

合成革的夜光整理及其性能研究

刘卫华 罗 军* 安晓龙 葛明桥

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学),江南大学纺织服装学院,无锡 214122)

摘 要 将不同质量分数的稀土铝酸盐夜光粉分别掺杂在水性聚氨酯浆料中制备出复合浆料,然后采用涂覆法对合成革进行夜光涂层处理,所得夜光合成革不仅具有普通合成革的舒适性、透气性、柔韧性、手感和外观等优点,同时还具有蓄能和自发光的功能。对夜光合成革小样进行发光性能、透水汽性能、耐水冲洗性能、热重性能和断裂强度、断裂伸长、撕裂强度、抗弯性等物理机械性能测试。结果表明:复合浆料对夜光粉的发光性能没有影响;当夜光粉在浆料中的含量为 20%(质量分数)时,所制备的夜光合成革发光性能良好,能发射出波长为 520nm 的黄绿色光,同时其透水汽性能与耐水冲洗性能良好,其物理机械性能与耐热分解性能达到实用要求。

关键词 夜光合成革,水性聚氨酯,稀土硅酸盐,夜光粉

Study on luminous finishing of synthetic leather and its performance

Liu Weihua Luo Jun An Xiaolong Ge Mingqiao

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education,
College of Textile & Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The composite slurry was prepared by adding rare earth aluminate luminous powder with different mass fraction into waterborne polyurethane slurry. The coating was applied to the synthetic leather for the comfort, breathable flexibility, feel and appearance, etc. It also had the storage and self-luminous function. The luminescence properties, water vapor permeability test, water rinse performance test, thermogravimetric performance test, fracture strength, elongation at break, tear strength and bending resistance of prepared luminous synthetic leather were tested. The results showed that the composite slurry had no effect on the luminescent properties of luminous powder. When the content of luminescent powder in the slurry was 20%, the luminescent performance of prepared leather was good. The emission wavelength was 520nm green light, while its water vapor permeability and good performance of water rinse, the physical and mechanical properties and heat decomposition performance were all to meet practical requirements.

Key words luminous synthetic leather, water-based polyurethane, rare earth silicate, luminous powder

聚氨酯(PU)合成革自上世纪 80 年代进入我国以来,因其色泽自然柔和、外表酷似真皮、手感柔软、耐挠曲、抗磨损、抗老化等优良性能而发展迅速^[1-4]。随着聚氨酯合成革市场日趋成熟及我国经济的发展,对其产品的品质、品种的要求也越来越高。合成革经过夜光处理使其具有发光性,这样合成革除可具有普通合成革的舒适性、透气性、柔韧性、手感和外观等优点外,同时具有蓄能和自发光功能,成为一种节能、环保的功能性合成革材料,可以使其应用领域向纺织装饰、夜间作业等领域拓宽。目前,国内外对合成革的夜光涂层处理研究较少,其作为一种上游产品对促进开发功能性、高附加值的皮革产品具

有积极意义。本研究以稀土铝酸盐荧光粉为发光源,通过将不同质量分数的荧光粉分别掺杂在水性 PU 浆料中制备出复合浆料,然后通过涂覆法对合成革进行夜光处理;利用余辉亮度测试仪、荧光分光光度计、热重分析仪以及皮革拉力试验仪等设备,测试分析了不同含量荧光粉对合成革发光性能、耐热分解性以及强伸性等物理机械性能的影响,为合成革的夜光处理提供了实验基础。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

黄绿色铝酸盐系列长余辉发光材料(HHY-T7

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP21003);江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:刘卫华(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为发光合成革材料。

联系人:罗军(1969-),男,副教授,主要研究方向为功能纺织材料。

型),东莞市安大稀土发光材料有限公司;单组分水性聚氨酯涂料(ZY1408 型),东莞市中印印花材料有限公司;双组分水性聚氨酯涂料(GR-9301 型)、交联剂(FY-138 型),东莞市幸运印花材料有限公司;聚氨酯增稠剂(XH-5039 型),广州市汇翔化工有限公司;合成革(不同花纹),绍兴斯屹皮塑有限公司;涂料助剂(HY-410 型),上海荟研新材料有限公司。

涂层试验机(HWT-1 型),佛山亚诺精密机械制造有限公司;恒速搅拌器(S-212 型),上海申顺生物科技有限公司;电热恒温干燥箱(DGG-9140A 型),上海森信实验仪器有限公司;余辉亮度测试仪(PR-350 型),杭州浙大三色仪器有限公司;荧光分光光度法(SC-10 型),天美科技有限公司;旋转黏度计(DNJ-9S 型),上海平轩科学仪器有限公司;热重分析仪(TGA,Q500 型),美国 TA 仪器公司;皮革拉(压)力试验机(DN-P520 型),西安鼎诺测控技术有限公司。

