

皮革化学品

多羧基 P(POSS-MAA)复合材料的制备及应用

高党鸽^{1,2}, 王平平^{1,2}, 吕斌^{1,2}, 马建中^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心 陕西科技大学, 陕西 西安 710021)

摘要: 以乙烯基三甲氧基硅烷 (A-171) 为原料, 水解缩合合成了笼型八乙烯基倍半硅氧烷 (POSS-Vi), POSS-Vi 与甲基丙烯酸 (MAA) 发生自由基聚合, 制备了多羧基 P(POSS-MAA) 复合材料。采用核磁共振波谱 (NMR), 傅里叶变换红外光谱 (FTIR), X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 对其进行了表征。结果表明, 成功制备了 P(POSS-MAA) 复合材料, POSS-Vi 均匀分散于 P(POSS-MAA) 复合材料中。将 P(POSS-MAA) 复合材料配合 2% (以山羊皮酸皮质量为基准, 下同) 铬粉应用于山羊皮酸皮的鞣制工艺, 将其作为结合鞣制与 2% 铬粉鞣制进行对比。结果表明, 复合材料的引入有利于提高坯革的收缩温度、增厚率、降低废液中 Cr₂O₃ 含量; 当 POSS-Vi 在 P(POSS-MAA) 复合材料中含量为 6% (以 MAA 的质量为基准, 下同) 时, 结合鞣制效果最好, 坯革收缩温度 (T_s) 可达 96.5 °C, 增厚率达 36%; 与铬单独鞣制对比, 废液中 Cr₂O₃ 质量浓度由 122 mg/L 降低至 41 mg/L。

关键词: 笼型八乙烯基倍半硅氧烷; 复合材料; 鞣制; 铬含量; 皮革化学品

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)12-2105-07

Preparation and Application of Multi-carboxy P(POSS-MAA) Composite Materials

GAO Dang-ge^{1,2}, WANG Ping-ping^{1,2}, LÜ Bin^{1,2}, MA Jian-zhong^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS-Vi) was prepared by hydrolysis and condensation of vinyl trimethoxysilane (A-171), and then a multi-carboxyl P(POSS-MAA) composite material was synthesized by the free radical polymerization of POSS-Vi and methacrylic acid (MAA). The structure of the P(POSS-MAA) composite material was characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The results showed that the P(POSS-MAA) composite material was successfully obtained, and POSS-Vi was evenly distributed in the P(POSS-MAA) composite material. Subsequently, the P(POSS-MAA) composite material combined with 2% (based on mass of goat acid skin, as the below) chromium was applied to the tanning process of goat acid skin. As a result, the introduction of P(POSS-MAA) composite material could improve the shrinkage temperature and thickening rate of leather and decrease content of Cr₂O₃ in the waste solution. The P(POSS-MAA) composite material containing 6% (based on the mass of MAA, as the below) POSS-Vi had the best tanning effect. The shrinkage temperature (T_s) reached 96.5 °C and the thickening rate was up to 36%. Compared with chrome tanning process without addition of P(POSS-MAA) composite material, the mass concentration of Cr₂O₃ in the waste solution decreased from 122 mg/L to 41 mg/L.

Key words: octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane; composite material; tanning; chromium content;

收稿日期: 2017-12-13; 定用日期: 2018-03-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20171010

基金项目: 陕西省教育厅服务地方专项计划项目 (17JF002); 陕西省自然科学基金面上项目 (2016JM2029)

作者简介: 高党鸽 (1982—), 女, 教授, 博士, 电话: 029-86132559, E-mail: dangge2000@126.com。

leather chemicals

Foundation items: Service Local Special Project of the Education Department of Shaanxi Province (17JF002); Natural Science Basic Research Plan of Shaanxi Province (2016JM2029)

多面体低聚倍半硅氧烷 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS) 是一种新型的、核壳结构的有机-无机杂化纳米颗粒, 具有纳米级的立方体三维结构空腔, 其分子通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, 其中 n 一般为 6、8、10、12^[1]。目前研究最多的是将含 3 个可水解基团的硅烷经水解缩合合成含 8 个 Si 的 POSS, 其具有很强的结构对称性。由于 POSS 分子上有 8 个反应位点, 可通过分子设计合成各种功能性化学基团使 POSS 表现出相应的功能性, 可在耐热阻燃材料^[2]、超疏水^[3]、新型催化剂^[4]、生物医药材料^[5]等领域得到应用。

近年来, 随着人们对环境与健康风险问题的日益关注, 越来越多的制革工作者投身于研究开发环境友好型皮革化工材料^[6]。铬鞣剂因其赋予成革优良的综合性能在全球皮革工业中一直占主导地位^[7], 但其会对环境造成严重危害, 铬的介入不仅导致土壤污染, 影响农作物的生长及安全, 而且, 中国铬资源短缺, 导致铬矿价格较贵。铬鞣剂及铬鞣法已面临严峻的挑战, 因此, 研发能够从源头上消除或降低铬污染的绿色化学品具有重要的现实意义^[8]。

