

制革中复鞣剂的应用与研究进展

潘 飞¹, 肖远航¹, 张 龙¹, 王春华^{1,2}, 林 炜^{1,2*}

(1. 四川大学轻工科学与工程学院, 四川 成都 610065;

2. 四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 四川 成都 610065)

摘 要:复鞣是制革的一个重要工序,复鞣剂的特性在很大程度上决定了成品革的感官和应用性能。本文按合成高分子鞣剂、天然高分子鞣剂和矿物鞣剂进行分类,归纳总结了近年研究和应用较多的 10 余种皮革复鞣剂,并概述和评价了它们各自的结构-性能特点、复鞣机理、最新研发进展及应用性能的优缺点。目前,赋予皮革高物性和功能性的生态友好型皮革复鞣剂仍是研发和应用热点;而且随着无铬鞣市场需求的扩大,与之配套的复鞣和加脂材料还比较匮乏,这些将形成未来皮革业发展新的竞争点。

关 键 词:复鞣剂;皮革;结构-性能;复鞣机理

中图分类号 TQ 94 文献标志码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2022-001-012

Application and Research Progress of Retanning Agents in Leather Manufacturing

PAN Fei¹, XIAO Yuan-hang¹, ZHANG Long¹, WANG Chun-hua^{1,2}, LIN Wei^{1,2}

(1. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Retanning is an important process in leather making. The characteristics of retanning agents will largely determine the sensory and application properties of finished leather. In this paper, retanning agents was classified according to syntans, biomacromolecule retanning agents and mineral retanning agents, in which more than 10 kinds of typically studied and applied ones were summarized and reviewed based on their structure-property, retanning mechanism, the latest research progress, as well as the application performances. So far, eco-friendly retanning agents which confer high physical property and functions to leather products have been attracting much attention from both academic and industrial circles. Moreover, with the increasing demand of chrome-free leather, to develop supporting retanning agents and fatliquors will be a competitive field for eco-leather making in the future because they are still relatively scarce.

Key words: retanning agents; leather; structure-property; retanning mechanism

前 言

复鞣是制革生产中必不可少的工序之一,被誉为

制革界的“点金术”,而复鞣材料的质量决定了复鞣效果,进而影响成革质量。从广义上讲,凡是能进入

收稿日期:2021-06-14;修订日期:2021-09-01

基金项目:国家重点研发计划重点专项(2019YFC1904500);获得四川大学-德国司马公司创新奖学金资助

第一作者简介:潘 飞(1999),男,硕士研究生,irving849576@163.com。

* 通讯作者:林 炜(1972),女,教授,wlin@scu.edu.cn,主要研究方向为制革化学、皮革化学品风险控制技术。

生皮组织,又不易萃取出来,同时能提高皮革热稳定性,赋予皮革各种感官性能的材料可称为复鞣剂^[1],主要包括合成高分子鞣剂、天然高分子鞣剂和矿物鞣剂。复鞣剂在主鞣后使用,能增加主鞣的效果、赋予皮革特定的性能、弥补坏革缺陷、增加得革率等,因此,如何选用复鞣剂对于成革性能十分重要。

复鞣剂在选用上与主鞣剂有明显的不同,复鞣剂的选用依据主要有2点,其一是主鞣后坏革的性质,根据主鞣方法的不同选择不同复鞣剂。例如,铬鞣革耐湿热^[2]、强度高,但也存在纤维组织比较疏松、成品粒面较粗等问题^[3],可用合成高分子鞣剂复鞣提高成革的丰满紧实度;植鞣革丰满坚挺,但收缩温度较低^[4],可用矿物鞣剂复鞣进一步提高其收缩温度。其二是产品的质量要求,例如鞋面革要求丰满坚挺,栲胶、树脂类产品则是首选复鞣剂;而对于深色革的制造,通常使用无机盐类产品作复鞣剂,能充分吸收阴离子染料达到深色效果。除此以外,复鞣剂在革内的传质特性也影响着成革的质量,不同种类的复鞣剂传质特性也不尽相同,在制定工艺时则需充分了解复鞣剂结构与性能的关系,综合考虑复鞣剂的鞣性强弱、分子质量大小、等电点、鞣制温度等影响因素,使复鞣剂充分发挥作用。由此可见,复鞣剂的开发与应用离不开基础理论的发展。因此,针对皮革生产中复鞣剂发展的需要,本文总结归纳了近年来国内外研究和应用较多的合成高分子鞣剂、天然高分子鞣剂和矿物鞣剂,详细阐述了它们的鞣制机理、鞣革性能及研究进展,并对复鞣剂的发展趋势进行了展望。

