

氙灯老化及汗浸对毛革的影响

那日苏¹, 李瑞², 单志华^{2*}

(1. 内蒙古自治区产品质量检验研究院, 内蒙古 呼和浩特 010070;

2. 皮革化学与工程教育部重点实验室(四川大学), 四川 成都 610065)

摘要:采用氙灯光源照射模拟毛革制品的自然老化。测定毛革一些性质变化,以及用人工碱性汗液对老化后的样品做浸泡处理考察。实验发现,相同老化下醛鞣及铬鞣毛革的Ts均有类似下降,而透水汽值增加。汗浸处理后,铬鞣毛革的汗浸出物量随光照时间延长而增加,而醛鞣毛革却逐渐减低;其次,两种样品的相同性是汗浸面积收缩随光照时间延长而增加,而pH值均降低。

关键词:鞣法;氙灯;老化;浸出物;pH值

中图分类号:TS564

文献标识码:A

文章编号:1674-0939(2016)03-0001-04

Effect of Xe-lamp Ageing and Sweating on Fur Leathers

NA Ri-su¹, LI Rui², SHAN Zhi-hua^{2*}

(1. The Inner Mongolia Autonomous Region Quality Inspection Institute, Hohhot 010070, China;

2. The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: By using Xe-lamp light as a natural ageing to fur leathers, some properties were tested and other properties were inspected after artificial sweat immersing. It was found that under the same ageing conditions the Ts of two tannage furs were all declined similarly and water vapor permeability values increased. With the extension of ageing time, the sweat extract quantity of chrome tanned fur leather increased and aldehyde tanned fur leather decreased. Area contraction increased and pH values decreased after artificial sweat immersing, which had the same behavior to two kinds of furs.

Key words: tannage; Xe-lamp; ageing; extract content; pH value

1 前言

制裘业自远古以来,一直以其质轻、保暖以及尊贵的地位广受大众消费者所青睐,时至今日,虽高分子材料、人工裁剪或拼凑衣物等保暖材料的出现,但仍不能与天然毛革制品相媲美,主要是因其天然优良的卫生性能是一切高分子或合成材料所不具备

的。如今,随着人们安全环保意识的提高,越来越多的消费者注意到毛革制品随着使用年限的增加,其综合性能远不如以前,比如毛色、穿着舒适度、强度等问题,特别是紧贴身体的部分,如脖领和袖口处,其感官变化最是明显。资料报道^[1]毛革制品在穿着使用过程中其经受长时间的太阳光照时,会发生老化现象,造成毛革强度降低、色牢度降低等。众所周知,贴身处毛革在经消费者剧烈运动后产生的汗液所浸

收稿日期:2016-04-29

基金项目:皮革及制品质量和安全检测关键技术研究(201410110)

作者简介:那日苏(1966-),男,内蒙古自治区,高级工程师,从事质检工作。

* 通讯联系人

润、吸收,同时又由于太阳光照影响,故其与光的共同作用会对毛革的稳定性产生影响。因其毛革外观宏观变化是由革内微观变化所导致的,且当革内物质发生变化时其会对皮肤产生不确定的影响,如会引发“过敏”等反应,因而对消费者的健康问题埋下了隐患。本文采用人工配制碱性汗液^[2]对氙灯老化处理后的毛革进行汗浸处理,从汗浸出物量、面积和 pH 值变化等方面来考察不同鞣法鞣革对光、汗的稳定性问题,进而向消费者和生产厂家提供一些防护和维护信息,以为消费者的健康安全做出防御措施。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

材料:铬鞣与醛鞣绵羊靴用毛革 4 种(市售);L-组氨酸盐酸盐一水合物,生化试剂;氯化钠、磷酸氢二钠十二水合物,AR,成都科龙化工公司。

仪器:PHS-3D PH 计,上海精密科学仪器有限公司;BS 124 S 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;SHA-C 恒温振荡器,金坛市富华仪器有限公司;TY/XD-225L 氙灯耐气候试验箱,上海廷翌仪器设备厂;游标卡尺;剪刀;25 × 25mm 称量瓶。

