

表面活性剂与高新技术制革

马建中, 陈新江, 刘凌云

(陕西科技大学皮革工程学院, 咸阳市 712081)

摘要: 本文通过对纳米技术、超临界技术及超声波技术在制革中应用的分析, 肯定了表面活性剂在制革过程中的重要作用, 同时探讨了超临界技术及超声波技术对表面活性剂在制革中应用所面临的挑战, 指出了应用于制革领域中的表面活性剂的发展方向。

关键词: 表面活性剂; 高新技术皮革; 纳米技术; 超临界技术; 超声波技术

随着人类环境保护意识的提高, 皮革工业作为污染大户正面临着严峻的考验。只有改变传统的制革工艺和制革方法才能实现制革工业的可持续发展。在制革工业中引入高新技术是改变传统制革工艺和制革方法的重要措施之一。然而在引入高新技术的同时, 制革生产中的常用化学材料也受到了考验。纳米技术近几年来备受全世界科学家的关注。探求纳米技术在制革工业中的应用已成为目前制革界研究的热点之一^[1~3]。由于制革的大部分工序都在水相中操作, 因此将纳米技术应用于制革工业, 表面活性剂将起到举足轻重的作用。这样一方面纳米技术在制革中成功应用会带动表面活性剂的发展, 拓展其在制革中的应用范围; 另一方面应用于制革工业中的超临界技术和超声波技术, 则会对制革常用化学品提出挑战, 使其在制革中的应用受到限制, 直接威胁其在制革领域的生存。

1 表面活性剂在制革纳米技术中的应用

纳米技术在制革中的成功应用与否取决于所用表面活性剂的性能。表面活性剂是一种重要的化工原料, 被誉为“工业味精”, 在各行各业中都有重要的用途。在制革工业中的应用已经渗透到各个工序, 在很大程度上影响着成革的品质和性能^[4]。在高新技术制革特别是将纳米技术应用于制革的过程中, 表面活性剂将大显身手。

1.1 表面活性剂在制备有机/无机纳米鞣剂方面的应用

有机/无机纳米复合鞣剂的设计思想是利用无机物通过纳米级分散在聚合物链和皮革纤维形成了网状交联, 从而达到鞣制的目的。

在笔者所研究的纳米复合鞣剂中, 表面活性剂的处理非常关键。该有机/无机纳米复合鞣剂采用乙烯基聚合物作为聚合物基, 蒙脱土作为无机分散相。当插层聚合以后, 在合适的表面活性剂的保护下蒙脱土以纳米级片层分散于聚合物基中。当将此鞣剂引入皮革纤维间后, 皮胶原纤维的强度会得到显著提高。这是因为纳米级厚度的蒙脱土片层均一地分散于皮胶原纤维及聚合物基体之间, 大大提高了两相间的接触面积, 使两相间的相互作用大大增强。一方面, 蒙脱土通过离子键与插层的聚合物产生强的相互作用, 另一方面, 蒙脱土还与皮胶原纤维侧基上的极性基团产生强的相互作用, 这样就在皮胶原纤维之间形成了网状交联。作

用模型如图 1 和图 2 所示。

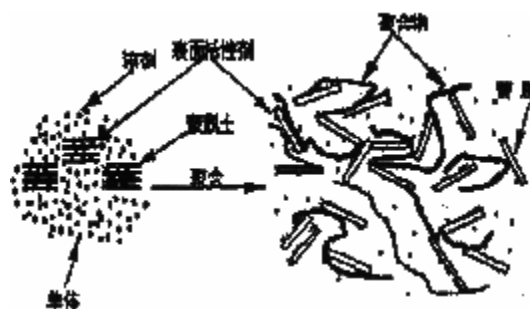


图1 纳米复合黏剂插层聚合示意图



图2 纳米复合黏剂的黏制机理模型

1) 有机化试剂的选择在制备

纳米复合黏剂的过程中，蒙脱土的有机化处理是决定整个实验成败的关键。由于蒙脱土为含水硅酸盐粘土，具有独特的层状结构，晶片间存在过剩的负电荷，通过静电吸附层间阳离子保持电中性。由于层间阳离子的水合作用，蒙脱土能稳定分散在水中，其层间阳离子可以同外部的有机和无机阳离子进行交换，利用季铵盐改性剂对蒙脱土进行离子交换处理，可制得有机改性蒙脱土。有机改性蒙脱土的良好亲油性来源于层间长链季铵盐在有机溶剂中的溶剂化作用，有机改性蒙脱土可在甲苯等非极性溶剂中凝胶化。由于蒙脱土原土的层间化学环境为亲水憎油性，所以如果不预先对蒙脱土作改性处理，并不能得到纳米复合材料，只能得到传统的填充聚合物。

