

皮革化学品

# P ( POSS-IA ) 纳米复合材料的制备及其鞣制性能

高党鸽<sup>1,2,3</sup>, 李欣静<sup>1,2,3</sup>, 吕斌<sup>1,2,3</sup>, 马建中<sup>1,2,3</sup>, 赵苹<sup>1,2,3</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 以八乙烯基笼型倍半硅氧烷 (POSS-Vi) 和衣康酸 (IA) 为原料, 通过自由基聚合制得聚 (笼型倍半硅氧烷-衣康酸) [P (POSS-IA)] 纳米复合材料。通过 FTIR、<sup>1</sup>HNMR、XRD、TEM 对其结构进行了表征, POSS-Vi 均匀分散在聚合物基体中, 直径在 50 nm 左右。将 P (POSS-IA) 应用于坯革鞣制工序中, 与聚 (衣康酸) [P (IA)]、聚 (丙烯酸) [P (AA)]、聚 (笼型倍半硅氧烷-丙烯酸) [P (POSS-AA)]、聚 (甲基丙烯酸) [P (MAA)]、聚 (笼型倍半硅氧烷-甲基丙烯酸) [P (POSS-MAA)] 鞣制坯革进行了性能对比。结果表明, P (POSS-IA) 鞣制坯革具有较高的收缩温度, 达到 68.2 °C; P (POSS-MAA) 鞣制坯革增厚率最大, 可达到 53.3%; P (POSS-AA) 鞣制坯革的抗张强度和撕裂强度最高, 分别达到 31.6 MPa、59.3 N/mm。坯革的 SEM 和 EDS 结果表明, P (POSS-IA) 纳米复合材料在鞣制坯革中分散更均匀。

**关键词:** 笼型倍半硅氧烷; 衣康酸; 自由基聚合; 无铬鞣制; 皮革化学品

**中图分类号:** TS529.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 08-1682-08

## Preparation and tanning properties of P (POSS-IA) nanocomposite material

GAO Dangge<sup>1,2,3</sup>, LI Xinjing<sup>1,2,3</sup>, LYU Bin<sup>1,2,3</sup>, MA Jianzhong<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Ping<sup>1,2,3</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Poly(polyhedral oligomeric silsesquioxane-itaconic acid) [P(POSS-IA)] nanocomposite material was prepared by free radical polymerization of octavinylpolyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS-Vi) with itaconic acid (IA). Characterization by FTIR, <sup>1</sup>HNMR, XRD and TEM indicated that the synthesized nanoparticle diameter was about 50 nm with POSS-Vi uniformly dispersed in the polymer matrix. The tanning properties of P(POSS-IA) for trimming the crust leather were further investigated using tanning agents poly(itaconic acid) [P(IA)], poly(acrylic acid) [P(AA)], poly(polyhedral oligomeric silsesquioxane-acrylic acid) [P(POSS-AA)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)] and poly(polyhedral oligomeric silsesquioxane-methacrylic acid) [P(POSS-MAA)] as control. The results revealed that the crust leather tanned with P(POSS-IA) exhibited higher shrinkage temperature of 68.2 °C while that tanned with P(POSS-MAA) displayed highest thickening rate of 53.3%, and the ones treated with P(POSS-AA) showed highest tensile strength and tear strength, which were 31.6 MPa and 59.3 N/mm, respectively. Meanwhile, SEM and EDS results demonstrated that P(POSS-IA) nanocomposite material was more evenly dispersed in tanned crust leather in comparison to controls.

**Key words:** polyhedral oligomeric silsesquioxane; itaconic acid; free radical polymerization; chromium-free tanning; leather chemicals

收稿日期: 2021-12-28; 定用日期: 2022-05-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211328

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21878182); 陕西省“高层次人才专项支持计划”项目; 陕西省创新能力支撑计划资助 (2021TD-16)

作者简介: 高党鸽 (1982—), 女, 博士, 教授, E-mail: dangge2000@126.com。

制革行业的发展对中国经济发展有着举足轻重的作用<sup>[1]</sup>。制革工序中的鞣剂能与皮胶原纤维上的活性基团作用, 将生皮转化为耐久的皮革, 提高皮革的机械性能、储存能力和对化学、热和微生物降解的抵抗力。目前, 制革中使用的鞣剂以铬鞣剂为主, 铬鞣具有收缩温度高、机械强度高等优点<sup>[2-3]</sup>, 但传统铬鞣法中铬的利用率仅有 60%~70%, 易造成资源浪费, 并且铬鞣法中的 Cr ( III ) 在一定条件下易氧化为 Cr ( VI ), 增加环境污染, 且 Cr ( VI ) 对人体有害, 易诱发人体疾病。因此, 开发环境友好型的无铬鞣剂成为研究热点之一<sup>[4-6]</sup>。

笼型倍半硅氧烷 ( POSS ) 是一类有机/无机杂化纳米粒子, 其尺寸为 1~4 nm, 分子通式为 ( RSiO<sub>1.5</sub> )<sub>n</sub> ( n 为 6、8、10、12 等偶数 ), 被广泛应用于生物医疗<sup>[7]</sup>、食品安全<sup>[8]</sup>、药物运输<sup>[9]</sup>等方面。结构中无机部分是由 Si—O—Si 所组成, 具有良好的稳定性、力学性能、抗氧化性等; 有机部分是具有良好设计性的 R 基团, R 基团可以是氨基、羟基、羧基等反应活性基团, 通过设计 R 基团赋予 POSS 不同的性能<sup>[10-12]</sup>。将 POSS 引入皮胶原纤维中, POSS 中的活性基团与皮胶原纤维作用, 赋予其一定的耐湿热稳定性, 提高皮胶原纤维热稳定性、力学性能等。因此, POSS 在制革行业具有一定的应用前景。