1.2 水溶性聚氨酯夜光合成革的制备

称取一定质量的黄绿色铝酸盐系列长余辉发光材料放入到水性聚氨酯涂料中,双组分的涂料需要加入相应的交联剂,用恒速搅拌器匀速搅拌 30min,在搅拌过程中加入适量增稠剂调节涂料黏度。将合成革放置在涂层试验机上,然后将制备好的涂料均匀涂覆在合成革上,最后将合成革放入恒温干燥箱中,90℃下烘焙 5min。

1.3 性能测试

1.3.1 发光性能测试

采用荧光余辉亮度测试仪来测试试样的余辉亮度。一般设置激发照度为 1000lx、激发时间为 15min、等待时间为 10s,达到设定激发时间后,等待 10s。之后通过探测器探测,计算机不断采集余辉亮度值,同时自动画出对应的余辉曲线^[5]。

采用荧光分光光度计分别测试夜光粉和所制合成革试样的激发和发射谱图。监测和激发波长分别为 520 和 365nm^[6]。

1.3.2 物理机械性能测试

根据 QB/T 1670—92 测定其抗张强度;根据 FZ/T 6005—1991 测定其断裂伸长率;根据 GB/T 12829—2006 测定其撕裂强度;将制作的合成革沿纵向或横向裁成宽 25mm、长 200mm 左右的条状样品,测其抗弯性能^[7-10]。

1.3.3 透水汽性能测试^[11]

采用静态法测定所制合成革的透水汽性能。首先,量取 30mL 去离子水放入圆柱形透水汽性实验

皿中,其中透水汽性实验皿中心带有 10cm² 的口;取中心带有孔的垫圈放置在透水汽性实验皿上,其孔的水平面积为 10cm²;将合成革的皮面向上放置在垫圈上,然后,将器皿用铝质的螺旋盖拧紧,不得漏气,其中螺旋盖中心也有面积为 10cm² 的孔,器皿、垫圈和螺旋盖的孔的圆心在同一垂直线上;将器皿用天平称重;其后,将实验器皿放入装有浓硫酸(相对密度为 1.84)的干燥器中,干燥器直径为 25cm,再将干燥器放置于(20±1)℃的空气中,静置 24h 后,取出透水汽性实验皿称重。最后,计算合成革的透水汽性能,透过水汽的合成革面积是 10cm²,合成革的透水汽性[mg/(10cm²·24h)]。按式(1)计算。

$$\text{合成革的透水汽性} = m_1 - m_2 \quad (1)$$

式中, m_1 为合成革与透水汽性实验皿未放入干燥器中的质量,mg; m_2 为合成革与透水汽性实验皿放入干燥器中静置 24h 之后的质量,mg。

为了实验的准确性,透水汽性实验皿一定要确保密封好,若是器皿密封不好,合成革试样与器皿的接触存在缝隙,可以用蜂蜡密封。

1.3.4 TGA 分析

使用 TGA 测试所制备的合成革在 30~800℃ 间的质量变化,计算出合成革在完全分解后的质量损失。

1.3.5 耐水冲洗性能测试^[12]

将合成革裁成 10cm×10cm 大小,称量其干重,记为 m_1 ;则再将合成革的表面在流速为 1.2m/s,直径为 0.05m 的水管下垂直用水冲洗 5min,称其干重记为 m_2 ,然后计算 m_1 与 m_2 的质量差异,若差异小于 20mg,重复上述操作;若差异大于或等于 20mg,则记录冲洗的次数。

2 结果与讨论

2.1 发光性能分析

图 1 为黄绿色铝酸盐发光材料的激发发射光谱图。由图可知,发光材料的最强激发峰位于 365nm 处,最强发射峰位于 520nm 处。

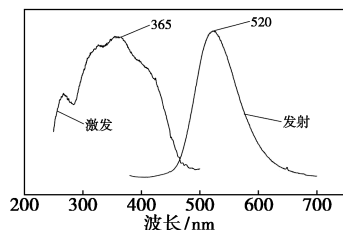


图 1 黄绿色铝酸盐发光材料的激发发射光谱图

图 2 为聚氨酯夜光合成革的激发发射光谱图。由图可知,单组分聚氨酯夜光合成革的最强激发峰位于 358nm 处,最强发射峰位于 520nm 处;而双组分聚氨酯夜光合成革的最强峰分别位于位于 367 和 522nm 处;与黄绿色铝酸盐发光材料相比,掺杂发光材料后,聚氨酯夜光合成革的激发发射光谱图与其差异较小。因此,将黄绿色铝酸盐发光材料分别掺杂到单组分与双组分水性聚氨酯涂料中,对聚氨酯夜光合成革发光性能均没有影响。