1 复鞣剂的研究进展

1.1 合成高分子鞣剂

合成高分子鞣剂是具有一定相对分子质量,含有多种活性基团,在一定条件下能与皮胶原纤维相互作用,从而产生鞣制效应的一类物质,包括氨基树脂鞣剂、丙烯酸树脂鞣剂、聚氨酯树脂鞣剂、醛类鞣剂、芳香族合成鞣剂及超支化聚合物鞣剂等。合成鞣剂分子质量大小、鞣性强弱可通过合成工艺调控,经其复鞣后能产生风格多样的皮革,因此受到制革工作者的青睐。然而合成鞣剂也存在一定问题,例如合成时会产生大量含盐废水^[5],醛类鞣剂会释放出游离甲醛,这被世界卫生组织列为致畸和致癌物质^[6-7]。因此,在制备高性能且环境友好的合成鞣剂、优化复鞣工艺方面制革工作者做了大量研究。

1.1.1 氨基树脂鞣剂

氨基树脂鞣剂是指尿素、三聚氰胺、双氰胺等含氮化合物与醛类物质反应生成的树脂鞣剂,主要包括脲醛树脂鞣剂、双氰胺树脂鞣剂和三聚氰胺树脂鞣剂3种类型,其中,三聚氰胺树脂性能较为优越,因而使用最为广泛^[8]。

氨基树脂鞣剂复鞣机理^[1]主要是其线性分子链易渗透进入皮革并沉积在纤维束间,同时其结构上的羟基、氨基等活性基团与皮胶原发生氢键结合,少量羟甲基能与皮胶原形成共价键,从而达到复鞣填充的目的。稳定的共价键使氨基树脂鞣剂具有一定的自鞣性,因此可用于铬鞣或无铬鞣的复鞣。用于无铬鞣复鞣时,氨基树脂鞣剂不仅能提高皮革收缩温度,而且能改善无铬鞣剂单独鞣革时带来的缺陷。例如,George与Simon等人^[9-10]利用三聚氰胺-脲醛树脂对植鞣革复鞣,生产出与铬鞣革具有相同优良特性的皮革。Chen Hui等人^[11]利用脲-酚树脂对铁盐鞣革复鞣,鞣革收缩温度可达90℃,并能改善铁盐单独鞣革时因老化而带来颜色变暗、强度降低等问题。氨基树脂鞣剂用于铬鞣时,对坏革收缩温度的贡献较小,主要利用其填充性能^[12],鞣革丰满性显著增加,并且适当地改变坏革表面电荷,有利于后续阴离子材料的吸附与固定^[1]。

氨基树脂鞣剂在实际使用过程中还存在一些缺点。第一,无论哪种氨基树脂鞣剂,单一合成的产品在某些性能方面均有一些不足之处,例如大分子脲醛树脂水溶性差,三聚氰胺树脂储存稳定性差等。第二,产品存在甲醛安全性问题。在氨基树脂合成过程中,甲醛实际用量通常大于理论用量,因此最终树脂中不可避免地含有一定量的游离甲醛^[13];并且皮革经氨基树脂复鞣,由于活性羟甲基会随皮革存放时间延长而进一步发生反应,也会释放出甲醛。为解决上述问题,研究者们通过添加功能性单体,制备了兼具2种或几种原料优点^[14]的氨基树脂鞣剂;同时选取甲醛的替代品,如乙二醛^[15-18]、戊二醛^[19]及糠醛^[20-21]等,能减少产品中游离甲醛的含量,从而得到高性能低甲醛或无甲醛的氨基树脂鞣剂。李立新等人^[22]以尿素、双氰胺及三聚氰胺为主要原料,与甲醛缩合制得稳定性及水溶性较好的氨基树脂预聚体,并通过酚醛大分子对其改性,合成了一种稳定性好,具有良好鞣性及填充性的新型氨基树脂鞣剂。段宝荣等人^[23]首先合成苯乙烯-马来酸酐-丙烯酰胺三元共聚物,

