

SiO₂-聚丙烯酰胺改性皮革消光涂饰材料的合成研究

摘 要

皮革的观感是表达其质量的重要指标之一。除色彩外,光泽是被人们首先感受的性能。皮革的涂饰并非总是要求高光泽的,有时也需要涂膜是平光的,即无光的。在当代皮革制品的消费中,崇尚自然风格,追求真皮感是一种时尚,消光涂饰后的涂膜具有更柔和、自然、优雅的外观,同时,消光对皮革表面的某些伤残还起到遮盖作用,因此具有真皮感的无亮度或弱亮度的皮革需求量越来越大。消光剂的使用可以降低革面的光泽,消除涂层过于光亮而产生的塑料感,赋予皮革自然的外观感觉。

消光涂饰在皮革涂饰中应用已经是非常普遍的,但是,国内对消光原理以及消光剂的制备等方面的研究相对于国外较少,消光剂品种也比较有限。多孔二氧化硅用于清漆中具有良好的光学性能,成为高档涂料消光剂的首选,然而二氧化硅在皮革消光涂饰中的应用与研究相当有限,有待于更多的研究。

利用沉淀二氧化硅的微粒能在涂膜中产生消光的原理,制备一种合适皮革涂饰用的二氧化硅消光材料,将其与一种水分散乳液按一定的比例复配制成皮革消光剂,并将其应用于实际涂饰中检验其应用效果。

本论文首先通过降解的方法,制取获得合适相对分子量聚丙烯酰胺(PAM)作为分散剂;然后利用聚丙烯酰胺分散剂在溶液中特殊的稳定特性,以硫酸为酸化剂,在反应器中制备沉淀二氧化硅;再次,利用超声波粉碎方法,获得理想的粒径及粒径分布,通过喷雾干燥制得适合皮革涂饰使用的多孔二氧化硅消光材料。实验发现当反应条件为: $w(\text{硅酸钠})=8\%$, $c(\text{硫酸})=1.00\text{mol/L}$, $c(\text{分散剂})=5\text{g/L}$, 温度 90°C , 老化处理 30min , 粉碎强度 2w/cm^3 时间 10min 时,所制备的二氧化硅消光材料性能最优。

为了适应皮革涂饰的需要,将消光剂制备成水性分散体是完全必要的,所以本实验最后制备出了两种类型的皮革消光剂:一种是非成膜型的消光剂,除具有消光性同时还具有提高手感等感官性能的特点,适合应用于顶层涂饰使用;另一种是成膜型消光剂,成膜材料选用性能非常优良聚氨酯,制备出了水性 PU 消光光油,适合于皮革涂饰底层及顶层涂饰使用。非成膜型消光剂:以二氧化硅消光材料与有机硅聚合物为主要原材料,以 Span80 和 Tween80 为乳化剂将有机硅聚合物乳化,制备成有机硅乳液,将分散好的二

氧化硅消光材料以高速搅拌的条件下加入，最终获得了非成膜型消光剂。成膜型消光剂：以二氧化硅消光材料与聚氨酯为主要原料，先制备合成水性PU分散体，然后将二氧化硅消光材料以高速搅拌的条件下加入，最终制得成膜型消光涂饰剂。

实验利用现代分析手段，如红外光谱分析(FTIR)，凝胶渗透色谱(GPC)、投射电镜 TEM、粒度分布仪、X 射线衍射仪、吸附测定仪、电子拉力试验机等，对反应的发生、合成产物的化学结构及应用性能进行了表征和研究，表明了实验达到了预期的目的。

关键词：消光剂、二氧化硅、皮革涂饰剂、沉淀法、光泽

THE PREPARATION AND STUDY OF POLYACRYLAMIDE MODIFIED SiO₂ MATERIAL FOR LEATHER MATTING FINISHING AGENTS

ABSTRACT

Impressions are one parameter of the leather qualities. Addition to color, the luster is felt primarily. The leather finishing usually needn't high brilliant, sometimes it need lackluster. Nowadays, the nature leather feeling finishing becomes more and more popular in the market. The matting finishing can give the leather a soft, nature, gentler appearance, and it can shield the scar of the leather too. So the demands of the matting leather become more and more. Matting agents can make the leather luster reduced, and remove the plastic feeling, and give the leather nature appearance.

The matting finishing is very universal in the leather finishing process, but the researches on the matting principle and the matting agents' preparation are less than overseas relatively. The products of matting agents are limited. The porous silica is preferred in top grade paint, because it has great optics performance in varnish. The researches on porous silica using in leather finishing are few, so it need pay more attention.

According to matting theory of precipitation silica in paints, a kind silica matting material was prepared for leather finishing, then it was put into water latex with a certain proportion to make the matting agent. Effect of matting agent can be check in application.

At first, a dispersant, which has low relatively molecular weight, was got from polypropylene amine (PAM) by degradation way; the second using degraded PAM as dispersants in the solution to make the precipitated silica; the third using ultrasonic to comminute the silica to get a perfect particle size and particle size distribution, and got the

materials through spray desiccation. Finally, the best experiment conditions is: $w(\text{sodium silicate})=8\%$, $c(\text{vitriol})=1.00\text{mol/L}$, $c(\text{dispersant})=5\text{g/L}$, temperature 90°C , aging time 30min, comminuting intension 2w/cm^3 10min.

The matting agents need be made to a water solution for finishing facilities, so two kinds matting agents were made: one is non-film-forming matting agent, which can get a good touch feeling after using, for top finishing; the other is film-forming matting agent, which is made from PU and porous silica, for bottom and top finishing. The non-film-forming matting agent was made from the porous silica and the silicon polymers, using Span80 and Tween80 as emulsifiers to make the silicon polymers emulsified, so the silicon latex was got, then put the silica into the silicon latex with high speed mill, at last the non-film-forming matting agent was got. The film-forming matting agent was made from PU and the porous silica. At fist the water-based PU latex was made, then put the silica into water-based PU latex with high speed mill, at last the film-forming matting agent was got.

In this paper, with the modern analysis method, for example, FTIR, GPC, TEM, XRD and so on, we studied on the chemical structure of the polymer and the application property, and got many useful results. The experiment indicated the aim was achieved, and we got two kinds matting agents with good performance.

Keywords: Matting agent, SiO_2 , leather finishing, precipitation method, luster

符号说明

DBP: dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯

ρ_{bulk} : 表观密度

CuKa: X 射线衍射铜靶射线

BET: Brunauer, Emmett and Teller 缩写, 气体吸附法

PAM: Polyacrylamide, 聚丙烯酰胺

BJH: Barrett-Joyner-Halenda 缩写, 等温吸附法测定孔径

S_{BET} : BET surface area, BET 法比表面积

HLB: 表面活性剂亲水亲油平衡值

附录A: 原创性声明及关于学位论文使用授权的声明

原创性声明

本人郑重声明: 所呈交的学位论文, 是本人在导师的指导下, 独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外, 本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体, 均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名: 张哲 日期: 2007年5月

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解陕西科技大学有关保留、使用学位论文的规定, 同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版, 允许论文被查阅和借阅; 本人授权陕西科技大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索, 可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名: 张哲 导师签名: 张晚增 日期: 2007年5月

1 文献综述

1.1 概述

消光的表面特征并不是现代的发明。早在 18 世纪就有人对家具表面的消光效果感兴趣了。在那个年代,要获得类似蛋壳效果的消光面都需要很多的手工来完成,比如,打磨干燥的油漆表面就需要用到很细的砂粒和刷子。

日常生活中具有消光效果的物品随处可见:在家中,在上班的路上,或在夜幕下的餐馆里都可见其踪影。室内家具多采用了消光表面。

当面临是选择亮光的还是消光的效果时,我们不仅仅局限于时尚和外观需求。实践证明,易清洁性、光亮效果及触摸感觉等方面的要求也影响着我们的选择。当我们抵达办公室,不论是驾车,乘公共汽车还是坐火车,都会发现各类交通工具的内部装饰面基本是消光的。从安全和感觉舒适的方面考虑,学校的黑板都是采用消光表面避免刺眼。轿车的内部也采用这类设计,一些经济实用的装置以及内部的装饰为了安全考虑均采用了不刺眼的消光漆。

经济实用是选择消光状态的另一个重要因素。比如,当某些基材被擦伤、有轻微凹坑以及弄脏时,采用消光涂料可以掩饰这些缺陷,而光亮的涂层却难以掩盖此类瑕疵。

1.2 消光的原理

消光就是采用各种手段破坏涂膜的光滑性,增大涂膜表面微观粗糙度,降低涂膜表面对光线的反射。

光线射到物体表面上时,一部分会被物体吸收,一部分会发生反射和散射,还有物体表面上时,一部分会被物体吸收,一部分会发生反射和散射,还有部分会发生折射。反射强度取决于表面的平整度。例如镜子,众所周知对光线反射率高,其表面十分光亮。相反地,微观粗糙的漆膜表面散射光线,只反射部分光线。物体表面的粗糙度越小,则被反射的光线越多,光泽度越高。相反如果物体表面凹凸不平,被散射的光线增多,导致光泽度降低。其情形如图 1 所示^[1]。

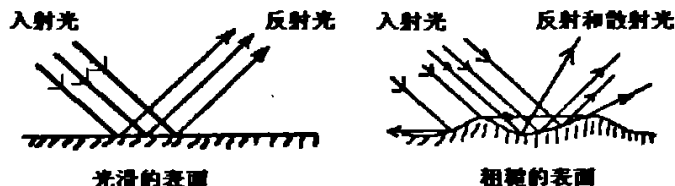


图 1-1 表面粗糙度对光线的影响

Fig 1-1 The effect on light by surface roughness

物体表面光泽和物体表面的粗糙程度紧密相关。通过研究人们发现表面粗糙度与表面光泽之间的关系可以通过公式(1-1)获得。

$$\ln\left(\frac{I_r}{I_0}\right) = -16\rho^2 s^2 \frac{\cos^2\theta}{\lambda^2} \quad (1-1)$$

式中:

I_r ——表示反射光强度;

I_0 ——入射光强度;

λ ——入射光波长;

s ——表面粗糙度;

θ ——入射角。

获得完美消光效果的基本条件是将所有的入射光进行散射。漆膜表面的微观粗糙程度是使入射光线散射的根本原因。因此,表面粗糙度 s 作为影响消光效果的因素显得尤为至关重要。

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2} \quad (1-2)$$

表面粗糙度 s 是指表面各处高度的标准偏差。表面的凹凸不平能够增加表面粗糙度,但为了不影响观感效果,过高的表面粗糙度并不合适,控制合理的表面粗糙度十分重要。既要有效的降低光泽,同时又不产生过大的表面粗糙感是十分关键的^[1]。

1.3 消光材料的种类

a 无机消光剂

硅藻土、高岭土、二氧化硅、钛白粉(金红石)等都是专门用作消光材料,它们属于无机填充型消光剂。在涂膜干燥时,它们的微小颗粒会在涂膜表面形成微粗糙面,减少光线的反射,获得消光效果。

无机消光剂具有容易获得、消光效果优良、价格便宜等优点,使用较为普遍。但几种无机材料作为消光剂,均有若干缺点,目前,最常用的消光剂是合成的微粉化多孔二氧化硅。这是因为通过一系列先进的生产工艺使合成的微粉化多孔二氧化硅具有高效消光性、极佳的透明度和易分散性,对涂膜的其它性能影响最小^[1]。

b 有机消光剂

此类消光剂主要包括蜡类消光剂^[4]以及有机聚合物消光剂^[9]等。

蜡是使用较早、应用较为广泛的一种消光剂,属于有机悬浮型消光剂。在涂饰完成后,随着溶剂的挥发,涂膜中的蜡析出,以微细的结晶悬浮在涂膜表面,形成一层能散

射光线的粗糙面,从而起到消光作用。但是,随着基础化学工业的发展和世人对蜡性能的要求不断提高,现在除了高熔点矿物蜡外,人们已经很少将天然蜡作为消光材料,取而代之的是合成高分子蜡,如聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、聚四氟乙烯蜡以及它们的改性衍生物,具有消光、防粘、防水等多种性能,手感也较好。

聚合物消光剂大多是乙烯基类微球^[6],是通过合成而制备出消光树脂,利用它和其它树脂共同成膜而低光泽。但由于此类消光剂成本太高,以及其消光能力比较有限等问题,使用量较少^[7]。

1.4 二氧化硅消光材料简介

1.4.1 二氧化硅消光剂的特点

天然二氧化硅、微粉化或沉淀法蜡、一些诸如滑石粉之类的填料等,作为消光剂均存在若干缺点。合成的微粉化多孔二氧化硅由于通过一系列先进的生产工艺,使合成的微粉化二氧化硅不仅在消光性上大大提高,同时也提高了其使用性能,对漆膜的其它性能影响最少。

涂层要形成微细的粗糙表面必须具备两个条件:一是漆膜中存在大量粒径适宜的消光剂颗粒,二是涂膜干燥过程中产生体积收缩。涂料中所使用的消光剂应能满足以下基本要求:

(1) 消光剂的折光指数应尽量接近成膜树脂的折光指数^[8](大多数树脂的折光指数在 1.4~1.6 参见表 1-1);

(2) 耐磨、抗划痕性;

(3) 良好的分散和再分散性能^[9]。

无定型二氧化硅因其折射指数与涂料工业中使用的大部分树脂的折射指数相近,为 1.46,因此,无定型二氧化硅用于清漆中具有良好的光学性能,成为高档涂料消光剂的首选。影响二氧化硅消光剂的主要特性参数有孔体积(孔隙度)、平均粒径和粒径分布、表面处理等。多孔二氧化硅如图 1-2 所示^[10]:

对于给定粒径的二氧化硅消光剂来说,其消光效率随着孔体积的增大而提高。二氧化硅的平均粒径及其粒径分布对于涂料光泽度的降低起到了重要作用。对于给定涂料和涂膜厚度,在消光剂粒径与涂料干膜厚度接近时,消光效果最好,这是由于皮革涂膜较薄一般在 10 μm 左右,所以对粒径的要求也较高,一般在 1.5 μm 到 2.0 μm 之间较为合适。粒径分布越窄其消光效率也就越高。

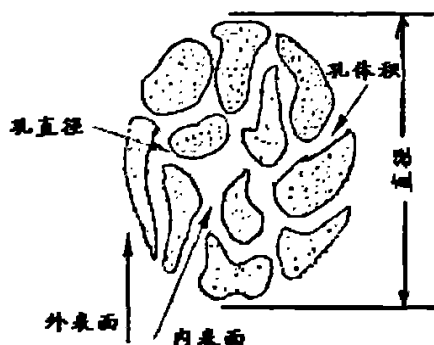


图 1-2 二氧化硅凝胶粒子示意图

Fig 1-2 Pictorial view of the silica gel

表 1-1 物质的折射率

Tab 1-1 The refractive index of materials

物质的名称	折射率	物质的名称	折射率	物质的名称	折射率
空气	1.000291	聚氯代丙烯酸乙酯	1.502	聚 2-氯-1, 3-丁二烯	1.558
水	1.33	聚氯代丙烯酸环己酯	1.532	聚己基乙烯基醚	1.460
石油	1.39	聚 2-叔丁基-1, 3-丁二烯	1.506	聚醋酸乙烯酯	1.467
乙醇	1.36	聚甲基丙烯酸异丁酯	1.477	聚丙烯酸甲酯	1.479
石蜡	1.42	聚甲基丙烯酸环己酯	1.507	聚甲基丙烯酸乙酯	1.485
大豆油	1.48	聚氯代丙烯酸异丁酯	1.500	聚丙烯腈	1.514
聚乙烯	1.49	碳酸钙	1.6	聚甲基丙烯酸己酯	1.481
聚氯乙烯	1.539	铅白	2.0	聚碳酸酯	1.585
聚四氯乙烯	1.35	水晶	1.55	聚氯代丙烯酸甲酯	1.517
聚甲基乙烯基醚	1.467	氧化锌	2.02	聚对二甲苯	1.661
聚正丁基乙烯基醚	1.456	硫化锌	2.37	聚 1,3-丁二烯	1.516
聚正戊基乙烯基醚	1.459	钛白（金红石）	2.75	聚乙基乙烯基醚	1.454
聚癸基乙烯基醚	1.463	钛白（锐钛型）	2.55	聚氧化丙烯	1.457
聚甲醛	1.48	瓷土	1.56	聚己二酰己二胺	1.530
聚甲基丙烯酸甲酯	1.490	聚偏二氯乙烯	1.63	酚醛树脂	1.54
聚甲基丙烯酸正丁酯	1.483	聚对苯二甲酸二乙酯	1.640	聚苯乙烯	1.591
聚甲基丙烯酸叔丁酯	1.464	聚 2-癸基-1, 3-丁二烯	1.490	玻璃	1.51
聚甲基丙烯酸十二酯	1.474	云母	1.58		
聚甲基丙烯酸卞酯	1.568	聚异丁基乙烯基醚	1.451		

二氧化硅经有机物表面处理,能改善其在涂料中的分散性,并能增加涂膜的抗划伤能力,防止涂料在贮存过程中出现硬沉淀,具有较好的再分散性能。二氧化硅消光剂工作原理如图 1-3 所示^[14]:

