

胶原蛋白/聚酰胺纤维非织造材料的构建

徐娜*, 陶亚楠, 邢燕梅, 冉旭东, 罗资金
(陕西科技大学轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:将废弃胶原蛋白引入到经过甲苯减量的海岛型超细纤维非织造材料体系中,然后对其进行乙烯基胶原蛋白浸渍工艺研究,使得具有碳碳双键的改性胶原蛋白在PA超细纤维非织造材料中成膜,从而替代现行工艺中的聚氨酯成膜工艺。结果表明,制备所得的胶原蛋白/聚酰胺纤维非织造材料的视密度、均匀度、吸湿性、透湿性和抗张强度均增加;吸湿性和透湿性均优于传统工艺制造的PA/PU基材;加脂处理后基材的柔软度也得到了明显的提升。最终构建出的胶原蛋白/超细纤维非织造复合基材吸湿透湿性良好,柔软性、弹性较优,力学性能与传统PA/PU基材相比也相差不多。

关键词:海岛型超细纤维;合成革;改性胶原蛋白;非织造材料;吸湿透湿性

中图分类号:TS1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0101-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.021

Construction of collagen/polyamide fiber nonwoven material

XU Na*, TAO Ya-nan, XING Yan-mei, RAN Xu-dong, LUO Zi-jin

(College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

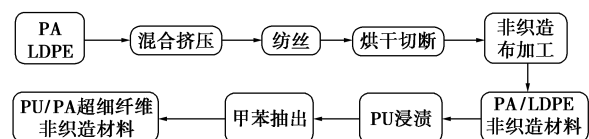
Abstract: Spent collagen is added into a toluene-reduced sea-island microfiber nonwoven material system. The vinyl collagen impregnation process is then investigated to enable the modified collagen with a carbon-carbon double bond to form film in polyamide (PA) microfiber nonwoven material, thus replacing the polyurethane film formation process in the current process. It is found that the prepared collagen/polyamide fiber nonwoven materials present improvements in apparent density, uniformity, moisture absorption, moisture permeability and tensile strength. Both moisture absorption and moisture permeability of the materials are superior to PA/PU substrates made by traditional process. The softness of the substrate is also significantly improved after being treated by adding lipid. Final collagen/microfiber nonwoven composite substrate constructed in this study has good moisture absorption and permeability, superior softness and elasticity, and its mechanical properties can be comparable to those of conventional PA/PU substrates.

Key words: sea-island type microfiber; synthetic leather; modified collagen; non-woven material; moisture absorption and permeability

超细纤维合成革具有很多天然皮革的特性和优点,在机械强度、耐化学性能、质量均一性和自动化剪裁加工适应性等方面更优于天然皮革^[1]。但与天然皮革相比,其吸湿透湿性能很差,穿着闷热,所以其吸湿透湿性能亟待改进^[2]。从结构上进行分析,基材中的聚酰胺纤维和聚氨酯填充体上的亲水性基团很少,无法与天然皮革中的胶原纤维的亲水基团的量相提并论,这是导致超细纤维合成革的吸湿性和透湿性差的主要原因之一^[3-8]。

国内外对超细纤维合成革基材的透湿性能的提高进行了一系列的研究^[9-19],但研究主要围绕对聚酰胺纤维表面进行改性,引入大量的亲水性基团来改善基材的吸湿透湿性。但围绕聚氨酯填充体进行改性或替代研究的报道很少。因此,笔者主要将废弃胶原蛋白引入到经过甲苯减量的海岛型超细纤维

非织造材料体系中。在进行聚氨酯浆料浸渍工艺之前对聚酰胺/低密度聚乙烯纤维非织造材料(PA/LDPE)提前进行甲苯减量,得到纯PA的超细纤维非织造材料。然后对其进行乙烯基胶原蛋白(CMA)浸渍工艺研究,使得具有碳碳双键的改性胶原蛋白在PA超细纤维非织造材料中成膜,从而替代现行工艺中的聚氨酯成膜工艺(如图1所示)。由于得到的胶原蛋白基的PA超细纤维非织造材料中有大量的胶原蛋白,胶原蛋白分子链上有大量的亲水性基团,如羧基、羟基和氨基等^[20-22],使得基材



(a) 传统工艺

收稿日期:2021-05-09;修回日期:2021-08-06

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21808136)