近年来, 将纳米材料引入到皮革化学品中或应用于制革工艺中, 提升皮革鞣制目的的报道较多。研究者主要将纳米二氧化硅^[9]、蒙脱土^[10]、纳米氧化锌^[11]等引入到聚合物基体中制备有机-无机纳米复合材料, 将其应用于制革工艺中, 考察其鞣制效果。潘卉^[12]等在鞣剂分子中引入纳米 SiO_2 微粒, 赋予了皮革良好的耐湿热稳定性和力学性能。Gao^[13]等采用乙烯基单体/蒙脱土纳米复合鞣剂配合 2% 的铬粉使坏革收缩温度达 90 °C 以上, 满足鞣制要求, 并且有助于铬离子的吸收。然而, 目前皮革工业使用的丙烯酸类鞣剂, 几乎都是线性分子结构, 该鞣剂分子结构单一, 官能团可选种类少、活性低, 与皮胶原上的活性基团 (如—OH、—NH₂、—COOH 等) 发生化学键结合, 与 Cr (Ⅲ) 等金属离子发生配位络合有限, 在皮胶原纤维中缺乏多方位的立体结合, 不能赋予皮革良好的鞣性, 并影响铬鞣剂的固定和吸收, 使其不具备作为高档鞣剂的可能性。

若将 POSS 与丙烯酸类聚合物相结合, 复合材料具有纳米级的立方体三维结构空腔, 与线性聚合物相比, 具有独特的多侧链结构, 可大大提高侧链的活性基团数量, 多侧链的聚合物结构有利于增加与胶原、铬粉的结合位点, 增强鞣制效应, 提高铬的吸收率, 减少制革污染, 对实现清洁生产具有重

要意义。因此, 本文以乙烯基三甲氧基硅烷为原料, 合成了笼型八乙烯基倍半硅氧烷, 进而与甲基丙烯酸聚合制得多羧基 P(POSS-MAA) 复合材料, 采用 NMR, FTIR, XRD 和 TEM 对其进行了表征, 将其配合 2% 铬粉 (以山羊皮酸皮质量为基准, 下同) 应用于山羊皮酸皮鞣制工艺中, 对坏革的收缩温度、增厚率、废液中 Cr_2O_3 含量进行了测定, 在不影响鞣制后坏革性能的前提下, 更好的改性皮胶原纤维, 以期制备出可以替代铬粉或减少铬粉用量的环境友好型合成鞣剂。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

乙烯基三甲氧基硅烷 (A-171) (工业品, 曲阜易顺化工有限公司); 质量分数为 36.5% 的浓盐酸 (AR, 西安福晨化学试剂有限公司); 丙酮 (AR, 天津市滨海新区科迪化学试剂有限公司); 无水乙醇、过硫酸铵 (APS) (AR, 天津市河东区红岩试剂厂); 甲基丙烯酸 (MAA) (AR, 天津市百世化工有限公司); 亚硫酸氢钠 (RH) (AR, 天津市天力化学试剂有限公司); 十二烷基硫酸钠 (SDS) (AR, 天津市福晨化学试剂厂)。

数字式皮革收缩温度测定仪 MSW-YD4 (陕西科技大学阳光电子研究所); 皮革厚度测定仪 313-A (阳光电子研究所); GSD 型不锈钢六联比色实验转鼓 (无锡新达轻工机械有限公司); 核磁共振波谱仪 ADVANCE III (德国 Bruker 公司); FTIR-5DX 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司); FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜 (美国 FEI 公司); VEGA-3SBH/Octane Prime 型扫描电子显微镜 (捷克 TESCAN 公司)。

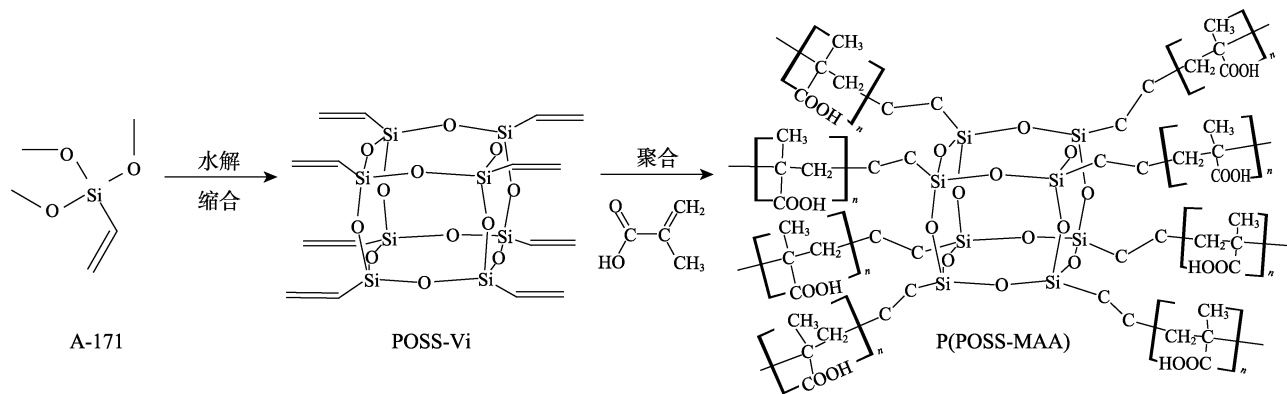
1.2 多羧基 P(POSS-MAA) 复合材料的制备

在装有搅拌器和冷凝装置的 500 mL 三口烧瓶中依次加入 270 mL 丙酮、26.7 mL A-171、45 mL 浓盐酸、52 mL 去离子水, 在 40 °C 反应 48 h, 有白色固体小颗粒沉淀析出, 过滤后经无水乙醇清洗, 得白色结晶产物 POSS-Vi, 产率为 27.90%^[14]。