本课题组前期将含有双键的 POSS 先后与丙烯酸 ( AA )<sup>[13]</sup>、甲基丙烯酸 ( MAA )<sup>[14]</sup> 聚合制备了纳米复合材料聚 ( 笼型倍半硅氧烷-丙烯酸 ) [ P ( POSS-AA ) ] 和聚 ( 笼型倍半硅氧烷-甲基丙烯酸 ) [ P ( POSS-MAA ) ]。将两种纳米复合材料分别应用于鞣制工艺, 通过纳米复合材料中的羧基与皮胶原纤维上的氨基反应, 提高了皮胶原的湿热稳定性。对皮胶原纤维进行改性鞣制的过程中, 聚合物中的活性基团和聚合物相对分子质量大小是影响皮胶原纤维鞣制性能的重要因素。所以, 设计的聚合物相对分子质量较低且活性基团含量较高时, 易渗入皮胶原纤维与其形成多点结合, 有效提高皮胶原纤维的鞣制性能。

本研究为提高 POSS 复合材料侧链中活性基团含量以及降低聚合物的相对分子质量, 将八乙烯基笼型倍半硅氧烷 ( POSS-Vi ) 与衣康酸 ( IA ) 聚合合成侧链为含羧基的 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料。IA 是一类丙烯酸类单体, 其分子结构中包含两个羧基, 由于两个羧基的位阻效应, 形成聚合物的相对分子质量较低, 不易形成高聚物, 并且在 POSS 侧链引入较多的羧基基团, 可为皮胶原纤维提供更多的活性位点, 赋予其鞣制性能。将 P ( POSS-IA ) 与本课题组前期工作合成的 P ( POSS-AA )、P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料应用性能进行对比, 探究不同的含羧

基 POSS 复合材料应用性能之间的差异。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

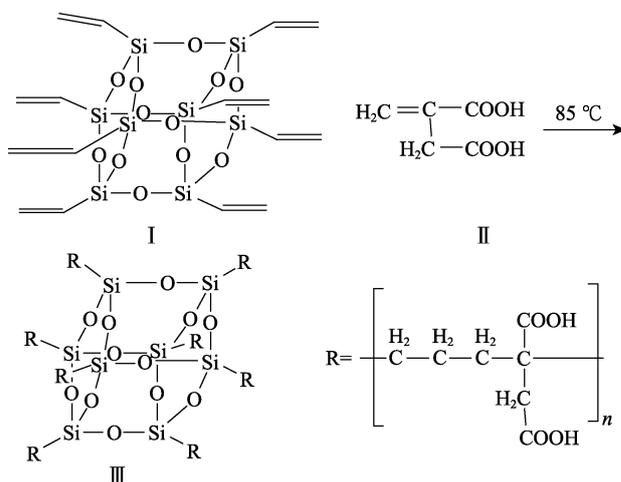
聚 ( 丙烯酸 ) [ P ( AA ) ]<sup>[13]</sup>、P ( POSS-AA )<sup>[13]</sup>、聚 ( 甲基丙烯酸 ) [ P ( MAA ) ]<sup>[14]</sup>、P ( POSS-MAA )<sup>[14]</sup> 和 POSS-Vi<sup>[15]</sup>, 实验室自制; IA, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 四氢呋喃 ( THF ), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 十二烷基硫酸钠 ( SDS ), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 过硫酸钾 ( KPS ), 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 山羊酸皮, 成都青羊世纪皮革。

MSW-YD4 数字式皮革收缩温度测定仪、313-A 皮革厚度测试仪, 陕西科技大学阳光电子研究所; GSD 六联转鼓, 无锡兴达轻工机械有限公司; FTIR-5DX 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; AVANCE III 600 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; D/max-2200PC X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; VEGA-3SBH/ Octane Prime 扫描电子显微镜, 捷克 Tescan 公司; TH-8203S 拉伸试验机, 苏州双康检测设备有限公司; G02515911M 型凝胶渗透色谱仪, 美国 Waters 公司。

### 1.2 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料的制备

在装有搅拌器和冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中依次加入 IA ( 45 g, 0.35 mol ) 和 40 g 去离子水, 在 85 °C 下搅拌 1 h, 再将 15 g KPS 分 3 次加入, 加完后恒温反应 6 h, 得到均聚物 P ( IA )。

在装有搅拌器和冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中依次加入 0.24 g POSS-Vi ( I )、40 g IA ( II )、6 g THF、1.5 g SDS、34 g 去离子水, 在 85 °C 下搅拌 1 h, 将 18 g KPS 分 3 次加入, 加完后恒温反应 6 h, 得到 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料 ( III ), 反应过程如下所示。



将得到的液体 P ( IA ) 和 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料直接应用于鞣制工艺。称取 2 g 复合材料, 将 3 g 无水乙醇和 3 g 丙酮混合后加入聚合物中, 重复洗涤 3 次, 将洗涤后的样品放置在烘箱中在 105 °C 下烘干得固体粉末, 用于材料的表征。

### 1.3 山羊酸皮的鞣制应用实验

P ( IA )、P ( POSS-IA )、P ( AA )、P ( POSS-AA )、P ( MAA )、P ( POSS-MAA ) 鞣制工艺如表 1 所示。

表 1 鞣制工艺  
Table 1 Tanning process

工序	材料	用量/%	时间/min	备注
鞣制	水	100		
	氯化钠	8		
	碳酸氢钠	1	4 × 30	pH=6.5
	X	6 (以固含量计, 下同)	240	
	甲酸	1	4 × 30	pH=4.0

注: 所有材料的用量以山羊酸皮质量的两倍为基准。X 指代 P ( IA )、P ( POSS-IA )、P ( AA )、P ( POSS-AA )、P ( MAA )、P ( POSS-MAA )。

### 1.4 结构表征与性能测试

FTIR: 将 POSS-Vi、提纯后的 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料与 KBr 混合后在 105 °C 烘 4 h, 分别压片, 采用红外光谱仪在 400~4000 cm<sup>-1</sup> 的波数范围内对样品进行测试, 分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>。

<sup>1</sup>HNMR: 将 POSS-Vi 溶于 CDCl<sub>3</sub> 中, 提纯后的 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料溶于 D<sub>2</sub>O 中, 使用核磁共振波谱仪对样品进行 <sup>1</sup>HNMR 测试。

XRD: 采用 X 射线衍射仪对 POSS-Vi、提纯后的 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料进行测试, Cu 靶 K<sub>α</sub> 射线, λ=0.1542 nm, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围为 5°~60°, 扫描速率为 6 (°)/min。

