

超细纤维合成革复合材料的研究进展

刘 凡 钱晓明*

(天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘 要 超细纤维合成革是代替天然皮革的最理想材料。介绍了近年来提高超细纤维合成革复合材料的研究进展,包括改善合成革复合材料卫生性能、染色性能以及对环境影响的研究,最后展望了超细纤维合成未来的发展方向。

关键词 超细纤维合成革,复合材料,性能

Research progress of superfine fiber synthetic leather composite material

Liu Fan Qian Xiaoming

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Superfine fiber synthetic leather is the most ideal material to replace natural leather. Research progress of superfine fiber synthetic leather in recent years was introduced, including improving the sanitary and dyeing performances of synthetic leather composite, and the study of environmental impact. Finally development direction was prospected.

Key words superfine fiber synthetic leather, composite material, property

超细纤维合成革(超纤革)是以天然皮革的组织及结构为目标,采用超细纤维制备具有三维立体网络结构的基布,再浸渍具有微孔结构的聚氨酯形成的复合材料。天然皮革性能优异,但资源有限,到目前为止,超纤革复合材料是代替天然皮革的最理想材料^[1]。

随着超纤革复合材料的发展,其应用领域不断扩大,但与天然皮革相比,卫生性能、染色性能仍然存在很大差距。天然皮革的透水汽量为 $800\text{mg}/(10\text{cm}^2 \cdot 24\text{h})$,超纤革的透水汽量仅为 $400\text{mg}/(10\text{cm}^2 \cdot 24\text{h})$ 。超纤革复合材料主要由聚酰胺和聚氨酯(PU)组成,单一染料难以同时满足两种组分的染色要求,而且纤维细、比表面积大,因此染色性能差^[2-3]。

笔者主要介绍了改善超纤革复合材料卫生性能和染色性能的方法,以及其对环境的影响的研究进展。

1 改善超纤革复合材料卫生性能的研究

影响超纤革复合材料卫生性能的因素有很多,

从分子结构上是因为纤维大分子链上活性基团少,聚酰胺纤维大分子是直链,中间是酰胺键和碳键,只有大分子链两端有少量的氨基和羧基,水分子很难在纤维与基布间转移和吸收^[4];内部结构上, Ma 等^[5]探究了不定岛超纤革基布结构与性能的关系,发现超细纤维与 PU 填充体间的分离程度、超细纤维的分散程度以及 PU 的孔隙率是影响超纤革透湿性、吸湿性、渗透率等性能的主要因素。

1.1 改善超纤革复合材料的透湿透气性能

应用物理方法通过激光打孔增加 PU 表面孔径的大小及数量来改善超纤革复合材料的透湿透气性能。Wu 等^[6]为了提高合成革的透湿性,采用 3 种不同类型的激光(波长 1064、532、355nm)作用于 PU 合成革,在合成革表面形成微孔。结果表明:3 种激光的最佳脉冲能量分别为 0.8、1.1 和 0.26mJ。在最佳脉冲能量作用下,微孔的直径分别为 20、15 和 $10\mu\text{m}$,微孔的深度分别为 21、60 和 $69\mu\text{m}$ 。与未处理的样品对比,透湿性分别提高了 38.4%、46.8% 和 53.5%,抗撕裂性能分别提高 38.4%、

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAE09B00);天津市应用基础与前沿技术计划项目(16JCZDJC36400);天津市科技计划项目(14TXGCCX00014)

作者简介: 刘凡(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为超细纤维合成革。

联系人: 钱晓明。

46.8%和 53.5%。分析激光对合成革的作用机制,波长 355nm 的激光起光化学和光热作用,而波长 1064 和 532nm 的激光仅有光热作用。

与真皮相比,超纤革的吸湿导湿性较差。为提高超纤革基布的吸湿导湿能力,Wang 等^[7]将胶原蛋白-铬单宁酸(C-CrT)接枝到聚酰胺 6(PA6)纤维上。结果表明,在硫酸用量为 15%(wt,质量分数,下同)、CrT 用量为 5%、浴比为 1500%、反应温度 60℃、CrT 作用 3h 的条件下,超纤革基布的透湿率为 986g/m²,导湿率为 1.323mm/s。与未处理基布相比,透湿率与导湿率分别提高了 90.35% 和 344%。

