

皮革化学品

咪唑型离子液体两性聚合物的合成及加脂应用

王学川¹, 郝东艳¹, 李季¹, 孙思薇¹, 赵自领², 张香花²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 海宁市芬尼司皮革科技服务有限公司, 浙江 海宁 314400)

摘要: 以 *N*-乙烯基咪唑、溴代正己烷为原料, 经亲核取代反应合成溴化 1-己基-3-乙烯基咪唑 ([HVIM]Br)。接着, 以 [HVIM]Br、甲基丙烯酸二甲氨乙酯 (DMAE) 为原料, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 通过自由基聚合制备共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)。然后, 用 1,3-丙磺酸内酯对共聚物进行季铵化改性合成两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS。采用 FTIR 和 ¹HNMR 对产物的结构进行了表征。最后, 将不同比例两性聚合物与蓖麻油复配后应用于皮革的加脂工序。用 SEM 和超景深显微镜等研究了加脂处理后白湿皮的结构与形貌, 测定了加脂后皮革的柔软度及物理机械性能。结果表明, 合成的两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 作为加脂剂处理皮革后, 其柔软度和物理机械性能均有所提高。

关键词: 两性聚合物; 结构表征; 表面张力; 加脂效果; 皮革化学品

中图分类号: TQ317; O645.1; TS529.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2020)05-1024-08

Synthesis of imidazole type ionic liquid amphoteric polymer and its application in fatliquoring

WANG Xuechuan¹, HAO Dongyan¹, LI Ji¹, SUN Siwei¹, ZHAO Ziling², ZHANG Xianghua²

(1. College of Bioresources Chemical and Material Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Haining Fenice Leather Technology Service Co., Ltd., Haining 314400, Zhejiang, China)

Abstract: 1-Hexyl-3-vinylimidazole bromide ([HVIM]Br) was synthesized by nucleophilic substitution from *N*-vinylimidazole and *n*-bromohexane. Subsequently, [HVIM]Br and dimethylaminoethyl methacrylate (DMAE) were used as raw materials to prepare copolymer p(DMAE-co-[HVIM]Br) by free radical polymerization in the presence of azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator. Then, amphoteric polymer p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS was synthesized by quaternization of copolymer p(DMAE-co-[HVIM]Br) with 1,3-propane sultone. The structure of the products were characterized by FTIR and ¹HNMR. The combination of amphoteric polymer and castor oil in different proportions was applied to the fatliquoring process of leather. The structure and morphology of the wet white leather after fatliquoring were studied by SEM and ultra-deep field microscopy. The softness and physical and mechanical properties of the leather after fatliquoring were measured. The results showed that the softness and physical and mechanical properties of the leather treated by the synthesized amphoteric polymer p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS as fatliquoring agent were improved.

Key words: amphoteric polymer; structural characterization; surface tension; fatliquoring effect; leather chemicals

传统的制革过程存在生产效率低, 耗水量大, 过程控制难以实现现代化, 污染处理难度大等问题。为促进制革工业实现可持续发展, 国内外开展了大

量有关无铬鞣研究工作^[1-3]。从源头上避免污染, 实现制革清洁化是解决制革污染问题的关键。因此, 依靠绿色功能性材料是皮革行业的提升和发展必经

收稿日期: 2019-09-29; 定用日期: 2020-01-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20190915

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0308500)

作者简介: 王学川 (1963—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: wangxc@sust.edu.cn。

之路。高性能的绿色化学品对于提高皮革的品质和档次, 降低生产污染具有决定性意义。

加脂 (Fatliquoring) 是皮革加工过程中至关重要的一道工序。它决定着成革的柔软性、丰满性和弹性, 影响着成革的强度、伸长率等物理力学性能和手感特性以及皮革的吸水性、透水气性等使用性能^[4-8]。皮革加工所使用的加脂剂按电荷性分类可分为: 阴离子型加脂剂、阳离子型加脂剂、非离子型加脂剂以及两性型加脂剂, 其中使用最多的是阴离子型加脂剂, 这主要是针对目前生产上仍常用的铬鞣法。但铬鞣法会对环境及人体造成一定的危害, 这一问题严重制约了皮革工业的可持续发展^[9-11]。因此, 开发无铬生态鞣革制造技术成为皮革工业的突出研究热点^[12-13]。

针对有机无铬鞣剂鞣皮后, 降低了皮胶原的正电性, 削弱了胶原纤维与阴离子型材料的结合, 进而会造成成品革出现败色、冒油霜等问题, 因此, 发展两性加脂剂尤为重要。两性加脂剂不仅可以匹配生态有机鞣剂生产体系, 还具有较好的匀染性、助染性、耐酸性、耐盐性及与其他材料具有较好的配伍性^[12-13]。天然油脂改性的加脂剂会产生大量废液, 油脂利用率低, 并且加脂废液对环境造成污染。矿物油和石蜡制备的加脂剂处理皮革后仍存在丰满度不足、弹性较差、功能性单一等问题^[14-15]。离子液体又称室温熔融盐, 是完全由阳离子和阴离子所组成的低熔点盐类物质^[16-17]。由于离子液体具有绿色环保, 良好的溶解性、稳定性及分子结构的可设计性, 可以满足加脂剂结构的需求。

本实验尝试对离子液体进行分子设计, 在其结构中引入烷基长链、*N* 正离子等基团实现离子液体的功能化及其性能调控, 从而设计开发含有离子液体的两性聚合物加脂剂。并将其应用于无铬生态皮革加脂中, 配合无铬非金属有机鞣生产体系, 提供一种助染结合型加脂剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-乙基咪唑、溴代正己烷、十二烷基硫酸醇,