蒙脱土的有机改性：蒙脱土原土含有一定量的石英、长石等密度大的杂质，必须提纯。将蒙脱土原土配成 5%~10% 的悬浮液，静止沉降，取上层悬浮液待用。将一定量的季铵盐（十六烷基三甲基氯化铵（C-16）、十八烷基三甲基氯化铵（C-18）、双十八烷基二甲基氯化铵（2C-18））配成水溶液，加到提纯后的蒙脱土原土悬浮液中，加热到合适的温度，强烈搅拌，反应一定时间后，再用超声波处理，然后得白色沉淀物，用去离子水洗涤至无 Cl^- 离子（用 Ag^+ 检验）。将制得的产品于 80°C 真空干燥 24hr，研磨过筛后密封保存^[5]。

由 Bragg 方程可以算出蒙脱土的硅酸盐片层间的距离： $2d\sin\theta=\lambda$ 。式中 d 为硅酸盐片层之间的平均距离， θ 为 Bragg 角， 2θ 为衍射角， λ 为入射射线的波长。由图 3 可知，十六烷基三甲基氯化铵（C-16）处理后所得到的蒙脱土的片层间距最大，也就是说被十六烷基三甲基氯

化铵 (C-16) 处理后的蒙脱土最容易为单体所插层, 这为制得剥离型的有机无机纳米复合材料创造了前提条件。经十六烷基三甲基氯化铵 (C-16) 处理后的蒙脱土的结构模型如图 4 所示^[5]。

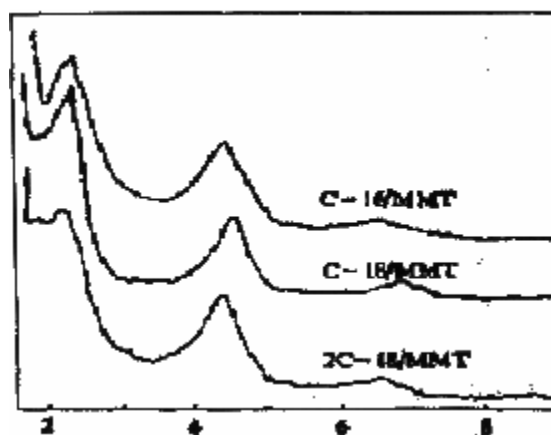


图3 有机蒙脱土的XRD图

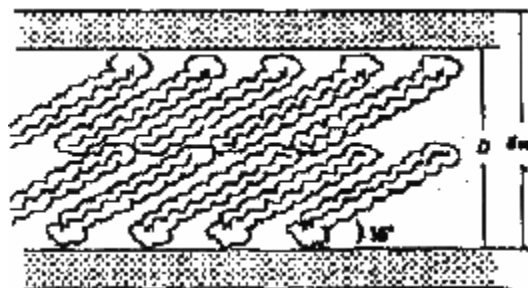


图4 C-16 / 蒙脱土石蜡双层结构模型

2) 蒙脱土纳米片层分散剂的选取

选择合理的有机化预处理剂是为了合成剥离型的有机/无机纳米复合材料。然而, 若没有合适的表面活性剂以促使蒙脱土纳米片层在复合鞣剂中的均匀分散, 则在鞣剂放置或鞣制过程中, 蒙脱土的片层就会团聚, 导致复合鞣剂形成沉淀或鞣后皮革的耐湿热稳定性不能得到应有的提高。故在鞣剂合成过程中, 应加入合适的表面活性剂, 以降低纳米片层的表面能, 使其以单一片层的形态均匀分散。常用的表面活性剂是阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂的混合物, 如质量比为 1: 1 的季铵盐型阳离子表面活性剂和聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂的混合物等。

1.2 表面活性剂在制备纳米涂饰剂方面的应用

在制革工业中, 由于皮革纤维系蛋白质组成, 故对于皮革的处理不能像金属陶瓷、玻璃那样经高温烧结使纳米粒子形成纳米级的结合。因此, 在制革的涂饰中应用纳米技术, 较为可行的办法是利用粘合剂混合法来制备纳米成膜材料。由于纳米粒子具有较大的比表面积, 粘合剂混合法制得的纳米粒子很容易团聚, 纳米粉体的保护和分散就成为主要的技术问题。只有选择合适的表面活性剂, 降低纳米粒子的表面能, 才能有效地防止纳米粒子的团聚。通