超纤革复合材料的活性基团较少,通过接枝改性增加活性基团数量。Ren 等^[8]通过“两步法”改善超纤革的卫生性能。第一步首先采用 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和二乙烯三胺(DETA)为原料合成端氨基超支化聚合物(NH₂-HBP),以戊二醛为交联剂将 DETA 交联到经甲酸预处理的超纤革基布上。然后将明胶交联到第一步处理的基布上。结果表明:戊二醛的用量为基布中伯氨基含量的 1.1 倍时,改性效果最明显。此时透湿率、吸湿率、抗张强度及撕裂强度分别为 0.7691g/(10cm²·24h)、3.357mL/(g·24h)、18.79N/mm² 及 103.18N/mm,比未处理基布分别提高了 86.7%、48.8%、19.8% 及 2.69%。当 NH₂-HBP 用量为基布伯氨基含量 3 倍时,改性效果最明显。此时基布透湿率、吸湿率、抗张强度及撕裂强度分别为 0.5761g/(10cm²·24h)、3.274mL/(g·24h)、18.79N/mm² 及 103.4825N/mm。

Wang 等^[9]首先用硫酸对超纤革基布进行预处理,以戊二醛为交联剂,通过胶原蛋白改性,测试经硫酸处理前后及胶原蛋白改性前后样品的性能。胶原蛋白改性后的样品与经硫酸预处理的样品、未经硫酸处理的样品相比:吸湿性分别提高了 26.34%、42.6%;氨基含量分别提高了 1.61 倍、8.15 倍;超细纤维表面的相对粗糙度减小,也影响样品的热性能;透水气性分别提高了 28.58%、53.43%。胶原蛋白与超纤革基布表面主要是通过共价键结合的^[10]。实验表明,通过胶原蛋白改性提高超纤革的卫生性能是有效的。

Mourou 等^[11]探究了水性聚氨酯(WPU)浸渍量对超纤革卫生性能的影响。结果表明,WPU 浸渍量是影响超纤革透湿透气性能的主要因素。与填充溶剂型 PU 相比,填充 WPU 的超纤革力学性能较弱,但卫生性能良好。

1.2 改善超纤革复合材料的疏水性能

Kan 等^[12]通过使用离子体、四甲基硅烷(TMS)对聚酯合成革表面改性,提高其表面性能。离子体沉积是一种高效、简单且无污染的方式。经离子体作用,有机硅烷稳定地附着在合成革表面。改性后,合成革表面静态接触角达 138°,并且疏水作用是稳定的,30d 以内不会减弱疏水作用。

Kayaoglu 等^[13]为提高合成革的疏水性,用等离子体接枝的方法将疏水性薄膜接枝到 PU 上。疏水性薄膜成分为六甲基硅醚(HMDSO)、甲苯和惰性气体 Ar。最佳条件为等离子体处理 30s,功率 40W。在最佳条件下,三种不同成分比制得的薄膜(100% HMDSO、HMDSO:甲苯=3:1、HMDSO:甲苯=1:1)对合成革疏水性都有提高,由 73°提高到大约 100°。原因是薄膜在合成革表面形成一层物理薄膜,对水滴起到了阻隔作用。

Kwong 等^[14]利用等离子体技术来改善合成革的疏水性。以四氟甲烷(CF₄)为聚合单体通过等离子体技术作用于合成革表面。在最佳条件下,合成革的水接触角为 130°,而未处理的样品为 0°。

1.3 改善超纤革复合材料的抗菌性能

Chen 等^[15]为增加 PU 合成革的抗菌性,将纳米 SiO₂ 通过湿法移膜的方法在 PU 合成革表面形成薄膜。结果发现,涂层的抗菌性随纳米 SiO₂ 浓度的增加而增加。当 SiO₂ 浓度低于 0.5% 时,抗菌活性很低,当浓度为 0.75% 及 1% 时,抗菌活性分别为 82% 和 93%。培养实验说明,涂层是无毒的、对皮肤无害。这种湿法成膜技术以后很有可能在合成革工业上得到大规模的应用。

