

基于铝-锆络合物的兔皮无甲醛鞣制技术

余跃¹, 韩君懋¹, 王亚楠^{1,2*}, 周建飞^{1,2}, 石碧^{1,2}

(1. 制革清洁技术国家工程研究中心(四川大学), 四川 成都 610065;

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:传统醛-铝鞣兔皮游离甲醛含量高, 而纯铝鞣兔皮存储稳定性差。为解决上述问题, 构建了基于铝-锆络合物的兔皮无甲醛鞣制技术。优化了络合物鞣剂配方和鞣制工艺条件, 并对比了该铝-锆络合物鞣制兔皮与传统铝鞣和醛-铝鞣兔皮的物性参数。当柠檬酸作为配体, 硫酸铝和硫酸锆质量比为 4:6, 络合物用量 3 g/L, 鞣制温度 40 °C, 鞣制时间 180 min, 提碱 pH 值 4.0 时, 铝-锆络合物鞣制兔皮的热稳定性和感官性能最佳, 物性和存储稳定性明显优于铝鞣兔皮, 与醛-铝鞣兔皮相当。

关键词:无铬鞣剂; 鞣制; 兔皮; 甲醛; 存储稳定性

中图分类号 TS 54 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-002-002

Formaldehyde-free tanning technology for rabbit fur based on aluminum-zirconium complexes

YU Yue¹, HAN Junmao¹, WANG Ya'nan^{1,2}, ZHOU Jianfei^{1,2}, SHI Bi^{1,2}

(1. National Engineering Research Center of Clean Technology in Leather Industry, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering (Sichuan University), Ministry of Education, Chengdu 610065, China)

Abstract: The free formaldehyde content in conventional formaldehyde-aluminum tanned rabbit fur is quite high. Aluminum tanned rabbit fur has poor storage stability. A formaldehyde-free tanning technology for rabbit fur based on aluminum-zirconium complexes was developed to solve the above problems. The aluminum-zirconium complexes formula and the tanning conditions were optimized. The physical properties of rabbit furs tanned by aluminum-zirconium complexes were compared with those of traditional aluminum and formaldehyde-aluminum tanned fur. Based on the hydrothermal stability and organoleptic properties of fur, the optimized aluminum-zirconium complexes formula is that citric acid is used as the ligand, and the mass ratio of aluminum sulfate to zirconium sulfate is 4:6. The optimized tanning conditions are concluded as follows: complexes dosage 3 g/L, tanning temperature 40 °C, tanning time 180 min, and basification pH 4.0. The overall physical properties and storage stability of rabbit fur tanned by aluminum-zirconium complexes are superior to those tanned by aluminum complexes, and are comparable to those tanned by formaldehyde-aluminum.

Key words: chrome-free tanning agent; tanning; rabbit fur; formaldehyde; storage stability

收稿日期:2020-10-11; 修订日期:2021-01-11

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0308500)

第一作者简介:余跃(1991-),男,博士,助理研究员, yuyue@scu.edu.cn, 主要从事无铬鞣制技术研究

* 通讯联系人:王亚楠(1986-),男,副教授, wangyanan@scu.edu.cn, 主要从事制革及毛皮清洁生产技术研究

前言

传统兔皮鞣制(俗称硝制)主要采用醛-铝结合鞣法,即采用甲醛对浸酸兔皮进行初鞣,然后采用铝盐对兔皮进行中和^[1]。但是,醛-铝结合鞣兔皮会不断地释放具有致癌和致畸作用的游离甲醛,给人体健康带来较大危害^[2-3]。目前,国家标准对毛皮制品的游离甲醛含量进行了严格的限制,婴幼儿用品游离甲醛含量明确规定不超过20 mg/kg,直接接触皮肤的产品不超过75 mg/kg^[4]。然而,甲醛-铝结合鞣制兔皮游离甲醛含量通常高于200 mg/kg^[5-6]。因此,研发无甲醛鞣剂,并构建相应的无醛鞣制技术,是毛皮工业实现绿色健康发展亟待解决的关键问题。

