

高分子染料 BPD 在透明皮革上的应用研究

郭松^{1,2}, 庞晓燕^{1,2*}, 丁志文^{1,2}, 王定巧¹

(1. 中国皮革制鞋研究院有限公司, 北京 100015;

2. 河北省绿色制革产业技术研究院, 河北 辛集 052360)

摘要:采用端氨基小分子染料活性蓝与异氰酸酯、多元醇等反应制备了一种高分子染料 BPD, 将制备的高分子染料用于透明皮革染色研究。研究表明: 高分子染料染色透明皮革拥有较好的耐迁移、耐擦色牢度, 耐迁移可达到 4~5 级, 耐干擦色牢度为 5 级, 耐湿擦色牢度可达 4~5 级; 高分子染料的引入可以提高皮透明皮革的力学性能, 当高分子染料用量为 0.14% 时, 透明皮革抗张强度和撕裂强度可分别提高 2.7 倍和 2.4 倍; 高分子染料对透明皮革透水汽性能影响较小。

关键词: 高分子染料; 透明皮革; 耐迁移; 耐擦色牢度; 透水汽性能

中图分类号 TQ 61 文献标志码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2022-001-007

Application of Blue Polymer Dye on Transparent Leather

GUO Song^{1,2}, PANG Xiao-yan^{1,2}, DING Zhi-wen^{1,2}, WANG Ding-qiao¹

(1. China Leather and Footwear Research Institute Co. Ltd., Beijing 100015, China;

(2. Hebei Leather Green Manufacture Industrial Technology Research Institute, Xinji 052360, China)

Abstract: A polymer dye was prepared by the reaction of reactive blue 4 with isocyanate and polyol, and the prepared polymer dye was used for transparent leather dyeing research. The results show that transparent leather dyed with polymer dyes has better migration resistance and color fastness to rubbing, migration resistance can reach Level 4~5, dry rubbing fastness is Level 5, and wet rubbing fastness is Level 4~5. The introduction of polymer dyes can improve the mechanical properties of transparent leather. When the amount of polymer dye is 0.14%, the tensile strength and tear strength of transparent leather can be increased by 2.7 times and 2.4 times respectively. At the same time, polymer dyes have little effect on the water vapor permeability of transparent leather.

Key words: polymer dyes; transparent leather; migration resistance; color fastness to rubbing; water vapor permeability

前 言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,也是人类社会发展的先导。新材料是指新出现的具有优异性能和特殊功能的材料及传统材料成分、工艺改进后性能明显提高或具有新功能材料。当前,多元化、个性化消费逐渐成为服装、箱包产业的发展主流,服装、箱包产业链上的生产者、消费者、市场之间的关系

正在重构,消费者占主导地位的趋势越来越明显。随着消费升级,从消费者到设计师,对面料的多样化、个性化的要求也越来越高。服装、箱包革不仅面临着同行竞争,还面临着与其他面料之间的跨界竞争。

透明皮革是一种具有半透明功能的新皮革材料,最早的“透明皮革”可以追溯到 2000 多前的皮影戏^[1]。皮影皮革制作过程^[2]是:先将羊皮、驴皮或其

收稿日期:2020-12-23;修订日期:2021-12-08

第一作者简介:郭松(1989),男,硕士,工程师, five@wow.com。

* 通讯作者:庞晓燕(1980),女,教授级高级工程师, pang_xiaoyan@126.com, 主要从事绿色化学品合成及固废资源化利用研究。

他兽皮的毛、血去净,然后经药物处理,使皮革变薄,呈半透明,涂上桐油,然后艺人们将各种人物的图谱描绘在上面,用各种型号的刀具刻凿后,再涂抹上颜色,上色时主要使用红、黄、青、绿、黑 5 种纯色。现代透明皮革的雏形来源于欧洲贵族的透明皮革腰带,其加工方式为:牛皮浸灰、脱毛、脱灰,脱灰后的牛皮水洗,水洗后沥干,再使用大量桐油浸泡数日,最后取出晾干,裁剪制成腰带。

