

文章编号: 1003-9015(2014)05-1139-08

端氨基超支化聚合物提高超细纤维合成革基布染色性能研究

任龙芳¹, 赵国徽², 王学川¹, 强涛涛¹, 王娜¹

- (1. 陕西科技大学 轻工助剂化学与技术省部共建教育部重点实验室, 陕西 西安 710021;
2. 嘉兴市皮毛和制鞋工业研究所, 浙江 桐乡 314500)

摘要: 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)。以有机磷为交联剂, 将 NH₂-HBP 交联至硫酸处理的服装用聚酰胺超细纤维合成革基布上, 以解决超细纤维合成革基布上染率低和色牢度差的问题。对改性前后基布的原子力显微镜(AFM)图和热重分析(TGA)图进行分析, 探讨其改性效果; 考察有机磷交联剂用量和 NH₂-HBP 用量两个单因素对基布的上染率、表面色度、耐干湿擦牢度、透水汽性能及物理机械性能的影响。研究表明: 当有机磷交联剂用量为基布中伯氨基含量的 0.6 倍, NH₂-HBP 用量为基布中伯氨基含量的 2 倍时, 基布的上染率最好, 可由 59.09% 提高至 98.68%, 耐干湿擦牢度能够从 3 级提高至 4~4.5 级, 耐湿擦牢度能够从 2 级提高至 3.5 级, 基布表面色度也有明显提高, 并且对基布的物理机械性能、透水汽性能没有较大影响, 改性效果十分良好。

关键词: 有机磷交联剂; 端氨基超支化聚合物; 染色; 超细纤维合成革基布

中图分类号: TS195.5

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2014.05.031

Study on Dyeing Improvements on Microfiber Synthetic Leathers Using Amino-Terminated Hyperbranched Polymers

REN Long-fang¹, ZHAO Guo-hui², WANG Xue-chuan¹, QIANG Tao-tao¹, WANG Na¹

- (1. Key Laboratory of Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
2. Jiaxing Fur and Footwear Research Institute, Tongxiang 314500, China)

Abstract: Amino-terminated hyperbranched polymers (NH₂-HBP) were synthesized using N,N'-methylene bisacrylamide (MBA) and diethylene triamine (DETA) as raw materials. NH₂-HBP was grafted onto polyamide microfiber synthetic leathers, and organic phosphine was used as a cross-linking agent to overcome low dye-uptake and poor color fastness problems of microfiber synthetic leathers. Atomic force microscope (AFM) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to study the leather before and after modification. The effects of the organic phosphine and NH₂-HBP dosages on dye-uptake, surface chromaticity, dry-wet rubbing fastness, moisture permeability and mechanical properties of the leather were studied. The results show that when the content of the organic phosphine and NH₂-HBP are 0.6 and 2.0 times of that of primary amino groups, respectively, the modification effects are the best. The dye-uptake improves from 59.09% to 98.68% and the dry-rub and wet-rub fastness increase from 3.0 to 4.0~4.5 and 2.0 to 3.5, respectively. The surface chromaticity is also improved. Meanwhile, this technology has no negative influence on moisture permeability and mechanical properties of the modified leather.

Key words: organic phosphine cross-linking agent; amino-terminal hyperbranched polymer; dyeing; microfiber synthetic leather base

收稿日期: 2012-07-18; 修订日期: 2013-01-03。

基金项目: 国家青年基金项目(51103082); 教育部博士点专项科研基金项目(20116125120002); 陕西省青年科技新星项目(2013KJXX-78)。

作者简介: 任龙芳 (1981-), 女, 山东聊城人, 陕西科技大学副教授, 博士。通讯联系人: 王学川, E-mail: wxc-mail@163.com

1 引言

众所周知,天然皮革产品性能优异,被众多的消费者所青睐^[1],但是天然皮革资源毕竟有限,因此开发具有优良性能的仿真合成革成为一种趋势。目前世界超细纤维合成革的产量已逾亿平方米,但仍呈现供不应求的态势^[2]。

以聚酰胺型超细纤维合成革为例,尽管其在很多方面都较之天然皮革优异(如物理机械性能、机械化生产),但是其染色性能与天然皮革相比仍存在较大差距,成为其更进一步代替天然皮革的制约条件之一。有资料表明^[1,3]:聚酰胺型超细纤维合成革之所以染色性能较差,主要是由于两个方面的原因,其一、现有的聚酰胺型超细纤维合成革主要包含有聚酰胺和聚氨酯两种组分,这两种组分的构成、性质等都有较大差异,所以采用传统的加工工艺,采用单一染料和单一染色方法均难以同时满足2种成分的染色要求,不能达到良好的染色效果;另外,合成革中的聚酰胺纤维活性基团非常少,分子链的中间存在大量碳链和酰胺基,无侧链,仅在分子链的末端才具有羧基和氨基,染色时主要依靠染料自身的沉积作用,物理结合使纤维上色。因此,聚酰胺型超细纤维合成革存在匀染性差^[4,5],深染性差,染色牢度低,显色性差等问题^[6,7],满足不了实际需求。