兔皮用无甲醛鞣剂需满足以下特点:(1)分子质量小,对皮板填充作用弱,以满足兔皮制品对于“轻、薄、软”的要求,并使兔皮具有良好的延伸性;(2)无色且不含发色基团,以保证兔皮具有较高的白度;(3)鞣性优良,能保证兔皮稳定的存储1年以上。无甲醛鞣剂主要包括有机鞣剂和无机鞣剂。有机鞣剂如戊二醛^[7]、科莱恩 F-90^[8]、朗盛 X-tan^[9]等普遍存在的问题是对兔皮的填充性较强,导致鞣制兔皮延伸性差、厚重感强。此外,戊二醛还会引起毛被泛黄。上述原因使得无甲醛有机鞣剂难以用于兔皮鞣制。无机鞣剂如司马的三甲酸铝作为兔皮鞣剂已开展过研究^[10],并被部分工厂所采纳。从应用结果来看,铝盐鞣制兔皮毛被颜色纯白、皮板柔软、延伸性好,但由于铝盐鞣制性能偏弱,导致兔皮收缩温度低、存储稳定性差,无法满足工厂加工、存储和贸易需求。这一问题很大程度上制约了铝盐作为兔皮鞣剂的发展与应用。锆盐鞣性强于铝盐,但缺点是填充性过强。研究表明,将铝盐和锆盐搭配使用,并配合适当的蒙圈剂,可以克服单一铝盐和锆盐鞣制性能的缺陷,获得鞣性优良的异核络合物鞣剂^[11]。本课题组前期制备了适用于牛皮鞣制的铝-锆络合物鞣剂并获得了良好的应用效果^[12-13],但该络合物鞣剂的总体特点为分子质量大,填充性强,并不适用于兔皮鞣制,因此尚需进一步调控铝-锆络合物鞣剂配方,使其满足兔皮鞣制要求。此外,铝-锆络合物已被证实可用于獭兔皮鞣制,赋予兔皮良好的湿热稳定性和耐水洗性能^[14-15],但已有研究并未对铝-锆络合物鞣制兔皮工艺条件进行系统优化,也未系统考察鞣制兔皮的存储稳定性。

针对已有研究工作的不足,本文拟对铝-锆络合物鞣剂配方及配套的鞣制工艺条件进行系统优化,构建适用于兔皮的无醛鞣制工艺技术。然后将铝-锆络合物、铝络合物和醛-铝鞣制兔皮的物理性能和存储稳定性进行对比,综合评估这3种鞣制技术的优劣,以期提供一种更为实用的兔皮无醛鞣制方法。

1 试验部分

1.1 主要材料与试剂

四川省售鲜兔皮,经浸水、开片、酸肿、揭里、脱脂和浸酸后制得浸酸兔皮,备用。

十八水硫酸铝,工业级,广汉市聚力化工厂;

四水硫酸锆,工业级,德清新康化工有限公司;

酒石酸、柠檬酸,分析纯,成都金山化学试剂有限公司;

乳酸、甲醛,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

氧化多糖为天然多糖的氧化产物(大分子羟基羧酸配体,重均相对分子质量7 000左右,羧基含量9.2 mmol/g),实验室自制;

鞣制试验所用其他试剂均为工业级。

1.2 主要仪器与设备

GLSD 不锈钢控温试验转鼓,无锡新达轻工机械有限公司;

MSW-YD1 皮革收缩温度测定仪,陕西科技大学阳光电子研究所;

CR-13 便携式色差色度仪,日本柯尼卡美能达公司;

AI7000-S 拉力试验机,高铁检测仪器有限公司;

GX-5071 皮革龟裂试验机,高鑫检测设备有限公司。

1.3 铝-锆络合物配方优化

取挤水后的浸酸兔皮进行鞣制。转鼓转速8 r/min,液比1.5 L/张,40.0 g/L 氯化钠,2.0 g/L 不同铝-锆配比的鞣剂(以金属氧化物计,下同,铝-锆鞣剂中硫酸铝和硫酸锆的质量比分别控制为2:8、4:6、6:4和8:2),1.0 g/L 有机配体(乳酸、酒石酸、柠檬酸和氧化多糖),温度30℃,转5 min,停15 min,共120 min。加入氧化镁和小苏打提碱至溶液pH值为

4.0,升温至40℃,继续转5 min,停25 min,共240 min,停鼓过夜。次日,出鼓,甩水。用油脂刷涂兔皮皮板,挂晾干燥,铲软,获得鞣制兔皮。测定兔皮的收缩温度(T_s)并评估其感官性质。

1.4 铝-锆络合物鞣制工艺条件优化

取挤水后的浸酸兔皮进行鞣制。转鼓转速8 r/min,液比1.5 L/张,40.0 g/L氯化钠,控制铝-锆络合物(依据1.3优化得出的最佳配方制备)用量分别为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 g/L,控制温度分别为30、35、40、45℃,转5 min,停15 min,控制总时间为60、120、180、240 min。加入氧化镁和小苏打提碱至溶液pH值为3.2、3.6、4.0和4.4,控温至40℃,继续转5 min,停25 min,共240 min,停鼓过夜。次日,出鼓,甩水。用油脂刷涂兔皮皮板,挂晾干燥,铲软,获得鞣制兔皮。测定兔皮的 T_s 并评估其感官性质。

