

^{60}Co γ 射线辐射引发铬鞣皮(兰湿皮)与丙烯酸正丁酯的接枝共聚

李英 王南*

(成都科技大学)

邓永珍 周德忠

(四川省原子核应用技术研究所)

摘要 辐射引发接枝共聚是一种重要的改性天然高分子材料的方法。本文报道了在 ^{60}Co γ 射线辐照下, 引发铬鞣皮与丙烯酸正丁酯的接枝共聚反应及其对皮革的填充作用。

通过对反应物及其酸水解残余物进行氮含量的测定, 红外光谱分析及茚三酮显色试验, 证实了胶原与丙烯酸正丁酯发生了接枝共聚反应。试验结果表明, 接枝率随单体浓度与辐照剂量的增加而增加。辐照接枝后, 确有填充效果。

关键词 辐射工艺, 辐射引发接枝共聚, 铬鞣皮, 丙烯酸正丁酯, 胶原,

前言

接枝共聚是改性高分子化合物的重要反应之一, 经过接枝共聚反应后生成的接枝共聚物, 兼具改性高分子化合物与接枝均聚物二者的特性。60~70年代, 国外陆续报导了在化学引发剂的引发下, 铬鞣皮与丙烯酸酯类进行接枝共聚反应的研究。铬鞣皮经与丙烯酸酯类接枝共聚后, 对皮革有明显的填充作用。对于边肋腹部等松软部位, 效果尤为突出, 成革厚度增加, 部位差异减小, 并具有良好的弹性, 抗水性也有所增强。显然, 这对于改进传统的铬鞣法, 提高皮革制品的质量, 具有良好的发展前景。

据国外资料报导^[1~3], 辐射引发不需加入引发剂, 由于电离辐射穿透力强, 形成的自由基能较均匀地分布在改性高分子化合物的各部; 自由基的生成速度与温度无关; 而且还可变更剂量与剂量率来控制接枝深度和接枝率。与化学引发进行接枝共聚相比, 特别是对于不可能在较高温度下进行接枝共聚反应的皮革而言, 辐射引发接枝无疑地具有其特殊的优点。

丙烯酸正丁酯(BA)是制革生产通用的丙烯酸树酯乳液涂饰剂的主要原料, 能赋予皮革以较柔韧的性能。本文报道在 ^{60}Co γ 射线辐照引发下, 铬鞣皮与丙烯酸正丁酯的接枝共聚反应及其填充效果的研究。

* 皮革专业毕业生, 现在广东省塑料皮革工业研究所工作。

试 验 部 份

1. 辐射接枝^[1,3]

铬鞣皮用 BA 充分浸泡后, 在室温空气介质中, 用 ^{60}Co γ 射线照射, 引发接枝共聚。

2. 反应产物的分离^[4~5]

辐照后的反应产物, 用有机溶剂反复萃取, 以完全除去未反应的单体(BA)与均聚物(PBA)。

3. 形成接枝共聚物的证明^[4~8]

(1) 测定氮含量 经溶剂萃取分离后的反应物及空白对照样, 用凯氏定氮法测定氮含量, 结果见表 1 与表 2。

表 1 不同单体浓度处理试样的氮含量

试样名称	单体 浓度 (%)	辐照 剂量 (Mrad)	氮含 量 (%)	接枝 率 (%)	注
铬鞣黄牛皮	0	0.4	15.45	—	空白
"	3	0.4	14.23	8.57	
"	5	0.4	14.14	9.26	
"	7	0.4	14.10	9.57	
"	9	0.4	13.92	11.00	

表 2 不同辐照剂量处理试样的氮含量

试样名称	单体 浓度 (%)	辐照 剂量 (Mrad)	氮含 量 (%)	接枝 率 (%)	注
铬鞣黄牛皮	5	0	15.01	—	空白
"	5	0.2	13.86	8.30	
"	5	0.3	13.74	9.24	
"	5	0.4	13.67	9.80	
"	5	0.5	12.94	16.00	