为解决这一问题,近年来有研究者尝试采用超临界流体等新型染色方法对聚酰胺纤维进行染色实验,并取得了良好效果^[8,9],但是该方法应用于合成革行业,难以真正推广。也有部分研究者对超细纤维合成革的改性进行了探索研究,如采用酸/碱/酶等水解超细纤维合成革基布暴露其自身活性基团、添加环糊精/胶原蛋白/超支化聚合物等到超细纤维合成革基布中增加其活性基团,从而提高合成革的染色性能等^[10-18]。总结这些改性研究的实质,就是设法在超细纤维合成革中暴露或引入合适的活性基团来改善超细纤维合成革的性能,这种思路已经被行内许多专家所看好。本文以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和二乙烯三胺(DETA)为原料合成了端氨基超支化聚合物(NH₂-HBP),将其采用有机膦交联剂交联至硫酸水解的服装用超细纤维合成革基布上,采用先暴露再引入,并且共价交联的方法,极大增加其活性基团含量,提高其染色上染率和染色牢度。

2 实验部分

2.1 NH₂-HBP 的制备

2.1.1 原料和设备

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);二乙烯三胺(AR,天津市大茂化学试剂厂);二次蒸馏水(实验室自制);丙酮(AR,天津市富申精细化工有限公司);水杨醛(AR,国药集团化学试剂有限公司);吡啶(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);百里酚酞(AR,无锡市展望化工试剂有限公司);甲醇钠(AR,天津市福晨化学试剂厂)

2.1.2 合成方法

以MBA和DETA为原料,采用“一步法”合成端氨基超支化聚合物,具体操作如下:

称取7.7085 g(精确至0.001 g,后同)DETA,在冰水浴条件下用二次蒸馏水进行稀释(DETA和二次蒸馏水摩尔比为1:30)备用。按MBA和DETA摩尔比为1:1.1称取MBA置于配有温度计和冷凝装置的三口烧瓶中,加入稀释的DETA,搅拌溶解后,在60℃下反应24 h。反应结束后采用旋转蒸发器(真空度-0.09 MPa)于80℃下旋转30 min以除去多余溶剂,再采用5倍体积的丙酮在梨形分液漏斗中重沉淀三次,除去未反应的单体和部分残留的水分,采用旋转蒸发器(真空度-0.09 MPa)在50℃下旋转30 min除去丙酮,得到亮黄色黏稠产物,采用水杨醛法测定其氨基含量。

2.2 NH₂-HBP 改善超细纤维合成革基布染色性能的研究

2.2.1 设备及原料

服装用超细纤维基布(工业品,烟台万华有限公司);染料(工业品,Remazol Black B-X 133, DyStar);除醛剂(工业品,深圳市格瑞卫康环保科技有限公司);有机膦交联剂(工业品,科莱恩化工);五筒鞣革机(DJD0350,锡山市东北塘矿山机械厂)。

2.2.2 超细纤维合成革基布的改性方法及染色工艺

基布→硫酸预处理(60℃, 水 5000%, 硫酸 4%, 60 min)→水洗(室温, 水 3000%, 20 min, 水洗 3 次)→测定基布伯氨基含量 $N_1(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$ →有机磷交联(40℃, 水 3000%, 有机磷 0.6 N_1 , 调 pH:3.5, 60 min)→NH₂-HBP 改性(与前步骤同浴同温, NH₂-HBP: 2 N_1 , 转动 60 min)→调节 pH(与前步骤同浴, 55℃, 小苏打 0.3%, 调 pH: 6.0~6.5, 转动 30 min)→除醛(与前步骤同浴, 40℃, 除醛剂 1.5%, 60 min)→水洗(室温, 水 3000%, 20 min, 水洗 3 次)→染色(60℃, 水 3000%, Black B-X 133: 3%, 硫酸铵 1.5%, 60 min, pH: 5.0~5.5)→甲酸固色(与前步骤同浴, 85℃, 甲酸 2%, 转动 90 min, pH: 4.0)→水洗(室温, 水 3000%, 20 min, 水洗 3 次)→晾干

工艺说明: 本工艺中所述其他化料用量百分比均以基布质量计。

2.2.3 NH₂-HBP 改善超细纤维合成革基布染色性能单因素实验

(1) 有机磷交联剂用量的研究

在 NH₂-HBP 为基布伯氨基含量的 2 倍, 有机磷交联剂用量分别为基布伯氨基含量的 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 倍时, 按照 2.2.2 节所述工艺进行研究, 对基布的上染率、耐干湿擦牢度、基布的色度、抗张强度、断裂伸长率、撕裂强度等进行测定。