2.2 实验过程

(1) 4 种市售毛皮制品统一放干燥器中干燥保存,后置于氙灯老化箱中进行氙灯老化处理,控制温度为 50℃,湿度 50%RH,辐照度为 800 W/m²,具体

操作工艺见资料^[3]。

(2) 浸泡处理:准确称量已光照样品 2 g(精确到 0.001 g)置于广口瓶中,加入 50 mL 碱性汗液进行浸泡,手晃动直至汗液完全浸泡样品,后置于摇床中进行震荡萃取,控制摇床温度 40℃,转速 60 r/min,时间 3 h ± 5 min,实验过程中广口瓶中通入氮气,然后密封进行萃取操作。萃取完成后,借助离心机进行离心分离,一部分液体用于浸出物量测定,另一部分用于 pH 值的测定。

(3) 面积变化率:采用标准 2 mm × 2 mm 模板大小的样板进行样品裁剪,然后置于 100 mL 碱性汗液中进行浸泡处理,时间为 24 h,浸泡完成后置于干净滤纸中进行自然干燥,后置于恒温恒湿箱中进行湿度调节,然后借用游标卡尺进行面积计算,其中面积变化率的计算如下:

$$\Delta S = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100\%$$

式中: S_0 ——起始面积,

S_1 ——浸泡后样品(干燥后)的面积。

3 结果与讨论

3.1 鞣革 Ts 值的变化

鞣制程度的效果可由毛革 Ts 值来体现,其中 Ts 值大,表示其与纤维的交联程度大,反之其与纤维的交联程度小。两种革的 Ts 值如表 1 所示。

表 1 光老化前后毛革的 Ts
Tab1 Ts of the leathers before and after light aging

光照时间 /h	样品 Ts(50℃,RH50%,800W/m ²)/℃			
	国产(出口)獭兔	国产(内销)家兔	国产(出口)绵羊	进口绵羊
0	82.0	82.4	100.0	91.6
50	80.4	79.7	98.2	87.2
100	73.4	73.6	97.6	84.3
150	70.1	69.5	97.2	81.7

从表 1 可以看出,铬鞣毛革老化前的 Ts 值均大于 90℃,醛鞣毛革老化前的 Ts 值均大于 80℃。随着光照时间增加,4 种毛革制品 Ts 值均下降,这是由于氙灯提供的光能,一部分作用于皮革使革内纤维束变得疏散,另一部分转化成热能,也作用于革内纤维及物质,光能和热能的共同作用使其发生断裂或降解,造成鞣革 Ts 值下降。

3.2 汗浸出物量的变化

为了控制鞣制的程度,在主鞣剂渗透前需借助小分子非鞣质等物质占据结合位点,或封闭电荷等效应来帮助主鞣剂的渗透。因此对其浸出物量的多少更是对其鞣革稳定性的体现,鞣革经老化后,用碱性汗液进行浸泡,其浸出物量的变化如图 1 所示。

