比热固化的费用大约要少一半。由于紫外线固化需要光引发剂，这项费用为10~17美元/小时，紫外线固化辅助费用的高低取决于使用的光引发剂的品种和规格。效率越高的光引发剂价格就越高。由于辅助费用的关系电子束固化总的生产费用比紫外线固化少32~41%。

电子束同紫外线比较还有这些优点：电子束的操作效率高，电子束的电压可以随涂层的厚度大小（最厚可达7密耳）调节，有颜料的涂层固化也均匀。相反地，紫外线固化不能穿透到有颜料的涂层的相当深度。电子束固化的劳动生产率高，可以提高电流强度将固化速度提高到每分钟几千英尺。电子束固化由于使用效率最高的电子束内在的固化能量的关系，因此在较高的线速度下显示出最大的经济效益。在60英尺/分的固化速度下，紫外线操作费用不算太高。但线速度超过80英尺/分时，电子束固化效率就比紫外线固化效率高。意思就是说，对电子束固化来说，固化速度越高，费用就越小。电子束固化更适合于热敏感的底基。在电子束固化某种涂料薄膜时其热效应很难使温度升高10°C以上，因此电子束固化显示它的最佳性能。

辐射固化涂料发展迅速，如使用无毒和不挥发性的活性单体，辐射固化可以符合空气污染标准；同热固化对比，辐射固化可以减少能量消耗，减少设备投资费用，固化设备进行紧凑布置可减少用地面积；还可大大提高劳动生产率；对不适于热固化的热敏感的材料可进行辐射固化。因此辐射固化在世界上占据一定的独特地位。