(2) NH₂-HBP 用量的研究

在有机磷交联剂为基布伯氨基含量的 0.6 倍, 对 NH₂-HBP 用量分别为基布伯氨基含量的 1, 2, 3, 4, 5 倍时, 按照 2.2.2 节所述工艺进行研究, 对基布的上染率、耐干湿擦牢度、基布的色度、抗张强度、断裂伸长率、撕裂强度等进行测定。

2.2.4 应用性能表征

(1) 上染率的测定

$$\text{上染率}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \quad (1)$$

式中: A_0 —基布染色前染液的分光光度; A_1 —基布染色后染液的分光光度

(2) 基布的色度

采用纺织中测量织物白度的白度测定仪(SF600+, 温州仪器仪表有限公司)进行测定, 白度越小, 基布色度越高。

(3) 基布的耐干湿擦牢度

基布耐干湿擦牢度采用耐干湿擦测定仪(Y571L (A), 莱州电子仪器股份有限公司)按照 GB/T 3920-2008^[19] 进行测定。

(4) 基布的抗张强度和断裂伸长率

基布抗张强度和断裂伸长率采用拉力试验机(PT-1171, 东莞市宝大仪器有限公司)按照 QB/T 2710-2005^[20] 进行测定。

(5) 基布的撕裂强度

基布撕裂强度采用拉力试验机(PT-1171, 东莞市宝大仪器有限公司)按照 QB-T 3812.6-1999^[21] 进行测定。

(6) 基布的透水汽性

基布透水汽性按照 QB/T 1811-1993^[22] 进行测定。

(7) 基布的伯氨基含量测定

超细纤维合成革基布的伯氨基含量按照水杨醛法测定伯氨基含量进行测定^[23]。

(8) 基布热重分析(TGA)的测定

超细纤维合成革基布的 TGA 采用热重分析仪进行测定(TGA Q500, 美国 TA 公司)。

(9) 基布的原子粒显微镜图(AFM)的测定

超细纤维合成革基布的原子粒显微镜图(AFM)采用原子粒显微镜进行测定(CSPM3000, 中国本原公司)。

3 结果与讨论

按照 2.2.2 节所述的超细纤维合成革基布的改性方法进行试验, 可制得 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性基布, 其改性的示意图可用图 1 来表示。为表征 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 被成功引入超细纤维合成革基布, 作者将未处理超细纤维合成革基布和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性超细纤维合成革基布的 IR 谱图、AFM 图和 TGA 图分别进行了比较, 其结果如图 2、图 3 和图 4 所示。与此同时, 作者还对未处理超细纤维合成革基布、硫酸处理超细纤维合成革基布和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性超细纤维合成革基布的伯氨基含量分别进行了测定, 通过三者数据的比较进一步证明 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 被成功引入。