用乙二醛、三聚氰胺依次对该产物进行改性,制得兼具阻燃性能的皮革复鞣剂,该复鞣剂可提高皮革的阻燃性能并且降低阻燃皮革的成本。Muhammad Naveed Ashraf 等人^[20]以糠醛为交联剂,焦亚硫酸钠为磺化剂,采用酸催化法合成了无甲醛三聚氰胺树脂复鞣剂,综合应用试验表明该复鞣剂黏度适中,有较好的水分散性并且能提升皮革的各项物理性能。

综上所述,氨基树脂鞣剂具有较好的鞣性及填充性,能提高皮革的物理性能并赋予其良好的手感,是一种优异的制革复鞣材料。但氨基树脂合成过程复杂且难以控制,目前的大多研究离产业化还有较大差距。加之人们对于环境和人类健康风险问题日益重视,清洁制革技术的需求日益增长,因此制备工艺路线简单、原料安全无污染的多功能氨基树脂鞣剂仍有待研究。

1.1.2 丙烯酸树脂鞣剂

丙烯酸树脂鞣剂是一种由丙烯酸酯类单体共聚而成的高分子聚合物,它在制革中的研究和应用已有 80 多年的历史。丙烯酸树脂合成常用的单体主要有(甲基)丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯腈、丙烯酰胺、苯乙烯、马来酸酐等,其结构通式如图 1 所示,聚合物一般呈线性结构,作为复鞣材料能使成革物理化学性质发生较大的变化。丙烯酸树脂鞣剂的复鞣机理^[24]主要是鞣剂分子首先渗透到皮胶原纤维的不同层级结构,起到分散、支撑的作用,然后与皮革中阳电性金属盐鞣剂在酸性环境中形成强的配位键及电价键,从而达到复鞣填充的目的。因此,丙烯酸树脂鞣剂通常用于铬鞣革的复鞣,其良好的填充性能使成革丰满且富有弹性,宽分子质量分布能消除坏革部位差^[25],电负性使其对阴离子材料具有分散作用,是制革中应用较为广泛的复鞣材料。

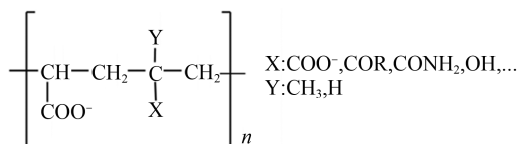


图 1 聚丙烯酸酯结构通式

尽管丙烯酸树脂鞣剂具有众多优点,但其在性能方面存在一些不足,如丙烯酸树脂的阴电性会导致皮革败色效应,并且过度的阴离子材料作用使成革粒面变粗、革身僵硬。因此,大多数研究集中于丙烯酸树脂结构(相对分子质量与组成结构)与性能的关系,

