

# 羟基化改性磷脂的制备及其加脂性能

陈志坤<sup>1,2</sup>, 罗涛<sup>1,2</sup>, 彭必雨<sup>1,2\*</sup>, 张春晓<sup>1,2</sup>

- (1. 制革清洁技术国家工程研究中心(四川大学), 四川 成都 610065;
2. 四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘 要:** 用过氧酸对大豆磷脂进行羟基化改性, 主要研究了双氧水用量对羟基化磷脂碘值和过氧化值的影响; 考察了羟基化改性对磷脂加脂革在存放、干/湿热、光照等条件下性能变化的影响。结果表明, 当双氧水的用量为 40% 时, 羟基化磷脂的碘值降至 14.51 g I<sub>2</sub>/100 g。对磷脂进行羟基化改性有效解决其加脂皮革在存放、干/湿热和光照等条件下的异味、六价铬上升、柔软度下降和黄变等问题。但由于羟基化改性大豆磷脂中过氧化物的生成, 需要进一步研究消除过氧化物的方法, 以达到彻底解决磷脂加脂革中六价铬及异味的产生问题。

**关键词:** 大豆磷脂; 加脂剂; 羟基化改性; 过氧酸; 碘值; 过氧化值

中图分类号 TQ 64 文献标志码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2022-001-001

## Preparation and Fatliquoring Properties of Hydroxylated Phospholipids

CHEN Zhi-kun<sup>1,2</sup>, LUO Tao<sup>1,2</sup>, PENG Bi-yu<sup>1,2</sup>, ZHANG Chun-xiao<sup>1,2</sup>

- (1. National Engineering Research Center for Clean Technology in Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Soybean phospholipids were modified by hydroxylation with peroxyacid. The effect of the amount of hydrogen peroxide on the iodine value and peroxide value of hydroxylated phospholipids was mainly studied. The effect of hydroxylation modification on the performance changes of phospholipid fatliquored leather after storage, dry/wet heat and light treatment was investigated. The results show that when the amount of hydrogen peroxide is 40%, the iodine value of hydroxylated phospholipids decreases to 14.51 g I<sub>2</sub>/100 g. The hydroxylation modification of phospholipids could effectively solve the problem such as odor, hexavalent chromium production, softness degradation and yellowing of fatliquored leather after storage, dry/wet heat and light treatment. However, due to the generation of peroxides in the hydroxylated soybean phospholipids, it is necessary to further study methods to eliminate peroxides in order to completely solve the problems of hexavalent chromium and peculiar smell in the phospholipid fatliquored leather.

**Key words:** soyabean phospholipid; fatliquor; hydroxylation modification; peroxyacid; iodine value; peroxide value

### 引 言

大豆磷脂是一种生态友好型材料, 具有优良的加

脂性, 价廉, 易降解, 对皮革具有良好的填充性, 但因磷脂的高不饱和性, 使用其加脂后的铬鞣革极易出现

收稿日期: 2021-06-13; 修订日期: 2021-09-02

第一作者简介: 陈志坤(1996), 男, 硕士研究生, chenzhikun0325@outlook.com, 研究方向为生物质化学与工程。

\* 通讯作者: 彭必雨(1969), 男, 教授, pengbiyu@scu.edu.cn, 主要研究方向为绿色功能化学品。

六价铬超标、异味及黄变等产品问题,制革行业内主要通过化学改性大豆磷脂的方式解决上述问题。

目前,对磷脂进行羟基化改性是一种较好的解决方法<sup>[1]</sup>。磷脂的羟基化反应通常是在甲酸、乙酸等弱酸的存在条件下,使用高浓度双氧水与酸结合生成过氧酸,过氧酸本身极不稳定,在体系中会快速与大豆磷脂双键发生过氧转移反应,从而在大豆磷脂的分子结构中引入环氧基团。但是,环氧基团并不稳定,在水与酸的进一步作用下,发生开环生成羟基。在该反应中,弱酸可看作一种催化剂,起到催化作用,同时为反应体系提供一定的酸性环境从而防止双氧水的分解,保证反应的顺利进行。羟基化改性后,因磷脂分子结构中引入了大量亲水性羟基,磷脂的亲水性能得到显著提高。此外,过氧化氢对大豆磷脂具有漂白作用,使磷脂产品的颜色变浅。但是,现有的羟基化改性方法所制备出的磷脂产品,其碘值与过氧化值仍然较高<sup>[2-3]</sup>,致使其加脂革仍存在严重的六价铬超标及发臭等产品问题。