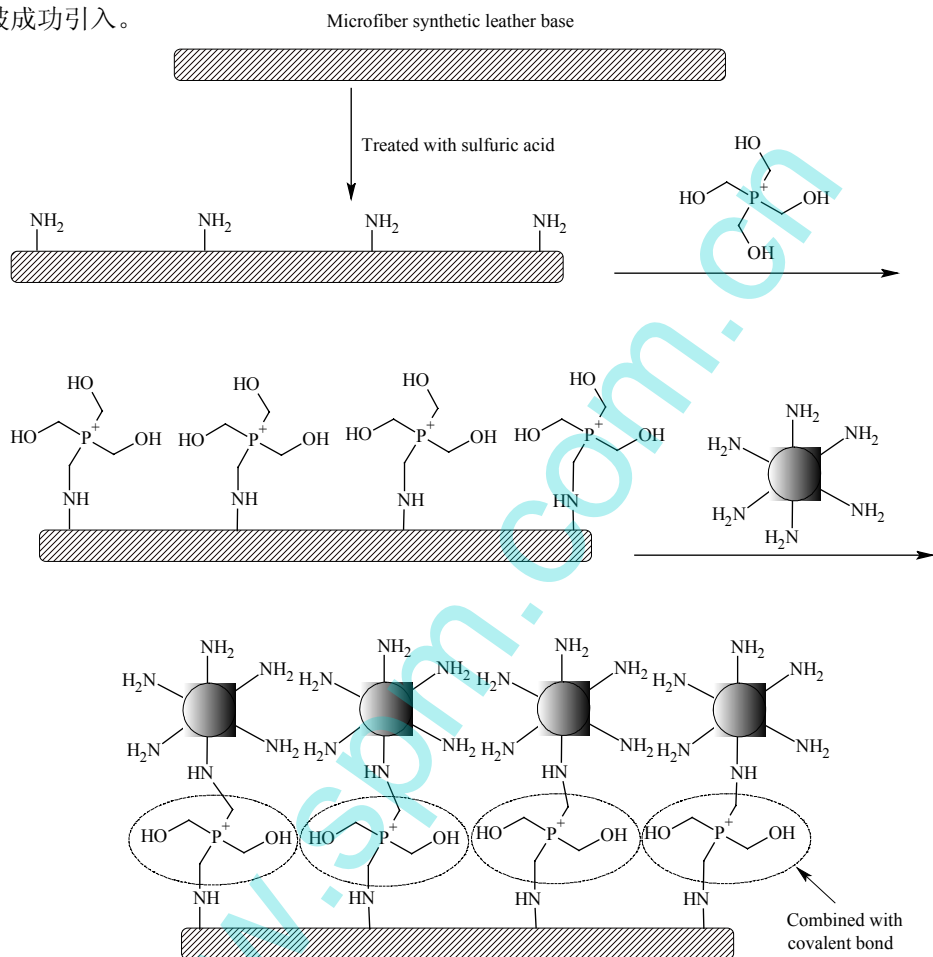


图 1 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性超细纤维合成革基布示意图

Fig.1 Schematic diagram of $\text{NH}_2\text{-HBP}$ modified synthetic microfiber leather base

图 2 为未处理超细纤维合成革基布和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性超细纤维合成革基布的 IR 对比图。由图 2 可以看出, 改性前后 IR 谱图大致类似, 这是因为改性前后基布的总体结构没有发生大的改变, 仅仅只是一些活性基团数目的增多和减少, 因此两者的谱图类似; 其不同之处在于经过改性之后的基布在波长为 1729cm^{-1} 处出现较明显的伸缩振动峰, 该峰可能为 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 分子中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 这说明改性后超细纤维合成革基布中有 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 分子, 这在一定程度上证明了改性方法的成功。图 3 为未处理超细纤维合成革基布和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性超细纤维合成革基布的 AFM 对比图。由图 3 可以看出, 经过 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性后的超细纤维合

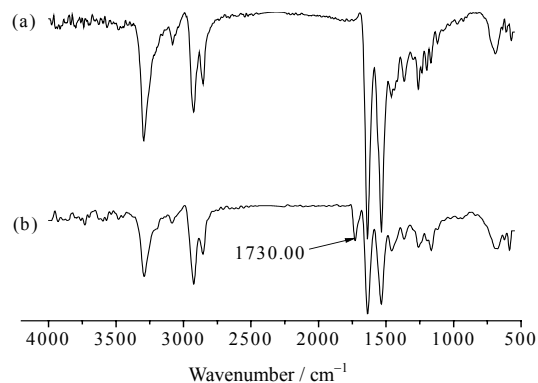


图 2 未处理基布(a)和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性基布(b) IR 对比图

Fig.2 The IR comparison picture of untreated base (a) and the base modified with $\text{NH}_2\text{-HBP}$ (b)

成革基布较之未处理基布的表面粗糙度和厚度差明显增加, 这可能是由于改性后的基布表面结合了较多的 $\text{NH}_2\text{-HBP}$, 改变了纤维表面的形貌所致。图 4 表示的是基布改性前后 TGA 的对比图, 由图 4 可以看出, 经过 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性后基布的热失重率较之未改性前有所减少, 这是因为未处理基布失重率为 5 %(wt) 时的温度约为 290°C ,

$\text{NH}_2\text{-HBP}$ 失重率为 5 %(wt) 时的温度约为 390°C , 改性后基布中存在 $\text{NH}_2\text{-HBP}$, 而改性后基布的热失重实际上是 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 和聚酰胺纤维的综合效果。因此图 4 的结果反过来说明了 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 确实被引入到了超细纤维合成革基布中。

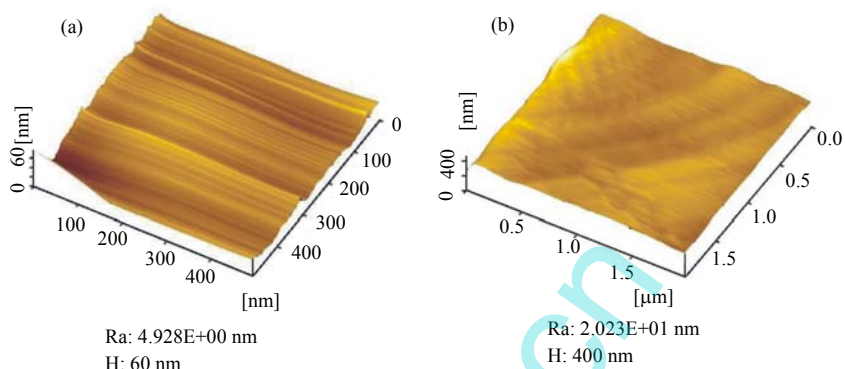


图 3 未处理基布(a)和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性基布(b) AFM 对比图

Fig.3 The AFM comparison picture of untreated leather base (a) and the leather base modified (b) with $\text{NH}_2\text{-HBP}$