AR, 国药集团化学试剂有限公司; 甲基丙烯酸二甲氨乙酯 (DMAE)、1,3-丙磺酸内酯, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇、乙酸乙酯, AR, 天津市天力化学试剂有限公司; 偶氮二异丁腈 (AIBN), AR, 安徽省金奥化工有限公司; 白湿皮, 河北东明皮革有限公司。

ADVANCE III 400 MHz 型超导核磁共振波谱仪 (NMR)、VERTE70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; PT-3090 型皮革柔软度测试仪, 广东宝大器有限公司; Zetasizer Nano-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪 (DLS), 英国 Malvern 公司; QBZY-1 型全自动表面张力仪, 上海方瑞仪器有限公司; RS-8002 型电子拉力机, 华谊创鸿仪器有限公司; VHX-700F 超景深光学显微镜, 日本基恩士公司; S4800 扫描电子显微镜 (SEM), TESCAN 公司。

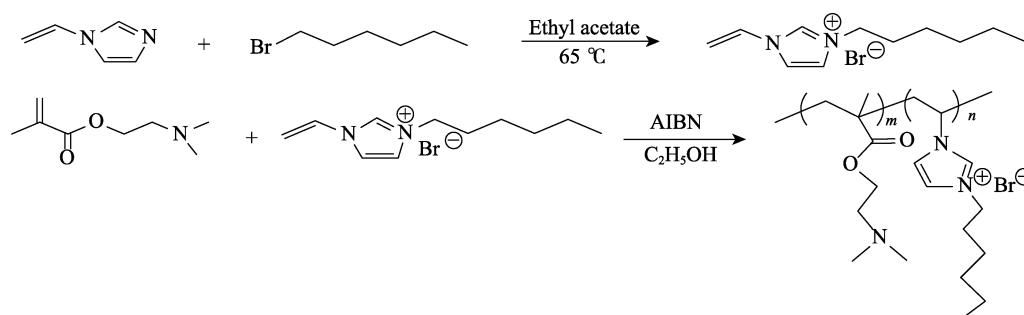
1.2 方法

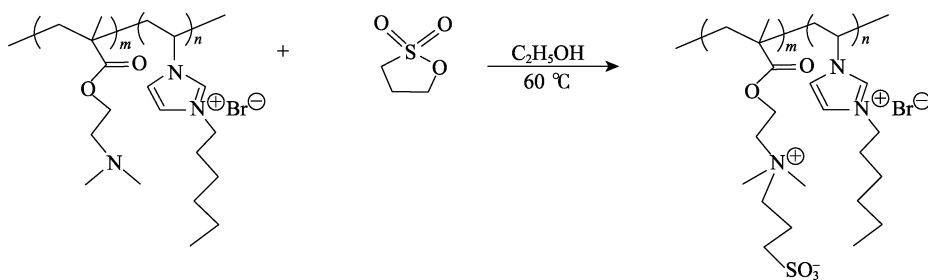
1.2.1 溴化 1-己基-3-乙基咪唑 ([HVIM]Br) 的合成

将 16.5 g (0.1 mol) 溴代正己烷与 11.29 g (0.12 mol) *N*-乙基咪唑溶于 27 mL 乙酸乙酯中, 加到 100 mL 三口圆底烧瓶中; 在 65 °C 下回流反应 24 h, 产物用乙酸乙酯反复洗涤 6 次除去未反应的单体, 在 30 °C 下, 对合成的粗产物进行减压蒸馏 30 min, 最后在 30 °C 下真空干燥 36 h, 得到浅黄色黏稠状液体 [HVIM]Br。

1.2.2 两性聚合物的合成

将 6.288 g (0.04 mol) DMAE 与 2.592 g (0.01 mol) [HVIM]Br 溶于 13 mL 乙醇中, 加到装有搅拌器、冷凝管的三口烧瓶中, 充分搅拌并通入 N₂, 升高温度后, 滴加 0.095 g 引发剂 AIBN, 1~2 h 滴加完毕, 保温反应 4 h, 用旋转蒸发仪除去溶剂后透析 48 h, 冷冻干燥得到共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)。然后, 将共聚物与 4.88 g (0.04 mol) 1,3-丙磺酸内酯溶于 8 mL 乙醇中, 在 60 °C 下反应 12 h, 得到乳白色悬浮液, 将悬浮液在乙醇中进行多次离心-洗涤, 除去未反应的单体, 再经真空干燥后得到白色粉末两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS。合成路线如下所示。





1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 红外光谱 (FTIR) 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪对 [HVIM]Br、DMAE、共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 和两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 进行红外测试。分辨率为 2 cm^{-1} ，扫描次数 32 次，扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$) 测试

采用核磁共振波谱仪对 [HVIM]Br、共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 和两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 进行 $^1\text{H NMR}$ 检测，溶剂均为 $\text{DMSO}-d_6$ ，TMS 为内标。