本研究选择在 8 h 的长时间反应条件下,探究不同双氧水用量对大豆磷脂的碘值、过氧化值的影响,从而制备出碘值更低的羟基改性磷脂加脂剂。后续测定其加脂皮革在不同条件下的 Cr(VI)含量、耐黄变性能、柔软度、气味等性能的变化。为解决大豆磷脂类加脂剂的应用缺陷,特别是为羟基化改性磷脂加脂剂的制备提供优化方案。

## 1 试验

### 1.1 仪器和材料

#### 1.1.1 主要仪器

泵热循环不锈钢转鼓 GLSD-40,无锡市荣浩皮革机械制造有限公司;

SHZ-B 恒温水浴振荡器,上海跃进医疗器械有限公司;

Color i5 台式色差仪,美国 X-rite 爱色丽公司;

GX-503-A 耐黄变试验机、GT-303 柔软度测定仪,高铁检测仪器有限公司;

德国大众气味密封瓶,上海泰规检测设备有限公司;

Nicolet iS 10 傅里叶变换红外光谱仪,美国力高力公司。

#### 1.1.2 主要材料

UB60 浓缩大豆磷脂为工业级,由广州海莎生物

科技有限公司提供;黄牛蓝湿革由浙江通天星集团股份有限公司提供;制革化学品为工业级,由四川达威科技股份实业有限公司提供;其他试剂若无特殊说明外均为分析纯。

## 1.2 试验内容及方法

### 1.2.1 羟基化改性大豆磷脂的制备

称取 50 g 浓缩大豆磷脂 UB60 于 250 mL 三口瓶中,在 50 ℃ 下,缓慢加入由一定量双氧水、磷脂质量 1% 的甲酸和 0.5% 硫酸的混合液。待上述混合液加入完毕后,每间隔 1 h 检测一次样品的碘值和过氧化值。反应 8 h 后用 40% 浓度氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 7.0 左右,终止反应。随后在 50 ℃ 真空条件下加热 1 h,使反应物中过量的双氧水分解。取 0.1 g 样品放入 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 的 10% KI 溶液,充分搅拌后滴入几滴淀粉指示剂,根据指示剂是否显色(黑色)来判断双氧水残留情况。待双氧水基本分解完后,将产物放置于分液漏斗中,静置、分液,去除水相即得改性磷脂。

### 1.2.2 过氧化值的测定

按照文献中方法测定样品的过氧化值<sup>[4]</sup>。

### 1.2.3 碘值的测定

按照文献中方法测定样品的碘值<sup>[5]</sup>。

### 1.2.4 红外光谱表征

采用溴化钾压片法对改性前后的大豆磷脂样品进行压片制样,用 Nicolet iS 10 傅里叶变换红外光谱仪对试样进行检测,检测波数范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.2.5 加脂剂的配制

将磷脂、矿物油、表面活性剂和水按 5 : 1 : 10 : 6 的质量比例复配成,混合均匀后,用适当量的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 7~8(1 : 9 乳液)。

### 1.2.6 加脂方案

选取削匀厚度 1.8~2.0 mm 的黄牛蓝湿革,沿背脊线邻近、对称取样,按照常规工艺进行铬复鞣、中和(中和 pH 值为 6.0)等操作后,用磷脂加脂剂进行加脂。工艺条件:温度 50 ℃,液比 1.0,磷脂加脂剂用量 20%,转 2 h,后期甲酸调节 pH 值至 3.6~3.8,水洗 2 次后出鼓。加脂后的坯革室温下自然摔软后,测定其气味、色差值、六价铬含量等指标。