为了获得色彩丰富的皮革产品,满足客户在不同环境下的使用需要,我们在皮革加工过程中需要对皮革进行染色。为了防止皮革沾染其他材料及皮肤,皮革需要拥有较好的色牢度。在透明皮革工艺开发中,研究发现常规皮革染料染色的透明皮革存在耐迁移性较差、耐擦色牢度低的问题。传统皮革染料多为小分子染料,易使透明皮革耐擦色牢度较低。高分子染料是通过一定的化学反应将染料分子引入高分子的主链或侧链上而形成的,具有很高的耐迁移性、耐溶剂性和耐干湿擦色牢度^[3-4]。本文开展了高分子染料 BPD 的合成及其在透明皮革染色工艺的应用研究,从而提高透明皮革的耐擦色牢度和染料的耐迁移性。

1 试验部分

1.1 试验材料和设备

活性蓝 4(Reactive Blue 4),工业级,济南龙腾化工厂;

六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,沧州大化有限责任公司;

聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(CMA-44, $M_n = 1\ 000$),工业级,华大化学集团有限公司;

聚丙二醇(PPG, $M_n = 600$),工业级,江苏省海安石油化工厂,110 °C 抽真空脱水 2 h;

2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,江西南城红都化工科技开发有限公司;

三羟甲基丙烷(TMP),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

三乙胺(TEA),分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

丙酮,分析纯,北京化工厂,使用前经 500 °C 活化的 0.3 nm 分子筛干燥处理。

傅立叶红外光谱仪,Tensor27, Bruker Inc. Germany;

电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9140A, 北京雅士林实验设备有限公司;

紫外可见分光光度计, TU-1810, 北京普析通用仪器有限责任公司;

万能拉力机(GT-AI-7000S), 摩擦色牢度实验仪(GT-7034-E), 高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.2 合成方案

在装有搅拌器、温度计和冷凝管的三口烧瓶中,加入 9.8 g CMA-44、14.9 g IPDI、24.9 g HDI,升温至 105 °C 并在 N_2 气氛保护下反应 2 h;降温至 95 °C,加入染料 4 g 活性蓝 4,反应 1 h;降温至 85 °C 加入 40 g PPG($M_n = 600$)和适量催化剂 T-9,反应 2 h;加入 7.4 g DMPA、0.2 g TMP 及适量丙酮,反应 2 h;反应至达到预定值后,降温至室温,加入 5.7 g 中和剂 TEA,反应 30 min 后将反应产物倒入乳化桶中,加入适量的去离子水,高速搅拌和剪切得到乳液。反应过程中体系的 NCO 值通过二正丁胺滴定法测定。

1.3 高分子染料膜的制备

取一定量高分子染料乳液于聚四氟乙烯模板中,先在室温条件下干燥 48 h,再于 60 °C 烘箱中烘干 72 h 后将膜剥离置于干燥器中待用。

1.4 染色方案

浸酸皮,挤水后削匀,称重后投入转鼓,脱酸调节 pH 值到 5~6,200% 水洗 2 遍,控液;加入 200% 水,加入染料 BPD 进行染色,染色时高分子染料用量见表 1,转 1 h,控液;加入鞣剂和透明加脂剂,转 2 h,出鼓晾干,得到透明皮革。

表 1 染色时高分子染料用量表

样品	空白样	TL-1	TL-2	TL-3	TL-4	TL-5
用量/%	0.00	0.02	0.04	0.07	0.14	0.28

1.5 分析测试

(1) 高分子染料红外检测。傅立叶红外光谱(FT-IR)测试在德国 Bruker 公司的 Tensor27 型傅立叶红外-拉曼光谱仪上进行,采用 KBr 压片法,光谱的扫描范围为 600~4 000 cm^{-1} 。

(2)透明皮革力学性能检测。干燥后的样品参照标准 QB/T 3812.5-1999 和 QB/T 3812.6-1999 测定各试样的抗张强度、断裂伸长率、撕裂强度。

(3)透明皮革耐水性能检测。取样(60 mm×75 mm)在 25℃,相对湿度 50%的标准环境下空气调节 48 h,然后浸泡于蒸馏水中,2 h 后取出,用滤纸轻擦皮革表面的水,通过前后质量变化,计算出其吸水率(%)。