1.5 铝-锆络合物、铝络合物和醛-铝鞣制兔皮的性能比较

取3张挤水后的浸酸兔皮,编号1#、2#和3#。1#和2#按照表1的工艺分别采用铝-锆络合物和铝络合物进行鞣制,制得铝-锆络合物和铝络合物鞣制兔皮。3#按照表2的工艺进行醛-铝结合鞣制,制得醛-铝结合鞣制兔皮。取刚刚鞣制的兔皮测试毛被颜色、皮板延伸性和机械强度。将鞣制兔皮置于室温下保存2 a后取出,再次测试毛被颜色、皮板延伸性和机械强度。

1.6 鞣制兔皮分析检测方法

1.6.1 收缩温度的测定

剃除鞣制兔皮毛被,保留皮板。沿皮板横轴和纵轴取样,用皮革收缩温度仪测定其 T_s ^[16]。每组试验重复两次,结果以“平均值±标准差”的形式表示。

1.6.2 感官性质评估

邀请3位有经验的工程师,通过触摸的方式对鞣制兔皮的丰满性、柔软度、厚重感和延伸性进行打分,每项权重相同,打分等级为0~10分,分值越高,说明鞣制兔皮的感官性质越好^[12]。感官性质

按式(1)计算,结果以“平均值±标准差”的形式表示。

$$\text{感官性质(分)} = \frac{S_{\text{丰满性}} + S_{\text{柔软度}} + S_{\text{厚重感}} + S_{\text{延展性}}}{4} \quad (1)$$

1.6.3 颜色测定

采用色差色度仪测定兔皮毛被的色度值。以标准白作为基准,按式(2)计算样品颜色相对于标准白的总色差 ΔE , ΔE 越小代表样品颜色越白^[17]。每张兔皮的毛被随机测定9个点,结果以“平均值±标准差”的形式表示。

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (2)$$

式中: L 、 a 、 b 分别为样品所测部位的明度、红/绿指数和黄/蓝指数; L_0 、 a_0 、 b_0 分别为标准白的明度、红/绿指数和黄/蓝指数。

1.6.4 延伸性表征

采用规定负荷伸长率、弹性伸长率和永久伸长率表征兔皮的延伸性。剃除兔皮毛被,保留皮板。将皮板保存在20℃和65%相对湿度的空气条件下调节24 h,用标准模具进行取样(夹具距离50 mm),然后用拉力机将皮样拉伸至规定负荷(5 N/mm²),记录此时试样的夹具距离 L_0 。将拉长的试样取下后放置30 min,记录此时试样的长度 L_1 。规定负荷伸长率(式3)、永久伸长率(式4)和弹性伸长率(式5)的计算公式如下。每组试验均重复两次,结果以“平均值±标准差”的形式表示。

$$\text{规定负荷伸长率(\%)} = \frac{L_0 - 50}{50} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{永久伸长率(\%)} = \frac{L_1 - 50}{50} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{弹性伸长率(\%)} = \text{规定负荷伸长率(\%)} - \text{永久伸长率(\%)} \quad (5)$$

1.6.5 机械性能的测定

剃除兔皮毛被,保留皮板。将皮板置于20℃和65%相对湿度的空气条件下调节24 h,用拉力机测试皮样的抗张强度和撕裂强度,用龟裂试验机测试皮样的崩裂强度^[18]。每组试验均重复两次,结果以“平均值±标准差”的形式表示。

表1 铝-锆络合物/铝络合物鞣制兔皮工艺

Table 1 Al-Zr complexes and Al complexes tanning processes of rabbit fur

操作	材料	温度/℃	浓度/(g·L ⁻¹)	时间/min	备注
鞣制	水	40			1.5 L/张, 转速 8 r/min
	氯化钠		40.0		
	铝-锆/铝盐		3		1#: 1.2 g/L 硫酸铝 + 1.8 g/L 硫酸锆; 2#: 3.0 g/L 硫酸铝
	柠檬酸		1.5	180	转 5 min, 停 15 min
	氧化镁		0.5 × 3	30 × 3	
	小苏打		0.5 × n	15 × n	pH 4.0
转 5 min, 停 25 min, 总计 240 min。停鼓过夜, 次日出鼓甩水					
刷加脂(GLH 加脂剂)→挂晾干燥→铲软→铝-锆络合物/铝络合物鞣制兔皮					