在装有搅拌器和冷凝装置的 150 mL 三口烧瓶中加入 0.32 g SDS 和 40 g 蒸馏水, 设置转速为 400 r/min, 水浴升至 60 °C, 再加入 0.13 g 的 POSS-Vi (POSS-Vi 的含量为 1.0%, 以 MAA 的质量为基准, 下同), 搅拌反应 1.5 h, 再同时分 3 批加入 13.15 g 的 MAA 和

引发剂水溶液 (1.92 g APS、0.48 g RH 分别用 10 倍质量的蒸馏水溶解), 恒温反应 3.5 h 后, 自然冷却至室温, 出料, 得到多羧基 P(POSS-MAA)复合材料。通过改变 POSS-Vi 质量得到一系列不同 POSS-Vi 含

量 (0、1.0%、2.0%、4.0%、6.0%、8.0%、10.0%, 以 MAA 的质量为基准, 下同) 的多羧基 P(POSS-MAA)复合材料。多羧基 P(POSS-MAA)复合材料的反应路线如下所示。



1.3 山羊皮酸皮鞣制

实验所用山羊皮酸皮鞣制工艺^[15]见表 1, 实验组在预鞣工序中加 6% (以山羊皮酸皮质量为基准, 下同) P(POSS-MAA)复合材料, 再加 2% 铬粉进行鞣制 (结合鞣); 空白组为预鞣工序中不加 P(POSS-MAA)复合材料, 只用 2% 铬粉进行鞣制 (单独鞣)。

表 1 山羊皮酸皮鞣制工艺
Table 1 Tanning process of goat acid skin

| 工序 | 用料名称 | 用量 /% | 温度 /°C | 转动时间/min | pH | 备注 |
|------|-------------|-------|--------|----------|---------|------|
| 调 pH | 水 | 80.0 | 25 | 0 | 5.5~6.0 | 完全渗透 |
| | NaCl | 8.0 | | 10 | | |
| | 碳酸氢钠 | 1.5 | | 3×30 | | |
| 预鞣 | 水 | 80.0 | 25 | 0 | 3.7 | 完全渗透 |
| | NaCl | 8.0 | | 0 | | |
| | P(POSS-MAA) | 6.0 | | 120 | | |
| | 甲酸 | 0.5 | | 3×30 | | |
| 铬鞣 | 铬粉 | 2.00 | 25 | 90 | 4.1 | |
| | 甲酸钠 | 0.50 | | 60 | | |
| | 碳酸氢钠 | 0.15 | | 3×30+30 | | |
| | 55 水 | 100 | 39~40 | 180 | | |

停鼓过夜, 坯革浸泡在浴液内, 次日晨转 30 min, 水洗

注: 表中用量以山羊皮酸皮质量为基准; 空格表示与前面的条件保持一致。

1.4 表征与性能测试

1.4.1 核磁共振波谱

将 POSS-Vi 溶于 CDCl_3 中, P(POSS-MAA)复合材料溶于 D_2O 中, 用 400 MHz 核磁共振波谱仪对样品进行 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 测试。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱

将 POSS-Vi、P(POSS-MAA)复合材料和光谱纯

KBr 固体在 105 °C 烘箱中常压干燥 4 h 后, 研钵压片, 采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行红外测试。测试条件: 波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 1 cm^{-1} 。

1.4.3 X 射线衍射

采用 X 射线衍射仪对样品进行测试, Cu 靶 K_α 射线, $\lambda = 0.1542\text{ nm}$, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围为 $5^\circ\sim 60^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.4.4 透射电子显微镜

将复合材料用去离子水稀释至质量分数为 5%, 滴加两滴于铜网上, 真空干燥后使用透射电镜观察复合材料微观形貌。

1.4.5 坯革的收缩温度

在取样器上将坯革样品取样, 采用皮革收缩温度测定仪测定坯革的收缩温度, 以水为加热介质, 每张坯革在不同部位至少选取 2 个测试点, 计算平均值。

1.4.6 坯革的增厚率

采用数字皮革厚度测试仪对 P(POSS-MAA)复合材料应用前、后坯革进行检测^[16]。坯革增厚率按下式进行计算。

$$P/\% = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100$$

式中: P —坯革增厚率, %; a_0 —复鞣前坯革的厚度, mm; a_1 —复鞣后坯革的厚度, mm。

1.4.7 扫描电子显微镜

切取待测试样, 样品干燥后, 将样品横切面固定于样品台上, 喷金, 采用扫描电子显微镜观察鞣制后坯革的胶原纤维形貌。

1.4.8 废液中 Cr_2O_3 含量测定

具体测定方法参照《皮革理化分析》^[17]。

2 结果与讨论

2.1 POSS-Vi 与 P(POSS-MAA) 的表征

2.1.1 NMR 分析

POSS-Vi 和 P(POSS-MAA) 的核磁共振谱图见图 1。图 1a 中 δ 5.86~6.14 的多重峰由乙烯基中的质子引起，由于氢质子的耦合，在这一范围内有两组峰，两组峰的面积比为 2 : 1，证实了乙烯基的存在^[18]，出现在 δ 7.27 处的峰是 CDCl_3 溶剂中的质子峰，说明成功制备出 POSS-Vi；而在 P(POSS-MAA) 的 ^1H NMR 图中， δ 5.86~6.14 多重峰的消失和 δ 2.19 处 $-\text{CH}_3$ 峰的出现，证明 POSS-Vi 和 MAA 之间发生了反应。图 1b 中出现 3 组碳峰， δ 77.0 附近出现的多重峰是 CDCl_3 溶剂产生的峰， δ 128.7 的峰是与 Si 相连 $-\text{CH}=\text{C}$ 上碳对应的化学位移， δ 137.0 处的峰是与 Si 相连 $=\text{CH}-$ 上碳对应的化学位移^[19]。