作者简介:徐娜(1980-),女,博士,高级实验师,研究方向为生物质材料的资源化利用,通讯联系人,xuna19992003@163.com。

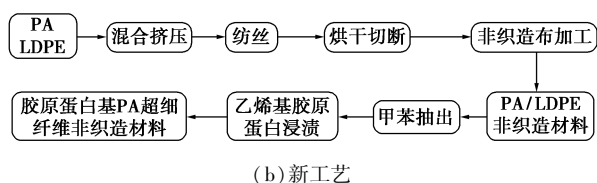


图 1 传统工艺和新研究工艺流程示意图

具有良好吸湿透湿性和穿着舒适性等功能。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

甲基丙烯酸酐 (GR), 阿达玛斯试剂有限公司生产; 胶原蛋白 (AR), 河北省沧州市学洋明胶厂生产; 超细纤维非织造基材 (PA), 山东同大海岛新材料股份有限公司生产; 其他实验材料都是分析纯。

1.2 实验仪器设备

紫外交联仪 (BLUV07- II 型), 西安比朗生物科技有限公司生产; 高分辨场发射扫描电镜 (FEI verios 460 型), 美国 FEI 公司生产; 分析天平 (ME204E 型), 上海梅特勒-托利多仪器有限公司生产; 红外染色机 (IRE-8 型), 佛山市南海区宏信机械设备有限公司生产。

1.3 改性胶原蛋白的制备

称取 5 g 胶原蛋白, 量取磷酸缓冲溶液 50 mL 与胶原蛋白混合, 同时将温度升至 70℃ 并搅拌 20 min; 胶原蛋白充分溶解后再将温度调节至 50℃, 维持 10 min。然后将甲基丙烯酸酐以 1 mL/min 的速率加入到具塞锥形瓶中, 充分反应 2 h 后, 得到乙烯基化的改性胶原蛋白。将乙烯基胶原蛋白溶液装入截留分子质量约为 3 500 D 的透析袋中, 在 40℃ 数显恒温水浴锅中用去离子水透析处理 24 h, 冷冻干燥, 冷藏备用。胶原蛋白的乙烯基化原理如图 2 所示。

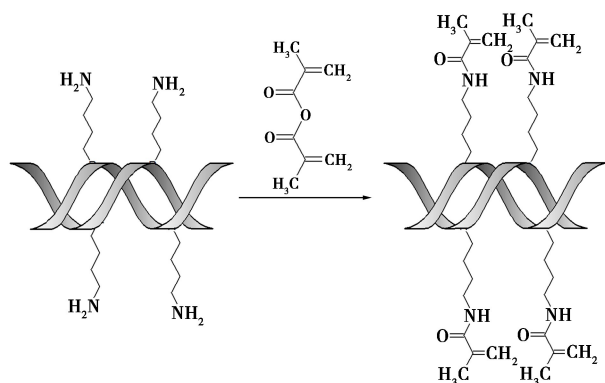


图 2 胶原蛋白的乙烯基化原理图

1.4 胶原蛋白/超细纤维非织造 (PA/CMA) 的制备

裁取纯 PA6 超细纤维基布 (140 mm×110 mm), 将超纤基布放入经过透析处理的乙烯基胶原蛋白溶液中进行超声振荡浸渍, 直至乙烯基胶原蛋白溶液完全浸渍到超细纤维基布中取出。将浸渍完全的超细纤维基布放至立式轧车中轧压 2 次。轧压完后将基布放到聚四氟乙烯板中, 在紫外交联仪中交联 6 h。经乙烯基胶原蛋白溶液浸渍的非织造布在紫外光引发条件下乙烯基胶原蛋白的不饱和键 C=C 在基材中发生光引发自由基聚合反应, 如图 3 所示, 最终在 PA 非织造基材中形成连续的膜, 从而制得胶原蛋白基的 PA/CMA 非织造基材。