1.3.3 表面张力测定

采用表面张力仪挂片法，对两性聚合物配制的不同质量浓度水溶液进行表面张力的测定，重复 3 次实验，结果取平均值。

1.3.4 乳液粒径测定

配制质量分数为 0.1% 的两性聚合物表面活性剂水溶液，采用纳米粒度表面电位分析仪测定胶束粒径。

1.3.5 物理机械性能测试

按照参考文献[18]方法检测加脂后皮革的抗张强度、撕裂强度、收缩温度和透水气性。

1.3.6 柔软度测定

采用皮革柔软度测试仪测定加脂前后皮革的柔软性能。每个样品平行测试 3 个部位取平均值。

1.3.7 加脂剂吸收率计算

采用重量法^[19]测定废水中加脂剂的含量，按式 (1) 计算加脂剂吸收率。

$$\text{加脂剂吸收率}/\% = \frac{B_1 - B_2}{B_1} \times 100 \quad (1)$$

式中： B_1 为加脂初始液中加脂剂的质量，g； B_2 为加脂后液体中加脂剂的质量，g。

1.3.8 加脂处理前后皮革的微观组织观察

1.3.8.1 超景深光学显微镜观察

从样品上切取 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 大小的试样，制得皮革粒面样，将其置于超景深光学显微镜载物台上，采用侧光，调节放大倍数至适度，观察并寻找皮革粒面特征。

1.3.8.2 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

用 SEM 分别在 2000 和 5000 倍放大下观察加脂处理前后皮革微观组织。

1.4 加脂应用实验

分别以不同比例两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 与蓖麻油复配后作为加脂剂应用于白湿皮的加脂工序中，并测试加脂前后皮革的性能。按表 1 中加脂工艺参数进行应用实验。

表 1 加脂工艺参数
Table 1 Parameters of fatliquoring process

| 过程 | F-90 鞣绵羊白湿皮革 | | | | |
|-----|--------------|------|-------|--------|-------|
| | 材料 | 用量/% | 温度/°C | 时间/min | pH |
| 脱脂 | 水 | 200 | 45 | | |
| | DN 脱脂剂 | 1 | | 60 | |
| 控水洗 | 水 | 300 | 37 | 10 | |
| | 水 | 100 | 37 | | |
| 中和 | KNB 中和剂 | 2 | | | |
| | 甲酸钠 | 1 | | 40 | |
| | 小苏打 | 0.7 | | 40 | 约 5.2 |
| 复鞣 | 水 | 100 | 40 | | |
| | BA 栲胶 | 10 | | 60 | |
| 加脂 | 水 | 150 | 50 | | |
| | 加脂剂 | 18 | | | |
| | 甲酸 | 1.2 | | 40 | 约 3.5 |
| 控水洗 | 水 | 300 | 常温 | 5 | |

挂晾干燥，手工搓软

2 结果与讨论

2.1 [HVIM]Br 的结构表征

2.1.1 [HVIM]Br 的 FTIR 分析

[HVIM]Br 的 FTIR 谱图见图 1。

从图 1 可以看出，在 550 cm^{-1} 处 ($\text{C}-\text{Br}$) 伸缩振动峰消失，说明在反应过程中 $\text{C}-\text{Br}$ 发生断裂，同时在 1175 cm^{-1} 处出现了叔胺 ($\text{N}-\text{C}$) 的伸缩振动峰，这说明溴代正己烷与 *N*-乙烯基咪唑发生反应，生成 [HVIM]Br 离子液体。在 2939 和 2863 cm^{-1} 处是亚甲基不对称和对称伸缩振动吸收峰， 754 cm^{-1} 处为长链烷基 $-\text{CH}_2-$ 的面内摇摆振动吸收峰， 1647 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰，在 3061 cm^{-1} 附

近均出现咪唑环上=C—H 的伸缩振动峰 1369 cm^{-1} 处为烯烃端基—CH₂ 的变角振动频率, 957 cm^{-1} 处为乙烯基的 C—H 变形振动峰, 1558 和 1454 cm^{-1} 处为咪唑环上 (C=N) 的伸缩振动峰和芳香骨架振动峰。

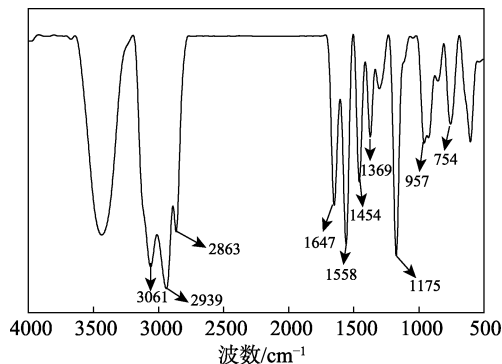


图 1 溴化 1-己基-3-乙炔基-咪唑的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of [HVIM]Br

2.1.2 [HVIM]Br 的 ¹HNMR 分析

[HVIM]Br 的 ¹HNMR 谱图见图 2。

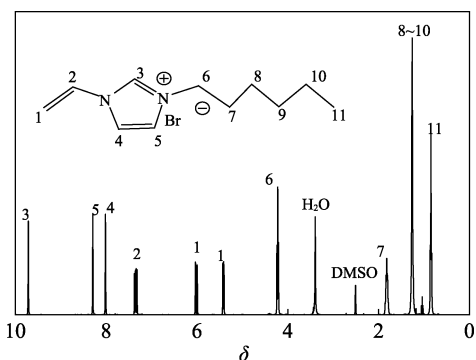


图 2 溴化 1-己基-3-乙炔基-咪唑的核磁共振氢谱图
Fig. 2 ¹HNMR spectrum of [HVIM]Br

从图 2 可以看出, $\delta 0.86$ 处为烷基链末端甲基的吸收峰, $\delta 1.25\sim 1.83$ 处为烷基链中与端甲基相连的 4 个亚甲基的特征峰, $\delta 4.20$ 处为与咪唑基相连的亚甲基上的特征峰, $\delta 5.41$ 、 6.01 处为双键上仲碳上的两个 H 吸收峰, $\delta 7.34$ 处为双键上叔碳上的特征峰, $\delta 8.01\sim 8.28$ 处为咪唑环上面的两个 H 特征峰, $\delta 9.73$ 处为咪唑环上的活泼 H 特征峰。 $\delta 3.40$ 与 $\delta 2.51$ 分别为溶剂水和 DMSO 的吸收峰。以上分析, 说明已得到预期的目标产物。