表2 醛-铝结合鞣制兔皮工艺

Table 2 Formaldehyde-aluminium combination tanning process of rabbit fur

操作	材料	温度/℃	浓度(g·L ⁻¹)	时间/min	备注
鞣制	水	30			1.5 L/张, 转速 8 r/min
	氯化钠		40.0		
	小苏打		1.5		
	甲醛		5.0	120	转 5 min, 停 15 min
	小苏打		1.0	60	
	小苏打		1.0		
升温至 40 ℃, 转 5 min, 停 25 min, 总计 4 h。停鼓过夜, 次日出鼓甩水					
中和	水	30			1.5 L/张, 转速 8 r/min
	氯化钠		40.0		
	铵明矾		15.0		
	氯化铵		2.0		
	铝鞣剂		4.0	360	pH 4.0
出鼓甩水→刷加脂(GLH 加脂剂)→挂晾干燥→铲软→甲醛鞣制兔皮					

2 结果与分析

2.1 铝-锆络合物配方优化

为获得适用于兔皮鞣制的铝-锆络合物鞣剂, 本研究首先对配体的种类和铝-锆配比进行考察, 其结果如图 1 所示。由图 1(a) 可知, 4 种羟基羧酸配体配合铝-锆鞣剂的鞣制性能排列为: 柠檬酸>乳酸>酒石酸>氧化多糖, 说明柠檬酸最适合作为铝-锆鞣剂配体用于兔皮鞣制。氧化多糖配体的配位鞣制效果最差,

这是因为氧化多糖配体的相对分子质量(7 000 左右)远高于其他 3 种小分子配体(低于 200), 使得络合物鞣剂对兔皮皮板的填充性较强, 导致鞣制兔皮整体感觉较为厚重, 并且延伸性较差。由图 1(b) 可知, 随着铝-锆鞣剂中锆比例的增加, 鞣制兔皮的 Ts 和感官性质均呈现先增加后降低的趋势。当铝-锆鞣剂配比为 4:6 时, 鞣制兔皮的 Ts 最高(58.8 ℃)、感官性质最佳(8.5 分)。锆比重继续增加, 鞣制兔皮的 Ts 和感官性质均有所下降。一方面可能是因为过多的锆不利于异

核金属络合物的形成;另一方面是因为过多的锆也会导致鞣制兔皮偏紧实,皮板厚重感增强。因此,综合上述试验结果,铝-锆络合物鞣剂的最佳配方为:配体选用柠檬酸,硫酸铝和硫酸锆的质量比为4:6。

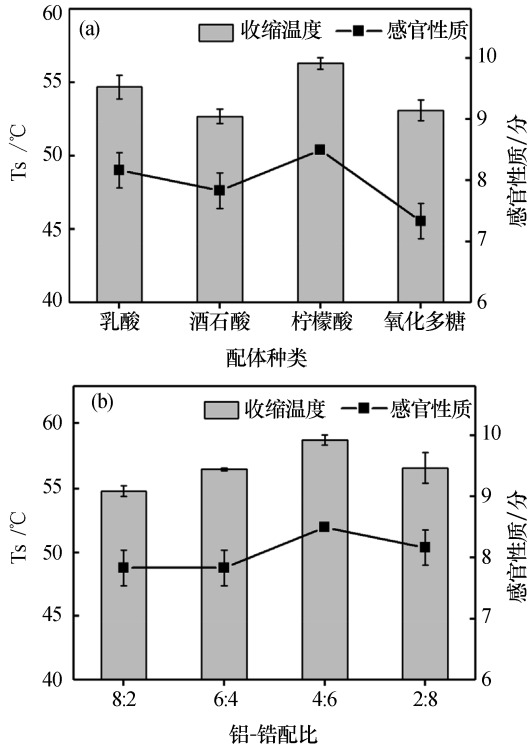


图1 配体(a) (铝-锆配比4:6)和铝-锆配比(b) (柠檬酸配体)对铝-锆络合物鞣制兔皮Ts和感官性质的影响

Fig. 1 Effects of ligands (a) (ratio of Al - Zr 4 : 6) and ratio of Al - Zr (b) (citric acid ligand) on Ts and organoleptic properties of rabbit fur tanned by Al - Zr complexes