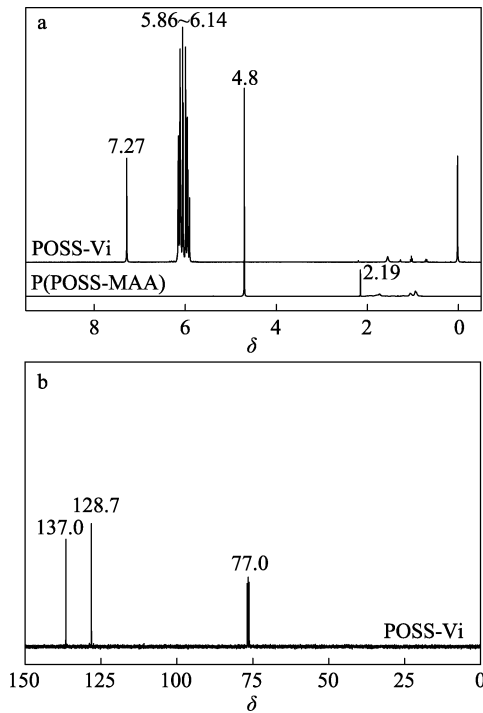


图 1 POSS-Vi 和 P(POSS-MAA) 的 NMR 谱图: (a) ^1H NMR, (b) ^{13}C NMR

Fig. 1 NMR spectra of POSS-Vi and P(POSS-MAA), (a) ^1H NMR and (b) ^{13}C NMR

2.1.2 FTIR 分析

POSS-Vi 与 P(POSS-MAA) 的红外光谱图分别见图 2a、b。1118 cm^{-1} 处强且尖锐的吸收峰对应于笼型结构中 Si—O—Si 骨架的伸缩振动吸收峰，586 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的弯曲振动峰；1602 cm^{-1} 处为 C=C 的伸缩振动峰；1410、1276 cm^{-1} 处为 C=C—H 的面内弯曲振动峰，972 cm^{-1} 处为 C=C—H 的面外弯曲振动峰^[20]，776 cm^{-1} 处是由 Si—C 的伸缩振动产生；3068 和 3024 cm^{-1} 两个吸收峰是乙烯基

C=C 的伸缩振动吸收峰；在 3400 cm^{-1} 看不到 Si—OH 的吸收峰，说明反应物水解缩合完全。这些特征吸收峰充分表明产物中存在 POSS-Vi 结构^[21]。图 2b 中 963 cm^{-1} 处是 MAA 中 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰，1703 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰。1132、619 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 骨架振动峰在 P(POSS-MAA) (图 2b) 中一同出现，确证了 P(POSS-MAA) 复合材料的生成。

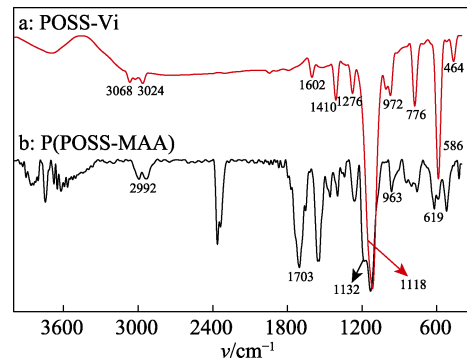


图 2 POSS-Vi 与 P(POSS-MAA) 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of POSS-Vi and P(POSS-MAA)

2.1.3 XRD 分析

为了进一步确证 POSS-Vi 和多羧基 P(POSS-MAA) 复合材料的晶体结构，通过 X 射线衍射仪测定其晶体结构，结果如图 3 所示。在图 3 中，POSS-Vi 存在一定的有序结构，在 $2\theta = 9.80^\circ$ 、 13.11° 、 19.68° 、 21.05° 、 22.94° 、 23.71° 处具有比较强的衍射峰^[22]，其中，在 $2\theta = 9.80^\circ$ 处衍射峰强度最大，其晶面间距 (d) 为 9.0365 nm，具有斜六方晶体结构^[23]。P(POSS-MAA) 复合材料的 XRD 图谱中，在 $2\theta = 15.2^\circ$ 处出峰较为宽泛，这是由于引入 MAA 后，降低了 POSS-Vi 分子链排列的规整性^[24]，而 POSS-Vi 的特征尖峰消失，说明 POSS-Vi 已经被均匀地分散到 PMAA 基体中^[25]。

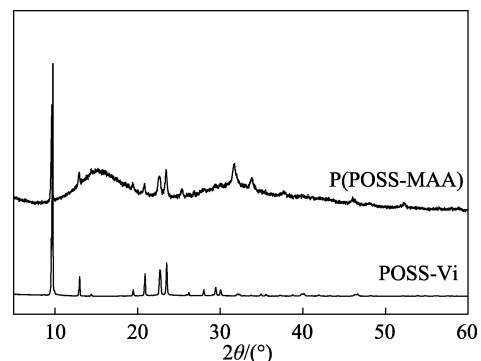


图 3 POSS-Vi 和 P(POSS-MAA) 复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of POSS-Vi and P(POSS-MAA) composite material