常的处理方法是在共混前对纳米粒子进行表面处理,或在共混时加入分散剂,使纳米粒子在基体中以原生粒子的形态均匀分散。

2 表面活性剂与CO₂超临界萃取技术

超临界流体是指在一定的温度和压力下达到超临界状态的流体。超临界流体技术已在许多工业领域取得了很大发展,常用于从咖啡中提取咖啡因、从烟草中提取尼古丁、从食物中提取油脂等和织物纤维的染色或作为超临界色谱分析中的洗脱相等。在众多易得的超临界流体中,CO₂因化学惰性、原料价廉、没有毒性、可循环使用及不易燃等优点而被广泛使用。CO₂的超临界条件(超临界压力=73.9bar,超临界温度=31.0℃)容易达到,并且很适合于作为非特别极性分子或非极性分子的溶剂。自超临界CO₂流体被发现以来,已成功应用于织物的清洗^[6],如一项织物快速清洁、去污且能保护织物中高分子基材料如纽扣和饰物等免受损坏的技术已由J.Mithell等申请专利^[7]。Gebert^[8]等的研究表明通过CO₂超临界流体萃取能很好地去除有机织物纤维中的油脂,添加另一种复合试剂还可去除织物中的亲水性物质。此外,超临界CO₂还可用于电子器件和金属部件的清洗和脱脂^[9],超临界CO₂技术用于从羊毛中提取天然脂肪^[10]等,所提取的脂肪中胆固醇的含量较高^[11]。

近年来超临界CO₂萃取技术在制革中的应用得到了较快的发展。由于环境污染的压力,制革厂需要一种更清洁的脱脂技术。溶剂脱脂正在受到环境保护法规的限制。使用非离子表面活性剂的乳化法脱脂虽然避免了使用溶剂,但脱脂废液中含有大量的脂肪和表面活性剂的乳液,导致废液的COD值较高。A.Marsal^[12]等人率先将超临界CO₂萃取技术应用于制革脱脂,四川大学也在积极地将此技术应用于制革工业。研究发现使用CO₂超临界流体萃取技术可以有效地对皮革进行脱脂。对浸酸绵羊皮的脱脂研究证明,CO₂超临界流体萃取技术可以使油脂的脱除率提高5.4%^[12]。相对于使用表面活性剂的乳化脱脂,超临界CO₂萃取技术不仅可以有效地去除皮革中的脂肪,实现脂肪的有效回收利用,而且可以实现制革脱脂工序的清洁化,大大减轻污染,降低制革废水处理的难度。

在制革染色工序中,通常利用表面活性剂的渗透、分散、缓染和移染作用,达到匀染、助染的目的。使用的渗透剂、匀染剂一般为聚氧乙烯型的非离子表面活性剂或烷基磺酸钠盐的阴离子表面活性剂。这些表面活性剂特别是阴离子表面活性剂在达到减缓染料与皮纤维结合的同时,必然先与皮纤维上带正电荷的基团结合,妨碍了染料和革纤维的结合,导致“败色”。而超临界CO₂技术则完全可以避免这种情况,CO₂非极性分子可以很好地分散染料,使被染物与染料产生均匀的结合。超临界CO₂已被广泛地用于织物的染色^[13-16]。虽然现在超临界CO₂在制革染色研究中还不多见,但表面活性剂在制革染色中的应用将会面临考验。

超临界CO₂技术在制革工业脱脂中的成功应用对表面活性剂在皮革脱脂中的应用提出了挑战。常规的表面活性剂脱脂程度不高以及脱脂后在脱脂废液中形成的乳液不易与废液分离已严重制约了表面活性剂在皮革生产中的使用范围。开发高性能的表面活性剂,使其既具有很高的乳化能力,又能使脱脂后的乳液易于与脱脂废液分离,是制革脱脂对表面活性剂提出的新要求。

3 表面活性剂与超声波技术

近年来,超声波技术已作为一种有效而无污染的方法应用于制革和其他物理、化学反应领域。超声波技术应用于制革可达到以下效果:

1) 可使鞣剂的过量程度最低化,降低制革生产中其它必须化学品的用量,提高吸收率、降低废水中未作用化学品的含量。

2) 加速化学物质在皮纤维间的渗透速率,缩短操作时间。

3) 生产过程更易控制,产品质量更优。

超声波技术在减少必需化学品使用量方面较为突出。传统的制革浸水工序盐湿皮浸水需8~20小时,甜干皮浸水则需要24~48小时,为了加速浸水,传统的方法是加入表面活性剂,如:羧酸盐型的阴离子表面活性剂和聚氧乙烯型的非离子表面活性剂。超声波技术的使用则会大大缩短浸水时间,同时会大大减少表面活性剂和杀菌剂的用量。有实验表明,在超声波的作用下,生皮吸水率比常规浸水高10~15%^[17],浸水时间缩短为1小时^[18]。在浸灰过程中,为了加速浸灰材料的渗透、缩短浸灰过程、抑制裸皮过度膨胀、减少原料皮生长痕缺陷、乳化天然油脂等,过去常用聚氧乙烯型的非离子表面活性剂和羧酸盐型的阴离子表面活性剂作为浸灰助剂;然而,当将超声波技术应用于浸灰时,超声波的作用可以加速SH-的渗透,使其尽快渗入皮内,消解毛根周围的粘蛋白和类粘蛋白等物质,缩短脱毛时间,减少甚至不使用表面活性剂。有研究表明使用超声波可将浸灰时间缩短至1.5小时左右^[18]。在脱灰过程中,使用表面活性剂主要是帮助脱脂,但常规的方法并不能有效地使裸皮脱脂,因为有一定量的脂肪已进入脂腺中形成了微胶囊;这时,使用超声波脱脂就可解决此问题,超声波有助于乳化残存于裸皮中的脂肪并除去乳化的油脂,这不仅可以解决使用溶剂或表面活性剂脱脂带来的加重污水处理问题,而且还可以大大减少表面活性剂的用量^[19]。在铬鞣过程中,超声波的使用不仅可以加速鞣剂在皮内的渗透速度而且可以降低鞣剂的用量,提高鞣剂吸尽率,减轻污染;而常规铬鞣法是在鞣制初期加入阳离子的表面活性剂以加速铬在皮内的渗透。植鞣是一种环境友好的鞣制方法,但其缺点是鞣剂渗透速率慢,鞣制时间长;常规法是使用表面活性剂,加速植物鞣剂的分散和渗透,这对解决植鞣速度慢问题有一定意义。超声波技术的应用则可以更好地加快植物鞣剂的分散和在裸皮中的渗透。研究表明:使用超声波对小牛裸皮在振荡器中进行植鞣实验,振荡器的功率是17.5~25W,所用植物鞣剂为荆树皮栲胶,鞣制时间为1~3小时,对试样进行亮度测试发现鞣剂在皮内渗入很深,而仅加入表面活性剂却未使用超声波的皮样在相同时间内仅有很少结构的改变和鞣剂渗透的痕迹^[20]。这是因为超声波对高度聚合和卷曲的鞣剂产生了解聚作用,从而大大加速了鞣剂在皮内的渗透。在制革染色和加脂过程中,通常采用高浓度的染料、加脂剂和加入适当的表面活性剂来增加染料和加脂剂在皮内的渗透,导致废液中残存有大量未结合的染料和加脂剂。超声波可以加速染料和加脂剂在皮内的渗透速度,提高吸尽率,这样就可以减少染料和加脂剂的使用量,降低污染负荷。Zdenek等人用19~23kHz的超声波频率进行系列浓度的苯胺棕染色试验,结果发现在染料浓度为 $20 \times 10^{-5} \text{ g/cm}$,上染200s后,使用超声波每g皮革可以吸收染料 $30 \times 10^{-4} \text{ g}$,而常规方法仅为 $12 \times 10^{-4} \text{ g}$ ^[21]。Xie等人对牛皮兰湿革、绵羊皮兰湿革在不

同温度下使用频率为 38kHz、强度为 $1.36\text{W}/\text{cm}^2$ 的超声波处理, 结果染色时间缩短约 70%, 染料吸尽率提高 50%, 并可使染色在室温下进行^[22]。Ding 使用超声波进行加脂实验, 结果皮革中的油脂含量比常规法高 40%^[23]。超声波较强的分散能力、较好的乳化能力, 有效地促进了制革过程中化学材料在皮革纤维间的渗透和扩散, 在减少化学材料的用量, 提高化学材料的吸尽率, 减轻污染和缩短制革加工的时间方面都具有常用表面活性剂所不能比拟的优点。超声波技术已经渗透到制革加工的各个过程, 对制革工业将产生很大的影响。同时, 超声波技术也对在制革工业中使用的表面活性剂提出了新的挑战。

4 结语

以上分析可知, 表面活性剂在制革生产中具有广泛的应用; 同时, 应用于制革中的一些高新技术对表面活性剂的性能提出了更高的要求, 只有开发出性能高效的表面活性剂才能够满足皮革工业日益发展的需求。最大限度地降低制革污染、最大可能地缩短制革生产周期是现今制革工业对表面活性剂提出的新要求。