表 1

辐射固化的成分



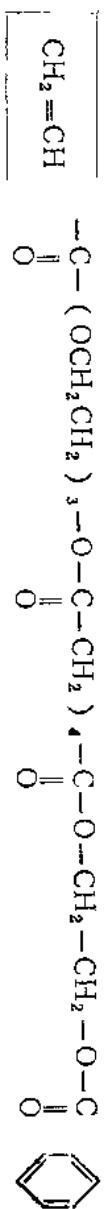
辅助成分

- 光引发剂（仅紫外线固化用）
- 光抑制剂
- 润湿剂
- 粘合促进剂
- 色料
- 其他的调节剂

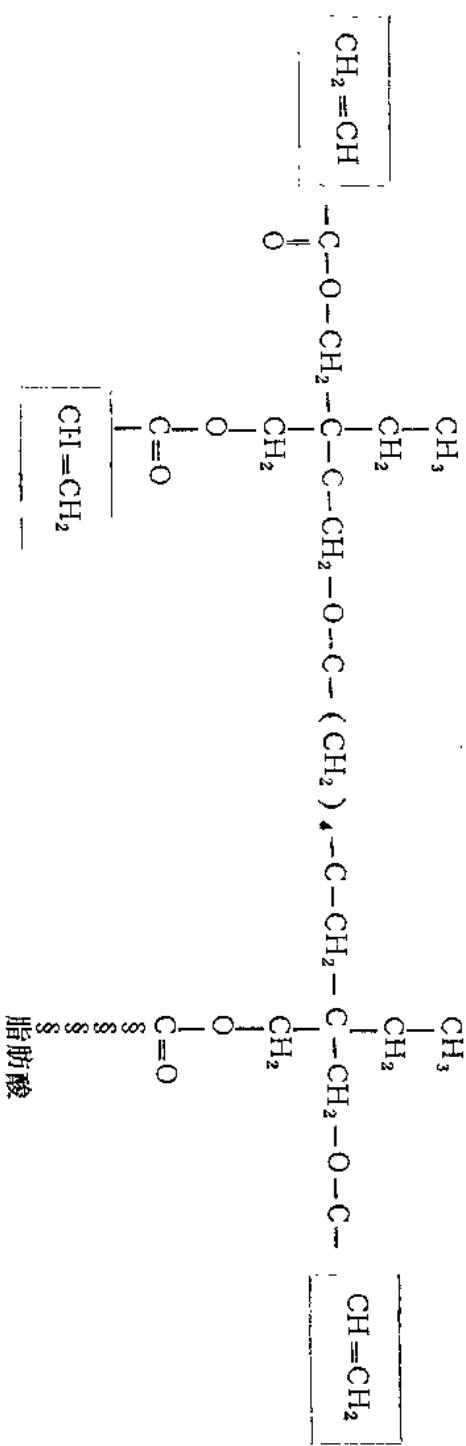
表 I

典型的含乙烯键的齐聚物类

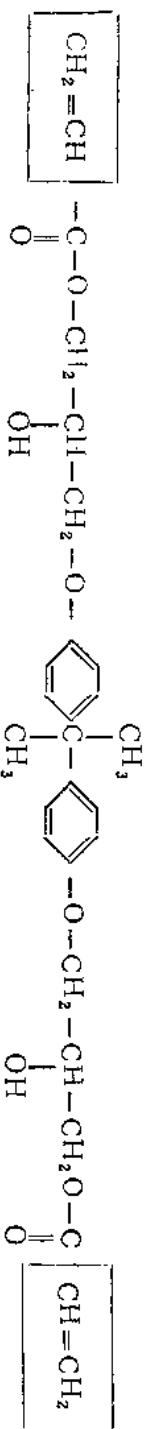
I 由三甘醇、乙二醇、1,4-丁二醇、间苯二酸、己二酸化合生成的丙烯酸聚酯。



II 由三甲氯基丙烷、己二酸、氢化蓖麻油脂肪酸化合而成的丙烯酸树脂。



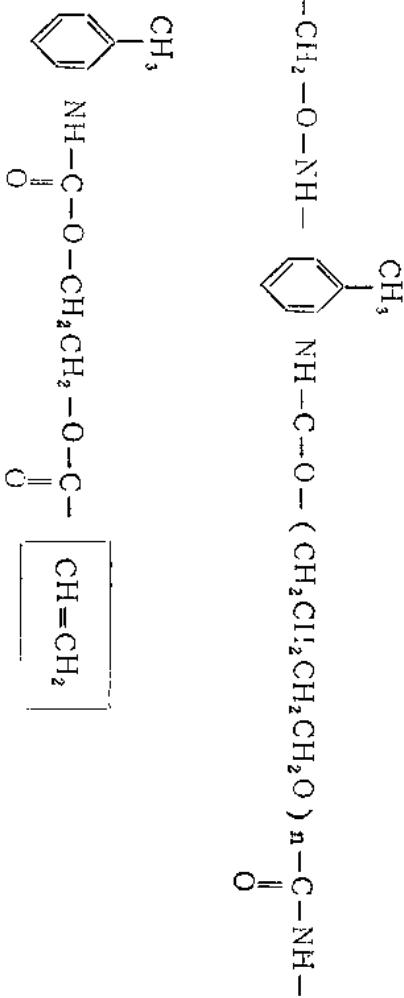
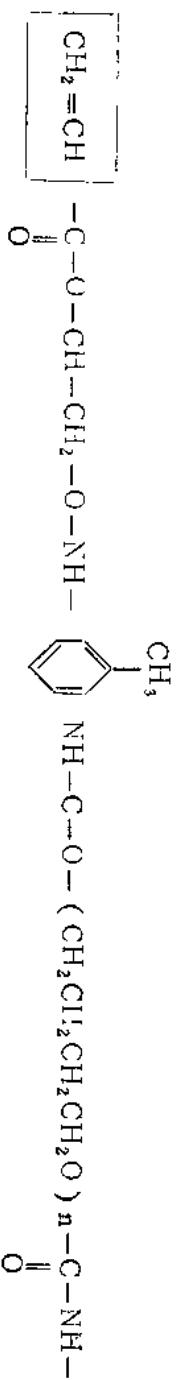
■由表氯醇和双酚A化合而成的丙烯酸环氧树脂



IV 由聚四甲撑乙二醇化合而成的丙烯酸聚醚



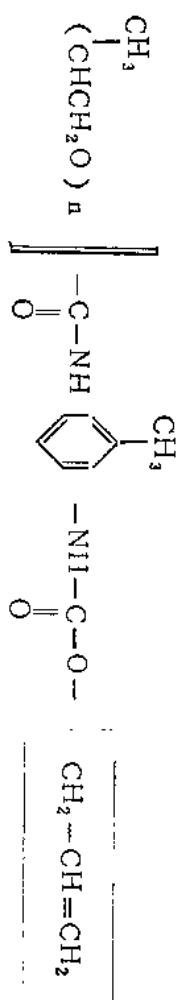
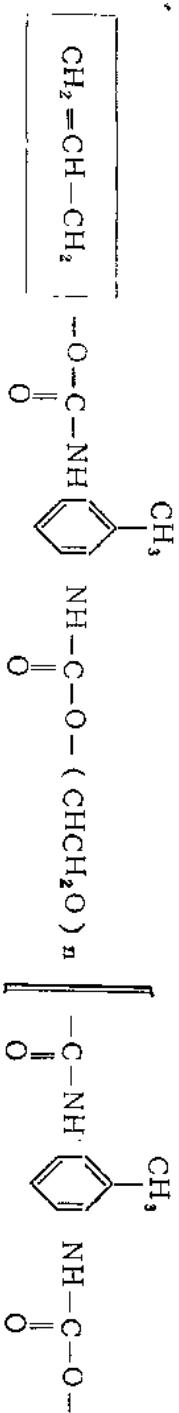
V由二异氰酸甲苯酯、聚四甲撑乙二醇化合而成的丙烯酸聚氨酯