TEM: 将提纯后的 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料用去离子水稀释至质量分数为 0.1%, 滴加于铜网上, 室温干燥后观察纳米复合材料的形貌。

凝胶渗透色谱 (GPC): 将提纯后的材料用浓度为 0.1 mol/L 亚硝酸钠缓冲溶液 (取亚硝酸钠 7.20 g, 加无水碳酸钠 0.10 g, 加去离子水定容成 1000 mL, 摇匀, 得到浓度为 0.1 mol/L 的亚硝酸钠缓冲溶液) 配制成质量浓度为 3 g/L 的水溶液进行测试。

收缩温度: 采用数字式皮革收缩温度测定仪检测鞣制坯革的收缩温度, 以水为加热介质, 加热速度为 2 °C/min, 每张坯革在部位差相差较小的地方选取 2 个测量点, 计算平均值<sup>[16]</sup>。

增厚率: 采用皮革厚度测试仪检测鞣制前、后坯革的厚度<sup>[17]</sup>。坯革增厚率按式 (1) 进行计算。

$$P/\% = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $P$  为坯革增厚率, %;  $a_0$  为鞣制前坯革的厚度, mm;  $a_1$  为鞣制后坯革的厚度, mm。

羧基含量: 采用反滴定法测定复合材料中羧基含量<sup>[18]</sup>。将 0.05 g 材料和 100.0 mL 浓度为 0.01 mol/L 氢氧化钠水溶液加入 250 mL 锥形瓶中, 搅拌 1 h 后过滤, 滤液中加入两滴酚酞指示剂, 然后用浓度为 0.01 mol/L 的盐酸溶液滴定, 当酚酞指示剂由红色变为无色时, 且 30 s 内不褪色, 即为滴定终点, 记录消耗盐酸的体积, 羧基含量按式 (2) 进行计算:

$$c_{\text{COOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{m} \quad (2)$$

式中:  $c_{\text{COOH}}$  为羧基含量, mmol/g;  $c_{\text{NaOH}}$  为氢氧化钠浓度, mol/L;  $V_{\text{NaOH}}$  为氢氧化钠体积, mL;  $c_{\text{HCl}}$  为盐酸浓度, mol/L;  $V_{\text{HCl}}$  为消耗盐酸体积, mL;  $m$  为材料的质量, g。

SEM 和 EDS: 切取待测试样 (1 cm×1 cm) 进行冷冻 (-45 °C) 干燥, 将干燥后的样品横切面固定于样品台上, 喷金, 采用扫描电子显微镜观察鞣制前后坯革的胶原纤维形貌。并且通过能量散射 X 射线观察坯革鞣制后元素的分布情况。

物理机械性能: 根据 QB/T2707—2005《皮革物理和机械试验试样的准备和调节》, 采用拉伸试验机测试鞣制后坯革的抗张强度、撕裂强度、断裂伸长率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料的表征

#### 2.1.1 FTIR 分析

P ( IA )、POSS-Vi、P ( POSS-IA ) 纳米复合材料的 FTIR 谱图如图 1 所示。

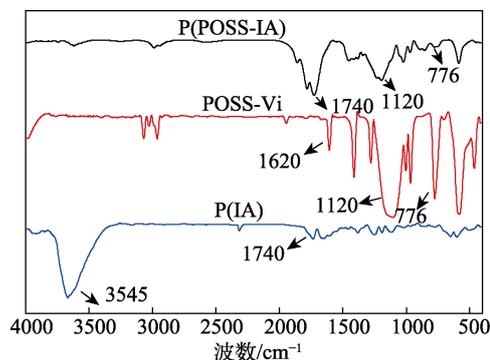


图 1 P ( IA )、POSS-Vi、P ( POSS-IA ) 纳米复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of P ( IA )、POSS-Vi and P ( POSS-IA ) nanocomposite material

如图 1 所示, 在 P ( IA ) 谱图中, 1740 cm<sup>-1</sup> 处出现 IA 羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 3545 cm<sup>-1</sup> 处出现 IA 羧基中—OH 的伸缩振动吸收峰, 1600~

1650  $\text{cm}^{-1}$  处未发现 C=C 双键的伸缩振动吸收峰<sup>[19]</sup>。在 POSS-Vi 的谱图中, 590  $\text{cm}^{-1}$  处属于 Si—O—Si 骨架的弯曲振动吸收峰, 776  $\text{cm}^{-1}$  处为 POSS 中 Si—C 键的伸缩振动吸收峰, 1120  $\text{cm}^{-1}$  处归属于 POSS 骨架中 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰, 1620  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C=C 的伸缩振动吸收峰<sup>[20]</sup>。在 P (POSS-IA) 的谱图中, 相较于 P (IA) 谱图, 出现了 POSS-Vi 中 Si—O—Si 键的弯曲和伸缩振动吸收峰; 相较于 POSS-Vi 谱图, 出现了 P (IA) 中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 并且在 1600~1650  $\text{cm}^{-1}$  处未发现 C=C 双键的伸缩振动吸收峰。以上结果表明, IA 和 POSS-Vi 发生自由基聚合反应, 在 P (POSS-IA) 的谱图中出现了 IA 和 POSS-Vi 两种共聚单体单元的特征吸收峰。

### 2.1.2 $^1\text{H}$ NMR 分析

POSS-Vi、IA、P (POSS-IA) 纳米复合材料的  $^1\text{H}$ NMR 谱图如图 2 所示。

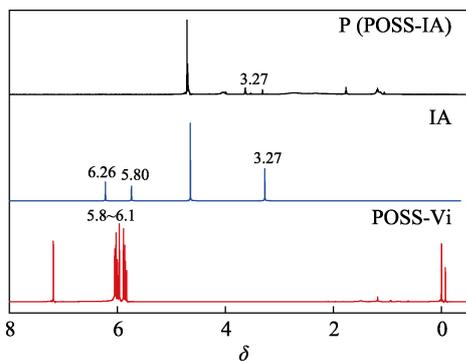


图 2 POSS-Vi、IA、P (POSS-IA) 纳米复合材料的  $^1\text{H}$ NMR 谱图

Fig. 2  $^1\text{H}$ NMR spectra of POSS-Vi, IA and P(POSS-IA) nanocomposite material