参考文献

- [1] 范浩军, 石碧, 栾世方, 等. (蛋白质) 有机/无机纳米杂化复合材料—制革新概念. 中国皮革, 2002.1 (31): 1-5
- [2] 陈新江, 马建中, 杨宗邃. 纳米材料在制革中的应用前景. 中国皮革, 2002.1 (31): 6-10
- [3] 陈家华, 陈敏, 许志刚. 纳米材料在皮革涂饰中的应用. 中国皮革, 2002.1 (31): 11-13
- [4] 马建中, 郑巨孟, 杨宗邃. 国内外皮革用表面活性剂的新进展. 皮革化工, 1998, 1 (16): 14-18
- [5] 武保华, 王一中, 余鼎声. 有机蒙脱土的制备与表征[J]. 石油化工, 1999.3 (28): 153-156
- [6] E. Schollmeyer, D. Knittel, H.J. Buschmann, R. Kosfeld. Cleaning of soiled textiles with supercritical fluid, Ger. Patent DE3904514A1, 1990
- [7] J. Mithell, D. Carty, J. Latham, S. Kong, R. Iliv, Decreasing the damage to polymeric materials during dry cleaning with solvent in liquid or super critical state, USA Patent 5370742A, 1992
- [8] B. Gebert, D. Knittel, E. Schollmeyer, Melliand textilber, 74 (2) (1993) 151152
- [9] Electron. Mater. Technol. News 9 (1995) 3
- [10] B. S. Koo, J. T. Seo, H. K. Bae, Hwahak Konghak 31 (2) (1993) 229234
- [11] M. Cignarowicz-Provost, J. W. King, W. N. Marmer, P. Magidman, J. Am. Oil Chem. Soc. 71 (2) (1994) 223225
- [12] A. Marsal, P. J. Celma, J. Cot, etc.. Super critical CO₂ extraction as a clean degreasing process in the leather industry. Journal of supercritical fluids. 16 (2000) 217-223
- [13] W. Schlenker, D. Werthemann, P. Liechti, A. Dellacasa, Process for dyeing hydrophobic textile material with disperse dyes in super critical CO₂, Eur. Patent Appl. EP474599A1, 1992

- [14]W. Schlenker, D. Werthemann, P. Liechti, A. Dellacasa, Disperse dyeing of hydrophobic textiles with azo dyes in supercritical carbon dioxide, Eur. Patent Appl. EP474600A1, 1992
- [15]W. Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer, Textile Res. J. 63 (3) (1993) 135142
- [16]W. Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer, H. J. Buschmann, Process for dyeing hydrophobic textile materials with disperse dye stufs in supercritical carbon dioxide, Eur. Patent Appl. EP 514337A1, 1992
- [17] E. Bjoerklund, C. Turner, L. Karlsson, L. Mathiasson, B. Sivik, J. Skogsmo, J. Supercrit. Fluids 9 (1) (1996) 5660
- [18]Herfeld H. Acceleration of wet processing by ultrasonics. Gerberciniss Praxis. 1978 (30): 163
- [19]Mieczyslaw T. Use of ultrasonic in leather. Rev Tech inds Cuir. 1958 (50): 29
- [20]Sivakumar V, Rao PG. Unpublished results. Chen nai (India): Central Leather Research Institute
- [21]Ernst RL, Gutmann F. ultrasonically assisted tanning. J Soc leather Technol Chen. 1950 (34): 454
- [22]Zdenek C, Koolomaznik K, Mladek M. Accelerating tanning process by the use of ultrasonication. Leder Waren. 1984; 19 (4): 180
- [23]Xie JP, Ding JF, Mason TJ, Attenburrow GE. Application of power ultrasound in the leather production. In: Proceedings of XXII IULTC Congress, CLRI, India, 1999: 146-219, PIO- I
- [24]Ding J. Time to refocuss attention on power ultrasound. World Leather. 1997; 10 (2): 57

The Relationship Between Surfactants and Leather Making with Advanced Technologies

Ma Jianzhong, Chen Xinjiang, Liu Lingyun

Abstract: The importance of surfactants used in leather making is conformed by analyzing the applications of nanotechnology, supercritical technology and ultrasound in the procedures of leather making. Meanwhile the challenge from supercritical technology and ultrasound is also brought forward and the way for surfactant used in the procedures of leather making to reform has been advised.

Keywords: surfactant; advanced and new technology of leather making; nanotechnology supercritical technology; ultrasound