典型的多烯烃、多碳醇体系

多烯烃类

I 以TDI、聚氧化丙烯二醇为原料的聚醚氨基甲酸乙酯二烯



II 以聚己二酸乙二醇酯、烯丙基异氰酸酯为原料的聚酯氨基甲酸乙酯二烯

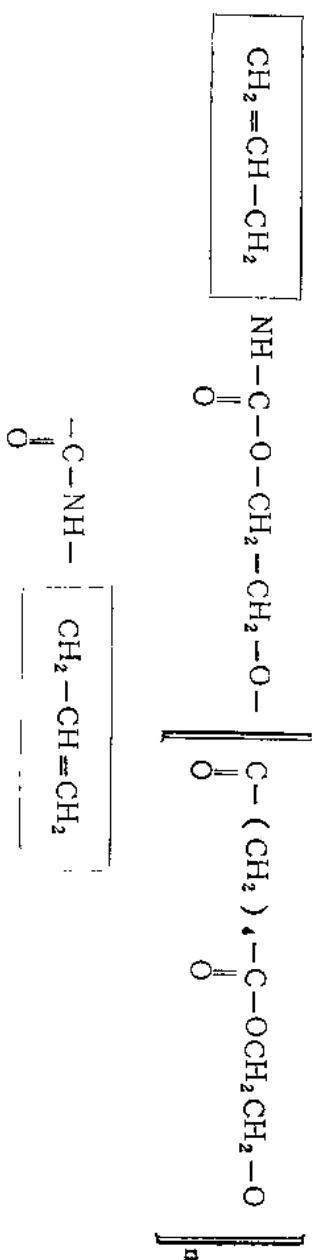


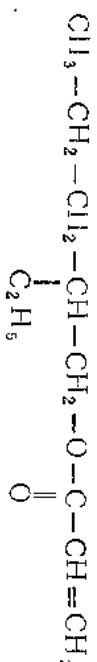
表 IV

通用的单功能稀释剂单体

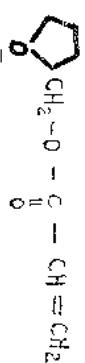
乙 烯 基 吡 喻 烷 酮 (V P)



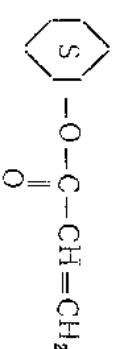
丙 烯 酸 乙 氧 基 乙 酯 (DEEA)



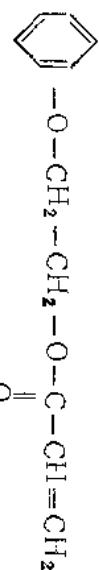
丙 烯 酸 乙 基 乙 酯 (EHA)



丙 烯 酸 金 属 酯 (THFA)



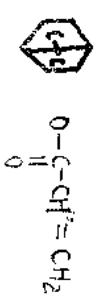
丙 烯 酸 环 己 酯 (CHA)



丙 烯 酸 苯 氧 基 乙 酯 (PEA)



丙 烯 酸 异 冰 片 酮 (IBA)

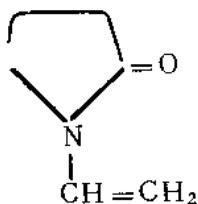


稀释剂单体的性能

单 体*	布鲁克费尔德 粘度 (25°C° 厘泊)	相对挥发度	固化速度 (N ₂) 英尺/分/灯一只
乙基基此略烷酮 (V.P)	470	4.2	80
丙烯酸二乙氨基乙酯 (DEEA)	550	3.5	<25
丙烯酸乙基己酯 (EHA)	600	6.0	<25
丙烯酸氨基酯 (THPA)	710	6.9	<25
丙烯酸环己酯 (CHA)	800	15.9	<25
丙烯酸苯氨基乙酯 (PEA)	1930	2.4	50
丙烯酸异冰片酯 (IBA)	415	3.7	25

*齐聚物(聚硫橡胶788)配方中单体用量为40% (按重量计)