2.1.4 TEM 分析

为了进一步了解 POSS-Vi 在聚甲基丙烯酸 (PMAA) 基体中的分散情况，对 P(POSS-MAA)

复合材料进行了 TEM 测试, 结果见图 4, 由图中圆圈区域可知, POSS-Vi 在 PMAA 基体中依然保持特殊的笼状结构, 呈六面体结构, 且均匀分散在 PMAA 中, 直径大约在 250 nm。

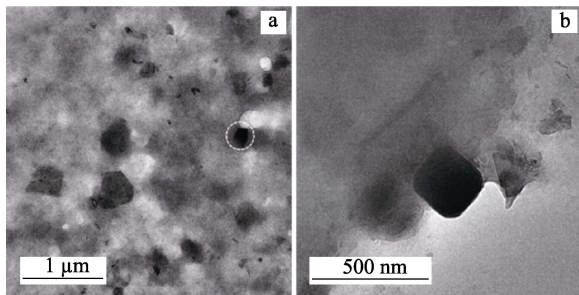


图 4 P(POSS-MAA)复合材料的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of P(POSS-MAA) composite material

2.2 P(POSS-MAA)复合材料的应用性能测试

2.2.1 坯革收缩温度

收缩温度 (T_s) 可以表征坯革的湿热稳定性, 反映鞣剂与皮胶原的交联程度。收缩温度越高, 鞣剂与皮胶原纤维的交联程度越高, 即坯革的耐湿热稳定性越好。实验测得浸酸山羊皮的 T_s 是 54.5, 不同用量 POSS-Vi 制备的 P(POSS-MAA)复合材料鞣制后坯革 T_s 见图 5。由图 5 可知, 随着 POSS-Vi 用量增加, P(POSS-MAA)复合材料鞣制后坯革 T_s 呈先增加后降低; 空白表示仅用 2% 的铬粉进行鞣制, POSS-Vi 用量为 0 表示不含 POSS-Vi 仅用 PMAA 进行鞣制。当 POSS-Vi 用量为 6% 时, 鞣制后坯革 T_s 达到最大, 为 96.5, 表明此时 P(POSS-MAA) 与胶原和铬具有良好的协同配位作用。鞣剂相对分子质量的大小直接影响其在皮胶原纤维内的渗透与结合, 当相对分子质量过大时, 无法顺利进入皮胶原纤维内部进行结合; 当相对分子质量过小时, 不利于与皮胶原纤维发生多点结合。随着 POSS-Vi 用量的增加, MAA 相对含量就会变小, 鞣剂相对分子质量减小; 当 POSS-Vi 用量小于 6% 时, 鞣剂相对分子质量减小有利于进入皮胶原纤维内部发生多点结合, 但当 POSS-Vi 用量大于 6% 时, 相对分子质量太小不利于与胶原发生多点结合, 发挥鞣制作用。

2.2.2 坯革增厚率

增厚率表征纳米复合材料对皮革的填充性能。增厚率越大, 纳米复合材料的填充性能越好。图 6 为不同用量 POSS-Vi 制备的 P(POSS-MAA)复合材料对鞣制后坯革增厚率的影响。由图 6 可知, 随着 POSS-Vi 用量的增加, 坯革增厚率有所增加, 当 POSS-Vi 用量为 6% 时, 坯革增厚率达到最大, 为 36%, 但进一步增大 POSS-Vi 用量, 坯革增厚率反而降低。这与收缩温度的结果一致, 同样是受到鞣剂相对分子质量变化的影响, P(POSS-MAA)复合材

料大小适宜, 能有效渗透到胶原纤维之间, 甚至是多肽链之间, 与胶原纤维具有多点结合的能力, 同时具有填充作用, 使坯革增厚率增加。但当 POSS-Vi 用量继续增加时, 鞣剂相对分子质量减少, 即使进入皮胶原纤维内部, 但其多点结合能力较弱, 且填充性减少, 导致坯革的增厚率下降。

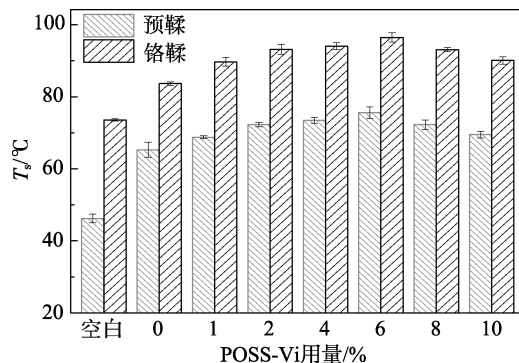


图 5 不同 POSS-Vi 用量的 P(POSS-MAA)复合材料鞣制后坯革 T_s

Fig. 5 T_s of the leather retanned by the P(POSS-MAA) composite materials with different POSS-Vi content