从图 1 可以看出,4 种毛革的浸出量随光照时间的增加而浸出物增多。这是由于氙灯光源提供的光能和热能作用于纤维与鞣剂间的交联框架时,其

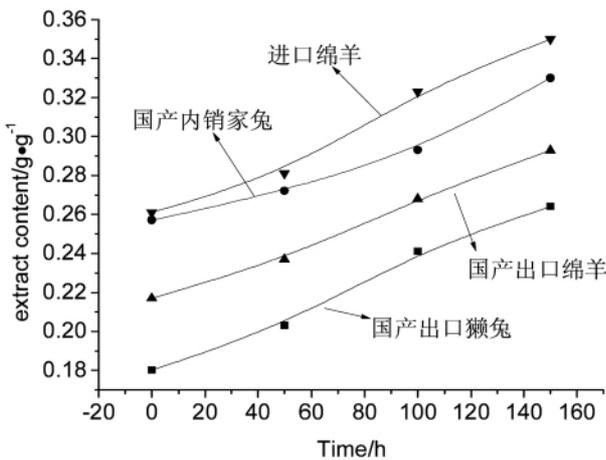


图 1 汗浸毛革汗浸出物量的变化
Fig.1 Extract content of furs by artificial sweat

可能会对其产生断裂或降解,使原本存在的刚性架变得松散,鞣剂降解或断裂成小分子结构,容易在汗液中浸提出来,造成浸出物量增多^[4,5]。

3.3 面积变化率

老化后毛革用于汗液浸泡,观其面积变化率大小,来考察其鞣法稳定性大小,4种毛革老化后其浸泡面积变化率如图 2 所示。

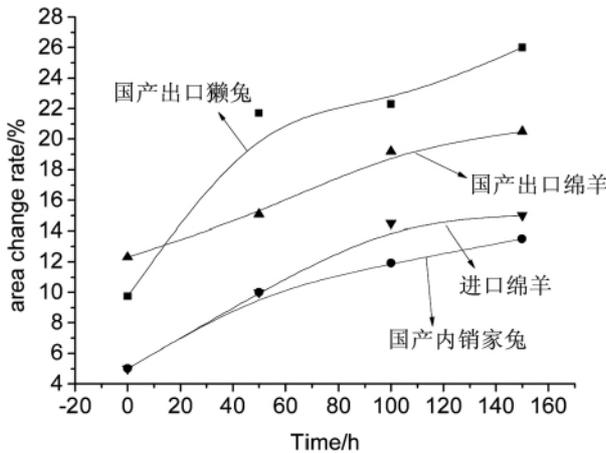


图 2 汗浸毛革面积变化率
Fig.2 Area changes rate of furs by artificial sweat

从图 2 可以看出,4种毛革制品随老化时间的增加,其面积变化率逐渐变大。这是由于 4 种毛革经氙灯老化后,纤维与鞣剂间的交联框架发生断裂或降解,光照时间越长,其对纤维间的刚性框架的破损作用越大,当用碱性汗液浸泡后,鞣剂及其他助剂溶出物越多,故纤维的变形程度便逐渐增大,故随着光照时间的进一步增加,汗浸后鞣革面积变化率越大。

3.4 pH 值的变化

毛革商品的 pH 值是衡量制品安全与否的一项重要指标,pH 值过高或过低都会对人的皮肤造成不同程度的伤害^[6],因此考察鞣革老化后汗浸出液 pH 的变化就很有意义。其 pH 值的变化如图 3 所示。

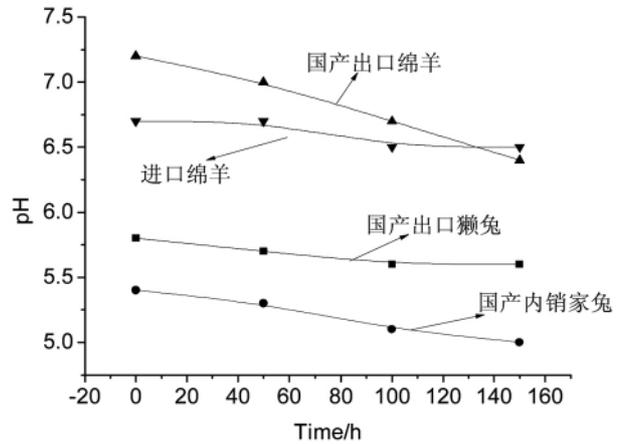


图 3 毛革老化与 pH 值
Fig.3 pH of fur after aging

从图 3 可以看出,醛鞣毛革的 pH 值较铬鞣毛革 pH 值低,且两种鞣革 pH 值均随光照时间增加而降低,这可能是由于光照时间增加,毛革吸收的光能逐渐累积,使革内游离甲醛发生氧化作用生成小分子酸,使 pH 值降低,或诱发蛋白产生自由基 $ROO\cdot$ 与 $H\cdot$ 诱发氧化降解反应,生成羧基也可造成毛革 pH 值降低,见图 4 示意^[7]。因醛鞣毛革在鞣制过程中有机物质含量多,传导性小,故相同光照时间下其鞣革 pH 值较铬鞣毛革低。

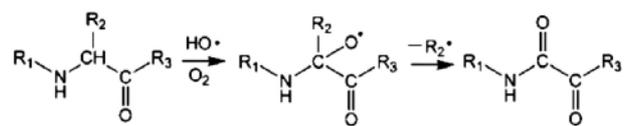


图 4 蛋白质肽链的氧化降解
Fig.4 oxidative degradation of protein chain

3.5 透水汽值的变化

天然皮革或毛革具有浑然天成的优良卫生性能,这是其他人工革或材料所不拥有的。对毛革制品来说,保暖的同时可根据外界湿度来实时调节革内自身的湿度仍是其优点,也即其他保暖材料所不具备的。老化前后毛革制品的透水汽值变化如表 2 所示,其中透水汽值的计算方法如下^[8]。

$$P = \frac{76.39 \times m}{d^2 \times t}$$

式中:P——透水汽性, $mg/cm^2 \cdot h$;

m——两次称量测试瓶增加的重量, mg;

d——测试瓶内径, mm;

t——两次称量的间隔时间, min。

表 2 毛革光老化前后透水汽值
Tab.2 Water vapor permeability values of furs
before and after aging