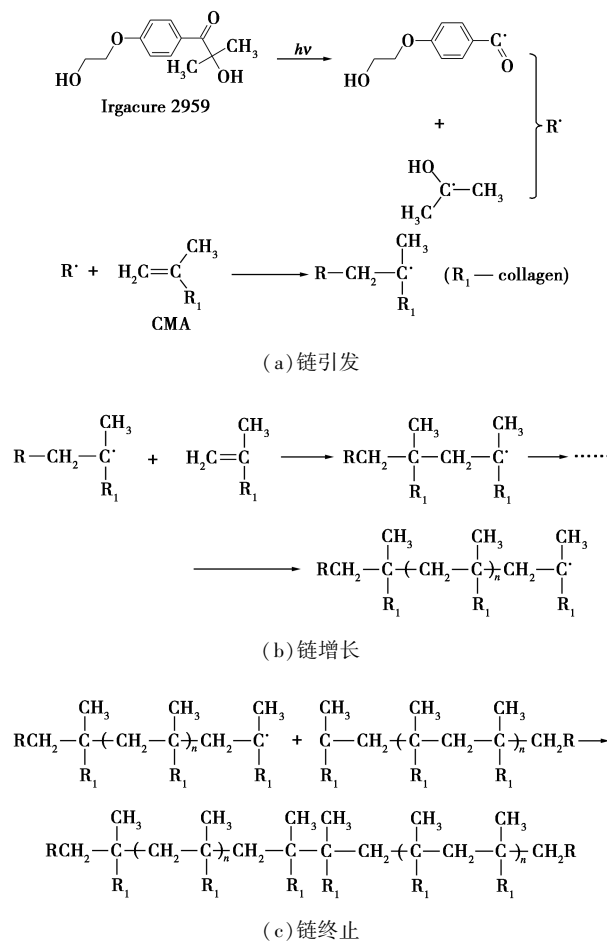


图 3 紫外光引发 CMA 交联聚合机理

1.5 加脂工艺

根据前期不同取代度复合基材的检测 results, 选择出综合性能最佳的一组取代度基材进行加脂操作, 从而使制得的复合基材柔软、耐折、富有弹性并探究其理化性能的变化。工艺流程如表 1 所示。

表 1 加脂工艺流程

工序	用料	质量分数/%	温度/℃	时间/min	pH	备注
回软	水 甲酸	500	常温	30	3.4	甲酸调节 pH 至 3.4
水洗	水	300	常温	15×2		进行两次水洗操作
复鞣	水 铬粉	100 4	常温	180		复鞣完暂停过夜,次日转 30 min, pH 3.8~4.0,控水
中和	水 甲酸钠	200 2	35	30		
	小苏打	1.0~1.5	35	15+15+60	5.5~5.8	小苏打分 3 次加入,第 1 次为添加量的一半,后 2 次均为添加量的 1/4
水洗	水	300	常温	15×2		水洗完后控水
加脂	水 加脂剂	500 15	50	90		
	甲酸	1	常温	30+30+30	3.8~4.0	甲酸分 3 次加入,第 1 次为添加量的一半,后 2 次均为添加量的 1/4
水洗	水	300	常温	15×2		水洗完后取出烘干

加脂工艺中选用 73% 取代度的改性胶原蛋白对 PA 非织造材料进行浸渍成膜所得的复合材料进行研究。加脂工艺在红外染色机中进行,加脂剂使用 2 种配方:一种是用硫酸化牛蹄油 TJ-F113、合成抗电解质加脂剂 LP、天然油加脂剂 TJ-F203 三者等量混合(加脂后所得材料为 PA/CMA α);另一种是用阴离子加脂剂 94S、亚硫酸化动物油 PRINOL M31 SPEZIAL、加脂剂 SYNCUROL LMI MOD 三者等量混合(加脂后所得材料为 PA/CMA β)。在进行加脂操作时用 50℃ 水对 3 种加脂剂进行乳化混合。最后对经过加脂处理的复合基材进行柔软度等理化性能的检测以及表征,并与未加脂处理的复合基材进行对比分析。

1.6 检测和表征

1.6.1 基材表观密度和单位面积克重测试

依据 ISO 2420:2017 皮革表观密度和单位面积克重标准进行测试。

1.6.2 毛细效应测定

裁取长度为 60 mm、宽度为 30 mm 的试样。参照 ISO 19074:2015 中所述的方法,并计算液体的芯吸速率即单位时间内试样对液体的芯吸高度,用来表征试样的吸湿导湿能力。

1.6.3 胶原蛋白/超细纤维非织造复合基材透水性测试

用圆盘取样器裁取试样直径为 55 mm 原片,将试样放至恒温恒湿箱中进行空气调节[相对湿度为 (65%±2)%,温度为 (20±2)℃]。空气调节完毕后测量基布的静态透湿率 (SWVT),具体参照 ISO

14268:2012 中所述的方法。

1.6.4 柔软度测试

采用高铁检测仪器有限公司生产的 GT-303 型柔软度测试仪进行测试,依据 ISO 17235:2015 皮革柔软度检测法进行检测。柔软度测试仪使用尺寸为 25 mm 缩环进行柔软度测试,并对不同基材进行对比。

1.6.5 拉伸性能测试

依照 ISO 3376:2020 皮革抗张强度和弹性伸长率测定标准进行测试。并取长为 50 mm、宽为 10 mm 的中号试样,拉伸速度为 100 mm/min。