2.2 铝-锆络合物鞣制工艺条件优化

为获得适用于兔皮鞣制的最佳工艺条件,本研究进一步考察铝-锆络合物用量、鞣制温度、鞣制时间和提碱pH对鞣制兔皮Ts和感官性质的影响,其结果如图2所示。由图2(a)可知,随着铝-锆络合物用量的增加,鞣制兔皮的Ts呈现先增加然后趋于稳定的趋势,而鞣制兔皮的感官性质则呈现先增加然后下降的趋势。当铝-锆络合物用量为3 g/L时,鞣制兔皮的Ts达到64.6 °C,感官性质达到9.0分,整体鞣制性能最佳。继续提高络合物用量,鞣制兔皮Ts不再增加,感官性质反而下降,这是因为过量的鞣剂不仅不利于产生化学交联作用,反而会增加鞣制兔皮的厚重感和降低其延伸性。由图2(b)可知,随着鞣制

温度的升高,鞣制兔皮Ts整体呈上升趋势,说明升温有助于促进鞣剂与胶原蛋白结合。当鞣制温度为40 °C时,络合物鞣剂的鞣制性能最佳。继续提高鞣制温度,鞣制兔皮Ts增幅较小,并且鞣制兔皮的感官性质出现下降,这是因为过高的温度可能导致皮质部分水解,甚至胶原蛋白的内部纤维结构发生了改变。由图2(c)可知,鞣制时间对鞣制兔皮Ts和感官性质的影响较小。当鞣制时间为1 h时,铝-锆络合物已达到较好的鞣制效果,可能是因为兔皮皮板较薄,络合物鞣剂容易快速渗透入皮板中。当鞣制时间延长至3 h后,络合物鞣剂的鞣制效果略有提升。因此,适当延长鞣制时间仍有助于提高络合物鞣剂的鞣制效果。为确保络合物鞣剂能充分渗透入皮板中,建议鞣制时间控制为3 h。由图2(d)可知,络合物鞣剂的鞣制性能随提碱pH的升高呈现先增再降的趋势。这是因为提碱pH的提高有助于胶原蛋白侧链活性基团的解离,从而更好地与络合物鞣剂发生配位反应^[19],但过高的提碱pH会导致鞣剂沉淀。因此,适当的提碱pH(4.0)才能保证络合物鞣剂获得最佳鞣制效果。

综上所述,铝-锆络合物鞣制兔皮的最佳工艺条件为:络合物用量3 g/L,鞣制温度40 °C,鞣制时间180 min,提碱pH值为4.0。在此工艺条件下,鞣制兔皮的收缩温度可达65 °C左右,感官性质为9.0分。

2.3 铝-锆络合物、铝络合物和醛-铝鞣制兔皮的性能比较

本研究选用常规铝络合物和醛-铝鞣制兔皮作为对照,综合评估铝-锆络合物鞣制兔皮的物理-机械性能和存储稳定性。对3种鞣法刚鞣制完成的兔皮(即存储前的兔皮)的颜色参数进行比较,发现铝-锆络合物鞣制兔皮的L值和a值与铝络合物和醛-铝鞣制兔皮颜色较为接近,但b值和总色差(ΔE)值偏高(见表3),说明铝-锆络合物鞣制兔皮的白度不及铝络合物和醛-铝鞣制兔皮。对鞣制兔皮的延伸性进行分析,发现铝-锆络合物鞣制兔皮的延伸性虽不及甲醛-铝鞣制兔皮,但略优于铝络合物鞣制兔皮(见表4),说明在铝络合物鞣剂中引入锆盐后,并未对鞣制兔皮的延伸性带来不利影响,这主要得益于对铝-锆配比的调控(见图2(b))。进一步对鞣制兔皮的机械性能进行分析,发现铝-锆络合物鞣制兔皮的机械强度优于铝络合物和醛-铝鞣制兔皮(表5),这是因为锆有助于提高皮板的强度。

将3种鞣法鞣制的兔皮存储2 a后,进一步测试

其物性参数。结果发现,铝络合物鞣制兔皮在存放 2 a 后,毛被颜色泛黄, b 值和 ΔE 明显升高(表 3),延伸性(表 4)和各项强度参数(表 5)均显著下降,证实了传统铝络合物鞣制兔皮的存放稳定性的确较差。相较之下,铝-锆络合物和醛-铝鞣制兔皮在存放 2 a 后,其颜色参数(表 3)、延伸性(表 4)和机械强度(表

5)均未发生明显改变,说明铝-锆络合物鞣制兔皮的存储稳定性明显优于传统铝络合物鞣制兔皮,且与传统醛-铝鞣制兔皮的存储稳定性相当。该结果主要得益于铝-锆络合物优良的鞣制作用。