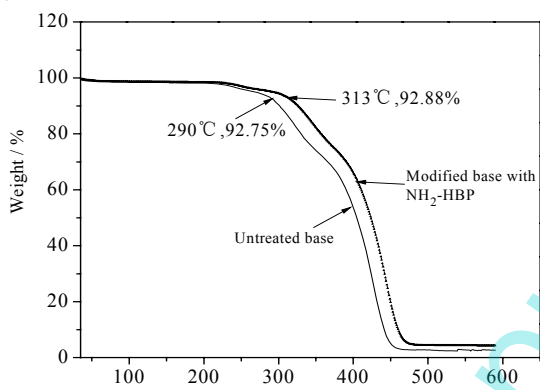


图 4 未处理基布和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性基布 TGA 对比图

Fig.4 The TGA comparison chart of untreated leather base and the leather base modified with $\text{NH}_2\text{-HBP}$

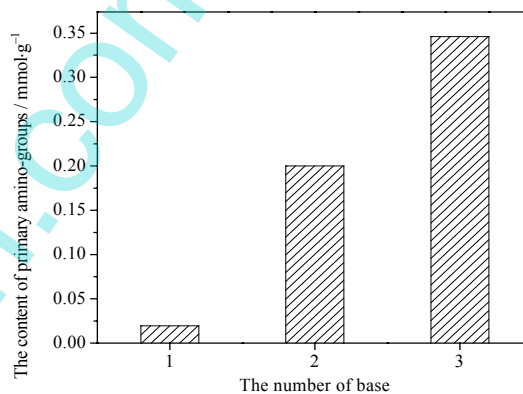


图 5 不同处理条件下基布伯氨基含量对比图

Fig.5 The content of primary amino functional group after different treatments

1. untreated 2. treated with H_2SO_4 3. treated with $\text{NH}_2\text{-HBP}$

为进一步证明 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 被成功引入, 对未处理超细纤维合成革基布、硫酸处理超细纤维合成革基布和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性超细纤维合成革基布的伯氨基含量分别测定如图 5 所示。由图 5 可以看出, 在文章实验条件下 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性超细纤维合成革基布的伯氨基含量可高达 $0.3461\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 较之采用硫酸处理时基布的伯氨基含量提高了 73.05%, 这是因为 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 含有大量的伯氨基(其伯氨基含量约为 $2.83\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的成功引入, 大大提高了改性超细纤维合成革基布的伯氨基基团含量。因此图 5 的结果同样说明了 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 确实被引入到了超细纤维合成革基布中。

3.1 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改善超细纤维合成革基布单因素实验

3.1.1 有机磷用量优化

按照 2.2.3 节有机磷用量的研究所示方法, 对不同有机磷用量改性后超细纤维合成革基布的染色性能、透水汽性能、物理机械性能变化进行了分析研究。

由表 1 可以看出: 改性后基布对染料的上染率明显增加, 且在有机磷用量小于基布中氨基含量的 0.6 倍时, 随着有机磷用量的增加, 染料上染率增加; 在有机磷用量大于基布中氨基含量的 0.6 倍时, 随着有机磷用量的增加, 基布的上染率逐渐降低。这是因为以有机磷为交联剂, 将拥有大量活性 -NH_2 的 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 交联至聚酰胺超细纤维上, 能够增加其上的氨基总量, 即增加超细纤维上能够染料进行结合的

结合点,从而利于阴离子染料在酸性条件下与纤维以离子键结合而产生染色作用,提高上染率。当有机磷用量较少时,结合在超细纤维上的氨基较少,染料对纤维的上染率增加百分数也较小;当有机磷用量过多,过量的有机磷会将加入的端氨基超支化聚合物上的氨基封闭,从而降低了超细纤维上氨基总量,染料对纤维的上染率反而降低。由表1还可以看出,改性后的基布的耐干湿擦牢度较之未改性前均有提高,基布的白度也普遍大幅度降低,其原因亦是由于改性后基布中纤维上活性基团增多的缘故。白度可以表征基布表面的色度,白度值越大,则表示基布表面色度越小,颜色越浅,反之亦然。表1中对基布白度的数据表明,改性后基布表面的颜色都明显加深。这是因为,改性后基布对染料的上染率增加,结合的染料增多,所以表面色度也增大。其中6号基布的上染率最大,但其表面色度稍微降低,其原因可能是由于误差所致。总体而言,当有机磷用量为基布中伯氨基含量的0.6倍时其染色性能相对较佳。