### 1.2.7 皮革气味测定

皮革气味检测方法参照“吉利公司汽车用革气味

测定方法”。

存放过程中皮革气味检测:100 mm×200 mm 的皮革样放进密封袋中,密封后在常温下放置一定时间。稍微打开袋口,评定人员鼻子离袋口 2~3 cm 距离,对其进行评估。

干法检测:1 L 气味瓶中的三角架上放置 100 mm×50 mm 的皮革样,将密闭的气味瓶放在 80 ℃ 或 120 ℃ 烘箱中烘 24 h 后取出,在室温下自然冷却(1±0.1)h,稍微移开盖子,评定人员鼻子离瓶口 2~3 cm 距离,对其进行评估。

湿法检测:向 1 L 气味瓶中注入 50 mL 去离子水,在三角架上放置 100 mm×50 mm 的皮革样,避免皮样与水直接接触。将密闭的气味瓶放在 80 ℃ 烘箱中烘 24 h 后取出,在室温下自然冷却(1±0.1)h,稍微移开盖子,评定人员鼻子离瓶口 2~3 cm 距离,对其进行评估。

由 3 名成员组成的评定小组对加脂皮革的气味强度进行了感官评价。采用 9 分制(1 分=无异味,5 分=有中度异味,9 分=有强烈异味)记录评价结果,各得分的平均值作为最终气味评分。

### 1.2.8 皮革耐干/湿热性测定

对 1.2.6 中干法和湿法气味测定后的皮革样的柔软度、色差、六价铬含量等进行检测。

### 1.2.9 皮革柔软度测定

采用 GT-303 皮革柔软度测定仪测定皮革的柔软数值,表征皮革柔软性能。

### 1.2.10 皮革的耐光性测定

50 mm×50 mm 的皮革样品放置在耐黄变试验机中,耐黄变试验机测定条件为 50 ℃、300 W 功率的氙灯照射 24 h,检测光照后皮革样的色差值。

### 1.2.11 皮革色差值测定

以处理前加脂皮样为参比,将其与处理后的加脂皮革放置在色差仪下测定色差值  $\Delta E$ 。

### 1.2.12 皮革六价铬含量测定

按照文献[6]中的方法测定样品的六价铬。

## 2 结果和讨论

### 2.1 羟基化改性磷脂条件的优化

羟基化改性反应磷脂的羟基化反应通常是在甲酸、乙酸等弱酸的存在条件下,将高浓度双氧水与酸结合生成过氧酸,过氧酸极不稳定,会快速与大豆磷

脂双键发生过氧转移反应,将环氧基团转移到大豆磷脂结构上。环氧基团并不稳定,在水与酸的进一步作用下,发生开环生成羟基,整个反应历程如图 1 所示。

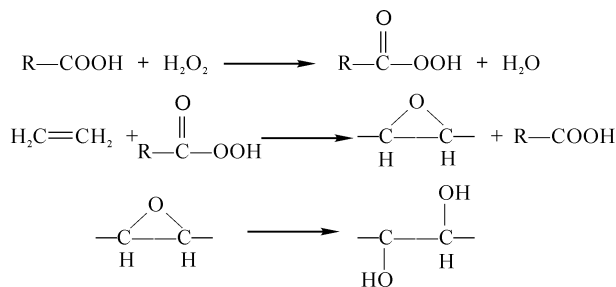


图 1 大豆磷脂羟基化改性示意图

由图 1 可以看出,羟基化改性程度越深,改性成品的不饱和度越低,同时,其分子结构中会引入更多的羟基使其亲水能力进一步增强。因该反应中甲酸与硫酸主要起到催化作用,其本身并不发生消耗,所以分别采用 1% 与 0.5% 的固定用量,主要考察了双氧水用量和反应时间对反应程度的影响。

分别加入磷脂质量 30%、40% 和 50% 的双氧水进行羟基化改性(所得产品分别记为 30-UB60、40-UB60、50-UB60),每间隔 1 h 检测反应物的碘值及过氧化值来考察磷脂的反应程度。