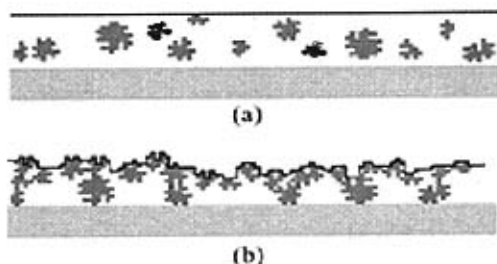


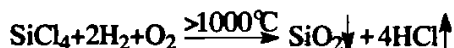
图 1-3 SiO₂消光剂工作原理图 [(a) 干燥前 (b) 干燥后]

Fig 1-3 Pictorial view of the SiO₂ matting agents[(a) before dried (b) after dried]

1.4.2 二氧化硅消光材料的制备方法

1.4.2.1 气相法二氧化硅（又称之为气相法白炭黑）

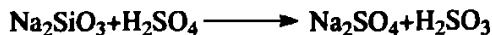
该方法是利用氯硅烷烃,经氢氧火焰高温水解制得一种精细、特殊的无定型粉体材料,其产品纯度高,平均原生粒径为 7~40nm,比表面积 50~380m²/g, SiO₂ 含量<99.8%。其主反应式及工艺流程如下^[14]:



气相法白炭黑是一种多功能的添加剂,广泛用于涂料中,可起到增稠、触变、消光作用。该产品因价格昂贵,在橡胶行业仅用于硅橡胶的补强剂,主要用于涂料、电子、粘接剂等行业中,其性能比沉淀法生产的白炭黑更好^[15]。

1.4.2.2 化学沉淀法二氧化硅

目前,白炭黑的制法大多数是采用硫酸溶液与硅酸钠溶液进行化学反应的方法。这种方法制得的白炭黑性能优良、成本也较低廉^[14]。其化学反应式及工艺流程如下:



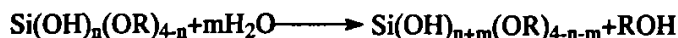
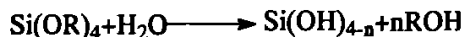
沉淀法所用原材料广泛、价廉,生产过程所需能量不涉及石油的消耗,产量大,其产品的性能较气相法差^[15]。

1.4.2.3 溶胶—凝胶法

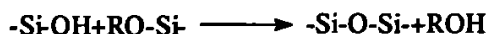
与化学沉淀法相比,溶胶—凝胶技术以其独特的性质和特点被广泛应用于超细 SiO₂ 粉体的制备。其中,以硅的金属醇盐为原料的溶胶—凝胶制备技术研究为最多。从化学

合成的角度, 将溶胶—凝胶技术从溶液状态到制备出粉体的整个过程人为地分为水解、聚合、凝胶的形成、凝胶的干燥及煅烧等几个步骤, 分述如下^[16-17]:

a 水解过程



b 失水缩聚过程



溶胶凝胶法的原料昂贵, 生产周期长, 产量低, 实际使用较少。

1.5 二氧化硅消光材料研究进展

1.5.1 国外二氧化硅消光剂的研究进展

美国 W.R.Grace Davison 公司在二氧化硅消光剂研究与生产方面一直处于世界领先水平, 其产品已形成系列化, 目前中国市场上常见到的 SYLOID®ED 系列即为他们的产品。最近在 SYLOID®ED 系列的基础上又推出了性能更加优越的新一代 SYLOID®EC 系列消光剂, 将二氧化硅消光剂的孔隙率由 SYLOID®ED 系列的 1.8mL/g 提高到 2.0mL/g。由于孔隙率的提高, 从而提高了消光剂的消光效率。

作为世界二氧化硅生产巨头之一的德国 Degussa 公司也推出自己的系列产品, 不仅推出气相法生产的 TS 系列高档二氧化硅消光剂, 还研制出以沉淀法生产的 HK 和 OK 系列高效消光剂。英国 Crosfield 公司与 Ineos 公司合并后更加大了在二氧化硅消光剂方面的研究与生产, 以他们的专利在产的 Gasil®HP 系列二氧化硅消光剂也畅销世界各地。此外还有法国 Rnodia 公司生产的“TIXOSIL”系列, 美国 PPG 公司生产的“Lo-Vel”系列, 亚洲的日本和韩国也推出自己的二氧化硅消光剂产品。

目前国外二氧化硅消光剂的发展方向主要是大孔容、易分散及高透明性、低粉尘及表面处理。如 W.R.GRACE 公司 SYLOID C-系列二氧化硅消光剂孔体积已达 2.0mL/g; SYLOID W-系列二氧化硅消光剂由于在二氧化硅的孔隙中含有水分, 这样, 高孔隙率的二氧化硅就不再吸收配方中的水分, 因而不会产生粉尘, 适用于水性涂料体系, 更符合环保涂料要求。Crosfield 公司最新产品 WP2 二氧化硅消光剂其孔体积也达 2.0mL/g, 消光效率提高 30%。PPG 公司的 Lo-Vel 2010 蜡改性二氧化硅消光剂其消光性和分散性均

得到改善,对于 UV 防水卷材涂料尤为适用,其典型的黑格曼(Hegman)指数等于 5; Degussa 公司的经有机物表面处理的 OK-500 消光剂,在涂料中极易分散,广泛用于各种高档涂料; Rhodia 公司生产的 HP34M 消光粉,吸油值每 100g 高达 380mL,粒径分布窄,并经有机物表面改性,具有高吸附力和低磨损性,消光效果极佳,涂膜具有优良的表面手感,用于高质量的家具或汽车的清漆中。

1.5.2 国内二氧化硅消光剂的研究进展

中国二氧化硅消光剂研究起步较晚,1984 年开始进行超细气凝胶的研制和生产,主要由天津化工研究设计院进行,经过 20 余年对二氧化硅性能的深入研究,积累了丰富的实验经验,开发出应用于各种涂料使用的消光剂系列产品。但在高档涂料及薄膜涂料(如皮革用消光剂)等领域的应用与国外产品还存在很大的差距,一直无法取代进口产品。近些年来中国虽然在这些方面做了许多研究工作,但大多停留在小试探索试验阶段,而且其产品的性能在分散性、储存稳定性及消光效率等方面都难以与国外进口产品相比,只能在中低档涂料中作消光剂。中国也曾用微粉蜡与超细二氧化硅进行机械混合的方法生产改性品种,但未获成功,使用效果不佳,表面修饰处理的品种在中国还是一项空白。

1.5.3 国内外的技术差距

(1) 产品微孔结构控制上差距明显。中国产消光剂产品的总孔容虽然也达到 1.2mL/g~1.6mL/g,但产品孔分布较为分散,而国外产品孔分布较为集中,因微孔和部分超大孔不具有消光作用,故其消光效果和国外产品相比尚显不足。

(2) 产品粒径分布较宽。由于中国粉碎和分级设备和国外相比尚有差距,虽然中国产消光剂产品平均粒径和国外产品相当,但中国产消光剂粒径分布较宽,超微细部分不仅起不到消光作用,还对涂料的粘度有不良影响,而较粗颗粒则难以分散并影响其涂膜的外观及手感。

(3) 表面改性技术差距较大。国外公司的表面改性产品非常多样化,有无机改性、有机改性。有机改性在改性剂选择上也非常多样化,有硅烷偶联剂、有机硅硫醇、高分子聚乙烯蜡、四氟乙烯,还有双组分有机物协同作用,因而他们的产品适应广泛。中国产品改性仅局限于聚乙烯蜡等,无机改性产品尚未见到。

(4) 产品系列化及质量稳定性存在较大差距。国外二氧化硅消光剂品种繁多,每一家公司生产的二氧化硅消光剂都形成了系列化品种,牌号多达十几个甚至几十个,每个牌号的产品都有其详细的使用说明及应用范围,做到了产品的细微化并且产品的性能稳定、质量可靠。而中国的二氧化硅消光剂的生产厂家虽然很多,但产品性能单一,质量稳定性较差,难以满足涂料行业高品质、多元化工业生产的需要^[10]。

1.6 皮革消光剂特点

皮革消光剂其中之一是以二氧化硅消光材料为主制成的^[19]，有非成膜型与成膜型涂饰剂两种，作为皮革消光油而广泛使用。

当采用二氧化硅作为皮革涂饰消光材料时对其有特殊的要求，以适合皮革涂饰需要。影响二氧化硅消光效果的主要因素有以下几个方面：

(1) 孔隙度：高孔隙度的二氧化硅，消光效率高。

(2) 平均粒径：皮革涂膜是一种薄膜涂料，作为皮革用二氧化硅其平均粒径，应与皮革涂膜相适应，一般来说 $1.5\mu\text{m}$ 左右较为合适^[20]。

(3) 粒径分布：粒径分布过宽对消光效果有不利的影响，过细的颗粒不仅起不到消光作用，还对涂料的粘度形成不良的影响；较粗的颗粒难以分散，对涂膜的外观及手感形成不良的影响。

(4) 表面处理：对二氧化硅进行表面处理可以提高其分散稳定性，可以改善涂饰后皮革的手感。

同时，皮革涂饰剂大多为水性体系，因此所选用的消光材料必须容易在水性体系中分散。目前，皮革消光剂大多制备成一种水性分散液形式，便于使用以及于其它涂饰材料混合^[21]。

1.7 本课题研究的目的和意义

皮革的观感是表达其质量的重要指标之一。除色彩外，光泽是被人们首先感受的性能。皮革的涂饰并非总是要求高光泽的，有时也需要涂膜是平光的，即无光的。在当代皮革制品的消费中，崇尚自然风格，追求真皮感是一种时尚，消光涂饰后的涂膜具有更柔和、自然、优雅的外观，同时，消光对皮革表面的某些伤残还起到遮盖作用，因此具有真皮感的无亮度或弱亮度的皮革需求量越来越大。消光剂的使用可以降低革面的光泽，消除涂层过于光亮而产生的塑料感，赋予皮革自然的外观感觉^[22]。

综上所述，皮革消光剂在皮革涂饰中有着极其重要的作用。好的消光剂能够提供涂膜以优异的消光效果，同时，不对涂膜产生其它不良影响。所以，皮革消光剂的制备和应用研究有着实际意义。

1.8 本论研究的内容

利用沉淀二氧化硅的微粒能在涂膜中产生的消光的原理，制备一种合适皮革涂饰用的二氧化硅消光材料，将其与一种水分散乳液按一定的比例复配制成皮革消光剂，并将其应用于实际涂饰中检验其应效果。

(1) 皮革涂饰用二氧化硅消光材料的制备，其具有以下特点：

a 制备方法简单设备要求低；

b 高孔隙率多孔性高消光性；

c 表面改性易于分散；

d 粒径及粒径分布合适。

(2) 以二氧化硅消光材料为主体制备出两种皮革涂饰用水分散液：

a 以二氧化硅+硅油为主体的非成膜型消光助剂。使用后除能提供理想消光效果，同时还能赋予涂膜以良好的手感。

b 以二氧化硅+水性聚氨酯为主体的成膜型消光光油。可应用于底、顶层涂饰使用，具有一定遮盖性^[4]。

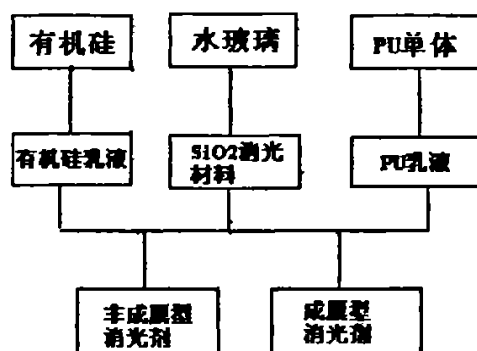


图 1-4 消光涂饰剂制备流程图

Fig 1-4 Process flow diagram of the matting agents preparation

1.9 本论文的创新之处

(1) 制备一种适合皮革涂饰使用的二氧化硅消光材料，产品具有消光效率高、粒径及粒径分布合理、使用性能优良等特点，其应用性能优于市售同类产品。

(2) 对二氧化硅消光材料进行化学改进，提高产品的物理性能。

(3) 系统研究多孔二氧化硅制备过程中各影响因素对产品性能的影响。

2 多孔二氧化硅消光材料的制备

2.1 实验材料及仪器

2.1.1 主要化学试剂

表 2-1 主要化学试剂

Tab 2-1 The primary chemical reagents

实验原料	规格	生产厂家
聚丙烯酰胺	分析纯	天津科蜜欧化学试剂有限公司
过硫酸钾	分析纯	天津化学试剂厂
水玻璃（硅酸钠）	工业级（模数 3.3）	陕西三新化工原料有限公司
硫酸	分析纯	西安化学试剂厂
氯化钡	分析纯	西安化学试剂厂
邻苯二甲酸二丁酯	分析纯	天津化学试剂厂
六偏磷酸钠	分析纯	天津化学试剂厂
无水乙醇	分析纯	西安三蒲精细化工厂
消光粉	SD520	北京航天赛德粉体有限公司
丙烯酸涂饰剂	RE2350	上海皮尔卡乐

2.1.2 设备及仪器

表 2-2 设备及仪器

Tab 2-2 Equipments and instruments

仪器名称	型号	生产厂家
温度控制仪	WMZK-10	上海医用仪器厂
电动搅拌器	JJ-1	深圳市沙头角国华仪器厂
电子天平	GB3002	瑞士 E.Mettler
酸度计	pHS-25	上海精密科学仪器有限公司
循环水真空泵	SHJ-1	河南巩义裕华仪器厂
电热鼓风干燥箱	101	黄骅市卸甲综合电器厂
离心喷雾干燥塔	RGWL01-5	昌泰食品机械有限公司
超声波粉碎机	JY92-II D	宁波新芝生物科技股份有限公司
旋转粘度计	DV-II+	美国 BROOKFIELD
凝胶色谱仪	515HPLC-2414RID	美国 waters 公司

马弗炉	RMF 系列	上海博鑫科技有限公司
电动离心机	800B	上海公私合营鑫昌医疗器械厂
粒度分布测定仪	SKC2000	日本 SEISHIN 株式会社
白度仪	WSD-III	北京康光仪器有限公司
红外光谱仪	VECTOR22	德国 BRUKER
X 射线衍射仪	D/max2200pc	日本理学
光泽计	GM	杭州轻通仪器开发公司
吸附测定仪	ASAP2010	美国麦克公司
多功能材料实验机	GT-TS-2000S	高铁科技股份有限公司
磁力搅拌器	78-1	上海南汇电讯器材厂
透射电镜	JEM-3010	日本 JEOL
多媒体显微镜	CH30RF200	日本 OLYMPUS 产

2.2 聚丙烯酰胺分散剂的制备与检测

2.2.1 聚丙烯酰胺的降解

向三口烧瓶中加入适量的水,称取一定量的聚丙烯酰胺,搅拌下缓慢的加入到三口烧瓶中,水浴加热到一定温度;按聚丙烯酰胺质量的 20%称取 K₂SO₄,事先溶解在少量水中,然后缓慢的加入到三口烧瓶中,恒温反应一定时间后测定溶液粘度。

2.2.2 降解聚丙烯酰胺粘度的测定

采用美国 BROOKFIELD 型旋转粘度计,用 1 号转子在同一转速(60rpm),温度为 30℃时测定上述溶液的旋转粘度 η 。

2.2.3 降解聚丙烯酰胺相对分子量的测定

采用美国 Waters 公司凝胶色谱仪测定降解后聚丙烯酰胺的分子量。

实验条件: 515HPLC-2414RID; 流动相: 水; 流速: 1mL/min; 检测温度: 30℃;

标准样品: 聚乙二醇。

2.3 沉淀法多孔二氧化硅的制备与检测

2.3.1 沉淀法多孔二氧化硅制备实验

在水玻璃 Na₂SiO₃ (模数 3.3) 溶液中加入适量聚丙烯酰胺分散剂,使分散剂浓度达到规定值,加热至反应温度,在不断搅拌下滴加硫酸溶液,中和至 pH=8,老化一定时间,再调节 pH=4。沉淀物经过滤、洗涤、粉碎和干燥后,进行物理性能测试。

2.3.2 外观的测定

通过目测,观察产品外观颜色及形态。

2.3.3 加热减量和灼烧失量的测定

a 加热减量的测试^[24]

仪器：烘箱

1) 测定步骤

称取样品 2g (称准到 0.1mg)，放入已灼烧恒重的瓷坩埚中并置于烘箱中，于 105℃ 烘箱中烘至恒重，取出放入干燥器中冷却并称量（精确至 0.1mg），失量为水分。

2) 计算

加热减量 X_1 (%)按式(2-1)计算：

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} = \frac{(m + m_0) - m_2}{m} \quad (2-1)$$

式中：

X_1 ——试样加热减量，%；

m ——称取样品重量，g；

m_0 ——瓷坩埚重量，g；

m_1 ——加热前瓷坩埚和样品总重量 ($m_1 = m + m_0$)，g；

m_2 ——加热后瓷坩埚和样品总重量，g。

3) 允许误差

平行测定结果的绝对差值不大于 0.20%。

b 灼烧失量的测定^[25]