2.2 共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 的结构表征

2.2.1 共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 的 FTIR 分析

[HVIM]Br (a)、DMAE (b)、共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) (c) 的 FTIR 谱图如图 3 所示。

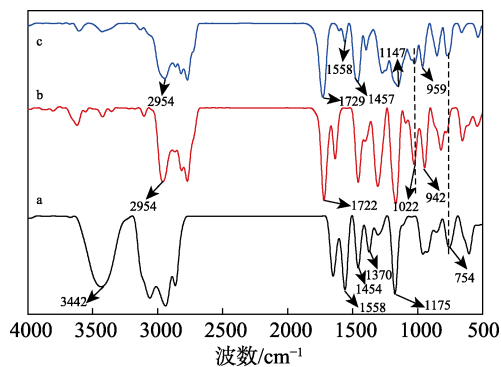


图 3 共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 的红外光谱图
Fig. 3 FTIR spectrum of copolymer p(DMAE-co-[HVIM]Br)

图 3 中, 曲线 a 在 1558 与 1454 cm^{-1} 处分别是咪唑环上 C=N 的伸缩振动和芳香骨架振动峰, $3065\sim 2867\text{ cm}^{-1}$ 处为咪唑环上=C—H 的伸缩振动峰, 3442 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰; 1175 cm^{-1} 左右是 C—N 伸缩振动峰。曲线 b 中, 1722 cm^{-1} 处为羧酸上羰基 C=O 伸缩振动峰, 2954 cm^{-1} 处为饱和 C—H 伸缩振动吸收峰。曲线 c 中, 2954 cm^{-1} 处为饱和 C—H 伸缩振动吸收峰, 1729 cm^{-1} 处出现来自 DMAE 的 C=O 伸缩振动吸收峰, 1147 cm^{-1} 处出现来自 DMAE 的 C—O 特征吸收峰, 在 1558 和 1457 cm^{-1} 处出现来自 [HVIM]Br 中咪唑环 C=N 的伸缩振动和芳香骨架振动峰。以上结果表明, 共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 被成功合成。

2.2.2 共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 的 ¹HNMR 分析

图 4 为共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 的 ¹HNMR 谱图。

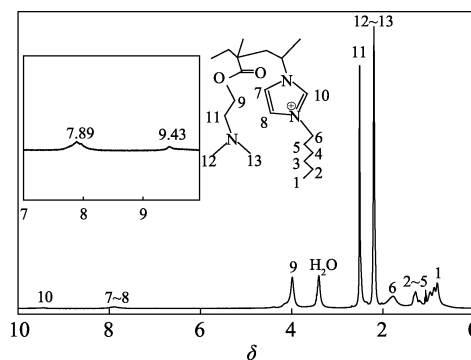


图 4 共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 的核磁共振氢谱图
Fig. 4 ¹HNMR spectrum of copolymer p(DMAE-co-[HVIM]Br)

如图 4 所示, $\delta 0.81$ 处为共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) 的烷基链末端甲基的特征峰, $\delta 1.29$ 处为与烷基链末端甲基相连的 4 个亚甲基上 H 吸收峰, $\delta 2.20$ 处为甲基丙烯酸二甲氨基乙酯中与叔胺相连的末端两个甲基的特征吸收峰, $\delta 3.98$ 处为与酯基相

连接的亚甲基的特征峰, $\delta 7.89$ 处为咪唑环上面的两个 H 吸收峰; $\delta 9.43$ 处为咪唑环上的活泼 H(—N—CH—N—)吸收峰。另外, 在图中 $\delta 5\sim 6$ 没有发现双键的特征峰, 因此, 表明成功合成了目标共聚物。

2.3 两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 的结构表征

2.3.1 两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 的 FTIR 分析

图 5 为 1, 3-丙磺酸内酯 (a)、共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br) (b) 和两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS (c) 的 FTIR 谱图。

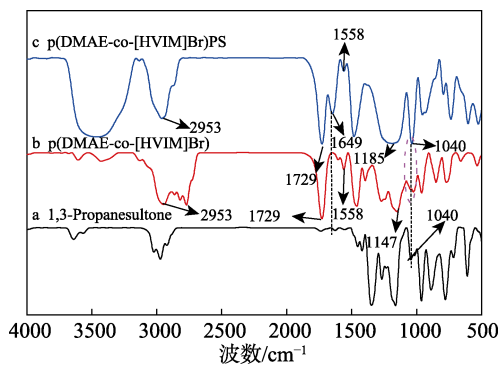


图 5 两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 的红外光谱图
Fig. 5 FTIR spectra of amphoteric copolymer p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS

在图 5a 中, 1040 cm^{-1} 处为磺酸基特征吸收峰。在图 5b 中, 2953 cm^{-1} 处为亚甲基不对称和对称的伸缩振动吸收峰, 1729 cm^{-1} 处为羧酸上羰基伸缩振动峰, 1558 cm^{-1} 处为咪唑环 C=N 和 C—H 的伸缩振动峰, 1147 cm^{-1} 处出现来自 DMAE 的 C—O 特征吸收峰。在图 5c 中, 2953 cm^{-1} 处为亚甲基不对称和对称的伸缩振动吸收峰, 1729 cm^{-1} 处为羧酸上羰基伸缩振动峰, 1558 cm^{-1} 处为咪唑环伸缩振动峰, 1040 cm^{-1} 处为磺酸基特征吸收峰, 且在 1649 cm^{-1} 处出现新的季铵盐特征峰, 表明 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 已成功制备。

2.3.2 两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 的 ^1H NMR 分析

图 6 为两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 的 ^1H NMR 谱图。

如图 6 所示, $\delta 0.86$ 为两性聚合物的烷基链末端甲基的特征峰, $\delta 1.2$ 为与烷基链末端甲基相连的 4 个亚甲基上 H 吸收峰, $\delta 3.46$ 为与磺酸根相连接的亚甲基的特征峰, $\delta 3.67$ 为与 N 正离子相连接的亚甲基特征峰, $\delta 7.28$ 处为咪唑环上面的两个 H 吸收峰, $\delta 3.09$ 为季铵盐结构中氮原子相连接的甲基上的质子产生的化学位移, 而聚合物中的 —N(CH₃)₂ 质子

化学位移为 2.20, 由此可以证明, 聚合物与 1, 3-丙磺酸内酯发生了季铵化反应, 得到目标两性聚合物。

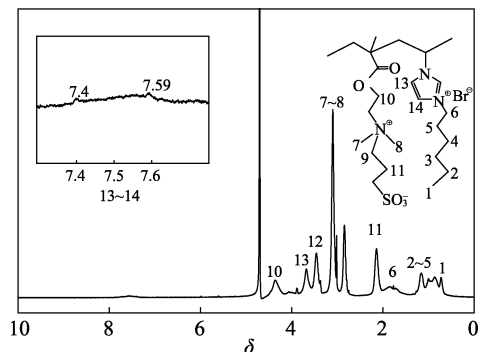


图 6 两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 的 ^1H NMR
Fig. 6 ^1H NMR spectrum of amphoteric polymer P(DMAE-co-[HVIM]Br)PS

2.4 两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 的表面张力分析

图 7 为两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 浓度和表面张力之间的关系。

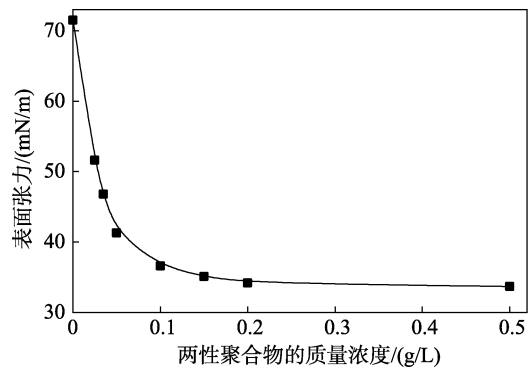


图 7 两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 的表面张力
Fig. 7 Surface tension of amphoteric polymer p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS

由图 7 可以看出, 随着两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 溶液质量浓度不断增大其表面张力先减小, 在达到最低值后趋于稳定。此时达到最小值的表面张力所对应的浓度即为临界胶束浓度, 即 CMC 值。由图 7 可知, 两性聚合物表面活性剂可以将水的表面张力由 71.5 mN/m 降低到 33.7 mN/m , CMC 值为 0.5 g/L , 表现出良好的表面活性。当表面活性剂质量浓度较小时, 表面活性剂在水与空气的界面定向排列, 达到 CMC 值后, 水分子中氢键被两性表面活性剂非极性烷基长链隔断从而重新排列, 两性聚合物表面活性剂分子疏水端相互靠拢, 发生团聚。这时, 两性聚合物在界面的定向吸附状态转变为在水溶液中缔合形成胶束的状态; 达到 CMC

值后, 表面张力便不会随溶液浓度的变化而变化。

2.5 两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 乳液的粒径分布

两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS 乳液的粒径分布如图 8 所示。

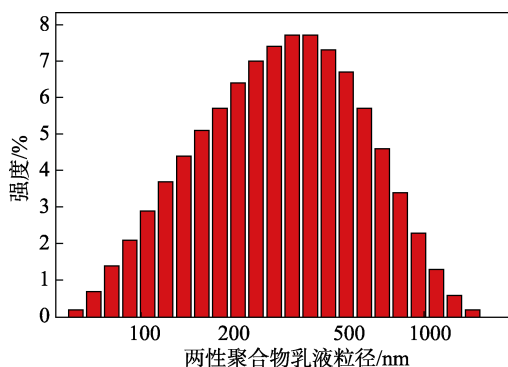


图 8 两性聚合物乳液的粒径分布

Fig. 8 Particle size distribution of amphoteric polymer p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS emulsion

在皮革加脂过程中, 加脂剂乳液粒径的大小对其向皮革中渗透和乳液的稳定性有着直接的关系。由图 8 可以看出, 两性聚合物的粒径集中分布在 100~800 nm 之间, 分布较宽且呈正态分布, 平均粒径为 207.1 nm, 说明该体系的平均粒径较小, PDI=0.501 说明该体系粒径分布较宽, 可以满足皮革加脂的要求^[20]。适宜大小的乳液粒径可以高效、快速地渗透进皮革。当加脂剂的粒径分布范围较宽时, 其小粒径乳粒能够进入细小的胶原纤维的间隙里和一般油脂不容易进入的紧实部位的纤维间隙里, 松散胶原纤维并增加纤维间的相互滑动性, 增加皮革的柔软性和丰满性^[21]。