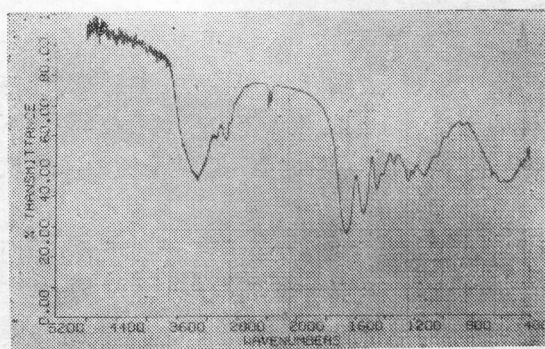


图 1 空白试样(未浸泡单体)红外光谱图

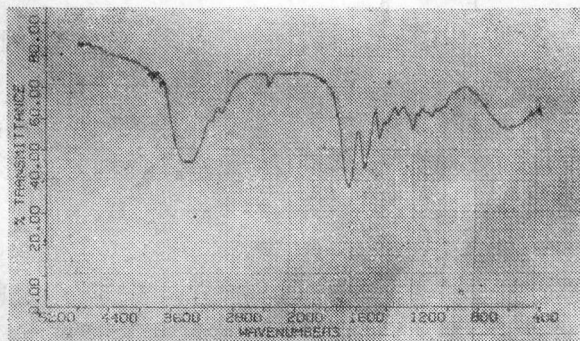


图 2 接枝试样红外光谱图

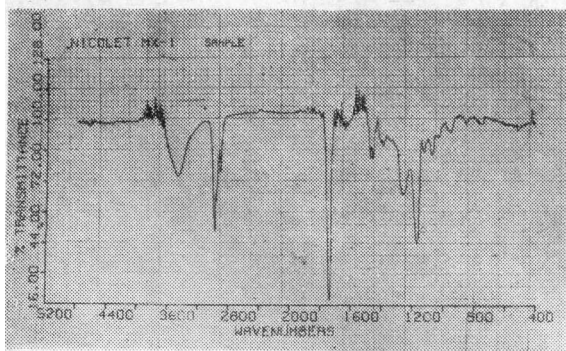


图 3 均聚物(聚丙烯酸正丁酯)红外光谱图

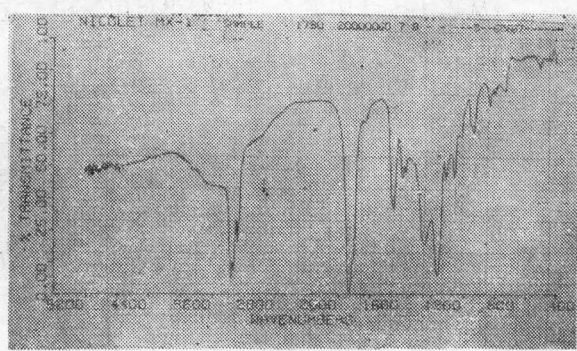


图 4 反应物酸水解液残渣红外光谱

表3 酸水解残渣与茚三酮试液反应

试样名称	单体浓度 (%)	辐照剂量 (Mrad)	显色 反应	注
铬鞣黄牛皮	0	0.4	不显色	空白
"	3	0.4	显色	
"	5	0.4	"	
"	7	0.4	"	
"	9	0.4	"	

(2) 茚三酮试验 分别将上述反应产物与空白对照样, 进行酸水解, 然后过滤, 残渣作茚三酮反应, 结果见表3。

(3) 红外光谱分析 将上述反应试样、空白试样、均聚物及酸水解液残渣, 进行红外光谱分析, 结果如图1~4所示。

(4) 对皮革的填充效果 用纸张测厚仪, 选择了不同部位, 测定接枝前后的厚度变化情况, 结果见表4。

表4 铬鞣皮接枝丙烯酸正丁酯后的厚度变化**

部位	编号	接枝前 厚度 (mm)	接枝后 厚度 (mm)	增 厚 (mm)	增 厚 百分率 (%)
背部	1	0.75	0.77	0.02	2.7
	2	0.71	0.79	0.08	11.3
	3	0.75	0.79	0.04	5.3
	4	0.83	0.87	0.04	4.8
颈肩部	5	0.78	0.83	0.05	6.4
	6	0.81	0.84	0.03	3.7
	7	0.81	0.85	0.04	4.9
臂部	8	0.76	0.81	0.02	2.5
	9	0.76	0.79	0.03	3.9
	10	0.79	0.81	0.02	2.5
腹背部	11	0.88	0.93	0.05	5.7
	12	0.85	0.88	0.03	3.5
	13	0.84	0.89	0.05	6.0
	14	0.88	0.96	0.08	9.1