开发高性能的丙烯酸树脂鞣剂来克服其缺点。麻冬等人^[26]研究了丙烯酸树脂鞣剂分子质量与复鞣性能的关系,并指出丙烯酸树脂鞣剂分子质量越大,分子链越长,则更多地沉积在皮革纤维束间;因此,大分子质量的丙烯酸树脂增厚效果明显。与此同时,长链分子与铬配位,在革内产生更多的立体网状结构,进而增强了纤维间的结合,影响了纤维间的相对滑动,从而导致复鞣后的皮革拉伸强度及撕裂强度相对较高,断裂伸长率及柔软性能相对较低。相反,丙烯酸树脂鞣剂分子质量越小,则更容易向胶原纤维内部渗透,其复鞣后皮革较为紧实且粒面细致。而随后 Song Y 等人^[25, 27]利用荧光示踪技术观察了不同分子质量(重均分子质量 5 000~200 000)的聚丙烯酸鞣剂在皮革中的渗透情况,研究发现分子质量并不是影响其渗透速率的主要因素,而用量与坏革表面电荷对渗透速率的影响更大。

丙烯酸树脂鞣剂在组成结构方面的研究也颇为丰富。自 1938 年美国杜邦公司申请了丙烯酸—丙烯酸酯共聚物作铬鞣革复鞣剂的专利后,随着乳液聚合技术的兴起,研究学者又相继研发了丙烯酸加脂剂、阳离子丙烯酸树脂、两性丙烯酸树脂等高性能鞣剂,并且已有大量的合成丙烯酸树脂鞣剂在制革工业中应用,代表产品有德国朗盛公司的 Leukotan 系列、巴斯夫公司的 Relugan 系列等。国内对丙烯酸树脂鞣剂的研究相对较晚,但研究工作异常活跃。兰云军等人^[28-29]通过马来酸酐与乙醇胺的酰胺化反应制备了阳离子中间体,然后与丙烯酸、丙烯腈及丙烯酰胺等组分共聚得到 PT 型两性丙烯酸树脂复鞣剂,应用试验表明该复鞣剂处理过的皮革柔软、丰满、部位差小,且对败色效应有一定改善。马建中等人^[30-31]研究了共聚单体配比与应用性能的关系,结果表明含极性基团的共聚单体可显著提高复鞣革的抗张强度、耐湿热稳定性;酯类单体有利于复鞣后胶原纤维柔韧性的提高,且纤维柔韧性的提高与酯基碳链长短有关;带有甲基的共聚单体会对皮革柔韧性能产生不利影响。王学川等人^[32]通过微乳液聚合法合成了高固含量的丙烯酸树脂乳液,合成路线简单且经其复鞣后的皮革物理性能明显提高。Li 等人^[33]以丙烯酸十二醇酯和丙烯酸为原料制备了两亲性丙烯酸树脂复鞣加脂剂,聚合物中的长链酯能起到润滑胶原纤维的作用,复鞣后的皮革柔软富有弹性,且耐热稳定性得到提高。

丙烯酸树脂鞣剂对于提升皮革性能、实现风格多

样化具有重要意义。目前丙烯酸树脂鞣剂的研究方向主要是制备多功能性鞣剂,即改变分子链组成,引入一些无机、有机功能性单体;并通过研究不同单体对成革物理性能和感官性能的影响,指导丙烯酸树脂鞣剂的开发与应用。

1.1.3 聚氨酯树脂鞣剂

聚氨酯全称聚氨基甲酸酯,在皮革中的应用始于 20 世纪 60 年代,而国内于 90 年代才逐渐开始研究,并且发展迅速。传统聚氨酯树脂的鞣性并不高,主要以物理沉积为主,同时伴随着氢键及静电作用等,用于铬鞣革复鞣时可以与其形成配位键^[34],其结构单元氨基甲酸酯与皮胶原肽键结构极为相似,因而能赋予皮革较好的柔韧性,并保持皮革的天然粒纹和手感。

水性聚氨酯由二异氰酸、多元醇和亲水扩链剂制备而成,其合成特点在于原料和配方是多样化的,常用的二异氰酸酯有芳香族二异氰酸酯和脂肪族二异氰酸酯,多元醇可分为聚醚多元醇和聚酯多元醇,亲水扩链剂包括阳离子型和阴离子性,因此可通过改变原料的组成制备多功能型聚氨酯树脂复鞣剂。柴玉叶等人^[35-36]以改性蓖麻油作为多元醇,与异佛尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇和二羟甲基丙酸反应,制备了