综上所述,铝-锆络合物鞣制兔皮的整体物性和存储稳定性明显优于传统铝络合物鞣制兔皮,且与醛

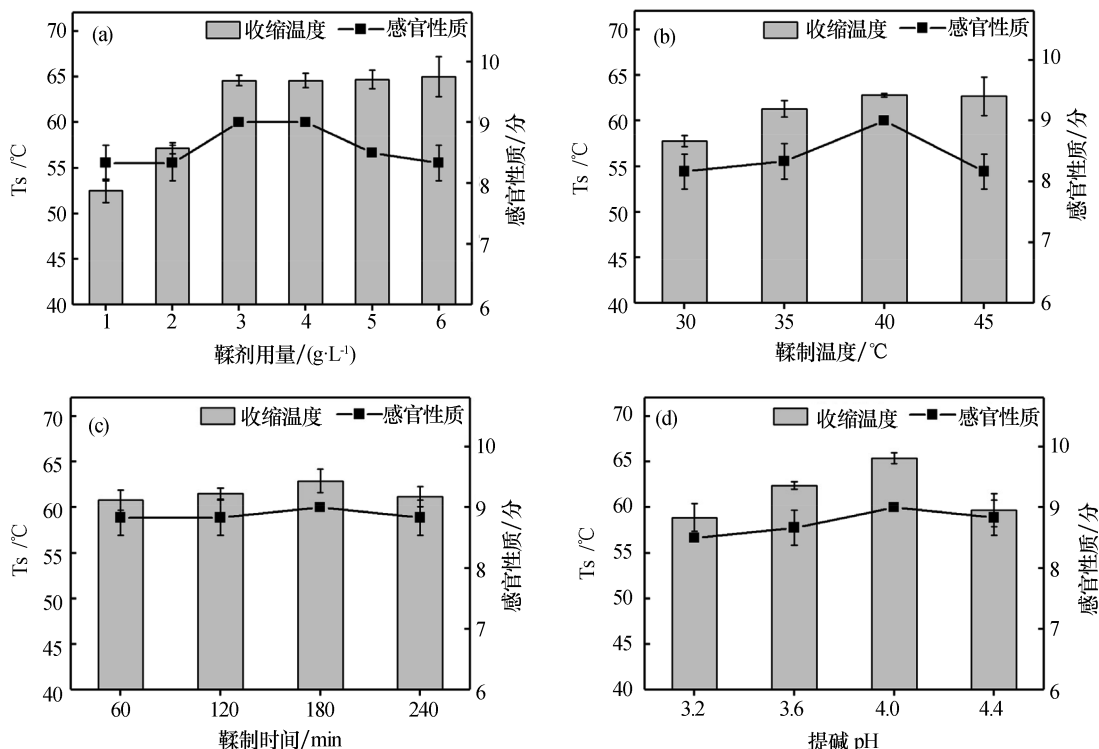


图 2 铝-锆络合物用量(a)(鞣制温度 30 °C,鞣制时间 120 min,提碱 pH 值 4.0)、鞣制温度(b)(铝-锆络合物 3 g/L,鞣制时间 120 min,提碱 pH 值 4.0)、鞣制时间(c)(铝-锆络合物 3 g/L,鞣制温度 40 °C,提碱 pH 值 4.0)和提碱 pH(d)(铝-锆络合物 3 g/L,鞣制温度 40 °C,鞣制时间 180 min)对鞣制兔皮 Ts 和感官性质的影响

Fig. 2 Effects of dosage of Al - Zr complexes (a) (tanning temperature 30 °C, tanning time 120 min, basification pH 4.0), tanning temperature (b) (Al - Zr complexes 3 g/L, tanning time 120 min, basification pH 4.0), tanning time (c) (Al - Zr complexes 3 g/L, tanning temperature 40 °C, basification pH 4.0), and basification pH (d) (Al - Zr complexes 3 g/L, tanning temperature 40 °C, tanning time 180 min) on Ts and organoleptic properties of tanned rabbit fur

表 3 不同鞣剂鞣制兔皮存储前后毛被的颜色参数

Table 3 Color parameters of rabbit fur tanned with different tanning agents before and after storage

鞣剂	组别	L	a	b	ΔE
铝-锆络合物	存储前	92.9 ± 1.4	0.3 ± 0.4	13.6 ± 1.7	10.2 ± 1.6
	存储 2 a 后	93.8 ± 0.6	0.5 ± 0.2	14.5 ± 1.3	10.9 ± 0.9
铝络合物	存储前	95.8 ± 1.0	-0.5 ± 0.2	8.4 ± 0.6	5.3 ± 0.7
	存储 2 a 后	90.3 ± 1.4	0.8 ± 0.3	15.8 ± 1.1	12.7 ± 0.6
醛-铝	存储前	93.9 ± 1.4	-0.2 ± 0.6	10.2 ± 2.1	6.8 ± 1.9
	存储 2 a 后	92.6 ± 1.5	0.5 ± 0.1	10.9 ± 1.1	7.4 ± 0.9