1.6.6 撕裂强度的测定

依照 ISO 3377-2:2016 皮革撕裂强度-双边撕裂法标准进行撕裂强度测定。空气调节要求温度为 (20±2)℃,相对湿度为 (65±2)%。

1.6.7 SEM 测试

对交联前和交联后的改性胶原蛋白分别进行 SEM 图像采集,试样经过真空喷涂金后,采用美国 FEI 和 EDAX 公司生产的 FEI Q45+EDAX Octane Prime 环境扫描电子显微镜进行观察,加速电压为 20 kV。

2 实验结果与讨论

2.1 PA/CMA 的表观密度

不同乙烯基胶原蛋白取代度和质量分数所制得的基材视密度分别如表 2、表 3 所示。由表 2 中可以看出,与 PA6 基布相比,PA/CMA 的表观密度随着取代度的增加而增加,其中以 73% 取代度基材的

表观密度最大。从视觉厚度来看,浸渍后的基材厚度比未浸渍的厚度明显减小。同时由表 3 可知,随着胶原蛋白质量分数的增加基材的表观密度也在增加,但是质量分数大于 10% 以后对基材质量分数的提高贡献不大。

表 2 不同乙烯基胶原蛋白取代度所制得的基材视密度

取代度	PA	0%	15%	50%	73%
视密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.29	0.35	0.31	0.32	0.38

表 3 不同乙烯基胶原蛋白质量分数所制得的基材视密度

质量分数	PA	5%	10%	15%
视密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.29	0.39	0.44	0.41

2.2 PA/CMA 的单位面积质量及离散系数 CV%

不同质量分数和取代度的改性胶原蛋白制得的基材的单位面积质量及离散系数 CV% 值分别如表 4、表 5 所示。由表 5 中可以看出,除了取代度为 50% 的基材外,从 PA6 开始,基材单重随着改性胶原蛋白取代度的增加而增加。同时,基材单重也随着改性胶原蛋白质量分数的增加而增加。当取代度为 15% 时, CV% 值最大,表明在胶原蛋白改性过程中,取代度比较小时,其分子链上的双键含量比较少,通过双键交联所形成的网孔较大,且不均匀,会造成改性后超纤基材质量均一性较差。同时,较大取代度的改性胶原蛋白浸渍基布能改善减量后基布的质量均一性,在取代度为 73% 时改善基材的均匀度最佳。

表 4 不同质量分数乙烯基胶原蛋白制得的基材单位面积质量及离散系数

质量分数	PA	5%	10%	15%
单位面积质量/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	408.17	503	514	521
CV/%	1.32	0.64	0.53	0.52

表 5 不同取代度乙烯基胶原蛋白制得的基材单位面积质量及离散系数

取代度	PA	0%	15%	50%	73%
单位面积质量/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	408.17	495.94	504.35	478.68	504.44
CV/%	1.32	1.28	1.69	0.72	0.45

2.3 PA/CMA 的吸湿透湿性能

PA/CMA 芯吸速率和静态透湿率如表 6 所示。由表 6 中可以看出,PA6 的吸湿性较差。而经过乙烯基胶原蛋白浸渍后的基材的吸湿能力明显提升,

其中 73% 取代度的乙烯基胶原蛋白改性基材的吸湿性相对具有优势。这是因为聚酰胺纤维中缺少亲水性基团。取代度大的胶原蛋白的胶原蛋白膜所形成的网孔小而致密,使得单位面积上所具有的胶原蛋白的量较大,极性基团数量增加,从而其显现的吸湿性能比较优越。与 PA/PU 基材(不定岛超细纤维合成革基材是目前合成革行业的主流基材)进行比较,经过改性胶原蛋白浸渍的超细纤维基布的透湿性能有所增加,其中以取代度为 50% 和 73% 的透湿性能最好,与 PA6 相比,其静态透湿率分别增加了 36% 和 32%;与 PA/PU 相比,其静态透湿率分别增加了 47.83% 和 43.46%。

表 6 PA/CMA 芯吸速率和静态透湿率

	PA	PA/PU	0%	15%	50%	73%
SWVT/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$)	250	230	310	320	340	330
芯吸速率/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	5 min 液面未 见明显变化	1.57	1.49	1.98	2.57	3.49

2.4 PA/CMA 的柔软度

柔软度值越大,材料的柔软性越好。PA/CMA 柔软度测试结果如表 7、表 8 所示,由表 7、表 8 中可以看出,与纯 PA6 超细纤维基布相比,PA/CMA 的柔软度均有不同程度的降低。这是因为,纯 PA6 超细纤维基布较为疏松,而胶原蛋白中的氨基、羧基、羟基等极性基团在失水后发生氢键缔合现象,从而使胶原蛋白分子间作用力增大,导致分子链间不能相对滑动,使得最终基材的柔软性较差。