#### 2.1.1 双氧水用量对改性磷脂碘值的影响

油脂的不饱和度越高,越容易发生氧化,常以油脂的碘值作为衡量其不饱和度的指标。随着羟基化程度的增加,磷脂分子上的双键逐渐减少,因此,通过测定磷脂的碘值变化来表征其羟基化程度。表 1 表明,随着双氧水用量与反应时长的增加,磷脂的碘值随之下降。50-UB60 的碘值可降低至 11.2 g I<sub>2</sub>/100 g,与 40-UB60 的 14.51 g I<sub>2</sub>/100 g 相差不大。而在 30% 的双氧水用量下,只能降低至 23.16 g I<sub>2</sub>/100 g。因为双氧水用量的增加,过氧酸的生成量也随之增加,随着反应时间的延长,更多的过氧酸与磷脂不饱和双键发生反应,使磷脂的羟基化改性的程度逐渐加深。当反应进行到 5 h 左右时,磷脂分子中剩余双键已难以与剩余的过氧化酸发生接触,反应速率明显降低<sup>[7-8]</sup>。

#### 2.1.2 双氧水用量对改性磷脂过氧化值的影响

改性过程中的过氧化值的变化如表 2 所示,可以看出,在反应初期,随着双氧水用量的增加,反应体系中的氧化反应速率加快,其过氧化值也会随之增加;当到反应后期(5 h)之后,磷脂的不饱和双键已难以

表 1 羟基化磷脂碘值

时间/h	羟基化磷脂碘值(g I <sub>2</sub> /100 g)		
	50%双氧水	40%双氧水	30%双氧水
0	91.93	91.93	91.93
0.5	20.64	27.92	48.80
1	19.47	25.72	40.18
2	18.33	23.55	34.80
3	17.01	21.61	30.83
4	13.80	20.81	29.73
5	12.60	17.81	28.33
6	12.39	16.59	27.65
成品	11.20	14.51	23.16

继续与过氧化酸发生反应,此时,磷脂上的过氧键开环反应为主要反应,导致反应体系的过氧化值缓慢开始下降;最终使用氢氧化钠对甲酸进行中和,环氧化反应完全中止,此时磷脂上的过氧键已基本完全发生开环,同时体系中残留的双氧水被完全除去<sup>[8]</sup>。最终成品的过氧化值均在 1 g/100 g 以下。

磷脂的碘值及过氧化值过高容易导致油脂发生强烈的氧化反应,严重影响其产品的使用性能。因此,根据上述试验结果,当双氧水的用量为 40%时,反应 6 h 后除去残余双氧水即可达到大幅度降低磷脂中碘值及过氧化值的效果。

表 2 羟基化磷脂过氧化值

时间/h	羟基化磷脂过氧化值(g/100 g)		
	50%双氧水	40%双氧水	30%双氧水
0.5	17.53	13.41	9.58
1	21.43	14.39	13.77
2	22.10	16.49	14.42
3	22.79	16.87	13.42
4	23.99	10.37	10.79
5	23.41	8.75	6.06
6	22.23	7.40	5.91
成品	0.70	0.63	0.56

## 2.2 羟基化改性大豆磷脂的红外光谱表征

图 2 为大豆磷脂改性前后的红外谱图。大豆磷脂的红外图谱中 3 325 cm<sup>-1</sup> 处为缔合羟基的  $\nu(\text{O—H})$  吸

收峰,1 602 cm<sup>-1</sup> 处为  $\nu(\text{C}=\text{C})$  吸收峰。与未改性的磷脂相比,羟基化改性磷脂的缔合羟基的  $\nu(\text{O—H})$  吸收峰发生红移,且强度增高,这表明改性后的羟基数量相对增多,羟基的缔合作用增强。改性大豆磷脂的  $\nu(\text{C}=\text{C})$  吸收峰强度明显下降。红外分析的结果表明,羟基化改性的大豆磷脂中的双键大幅减少,并引入了羟基,反应成功发生。