- 铝鞣制兔皮相当,能满足兔皮制品的使用要求,可以认为铝-锆络合物是一种实用的无甲醛生态鞣剂。

3 结论

本研究采用铝-锆络合物替代传统醛-铝进行鞣制,通过对鞣剂配方和鞣制工艺条件进行优化,构建了适用于兔皮鞣制的无甲醛鞣制技术。铝-锆络合物鞣制兔皮的物理性能与传统醛-铝鞣制兔皮相当,且明显优于传统铝络合物鞣制兔皮。更为重要的是,铝-锆络合物鞣制兔皮可稳定存储2 a以上,有效解决了鞣制兔皮的存储问题。因此,铝-锆络合物在生态制裘上有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 田龙宾,李培庆,陈永跃,等. 獭兔皮揉制工艺试验报告[J]. 西部皮革, 2002(12): 22-23.
Tian L B, Li P Q, Chen Y Y, et al. Report on technique of tanning beaver rabbit skin[J]. West Leather, 2002(12): 22-23.
- [2] 李欣欣,王亚楠,张文华,等. 影响醛鞣革存放过程中甲醛含量的主要因素[J]. 中国皮革, 2016, 45(2): 12-16.
Li X X, Wang Y N, Zhang W H, et al. Main factors influencing formaldehyde content in formaldehyde tanned leathers during storage[J]. China Leather, 2016, 45(2): 12-16.
- [3] WHO. International agency for research on cancer. Classifies formaldehyde as carcinogenic to humans[R]. Press Release, 2004: 153.
- [4] GB 20400—2006 皮革和毛皮 有害物质限量[S].
GB 20400-2006 Leather and fur-Limit of harmful matter[S].
- [5] 李双丽,吴樊花,刘公岩,等. 新型生态有机鞣剂FTA鞣制兔皮的工艺研究[J]. 皮革科学与工程, 2015, 25(2): 43-47.
Li S L, Wu F H, Liu G Y, et al. Study on an ecological organic tanning agent FTA for the tanning of rabbit skins [J]. Leather Science and Engineering, 2015, 25(2): 43-47.
- [6] 丁伟,石碧,李靖. 生物基醛鞣剂在兔裘皮加工中的应用性能研究[J]. 中国皮革, 2020, 49(10): 1-10.
Ding W, Shi B, Li J. Application performance of bio-based aldehyde tanning agent in the processing of rabbit fur[J]. China

表4 不同鞣剂鞣制兔皮存储前后的延伸性

Table 4 Extensibility of rabbit fur tanned with different tanning agents before and after storage

鞣剂	组别	规定负荷伸长率/%	弹性伸长率/%	永久伸长率/%
铝-锆络合物	存储前	26.5 ± 3.1	11.3 ± 1.2	15.2 ± 1.0
	存储2 a后	25.6 ± 1.2	11.7 ± 0.8	13.9 ± 1.5
铝络合物	存储前	21.8 ± 3.3	12.7 ± 0.2	9.1 ± 3.0
	存储2 a后	15.5 ± 5.1	7.6 ± 0.4	7.9 ± 1.2
醛-铝	存储前	37.6 ± 8.1	17.9 ± 2.7	19.7 ± 4.1
	存储2 a后	38.2 ± 3.4	16.7 ± 1.8	21.5 ± 1.1

表5 不同鞣剂鞣制兔皮存储前后的机械性能

Table 5 Mechanical properties of rabbit fur tanned with different tanning agents before and after storage

鞣剂	组别	抗张强度/ (N · mm ⁻²)	撕裂强度/ (N · mm ⁻¹)	崩裂强度/ (N · mm ⁻¹)
铝-锆络合物	存储前	13.5 ± 0.5	44.7 ± 3.4	367.3 ± 43.0
	存储2 a后	12.8 ± 0.3	42.1 ± 2.2	374.5 ± 56.2
铝络合物	存储前	11.9 ± 0.8	42.5 ± 3.0	332.7 ± 68.3
	存储2 a后	7.8 ± 0.3	24.6 ± 4.7	225.6 ± 45.3
醛-铝	存储前	14.7 ± 0.6	32.5 ± 2.6	280.1 ± 54.7
	存储2 a后	13.2 ± 1.1	32.1 ± 1.4	312.4 ± 36.6