表 7 不同质量分数乙烯基胶原蛋白制得的基材柔软度

质量分数	PA	5%	10%	15%
柔软度/mm	8.89	5.64	4.52	4.3

表 8 不同取代度乙烯基胶原蛋白制得的基材柔软度

取代度	PA	0%	15%	50%	73%
柔软度/mm	8.89	6.12	5.37	5.6	5.64

2.5 PA/CMA 的力学性能变化

PA/CMA 的力学性能变化情况如表 9 所示。由表 9 中可以看出,PA/CMA 的拉伸性能测试中的抗张强度均大于纯 PA6 超细纤维基布。其中以 73% 取代度基材的抗张强度最大。另外,15%、50%、73% 取代度基材断裂伸长率都比 PA6 低。这是因为经过胶原蛋白浸渍的基布在失水后,胶原蛋白分

子的极性基团发生氢键缔合,使分子间作用力变大。其中,73%取代度的乙烯基胶原蛋白改性基材的断裂伸长率最低、弹塑性较差。

表9 不同取代度乙烯基胶原蛋白制得的基材力学性能

取代度	PA	0%	15%	50%	73%
抗张强度/(N·mm ⁻²)	13.3	15.42	18.43	21.75	24.2
断裂伸长率/%	63.2	69.69	58.43	49.19	40.54
撕裂强度/(N·mm ⁻²)	108.19	134.88	123.26	132.07	146.78

PA/CMA的撕裂强度都比PA6大,也就是说胶原蛋白分子间的氢键缔合作用使分子间作用力增大。其中,取代度为73%的复合基材撕裂强度最大、牢度较高。

2.6 加脂后PA/CMA的表观密度、单位面积质量及离散系数CV%

加脂后PA/CMA的表观密度、单位面积质量及离散系数如表10所示。由表10中可以看出,PA/CMA α 和PA/CMA β 是经过2种不同加脂配方加脂后得到的复合基材,其表观密度与PA相比有所提高。虽然传统的PU/PA的表观密度还是较高,但从后续单位面积质量的数据上来分析,不具有优势。

表10 加脂后基材的表观密度、单位面积质量和离散系数变化

	PA	PU/PA	PA/CMA	PA/CMA α	PA/CMA β
单位面积质量/(g·m ⁻²)	408.17	598.09	504.44	505.04	472.69
视密度/(g·cm ⁻³)	0.29	0.39	0.38	0.34	0.31
CV/%	1.32	2.17	0.45	2.85	2.23

经过进一步加脂改性后基材的单位面积质量与PA相比都有明显的提高。PA/CMA α 与未加脂前相比单位面积质量相当,PA/CMA β 单位面积质量有所下降。这是因为配方2使用的3种加脂剂对胶原蛋白有一定的破坏作用,导致在加脂过程中部分胶原蛋白脱落,单位面积质量降低。

2.7 加脂后PA/CMA的吸湿透湿性能

加脂后PA/CMA的吸湿透湿性能如表11所示。由表11中可以看出,PA/CMA的芯吸速率和静态透湿率最大,PA超纤基材芯吸速率最低,而PA/PU静态透湿率最低。经加脂处理后的基材的吸湿性和静态透湿率相较于PA/CMA都有所下降,这是因为所用的加脂剂为改性天然油脂和矿物油,具有一定的疏水性,从而导致吸湿导湿性有所降低。但

与PU浸渍基材相比,经PA/CMA α 和PA/CMA β 的基材的静态透湿率分别增加了33.48%和36.96%。

表11 加脂后基材的芯吸速率和静态透湿率变化

	PA	PA/PU	PA/CMA	PA/CMA α	PA/CMA β
SWVT/(g·m ⁻² ·24h)	250	230	330	307	315
芯吸速率/(mm·s ⁻¹)	5 min液面未 见明显变化	1.57	3.49	2.03	2.36

2.8 加脂后PA/CMA柔软度测试

加脂后PA/CMA柔软度测试结果如表12所示。由表12中可以看出,73%取代度基材柔软度要低于PU浸渍基材,而加脂后的基材柔软度均高于PU浸渍基材,其中加脂处理PA/CMA β 基材柔软性最佳。这是因为使用油脂类的加脂剂破坏了胶原蛋白分子链间的氢键力,使得分子间束缚作用降低,因而柔软度提升。