如图 2 所示, 从 POSS-Vi 谱图中可以看出, 在  $\delta$  5.8~6.1 处出现乙烯基质子峰的化学位移, 表明了乙烯基的存在<sup>[21]</sup>; 从 IA 谱图中可以看出, 在  $\delta$  3.27 处出现 IA 亚甲基上的两个氢的化学位移, 在  $\delta$  5.80、 $\delta$  6.26 处出现 IA 乙烯基上氢的化学位移<sup>[22]</sup>; 从 P (POSS-IA) 谱图中可以看出, POSS-Vi 中乙烯基上的氢在  $\delta$  5.8~6.1 处的化学位移消失, IA 中乙烯基上的氢在  $\delta$  5.80、 $\delta$  6.26 处的化学位移也消失, 并且在  $\delta$  3.27 处出现 IA 亚甲基上氢的化学位移, 结合 FTIR 结果表明, POSS-Vi 和 IA 通过双键发生自由基聚合反应生成了 P (POSS-IA) 纳米复合材料。

### 2.1.3 XRD 分析

POSS-Vi 和 P (POSS-IA) 纳米复合材料的 XRD 谱图如图 3 所示。可以看出, POSS-Vi 在  $2\theta=9.75^\circ$ 、 $13.07^\circ$ 、 $19.53^\circ$ 、 $20.97^\circ$ 、 $22.73^\circ$ 、 $23.55^\circ$ 、 $23.59^\circ$  处有明显的衍射峰<sup>[23]</sup>, 并且在  $2\theta=9.75^\circ$  处的衍射峰强度较强, 根据布拉格公式 [ $2d\sin\theta=n\lambda$ ,  $d$  为晶面间距

(nm);  $\theta$  为入射 X 射线与相应晶面的夹角 ( $^\circ$ );  $\lambda$  为 X 射线波长 ( $\lambda=0.1542$  nm);  $n$  为衍射级数], 其  $d=9.07$  nm, 属于斜六方体晶型, 表明 POSS-Vi 是一种结晶性材料<sup>[24]</sup>。在 P (POSS-IA) 纳米复合材料曲线中, 在  $2\theta=9.75^\circ$  处的衍射峰强度变弱, 并且大部分结晶峰消失, 说明 IA 与 POSS-Vi 聚合破坏了 POSS 规则的晶型, 产生了非晶态聚合物, 其规则性降低。

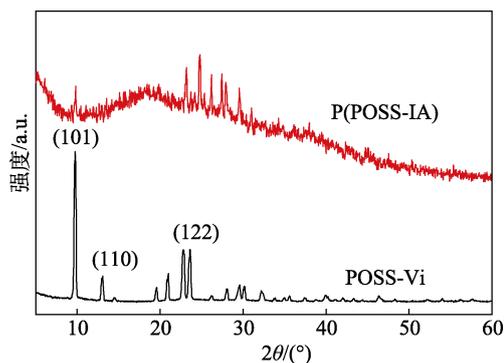


图 3 POSS-Vi 和 P (POSS-IA) 纳米复合材料 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of POSS-Vi and P(POSS-IA) nanocomposite material

### 2.1.4 TEM 分析

为了探究 POSS-Vi 在聚合物中的分散情况, 对 P (POSS-IA) 纳米复合材料进行了 TEM 观察。P (POSS-IA) 纳米复合材料的 TEM 照片如图 4 所示。从图 4 中可以观察到, 颜色较深的 POSS-Vi 分散在聚合物基体中<sup>[25]</sup>, 直径大约在 50 nm。在图 4 中圈出颜色较深的部分为 POSS-Vi, 虽然周围存在球状部分, 但是绝大部分颜色较浅, 并不是 POSS-Vi 材料, 绝大多数是聚合物基体。本文采用 TEM 对 P (POSS-IA) 的形貌进行表征, P (POSS-IA) 是未经染色在明场下进行拍摄的, 遵循质厚衬度原理, 即材料密度越大, 厚度越厚, 则在 TEM 图像中颜色越深。因为 P (POSS-IA) 中 POSS-Vi 是具有晶型的纳米粒子, 所以密度及厚度较聚合物更大。因此, 在 P (POSS-IA) 的 TEM 图像中 POSS-Vi 的颜色较聚合物深。

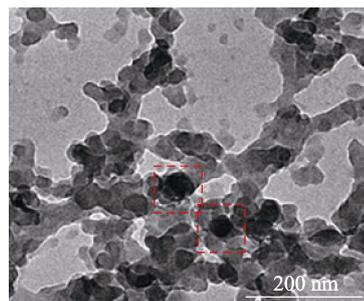


图 4 P (POSS-IA) 纳米复合材料的 TEM 照片  
Fig. 4 TEM image of P (POSS-IA) composite material

2.1.5 GPC 结果和羧基含量分析

选用不同丙烯酸类单体，分别制备了 P ( IA )、P ( AA )、P ( MAA )，引入 POSS 侧链分别制备了 P ( POSS-IA )、P ( POSS-AA )、P ( POSS-MAA )，考察了系列聚合物的相对分子质量和羧基含量，结果如表 2 所示。P ( IA ) 的数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 和重均相对分子质量 ( $M_w$ ) 比 P ( AA ) 和 P ( MAA ) 低，羧基含量比 P ( AA ) 和 P ( MAA ) 高；引入 POSS 后，相较于对应的均聚物，含有 POSS 的复合材料的  $M_n$ 、 $M_w$  和羧基含量均较高，且 P ( POSS-IA ) 的  $M_n$  和  $M_w$  比 P ( POSS-AA ) 和 P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料低，羧基含量比 P ( POSS-AA ) 和 P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料高。结果表明，引入 POSS 后，聚合物中存在支化结构，形成的分子链较多，所以含有 POSS 复合材料的  $M_n$ 、 $M_w$  和羧基含量较对应均聚物的高。且材料中包含 IA 形成的聚合物相对分子质量较低，羧基含量较高。这可能是因为 IA 结构含有两个羧基，存在位阻效应，以致于 P ( IA ) 和 P ( POSS-IA ) 相对分子质量较低，同时结构中含有较多的羧基，形成的聚合物羧基含量较高。