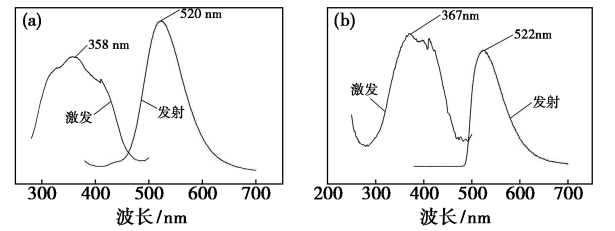


图 2 聚氨酯夜光合成革的激发发射光谱图
[(a)单组分;(b)双组分]

发光材料用量(10%、15%、20%、25%和 30%, wt,质量分数,下同)对聚氨酯夜光合成革余辉亮度的影响如图 3 所示。由图可知,随着发光材料用量的增多,所制合成革的余辉亮度逐渐增加;当发光材料用量为 30%时,所制合成革的余辉亮度最高,此时,单组分情况下所制合成革的初始余辉强度为 1.6cd/m²,双组分为 1.9cd/m²;当发光材料用量为 10%时,所制备合成革的余辉亮度最低,此时,单组分情况下所制合成革的初始余辉强度为 0.3cd/m²,双组分为 0.4cd/m²。由此可知,在发光材料用量相同时,双组分情况下所制备的合成革的初始余辉亮度要高于单组分情况。因此,水性聚氨酯涂料对发光材料的发光性能没有明显影响,随着发光材料用量增加,所制合成革的余辉亮度越高;相同用量时,双组分情况下所制备的合成革的初始余辉亮度要高于单组分情况。这是因为双组分涂料的透光性较好,光在透过双组分夜光合成革中损失较小。

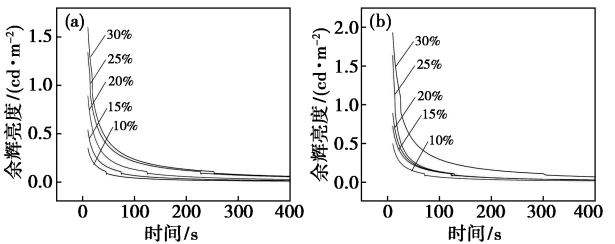


图 3 发光材料用量对聚氨酯夜光合成革余辉亮度的影响
[(a)单组分;(b)双组分]

2.2 透水汽性能分析

表 1 显示了发光材料用量对所制聚氨酯夜光合成革透水汽性能的影响,其中未经水性聚氨酯涂料处理的合成革的透水汽性为 227.1mg/(10cm²·24h)。由表可知,随着发光材料用量的增加,所制合成革的透水汽性呈现先增加后减小的趋势;合成革经过水性聚氨酯涂料处理后,其透水汽性变差;未加发光材料时,所制合成革的透水汽性最差;当发光材料用量为 20%时,所制合成革的透水汽性最好;当发光材料的用量相同时,单组分比双组分情况下所制合成革的透水汽性差。

表 1 夜光合成革的透水汽性

发光材料 用量/%	透水汽性/(mg·10cm ⁻² ·24h ⁻¹)	
	单组分	双组分
0	169.7	176.7
10	180.6	188.4
15	193.9	196.8
20	196.8	199.9
25	187.3	192.8
30	179.7	182.7

2.3 物理机械性能分析

发光材料用量对所制聚氨酯夜光合成革物理性能的影响如表 2 所示,其中未经水性聚氨酯涂料处理的合成革的断裂强度为 62.6MPa、断裂伸长率为 60%、撕裂强度为 130N/mm、抗弯性为 115mm。由表可知,随着发光材料用量的增加,所制合成革的断裂强度、断裂伸长率、撕裂强度与抗弯性先增加后减小;在发光材料用量为 20%时,单组分与双组分水性聚氨酯涂料所制合成革的断裂强度、断裂伸长率、撕裂强度与抗弯性均达到最大。此时,单组分的断

表 2 夜光合成革的物理机械性能

发光材料 用量/%	断裂强度/MPa		断裂伸长率/%	
	单组分	双组分	单组分	双组分
0	68.4	67.4	61.0	60.3
10	72.7	72.1	62.0	61.8
15	75.4	74.9	63.3	62.9
20	77.6	77.4	64.0	63.7
25	76.8	76.7	63.5	63.1
30	74.5	74.8	63.0	62.4

发光材料 用量/%	撕裂强度/(N·mm ⁻¹)		抗弯性/mm	
	单组分	双组分	单组分	双组分
0	137	136	120	121
10	140	141	123	124
15	144	144	127	127
20	149	148	130	129
25	147	146	128	127
30	142	143	125	124