表1 不同有机磷用量下超细纤维合成革基布各项性能测试数据

Samples	1	2	3	4	5	6	7
Dye uptake / %	59.09	69.53	88.28	86.56	93.67	94.85	88.19
Dry-rub fastness	3.00	4.00	4.00~4.50	4.00~4.50	4.00~4.50	4.00~4.50	4.00~4.50
Wet-rub fastness	2.00	2.50	2.50~3.00	3.50	3.00~3.50	3.50	2.50~3.00
Whiteness	34.00	26.52	21.63	23.15	23.90	24.02	23.30
Water vapour freely / $\text{mg} \cdot (\text{10 cm}^2 \cdot 24 \text{ h})^{-1}$	1.03	1.03	1.05	1.03	1.03	1.04	1.04
Tensile strength / $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	16.75	14.27	16.64	14.72	18.16	17.55	16.30
Elongation at break / %	88	82	94	92	94	96	93
Tear strength / $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$	117.46	115.46	105.34	120.31	127.82	118.92	120.06

Instruction: number 1 represents the unmodified base, number 2 represents the base modified with acid, numbers 3, 4, 5, 6 and 7 represent the modified bases with organic phosphine dosage at 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 and 0.7 times higher than those of the primary amino group of the base, respectively.

由表1可以看出:改性后基布的透水汽性有提高,但是幅度很微小,没有规律性,说明了 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的引入有效地提高了基布的染色性能,但对基布的透水汽性影响不大,这是本改性方法的优势之一。同时,表1中改性后基布的抗张强度,规定负荷伸长率及撕裂强度都较之空白基布没有降低,较之酸处理的基布有不同程度的提高。这是因为,采用酸去处理超细纤维基布能够在一定程度上使基布的纤维的酰胺键断裂,降低纤维的强度,所以一般而言采用酸水解后的基布其物理机械性能会有所降低。加入有机磷进行交联后,能够将松散断裂的纤维重新进行交联,从而使得改性基布的物理机械性能略微增强;另外, $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的加入,使得基布中 -NH_2 增多,会在基布内部产生离子键、氢键作用,对基布的物理机械性能也有一定的贡献作用。总而言之,经过改性后基布的透水汽性能、物理机械性能均没有降低,显示了本改性方法的良好效果。

3.1.2 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量研究

按照2.2.3节 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量的研究所示方法,对加入不同量的 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 进行改性后超细纤维合成革基布的染色性能、透水汽性能、物理机械性能变化进行了分析研究。

表2结果表明,改性后基布的上染率明显增加。其原因同样是因为有机磷交联剂将 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 交联于聚酰胺超细纤维上,增多了超细纤维上的氨基,增加了染料的结合点,从而提高了基布的上染率。由表中可以看出,在 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的用量为基布中氨基含量的2倍时,基布的上染率达到最大值;当 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量为7倍时,基布上染率反而大大降低。这是因为, $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量增加,基布中结合的 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 量就增加,其活性基团增多,染料上染率增大;但是当 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量过多时,大量的 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 就会结合于基布表面,堵塞基布的孔隙,不利于后续的 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的结合,也不利于染色时染料的渗透,所以会导致基布的上染率降低。由表2还可以看出,经过改性后基布的耐干湿擦牢度均有提高,基布的白度也有所降低,这也都是由于改性后基布中纤维上活性基团增多的缘故。表中4号基布的上染率最大,色度也是最深,因此总体而言,当 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的用量为基布中氨基含量的2倍时,改性效果相对较佳。

表2的结果表明,改性后基布的透水汽性有不同程度的增加,但是规律性同样不明显,且在 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量过多时呈现出稍微降低的趋势。这是因为 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的引入,会增加基布内 -NH_2 基团,因此能够提

高基布的透水汽性能, 但是当 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量过多时, 有部分的 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 就会堵塞基布孔隙, 当水洗不能洗出时, 就会使得基布的透水气性反而降低。由表 2 还可以看出, 改性后的基布的抗张强度, 规定负荷伸长率及撕裂强度都较之酸处理基布有所提高, 其原因与 3.2.1 节中的解释基本相同。综上所述, 采用不同用量的 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 对基布进行改性后其透水气性能、物理机械性能均没有降低, 实验取得了十分良好改性效果。