耐光性聚氨酯复鞣剂,经其复鞣后皮革表现出优异的耐黄变性能。Xu 等人^[37]在聚氨酯合成过程中引入二羟甲基苯甲醛,制备了多醛基的两性聚氨酯树脂鞣剂(如图 2 所示),用于无铬鞣复鞣时,能明显提高皮革的热稳定性,同时促进加脂剂及染料与皮胶原纤维的结合。Zhang 等人^[38]在聚氨酯中引入石墨烯和氮磷复合材料,制备了阻燃聚氨酯树脂复鞣剂,经其复鞣后皮革的极限氧指数达到了 26.3%。

如今,制革技术发展迅速,对复鞣材料的要求也日益提高。为满足市场需求,利用聚氨酯的合成特点,制备多功能复合型聚氨酯树脂鞣剂,并形成系列化产品,将是聚氨酯树脂复鞣剂研发的重要方向。

1.1.4 醛鞣剂

醛鞣剂主要有甲醛、乙二醛、戊二醛、改性戊二醛或其他脂肪双醛、噁唑烷等,其中用于制革生产的主要是戊二醛、改性戊二醛及其他脂肪双醛或多醛。醛鞣剂复鞣机理^[39]主要是醛基通过与皮胶原氨基发生曼尼希反应形成共价键从而提高皮胶原稳定性,稳定的共价键使得醛鞣剂能够表现出优异的耐汗、耐溶剂等化学稳定性,因此在制革工业中广泛应用。如图 3 为戊二醛的鞣制机理。