表 2 系列聚合物的 GPC 及其羧基含量  
Table 2 GPC and carboxyl content of a series of polymers

材料	$M_n$	$M_w$	PDI	羧基含量/ (mmol/g)
P ( IA )	13177	13881	1.05	12.35±0.41
P ( POSS-IA )	15704	16745	1.07	16.59±0.58
P ( AA )	22347	26145	1.17	10.06±0.29
P ( POSS-AA )	43245	48866	1.13	15.23±0.35
P ( MAA )	17805	21544	1.21	10.53±0.29
P ( POSS-MAA )	39596	48112	1.22	15.54±0.46

聚合物相对分散指数 ( PDI ) 用来描述聚合物的相对分子质量分布，数值一般 > 1。PDI 越大，相对分子质量分布越宽，表明聚合物的相对分子质量相差较大；PDI 越小，相对分子质量分布越均匀，表明聚合物的相对分子质量相差较小。由表 2 可知，P ( IA )、P ( POSS-IA )、P ( AA )、P ( POSS-AA )、P ( MAA )、P ( POSS-MAA ) 的 PDI 都接近 1，PDI 都较小，表明以上聚合物相对分子质量都分布较均匀。

2.2 应用结果

2.2.1 收缩温度分析

坯革的收缩温度越高，表明鞣制坯革的胶原纤维交联程度越强，耐湿热稳定性越高。系列聚合物对坯革收缩温度的影响如图 5 所示。P ( IA )、P ( POSS-IA )、P ( AA )、P ( POSS-AA )、P ( MAA )、P ( POSS-MAA ) 鞣制坯革的收缩温度分别是 62.2、68.2、58.2、66.6、62.1、67.7 °C。结果表明，与 P ( IA )、P ( AA )、P ( MAA ) 鞣制坯革相比，P

( POSS-IA )、P ( POSS-AA )、P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料鞣制坯革的收缩温度较高。这可能是因为，P ( POSS-IA )、P ( POSS-AA )、P ( POSS-MAA ) 的羧基在 POSS 结构的外侧，形成了支化结构，提高了与皮胶原纤维的交联密度。因此，聚合物中引入 POSS 提高了坯革的收缩温度。其中，P ( POSS-IA ) 纳米复合材料鞣制坯革的收缩温度较高，可能是因为 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料中 IA 的结构中含有两个羧基，位阻较大，形成 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料的相对分子质量较小 ( $M_n$  为 15704， $M_w$  为 16745)，在鞣制过程中，较易渗透，并且结构中包含两个羧基，形成 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料的羧基含量较高，交联位点增多，因此其鞣制坯革的收缩温度较高。

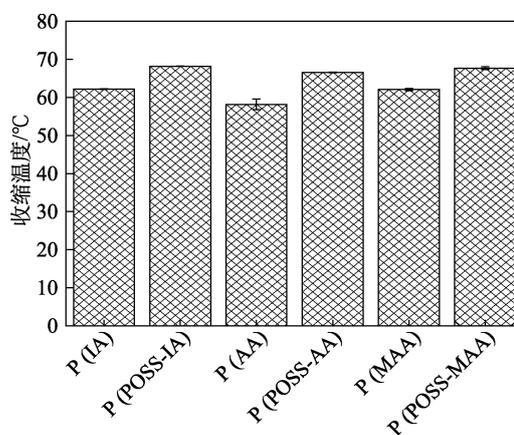


图 5 系列聚合物对鞣制坯革收缩温度的影响  
Fig. 5 Effect of a series polymers on shrinkage temperature of tanned crust leather

2.2.2 增厚率分析

坯革的增厚率是鞣制前后坯革增加的厚度与鞣制前坯革厚度之比，可以表征鞣剂在胶原纤维间的填充性能，填充性能越好，增厚率越高。系列聚合物对坯革增厚率的影响如图 6 所示。

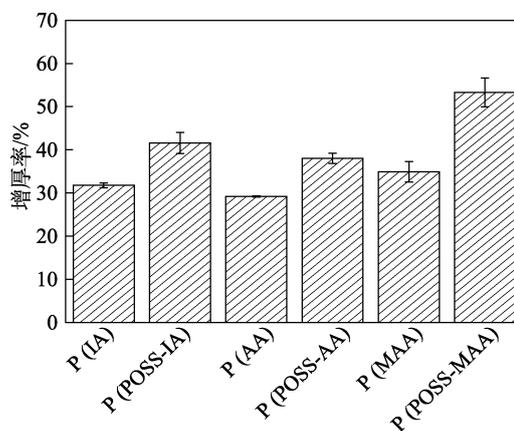


图 6 系列聚合物对鞣制坯革增厚率的影响  
Fig. 6 Effect of a series polymers on thickening rate of tanned crust leather

如图 6 所示, P ( IA )、P ( POSS-IA )、P ( AA )、P ( POSS-AA )、P ( MAA )、P ( POSS-MAA ) 鞣制坯革的增厚率分别是 31.8%、41.6%、29.2%、38.0%、34.9%、53.3%。由图 6 可以看出, 含有 POSS 复合材料鞣制坯革的增厚率均较高。这是因为聚合物中含有 POSS 纳米材料, 具有一定的填充性能, 所以增厚率较高。在含有 POSS 复合材料鞣制的坯革中, P ( POSS-MAA ) 聚合物鞣制坯革增厚率最大, 可能的原因是, P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料中 MAA 包含的甲基结构使聚合物支化程度增强, 所以增厚比较明显。

2.2.3 物理机械性能分析

抗张强度是皮革试样在破裂 ( 断裂 ) 前能抵抗的最大张应力, 了解皮革在外力作用下的变形情况和所承受的作用力, 用以考察皮革制品的耐用性能。撕裂强度表示皮革试样单位厚度承受的力, 用以考察皮革在外力作用下耐撕裂的强度。断裂伸长率是指皮革试样从受到拉伸直到被拉伸时所伸长的长度与原长度的比值, 考察皮革制品耐变形的能力<sup>[17]</sup>。系列聚合物对坯革物理机械性能的影响如图 7 所示。