2 改善超纤革复合材料的染色性能

Hussain 等^[16]基于偶氮染料通过亚硝化作用合成一种新型染料(4-氨基-1-苯基-5-吡唑啉酮)。染料在碱性培养基中合成,并添加过渡金属(铁、铜、铬)。利用光谱技术和分析数据来确定合成复合染料的结构。合成的染料应用于皮革,提高了皮革的性能,其耐光性、耐洗牢度以及耐摩擦牢度分别达到 5—6、4—5 和 4—5。

Ren 等^[17]研究了以 MBA 和 DETA 为原料,合成 NH₂-HBP 以及聚合物在超纤革染色领域中的应用。结果表明:反应最佳条件为 MBA 与 DETA 的摩尔比为 1:1.1,反应温度 70℃,反应时间 24h。在最佳条件下,氨基含量为 2.83mmol/g。NH₂-HBP 作为活性物质与有机磷作为交联剂接枝到超纤革

上。 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量为 5.5% 时,超纤革的上染率由 56.89% 提高到 94.85%,颜色加深,耐干摩擦牢度由 3.0 提高到 4.5,湿摩擦牢度由 2.5 提高到 3.5。

Wang 等^[18]通过水解胶原蛋白改善超纤革的染色性能。先用硫酸预处理超纤革基布,以鞣剂(F-90)为交联剂将水解胶原蛋白接枝到处理过的基布上。结果表明:F-90 用量为 8%、水解胶原蛋白用量为 15%,基布的染色性能最佳。与预先处理的基布相比,羧基含量增加了 186.26%,氨基含量增加了 126.21%,上染率提高了 37.74%,表面色度加深,耐干、湿摩擦牢度增加;卫生性能也提高:透湿性提高 64.53%,吸湿性提高 50.89%;机械性能也有提高。基布改性后结构变松散,亲水性能提高。

超纤革染色难度大,很难保持产品的均一性及与真皮类似的外观。为改善染色性能,Liu 等^[19]合成了一种新型 PU(甲基二乙醇胺),其中的阳离子基团能够与酸性染料密切结合,从而减少染料的渗透阻力,而且两者是通过离子键结合而不是氢键、范德华力。与使用普通的 PU 填充超纤革相比,其填充的超纤革所产生的废水对环境是友好型的,并且具有上染速度快、染色率高、色牢度好的优点。因此,使用这种新型 PU 填充生产的超纤革具有很大潜力,能够提高超纤革的均匀性及逼真的外观。

3 改善超纤革复合材料对环境影响的研究

3.1 使用新型绿色环保原料

刘巧宾等^[20]以异氰酸二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、聚四氢呋喃二醇和聚己内酯二醇等为主要原料,以 2,2-二羟甲基丁酸(DMBA)和 N-60 胺基磺酸盐作为亲水性扩链剂,合成了一系列高固含量 WPU 乳液。结果表明:WPU 乳液固含量高、黏度低、稳定性好、综合性能优异,适合制备生态合成革。

赵宝宝等^[21]以聚酯-聚酰胺 6(PET-PA6)中空桔瓣型超细纤维非织造布为基布,以 WPU 膜为聚合物涂层,经干法移膜技术得到了 PET-PA6/WPU 合成革,实现了超纤革的绿色化制备。中空橘瓣型超细纤维非织造布是经水刺开纤的,WPU 以水为分散介质无毒无害,实现了超纤革的绿色制备。

Priya 等^[22]针对皮革工业染色污染环境,使用绿色荧光蛋白(GFP)开发了一种新型清洁绿色的皮革染料。

3.2 制革工业后期处理

合成革生产工业中会消耗大量的水和物质,因

此也会产生大量的废水,废水中含有高浓度的化学物质和有机物。其中废水中最主要的污染物是鞣酸,对环境造成重大污染。Romero-Dondiz 等^[23]使用两种超细过滤高分子膜(OT050 和 GR60PP)来处理废水中的鞣酸。分析了过滤膜的膜通量、防垢性及污染指数。经超滤膜处理的废水中鞣酸含量为 83%,用水清洗后 GR60PP 膜水通量恢复为 41%~45%。但是使用超高分子膜去除鞣酸的研究很少。