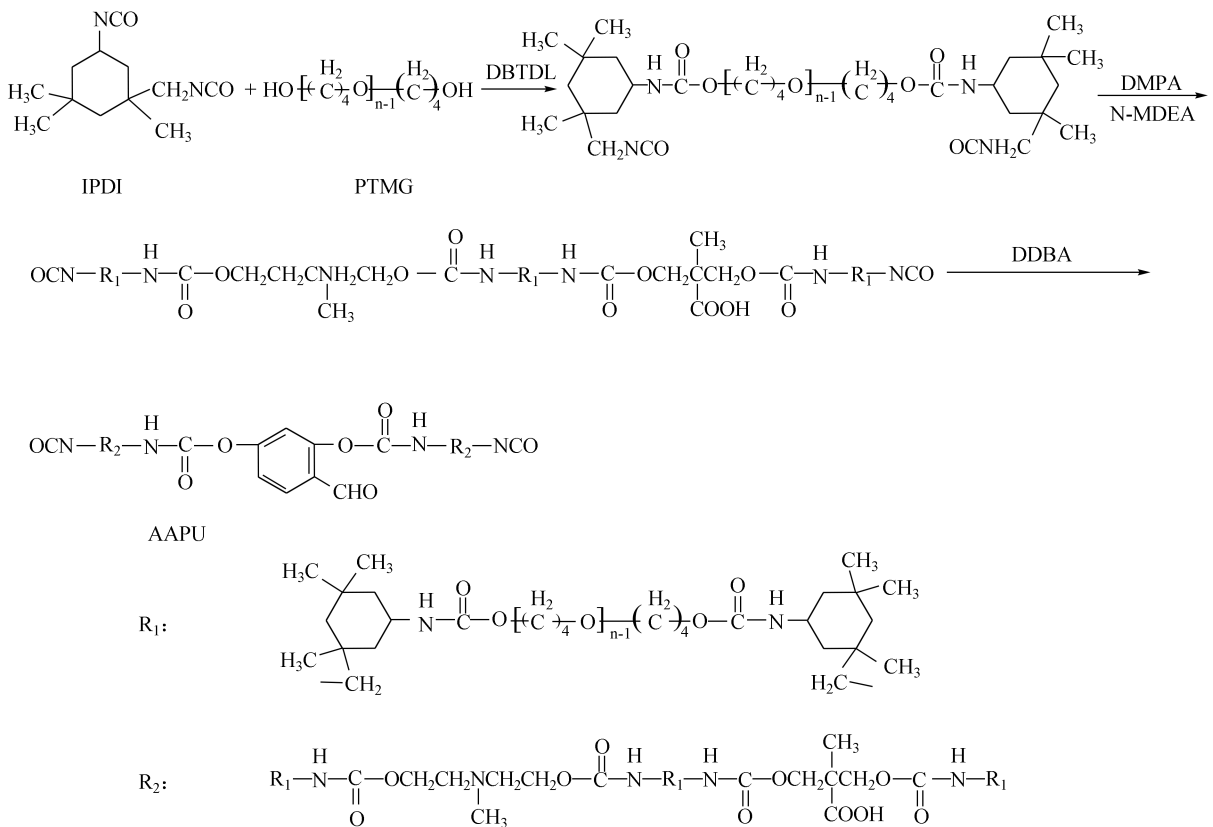


图 2 多醛基两性聚氨酯合成路线^[37]

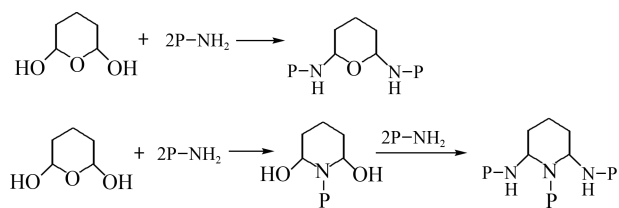


图 3 戊二醛鞣制机理

醛鞣剂主要用于植鞣革的复鞣,是生产白湿革的重要材料。在植鞣革的复鞣中,醛鞣剂与植物单宁具有协同效应,可生成单宁-醛-胶原交联键^[40],从而提高成革热稳定性。范浩军等人^[41]利用含 α 氢有机酸与甲醛对戊二醛改性,得到一种新型醛酸鞣剂,将其用于植鞣及少铬鞣的复鞣时,能明显促进栲胶、铬粉的固定与吸收,进一步提升皮革收缩温度,赋予成革轻、软、飘等特点。范浩军课题组^[42]在此基础上,研制了不含甲醛的高级脂肪醛复鞣剂,用于铬鞣革复鞣后能增进铬的吸收,成革柔软、粒面紧实,有效地解决了醛鞣剂填充性不佳的问题,并且成革耐黄变。石碧等人先后使用改性戊二醛^[43]与噁唑烷^[44]对植鞣革进行复鞣,收缩温度均能高于 90℃。但是醛类鞣剂分子质量较小,经其复鞣的皮革革身扁薄,仍需进一步做填充处理。需要注意,经醛复鞣的植鞣革阴离子性较强,用于铬鞣革的常规填充方法并不适用于此,应该需有针对性地进行填充。

目前,白湿革及其制品越来越成为皮革市场的主流,但醛类鞣剂的安全性、复鞣填充工艺等仍需研究。制备高性能且环境友好的醛鞣剂并开发合适的复鞣工艺将会是醛鞣剂的未来研究方向。

1.1.5 芳香族合成鞣剂

芳香族合成鞣剂是最早的合成鞣剂,1911年由 Stiasng^[45]采用酚磺酸和甲醛缩合而成。其基本结构为苯酚,同时含有磺酸基、亚甲基和磺桥基等极性基团,是具有不同聚合度的苯酚缩聚物。芳香族合成鞣剂的鞣制机理^[46-47]为其结构上的酚羟基、磺酸基等与皮胶原以氢键、盐键结合(如图 4 所示),并且酚羟基的数量及磺酸基所处位置对结合过程有较大的影响;而用于铬鞣革复鞣时,则主要与三价铬以配位键结合为主。