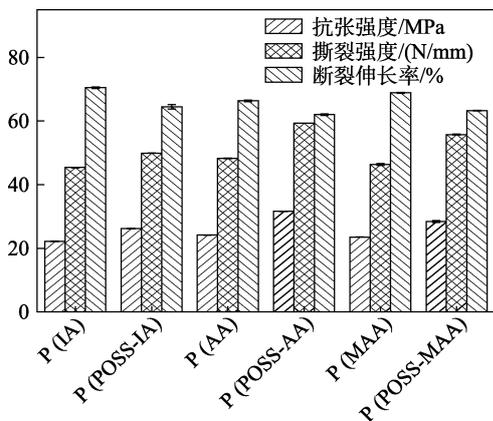


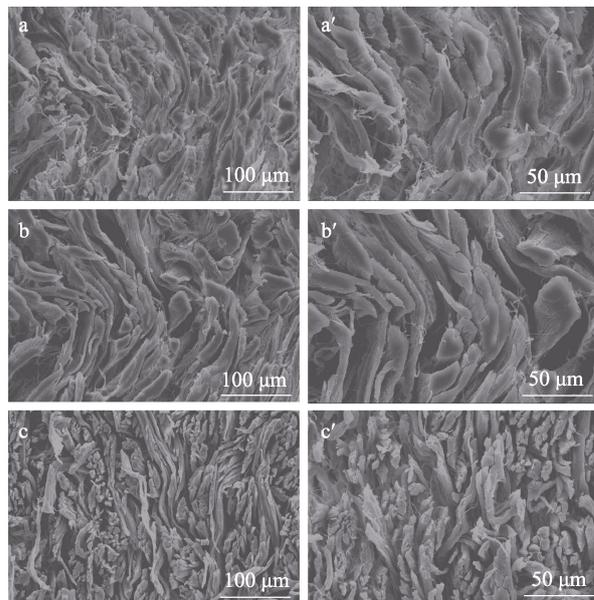
图 7 系列聚合物对鞣制坯革物理机械性能的影响  
Fig. 7 Effect of a series polymers on physical and mechanical properties of tanned crust leather

如图 7 所示, P ( IA )、P ( POSS-IA )、P ( AA )、P ( POSS-AA )、P ( MAA )、P ( POSS-MAA ) 鞣制坯革的抗张强度分别是 22.2、26.2、24.2、31.6、23.5、28.4 MPa, 撕裂强度分别是 45.4、49.9、48.3、59.3、46.3、55.8 N/mm, 断裂伸长率分别是 70.5%、64.5%、66.4%、62.1%、68.9%、63.3%。结果表明, 含有 POSS 复合材料鞣制坯革的抗张强度和撕裂强度均较对应未含有 POSS 复合材料鞣制坯革高, 可能是因为 POSS 结构中 Si—O—Si 刚性结构的存在, 使 3 种材料鞣制的坯革具有良好的抗拉性和撕裂性。其中, P ( POSS-AA ) 纳米复合材料鞣制坯革的抗张和撕裂

强度较高, 可能是因为 P ( POSS-AA ) 纳米复合材料形成的聚合物相对分子质量较高 (  $M_n=43245$ ;  $M_w=48866$  ), 增加了与胶原蛋白纤维的交联点, 提高了抗张和撕裂强度, 但同时交联点增加, 纤维中分子链的柔性和运动性降低。所以, 含 POSS 复合材料鞣制坯革的断裂伸长率降低。