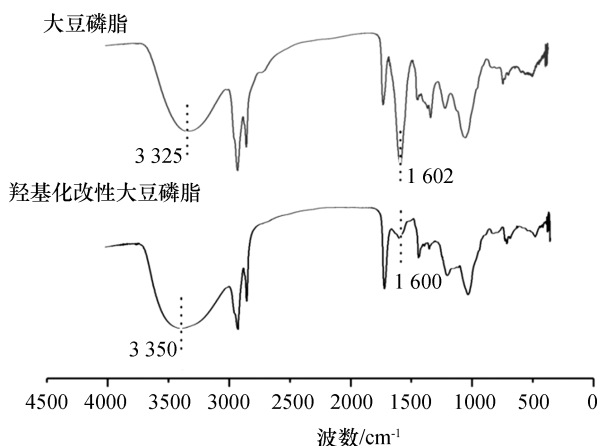


图 2 大豆磷脂的红外谱图

## 2.3 羟基化改性磷脂对其加脂皮革性能的影响

为探究羟基化大豆磷脂的应用效果,主要考察了其加脂革在不同环境下的六价铬含量、气味、黄变和柔软性变化等情况。

### 2.3.1 对皮革气味的影响

由于油脂的氧化产生的小分子挥发性物质,会给皮革带来一种难闻的“油蛤味”,严重影响皮革的使用性能。因此,对磷脂加脂革在不同环境下的气味进行评价。由表 3 可以看出,未改性大豆磷脂 UB60 加脂革(对比样)在室温放置一个月后即出现了明显的“油蛤味”(5 分),且在干、湿热处理后,皮革中的异味更为明显(6~7 分);羟基化改性磷脂加脂革的气味感官性评价在不同环境下均有明显提升,其中,改性程度较高的 50-UB60 和 40-UB60 加脂革的气味感官性评价最佳,两者在不同环境下的气味评分差别并不明显,在室温存放一个月后,皮革仅出现轻微异味(2 分),而在干、湿热处理后,“油蛤味”略有增加(3~4 分),但明显优于未改性磷脂。

值得一提的是,在羟基化改性过程中加入了大量的双氧水使磷脂等物质被双氧水氧化,生成一定量的氢过氧化物,这也是羟基化磷脂的过氧化值无法降低

至0(见表2)的主要原因。这些氢过氧化物进一步发生分解,产生具有臭味的挥发性小分子物质,致使羟基化磷脂加脂皮革在室温存放一个月后仍会产生轻微的异味。而在干热及湿热处理后,其异味更为明显,湿热处理后的气味比干热情况下轻微,因在湿度较高的条件下,皮革中的油脂氧化程度较低<sup>[9]</sup>。

表3 加脂皮革气味评分

样品	室温存放一个月	干热处理(80℃, 24 h)	湿热处理(80℃, 饱和水蒸气, 24 h)
UB60	5	7	6
30-UB60	3	5	4
40-UB60	2	4	3
50-UB60	2	4	3

注:1分=无异味;5分=有中度异味;9分=有强烈异味

### 2.3.2 对皮革六价铬含量的影响

皮革中油脂自氧化生成的自由基和过氧化物会把铬鞣革中的Cr(III)氧化成Cr(VI),因此,测定了室温中放置一个月及干热处理(80℃, 12 h)后磷脂加脂皮革中的六价铬含量情况,见图3。

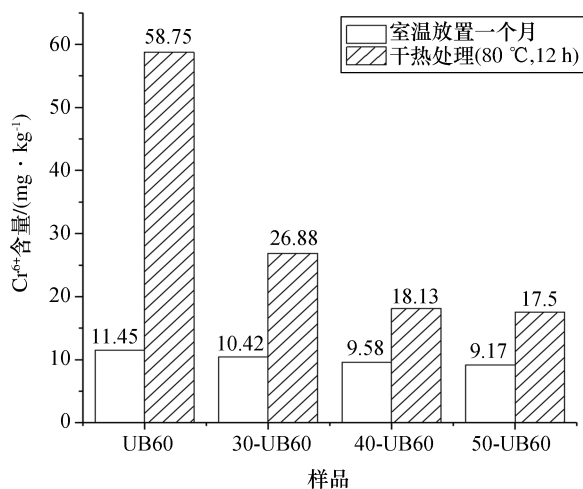


图3 不同方法处理后皮革中的六价铬含量

由图3可以看出,磷脂加脂皮革在放置一个月后均检测到一定量的六价铬产生,其中,未改性的大豆磷脂UB60加脂革(对比样)中的六价铬含量最高,达到11.45 mg/kg,高于羟基化改性磷脂加脂革。干热处理后,加脂革中的六价铬含量均有所升高,其中,对比样中的Cr<sup>6+</sup>含量高达58.75 mg/kg,而羟基化改性磷脂加脂革的六价铬含量明显降低,其中,50-UB60