(4)透明皮革透水汽性检测。量取 30 mL 水置于试验皿内,依次放上橡皮垫圈、试样,将铝质螺旋盖上紧,使不漏气,再于天平上称重。然后将试验皿放入盛有干燥剂(硅胶粒)的干燥器中(干燥器的直径为 250 mm),再将干燥器置于(20±1)℃的空气中,静置 24 h,称量。试样透水汽性(mg/10cm²·24h)的计算公式如下:

$$\text{试样的透水汽性} = M_1 - M_2$$

其中: M_1 为试样及试验皿未放入干燥器前的质量,mg; M_2 为试样及试验皿放入干燥器中 24 h 后的质量,mg。

(5)耐迁移、耐擦色牢度测试。耐迁移采用 ISO 15701 标准方法进行测试,采用聚氯乙烯膜作为粘色材料,粘色的评级结果按照 GB/T 251-2008 的要求给出,共分为 5 个等级,其中 5 级表明无粘色、未发生颜色迁移,1 级表明沾色严重、发生了明显的颜色迁移。

耐擦色牢度按照 QB/T 2537-2001 要求将透明皮革进行干湿擦色牢度检测,并按要求评定等级,5 级色擦牢度最好,1 级色擦牢度最差。

采用活性蓝 4 染色样品作为对比样,进行耐迁移、耐擦色牢度测试。

2 检测结果和分析

2.1 高分子染料 BPD 红外测试分析

图 1 为高分子染料膜(BPD)、活性蓝 4(Dye)和未使用染料改性的聚氨酯膜(WPU)的红外光谱图。在 3 332 cm⁻¹ 峰值附近为 N—H 的伸缩振动峰,1 701 cm⁻¹ 峰值附近为 CO—NH 的 C=O 伸缩振动峰,1 535 cm⁻¹ 峰值附近为 CO—NH 的 N—H 变形振动峰,这 3 个峰都是聚氨酯中氨基甲酸酯的特征振动峰,说明确实有氨基甲酸酯生成。2 931 cm⁻¹ 峰值附近出现了 C—H 伸缩振动吸收峰,

1 101 cm⁻¹ 峰值附近水性聚氨酯中 C—O—C 的伸缩振动峰,以上特征峰说明合成物质为水性聚氨酯^[5-7]。另外,活性蓝 4 谱图中位于 1 571 cm⁻¹ 处的一NH₂ 伸缩振动峰由于在接入聚氨酯链的过程中—NH₂ 基团与—NCO 反应,因此在高分子染料膜的谱图中相应的吸收峰消失^[8]。这些峰的出现与消失都说明活性蓝 4 已被成功接入到聚氨酯分子链中。

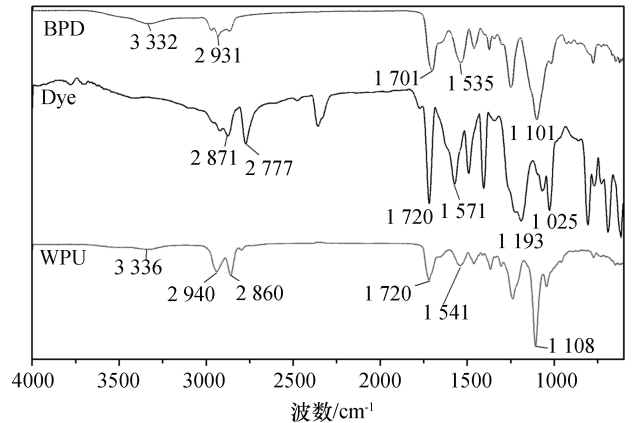


图 1 高分子染料 BPD 的红外光谱图

2.2 高分子染料对透明皮革力学性能影响分析

为应对皮革在加工和使用过程中外力作用,皮革需要满足一定的力学性能要求,我们对高分子染料处理后的透明皮革的力学性能进行了测试。高分子染料用量对透明皮革力学性能影响见表 2。

表 2 不同用量高分子染料处理后透明皮革力学性能测试结果

样品	空白样	TL-1	TL-2	TL-3	TL-4	TL-5	BPD 膜
抗张强度/MPa	9.78	20.40	21.58	25.20	27.10	13.00	20.10
撕裂强度/(N·53.33 mm ⁻¹)	79.00	100.73	122.00	130.00	82.67	—	—