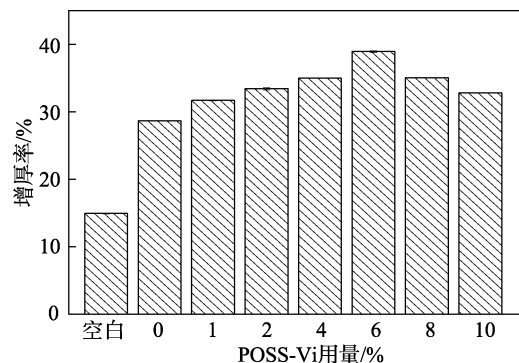


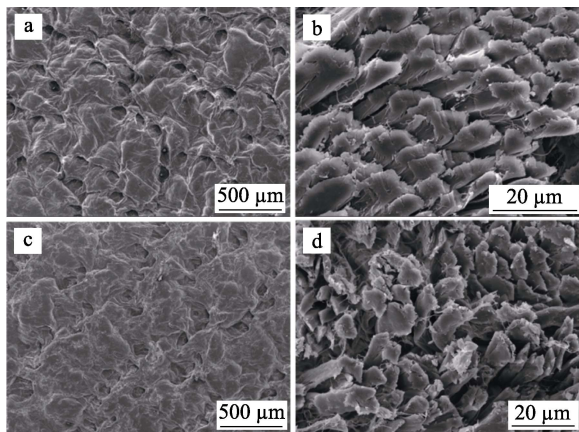
图 6 不同用量 POSS-Vi 制得 P(POSS-MAA)复合材料鞣制后坯革的增厚率

Fig. 6 Thickening rate of the leather retanned by the P(POSS-MAA) composite materials with different POSS-Vi content

2.2.3 扫描电镜分析

皮革的性能与其微观组织结构的变化有着密切联系。因此, 通过观察单独鞣和结合鞣鞣制后坯革的微观组织结构变化, 可判断复合材料与坯革纤维结合情况及在坯革中的分散程度, 单独鞣和结合鞣鞣制后坯革的微观结构见图 7。从图 7a 和 7b 可以看出, 仅用 2% 铬粉鞣制的坯革粒面毛孔清晰, 且坯革纤维束紧密, 纤维批次粘结, 间隙很小, 分散不好。当结合鞣鞣制后 (图 7c), 坯革毛孔清晰且粒面较为平整, 没有复合材料的沉积, 表明该材料有利于坯革保持天然的毛孔结构, 从而有利于坯革附加值的提高; 并且从结合鞣鞣制后坯革纵切面 (图 7d) 可以看出, 纤维编织疏松, 间距变大, 可见复合材料进入了纤维间, 纤维得到明显分散^[26], 表明 P(POSS-

MAA)复合材料对坯革纤维具有较好的分散作用。



a—粒面 (2%铬粉); b—纵切面 (2%铬粉); c—粒面 (结合鞣); d—纵切面 (结合鞣)

图 7 不同制备工艺下坯革的 SEM 图

Fig. 7 SEM Images of the leather of different preparation technology

采用 P(POSS-MAA)复合材料预鞣, 再与 2%铬粉用量鞣制胶原蛋白纤维的机理图见图 8。

一般在制革鞣制过程中, 鞣剂与胶原蛋白的相互作用主要体现在鞣剂分子在胶原分子间形成多点交联而起到稳定胶原结构的作用, 进而在宏观上表现出增加胶原蛋白纤维多孔性、提高耐湿热稳定性和耐化学作用等^[27]。与普通的线性多羧基鞣剂相比,

P(POSS-MAA)复合材料由于其独特的笼型结构, 侧链含有大量的活性官能团, 反应活性极高, 易于向胶原蛋白内部渗透, 均匀分布其中, P(POSS-MAA)分子中侧链的—COOH 与胶原蛋白分子中的—NH₂ 等活泼基团发生多点氢键交联起到一定的鞣制作用^[28]; 继续加入铬粉时, 大量的铬离子不仅可以与胶原蛋白分子中的羧基发生配位反应, 沉积在胶原蛋白分子间形成多点交联作用, 而且与 P(POSS-MAA)通过配位和静电吸附作用形成纳米复合物, 在胶原蛋白纤维内部形成大量的多点交联起到稳定胶原结构的作用^[29]。

2.2.4 废液中 Cr₂O₃ 含量测定

采用不同 POSS-Vi 用量的 P(POSS-MAA)复合材料配合 2%铬粉用量鞣制后, 废液中 Cr₂O₃ 的含量见图 9。从图 9 可以看出, 在铬粉用量相同的情况下, 随 POSS-Vi 用量的增加, P(POSS-MAA)复合材料鞣制后废液中 Cr₂O₃ 含量呈先降低后增加趋势; 当 POSS-Vi 用量为 6%时, 废液中 Cr₂O₃ 质量浓度降至最低为 41 mg/L。结合坯革的收缩温度、增厚率结果, 判断这是因为随着 POSS-Vi 用量的增加, 进入胶原蛋白纤维内部的复合材料增加, 这种以 POSS 为核, 甲基丙烯酸为臂的分子, 具有独特的内部微孔, 可以整合和吸附铬离子, 因此废液中的 Cr₂O₃ 含量降低; 当 POSS-Vi 用量大于 6%时, 尽管复合材料能够进入胶原蛋白纤维内部, 但是不利于形成多