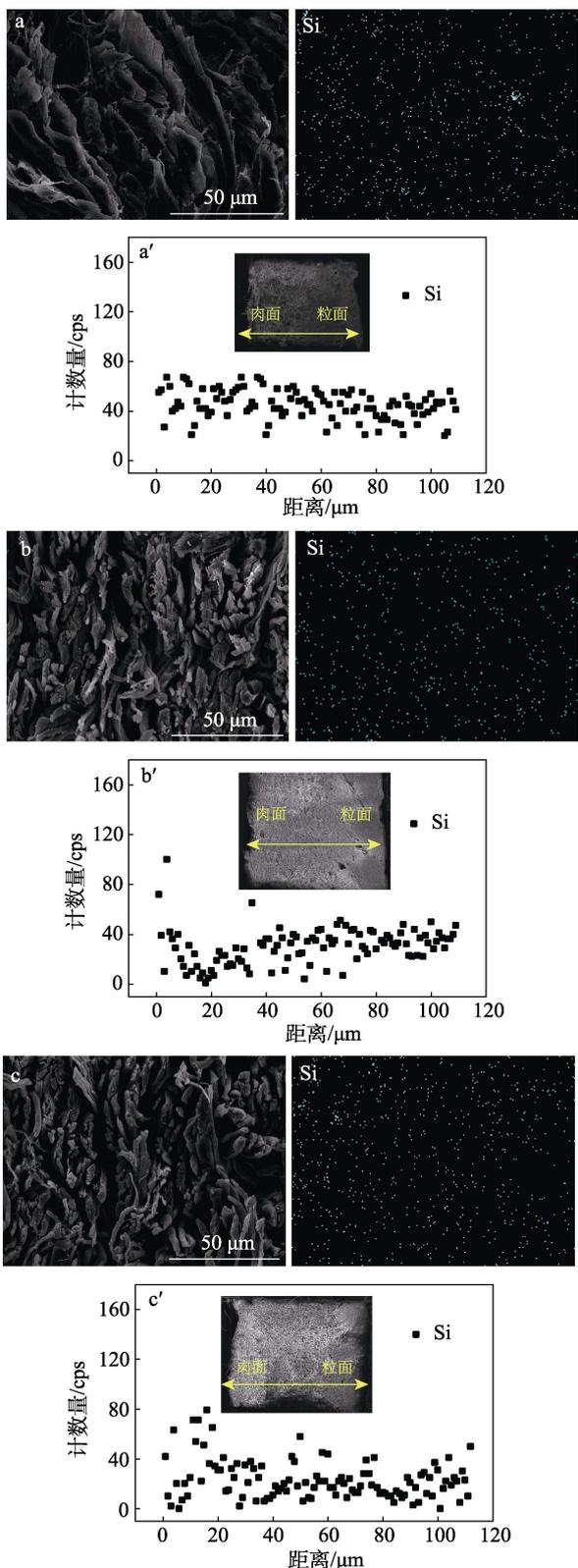
2.2.4 坯革 SEM 和 EDS 分析

坯革胶原纤维的分散程度对坯革后续工艺如染色、加脂有影响。P ( POSS-IA )、P ( POSS-AA )、P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料鞣制坯革横截面不同放大倍数下的 SEM 图如图 8 所示。可见, P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料对鞣制坯革的胶原纤维具有较好的分散作用, 这与鞣制坯革的增厚率变化一致。这是因为, P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料鞣制坯革的增厚率较高, 对鞣制坯革填充效果较好, 所以纤维分散较疏松。



a、a'—P ( POSS-IA ); b、b'—P ( POSS-AA ); c、c'—P ( POSS-MAA )  
图 8 鞣制坯革横截面不同放大倍数下的 SEM 图  
Fig. 8 Cross section SEM images of crust leather under different magnification

鞣制过程中鞣剂渗透的程度同样会影响后续工序, 采用 EDS 测定鞣制坯革横截面特征硅元素的分布以及肉面到粒面 Si 元素含量, 结果如图 9 所示。如图 9 所示, 3 种纳米复合材料的特征硅元素在坯革中均匀分散; 并且在相同鞣制时间下, P ( POSS-IA )、P ( POSS-AA ) 和 P ( POSS-MAA ) 纳米复合材料鞣制坯革的硅元素含量相近。其中, 在 P ( POSS-IA ) 纳米复合材料鞣制坯革中硅元素从肉面层到粒面层的含量基本保持不变, 分散较均匀, 更有利于后续加工。



a、a'—P( POSS-IA ); b、b'—P( POSS-AA ); c、c'—P( POSS-MAA )  
 图 9 鞣制坯革横截面的 SEM 图及该区域硅元素面扫 ( a、b、c ); 鞣制坯革肉面到粒面硅元素含量的 EDS 线扫 ( a'、b'、c' )

Fig. 9 Cross section surface SEM images and scanning of silicon element in corresponding area of crust leather ( a, b, c ); EDS line scanning of silicon element content from flesh surface to grain surface of crust leather ( a', b', c' )

### 3 结论

( 1 ) 以 POSS-Vi、IA 为原料, 通过自由基聚合制得了 P( POSS-IA ) 纳米复合材料, 通过 FTIR、<sup>1</sup>HNMR、XRD 对其结构进行了表征, TEM 表明, POSS-Vi 在聚合物基体中均匀分散, 直径为 50 nm 左右。

( 2 ) 将 P( POSS-IA ) 应用于山羊酸皮鞣, 与 P( IA )、P( AA )、P( POSS-AA )、P( MAA )、P( POSS-MAA ) 鞣制坯革性能对比。结果表明, P( POSS-IA ) 鞣制坯革具有较高的收缩温度, 为 68.2 °C; P( POSS-MAA ) 鞣制坯革具有较高的增厚率, 为 53.3%; P( POSS-AA ) 鞣制坯革的抗张强度和撕裂强度较高, 分别为 31.6 MPa、59.3 N/mm。P( POSS-IA ) 纳米复合材料在鞣制坯革中分散更均匀。P( POSS-IA ) 对皮胶原纤维具有鞣制和填充性能, 拓宽了 POSS-Vi 在皮革行业的应用; 并且 P( POSS-IA ) 中含有活性基团, 可以与非铬金属盐等无铬鞣剂一起使用, 改善非铬金属盐等无铬鞣剂本身缺陷, 协同提升皮胶原纤维鞣制性能, 为研发环保型鞣剂材料提供了新方法和新思路。

### 参考文献:

- [1] LI T M(李桃梅). Research on development strategy of leather industry under new economic normal[J]. Western Leather (西部皮革), 2018, 40(1): 90-91.
- [2] SATHISH M, DHATHATHRETAN A, RAO J R. Ultra-efficient tanning process: Role of mass transfer efficiency and sorption kinetics of Cr ( III ) in processing of leather[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(4): 3875-3882.
- [3] MATHILDE F, YOHANN C, NICOLAS B, *et al.* Hexavalent chromium release from leather over time natural ageing vs. accelerated ageing according to a multivariate approach[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368(4): 811-818.
- [4] OYEKANMI A A, LATIFF A A, DAUD Z, *et al.* Adsorption of cadmium and lead from palm oil mill effluent using bone-composite: Optimisation and isotherm studies[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2019, 99(8): 707-725.
- [5] WANG B, SUN Y C, SUN R C. Fractionational and structural characterization of lignin and its modification as biosorbents for efficient removal of chromium from wastewater: A review[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2019, 1(1): 1-25.
- [6] HAMPU N, WERBER J R, CHAN W Y, *et al.* Next-generation ultrafiltration membranes enabled by block polymers[J]. ACS Nano, 2020, 14(12): 16446-16471.
- [7] LI Z, HU J F, YANG L, *et al.* Integrated POSS-dendrimer nanohybrid materials: Current status and future perspective[J]. Nanoscale, 2020, 12(21): 11395-11415.
- [8] HATICE K, HASAN Y, MEHMET D. Production of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) containing low density polyethylene (LDPE) based nanocomposite films for minced beef packaging for extension of shelf life[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 108(7): 385-391.
- [9] SHI H H, YANG J, YOU M L, *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-based hybrid soft gels: Molecular design, material advantages, and emerging applications[J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(4): 296-316.
- [10] LI G Z, WANG L C, NI H L, *et al.* Polyhedral oligomeric