2.6 两性聚合物在皮革加脂中的应用

2.6.1 皮革环境扫描电子显微镜 (E-SEM) 观察分析

未加脂皮革和加脂皮革的粒面 SEM 图见图 9。

图 9a 和 9b 分别为未加脂皮革和加脂皮革在 2000 倍下 SEM 图, 图 9a' 和 9b' 分别为未加脂皮革和加脂皮革在 5000 倍下 SEM 图。

从图 9 可以看出, 未加脂的皮革纤维之间排列较紧密, 孔隙较小, 加脂后纤维之间间隙明显增大, 纤维束更细小, 且有序性与未进行加脂的革样相比, 有序程度降低。这主要因为所合成两性聚合物结构中含有的磺酸基可以和胶原纤维中的氨基通过离子键结合, N 正离子与胶原纤维中的羧基以静电作用的形式结合, 同时由于两性聚合物分子结构中含有大量的柔性长链, 它附着在纤维表面, 撑大纤维分子链的间距, 增强纤维之间相对移动, 从而增加纤维之间间隙, 使皮革柔软, 起到加脂的作用。

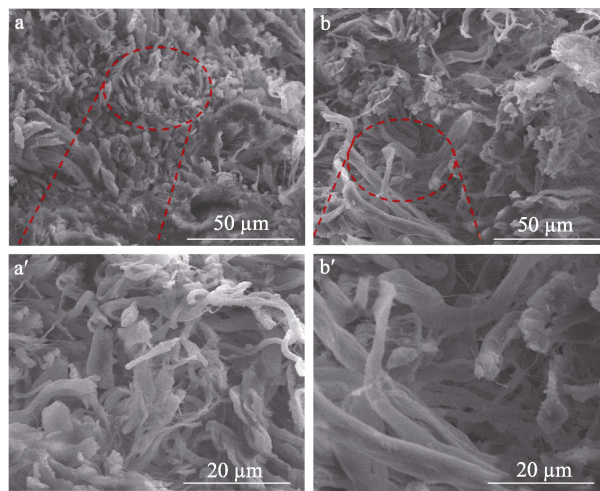


图 9 未加脂皮革 (a) 和加脂皮革 (b) 的粒面 SEM 图
Fig. 9 SEM images of fatlioured leather (a) and without fatlioured leather (b)

2.6.2 皮革粒面超景深显微镜分析

皮革粒面的粗糙程度和皮革孔隙的大小是影响皮革应用性能的一个重要指标。粒面超景深图见图 10。图 10a 和 10b 分别是未加脂皮革和加脂皮革的粒面超景深图。

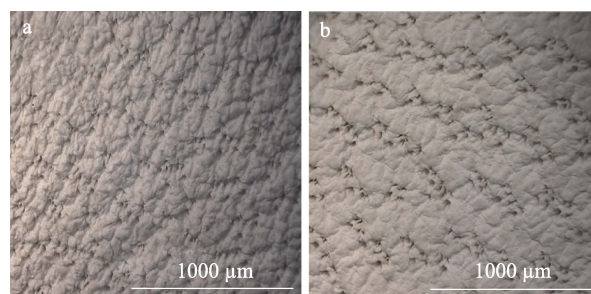


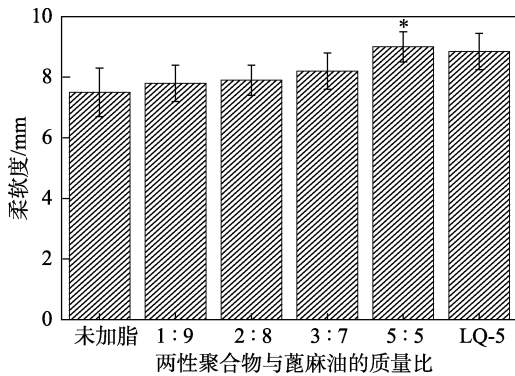
图 10 未加脂皮革 (a) 和加脂皮革 (b) 的粒面超景深图
Fig. 10 Ultra-depth microscope photos of fatlioured leather (a) and without fatlioured leather (b)

从图 10 可以看出, 未经加脂的皮革粒面扁平且粗糙, 显得凹凸不平。经过加脂后的皮革的粒面较为平整细致。这是由于加脂剂中含有油脂的成分, 油脂渗入皮革纤维间, 可能填充了皮革的孔隙, 同时由于两性聚合物加脂剂结构中有润滑作用的柔性长链, 这些柔性长链可以增大胶原纤维束之间的间距, 使分子链间距超出了氢键和范德华力的作用力程, 最终增强了分子链相对移动, 使皮革纤维分子链具有良好的柔顺性。