由表 2 可知,随着高分子染料用量的增加,透明皮革的抗张强度和撕裂强度先增加,超过一定用量后,力学性能出现下降。通过对透明皮革感官分析知,聚氨酯高分子染料的引入使透明皮革更加紧实,起到胶粘作用;达到一定用量后力学性能出现下降,可能是胶原间的作用减弱,使得力学性能减弱。

2.3 透明皮革耐水性能分析

耐水性能是评价材料应对环境变化的一个重要指标,以材料的吸水率来评定材料的耐水性能,材料的吸水率越低,耐水性能越好,反之,耐水性越差。透明革耐水性能测试结果见表 3。

表 3 不同用量高分子染料处理后透明皮革耐水性能测试结果

样品	空白样	TL-1	TL-2	TL-3	TL-4	TL-5	BPD 膜
吸水率/%	22.56	18.33	32.23	36.97	47.30	45.63	30.72

由表 3 可知,高分子染料用量较少时,能提高透明皮革的耐水性能,然而,随着高分子染料用量的增加,透明革的耐水性越来越差。胶原纤维为亲水材料,常规聚氨酯亲水基团也比较多,高分子染料用量少时,其进入胶原纤维内部,封闭了大量的亲水基团,使得透明皮革耐水性能提高;当高分子染料用量增大时,其用量的增加导致透明皮革上亲水基团增多,透明皮革的吸水率增加,从而降低了透明皮革的耐水性能。

2.4 透明皮革透水汽性能分析

皮革的透水汽性能是指皮革将水蒸气从湿度高的一侧的空气通过皮革输送到湿度较低的一侧的空气的性能,常用皮革的透水汽性来表征革的卫生性能。本研究中随高分子染料用量的增加,透明皮革变得更加紧实,因此,此处考察了高分子染料用量对透明革透水汽性能的影响,透明皮革透水汽性能测试结果见表 4。

表 4 不同用量高分子染料处理后透明皮革透水汽性能测试结果

样品	空白样	TL-1	TL-2	TL-3	TL-4	TL-5
透水汽性/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 24\text{h}$)	57.82	56.73	55.48	56.36	52.85	55.70

皮革透水汽性能好坏取决于透气性好坏,同时也受皮革本身湿气吸收能力的影响。由表 4 可知,不同高分子染料用量下,透明皮革透水汽性能差别不明显,说明高分子染料对透明皮革透水汽性能的影响较小。

2.5 耐迁移、耐擦色牢度测试分析

高分子染料是通过一定的化学反应将发色基团引入高分子的主链或侧链上而形成的一类新的有色高分子聚合物^[9],这种结合赋予高分子染料双重的功能:即高分子的高强度、易成膜性、耐溶剂性、耐迁移性、耐热性和可加工性,以及有机染料对光的强吸收性和多彩性。用高分子染料着色,其着色率高,色泽鲜艳,坚牢度高;高分子染料由于分子尺寸大,化学及热稳定性好,不易被皮肤所吸收,具有安全低毒等特性。在具有染料色彩性、透明性的同时,还可以通过高分子材料向染料中引入可反应的官能团,增加了高分子染料的可加工特性,是有发展前途的功能性高分子材料^[10-11]。透明皮革染色后耐迁移、耐擦色牢度测试结果见表 5。

表 5 透明皮革耐迁移、耐擦色牢度测试结果

样品	耐迁移性能/级	耐干擦性能/级	耐湿擦性能/级
活性蓝 4 染色样	3.5	4.5	2.5
TL-1	5	5	4.5
TL-2	5	5	4.5
TL-3	5	5	4.5
TL-4	4.5	5	4
TL-5	4.5	5	4
BPD 膜	4.5	5	4

由表 5 可知,高分子染料染色的透明皮革的耐迁移性能和耐擦色牢度均优于小分子染料染色的透明皮革,这说明高分子染料与胶原纤维结合更加牢固。样品耐迁移和耐湿擦性能随高分子染料用量的增加而降低,可能是过量的高分子染料在透明皮革表面积聚成膜,表现为 BPD 膜本身的耐迁移、耐擦色牢度性能。