传统的芳香族合成鞣剂由苯酚和甲醛缩合而成,结构稳定,因而具有良好的耐热性、耐光性及抗氧化性;具有一定漂白作用,是植鞣革、铬鞣革等带色鞣剂

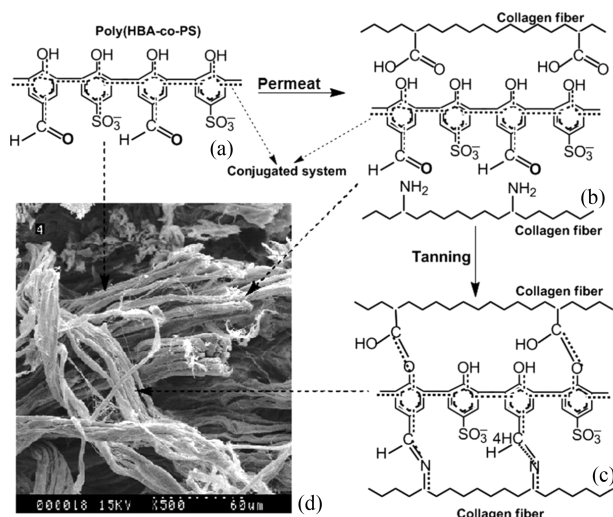


图 4 芳香族合成鞣剂鞣制机理示意图^[49]

制造浅色革时不可或缺的材料。但芳香族合成鞣剂同氨基树脂鞣剂一样,合成过程中使用了甲醛,因此不可避免地会造成甲醛污染。基于此,研究者们开发了 HRP 酶催化法^[48-49]来制备芳香族合成鞣剂,其聚合机理如图 5 所示。该法能使聚合反应发生在酚类的邻对位,形成 C—C 键直接连接的聚酚结构,在无甲醛芳香族合成鞣剂的制备中广泛应用。例如,吕生华等人^[50]利用此法制备了苯酚与丙烯酰胺的共聚物,用于蓝湿革复鞣,鞣革表面细腻,手感柔软。刘岗等人^[51]制备了酚与芳胺的共聚物,经其复鞣的皮革对腹部有明显的填充效果,同时赋予皮革很好的柔软性。Lü 等人^[49]则利用此法通过自由基聚合制备了无甲醛的芳香族合成鞣剂,有效避免了皮革中游离甲醛的危害。

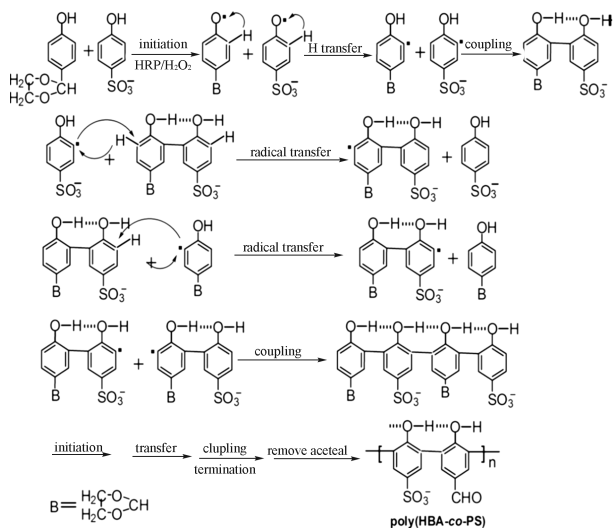


图 5 HRP 法聚合机理示意图^[49]

不难看出,芳香族合成鞣剂与植物鞣剂具有相似的结构及活性官能团,因此,在一定程度上具有与植物鞣剂相似的复鞣填充效果。不同的是,芳香族合成鞣剂又具有独特的优点,如色泽浅淡、水溶性好、阻止霉菌生长等,几乎成为了制革中不可缺少的材料。需要注意的是,根据鞣制系数不同,芳香族合成鞣剂又分为辅助型、综合型和替代型3种,实际生产时需按照相应的工艺选择使用。