2.6.3 物理机械性能

2.6.3.1 柔软度分析

柔软度的变化是最直接反映加脂效果的一个重要指标。图 11 是皮革加脂前后柔软度的变化。



注：*表示差异显著 ($P < 0.05$)，下同。

图 11 未加脂皮革和加脂皮革的柔软度

Fig. 11 Softness of leathers with and without fatliquoring processes

由图 11 可知，蓖麻油与两性聚合物的质量比为 5 : 5 时显著 ($P < 0.05$) 高于未加脂的皮革。随着复配比例中两性聚合物含量的不断增大，皮革的柔软度逐渐增加，且在蓖麻油与两性聚合物质量比为 5 : 5 时达到最大值 9.0 mm，高于未加脂皮革 1.5 mm，且优于市售阴离子加脂剂 LQ-5 作用的革样。这是由于两性聚合物分子结构含有疏水的烷基长链和亲水的磺酸基团，导致其具有表面活性剂的作用，当其与蓖麻油复配时可以乳化油脂。当两性聚合物与蓖麻油质量比为 1 : 9 时，油脂含量多，表面活性剂含量少，有效的乳化油脂的含量少，所以导致柔软度小，随着两性聚合物表面活性剂的含量增加，乳化油脂的含量增加，柔软度也随之提高，同时又由于两性聚合物结构中含有磺酸基可以和胶原纤维中的氨基通过氢键结合，N 正离子与胶原纤维中的羧基以离子键的形式结合，同时结构中又含有大量的柔性长链，它附着在纤维表面，撑大纤维分子链的间距，增强纤维之间相对移动，从而增加纤维之间间隙，使皮革柔软，起到加脂的作用。

2.6.3.2 抗张强度与撕裂强度

未加脂皮革和加脂皮革的抗张强度和撕裂强度柱状图如图 12 和图 13 所示。

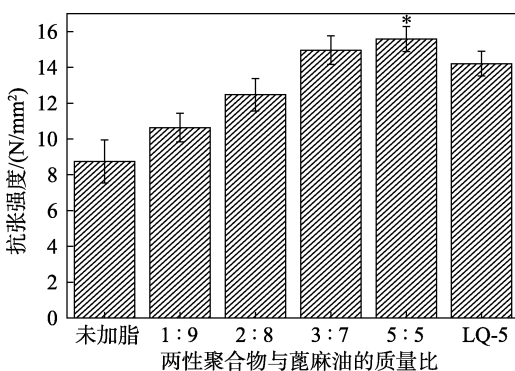


图 12 未加脂皮革和加脂皮革的抗张强度

Fig. 12 Tensile strength of leathers with and without fatliquoring processes

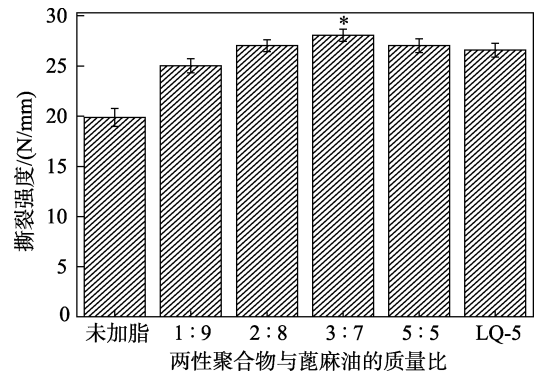


图 13 未加脂皮革和加脂皮革的撕裂强度

Fig. 13 Tearing strength of leathers with and without fatliquoring processes

由图 12 可知，当两性聚合物与蓖麻油质量比为 5 : 5 时显著 ($P < 0.05$) 高于未加脂、1 : 9 和 2 : 8 的皮革)。未加脂皮革抗张强度为 8.74 N/mm²，随着复配比例中两性聚合物含量的不断增大，皮革的抗张强度逐渐增大。当两性聚合物与蓖麻油质量比为 5 : 5 时，加脂后的皮革抗张强度达到最大值 15.58 N/mm²，比未加脂皮革高 6.84 N/mm²，大于市售阴离子加脂剂 LQ-5。由图 13 可知，当两性聚合物与蓖麻油质量比为 3 : 7 时 ($P < 0.05$) 显著高于未加脂和 1 : 9 的皮革。未加脂的皮革撕裂强度为 19.84 N/mm，随着复配比例中两性聚合物含量的不断增大，皮革的撕裂强度逐渐增大。当两性聚合物与油脂质量比为 3 : 7 时，皮革撕裂强度达到最大值 28.02 N/mm，比未加脂皮革高 8.18 N/mm，也比市售加脂剂 LQ-5 的抗撕裂强度高 1.49 N/mm。这主要因为两性聚合物加脂剂作用于胶原纤维后，增加了纤维之间的相互可移动性，阻止了纤维间的相互粘结，起到润滑纤维，从而提高成革物理机械性能。

2.6.3.3 加脂前后革样收缩温度、透水气性及加脂剂的吸收率的性能分析

加脂前后革样收缩温度、透水气性及加脂剂的吸收率如表 2 所示。

表 2 加脂前后革样收缩温度、透水气性及加脂剂的吸收率

Table 2 Shrinkage temperature, water vapor permeability and absorption of fatliquoring agent before and after fatliquoring

| 两性聚合表面 活性剂与蓖麻 油的质量比 | 收缩温度/°C | | 透水气性 [mg/(10 cm ² · 24 h)] | 加脂剂 吸收率/% |
|---------------------------|---------|------|---|--------------|
| | 加脂前 | 加脂后 | | |
| 1 : 9 | 83.5 | 83.5 | 0.283 | 94.52 |
| 2 : 8 | 79.8 | 79.9 | 0.282 | 95.28 |
| 3 : 7 | 82.6 | 82.8 | 0.274 | 95.06 |
| 5 : 5 | 82.3 | 82.5 | 0.284 | 96.94 |
| 未加脂 | 83.5 | 83.5 | 0.215 | — |