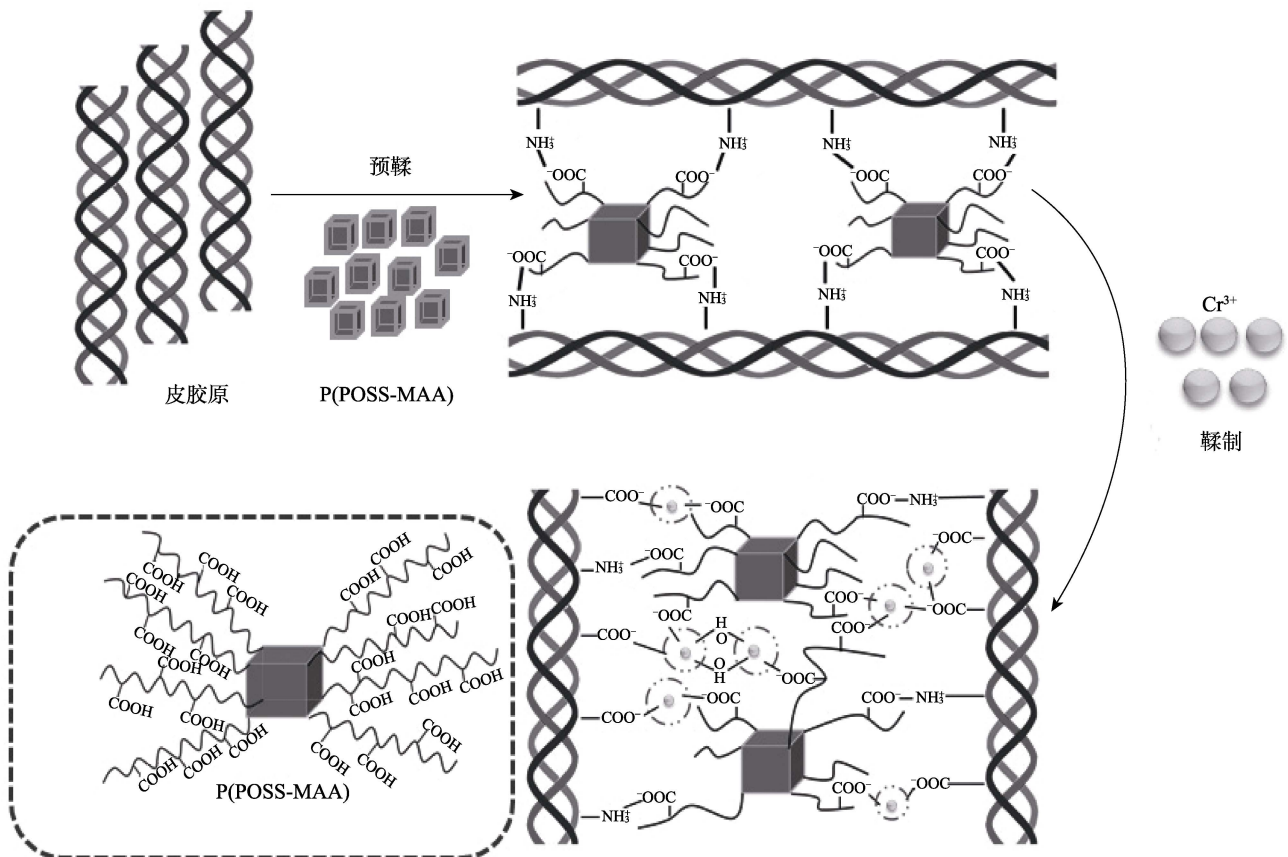


图 8 P(POSS-MAA)复合材料与胶原蛋白纤维作用机理图

Fig. 8 Mechanism schematic diagram of P(POSS-MAA) composite and leather collagen fiber

点结合, 所以在水洗的过程中, 复合材料会从皮胶原纤维内部洗出, 造成废液中 Cr_2O_3 含量增加。

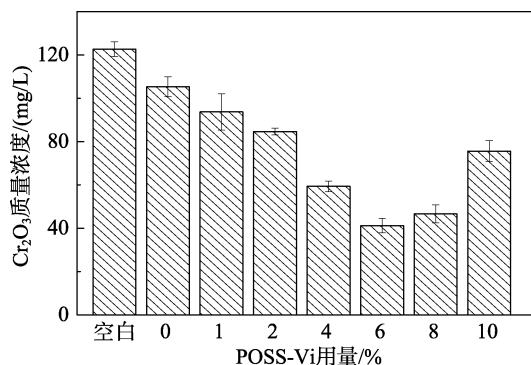


图 9 不同 POSS-Vi 用量的 P(POSS-MAA)复合材料鞣制后坯革废液中 Cr_2O_3 含量

Fig. 9 Content of Cr_2O_3 in the leather waste solution which retanned by the P(POSS-MAA) composite materials with different POSS-Vi content

3 结论

(1) 本文以乙烯基三甲氧基硅烷为原料, 通过水解缩合合成了笼型八乙烯基倍半硅氧烷 (POSS-Vi), POSS-Vi 与 MAA 发生自由基聚合制备了多羧基 P(POSS-MAA)复合材料。POSS-Vi 能够均匀地分散于 P(POSS-MAA)复合材料中, POSS-Vi 的引入使得复合材料的侧链带有较多羧基活性基团。

(2) 将 P(POSS-MAA)复合材料配合 2% 铬粉用量应用于鞣制工艺中, SEM 分析结果表明, P(POSS-MAA)复合材料能够进入皮胶原纤维内部, 使纤维更疏松。当 POSS-Vi 在 P(POSS-MAA)复合材料中用量为 6% 时, 鞣制后坯革的增厚率、收缩温度提高最大; 废液中 Cr_2O_3 质量浓度由 122 mg/L 降至 41 mg/L。P(POSS-MAA)材料的使用对削减或消除铬鞣过程产生的环境与健康风险具有积极的意义, 为研发环境友好型鞣剂材料及配套工艺提供了新思路与新方法。

参考文献

[1] Zheng L, Kasi R M, Farris R J, *et al.* Synthesis and thermal properties of hybrid copolymers of syndiotactic polystyrene and polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(7): 885-891.