表 2 不同 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量下超细纤维合成革基布性能测试数据

The number of base	1	2	3	4	5	6	7
Dye uptake / %	59.09	69.53	96.91	98.68	94.27	93.91	74.15
Dry-rub fastness	3.00	4.00	4.00~4.50	4.00~4.50	4.00~4.50	4.00~4.50	4.00~4.50
Wet-rub fastness	2.00	2.50	2.50~3.00	3.50	2.50~3.00	2.50~3.00	2.50~3.00
Whiteness	34.00	26.52	27.35	22.36	24.60	24.82	29.27
Water vapour freely / $\text{mg}\cdot(10\text{cm}^2\cdot24\text{h})^{-1}$	1.03	1.03	1.03	1.05	1.04	1.03	1.01
Tensile strength / $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	16.75	14.27	17.14	17.27	17.32	15.23	17.39
Elongation at break / %	88	82	90	92	92	102	96
Tar strength / $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$	117.46	115.46	129.55	109.10	136.74	148.43	125.48

Instruction: number 1 represents the unmodified base, number 2 represents the base modified with acid, numbers 3, 4, 5, 6 and 7 represent the modified bases with $\text{NH}_2\text{-HBP}$ dosage at 1, 2, 3, 4 and 5 times higher than those of the primary amino group of the base, respectively.

4 结 论

(1) 采用 MBA 和 DETA 为原料合成 $\text{NH}_2\text{-HBP}$, 然后以有机膦为交联剂, 将 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 交联至硫酸处理的服装用聚酰胺超细纤维合成革基布上, 能够有效地提高超细纤维合成革基布的染色性能, 且不会降低超细纤维合成革基布的透水气性能和机械性能(抗张强度、断裂伸长率和撕裂强度)。未处理超细纤维合成革基布和 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性超细纤维合成革基布的 IR 谱比较图、AFM 比较图、TGA 比较图以及均证明了改性方法的成功; 此外, 未处理超细纤维合成革基布、硫酸处理超细纤维合成革基布以及 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性后的超细纤维合成革基布三者伯氨基含量以经 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 改性后的为最高亦是成功的佐证。

(2) 对改性过程中不同有机膦交联剂用量和不同 $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 用量两个单因素的研究结果表明: 有机膦的较佳用量以基布中伯氨基含量的 0.6 倍为宜, 此时, 基布的上染率可由 59.09% 提高至 94.85%, 耐干擦牢度能够从 3.0 级提高至 4~4.5 级, 耐湿擦牢度能够从 2.0 级提高至 3.5 级, 基布表面白度由 34.00 降为 24.02, 基布的物理机械性能、透水汽性能也有不同幅度的提升; $\text{NH}_2\text{-HBP}$ 的较佳用量以基布中伯氨基含量的 2.0 倍为宜, 此时, 基布的上染率可由 59.09% 提高至 98.68%, 耐干擦牢度能够从 3.0 级提高至 4~4.5 级, 耐湿擦牢度能够从 2.0 级提高至 3.5 级, 基布表面白度由 34.00 降为 22.36, 基布的物理机械性能、透水汽性能也有不同幅度的提升。

参考文献

- [1] REN Long-fang (任龙芳), ZHAO Guo-hui (赵国徽), WANG Xue-chuan (王学川), *et al.* Advances in the microfiber synthetic materials emulating natural leather (超细纤维仿天然皮革研究进展) [J]. **Leather Science and Engineering** (皮革科学与工程), 2012, 22(1): 36-40.
- [2] GU Yu-ting (顾宇霆). Market and technology development of microfiber synthetic leather (超细纤维合成革的市场及技术进展) [J]. **Textile Leader** (纺织导报), 2011(3): 85-88.
- [3] MA Xing-yuan (马兴元), LÜ Ling-yun (吕凌云), LI Xiao (李晓). Enzyme hydrolyzation of polyamide hyperfine fiber synthetic leather base (聚酰胺超细纤维合成革基布的酶法改性研究) [J]. **China Leather** (中国皮革), 2010, 39 (5): 36-39.
- [4] LUO Xiao-min (罗晓民), DING Jian-hua (丁建华), LV Chen (吕程). Dyeing performance of figured sea-island super-fine fiber synthetic leathers (定岛型超细纤维合成革染色工艺研究) [J]. **China Leather** (中国皮革), 2008, 37(19): 18-23.
- [5] Suh C S, Shallotte N C. 21st century dyeing and finishing technology of microdenier polyester [J]. **AATCC Review**, 2003(20): 41-46.
- [6] Park K H, Koncar V. Diffusion of disperse dyes into superfine fibres [J]. **Coloration Technology**, 2003, 119(5): 275-279.
- [7] BAI Gang (白刚), LIU Yan-chun (刘艳春). Effect of benzoic alcohol on dyeing properties of microfiber synthetic leather (苯甲醇对超细纤维合成革染色性能的影响) [J]. **Journal of Textile Research** (纺织学报), 2011, 32(1): 78-81.