** 用3%BA处理铬鞣山羊皮, 辐照剂量0.5 Mrad。

结果与讨论

1. 从表1~2可以看出, 反应物的氮含量均比相应的空白对照试样低, 这只能是由于反应后引入了不含氮的高分子链所致^[4]。由表3则看出, 反应物的酸水解液残渣、经溶剂充分洗涤后, 能与茚三酮溶液呈显色反应, 而空白试样(空白铬鞣皮样与聚丙烯酸丁酯的机械混合物)在同样条件下却不呈现显色反应, 表明反应物水解残渣, 其高分子链上带有不被水解的N—C共价键相连的氨基酸残基。初步表明了接枝共聚物的形成。

2. 比较图1~4可以看到, 在图2反应试样图谱中, 在 1730 cm^{-1} 处出现一弱的吸收峰, 而在图1空白铬鞣皮的图谱中则没有; 与图3均聚物的图谱相比较, 这是其中C=O伸缩振动的特征吸收峰。证实了接枝共聚物的形成。图4反应物酸水解残渣的图谱所示的微弱的酰胺键特征吸收峰, 也证实了接枝共聚反应的发生。

3. 从表1~2中氮含量的变化可以看出, 在所述试验条件下, 接枝率随单体浓度与辐射剂量的增加而增加。

上述实验结果, 与国外有关的研究报道及^[5-7, 9]我们在胶原硬组织接枝共聚方面的研究结果是一致的。

4. 从表4的结果可以看到, 铬鞣皮经接枝丙烯酸正丁酯后, 厚度均有所增加, 部位差有所改善。就整体而言, 皮革的腹背松软部位的填充效果更为明显。

目前, 此项研究正结合制革厂对改善干枯的低级皮的制品质量, 增加其可利用率方面进行试验, 并已取得部份结果。

本文蒙何先祺付教授审阅特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 李英, 刘白玲, 中国皮革学报, 2 (1), 56(1983).
- [2] C. A 70 48646 Bencke, Hermann: Fischer, Erich: Wollman, Klaus, Ger (Cl. C ^{14}C) 1. 278, 677, 1968
70 21025 Fischer, Erich Ger (Cl. C. ^{14}C) 1, 281, 094 (1968).
- [3] E. A. Баранов, А. А. Головтеева, И. П. Страхов. Кож. Об. Прои., 8 33~34 (1975).
- [4] 李长华, 李英, 功能高分子学术论文报告, 予印集中国昆明(1981).
- [5] A. H. Kron, S. H. Fairheller and E. M. Filachione, J. Amer. Leather chem. Asso., 3 67(1972).
- [6] K. P. Rao, D. H. Kamet, K. T. Joseph, M. Santappa, Y. Nayudama, Leather Sci., 21(1974).
- [7] W. R. Dyson, M. A. Knight, R. L. Sykes. J. Soc. of Leather Trades Chem., 57, 31 (1973).

(1983 年 8 月 2 日收到)

RADIATION-INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION OF N-BUTYL ACRYLATE ONTO CHROME-TANNED SKIN

Li Ying Wang Nan

(Chengdu University of science and Technology)

Deng Yungzhen Zhou Deezhong

(The Institute of Applied Nuclear in Sichuan Proviace)

ABSTRACT Radiation-Induced graft Copolymerization is one of the important methods in modifaction of the natural polymer materials. This paper reports the radiation-induced graft Copolymerization of n-butyl acrylate onto Chrome-tanned skin by ^{60}Co γ -ray and its filling effect.

The produced samples and its residue of acid hydrolysis were measured to determine the content of nitrogen element, the IR spectra and the Ninhydrin colour test. The results indicate that the real graft copolymeriazation of hide collagen with n-butyl acrylate takes place during the radiation.

It is shown from our experiment results that the percentage of grafting increases with increasing dose and the concentration of monomer. Good filling effect can also be achived in the radiation-induced graft copolymerization of n-butyl acrylate onto chrome-tanned skin

KEY WORDS Radiation Processing; Radiation-Induced Graft copolymerization; Chrome-tanned skin; n-butyl acrylate; Hide collagen