3 结 论

本文使用合成的高分子蓝色染料染色透明皮革,对染色后透明皮革力学性能、耐水性能、透水汽性能、耐迁移和耐擦色牢度进行了检测分析。研究发现:高分子染料的引入可以解决小分子染料染色透明皮革耐迁移、耐湿擦色牢度较差的问题;适量用量下高

(下转第 39 页)

收程度与干燥后形态等,可以通过工艺来改变、影响,但还不能做到准确可控,实际复鞣过程的精细程度,甚至还不是很清楚。

这就需要制革工艺与材料制备双方的高度配合,指标规范化、数据化,减少技术之外的干扰,才是有意义的。

5 结束语

从专业试验最起码的严谨性、规范性、量化工作出发,大量的试验数据反复的表明——

(1)“方法”体现公平,品质代表形象,检测维护品质;

(2)消费靠“诚信”做保证,“诚信”靠“标准”做基础;

(3)数据再次证明:“国籍”不代表诚信,“品牌”

不代表品质;

让科技强健行业,用标准建设公平公正的交流桥梁,用品质增强企业的自尊、完美自己的形象。

(致谢:首先诚挚感谢公司主管领导蔡一雷副总裁、冉崇元总经理、杨水川副总经理的帮助和支持;非常感谢姚庆达工程师细心指导与论文修改;再次感谢尊敬的指导老师周华龙教授的专业指导。没有您们的支持,就没有本文的完成。)

参考文献:

- [1] GB/T 6284—2006 化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法[S].
- [2] LY/T 1082—2008 栲胶分析试验方法[S].
- [3] QB/T 2222—1996 合成鞣剂测试方法[S].
- [4] GB/T 7531—2008 有机化工产品灼烧残渣的测定[S].

(上接第32页)

子染料对染色后透明皮革的力学性能有所提升,对透明皮革的透水汽性能影响较小。

参考文献:

- [1] 尼力羽.“龙江皮影戏”制作工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨师范大学, 2013.
- [2] 杨丹妮. 皮影艺术对二维动画前期设计的启示[J]. 才智, 2012(31): 179-181.
- [3] 郭松, 庞晓燕, 丁志文. 红色聚氨酯高分子皮革染料的制备与性能[J]. 精细化工, 2016(11): 1 249-1 253.
- [4] 庞晓燕, 程正平, 郭松, 等. 胶原蛋白改性活性艳蓝高分子染料的研究[J]. 中国皮革, 2018, 47(1): 8-14.
- [5] 戴震, 黄遵初, 王萃萃, 等. 双键封端水性聚氨酯的合成及表征[J]. 中国涂料, 2011, 26(6): 26-29.

- [6] 陈少云, 吴红枚, 吴斌, 等. 一种阳离子水性聚氨酯的合成及其性能分析[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2013(2): 58-62.
- [7] Daemi H, Barikani M, Barmar M. Compatible Compositions Based on Aqueous Polyurethane Dispersions and Sodium Alginate[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 490-496.
- [8] 贾红圣, 程炜, 刘尚莲. 阳离子型荧光水性聚氨酯的制备及性能[J]. 精细化工, 2015(12): 1 421-1 425.
- [9] 张春梅, 王大保, 王利民, 等. 水性聚氨酯高分子染料[J]. 上海染料, 2011, 39(6): 8-11.
- [10] Angelina A, Francesco C, Giada F, et al. Synthesis of Reactive Polymeric Dyes as Textile Auxiliaries [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2003, 288: 679.
- [11] 张悦, 强西怀, 牛泽, 等. 高色牢度聚氨酯染料的研究[J]. 中国皮革, 2015, 44(3): 22-25.

《中国皮革》官方微信

《中国皮革》杂志社利用遍及全国及海外的信息网络, 已经成为中国皮革和制鞋业界能为国内外皮革和制鞋工商企业在信息、咨询、广告、技术、人才、培训、购销等方面, 提供全方位服务的机构。日前旗下推出的《中国皮革》官方微信平台为行业内人士提供行业资讯, 数据分析, 深度报道, 打造您的每期行业必读。



扫一扫, 即刻关注!