表12 加脂后PA/CMA的柔软度

	PA	PA/PU	PA/CMA	PA/CMA α	PA/CMA β
柔软度/mm	8.89	7.94	6.23	8.14	8.46

2.9 加脂后PA/CMA的机械性能

加脂后PA/CMA的机械性能如表13所示。由表13中可以看出,PA/CMA的抗张强度略高于PA/PU,经加脂处理后基材断裂伸长率略高于PA/PU。这是因为改性基材中胶原蛋白的氢键作用、胶原蛋白与胶原蛋白之间的双键交联作用和胶原蛋白与PA6纤维间的作用使改性基材保持良好的抗张强度。加脂处理后,部分氢键力被破坏,纤维间由紧密结构变的较为松散,从而使弹性伸长率升高,这一点由后续的SEM表征中也能看出。在撕裂强度测试中,73%取代度基材撕裂强度最大,相对于PA/PU提升了3.18%,而加脂后基材的撕裂强度均出现不同程度的下降。这是因为加脂处理时,油脂破坏了胶原蛋白分子间的氢键力,导致抵抗外力能力下降。

表13 加脂后基材的力学性能变化

	PA	PA/PU	PA/CMA	PA/CMA α	PA/CMA β
抗张强度/(N·mm ⁻²)	13.30	23.74	24.20	19.31	17.67
断裂伸长率/%	63.20	103.97	40.54	106.74	108.55
撕裂强度/(N·mm ⁻²)	108.19	142.26	146.78	132.49	130.01

2.10 材料的 SEM 表征

材料的水平面和纵切面的 SEM 表征结果如图 4、图 5 所示。由图 4、图 5 中可以看出,PA 纵平面图中纤维形貌较明显,结构呈疏松状态。从图 4(b)、图 4(c)、图 4(d)中可以看出,经过胶原蛋白改性后,在纤维表面及纤维之间形成了胶原蛋白膜,从图 5(b)、图 5(c)、图 5(d)中可以看出,胶原蛋白改性基材纤维间变的非常紧实,进一步表明改性胶原蛋白浸渍基材的力学性能要高于 PA 超纤维布。经过加脂后,由图 4(e)、图 5(e),图 4(f)、图 5(f)中可以明显看到,与未加脂前相比,纤维之间变的较为松散,且 PA/CMA β 结构松散程度略高于 PA/CMA α ,这也进一步解释了再加脂处理后,基材的抗张强度、撕裂强度下降,而柔软度、弹性上升的实验现象。