种类	透水汽性($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)			
	0	50h	100h	150h
进口绵羊	4.17	4.26	4.29	4.36
国产出口绵羊	4.81	4.86	4.89	4.93
国产出口獭兔	5.26	5.35	5.42	5.45
国产内销家兔	5.11	5.19	5.24	5.27

从表 2 可以看出,随着光照时间的增加,毛革的透水汽值呈增加的趋势,毛革的卫生性能有所提高。资料报道^[9]革透水汽值的大小与纤维间的孔隙以及内部亲水基的数量密切相关,其中后者对透水汽值的影响较大。随着光照时间的增加,光能逐渐累积,各种形式的能量对毛革纤维或革内物质产生不同程度的影响,一是造成纤维间的孔隙增大,增大了透水汽量,二是由于纤维发生断裂或革内物质发生降解等反应造成革内亲水活性基团增加,增大了水汽的传递形式,使毛革的透水汽值增大。

4 结 论

铬鞣毛革和醛鞣毛革经 150 h 氙灯照射老化后,其稳定性变化各异,其中 4 种毛革的 T_s 值均下

降,毛革自身浸出液 pH 值也均降低,且两种鞣革经汗液浸泡后其面积变化率也逐渐最大,另外随着光照时间增长,4 种毛革的透水汽值均增大,汗浸出物量也呈增大的趋势。从以上 4 种毛革制品的变化来看,老化会导致其稳定性降低,进而造成毛革质量指标下降。

参考文献:

- [1] 杨萌,李瑞,李伟,等.外老化对无铬革坯物理性能的影响[J].皮革科学与工程,2015,25(005):5-9.
- [2] GB/T 14576-2009.纺织品色牢度试验耐光、汗复合色牢度[S].
- [3] 李瑞,李冬灵,杨萌,等.氙灯老化对无铬鞋面革物理性能的影响[J].皮革科学与工程,2015,25(003):62-66.
- [4] 张文熊,冈村浩.铬鞣皮革制品长期保存质量劣化研究(1)[J].中国皮革,2004,33(2):120-121.
- [5] 张文熊,冈村浩.皮革制品长期保存的质量劣化研究[J].中国皮革,2004,33(4):128-131.
- [6] 谢慧,张曦.纺织品水萃取液 pH 值测定中的基础化学[J].中国纤检,2004(6):11-12.
- [7] Philip E. M, David I P, Michael J D. Quantification of hydroxyl radical-derived oxidation products in peptides containing glycine, alanine, valine, and proline [J]. Free Radical Biology & Medicine, 2012, 52: 328-339.
- [8] QB/T 1279-2012.毛皮物理和机械试验透水汽性测定[S].
- [9] 汤克勇,王芳,刘捷,等.皮革透水汽性能的研究[J].中国皮革,2002,31(7):17-19.

环保部发布新版《国家危险废物名录》 含铬皮革碎料终豁免

近日,国家环保部正式发布新版《国家危险废物名录》,新版名录中明确了将用于生产皮件、再生革或静电植绒的含铬皮革废碎料列入豁免管理清单,其利用过程不按危险废物管理。该名录于 2016 年 8 月 1 日起实施。

新版名录的一大特点是在总结现有标准和特定危险废物环境风险研究的基础上,新增了《危险废物豁免管理清单》,列入豁免管理清单的废物共 16 种 / 类,在所列的豁免环节,且满足相应的豁免条件时,可以按照豁免内容的规定实行豁免管理。

长久以来,由于含铬皮革废碎料被列入《国家危险废物名录》,尽管标注以“*” (即所列此类危险废物的产生单位确有充分证据证明,所产生的废物不具有危险特性的,该特定废物可不按照危险废物进行管理),但在实际操作过程中,大多数地区要求企业必须将其视为危险废物进行处置,极大地切断了资源化利用的渠道。为此,中国皮革协会组织行业专家学者、企业技术骨干,自 2013 年起经多方调研、检测、结合国内外实情,认定含铬皮革碎料不具备危险废物特性,并形成书面意见及调研报告正式向环保部反应行业诉求。历经四载,在全行业同仁的不懈努力与持续跟进下,环保部采纳了行业建议,将其纳入《国家危险废物名录》修订范围,含铬皮革废碎料在新版名录中终得豁免,从而标志着含铬皮革废碎料资源化利用新时代的到来。(中国皮革协会 张正洁)