1) 仪器：

马弗炉

2) 测定步骤

将上述在 105℃ 下干燥至质量恒定的样品连同坩埚一放入 1000±25℃ 的马弗炉中灼烧至质量恒定，取出置于干燥器中冷却并称量（精确至 0.1mg）。

3) 计算

灼烧失量的含量 X_2 (%) 按式 (2-2) 计算：

$$X_2 = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_0} \quad (2-2)$$

式中：

X_2 ——样品的灼烧减量，%；

m_3 ——灼烧后坩埚和样品总重，g。

4) 允许误差

平行测定结果的绝对差值不大于 0.20%。

2.3.4 DBP (邻苯二甲酸二丁酯) 吸收值测定^[26]

1) 仪器

微量滴定管：最小分度值为 0.02cm³

分析天平：精确至 0.1mg

玻璃板：170mm×140mm

玻璃棒：直径 Ø7~8mm

2) 试剂

邻苯二甲酸二丁酯：分析纯

3) 试验条件

实验过程中室温控制在 25±2℃；

试验前试样应在 105±2℃下干燥 1 小时。

4) 实验步骤

① 称取干燥试样 1g (称准至 0.001g)，置于玻璃板上，以较快的速度滴加邻苯二甲酸二丁酯。

② 当滴加到相当于试样吸收值的三分之二用量时，用玻璃棒轻轻调和，使邻苯二甲酸二丁酯与试样浸润均匀。然后不断滚压，使粒状试样全部破碎。

③ 以较慢的速度继续滴加邻苯二甲酸二丁酯并不断滚压。

④ 当试样与邻苯二甲酸二丁酯混合物出现小条状或小块状时，可将试样全部滚至玻璃上，同时玻璃板上不出现油迹时即为终点。

⑤ 吸收值以 1g 试样所吸收的邻苯二甲酸二丁酯的体积 (cm³/g) 表示。

⑥ 重复试验两次，每次实验结果之差不得超过 0.13 cm³/g，每次操作应在 5min~7min 内完成。

5) 计算

DBP 吸收率按式 2-7 计算：

$$\text{DBP 吸收率} = \frac{V_{\text{DBP}} \times 100}{G} \quad (2-3)$$

式中：

DBP 吸收率——mL · 100g⁻¹；

V_{DBP}——每次测试所用的邻苯二甲酸二丁酯体积，mL；

G——每次测试所用的二氧化硅质量，g。

2.3.5 表观密度的测定^[27]

1) 仪器设备

电动离心沉降器（800B 型）和 10mL 刻度离心试管（刻度分度 0.2mL）。

2) 测定步骤

将干燥、洁净的刻度离心试管称量得 m_1 （称准至 0.01g，下同），往试管内加入经 105℃干燥 1h 的样品至 10mL 后，再称量得 m_2 ，然后将试管插入离心沉降器内。在转速 1000rpm 条件下离心沉降 20min，取出，将倾斜面轻轻括平，读取试样体积 V 。

3) 计算

表观密度 ρ_{bulk} （g/mL）按式（2-4）计算：

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad (2-4)$$

式中：

ρ_{bulk} ——表观密度，g/mL；

m_1 ——刻度离心试管的质量，g；

m_2 ——刻度离心试管和样品总量，g；

V ——离心沉降后样品的体积，mL。

2.3.6 水萃取液 pH 值的测定^[28]

1) 仪器

酸度计 pHs-25（精度为 0.1pH/格）。

2) 测定步骤

称取试样 5g（称准至 0.01g）置于 150mL 烧杯中，加入 100mL 蒸馏水，充分搅拌 3min~5min，静止，过滤，用酸度计测定悬浮液的 pH 值。

2.3.7 粒径及粒径分布的测定

1) 仪器

SKC2000 粒度分布测定仪（日本）

2) 试剂和溶液

六偏磷酸钠：分析纯

3) 测定步骤

① 将六偏磷酸钠配制成 0.2% 的溶液，作为分散液；

② 称取约 0.2g 的二氧化硅样品，放入 20mL 的分散液中；

③ 将上述液体置于磁力搅拌器上，搅拌约 40 分钟，制成悬浮液；

④ 开启粒度分布仪，输入二氧化硅的密度（2.2g/cm³）、分散液的密度计粘度，测

量并打印数据。

2.3.8 白度的测定^[29]

1) 仪器

白度仪 (WSD-III), 北京康光仪器有限公司。

2) 测定步骤

将试样均匀地装入试样皿中, 用光洁的玻璃板覆盖在试样表面上, 压紧试样, 稍加旋转后沿水平方向移去玻璃板, 试样表面应平整、光滑。将试样皿置于白度计上测定白度值, 读准至 0.1 度, 旋转 180° 再测定一次。

3) 允许误差

同一次测定, 两次读数值之差不大于 0.4 度。

两次平行测定结果之差不大于 0.5 度, 取其算术平均值为测定结果。

2.3.9 付立叶红外光谱分析

1) 仪器

德国 BRUKER 公司 VECTOR22。

2) 测定步骤

试样经 KBr 压片, 进行付立叶红外光谱物性检测。

2.3.10 X 射线衍射分析

1) 仪器

D/max2200PC 日本理学公司。

2) 实验条件

CuK α , 40kV $\times$ 40mA, 扫描速率: 8°/min, $\lambda = 1.54\text{\AA}$ 。

2.3.11 透射电镜观察分析

1) 仪器

JEM-3010 日本 JEOL。

2) 操作步骤

在本课题的研究中, 二氧化硅溶胶的生成非常关键, 分析中将一定量的二氧化硅样品分散在乙醇溶液中, 配制成浓度适宜的悬浮液, 在超声波分散器中进行分散, 然后将其滴在专用的微栅膜上, 烘干, 待用。在透射电镜上观测二氧化硅样品的形貌、粒度、分散情况, 同时得到其电子衍射图。

2.3.12 氮气吸附法测定比表面积及孔径孔容^[30]

1) 仪器

ASAP2010 美国麦克公司

2) 操作步骤

将样品在 500℃煅烧后，经氮气吸附法测定 BET 比表面积和孔径孔容大小。

2.3.13 应用性能检测

2.3.13.1 成膜光泽检测

1) 仪器

GM 光泽仪 杭州轻通仪器开发公司

2) 操作步骤

测定产品添加量对涂膜光泽度以及力学性能影响。选用产品市售 SD520（北京航天赛德粉体有限公司提供）与实验所制产品做性能对比实验。

选用皮尔卡勒产品 RE2350（固含量 30%）作为成膜剂，测定两产品对丙烯酸涂饰剂所成涂膜光泽性能的影响。

每次称取 100gRE2350 成膜剂，分别加入质量分数（以成膜剂含量计）为 0%、2%、4%、6%、8%、10%、12%二氧化硅消光粉。

在高速剪切乳化剂分散下 15min。

取 4g 涂于黑色玻璃板上，室温干燥 3 天。

利用光泽计测定各涂膜光泽度，设定未加入二氧化硅消光粉的涂膜光泽度为 100。

2.3.13.2 成膜拉伸断裂伸长率

1) 仪器

多功能材料试验机 TS-2000 高铁科技股份有限公司。

2) 操作步骤^[31]

① 制样：按 QB/T2710-2005 要求将涂膜制成哑铃型标准试样，以备试验使用。

② 测定膜厚度后，用多功能材料试验机测定断裂伸长率，其拉伸速度为 200mm/min。

3) 计算

在测定试样拉伸强度的过程中，当试样被拉断时，立即记录试样的长度。

$$E = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2-5)$$

式中：

E——断裂伸长率（%）；

L——试样断裂时受力部分的长度（mm）；

L₀——试样原始长度（mm）。

2.4 结果与讨论

2.4.1 多孔二氧化硅消光材料制备工艺路线

制备二氧化硅的方法较多,本实验以廉价的水玻璃硅酸钠作为原材料,采用化学沉淀法制备多孔二氧化硅。

首先通过降解的方法,制取获得合适相对分子量聚丙烯酰胺(PAM)作为分散剂;然后利用聚丙烯酰胺分散剂在溶液中特殊的稳定特性,以硫酸为酸化剂,在反应器中制备沉淀二氧化硅;再利用超声波粉碎方法,获得理想的粒径及粒径分布,通过喷雾干燥制得适合皮革涂饰使用的多孔二氧化硅消光材料。

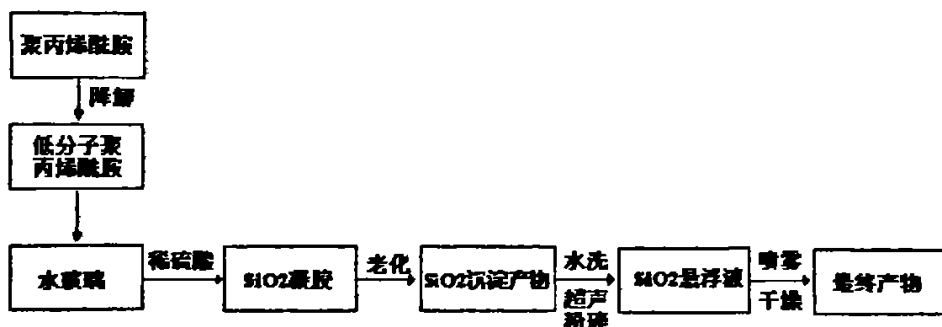


图 2-1 多孔二氧化硅消光材料的制备流程图

Fig 2-1 Process flow diagram of porous silica matting materials preparation

2.4.2 聚丙烯酰胺分散剂的制备原理

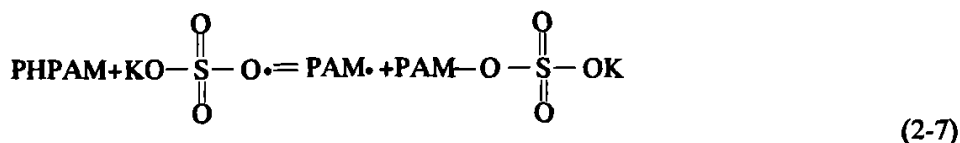
丙烯酰胺单体由于反应活性高,通常的聚合方法难以获得相对分子量较低的聚合物,作为分散剂使用。本实验采用化学降解法,将相对分子质量为 Mw500 万的聚丙烯酰胺降解到理想相对分子质量,将这一产物作为二氧化硅反应过程中的分散稳定剂使用。

化学降解聚丙烯酰胺机理:

第一步,热氧化剂在一定温度下加热分解产生自由基,如公式(2-6)所示



第二步,自由基进攻聚丙烯酰胺分子链,将相对分子量较高的聚丙烯酰胺降解为相对分子量较低的产物,如公式(2-7)所示^[24]。



2.4.3 影响聚丙烯酰胺降解的因素

2.4.3.1 温度对聚丙烯酰胺降解的影响

在室温下 PAM 水溶液比较稳定,然而在空气条件下它们的化学耐热性并不好,温和地升温就会出现明显的聚合物降解现象。朱麟勇等人的研究结果表明(如 Fig2-2 所示),在 50℃时 PAM 水溶液的粘度随时间发生明显下降,这种粘度降低的趋势随温度升高而加快。不同温度条件下溶液粘度下降的半衰期(即粘度保留率到达一半的老化时间)分别为 117h (50℃)、20h (70℃)和 2.6h (90℃),表明温度对 PAM 的热氧化降解速率起着重要作用。值得指出,在较高温度(90℃)下,短时间就可使 PAM 溶液粘度损失 80%以上。另外,在不同温度下由初期反应速度求得反应活化能为 38kJ/mol,这表明在空气条件下 PAM 在水溶液中热降解反应活化能较低,容易产生化学降解反应引起溶液粘度下降^[30]。

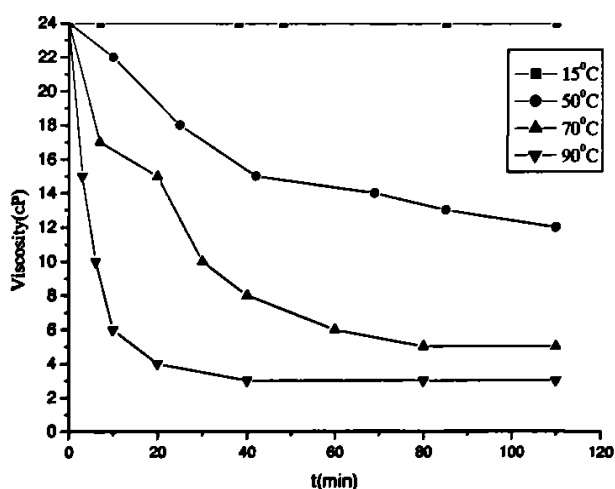


图 2-2 聚丙烯酰胺水溶液在不同温度下降解曲线

Fig.2-2 The degradation curves of PAM aqueous solution at the various temperature

2.4.3.2 过氧化剂浓度对聚丙烯酰胺降解的影响

由图 2-3 可见^[34]: 尽管所加过硫酸钾浓度不同,但聚丙烯酰胺在水溶液中的降解趋势是相似的。在降解反应的最初 2h 以内,聚丙烯酰胺的分子质量和粘度急剧下降,此后分子质量和粘度的变化均趋于平缓。在相同降解反应时间内,随着过硫酸钾浓度的增加,聚丙烯酰胺分子质量和溶液粘度降低的幅度则增大,这说明降解程度在提高。

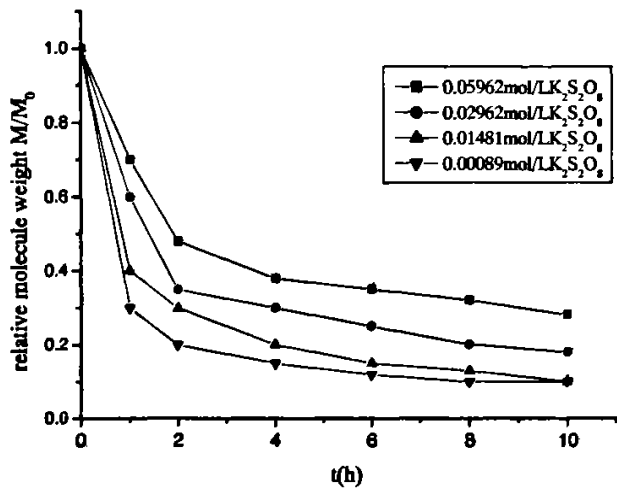


图 2-3 K₂S₂O₈ 浓度对 PAM 分子量影响

Fig 2-3 The effect on the PAM molecular weight by the K₂S₂O₈ concentration

2.4.3.3 降解时间对聚丙烯酰胺的影响

由于聚丙烯酰胺的降解过程属于自由基引发降解，所以在降解的最初几小时即可达到稳定状态，随后降解基本趋于平缓，分子量和粘度损失不大。从反应速率上看，自由基反应较快，而一般化学反应速率与反应活化能关系很大（参见表 2-3^[34]）。

表 2-3 反应时间与粘度损失 G 的关系

Tab 2-3 the relation between reaction time and viscosity lost (G)

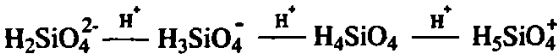
T	5min	0.5h	2h	6h	10	1d	3d
G/%	83.3	85.0	85.4	88.3	90.0	93.3	95.0

由表 2-3 可见，虽然随反应时间的延长，年度损失 G 值增大，但在最初的 5min 里就达到了 83.3%，说明该体系是以自由基反应为主的快速反应。

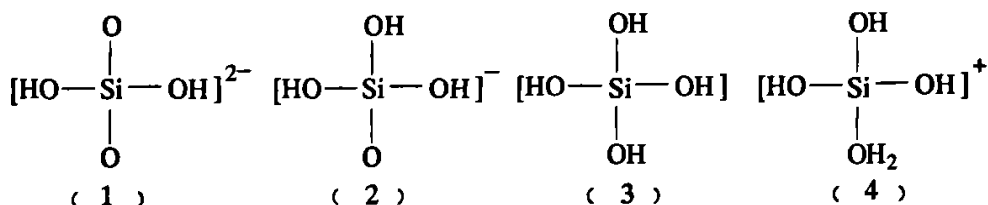
2.4.4 沉淀二氧化硅制备原理

2.4.4.1 多孔二氧化硅消光材料的生成机理

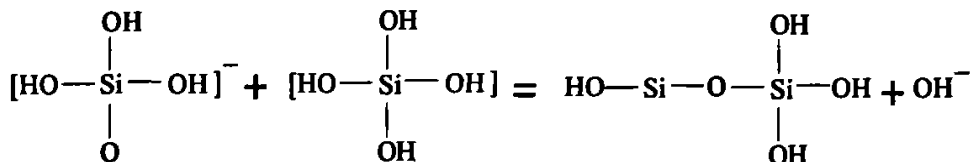
沉淀白炭黑的制备，通常以水玻璃（Na₂SiO₃）和硫酸为原料聚合而得，在水玻璃溶液中不存在简单的偏硅酸根离子 SiO₂⁻³，偏硅酸的实际结构式为 Na₂(H₂SiO₄)和 Na₂(H₃SiO₄)。因此,在溶液中的负离子只有 H₂SiO₄²⁻和 H₂SiO₄⁻，这两种负离子在溶液内随着外加酸浓度的增高而逐步与 H⁺结合，即：