[2] Çakmakçı E. Allylamino diphenylphosphine oxide and POSS containing flame retardant photocured hybrid coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 105: 37-47.

[3] Qiang S, Chen K, Yin Y, *et al.* Robust UV-cured superhydrophobic cotton fabric surfaces with self-healing ability[J]. *Materials & Design*, 2017, 116: 395-402.

[4] Davis P, Murugavel R. Recent developments in the chemistry of molecular titanoxanes and titanophosphonates[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2005, 35(8): 591-622.

[5] Wang W J, Hai X, Mao Q X, *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized carbon dots for cell imaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30): 16609-16616.

[6] Zhou J, Hu S, Wang Y, *et al.* Release of chrome in chrome tanning and post tanning processes[J]. *Journal of the Society of Leather*

Technologists and Chemists, 2012, 96(4): 157-162.

[7] Luo Jianxun (罗建勋), Li Jing (李靖), Liao Xuepin (廖学品), *et al.* Development of technologies of clean production of leather-making[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2011, 40(17): 30-33.

[8] Krishnamoorthy G, Sadulla S, Sehgal P K, *et al.* Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215: 173-182.

[9] Pan H, Li G L, Liu R Q, *et al.* Preparation, characterization and application of dispersible and spherical Nano-SiO₂@Copolymer nanocomposite in leather tanning[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 376-385.

[10] Bao Y, Ma J Z, Tao E. Preparation of poly(methacrylic acid-ethanolamine modified maleic anhydride)/montmorillonite nanocomposite using initiator-montmorillonite hybrid[J]. *Advanced Composites Letters*, 2013, 22(1): 5-9.

[11] Yilmaz B, Onem E, Yorgancıoğlu A, *et al.* UV protection against photoageing of garment leathers by ZnO nanoparticles: application of nano ZnO in finishing process as photocatalyst[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2016, 100(6): 321-326.

[12] Pan Hui (潘卉), Qi Mei (齐梅), Zhang Zhijun (张治军), *et al.* Preparation and property of SMA/RNS nanocomposite tanning agent[J]. *Leather and Chemicals (皮革与化工)*, 2008, 25(3): 5-7.

[13] Gao D G, Ma J Z, Lv B, *et al.* Study on PDM-AM-GL/MMT nanocomposites and its application[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2009, 24(12): 1306-1311.

[14] Chen D Z, Yi S P, Wu W B, *et al.* Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using vinyl-POSS derivatives as cross linking agents[J]. *Polymer*, 2010, 51(17): 3867-3878.

[15] Ma J Z, Lv X J, Gao D G, *et al.* Nanocomposite-based green tanning process of suede leather to enhance chromium uptake[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 72: 120-126.

[16] Luo Xiaomin (罗晓民), Ding Shaolan (丁绍兰), Zhou Qingfang (周庆芳). *Leather and fur physical and chemical analysis*[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2013: 256.

[17] Yu Congzheng (俞从正), Wang Kunyu (王坤余). *Analyses and tests in leather making process*[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2006, 9: 157-159.

[18] Zhang Jianqiao (张剑桥), Li Qifang (李齐方). Synthesis and characterization of octavinyl silsesquioxane and its epoxide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2007, 24(1): 17-20.

[19] Hu J T, Gu A J, Jiang Z J, *et al.* High efficiency synthesis of octavinylsilsesquioxanes and its high performance hybrids based on bismaleimide-triazine resin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(8): 1219-1228.

[20] Dou Jintao (窦金涛), Cao Jiaojie (曹皎洁), Li Chunxiao (李春晓), *et al.* Synthesis and crystallization of cage-like octavinyl silsesquioxane[J]. *Silicone Material (有机硅材料)*, 2014, 28(1): 1-5.

[21] Lu Tingli (卢婷利), Liang Guozheng (梁国正), Cheng Tao (陈涛), *et al.* Synthesis and characterization of cage octa (cyclohexylsilsesquioxane)[J]. *Materials Science & Technology (材料科学与工艺)*, 2006, 14(5): 527-531.

[22] Xue Liangzhong (薛亮忠). Studies of the modification of POSS via click reaction and the properties of its composites with PMMA and silicone[D]. Gaungzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.

[23] Leu C M, Chang Y T, Wei K H. Polyimide-side-chain tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric film applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(19): 3721-3727.

[24] Liu Lei (刘磊), Wang Wenping (王文平), Jie Xiaoxiao (揭晓晓), *et al.* Atom transfer radical polymerization and thermal properties of a star-shaped POSS/PMMA composite[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (1): 10-14.

[25] Xue Liangzhong (薛亮忠), Lin Xiaodan (林晓丹), Hu Xinsong (胡新嵩), *et al.* Synthesis of vinyl-group POSS and preparation of POSS/PMMA nanocomposite[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2015, 31(1): 148-157.

[26] Lv Xiujuan (吕秀娟). Application properties of polymer based nanocomposites chrome-less tanning agent in the tanning process of cow leather[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2014.

[27] Gunter R. From collagen to leather: The theoretical background [M]. Ludwigshafen: BASF Service Center Media and Communications, 2007: 21-26.

[28] Chen Xiaoke (陈小珂). The preparation of hyperbranched polymer with terminal carboxyl groups-Al complex and its tanning properties [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2013.

[29] Shi Jiabo (石佳博). Wet-white leather manufactured by vegetable tannins and laponite clay nanoparticles combination tanning: mechanism, evaluations and applications[D]. Chengdu: Sichuan University (四川大学), 2017.