加脂皮革中的六价铬含量最低,仅有17.5 mg/kg,但与40-UB60加脂革(18.13 mg/kg)差别不大。结合表1、2与图3可以发现,羟基化改性磷脂加脂皮革中的六价铬含量会随着改性程度的增加而降低。随着双氧水用量的增加,磷脂碘值降低从而使其氧化稳定性上升,因此,皮革中六价铬的生成量降低。但是,在羟基化反应过程中的双氧水会使磷脂发生氧化,产生一定量的过氧化物,而导致其加脂革中仍会有一些六价铬的生成<sup>[10-11]</sup>。

### 2.3.3 对皮革耐黄变性能的影响

皮革的耐黄变性是评价皮革品质的一项重要指标,加脂剂是影响皮革黄变性的主要因素之一。一般来说,磷脂加脂剂中油脂及色素等物质在光照及高温等条件下会加速氧化褐变,致使皮革发黄。为探究羟基化改性磷脂加脂革的耐黄变性能变化,对其进行光照处理(50℃, 氙灯, 24 h)、湿热处理(80℃, 饱和水蒸气, 24 h)和干热处理(120℃, 24 h)后,用色差仪测定皮革经处理前后的色差值来表征颜色的变化,其中,ΔE代表色差综合偏差量。皮革在处理前后的色差值变化如图4所示。

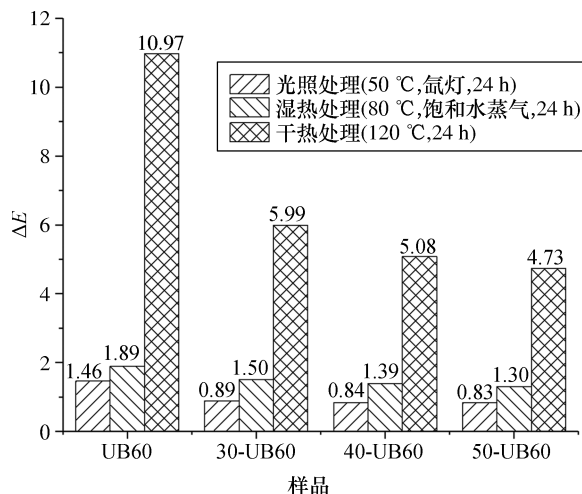


图4 不同方法处理前后皮革的色差值

由图4可看出,在光照处理后,未改性磷脂加脂革在光照前后的色差值为1.46。而羟基化改性磷脂加脂革在光照处理前后的色差值均在1以下(一般在ΔE<1的情况下,皮革的颜色变化肉眼难以看出),其耐光黄变性有明显提升。

未改性磷脂加脂革的耐干热黄变性很差,在高温环境下磷脂会发生剧烈的氧化,其加脂革的ΔE高达10.97。随其磷脂羟基化程度的增加,其加脂革的耐



干热黄变性能随之增强。其中,50-UB60 加脂革在干热处理前后的色差值仅有 4.73,30-UB60 的色差值也仅有 5.99。这主要是由于随着改性程度上升,磷脂的不饱和度下降,其氧化稳定性上升。在湿热条件下,油脂的氧化程度比干热环境下更低,因此,磷脂加脂革的耐湿热黄变明显优于耐干热黄变;与未改性磷脂相比,改性磷脂加脂革耐湿热黄变性能仍得到提高。

### 2.3.4 对皮革柔软性能的影响

几种磷脂加脂革在室温下放置 1 周后的手感相近,柔软度值在 8.6 mm 左右,经湿热处理(80 °C,饱和水蒸气,24 h)和干热处理(120 °C,24 h)后,其柔软度之间较大的差异,结果如图 5 所示。