裂强度为 77.6MPa,双组分为 77.4MPa;单组分的断裂伸长率为 64%,双组分为 63.7%;单组分的撕裂强度为 149N/mm,双组分为 148N/mm;单组分的抗弯性为 130mm,双组分为 129mm;总体而言,单组分与双组分下的差距不是很大。产生上述现象的原因是:在一定范围内,发光材料用量增加,涂料的粘合力增加,所制合成革的断裂强度、断裂伸长率、撕裂强度和抗弯性等物理性能均增加;当涂料中发光材料用量过多时,涂料的粘合力会降低,所制合成革的物理性能会随之降低。

2.4 TGA 分析

试样的 TGA 曲线(发光材料用量为 20%,30~800℃)如图 4 所示。由图可知,单组分情况下所制合成革的最大失重温度为 238℃,双组分为 273.2℃,原合成革为 369℃;在 800℃时,单组分的失重率为 72%,双组分为 74.7%,原合成革为 69.7%。原合成革的质量损失最小,最大失重温度最高;双组分情况下所制合成革的总质量损失与单组分相比较。因此,合成革经过水性聚氨酯涂料处理后,其耐热分解性变差;双组分水性聚氨酯涂料制备的合成革其耐热分解性能好于单组分。

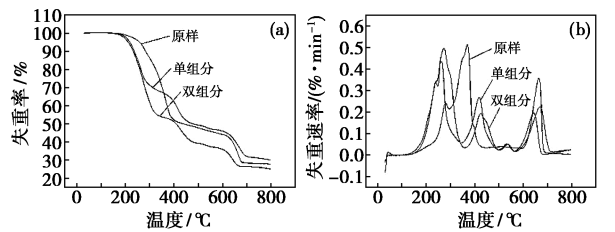


图 4 试样的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

2.5 耐水冲洗性能分析

发光材料用量对所制聚氨酯夜光合成革耐冲洗性能的影响如表 3 所示。由表可知,随着发光材料用量的增加,所制合成革的耐冲性能先增大后减小,当发光材料用量为 20%时,单组分与双组分所制合成革的耐冲洗性能均达到最高,其中,单组分能经受 94 次水冲洗,双组分能经受 91 次水冲洗。

表 3 合成革的耐水冲洗性能

发光材料用量/%	水冲洗次数	
	单组分	双组分
0	90	85
10	91	87
15	93	90
20	94	91
25	91	88
30	87	79

3 结论

本实验考察了所制合成革的发光、透水汽、物理机械性、TGA 和耐水冲洗等性能。结果表明:从整体上看,单组分水性聚氨酯涂料处理后的合成革比双组分处理后的合成革在热稳定性、耐冲洗性和物理机械性能等方面相对优良,而透水汽性和发光性能相对较弱,但相差不大。

当发光材料用量为 20%时,单组分与双组分所制合成革在发光性能、透水汽性、耐水冲洗性和断裂强力、断裂伸长率、撕裂强度和抗弯性等方面相对优良,单组分水性聚氨酯涂料所制合成革的性能与双组分相比相对较强;此外,单组分的浆料稳定性比双组分强,故可以选用发光材料用量为 20%,采用单组分水性聚氨酯涂料来制备聚氨酯夜光合成革。

参考文献

[1] 翁汉元.我国聚氨酯工业的最近进展[J].聚氨酯工业,2001,16(3):1.

[2] Mishra A K, Chattopadhyay D K, Sreedhar B, et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(3): 231-243.

[3] Jena K K, Raju K V S N. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea/silica based hybrid coatings [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(20): 6408-6416.

[4] 石欢欢,周虎,范浩军,等.水性聚氨酯在合成革后整理中的应用[J].中国皮革,2008,37(21):46-49.

[5] 高大海,罗军,葛明桥.正交试验法优化长余辉发光材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的合成工艺[J].化工新型材料, 2013, 41(8): 30-32.

[6] 邱冬.长余辉发光材料的制备与性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2009.

[7] 陈洪屹.超细纤维聚氨酯合成革的制备及可行性研究[D].长春:吉林大学,2015.

[8] 张哲.合成革用水性聚氨酯的制备及工程技术应用研究[D].西安:陕西科技大学,2015.

[9] Luo Jun, Gao Qiang, Zhang Kaiyan. Structure and luminescent properties of luminous polypropylene fiber based on $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. Journal of rare earths, 2014, 32(8): 696-701.

[10] He J, Wang W, Yuan C D, et al. Mechanical properties improvement of waterborne polyurethane coating films after re-wetting and drying[J]. Drying Technology, 2009, 27(4): 534-537.

[11] 俞从正,丁绍兰,孙银行.皮革分析检测技术[M]北京:化学工业出版社,2006,201-216.

[12] 韩玉祯.水性聚氨酯织物涂层剂的合成及性能研究[D].上海:东华大学,2008.