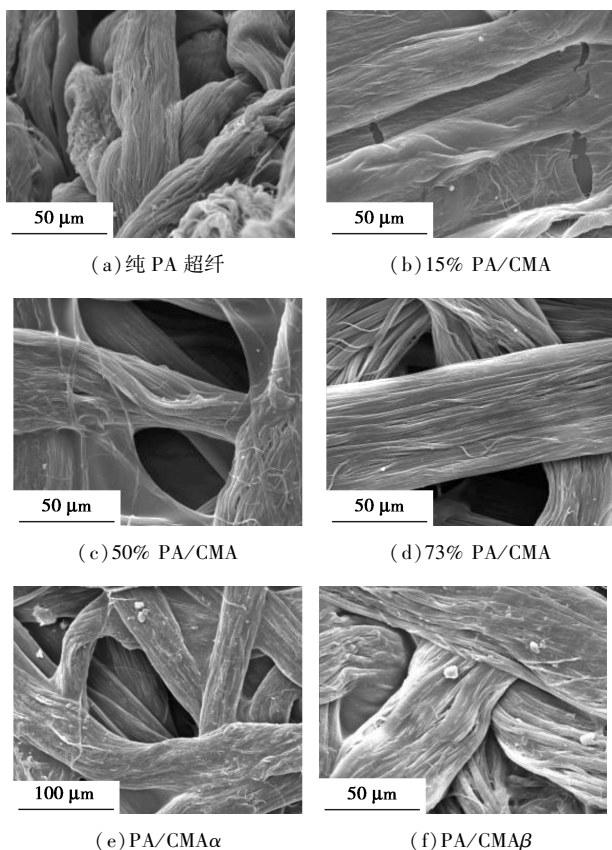


图 4 SEM 水平面图

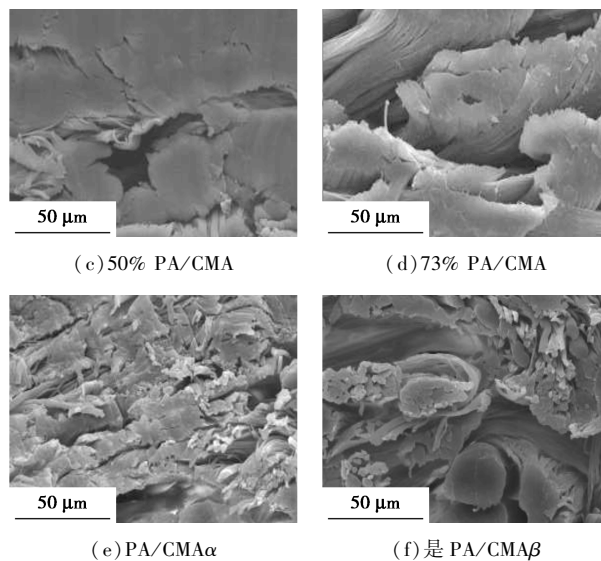
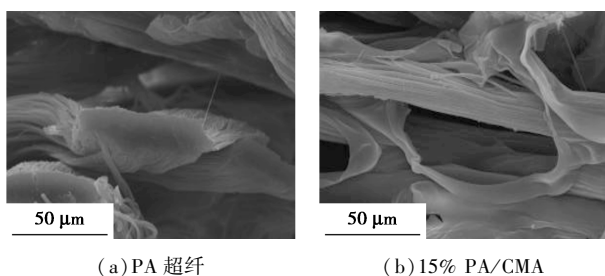


图 5 SEM 纵切面图

3 结论

制备的不同取代度胶原蛋白/超细纤维非织造复合材料的吸湿性和静态透湿率与未浸渍超纤维布相比都有大幅度的提升,以 50%和 73%取代度静态透湿率最佳,与纯 PA6 超纤维布相比分别增长了 36%和 32%,与传统的 PA/PU 相比分别增长了 47.83%和 43.46%。加脂处理后基材断裂伸长率大幅提高,甚至超过了 PA/PU,其柔软性能也高于 PA/PU。

参考文献

- [1] Spaans C J, De Groot J H, Belgraver R V W, et al. Solvent-free fabrication of microporous polyurethane amide and polyurethane-urea scaffolds for repair and replacement of the knee-joint meniscus[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(23): 2453-2460.
- [2] 刘燕,周虎,范浩军,等.不同致孔剂对 PU 合成革涂层透湿性的影响[J]. *中国皮革*, 2008, 37(19): 28-33.
- [3] 白刚.海岛超细纤维合成革基布性能及染整研究[D].上海:东华大学,2007.
- [4] Schledjewski R, Schultaed, Imbach K P. Breathable protective clothing with hydrophilic thermoplastic elastomer Membrane film[J]. *Journal of Coated Fabrics*, 1997, 27(10): 106-115.
- [5] 钟安华,崔卫刚,徐卫林,等.羊毛粉体改性 PU 膜的透湿性能[J]. *纺织学报*, 2007, 28(1): 18-21.
- [6] 徐旭凡. MCMC 对聚氨酯膜防水透湿性能的影响[J]. *纺织学报*, 2005, 26(2): 64-66.
- [7] Krishnan S, Mass S. Waterproof breathable polyurethane membranes and porous substrates protected therewith[P]. US: 528313, 1993-05-04.
- [8] Ishimoto H, Misuhashi T, Morimoto M. Production of synthetic leather[P]. JP: 6093571, 1994-04-05.

(下转第 112 页)