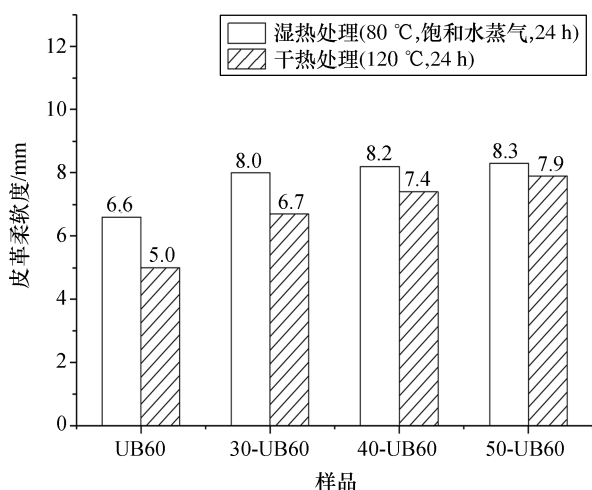


图 5 不同方法处理后皮革的柔软度

由图 5 可以看出,经干热处理后,未改性磷脂加脂革明显变硬,柔软度值下降至 5.0 mm(处理前 8.5 mm),其油润感也随之大幅度降低;羟基化改性磷脂加脂皮革的柔软性能得到较好的保持,其中,以 50-UB60 的效果最佳,坯革柔软性仅有小幅度下降(7.9 mm),其油润感仍然较为明显。

磷脂加脂革经湿热处理后柔软性下降的程度明显低于干热处理,因在湿度较高情况下,皮革内油脂等物质的氧化程度会有明显下降。在湿热处理后,羟基化改性磷脂都能保持较好的柔软性(8.0~8.3 mm),

而未改性磷脂加脂革的柔软度下降至 6.6 mm。上述结果说明,对磷脂进行羟基化改性中,可以使其不饱和度下降从而抑制磷脂的氧化,从而保持了磷脂的加脂性能(柔软性和油润性)。

### 3 结论

用过氧酸对磷脂进行羟基化改性可以提高磷脂的饱和度,有利于解决因磷脂易被氧化而导致其加脂革在存放,特别是在干/湿热和光照等条件下,产生强烈的异味、黄变、六价铬超标、柔软度和油润感下降等问题。虽然,通过羟基化改性条件的优化,改性磷脂的碘值可以降至 12 g I<sub>2</sub>/100 g 以下,但是,由于改性过程中有一定量的过氧化物生成,导致其加脂革中六价铬的产生及异味问题没有得到彻底解决,因此,需要进一步研究有效去除改性磷脂中过氧化物去除的方法。

### 参考文献:

- [1] 李桂华,赵斌,张勇. 羟基化改性磷脂的研制[J]. 郑州工程学院学报,2002,2(32):69-71.
- [2] 王飞运,刘玉兰,彭茗辉,等. 芝麻磷脂羟基化改性工艺条件的研究[J]. 粮食与食品工业,2013,20(6):33-36.
- [3] 张景彬. 结合型大豆磷脂加脂剂的合成研究[J]. 皮革与化工,2014,31(1):1-3,41.
- [4] GB/T 5009.37—2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
- [5] GB/T 5532—2008 动植物油脂碘值的测定[S].
- [6] GB/T 22807—2008 皮革和毛皮化学试验 六价铬含量的测定[S].
- [7] 刘国红,秦子言,谷克仁. 玉米磷脂的羟基化改性研究[J]. 粮食与食品工业,2017,24(4):43-46.
- [8] 李桂华,赵斌,张勇. 羟基化改性磷脂的研制[J]. 郑州工程学院学报,2002(2):69-71.
- [9] 杨辉. 制鞋工艺及储存运输环境对皮革六价铬的影响[J]. 西部皮革,2017,39(14):19.
- [10] 陈春添. 皮革中铬(VI)的成因及其检测[J]. 皮革与化工,2003,20(4):24-27.
- [11] 李洋,白子竹,张琦. 皮革制品中六价铬(Cr<sup>6+</sup>)产生的原因及检测[J]. 西部皮革,2009,31(23):43-46.