- Leather, 2020, 49(10): 1-10.
- [7] Liu C K, Latona N P, Lee J. A drying study for glutaraldehyde-tanned leather[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2005, 100(1): 8-15.
- [8] 崔璐, 强西怀, 田小云, 等. Granofin Easy F-90 与硫酸铝结合鞣制研究[J]. 中国皮革, 2018, 47(6): 12-17.
Cui L, Qiang X H, Tian X Y, et al. Combination tanning of Granofin Easy F-90 and aluminum sulfate[J]. China Leather, 2018, 47(6): 12-17.
- [9] Dietrich T, Chris T, Juergen R, 等. X-Tan[®] 一种卓越可持续的创新有机鞣技术[J]. 西部皮革, 2015(14): 43-47.
Dietrich T, Chris T, Juergen R, et al. X-Tan[®] an innovative organic tanning technology with superior sustainability [J]. West Leather, 2015(14): 43-47.
- [10] Kovac V, Francke H. 毛皮鞣制中不同铝鞣剂的对比研究[J]. 中国皮革, 1999, 28(19): 6-7.
Kovac V, Francke H. Comparative examinations regarding the application of different aluminium tanning agent in fur dressing [J]. China Leather, 1999, 28(19): 6-7.
- [11] 何先祺, 郭祖龄. 锆-铝鞣液的组分研究: I. 组分的电荷及分子大小分布[J]. 皮革科学与工程, 1991, 1(2): 1-9.
He X Q, Guo Z L. Study on the components of zirconium aluminum tanning solution: I. charge and molecular size distribution of components[J]. Leather Science and Engineering, 1991, 1(2): 1-9.
- [12] Yu Y, Zeng Y H, Wang Y N, et al. Inverse chrome tanning technology: A practical approach to minimizing Cr(III) discharge[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2020, 115(5): 176-182.
- [13] Huang W L, Song Y, Yu Y, et al. Interaction between retanning agents and wet white tanned by a novel bimetal complex tanning agent[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2010, 2: 8.
- [14] 刘红艳, 刘晗, 陈莺莺, 等. 基于锆-铝复合盐的獭兔皮无醛无铬鞣制技术研究[C]. 中国畜牧兽医学会养兔学分会成立大会暨学术交流大会, 安徽, 2016.
Liu H Y, Liu H, Chen Y Y, et al. Study on formaldehyde free and chrome free tanning technology of Rex skin based on zirconium aluminum complex salt [C]. Establishment meeting and academic exchange meeting of rabbit breeding branch of Chinese society of animal husbandry and veterinary medicine, Anhui, China, 2016.
- [15] 韩国元, 刘晗, 田遥, 等. 预处理对獭兔皮锆-铝清洁鞣制过程的影响[J]. 中国皮革, 2018, 47(7): 1-6.
Han G Y, Liu H, Tian Y, et al. Effect of pre-treatment on Zr-Al cleaner tanning process of rex rabbit [J]. China Leather, 2018, 47(7): 1-6.
- [16] 张本民, 饶国城, 林宏. 皮革收缩温度测量不确定度的评定[J]. 皮革科学与工程, 2020, 30(2): 68-71.
Zhang B M, Rao G C, Lin H. Evaluation of uncertainty in determination of leather shrinkage temperature [J]. Leather Science and Engineering, 2020, 30(2): 68-71.
- [17] 余跃, 王亚楠, 曾维才, 等. 牛毛蛋白复鞣剂制备工艺的改进—漂白与交联[J]. 中国皮革, 2018, 47(10): 1-7.
Yu Y, Wang Y N, Zeng W C, et al. Modified technology for preparing bovine hair protein retanning agent: Bleaching and crosslinking [J]. China Leather, 2018, 47(10): 1-7.
- [18] 刘宝华, 余跃, 王亚楠, 等. 多羧基聚合物-锆配合物在无铬鞣制中的应用[J]. 皮革科学与工程, 2019, 29(1): 5-10.
Liu B H, Yu Y, Wang Y N, et al. Chrome-free tanning by (multi-carboxyl polymer)-zirconium complex [J]. Leather Science and Engineering, 2019, 29(1): 5-10.
- [19] Covington A D. Modern tanning chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 1997, 26(2): 111-126.

《中国皮革》杂志社

《中国皮革》杂志的广告洽谈业务。

☎ 电话: 010-64337808 010-64362597 010-64337812

✉ 邮箱: ad@leather365.com

📠 传真: 010-64351739