Senthil 等^[24]从废弃合成革制品中提取出天然纤维与化学纤维,使用这些纤维加工成混纺纱线、织物。研究发现,纱线织物结构性能良好,在纺织领域有很好的应用前途,不仅高效节能,而且是环保的。

4 结语

在过去的十年中,超纤革复合材料得到了长足发展。由于天然皮革资源有限,具有优良性能的仿真超纤革是作为产业用纺织品重点发展方向的特殊装饰用纺织品的重要组成部分,但与天然皮革相比,其在卫生性能和染色性能等方面的缺陷依然存在。纵观超纤革复合材料近几年的研究进展,在当前的形势下,笔者认为以下几个方面可以作为超纤革复合材料的研究重点:(1)优化超细纤维原料类别、配比、纤度以及加工方式,赋予超纤革优异的透湿透气、抗菌等功能;(2)我国超纤革行业和生产企业应重点关注推进生态化进程,推广清洁生产和节能、减排工作;(3)不断改进超纤革复合材料生产设备、生产工艺以及提高从业人员的技术水平,使其向性能更优的超纤革复合材料方向发展。笔者相信未来围绕超纤革复合材料的研究将会向着原料适应更广、设备不断改进、工艺持续优化以及更便捷的微观结构控制等方向多元化渗透,相信随着相关科研工作者的深入研究,超纤革复合材料可控化制备、性能调控及产业化应用等技术难题将会取得实质性突破。

参考文献

- [1] 宋兵,钱晓明,严姣.超细纤维合成革透湿透气性能的研究进展[J].合成纤维工业,2014,37(4):50-53.
- [2] 任龙芳,赵国徽,强涛涛,等.超细纤维合成革仿天然皮革研究进展[J].皮革科学与工程,2012(1):38-42.
- [3] Qu Jianbo, Zhang Chuanbo, Ren Longfang, et al. Structure comparison between collagen fiber and microfiber[J]. Indian Leather, 2008, 41(11): 49-58.
- [4] 强涛涛,王杨阳,王学川,等.改善超细纤维合成革卫生性能的研究进展[J].纺织导报,2015(6):89-92.
- [5] Ma X, Guo M, Qiu X, et al. Changes in structure and properties of processing of non-fixed-island microfiber synthetic