其结构式分别为



原硅酸(3)和负1价的原硅酸离子(2)反应,生成硅酸的二聚体,即^[36]:



二聚体又可进一步与原硅酸离子(2)作用生成三聚体,四聚体等多硅酸。在形成多硅酸时, Si-O 与 Si 链也可在链的中部形成,这样可得到支链多硅酸,多硅酸进一步聚合便形成胶态二氧化硅,也就是通常所说的二氧化硅溶胶(如图 2-4 所示)。

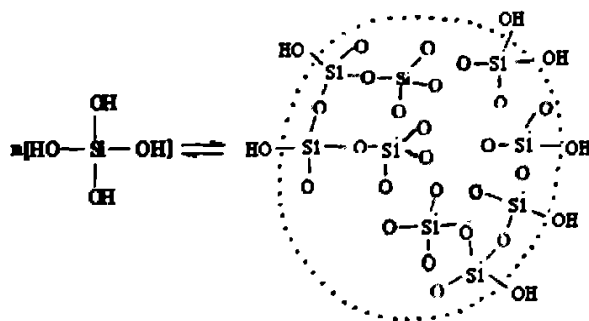


图 2-4 二氧化硅溶胶示意图

Fig 2-4 Pictorial view of the silica sol

研究表明,胶态二氧化硅质点是由无序排列的硅氧四面体组成,粒子内部无孔隙,表面被-OH 基覆盖。根据反应溶液体系不同的 pH 条件,胶体粒子表面带有不同的表面电荷和不同程度的溶剂化膜,它的稳定程度也各不相同。

上述的胶态二氧化硅质点就是沉淀的二氧化硅原生粒子,它的粒径大小是决定沉淀白炭黑物化性能的重要指标。一次粒子(原生粒子)凝聚构成二次粒子(图 2-5),二次粒子堆积为聚集态,即为凝胶。由于一次粒子凝聚时,不是按密堆积方式而是杂乱地排列,所以在二次粒子中形成各种不规则的空穴^[37]。

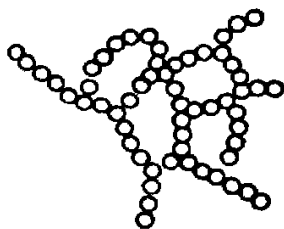


图 2-5 二氧化硅凝胶示意图

Fig 2-5 Pictorial view of the silica gel

根据 DLVO 理论, 胶体悬浮的稳定性决定于粒子内范德华引力和固液界面的双电层排斥力。胶体溶液的特征是胶粒会自动聚集为大颗粒, 故属不稳定体系。胶粒的布朗运动促使胶粒互相接触而聚集, 但是任何一种溶胶的胶粒都带有相同符号的电荷, 其排斥作用阻碍胶粒彼此的接触, 而使胶体又具有动力学稳定性。凡能降低胶粒之间吸引位能或增加胶粒之间的排斥位能的因素, 可导致胶体的稳定性增加; 反之, 导致胶体的不稳定^[39]。

为了获得一种稳定的二氧化硅沉淀, 在反应过程中加入高分子分散剂, 高分子吸附在胶体表面起到了空间位阻效应, 能够提高二氧化硅溶胶的稳定性。如图 2-6, 超分散剂的分子结构按其具有的功能和性质可分为两段: 锚固段(A 段)和溶剂化段(B 段)。A 段是带有多个锚固基团(如-R₂、-NR₃⁺、多元醇及聚醚等)的聚合物链。它们通过离子键、共价键、氢键以及范德华力相互作用, 紧紧地吸附在固体微粒表面, 防止超分散剂脱附。B 段为聚酯、聚醚、聚烯烃以及聚丙烯酸酯等聚合物链^[39]。

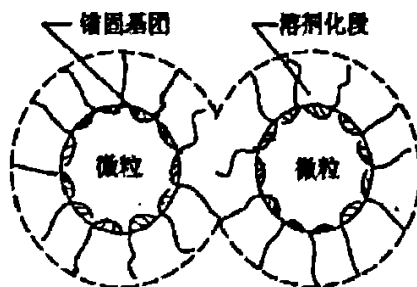


图 2-6 超分散剂作用机理示意图

Fig 2-6 Pictorial view of the Hyperdispersants working mechanism

超分散剂的稳定机理主要有两种理论, 即: 静电稳定机制和空间位阻稳定机制。静电稳定机制是超分散剂发生电离, 而在纳米微粒表面形成双电层, 并通过静电斥力使纳

米微粒稳定存在于介质中；空间位阻稳定是以超分散剂在纳米微粒表面形成牢固的吸附，并具有足够的吸附层厚度（>1nm~10nm）和完整的覆盖层为理论基础^[40]。

超分散剂是一类新型的聚合物型分散助剂，常用于纳米微粒在水性介质中的分散。它是针对体系而特殊设计的分散助剂，对温度、pH 值以及体系中的杂质离子不敏感，表现出优良的分散效果。

2.4.4.2 多孔二氧化硅制备过程中反应温度的选择

反应温度对二氧化硅生成过程有着直接影响，在较低的温度下，二氧化硅很难成核，难以形成颗粒沉淀，不利于制备，但温度过高也不利于沉淀生成过程的控制，而且温度过高也增加了能耗。

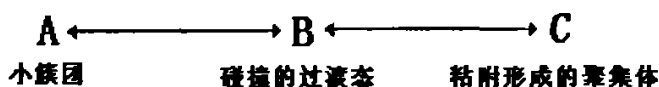


图 2-7 二氧化硅沉淀的碰撞产生过程示意图

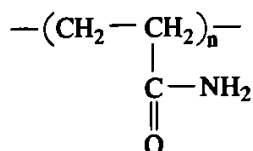
Fig 2-7 Pictorial view of the silica precipitation forming by collision process

由图 2-7 可以看出：从 A 到 B 的过程主要由布朗热运动决定，温度升高将导致更频繁的碰撞，从而加快聚集增长的速度，当聚集达到一定程度，生成物就会以沉淀形式产生。

2.4.4.3 多孔二氧化硅制备过程中分散剂的选择

本研究通过制备一种低分子量聚丙烯酰胺分散剂，作为实验过程中二氧化硅溶胶的稳定剂，控制反应过程有序进行，避免造成二氧化硅过度凝聚和硬沉淀产生。高分子化合物吸附在溶胶粒子的表面上，形成以成高分子保护膜，包围了胶体粒子，把亲液性基团伸向水中，并具有一定的厚度，所以当胶体质点在相互接近时，它们之间的吸引力就大为削弱，而有了这一层粘稠的高分子膜，还增加相互排斥力，增加了胶体的稳定性。由于聚丙烯酰胺分散剂在 SiO_2 表面吸附作用，使得所制备的二氧化硅具有再分散性，起到了表面改性的作用，提高了二氧化硅的应用性能。

SiO_2 由于有大的比表面和表面原子配位不足，与普通 SiO_2 相比有较强的吸附性，聚丙烯酰胺是含有酰基的高聚物，其基团不带电荷，是高度极化的原子团，分子式如下^[41]：



其中：C=O, C-H, C-N 和 N-H 都是强极性键 SiO_2 与高分子分散剂 PAM 间可通过

氢键、范德华力、偶极子的弱静电引力产生吸附，其中以氢键形成结合为主：

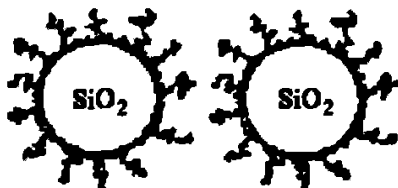


图 2-8 二氧化硅吸附聚丙烯酰胺示意图

Fig Pictorial view of the PAM adsorbed by SiO₂

2.4.4.4 多孔二氧化硅制备过程中分散剂相对分子量的选择

高分子表面活性剂是指那些分子量在数千以上，并具有表面活性功能的高分子化合物。

由文献[42]可知，聚合物链至少要含有 65 个以上的碳原子，才能起到有效的立体位阻作用。分散剂链过短，则与传统的表面活性剂相似，不能提供足够的位阻斥力；分子量过大则会发生“架桥”效应。一般来说，伸展在溶剂中的聚合物分散剂的分子链应含有 50~100 个碳原子，分子量 $10^3 \sim 10^4$ ，吸附前后粒子的粒径变化可达 1:2.7~1:150。

2.4.4.5 多孔二氧化硅制备过程中分散剂用量的选择

分散剂的用量过小时，一个聚合物分子链有可能连结在不同的两个或多个颗粒粒子上，只起到“架桥”的作用，导致絮凝。同时，不足量的分散剂使粒子表面仍有未被分散剂覆盖的部分存在。这些未覆盖部分相互作用，为减少表面能量而聚集，从而降低体系的分散稳定性。分散剂用量过大时，溶解在介质中的部分粒子互相缠结，同样会造成絮凝。分散剂用量进一步增大时，有足够多的卷曲形状的分散剂分子分布在粒子周围，又可起到分散作用。但此时分散剂与粒子间的结合力不够牢固，分散稳定性较差。

2.4.4.6 多孔二氧化硅制备过程中老化时间处理的选择

老化过程对二氧化硅自身结构以及孔隙结构有着较大影响，在这个过程中二氧化硅不断生成，同时也有因部分溶解而重新排列；随着老化过程进行，孔容变小，可以获得较窄的孔径及孔径分布。对沉淀物进行一定时间的老化处理，有利于加强多孔二氧化硅自身结构的强度，防止在干燥及粉碎过程中产生结构坍塌^[43]，但是，老化时间不能过长，否则对孔隙率和孔径影响较大，降低了二氧化硅的消光效率。

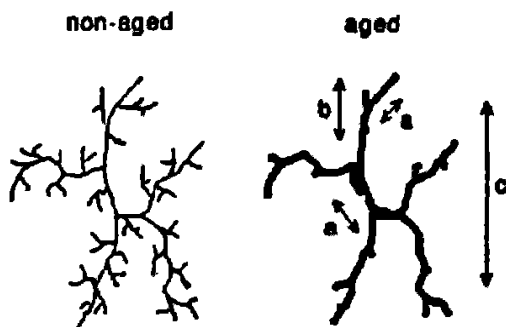


图 2-9 老化处理结果示意图

Fig2-9 Pictorial view of aging process

2.4.4.7 多孔二氧化硅制备过程中反应物浓度配比的选择

晶核的生成速度与核晶的溶解度的与溶液过饱和度的关系可用下式表现（式 2-8）：

$$V_1 = \frac{dn}{dt} K_1 \left(\frac{c-s}{s} \right) \quad (2-8)$$

式中：

V_1 ——晶核生成速率；

t ——时间；

n ——产生核晶的数目；

C ——析出物质的浓度即过饱和浓度；

S ——溶解度；

$C-S/S$ ——相对过饱和度；

K_1 ——比例常数。

胶体颗粒受以下四种力的相互制约：（1）电性符号相同的双电层斥力；（2）范德华引力；（3）渗透力；（4）布朗运动斥力。因此它在动力学上是不稳定的，这些小颗粒将进一步相互聚集，体积不断增长，最终在溶液中沉淀下来。对晶核的增长，我们可笼统认为受扩散控制，其过程可用式（2-9）表示：

$$V_2 = K_2 D(c-s) \quad (2-9)$$

式中：

V_2 ——核晶增长速度；

K_2 ——比例常数；

D——溶质分子的扩散系数；

C——溶质的过饱和浓度；（析出物质的浓度）

S——溶质的溶解度。

从式（2-9）我们可以知道，浓度 C 越大，溶解度 S 越小，则过饱和度（ $C-S$ ）越大，生成核晶的速率和核晶的增长速率就越大，但核晶增长速率受过饱和度的影响较小。如果不考虑稳定性问题，那么，核晶的生成与增长的相对速率将决定所获得粒子的大小。当 $V_1 > V_2$ 时，溶液中会形成大量核晶，所产生的粒子极小，分散度较大，有别于形成溶胶，当 $V_1 < V_2$ 时，核晶增长速度很快，因而溶液中存留的核晶少，所产生的粒子很粗，容易沉淀^[39]。

因此，考察反应物浓度对比对最终产物性能的影响是非常关键的。

2.4.4.8 多孔二氧化硅制备过程中超声波粉碎强度的选择

传统的机械粉碎技术只能制备微米或亚微米级的颗粒，而且当颗粒细化到一定程度后，出现粉碎与团聚过程共存的现象，甚至因颗粒团聚变大而使粉碎工艺恶化。超声波作为边缘学科的一门新技术，以其独特的微射流效应和空化冲击波效应而被广泛应用到各个领域。超声波和机械搅拌技术的协同作用，集合了热能、化学能和机械能 3 种能量制备纳米颗粒的优点，适用范围广泛，是一种极具发展潜力和很好应用前景的新技术。大量研究证明，功率超声的空化作用能够提高反应速度，消除局部浓度不均，刺激新相形成，而且对团聚的粉体颗粒有剪切和破碎作用。

利用超声波制备颗粒所取得的效果，远优于传统机械粉碎技术，更容易实现外观混合均匀，颗粒形貌均匀，几乎近似球形，分散性好，同时对团聚的粉体颗粒具有剪切和破碎作用^[40]。

在二氧化硅的后处理工艺过程中，对沉淀 SiO₂ 的聚积体进行充分的分散和解聚，具有很重要的意义。根据超声波在液体中能产生空化作用的原理，进行了用超声波对沉淀 SiO₂ 聚积体进行分散解聚的实验研究。一定频率的超声波振荡达到足够的强度后，强烈的空化作用就可以击碎聚积体。通过实验，找到了达到理想分散效果所需的超声频率及功率密度，为工业生产运用提供基础参考数据。

2.4.5 实验结果

2.4.5.1 聚丙烯酰胺的降解

如何防止团聚是二氧化硅合成和应用中普遍遇到的问题，由于二氧化硅溶胶颗粒表面的活性使它们很容易团聚而形成带有若干弱连接界面且尺寸较大的团聚体，为解决这一问题，通常在溶液中加入高分子分散剂，通过改变静电力的大小或空间位阻作用，实现胶体颗粒的分散稳定性。

聚丙烯酰胺是一种线型水溶性聚合物，为水溶性聚合物中应用最为广泛的品种之

一，但聚丙烯酰胺由于分子量较高（几百万~1 千万），一般常作为高分子絮凝剂使用。用聚丙烯酰胺作分散剂制备二氧化硅粉体的研究尚未见报道。本研究发现，相对较低分子量的聚丙烯酰胺是一种非常有效的分散剂。

综合考虑分散剂的分散稳定效果以及最终产品的稳定性，选择过硫酸钾氧化法降解聚丙烯酰胺，固定反应温度不变，通过控制反应时间获取不同分子量聚丙烯酰胺。

a 降解聚丙烯酰胺粘度的测定结果

聚丙烯酰胺溶液降解过程中粘度的变化结果，由表 2-4 及图 2-10 所示。

表 2-4 聚丙烯酰胺降解溶液粘度变化

Tab 2-4 Viscosity changing of the degraded PAM

降解时间 t (min)	0	5	30	60	120	180
粘度 η (cP)	139.8	19.9	13.5	13.1	12.5	11.8

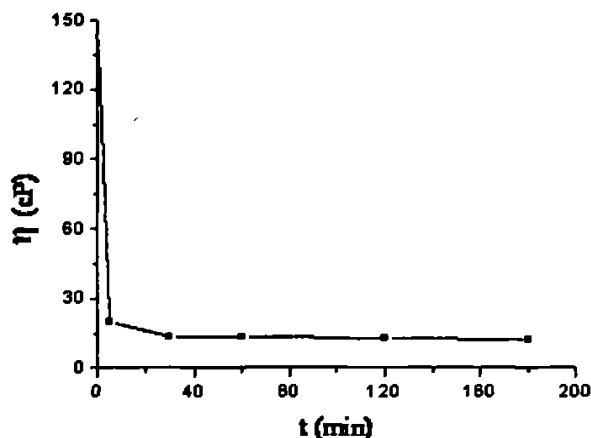


图 2-10 聚丙烯酰胺降解溶液粘度变化

Fig2-10 Viscosity changing of the degraded PAM

由表 2-4 及图 2-10 可以看出，在整个降解过程中，最初的降解反应速度是相当快的，30min 左右即降解了 90%，30min 以后降解基本趋于平缓，粘度变化趋于稳定。因此，通过降解获得低分子量聚丙烯酰胺的反应时间不必过长，反应时间对降解影响很小。可以选择降解时间为 1h、2h 和 3h 的产物作为二氧化硅的分散剂，进行对比实验，观察其分散稳定性的效果。

b 降解聚丙烯酰胺相对分子量的测定结果

由聚丙烯酰胺溶液降解粘度变化结果可知，当聚丙烯酰胺溶液降解时间在 30min~180min 之间时，溶液粘度变化趋于稳定，这也间接说明聚丙烯酰胺分子量也趋于稳定。选取 30min~180min 之间的降解溶液测定相对分子量，可以大概了解此时聚丙

烯酰胺相对分子量的变化范围。

通过凝胶渗透色谱仪测定降解 120min 时聚丙烯酰胺相对分子量, 如表 2-5 及图 2-11 所示:

表 2-5 聚丙烯酰胺相对分子量测定结果

Fig 2-5 Molecular weight of the degradation PAM

名称	保留时间 (min)	Mw	Mn	Mz	多分散性	Mz/Mw	峰面积 %
峰 1	27.114	11770	8957	13930	1.314054	1.183521	64.55
峰 2	32.423	1389	1402	1415	1.009327	1.009318	35.45

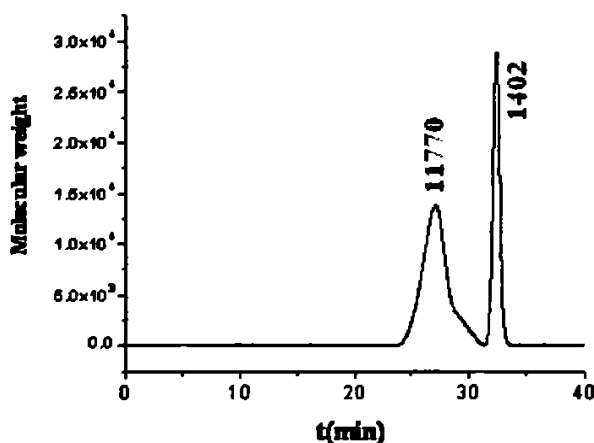


图 2-11 聚丙烯酰胺相对分子量 GPC 测定结果

Fig 2-11 The GPC results of the degradation PAM

结果表明, 降解后获得的聚丙烯酰胺分子主要为两部分, 一部分相对分子较大占了总降解产物的 64.55%, 重均相对分子量 Mw 在 11770 左右; 另一部分相对分子量较小占总降解量的 35.45%, 重均相对分子量 Mw 在 1389 左右。根据高分子分散剂对相对分子量要求, 两部分产物的分子量都达到了理想范围。

2.4.5.2 沉淀二氧化硅反应条件确定

在制备二氧化硅过程中, 各种外部因素对沉淀过程均有较大影响。为了对二氧化硅产物有一个较好的评判标准, 可以采用测定产物的 DBP 吸收率以及表观密度 ρ_{bulk} 两项参数指标, 作为二氧化硅沉淀产物的主要评价标准。

研究表明, DBP 吸收率作为重要的参数指标, 不仅可以表征产物的物理性能, 同时, 具有高 DBP 吸收率的二氧化硅, 其具有非常高效的消光效果。根据公式(2-10), 二氧化硅消光剂的表观密度 ρ_{bulk} 小, 则消光剂在涂膜中的用量就少。所以, 表观密度 ρ_{bulk} 也是一项衡量二氧化硅消光效果的重要指标^[45]。

$$m_0 = \frac{V_{\text{dry}}}{\frac{1}{\rho_{\text{bulk}}} - \frac{1}{\rho_{\text{sil}}} - V_{\text{proc}}^*} \quad (2-10)$$

式中:

m_0 ——临界二氧化硅质量分数(即二氧化硅对涂膜的消光作用达到最大值时的二氧化硅质量占涂膜的质量分数), %;

V_{dry} ——1g 成膜物质干燥时所具有的体积, mL;

ρ_{bulk} ——二氧化硅的表观密度, g/mL;

ρ_{sil} ——真实密度, g/mL;

V_{pore}^* ——1g 二氧化硅中无法被成膜物质渗入的孔体积, mL。

a 反应温度对产物 DBP 吸收率值及表观密度的影响

反应温度对二氧化硅生成过程有着直接影响,在较低的温度下,二氧化硅很难成核,难以形成颗粒沉淀,不利于制备;但温度过高也不利于沉淀生成过程的控制,而且温度过高也增加了能耗^[49]。在其它实验条件固定不变的情况下[w(硅酸钠)=9%, α (硫酸)=0.75mol/L, c(分散剂)=5g/L, 降解时间 120min, 老化处理 30min], 单独改变温度条件, 研究反应温度对产物 DBP 吸收值及表观密度两项参数指标的影响。实验结果见表 2-6。

表 2-6 反应温度对产物 DBP 及表观密度的影响

Tab 2-6 The effect on DBP value and Bulk density by reaction temperature

反应温度 (°C)	50	70	80	85	90	95
DBP 值 (mL/100g)	----	----	300	305	365	360
表观密度 (g/mL)	---	----	0.137	0.139	0.109	0.118

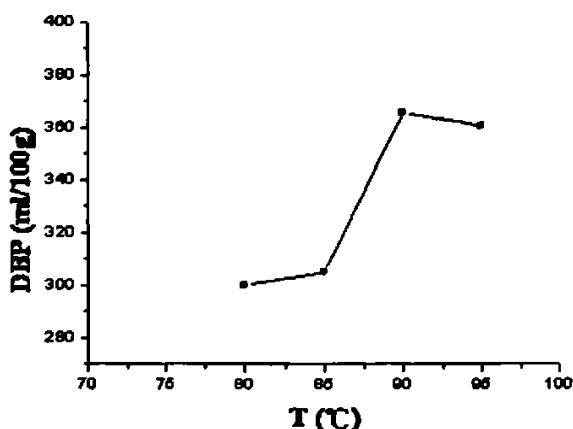


图 2-12 反应温度对产物 DBP 的影响

Fig 2-12 The effect on DBP value by reaction temperature

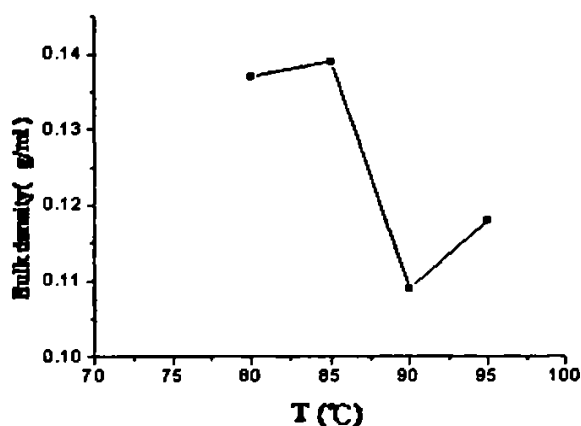


图 2-13 反应温度对产物表观密度的影响

Fig 2-13 The effect on Bulk density by reaction temperature

反应过程中首先形成的是二氧化硅溶胶，溶胶粒子在一定温度下相互碰撞，聚集成二氧化硅颗粒沉淀，温度低碰撞几率小，难以生成沉淀。实验结果表明：温度低于 80℃ 时，沉淀很难生成；当温度超过 90℃ 以后，温度对沉淀影响变小，沉淀物的 DBP 值比较稳定。所以沉淀反应的温度选择 90℃ 是合适的。

b 分散剂浓度对产物 DBP 吸收率及表观密度的影响

分散剂的加入有利于防止沉淀过程中的过度团聚^[7]，使沉淀过程便于操控。在其它实验条件固定不变的情况下[w(硅酸钠)=9%，c(硫酸)=0.75mol/L，温度 90℃，降解时间 120min，老化处理 30min]，单独改变分散剂浓度，研究分散剂浓度对产物 DBP 吸收值及表观密度两项参数指标的影响。实验结果见表 2-7。

表 2-7 分散剂浓度对产物 DBP 及表观密度的影响

Tab 2-7 The effect on DBP value and bulk density by dispersants concentration

分散剂浓度 (g/L)	3.50	4.50	5.00	5.50
DBP 值 (mL/100g)	340	355	365	260
表观密度 (g/mL)	0.122	0.115	0.116	0.158

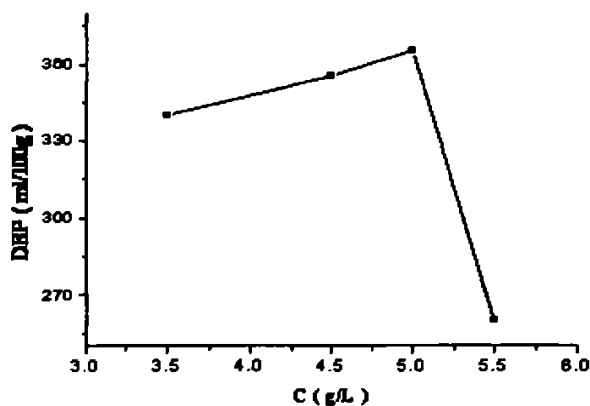


图 2-14 分散剂浓度对 DBP 吸收率的影响

Fig 2-14 The effect on DBP value by dispersants concentration

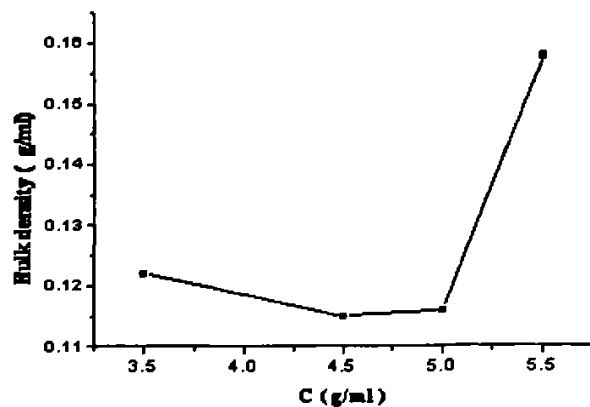


图 2-15 分散剂浓度对表观密度的影响

Fig 2-15 The effect on Bulk density by dispersants concentration

在加入聚丙烯酰胺分散剂后,聚丙烯酰胺分子吸附在二氧化硅溶胶表面形成一定空间位阻^[48],可以改善二氧化硅溶胶反应过程中的过度团聚,同时,有利于沉淀颗粒再次分散及粉碎。试验结果表明:随着分散剂浓度提高,有效抑制了二氧化硅在沉淀过程中

的团聚作用；分散剂浓度过高，会造成二氧化硅沉淀物的表观密度提高，DBP 值下降，所以分散剂的浓度应该维持在 5.00g/L。

c 分散剂相对分子量对产物 DBP 吸收率及表观密度的影响

通过控制降解时间长短，获得不同分子量的聚丙烯酰胺。分别选取降解时间为 60min、120min、180min 三组产物作为反应过程中的分散剂，在其它实验条件固定不变的情况下[w(硅酸钠)=9%，c(硫酸)=0.75mol/L，c(分散剂)=5g/L，温度 90℃，老化处理 30min]，检测降解时间对产物 DBP 吸收率及表观密度的影响。实验结果见表 2-8。

表 2-8 聚丙烯酰胺降解时间对产物 DBP 吸收率及表观密度的影响

Tab 2-8 The effect on DBP value and Bulk density by the degradation time of PAM

降解时间 (min)	60	120	180
DBP 值 (mL/100g)	285	365	315
表观密度 (g/mL)	0.154	0.135	0.138

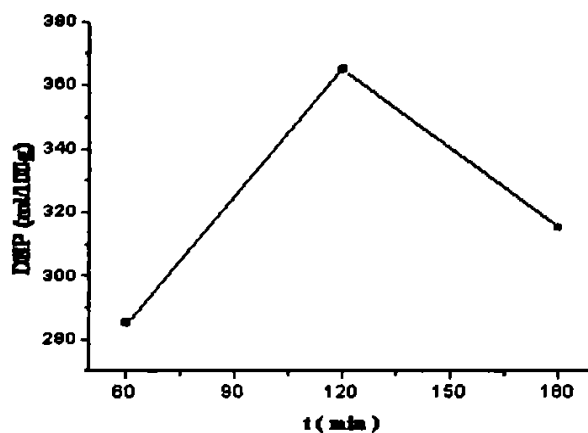


图 2-16 聚丙烯酰胺降解时间对产物 DBP 吸收率的影响

Fig 2-16 The effect on DBP value by the degradation time of PAM

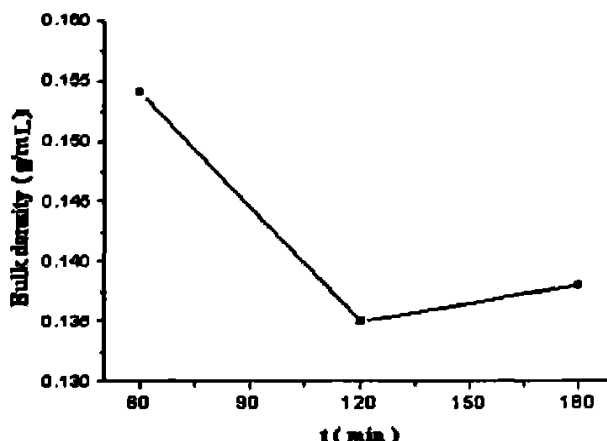


图 2-17 聚丙烯酰胺降解时间对产物表观密度的影响

Fig 2-17 The effect on Bulk density by the degradation time of PAM

聚丙烯酰胺分散剂加入后, 吸附在胶体表面提供胶体以空间位阻, 能使胶体维持稳定。在对分散剂分子量选取时, 并不是相对分子量越大的分散剂所产生空间位阻就越大, 分子量在一个较低的范围内, 空间位阻会随着相对分子量的增加而表现较为明显^[42]; 分子量超过某一范围, 过长的分子链会使高分子之间互相缠结而产生絮凝沉淀, 所以控制合适的分子量及其分布, 对提高胶体稳定性很重要。由表 2-8 及图 2-16、2-17, 可以判断出降解 120min 的产物所制备的二氧化硅优于 60min 及 180min 的产物。

d 老化时间对产物 DBP 吸收率及表观密度的影响

对沉淀物进行一定时间的老化处理, 有利于加强多孔二氧化硅自身结构的强度, 防止在干燥和粉碎过程中产生结构垮塌。在其它实验条件固定不变的情况下[w(硅酸钠)=9%, c(硫酸)=0.75mol/L, c(分散剂)=5g/L, 降解时间 120min, 温度 90℃], 单独改变老化时间, 研究老化时间对产物 DBP 吸收率及表观密度两项参数指标的影响。试验结果见表 2-9。

表 2-9 老化时间对产物 DBP 及表观密度的影响

Tab 2-9 The effect on DBP value and bulk density by aging process time

老化时间 (min)	30	60	90
DBP 值 (mL100g)	360	365	350
表观密度 (g/mL)	0.114	0.109	0.122

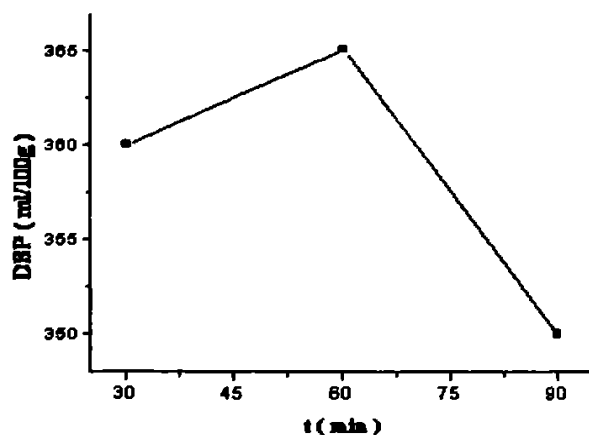


图 2-18 老化时间对产物 DBP 的影响

Fig 2-18 The effect on DBP value by aging process time

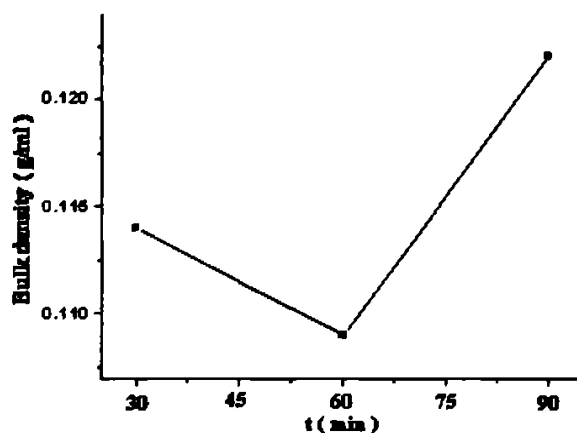


图 2-19 老化时间对产物表现密度的影响

Fig 2-19 The effect on Bulk density by aging process time

试验结果表明：老化时间 30~60min 比较合适。时间超过 60 分钟，老化时间过长，会使孔容和孔径偏低^[49]。老化过程是一个小颗粒溶解，并在大颗粒表面进行沉淀的自发过程。老化时间过长，小颗粒溶解后，在孔隙中形成沉淀，造成孔径和孔容减小。

e 反应物之间的相互作用对产物 DBP 吸收值的影响

硅酸钠和硫酸在沉淀反应过程中形成了交互影响，通过正交实验设计，研究硅酸钠和硫酸的浓度变化对沉淀物的影响。在其它实验条件固定不变的情况下[温度 90℃，降解时间 120min，老化处理 30min，分散剂浓度 5g/L]，交替改变硅酸钠和硫酸的浓度，研究反应物之间的交互影响。结果见表 2-10、2-11。