- silsesquioxane(POSS) polymers and copolymers: A review[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2001, 11(3): 123-154.
- [11] RAMIREZ C, ABAD M J, BARRAL L, *et al.* Thermal behaviour of a polyhedral oligomeric silsesquioxane with epoxy resin cured by diamines[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 72(2):421-429.
- [12] ZHAO F, HUANG Y D. Improved interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites through grafting polyhedral oligomeric silsesquioxane on carbon fiber surface[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(24): 2742-2744.
- [13] JIA L, MA J Z, GAO D G, *et al.* A star-shaped POSS-containing polymer for cleaner leather processing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 361: 305-311.
- [14] GAO D G, CHENG Y M, WANG P P, *et al.* An eco-friendly approach for leather manufacture based on P (POSS-MAA)-aluminum tanning agent combination tannage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257(1): 120546-120556.
- [15] XUE L, LIN X, HU X, *et al.* Synthesis of vinyl-group POSS and preparation of POSS/PMMA nanocomposite[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(1): 148-152.
- [16] ZHANG B M (张本民), RAO G C (饶国城), LIN H (林宏). Evaluation of uncertainty in measurement of leather shrinkage temperature[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2020, 30(2): 68-71.
- [17] LUO X M (罗晓民), DING S L (丁绍兰), ZHOU Q F (周庆芳). *Physical and chemical analysis of leather*[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2013.
- [18] GURGEL L, GIL L F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(1): 142-149.
- [19] MENG L (孟丽). Synthesis and scale inhibition of IA/ASP/AMPS terpolymer[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2018, 30(9): 1487-1492.
- [20] LYU P P (吕盼盼), JIAO J (焦剑), WANG L (汪雷), *et al.* Preparation and properties of POSS/PMMA nanocomposites[J]. *Adhesive (粘接)*, 2013, 34(8): 49-52.
- [21] WANG W P (王文平), SHEN Q (沈强). Thermal properties of POSS/PVAc composites prepared by emulsion polymerization[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2011, 27(11): 32-35.
- [22] WANG C X (王传兴), ZHU L X (朱来响), GAO C H (高传慧), *et al.* Synthesis and characterization of poly (butanediol itaconate)[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2015, 31(6): 17-21.
- [23] XUE L Z (薛亮忠). Click chemical modification of POSS and preparation and properties of PMMA and silicone composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.
- [24] LEU C M, CHANG Y T, WEI K H. Polyimide-side-chain tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric film applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(19): 3721-3727.
- [25] BERSHTEIN V, FAINLEIB A, YAKUSHEV P, *et al.* High performance multi-functional cyanate ester oligomer-based network and epoxy-POSS containing nanocomposites: structure, dynamics, and properties[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(5): 1900-1912.

(上接第 1673 页)

- [9] RAJENDIRAN D, PACKIRISAMY S, GUNASEKARAN K. A review on role of antioxidants in diabetes[J]. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2018, 11(2): 48-53.
- [10] KRYSIAK R, KOWALCZE K, OKOPIE B. The effect of selenomethionine on thyroid autoimmunity in euthyroid men with hashimoto thyroiditis and testosterone deficiency[J]. *The Journal of Clinical Pharmacology*, 2019, 59(11): 1477-1484.
- [11] SHI X, WANG W, ZHENG S F, *et al.* Selenomethionine relieves inflammation in the chicken trachea caused by LPS through inhibiting the NF- $\kappa$ B pathway[J]. *Biological Trace Element Research*, 2020, 194(2): 525-535.
- [12] KURIA A, TIAN H D, LI M, *et al.* Selenium status in the body and cardiovascular disease: A systematic review and meta-analysis[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 61(21): 3616-3625.
- [13] SILVA V A, BERTECHINI A G, CLEMENTE A H S, *et al.* Different levels of selenomethionine on the meat quality and selenium deposition in tissue of finishing pigs[J]. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 2019, 103(6): 1866-1874.
- [14] FASIANGOVA M, BORILOVA G, HARUSTIAKOVA D, *et al.* The effects of selenium feed supplements on the oxidative stability indicators of egg yolk during the laying period[J]. *Acta Veterinaria Brno*, 2021, 90(4): 465-475.
- [15] BARBE F, CHEVAUX E, CASTEX M, *et al.* Comparison of selenium bioavailability in milk and serum in dairy cows fed different sources of organic selenium[J]. *Animal Production Science*, 2020, 60(2): 269-276.
- [16] BORILOVA G, FASIANGOVA M, HARUSTIAKOVA D, *et al.* Effects of selenium feed supplements on functional properties of eggs[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, 57(1): 32-40.
- [17] WEI X H (魏学红). Method for synthesizing L-(+)-selenomethionine with L-(+)-methionine as raw material: CN102321004A[P]. 2012-01-18.
- [18] WEI K J (魏开举). Preparation method of high-optical-purity D- or L-selenomethionine: CN106928110A[P]. 2017-07-07.
- [19] MAO S (毛帅). Method for synthesizing L-(+)-selenomethionine with low cost: CN110563623A[P]. 2019-12-13.
- [20] LIU Y (刘育). Synthesis method of L-selenomethionine as feed additive: CN110759842A[P]. 2020-02-07.
- [21] LIU Y (刘育). Preparation method of L-selenomethionine: CN110642768A[P]. 2020-01-03.
- [22] SHI C Q (石常青). Preparation of L-homoserine: CN110283088A[P]. 2019-09-27.
- [23] JAMIESON A G, BOUTARD N, BEAUREGARD K, *et al.* Positional scanning for peptide secondary structure by systematic solid-phase synthesis of amino lactam peptides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(22): 7917-7927.
- [24] HUA Y Z, HAN X W, YANG X C, *et al.* Enantioselective Friedel-Crafts alkylation of pyrrole with chalcones catalyzed by a dinuclear zinc catalyst[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2014, 79(23): 11690-11699.
- [25] HE W B (何伟标), ZHANG Y W (张—伟), CHEN H Q (陈海泉). Synthesis of L-2-amino-4-bromobutanoic acid[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2008, 30(2): 117-119.
- [26] BOTHWELL I R, LUO M K. Large-scale, protection-free synthesis of Se-adenosyl-L-selenomethionine analogues and their application as cofactor surrogates of methyltransferases[J]. *Organic Letters*, 2014, 16(11): 3056-3059.