从表 2 可以看出, 加脂前后皮革的收缩温度几乎没有变化, 说明所制备的两性聚合物加脂剂不影响皮革的收缩温度。从加脂前后皮革的透水气性结果来看, 加脂后皮革的透水气性都有所提高, 这是由于两性聚合物加脂剂加入, 增加了纤维之间的相互移动性, 使得胶原纤维束之间的间距增大, 从而使透水气性提高。表 2 中当两性聚合表面活性剂与蓖麻油的质量比为 5:5 时加脂剂吸收率高达 96.94%, 说明所制备的两性聚合物加脂剂能很好地渗透到皮革中, 从而提高皮革物理机械性能。

3 结论

以溴化 1-己基-3-乙基咪唑([HVIM]Br)、甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAE)为原料, 通过自由基聚合制备共聚物 p(DMAE-co-[HVIM]Br), 然后用 1, 3-丙磺酸内酯对共聚物进行季铵化改性合成了两性聚合物 p(DMAE-co-[HVIM]Br)PS。其可将水的表面张力降低到 33.7 mN/m, CMC 值为 0.5 g/L, 表现出良好的表面活性。乳液粒径集中分布在 100~800 nm 之间, 分布较宽且呈正态分布, 平均粒径为 207.1 nm, 满足皮革加脂的要求。将不同比例两性聚合物与蓖麻油复配后用于皮革的加脂工序中, 结果表明, 合成的两性聚合物加脂剂处理皮革后, 其柔软度、抗张强度和撕裂强度较未加脂的皮革分别提高了 1.5 mm、6.84 N/mm²、8.18 N/mm。

参考文献:

- [1] QIAO H L (乔换灵), QIANG X H (强西怀), CUI L (崔璐), *et al.* Research status of chrome free tanning technology of leather[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2019, 48(9): 8-13.
- [2] PAN Z J (潘志娟). Patent status and technology analysis of chrome free tanning[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2019, 48(8): 41-44.
- [3] DU J X, SHI L, PENG B Y. Amphiphilic acrylate copolymer fatliquor for ecological leather: Influence of molecular weight on performances[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(20): 43440-43448.
- [4] MA J Z, GAO J J, WANG H D, *et al.* Dissymmetry gemini sulfosuccinate surfactant from vegetable oil: A kind of environmentally fatliquoring agent in leather industry[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 10693-10701.
- [5] WANG X C (王学川), LI Y (李洋), WANG H J (王海军), *et al.* Preparation of modified hyperbranched polyglycerols and its application in fatliquoring[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(12): 1399-1401.
- [6] CHEN M S (陈梦思), QIANG X H (强西怀), GUO Z N (郭灼能), *et al.* Preparation and application of amphoteric phosphate fatliquor based on FTE[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2019, 48(3): 38-40.
- [7] LYU B, WANG H D, MA J Z, *et al.* Preparation and application of castor oil/nano-TiO₂ composite fatliquoring agent via a pickering emulsion method[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 126: 711-716.
- [8] WANG X P (汪晓鹏). Development of fatliquoring agent for leather[J]. *West Leather (西部皮革)*, 2018, 40(11): 38-39.
- [9] SHI J B, PUIG R, SANG J, *et al.* A comprehensive evaluation of physical and environmental performances for wet-white leather manufacture[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 1512-1519.
- [10] SARAVANABHAVAN S, THANIKAVELAN P, RAO J R. Natural leathers from natural materials: Progressing toward a new arena in leather processing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 871-879.
- [11] DAZER D W, AI-SA'DE R M, SIEBEL M A. Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006, 14: 65-74.
- [12] QIANG T T, CHEN L, ZHANG Q, *et al.* A sustainable and cleaner speedy tanning system based on condensed tannins catalyzed by laccase[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 1117-1123.
- [13] WANG X C, YAN Z, LIU X H, *et al.* An environmental polyurethane retanning agent with the function of reducing free formaldehyde in leather[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 207: 679-688.
- [14] WANG X C (王学川), YAO C P (姚彩萍). Application of liouid paraffin and its derivants in synthesizing castor oil phosphate[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 2003, 20(2): 26-29.
- [15] KALYANARAMAN C, KANCHINADHAM S B K, VIDYA D L, *et al.* Combined advanced oxidation processes and aerobic biological treatment for synthetic fatliquor used in tanneries[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(50): 16171-16181.
- [16] ZHANG J (章靖), ZHU Y L (祝艳琳), LI W B (李万博), *et al.* Synthesis and properties of imidazolium-based ionic liquids[J]. *Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition) (南京工业大学学报: 自科科学版)*, 2008, 30(4): 29-33.
- [17] MO X J (莫笑君), XIONG C (熊晨), PENG J Y (彭军勇), *et al.* The effects of long-chain imidazoliums on the melt grafting of i-PP with acrylic acid[J]. *Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体)*, 2011, 41(2): 56-62.
- [18] LUO X M (罗晓民), DING S L (丁绍兰), ZHOU Q F (周庆芳). *Leather physicochemical analysis [M]*. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2013.
- [19] SHI B (石碧), LI J (李靖), LIAO X P (廖学品), *et al.* A salt free and non-pickled amphoteric polymer chrome free tanning agent: CN 103146850A [P]. 2013-06-12.
- [20] WANG X C (王学川), LI J (李靖), WANG H J (王海军), *et al.* Synthesis and application of multiterminal alkenyl polymers[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2014, 30(11): 15-19.
- [21] LUO X M (罗晓民), LAN Y J (兰云军), ZHANG X L (张晓镛), *et al.* Preparation and properties of sulfonated lanolin alcohol succinate Fatliquor[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2005, 22(3): 218-221.