- esterification under auxiliary base-and solvent-free conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(47): 14775-14779.
- [21] Haslam E. Recent developments in methods for the esterification and protection of the carboxyl group[J]. Tetrahedron, 1980, 36(17): 2409-2433.
- [22] Hulshof J, Ponnamperna C. Prebiotic condensation reactions in an aqueous medium; A review of condensing agents[J]. Origins of Life, 1976, 7(3): 197-224.
- [23] Kurzer F, Douraghi Z K. Advances in the chemistry of carbodiimides[J]. Chemical Reviews, 1967, 67(2): 107-152.
- [24] Wu P, Xiao Z, Zhang J, et al. DMAP-catalyzed esterification of pentaerythritol-derivatized POMs: A new route for the functionalization of polyoxometalates[J]. Chemical Communications, 2011, 47(19): 5557-5559.
- [25] Min T, Ye H, Zhang P, et al. Water-soluble poly(ethylene glycol) prodrug of pemetrexed; Synthesis, characterization, and preliminary cytotoxicity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(1): 444-451.
- [26] Okamura A, Hirai T, Tanihara M, et al. Synthesis and properties of novel biodegradable polyamides containing α -amino acids[J]. Polymer, 2002, 43(12): 3549-3554.
- [27] Zeuner F, Quint S, Geipel F, et al. A simple method for the preparation of functionalized steric hindered methacrylic acid esters and amides[J]. Synthetic Communications, 2004, 34(5): 767-774.
- [28] Liu G, Yang S, Zhang G. Conformational changes of poly(*N*-isopropylacrylamide) chains at air/water interface: Effects of temperature, compression rate, and packing density[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(14): 3633-3639.
- [29] Denkova A G, Mendes E, Coppens M O. Kinetics and mechanism of the sphere-to-rod transition of triblock copolymer micelles in aqueous solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(4): 989-996.
- [30] Wu L, Lodge T P, Bates F S. Bridge to loop transition in a shear aligned lamellae forming heptablock copolymer[J]. Macromolecules, 2004, 37(22): 8184-8187.
- [31] 黄玉刚, 梁宇雁, 周菊英. 可聚合松香衍生物的合成、表征和热稳定性[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(4): 7-11.
- [32] 王晓菊, 郎咸坤. 聚乙烯蜡的羧基化反应及性能表征[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2006, (6): 9-11.
- [33] 卢伯南, 王寿武, 陈双平. 复合型氢氧化镁阻燃剂的改性研究[J]. 应用化工, 2012, 41(9): 1570-1574.
- [34] 毕晓博. 功能聚氨酯的制备与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [35] 黄坤, 唐小东, 夏建陵. 分子筛辅助合成马来海松酸三甲酯[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(1): 11-14.
- [36] 马怡然. 新型粘土稳定剂的合成与性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [37] 冷芳, 段文贵, 许雪棠. 等. 马来松香酸制备新方法的研究[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(5): 65-70.
- [38] 陈狄克, 紫杉醇 PEG-壳聚糖聚合物胶束给药系统研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [39] Maeda Y, Yamamoto H, Ikeda I. Micro-Raman spectroscopic investigation on the phase separation of poly(vinyl methyl ether)/alcohol/water ternary mixtures[J]. Langmuir, 2004, 20(17): 7339-7341.
- [40] Li N, Liu S, Luo H. A new method for the determination of the first and second CMC in CTAB solution by resonance Rayleigh scattering technology[J]. Analytical Letters, 2002, 35(7): 1229-1238. ■

(上接第 106 页)

- [9] 于洪涛. 超细纤维合成革透湿透气性能的研究进展[J]. 西部皮革, 2019, 41(8): 160.
- [10] 马兴元, 吕凌云, 李晓. 聚酰胺超细纤维合成革基布的酶法改性研究[J]. 中国皮革, 2010, 39(5): 36-39.
- [11] 马兴元, 王俊君, 易宗俊, 等. 提高超细纤维合成革透湿性能的研究[J]. 皮革科学与工程, 2007, 17(3): 43-49.
- [12] 罗晓民, 解星, 赵国徽. 铝单宁交联对超细纤维合成革性能的影响[J]. 印染, 2011, 7(37): 1-3.
- [13] 任龙芳, 王娜, 陈婷, 王学川. PAMAM-COOH 的合成、表征及对超细纤维合成革卫生性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 13: 13025-13029.
- [14] Longfang R, Guohui Z, Taotao Q, et al. Synthesis of amino-terminated hyperbranched polymers and their application in microfiber synthetic leather base dyeing[J]. Textile Research Journal, 2013, 83(4): 381-395.
- [15] 徐娜. 不定岛超细纤维合成革基布的生物质修饰及其吸湿透湿性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [16] Qiang Taotao, Wang Xiaoqin, et al. Study on the improvement of water vapor permeability and moisture absorption of microfiber synthetic leather base by collagen[J]. Textile Research Journal, 2015, 85(13): 1394-403.
- [17] 朵永超, 钱晓明, 赵宝宝, 等. 聚酯-聚酰胺 6 中空桔瓣超细纤维/Lyocell 纤维非织造复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(4): 1231-1241.
- [18] Xu N, Wang X, Wang L, et al. Modification of PA/PU superfine non-woven fiber for 'breath' property using collagen and vegetable tannins[J]. Journal of Industrial Textiles, 2019, 48(10): 1593-1615.
- [19] 王学川, 赵佩, 任龙芳. 噻唑烷/胶原蛋白提高超细纤维合成革透水汽性的研究[J]. 中国皮革, 2017, (2): 87-93.
- [20] 徐娜, 王学川, 任龙芳, 等. 超细纤维合成革基布羟基化及吸湿透湿性研究[J]. 中国皮革, 2017, 46(5): 54-61, 63.
- [21] 任龙芳, 马向东, 王少婷. "两步法"改性超细纤维合成革基布及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2019, 37(6): 8-12, 18.
- [22] 徐娜, 王学川, 任龙芳, 等. 甲基丙烯酸酐改性胶原蛋白的研究[J]. 中国皮革, 2018, 47(3): 9-15. ■