表 VI

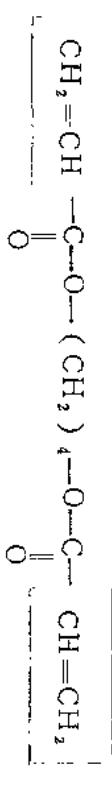
N-乙烯-2-吡咯烷酮

沸点400mm	193°C
凝 固 点	13.5°C
蒸 汽 压(25°C)	0.1mm
粘 度 (25°C)	2.7厘泊
玻璃化温度	173°C
毒性试验LD ₅₀	1.5毫升/公斤(老鼠试验)

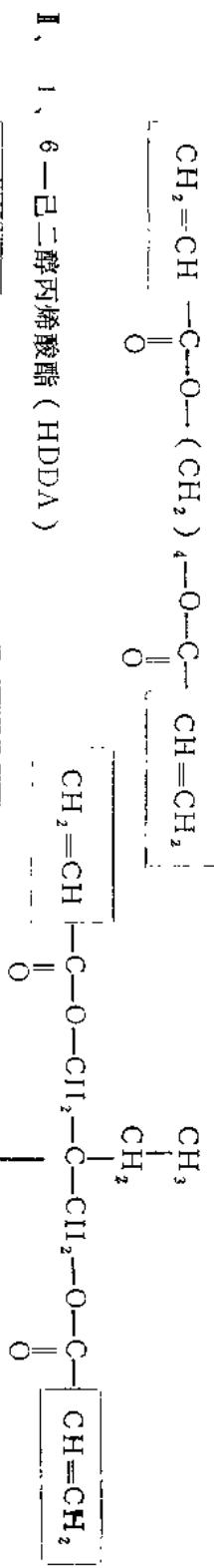
表 VII

典型的多功能丙烯酸交联剂

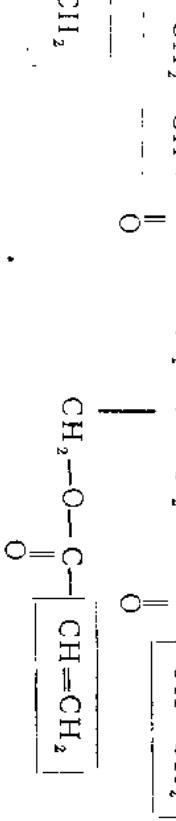
I、1、4-丁二醇丙烯酸酯(BEDDA)



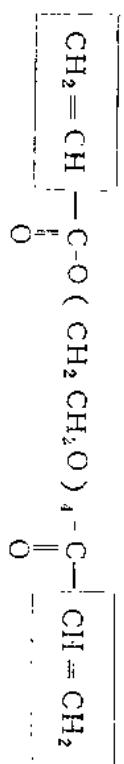
V、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)



II、1、6-己二醇丙烯酸酯(HDDA)



III、四甘醇二丙烯酸酯(TEGDA)



IV、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)

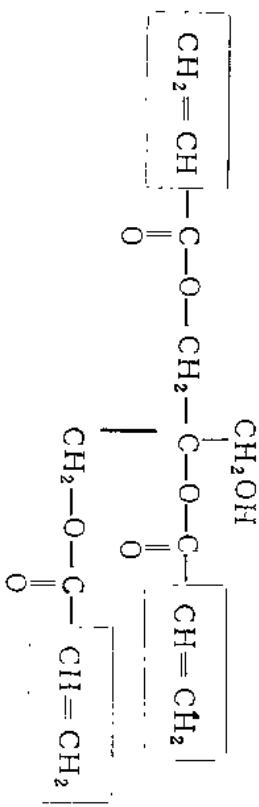
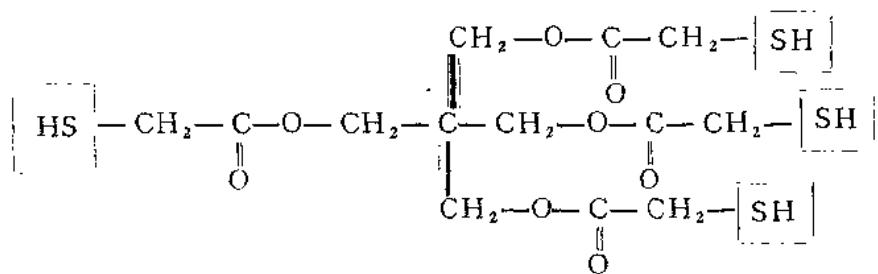


表 IV

多 硫 醇 类

季戊四醇四个硫甘醇酯



季戊四醇四个氢硫基丙酸酯