表 2-10 反应因素水平表

Tab 2-10 The factors level table

水平	硅酸钠 A w%	硫酸 B mol/L
1	8	0.50
2	9	0.75
3	10	1.00

表 2-11 正交实验表

Tab 2-11 The orthogonal experiment table

实验方案编号	因素 A	因素 B	A×B	A×B	DBP 值 (mL/100g)
1	1	1	1	1	295
2	1	2	2	2	315
3	1	3	3	3	400
4	2	1	2	3	315
5	2	2	3	1	365
6	2	3	1	2	300
7	3	1	3	2	285
8	3	2	1	3	280
9	3	3	2	1	245
均值 1	337	298	292	302	
均值 2	327	320	292	300	
均值 3	270	315	350	312	
极差	67	22	58	32	

试验结果表明：对沉淀反应影响最大的因素是 A 硅酸钠浓度，随着硅酸钠浓度的提高，DBP 吸收值呈下降趋势，说明硅酸钠浓度过高，不利于形成多孔的二氧化硅沉淀。硫酸浓度对沉淀反应影响较小。最佳方案为 3 号： $w(\text{硅酸钠})=8\%$ ， $c(\text{硫酸})=1.00\text{mol/L}$ ， $c(\text{分散剂})=5\text{g/L}$ ，温度 90°C ，老化处理 30min。

f 超声波粉碎对产物 DBP 吸收率、表观密度及粒径的影响

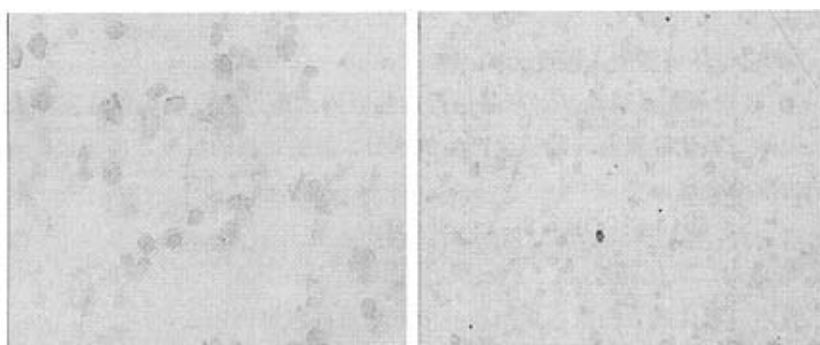
二氧化硅沉淀一般都需要进行粉碎。作为皮革涂饰用的二氧化硅消光剂，对二氧化硅沉淀的粒度和粒度分布有较高的要求。采用超声波粉碎技术对沉淀物进行粉碎，得到的沉淀颗粒具有粒度细、粒径分布窄的优点，实验中采用超声波粉碎技术，对在最优条件下产生的二氧化硅沉淀产物进行粉碎（粉碎强度 2w/cm^3 ，时间 10min），结果见表 2-12 及图 2-20。

表 2-12 超声波粉碎前后参数比较

Tab 2-12 The effect on parameters by ultrasonic process

实验方案	DBP 值 mL/100g	表观密度 g/mL	D ₅₀ μm	D ₉₀ μm
粉碎前	400	0.080	9.74	18.23
粉碎后	360	0.070	1.77	7.33

试验结果表明：粉碎前，沉淀物的平均粒径只有 9.70μm，经过超声波粉碎后，沉淀物的平均粒径达到 1.77μm，达到了皮革涂饰中对消光剂粒径的要求。



a) 粉碎前 (×4000)

b) 粉碎后 (×4000)

图 2-20 超声波粉碎前后效果对比图

Fig 2-20 The contrast of products with ultrasonic process

2.4.5.3 二氧化硅消光材料性能表征

a 外观测定

所制得的二氧化硅产物，颜色：白色，形态：粉末状固体。

b 加热减量和灼烧失量的测定

沉淀二氧化硅由于制备工艺等特点，一般产物中都有两种水分存在，分别为吸附水和结合水。

多孔二氧化硅粒子表面具有极强的活性，表现在 Si-OH。这里的-OH 很容易与水发生亲和作用，形成氢键结构。多孔二氧化硅一旦与大气接触就会形成这种结构，从而吸附一定量的水；另一方面，表面积大，空隙繁多，粒子表面也会以物理吸附的方式吸附部分水。所有的这些水都是吸附水，即通常说的加热减量，它具有以下特征：

- ① 均以分子形式存在；
- ② 氢键及分子间作用力都较弱，只要增大一定能量，这种作用力就会断裂，离开二氧化硅粒子；
- ③ 随环境温度和湿度的变化而变化；
- ④ 它的存在对二氧化硅的使用有一定负的作用；

⑤ 它可以通过人为的方法加以控制。

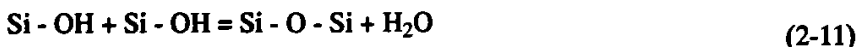
从二氧化硅的结构简式 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 可以看出, $n\text{H}_2\text{O}$ 指的就是“结合水”,它是二氧化硅的重要组成部分,使二氧化硅在制备过程中化学反应形成的。从本质上讲,它不是水,而是以 $-\text{OH}$ 基团形式存在,它也有以下特点:

① “结合水”实质上不是水,而是由 $-\text{OH}$ 基团所组成,只是在外力作用下,强行将一个 $-\text{OH}$ 基团和一个 $-\text{H}$ 与主体分离,结合成水离开二氧化硅粒子。

② $\text{Si}-\text{OH}$ 基团中, $-\text{OH}$ 与 Si 、 O 与 H 之间都以共价键相互作用共价键能很大,不易破坏;

③ 它与环境温度、湿度无关;

④ 吸附水容易脱除,对产品进行加热吸附水通过蒸发就可以挥发除去。结合水是通过脱除二氧化硅表面硅羟基而产生的水分,需要更高的温度才能出去,一般采用煅烧方法去除结合水。



通过对二氧化硅煅烧,二氧化硅表面硅羟基在高温下缩合(即结合水被除去),同时,吸附二氧化硅表面聚丙烯酰胺分散剂通过高温燃烧出去。

表 2-13 加热减量和灼烧失量

Fig 2-13 Weight lost by heat treatment and calcination

项目	减量百分比
加热减量	2.04%
灼烧减量	4.32%

c 水洗萃取液 pH 值的测定

由于在沉淀二氧化硅制备过程中,硫酸作为反应物参与制备过程,虽然在反应完毕后对产物进行了水洗,但是可能还会有残留的硫酸吸附在二氧化硅表面,所以必须测定水洗萃取液的 pH 值,以保证合成产物的 pH 值合适,使其不至于在使用过程中因 pH 值而影响最终的使用性能。理想 pH 值应保持在 6~8 之间。

表 2-14 产物水萃取液 pH 值

Tab 2-14 The pH of products extracted water

项目	pH 值
水洗萃取液	7.5

d 粒度的测定

SKC2000 粒度分布测定仪的工作原理主要基于光透式沉淀法。

沉淀分析通常在稀悬浮液中进行,以保证悬浮液中固体颗粒能自由沉降,此时,颗粒在液体中的沉降过程符合 Stokes 定律:

$$V_s = \frac{h}{t} = \frac{(\rho_s - \rho_l)g}{18\mu} D^2 \quad (2-12)$$

式中:

V_s ——颗粒沉降速率, m/s;

h ——颗粒沉降高度, m;

t ——颗粒沉降时间, s;

ρ_s ——颗粒密度, kg/m³;

ρ_l ——液体密度, kg/m³;

g ——重力加速度, m/s²;

μ ——液体黏度, pa·s;

D ——颗粒粒度, m。

根据 Stokes 定律, 悬浮液具有不同的沉淀高度及沉降时间, 即可计算出相应颗粒的粒度值。沉淀高度 h 值的选择, 应使沉淀时间 t 不能过长或过短。由上式可知, 沉降速度和颗粒粒度的平方成正比, 故颗粒越小, 沉降速度就越慢, 而且, 当颗粒很小时, 其布朗运动会干扰沉降过程, 导致沉降时间大大加长。为了缩短沉降时间, 可利用离心场替代重力场, 此时, 超细颗粒在离心场中的径向沉降速度为:

$$V_r = \frac{D^2 (\rho_s - \rho_l) g}{18\mu} \cdot \frac{V_t^2}{r} \quad (2-13)$$

式中:

V_r ——颗粒在离心场中的径向运动速度, m/s;

t ——回转半径, m;

V_t —— r 处的切向速率, m/s。

根据沉淀法原理, 由 Stokes 公式可求出颗粒沉降速度和颗粒粒度的关系。如给定沉降速度。根据光学原理, 则可测出相应于不同颗粒粒度的沉降时间于光透量的关系。光透量和浓度的关系符合 Lambert-beer 定律, 即

$$\log I = \log I_0 - k f n_x x^2 dx \quad (2-14)$$

式中:

I ——光的透过量;

I_0 ——纯液体的光透过量;

k ——仪器常数;

n_x ——在光路上存在的粒度为 x 的颗粒数量。

沉降过程中,随着粗颗粒的不断沉降,上层液体中颗粒数量不断减少,透光量逐渐增加,所以,根据 Stokes 定律和 Lambert-beer 定律可测量出颗粒的粒度分布结果^[50]。

利用 SKC2000 测定产物粉碎前后粒径分布结果。结果如图所示:

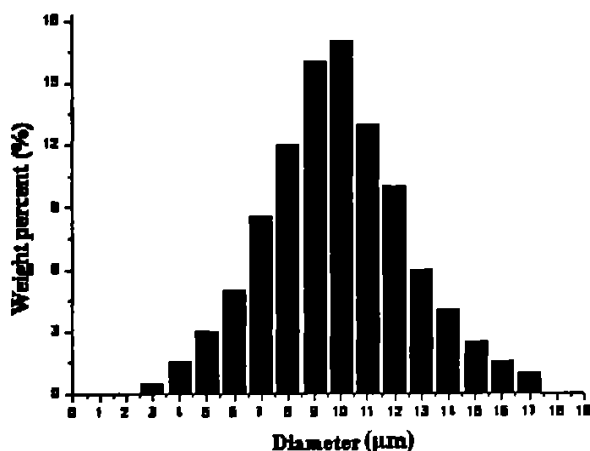


图 2-21 超声波粉碎前产物粒径分布图

Fig 2-21 Particle size distribution before ultrasonic process

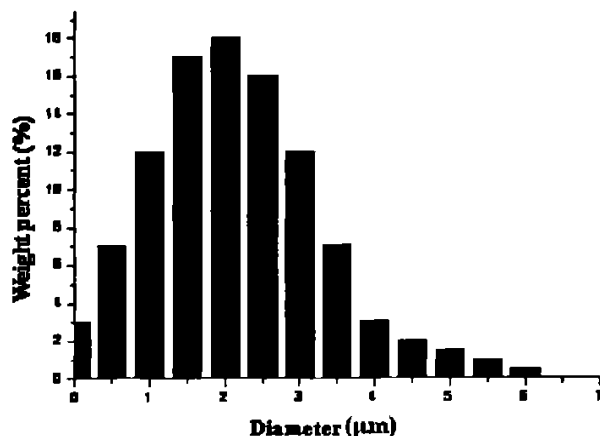


图 2-22 超声波粉碎后产物粒径分布图

Fig 2-22 Particle size distribution with ultrasonic treatment

e 白度测定

测定白度一定程度上能够表明产物所含杂质多少,杂质的存在能够造成粉体颜色不一,颜色暗淡,当作为一些使用要求比较严格产品添加剂时,对二氧化硅产物白度要求较高。

表 2-15 产品的白度

Tab 2-15 The products white level

项目	白度
白度测定	98

f 付立叶红外光谱分析

红外吸收光谱是物质在红外辐射作用下分子振动能级跃迁(由振动基态向振动激发态)而产生的,由于同时伴有分子转动能级跃迁,因而红外吸收光谱又称振—转光谱,也是内吸收带组成的带状光谱。

分子吸收红外辐射产生振动能级跃迁,这种能量的转移实质是通过偶极矩的变化来实现的。分子(或基团)内原子在不断地振动,引起偶极矩不断变化的振动是指在振动过程中,偶极矩(正、负电荷中心距离)的瞬时值在不断变化,引起分子(或基团)电荷分布不均匀的振动。非极性分子的振动、极性分子的对称伸缩振动偶极矩变化为零,不产生红外吸收。

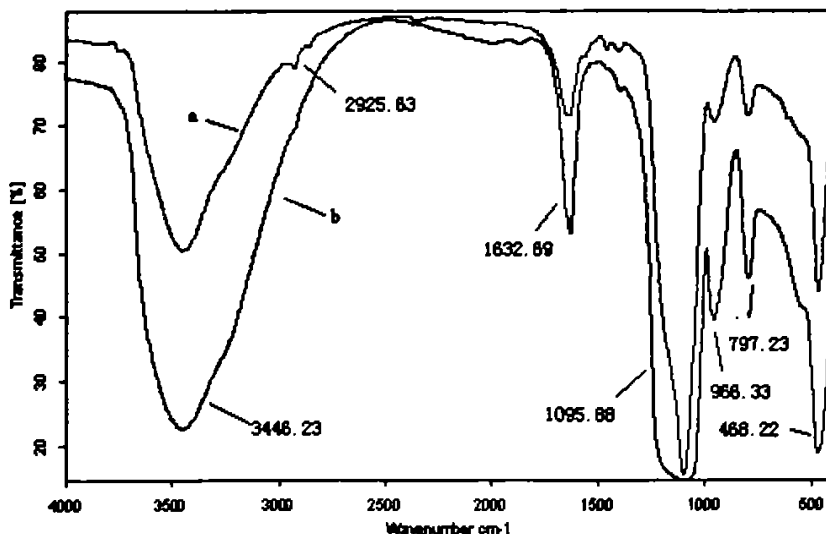


图 2-23 产物红外分析图 (a 加分散剂、b 未加分散剂)

Fig 2-23 Infrared spectra of the samples(a with dispersant、b without dispersant)

图 2-23 中 a、b 两图的对比表明, 两图中各处吸收峰基本相同。3350 cm^{-1} ~3320 cm^{-1} 时结构水的吸收峰(反对称的 OH 伸缩振动), 而毛细孔水和表面吸附水的吸收峰在 1650 cm^{-1} ~1600 cm^{-1} (HOH 的弯曲振动), 1095 cm^{-1} 、797 cm^{-1} 和 468 cm^{-1} 处的峰分别是由 Si-O-Si 反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲伸缩振动引起的, 966 处的峰则对应于 Si-OH 键的伸缩振动^[1]。在 a 在 2925.63 cm^{-1} 处有一个吸收峰而 b 图没有, 此处为 -CH₂CH₂-伸缩振动, 说明分散剂吸附在了二氧化硅表面, 起到了表面改性的作用。

g X 射线衍射分析

X 射线衍射方法(X-ray Diffraction, XRD)的原理是当一束单色 X 射线入射到晶体时, 由于晶体是由原子规则排列成的晶胞组成, 这些规则排列的原子间距离与入射 X 射线波长有相同数量级, 故由不同原子散射的 X 射线相互干涉, 在某些特殊方向上产生强 X 射线衍射, 衍射线在空间分布的方位和强度, 与晶体结构密切相关。这就是 X 射线衍射的基本原理。

本课题研究制备的白炭黑为非晶物质, 非晶体的衍射图是由一个或两个弥散的峰, 较宽的晕或漫布的环境组成, 而晶体的衍射图则是由许多尖锐的峰、明晰的斑点或清楚的条纹组成。在一般情况下, 晶体和非晶体的上述衍射特征可用来鉴别物质之晶态与非晶态^[2]。

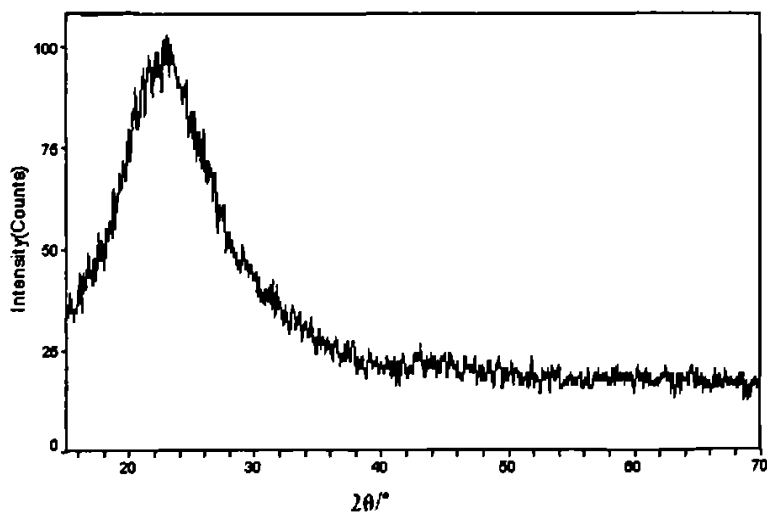


图 2-24 产物 XRD

Fig 2-24 XRD view of the samples

通过 X 光衍射, 可以对合成二氧化硅产物进行结构分析, 如图 2-24 所示: 产物在 $2\theta=15^\circ\sim30^\circ$ 之间逐渐形成一个峰, 表明二氧化硅沉淀产物呈非晶态结构。

h 透射电镜观察分析

透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 是以波长极短的电子束作照明源, 用电磁透镜聚焦成像的高分辨率高放大倍率的电子光学仪器, 是材料科学研究的重要手段, 能够提供极微细材料的组织结构、晶体结构和化学成分等方面的信息。