- leather base[J]. China Leather, 2015, 44(3): 35-38.
- [6] Wu Y, Wang A H, Zheng R R, et al. Laser-drilled micro-hole arrays on polyurethane synthetic leather for improvement of water vapor permeability[J]. Applied Surface Science, 2014, 305(7): 1-8.
- [7] Wang X, Xu N, Guo P, et al. Improving moisture absorbent and transfer abilities by modifying superfine fiber synthetic leather base with collagen-chrome tannins[J]. Textile Research Journal, 2016, 86(7): 765-775.
- [8] Ren L, Zhao G, Wang X, et al. Hygienic property of microfiber synthetic leather base modified via a "two-step method"[J]. Journal of Engineered Fibers & Fabrics, 2014, 9(3): 36-49.
- [9] Wang X, Qiang T, Ren L, et al. Modification of microfiber synthetic leather base and model by collagen[J]. Journal of Engineered Fibers & Fabrics, 2015, 10(2): 78-84.
- [10] 强涛涛, 王晓芹, 王学川, 等. 胶原蛋白对超细纤维合成革基布改性作用方式的研究[J]. 中国皮革, 2015(7): 26-30.
- [11] Mourou G. The study on the application of waterborne polyurethane for microfiber synthetic leather base[J]. Leather Science & Engineering, 2015, 25(2): 32-35.
- [12] Kan C W, Kwong C H, Ng S P. Surface modification of polyester synthetic leather with tetramethylsilane by atmospheric pressure plasma[J]. Applied Surface Science, 2015, 346: 270-277.
- [13] Kayaoglu B K, Ozturk E, Guner F S, et al. Improving hydrophobicity on polyurethane-based synthetic leather through plasma polymerization for easy care effect[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2013, 10(4): 549-558.
- [14] Kwong C H, Ng S P, Kan C W, et al. Parametric study of CF_4 plasma on the hydrophobicity of polyester synthetic leather[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(10): 1608-1613.
- [15] Chen Y, Yan L, Wang R, et al. Antimicrobial polyurethane synthetic leather coating with in-situ, generated nano- TiO_2 [J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(5): 689-694.
- [16] Hussain G, Ather M, Khan M U A, et al. Synthesis and characterization of chromium(III), iron(II), copper(II) complexes of 4-amino-1-(*p*-Sulphophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone based acid dyes and their applications on leather[J]. Dyes & Pigments, 2016, 130: 90-98.
- [17] Ren L, Zhao G, Qiang T, et al. Synthesis of amino-terminated hyperbranched polymers and their application in microfiber synthetic leather base dyeing[J]. Textile Research Journal, 2013, 83(4): 381-395.
- [18] Wang X, Wang X, Qiang T, et al. Improvement of the dyeing properties of microfiber synthetic leather base by hydrolyzed collagen[J]. Journal of Engineered Fibers & Fabrics, 2015, 10(4): 103-113.
- [19] Liu R, Chen Y, Fan H. Design, characterization, dyeing properties, and application of acid-dyeable polyurethane in the manufacture of microfiber synthetic leather[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(9): 1970-1980.
- [20] 刘巧宾, 揣成智. 生态合成革用高固含量水性聚氨酯乳液的合成[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(3): 20-23.
- [21] 赵宝宝, 钱么, 刘凡, 等. 中空桔瓣型超细纤维/水性聚氨酯合成革的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 1-9.
- [22] Priya G K, Javid M M A, George A, et al. Next generation greener leather dyeing process through recombinant green fluorescent protein[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 126: 698-706.
- [23] Romero-Dondiz E M, Almazán J E, Rajal V B, et al. Removal of vegetable tannins to recover water in the leather industry by ultrafiltration polymeric membranes[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2015, 93: 727-735.
- [24] Senthil R, Inbasekaran S, Gobi N, et al. Utilisation of finished leather wastes for the production of blended fabrics[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2015, 17(6): 1535-1546.

收稿日期: 2017-03-22

(上接第 246 页)

- [3] Tao S L, Zhou Y C, Lee C S, et al. High-efficiency nondoped deep-blue-emitting organic electroluminescent device [J]. Chem Mater, 2010, 22(2): 2138-2141.
- [4] Liu W, Chen J X, Zheng C J, et al. Novel strategy to develop exciplex emitters for high-performance OLEDs by employing thermally activated delayed fluorescence materials [J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(12): 2002-2008.
- [5] Ye J, Chen Z, Fung M K, et al. Carbazole/sulfone hybrid D- π -A-structured bipolar fluorophores for high-efficiency blue-violet electroluminescence[J]. Chem Mater, 2013, 25(13): 2630-2637.
- [6] Sun M L, Jiang X, Liu W, et al. Selenophene and fluorene based narrow band gap copolymers with $E_g = 1.41\text{eV}$ for near infrared polymer light emitting diodes [J]. Synthetic Met, 2012, 162(15/16): 1406-1410.
- [7] Mandado M, González-moa M J, Mosquera. QTAIM *N*-center delocalization indices as descriptors of aromaticity in mono and poly heterocycles[J]. J Comput Chem, 2007, 28(1): 127-136.
- [8] Tanaka S, Kumagai T, Mukai T, et al. 1,4-Dihydropyrrolo[3, 2-b]pyrrole: the electronic structure elucidated by photoelectron spectroscopy[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1987, 60(6): 1981-1983.
- [9] Krzeszewski M, Thorsted B, Brewer J, et al. Tetraaryl-, pentaaryl-, and hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3, 2-b]pyrroles: synthesis and optical properties[J]. J Org Chem, 2014, 79(7): 3119-3128.
- [10] Balasubramanyam R K C, Kumar R, Ippolito S J, et al. Quadrupolar (A- π -D- π -A) tetra-aryl 1,4-dihydropyrrolo[3, 2-b]pyrroles as single molecular resistive memory devices; substituent triggered amphoteric redox performance and electrical bistability[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(21): 11313-11323.

收稿日期: 2017-04-19

修稿日期: 2018-05-11