- [8] XU Ming-xian (徐明仙), DONG Ping (董萍), LU Xue-yan (鲁雪燕), *et al.* Study on the dyeing of terylene fabric with mixed disperse dyes in supercritical carbon dioxide (超临界 CO₂ 中混合分散染料对涤纶织物的染色研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2010, 24(3): 532-536.
- [9] LI Zhi-yi (李志义), MENG Ting-yu (孟庭宇), ZHANG Xiao-dong (张晓冬), *et al.* Experimental research on dyeing poly(ethylene terephthalate) fibers with disperse blue 60 in supercritical carbon dioxide (利用分散蓝 60 对涤纶进行超临界流体染色的实验研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2006, 20(2): 203-207.
- [10] ZHANG Fei-yue (张飞跃), MA Xing-yuan (马兴元), ZHANG Xiao-lei (张晓镭), *et al.* A method about improving the hygienic property of microfiber synthetic leather base (一种提高定岛超细纤维合成革卫生性能的方法): CN, 101956333A [P]. 2011-01-26.
- [11] QIANG Tao-tao (强涛涛), WANG Xue-chuan (王学川), LUO Xiao-min (罗晓民), *et al.* Influence of hyperbranched polymer with terminal carboxyl on sanitation-property of microfiber synthetic leather (端羧基超支化聚合物对超细纤维合成革卫生性能影响的研究) [C] // CAI Yuan-qiang (蔡袁强). National Conference on Leather Chemical in 2008 (2008 全国皮革化学品学术交流会论文集). Wen Zhou (温州): Professional Committee for Fine Chemical Industry of China Chemical Industry Institute (中国化学工业精细化工专业委员会), 2008: 402-407.
- [12] Duhovic M, Maitrot P, Fakirov S. Polyamide 66 polymorphic single-polymer composites [J]. **The Open Macromolecules Journal**, 2009, 3: 37-40.
- [13] Fakirov S, Bhattacharyya D, Shields R J. Nanofibril reinforced composites from polymer blends [J]. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2008, 313-314: 2-8.
- [14] HAO Wen-tao (郝文涛), WANG Xiao-ming (王小明), ZHU De-qiang (朱德强), *et al.* Application of cyclodextrin in the water vapor permeable PU synthetic leather (环糊精在透湿型聚氨酯合成革中的应用) [J]. **Plastics Additives** (塑料助剂), 2010(4): 26-29.
- [15] Bhattacharyya D, Maitrot P, Fakirov S. Polyamide 6 single polymer composites [J]. **Express Polymer Letters**, 2009, 3: 525-532.
- [16] Qiang T T, Wang X H, Ren L F. Synthesis of hyperbranched polymers and its effect on sanitary properties of microfiber synthetic leather [J]. **Journal of Donghua University(Eng.Ed.)**, 2010: 463-468.
- [17] REN Long-fang (任龙芳), WANG Xue-chuan (王学川), LUO Xiao-min (罗晓民), *et al.* Study on dyeing performance of microfiber synthetic leather by hyperbranched polymers with terminal hydroxyl (端羟基超支化聚合物对超细纤维(不定岛)合成革染色性能影响的研究) [C] // CAI Yuan-qiang (蔡袁强). National Conference on Leather Chemical in 2008 (2008 全国皮革化学品学术交流会论文集). Wen Zhou (温州): Professional Committee for Fine Chemical Industry of China Chemical Industry Institute (中国化学工业精细化工专业委员会), 2008: 397-401.
- [18] HU Yu-qin (胡玉琴), ZHONG An-hua (钟安华). Moisture permeability of PU film modified by silk powder (超细蚕丝粉体对聚氨酯合成革透湿性的影响) [J]. **Journal of Wuhan University of Science and Engineering** (武汉科技学院学报), 2009, 22(5): 10-12.
- [19] GB/T 3920-2008, Textiles-Tests for colour fastness-colour fastness to rubbing (纺织品-色牢度实验-耐摩擦色牢度) [S].
- [20] QB/T 2710-2005, Leather-Physical and mechanical tests-Determination of tensile strength and percentage extension (皮革-物理和机械试验抗张强度和伸长率的测定) [S].
- [21] QB-T 3812.6-1999, Leather-Determination of tearing load (皮革-撕裂力的测定) [S].
- [22] QB/T 1811-1993, Leather-Determination of water vapour freely (皮革透水性试验方法) [S].
- [23] ZHANG Zhi-xian (张志贤), ZHANG Rui-hao (张瑞镐). **Quantitative analysis of organic compounds** (有机官能团定量分析) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1990: 196-198.