在本课题的研究中, 二氧化硅的制样是非常关键的。分析中将一定量的二氧化硅分散在乙醇溶液中, 配制成浓度适宜的悬浮液, 在超声波分散器中进行分散, 然后将其滴在专用的微栅膜上, 烘干, 然后分析其形貌、粒度、分散情况以及其电子衍射图。TEM 观察结果如图 2-25 和 2-26 所示。

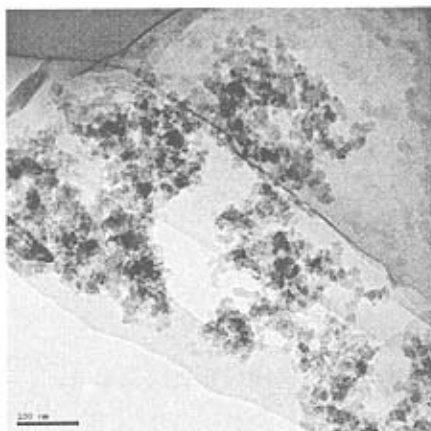


图 2-25 SiO₂ 沉淀产物 TEM 照片 (×10000, 300kV)

Fig 2-25 The TEM of the SiO₂ samples (×10000, 300kV)

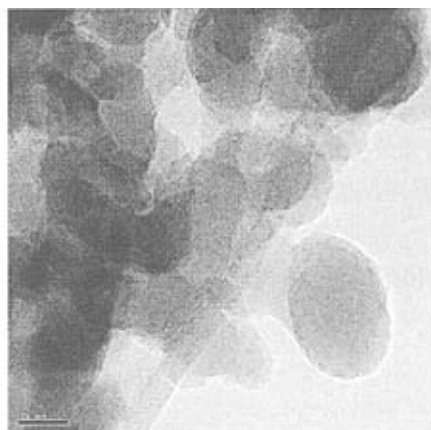


图 2-26 SiO₂ 沉淀产物 TEM 照片 (×20000, 300kV)

Fig 2-26 The TEM of the SiO₂ samples (×20000, 300kV)

从透射电镜照片可以清楚地看出二氧化硅沉淀产物的形状为疏松的多孔状产物 (参见图 2-25), 有许多二氧化硅溶胶粒子聚集而成。进一步放大, 可以看出二氧化硅溶胶

粒子原始粒径大约在 20nm 左右（参见图 2-26）。说明实验制备所得样品，达到了理想要求，较小的粒径以及疏松的形状在应用中将会更加有效地提高二氧化硅的消光性能。

1 氮气吸附法测定比表面积及孔径孔容^[59]

1) 多层吸附原理^[59]

美国麦克公司生产的，ASAP2010 自动氮吸附仪，采用动态吸附法，以氮气为吸附介质，在液氮温度（77K）下，N₂ 分子进入待测样品中产生多层吸附。氮的吸附等温线属于 Lagmuir 等温线，吸附的机理为微孔填充，填充的过程是在孔壁上逐层地筑膜。

计算待测样品的比表面积采用 BET 公式。假设 V_d 为吸附量，V_m 为单分子层的饱和吸附量，p/p₀ 为 N₂ 的分压比，C 为第一层吸附热与凝聚热有关常数，p₀ 为饱和蒸气压，W 为样品质量。

BET 公式为：

$$\frac{P}{V_d(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (2-15)$$

在式中：p/p₀ 一般选择相对压力在 0.05~0.35 范围内，仪器可以测得 V_d 值，根据式将 p/V_d(p₀-p) 对 p/p₀ 作图，得一直线。此直线斜率 $a = \frac{C-1}{CV_m}$ ，截距 $b = \frac{1}{CV_m}$ ，从而可以换算出： $V_m = \frac{1}{(a+b)}$ 。

最后根据 N₂ 分子截面积 0.162nm² 及阿佛加德罗常数 6.02×10²³，可以推出样品的比表面积

$$S_{BET} = \frac{S}{W} = \frac{V_m}{V'} NS_m = 4.36 V_m / W \quad (2-16)$$

其中 V' 为氮气吸附质的摩尔体积，N 阿佛加德罗常数，S_m 为 N₂ 分子截面积，W 为样品质量。

根据毛细凝聚模型 BJH 法，可以推断出孔半径 r，如公式（2-17）所示：

$$r = -2r_0 V_m / RT \ln(P/P_0) + 0.354 [-5 / \ln(P/P_0)]^{1/3} \quad (2-17)$$

2) 氮气吸附测定结果

将样品在 500℃ 煅烧后，经氮气吸附法测得 BET 比表面积，吸附等温线如图 2-27 所示。

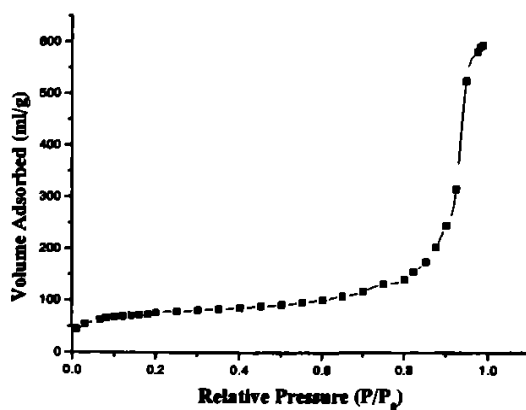


图 2-27 样品的氮吸附等温线

Fig 2-27 N₂ adsorbed Isotherm plot

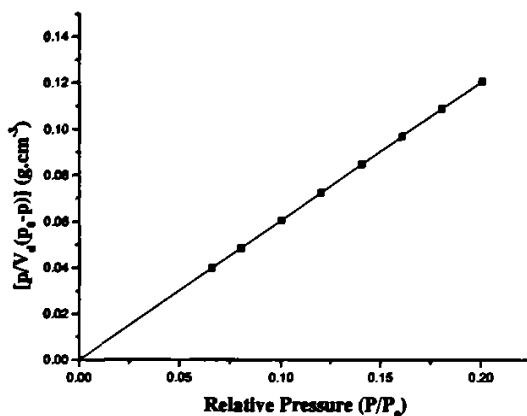


图 2-28 样品的 BET 线

Fig 2-28 BET Surface area plot

图 2-27 是样品的吸附等温线，有曲线可以看出属于 IV 型吸附等温线。类型 IV 表征低压下形成单分子层，然后随着压力的增加，由于吸附剂的孔结构产生毛细管凝聚，所以吸附量急剧增大，直到吸附剂的毛细管孔装满吸附质，就不再增加吸附层，从而达到吸附饱和。

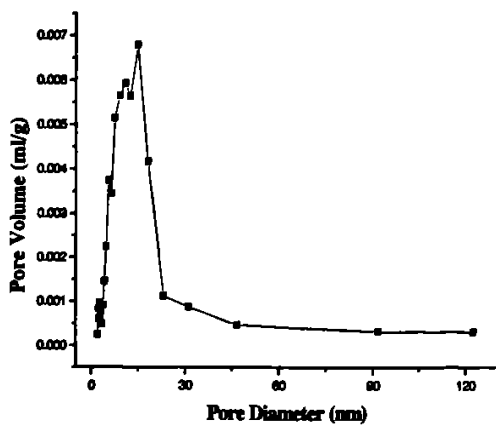


图 2-29 样品孔径分布

Fig 2-29 The samples pore diameter distribution

图 2-29 表明样品平均孔径在 12.3nm 左右，孔径分布较为集中，与一般沉淀法制备的产物相比较孔径稍大，说明分散剂的加入能够在一定程度上控制孔径大小和孔径分布。

最终所测样品 BET 比表面积为 263m²/g，平均孔径为 12.3nm，孔容 0.81mL/g（测定孔径在 1.7nm 至 300nm 间孔容）。

j 应用性能检测

选用市售 SD520 消光粉与自制最优产品（ZY-2）进行对比。物性参数对比如表 2-16 所示。

表 2-16 SD520 与自制样品物性对比表

Tab 2-16 Parameters contrast the sample with SD520

样品	比表面积 (m ² /g)	DBP 吸收率 (ml/100g)	平均粒径 (μm)	加热减量(%)	灼烧减量(%)
SD520	300	320	2	2	4
ZY-2	263	360	1.77	2.04	4.32

按 2.3.13.2 制备样品，在光泽计上测定涂膜光泽^[5]，光泽测定结果如表 2-17 所示。

表 2-17 光泽的测定

Tab 2-17 The measure of luster

添加量	0%	2%	4%	6%	8%	10%	12%
SD520 光泽度	100	26.5	24.6	14.3	10.7	9.1	8.7
ZY-2 光泽度	100	28.2	24.4	14.5	9.2	8.5	8.3

结果如表所示,随着二氧化硅消光材料的加入光泽度不断下降,当加入量达到12%左右时,光泽度不再随加入量变化,说明已达最大临界用量值。从两个产品的消光度比较可以看出,除2%和6%条件下自制产品的光泽度略高于市售SD520外,在其它相同加入量条件下,自制样品光泽度都低于市售产品,说明自制产品的消光性能接近和优于SD520。

按2.3.13.2要求制样,在多功能材料试验机TS-2000上测定样品断裂伸长率,结果如表2-18所示。

表 2-18 断裂伸长率测定

Tab 2-18 The measure of breaking elongation

添加量	0%	2%	4%	6%	8%	10%	12%
SD520 断裂伸长率	459.36	440.34	435.09	430.56	429.08	418.26	418.11
ZY-2 断裂伸长率	459.36	438.49	428.72	425.11	422.57	416.53	412.33

测定两样品加入对涂膜断裂伸长率影响结果表明,两产品的加入对涂膜断裂伸长率略有影响,可能是由于产品的加入,在涂膜中产生了部分的空穴致使涂膜断裂伸长率下降。当加入量达到最大临界用量时,断裂伸长率损失了10%左右,对涂膜应用性能来说影响不大,在可接受范围内。

2.5 小结

本章就二氧化硅消光材料的制备进行了研究。

(1)通过氧化降解的方法,将高分子量的聚丙烯酰胺降解为低分子量具有表面活性的分散剂,作为制备二氧化硅过程中的分散稳定剂,相对分子量在1万左右。

(2)本实验以化学沉淀法制备二氧化硅消光材料,制备过程中考察了反应温度、分散剂用量、分散剂分子量、老化处理时间、反应物配比、超声波处理等因素的影响,最终找到了最优方案,制备获得了理想的产物。最优方案条件: $w(\text{硅酸钠})=8\%$, $c(\text{硫酸})=1.00\text{mol/L}$, $c(\text{分散剂})=5\text{g/L}$, 温度 90°C , 老化处理 30min, 粉碎强度 2w/cm^3 时间 10min。

(3)本实验运用了多种分析检测方法及仪器,对产物进行了系统的表征。本研究讨论了产物DBP吸收率以及表观密度与消光性的关系,同时通过粒度分析仪、红外光谱仪、X射线衍射仪、投射电镜、氮气吸附测定仪等仪器,对产物进行了系统的表征分析。结果表明所制备产品,达到了皮革消光涂饰的要求,应用效果良好。

最终产物物性指标如表2-19所示:

表 2-19 产物物性指标

Tab 2-19 Parameters of products properties

考察项目	参数指标
外观	白色粉末状固体
白度	98
DBP 吸收率 (ml/100g)	360
表观密度 (g/ml)	0.070
加热减量 (%)	2.04
灼烧减量 (%)	4.32
水萃取液 pH 值	7.5
平均粒径(μm)	1.77
比表面积 (m^2/g)	263
平均孔径 (nm)	12.3
孔容 (ml/g)	0.81

3 皮革消光涂饰剂的制备

3.1 消光涂饰剂的制备

3.1.1 非成膜型消光涂饰剂

3.1.1.1 制备方法

将 2 种有机硅聚合物、复合乳化剂加入釜内，在常温下搅拌 30min，然后加入部分去离子水进行预乳化，时间约 1h，取样检测合格后将分散好的二氧化硅悬浮液高速搅拌下加入反应器，时间约 1h~2h，得白色蓝光乳化液。工艺流程图如图 3-1 所示：

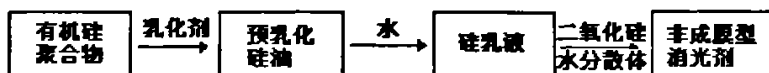


图 3-1 非成膜型消光剂制备流程图

Fig 3-1 Process flow diagram of non-film-forming matting agents preparation

3.1.1.2 性能检测

a 固含量测定^[69]

称取 1~2g 样品，在 105℃烘箱中恒温干燥至恒重，按式 3-1 计算固含量：

$$W(\%) = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \times 100\% \quad (3-1)$$

式中：

m ——称量瓶的重量；

m_1 ——干燥前的重量；

m_2 ——干燥后的重量。

b pH 值测定

用酸度计测定 pH 值。

c 预乳化如液稳定性

将预乳化样品放入高速离心机中，在 3000 转/min 下，离心 30min，观察有无分层漂油现象。

d 贮存稳定性

将产品存放阴凉处密封保存，观察乳液储存状态。

3.1.2 成膜型消光涂饰剂

3.1.2.1 制备方法

将异佛尔酮二异氰酸酯、聚醚二醇加入 250mL，带有回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中，于 90℃ 反应 1.5h 后，加入 DMPA 及 TMP，于 80℃ 继续反应 1h，得到亲水改性 PU 预聚体；加入一定量的溶剂，待温度降至 50℃ 左右，加入 DEG (二乙二醇) 及二丁基锡二月桂酸酯和辛酸亚锡，于 65℃ 下进行扩链，直到 NCO 含量达到理论值（采用标准二正丁胺滴定法测定）；降温到 40℃ 左右，加入剂量的三乙胺中和 10min，然后加入氨丙基三乙氧基硅烷，在室温下反应 10min 后，同时进行强烈搅拌，分多次加入去离子水乳化约 5min，再将分散好的二氧化硅悬浮液加入搅拌 10min，减压脱出溶剂，最后得到固含量约为 25% 的乳液。工艺流程图如图 3-2 所示：

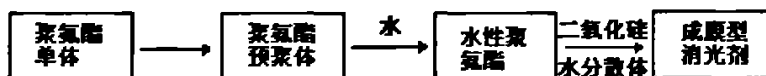


图 3-2 成膜型消光剂制备流程图

Fig 3-2 Process flow diagram of film-forming matting agents preparation

3.1.2.2 性能检测

a 固含量测定

按 3.1.1.2 方法测定。

b 成膜剂拉伸测试（不含二氧化硅）

将聚氨酯乳液置于玻璃板上，室温下水平放置 3 天，待水分缓慢挥发后，放入烘箱中 60℃ 下干燥至恒重。按 QB/T2710-2005 要求将涂膜制成哑铃型标准样，以备试验使用。测定膜厚度后，用多功能材料试验机测定断裂伸长率，其拉伸速度为 200mm/min。

c 乳液稳定性

将预乳化样品放入高速离心机中，在 3000 转/min 下离心 30min，观察有无分层漂油现象。

3.2 试剂及仪器

3.2.1 主要化学试剂

表 3-1 主要化学试剂

Tab 3-1 The primary chemical reagents

实验原料	规格	生产厂家
端羟基有机硅线性体	工业级	山东大易化工有限公司
氨丙基三乙氧基硅烷 KH550	工业级	山东万达化工有限公司
聚醚二醇 PTMG2000	工业级	日本进口
Span80	分析醇	天津市化学试剂二厂
Tween80	分析醇	天津市化学试剂二厂
异佛尔酮二异氰酸酯	工业级	德国进口
二羟甲基丙酸 DMPA	工业级	昆山宇田化工有限公司
三羟甲基丙烷 TMP	工业级	昆山宇田化工有限公司
一缩二乙二醇 DEG	工业级	昆山宇田化工有限公司
丙酮	工业级	永华精细化学品公司
三乙胺	工业级	上海永生试剂厂

3.2.2 设备及仪器

表 3-2 设备及仪器

Tab 3-2 Equipments and instruments

仪器名称	型号	生产厂家
温度控制仪	WMZK-10	上海医用仪器厂
电动搅拌器	JJ-1	深圳市沙头角国华仪器厂
电子天平	GB3002	瑞士 E.Mettler
酸度计	pHS-25	上海精密科学仪器有限公司
循环水真空泵	SHJ-1	河南巩义裕华仪器厂
电热鼓风干燥箱	101	黄骅市卸甲综合电器厂
电动离心机	800B	上海公私合营鑫昌医疗器械厂
高速剪切机	FW200	FLOUK 流体机械有限公司

3.3 结果与讨论

3.3.1 非成膜型消光剂

3.3.1.1 复合乳化剂配比的确定

有机硅乳化的 HLB 值约为 10, 复合乳化剂根据 HLB 值的迭加原理进行选配, 选用 Span80 和 Tween80 作为复合乳化剂原料, Span80 和 Tween80 是工业和实验室最常用的油溶性和水溶性乳化剂, 且效果甚佳。复合乳化剂 HLB 值计算可根据式 3-2 所示^[7]:

$$HLB = HLB_1 X_1 + HLB_2 X_2 \quad (3-2)$$

式中:

HLB_1 ——Span80HLB 值;

HLB_2 ——Tween80HLB 值;

X_1 ——Span80 质量分数;

X_2 ——Tween80 质量分数。

Span80 的 HLB 值为 4.3、Tween80 的 HLB 值为 15.0, 计算可得 $X_1=43\%$ 、 $X_2=57\%$ 。所以复合乳化剂按 Span80 用量为 43%、Tween80 用量为 57% 的配比进行配伍。

3.3.1.2 复合乳化剂用量的确定

采用复合乳化剂是为了保证乳化液具有良好稳定性。众所周知, 复合乳化剂用量(以有机硅聚合物量计)关系到手感剂的综合性能, 乳化剂越少, 对产品的使用性能越有利。复合乳化剂用量对乳液离心稳定性影响见表 3-3。

表 3-3 复合乳化剂用量与乳液稳定性关系

Tab 3-1 The effect on stability by weight percents of compound emulsification agents

复合乳化剂用量 (%)	乳液稳定性
10	离心分层
12	离心分层
14	离心分层
16	离心不分层
18	离心不分层
20	离心不分层

3.3.1.3 固含量的确定

乳液中加入二氧化硅后, 乳液粘度明显提高, 考虑到使用方便以及贮存稳定性, 认为固含量不宜太高。参考同类产品, 设定固含量在 16% 左右比较合适, 结果见表 3-4 所示。

表 3-4 固含量与乳液稳定性关系

Tab 3-4 The effect on stability by weight percents of products

固含量 (%)	贮存稳定性
12	6 个月不分层
14	6 个月不分层
16	6 个月不分层

18	3 个月分层
20	3 个月分层, 有沉淀

3.3.1.4 二氧化硅加入量的确定

二氧化硅消光材料作为消光剂的主体, 在保证乳液稳定性的情况下其含量应尽可能高。结果见表 3-5 所示。最佳加入量 8%。

表 3-5 二氧化硅加入量与产品稳定性关系

Tab 3-5 The effect on stability by silica weight percents

加入量 (%)	贮存稳定性
7	6 个月不分层
8	6 个月不分层
9	3 个月分层
10	3 个月分层, 有沉淀

3.3.1.5 产品指标

最终产品物性指标如表 3-6 所示。

表 3-6 产品指标

Tab 3-6 The parameters of products

指标	参数
外观	乳白色液体
固含量	16%
pH 值	7.0
稳定性	6 个月不分层

3.3.2 成膜型消光涂饰剂

3.3.2.1 涂膜拉伸测试结果

实验中所制备的聚氨酯乳液经成膜后, 测定其断裂伸长率结果如表 3-7 所示。

表 3-7 涂膜物理性能与 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 关系

Tab 3-7 The effect on physics performance by $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$

$n(\text{NCO})/n(\text{OH})$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
3.0	14.2	1050
3.5	16.3	980
4.0	18.5	920

3.3.2.2 二氧化硅加入量的确定

二氧化硅的加入对产品的稳定性等性能会有一定的影响, 特别是对粘度的影响比较明显。从综合使用、贮存等方面考虑, 二氧化硅的加入量 (以聚氨酯含量计) 20% 左右

比较合适。结果如表 3-8 所示。

表 3-8 二氧化硅加入量与产品稳定性关系

Tab 3-8 The effect on stability by silica weight percents

加入量 (%)	贮存稳定性
16	6 个月不分层
18	6 个月不分层
20	6 个月不分层
22	3 个月分层, 有沉淀

3.3.2.3 固含量的确定

固含量对产品最终使用性能是有影响的, 较高的固含量对产品保存产生不利的影响。二氧化硅的存在使得乳液粘度有所提高, 为了保持较好的分散性, 固含量的选择比较关键, 参考同类消光光油, 同时考虑到产品的制备条件, 产品最终的固含量确定在 25% 左右比较合适。结果见表 3-9 所示。

表 3-9 固含量与乳液稳定性关系

Tab 3-9 The effect on stability by weight percents of products

固含量 (%)	贮存稳定性
21	6 个月不分层
23	6 个月不分层
25	6 个月不分层
27	3 个月分层, 有沉淀

3.3.2.4 产品指标

最终产品物性指标如表 3-10 所示。

表 3-10 产品指标

Tab 3-6 The parameters of products

指标	参数
外观	乳白色液体
固含量	25%
pH 值	7.5
稳定性	6 个月不分层

3.4 小结

(1) 将消光材料引入到皮革涂饰剂中, 制备合成了非成膜型和成膜型两种消光涂饰剂。

(2) 非成膜型消光剂，以二氧化硅消光材料与有机硅聚合物为主要原材料，制备合成的涂饰剂适合应用在顶层涂饰中。所制备的产品不仅具有消光性能，同时由于有机硅的存在将赋予涂膜以极佳的手感。当复合乳化剂最佳配比为 Span80 用量占总乳化剂质量 43%、Tween80 用量占总乳化剂质量 57%，固含量为 16% 时，所制的非成膜型消光剂综合性能最好。

(3) 成膜型消光剂，以二氧化硅消光材料和聚氨酯为主要原材料，制备合成了适合于皮革底层顶层的消光涂饰。聚氨酯作为成膜物质具有极佳的物理性能，具有优异的附着力、耐磨性，提高了制备的消光剂的使用性能。当二氧化硅加入量为聚氨酯质量的 20%，最终固含量为 25% 时，成膜型消光剂综合性能最好。

4 结论

(1) 二氧化硅消光材料是一种有效的消光物质,作为消光涂饰剂的重要组成部分发挥着非常重要的作用。本实验研究采用化学沉淀的方法制备多孔二氧化硅,通过控制反应温度、分散剂用量及分子量、老化处理时间、反应之间的配比,制得了性能优良的消光材料,并通过对产物进行超声波处理,获得了理想的粒径及粒径分布,完全适合皮革消光涂饰的要求。最佳产品(ZY-2)实验制备条件为: $w(\text{硅酸钠})=8\%$, $c(\text{硫酸})=1.00\text{mol/L}$, $c(\text{分散剂})=5\text{g/L}$, 温度 90°C , 老化处理 30min , 粉碎强度 2w/cm^3 时间 10min 。

(2) 本实验采用了降解聚丙烯酰胺的方法制备分散剂,通过研究聚丙烯酰胺化学降解机理,及降解规律制备出来了相对分子量在 1 万左右分散剂产品,作为二氧化硅制备过程中的分散稳定及使用,获得了较为理想的结果,二氧化硅消光材料分散及使用性能都得到了一定的提高。实验结果表明:过硫酸钾用量为聚丙烯酰胺质量的 20% , 80°C 降解 2h , 所获得的产物最为合适。

(3) 本实验对所制备的二氧化硅消光材料的各项性能进行了表征,运用红外光谱、X 射线衍射、透射电镜、比表面积及孔径孔容测定仪、粒度分布仪等多种先进仪器,并进行了应用性能试验,检测了所制备样品的消光性。实验结果表明所制备的产品达到了理想效果。

(4) 为了适应皮革涂饰的需要,将消光剂制备成水性分散体是完全必要的。所以,研究工作最后制备出了两种类型的皮革消光剂:一种是非成膜型的消光剂,除具有消光性同时还具有提高皮革感官性能的特点,适合应用于顶层涂饰使用;另一种是成膜型消光剂,成膜材料选用性能非常优良聚氨酯,制备出了水性 PU 消光光油,适合于皮革涂饰底层及顶层涂饰使用。

(5) 非成膜型消光剂的合成,以二氧化硅消光材料与有机硅聚合物为主要原材料,以 Span80 和 Tween80 为乳化剂将有机硅聚合物乳化,制备成有机硅乳液,将分散好的二氧化硅消光材料以高速搅拌的条件下加入,最终获得了非成膜型消光剂。实验结果表明:当复合乳化剂最佳配比为 Span80 用量占总乳化剂质量 43% 、Tween80 用量占总乳化剂质量 57% , 二氧化硅加入量为 8% , 固含量为 16% 时,所制的非成膜型消光剂综合性能最好。

(6) 成膜型消光剂的合成,以二氧化硅消光材料与聚氨酯为主要原料,先制备合成水性 PU 分散体,然后将二氧化硅消光材料以高速搅拌的条件下加入,最终制得成膜型消光涂饰剂。实验结果表明二氧化硅加入量为聚氨酯质量的 20% , 最终固含量为 25% 时,成膜型消光剂综合性能最好。

致 谢

首先感谢我的导师张晓镭教授给予我的细心指导,从张老师身上我学到了许多知识以及严谨的工作态度。张老师对我学习过程中遇到的许多关键性问题给予了及时的指导和帮助,而且在学习上和生活中都给予了我无微不至的关心和照顾,在此我对张老师表示最真诚和最衷心的感谢!

在本论文的完成过程中,得到了北京航天赛德粉体有限公司、昆山宇田化工提供的材料及帮助,同时也得到了资环学院实验室朱武利老师、罗晓民老师和陈静、王瑞延同学的帮助,再此特别感谢。

另外我要向我的父母家人表示深深的感谢,感谢他们多年来的养育才使我能够顺利完成学业。

最后,向关怀和帮助过我的各位老师和朋友再次表示衷心的感谢。

张哲

2007年4月2日

参考文献

- [1] 金超, 李伟善, 杨新宏, 等. 涂料消光原理及应用[J]. 广东化工, 2003(6):31-33.
- [2] C. Patrick Royall, Athene M. Donald. Surface Properties and Structural Collapse of Silica in Matte Water-Based Lacquers[J]. Langmuir, 2002, 18(24): 9519-9526.
- [3] LJ Calbo[美]主编, 朱传渠, 段质美, 王泳厚译. 涂料助剂大全[M]. 上海科学技术文献出版社, 2000: 520.
- [4] 王晓云. 合成蜡的应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(7): 43-44.
- [5] 姜英涛. 聚合物消光剂[J]. 上海涂料, 2004, 42(3): 37-38.
- [6] 成国祥, 姚康德, 于凤昌, 等. 聚(甲基丙烯酸甲酯—共—甲基丙烯酸)/聚苯乙烯复合微粒的制备及消光特性[J]. 中国皮革, 1997, 26(3): 6-9.
- [7] 徐峰. 二氧化硅消光剂及应用[J]. 现代涂料与涂装, 2001, (2): 39-41.
- [8] 卢行芳. 皮革染整新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 308-309.
- [9] 林晓峰. 谈谈小光剂的选择[J]. 涂料工业, 1998, (3): 38-40.
- [10] 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [11] T.E. Fletcher. A simple model to describe relationships between gloss behaviour, matting agent concentration and the rheology of matted paints and coatings [J]. Progress in organic Coatings 2002, (44): 25-36.
- [12] 王明聪, 尹轶飞, 安杉, 罗勇, 等. 超微细二氧化硅的生产及应用[J]. 有机硅材料及应用, 1997, (5): 11-12.
- [13] 李炳炎. 白炭黑生产应用现状和趋势[J]. 无机盐工业, 2000, (3): 26-28.
- [14] 黄永炎. 沉淀法白炭黑的制法、特性和性能鉴定[J]. 广州化工, 1997, 25(2): 33-38.
- [15] 张咏春, 田明, 张立群, 耿海萍, 等. 二氧化硅制备、改性、应用进展[J]. 现代化工, 1998(4): 11-14.
- [16] 王英, 马亚鲁. 湿化学法制备超细二氧化硅粉体材料[J]. 无机盐工业, 2003, 35(6): 8-11.
- [17] 李建中, 赵健, 曲其昌, 等. 溶胶法制白炭黑工艺研究[J]. 无机盐工业, 2000, 32(6): 29-30.
- [18] 朱春雨, 王惠玲, 徐世增, 马慧斌, 等. 二氧化硅消光剂研究进展[J]. 无机盐工业, 2005, 37(6): 14-17.
- [19] 马建中. 制革整饰材料化学[M]. 北京: 轻工业出版社, 2001: 404-405.
- [20] D.J.Kent, T.E.Fletcher, Norbert Wings. Advanced Silica Gel Products for Gloss Reduction and Corrosion Protection[J]. Paints and Coatings Industry, 2005, (9): 64-76.

- [21]王梅花, 焦雪峰. 涂料中消光剂性能研究[J]. 广东化工, 2001, (5): 11-12.
- [22]单志华, 王群智. 皮革消光涂饰[J]. 皮革科学与工程, 1998, 8(1): 43-46
- [23]李传宏, 操昭云. 制革用水性聚氨酯顶涂消光光油的研究[J]. 皮革化工, 2006, 23(1): 19-22.
- [24]GB 10521-1989, 沉淀水合二氧化硅加热减量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [25]GB 10522-1989, 沉淀水合二氧化硅干燥样品灼烧减量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [26]GB 10528-1989, 沉淀水合二氧化硅邻苯二甲酸二丁酯吸收值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [27]GB/T 5211.4-1985, 颜料装填体积和表观密度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [28]GB 10523-1989, 沉淀水合二氧化硅水悬浮液 pH 值的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [29]GB/T 5950-1996, 建筑材料与非金属矿产品白度测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [30]GB 10529-1989, 沉淀水合二氧化硅比表面积的测定--氮吸附方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [31]丁绍兰. 革制品分析检测技术[M]. 北京: 轻工业出版社, 2002: 24-29.
- [32]钟世云. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 24-29.
- [33]朱麟勇, 常志英, 马昌期, 等. 部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的氧化降解IV. 高温稳定作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 108-110.
- [34]高建平, 于九皋, 林通, 等. 聚丙烯酰胺在水介质中的低温化学降解[J]. 化学工业与工程, 2002, 18(2): 44-47.
- [35]南玉明, 贾辉, 郑海洋, 等. 聚丙烯酰胺的化学降解研究[J]. 大庆石油学院学报, 1997, 21(1): 49-52.
- [36]熊 剑. 沉淀白炭黑的生成机理[J]. 江西化工, 2004, (1): 31-33.
- [37]杨桦, 赵敬哲, 王莉玮. 高比表面SiO₂微粉的制备及微孔形成机理[J]. 吉林大学自然科学学报, 1997, (3): 82-84.
- [38]冯绪胜, 刘洪国, 郝京诚. 胶体化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 270-308
- [39]武照强, 冯开才, 刘振兴. 超分散剂[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(5): 45-49.
- [40]张清岑, 刘小鹤, 黄苏萍. 超分散剂分子结构设计的研究[J]. 矿产综合利用, 2002, (4): 15-19.

- [41] 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平. 纳米SiO₂表面吸附聚丙烯酰胺及其液相分散稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(7): 816-821.
- [42] 尹月燕, 王利军, 张友兰, 等. 水性体系用颜料分散剂的分子量及分子量分布的控制[J]. 涂料工业, 1999, (10): 17-21.
- [43] R.A.van Santen, T.P.M.Beelen, H.F.van Garderen. Aggregation and aging in silica gel[J]. Nuclear Instruments and methods in Physics Research B, 1995, 97: 231-237.
- [44] 任振, 郑少华, 张海鹏等. 超声波机械法在纳米粒子制备中的实验研究[J]. 中国粉体技术, 2005, (4): 20-23.
- [45] J.舒伯特, R.库尔曼, H.D.克里斯蒂安. 基于二氧化硅的高消光剂[P]. 中国专利: 1488682A. 2004-4-14.
- [46] 云泽拥, 宁延生, 朱春雨等. 影响白炭黑产品稳定性的控制因素分析[J]. 无机盐工业, 2005, 37(8): 38-40.
- [47] Bozena Rager, Andrzej Krysztafkiewicz. Effect of electrolytes and surfactants on physicochemical properties and porous structure of hydrated silicas[J]. Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 1997, 125: 121-130.
- [48] 刘忠义, 王莉玮, 王子忱等. 硅酸钠法合成高比表面多孔二氧化硅[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(5): 770-773.
- [49] 李中军, 申小清, 刘长让. 熟化对SiO₂粉末孔结构性能的影响[J]. 郑州大学学报(自然科学版), 2002, 32(2): 70-72.
- [50] 刘维平. 光透法测定粉末颗粒粒度[J]. 陶瓷工程, 1997, 31(6): 42-44.
- [51] 刘忠义, 王莉玮, 王子忱等. 硅酸钠法合成高比表面多孔二氧化硅[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(5): 770-773.
- [52] 刘粤惠, 刘平安. X射线衍射分析原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 83-117.
- [53] 刘玉新. 颗粒材料孔结构形态的测量与表征[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(4): 7-8.
- [54] 彭人勇, 周萍华, 王廷吉, 等. BET氮气吸附法测粉体比表面积误差探讨[J]. 非金属矿, 2001, 24(1): 7-8.
- [55] GB 9754-1988, 色漆和清漆-不含金属颜料的色漆-漆膜之20°、60°和85°镜面光泽的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [56] GB1725 - 89, 涂料固体含量测定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [57] 兰云军. 皮革化学品的制备: 理论与实践[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 102-103.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 张晓镭, 张哲. 皮革消光涂饰原理及效光剂的合成方法[J].中国皮革, 2007, 36(1):18-21.
- [2] 张哲, 张晓镭. 皮革消光涂饰用多孔SiO₂的制备[J].皮革科学与工程, 2007, 17(1):20-24.