1.1.6 超支化聚合物鞣剂

超支化聚合物鞣剂是一类具有三维树枝状结构,且末端含有大量端基的聚合物鞣剂,具有高溶解度、低黏度等性质。其鞣制机理为分子外围大量的末端官能团与皮胶原活性基团或Cr(Ⅲ)结合,形成牢固的化学键,与传统鞣剂相比,超支化聚合物鞣剂能形成全方位多点立体结合,赋予皮革良好的丰满性、弹性等^[52]。王学川等人^[53]以二乙醇胺和丁二酸酐为原料制备了端羟基超支化聚合物,并使用戊二醛端基改性制得超支化聚合物复鞣剂,经其复鞣后皮革的撕裂强度明显增加。陈华林等人^[52]利用超支化分子设计提出了“ $A_2+B_2+CA_2$ ”反应体系,利用该体系制备了多端基、高反应性的超支化丙烯酸复鞣剂,可用于少铬鞣并能降低废液中的残留染料含量。张婷^[54]采用“一步法”制备了端磺酸基的超支化聚合物,可用于蓝湿革的复鞣或加脂工序,促进皮胶原纤维的松散,增加成品革的柔软度。

超支化聚合物鞣剂的特殊结构能赋予其优异性能,对皮革工业清洁化发展具有重要意义。但是作为新型鞣剂材料,其研究还未成熟,推测在保证其性能的前提下,如何简化制备工艺将成为未来研究的重点。

1.2 天然高分子鞣剂

天然高分子鞣剂是自然界中本身存在的,能与皮胶原纤维相互作用的一类物质,主要有植物多酚与蛋白质。植物多酚主要存在于植物体内,既可作为主鞣剂又可作为复鞣剂,能提高皮革收缩温度,赋予皮革适宜的性能。蛋白质是生命的物质基础,氨基酸是其基本组成单位。蛋白鞣剂具有与皮胶原相似的结构,具有很好的亲和能力,具备作为皮革复鞣剂的物质基础。在倡导清洁化制革的今天,对天然物质的利用促进了制革生产向清洁化转型,因此一直受到皮革界人

士的青睐和关注。

1.2.1 植物鞣剂

植物鞣剂又称栲胶,是人类最古老的有机鞣剂,几千年来一直被用于制革^[55]。植物鞣剂是制造重革的主鞣剂,也是轻革制造中常用的复鞣剂之一,其组成为混合物,有效成分为植物单宁,属于多酚类化合物,分子质量在500~3000之间。植物鞣剂的鞣制机理主要是其结构上的酚羟基与胶原链上的—OH、—NH₂、—COOH以多点氢键结合,同时伴随着电价键及疏水键结合等^[56-57]。目前,在制革生产中,国内外主要使用黑荆树皮、坚木、橡椀等十几种栲胶。

植鞣革具有革身丰满坚挺、耐磨性强、透气性好等特点^[58]。当主鞣剂使用铬鞣或其他非植鞣的材料,而皮革产品的感官指标要求饱满、坚挺时,植物鞣剂就成为了复鞣剂的首选。由于植物鞣剂在鞣制时与坯革发生物理化学作用,因此也存在着渗透与结合的平衡,例如当pH较低时,植物鞣剂与胶原发生强烈的结合,较强的收敛性使坯革粒面变粗、革身变硬;高pH时,植物鞣剂可与铬盐形成牢固的配合物大分子,使后继的阴离子材料难以渗透^[1]。针对植物鞣剂渗透慢、颜色深等不足,研究者对栲胶的改性做了大量工作。汪建根等人^[59]利用丙烯酸树脂对橡椀栲胶接枝改性,所得产品较未改性橡椀栲胶有更好的溶液稳定性、渗透性;经改性橡椀复鞣的皮革收敛性有所降低,粒面平滑细致。马建中等人^[60]利用甲醛对栲胶进行氨甲基化改性,复鞣革粒面细致、丰满、有弹性,并且能提高阴离子染料上染率。姚庆达等人^[61]则利用高反应活性的三聚氯氰改性坚木栲胶使其颜色变浅,并且溶液稳定增强,经其复鞣后的皮革物理性能均有提高。

植物鞣剂因其特殊效应而广泛用于重革和轻革的制造,并且具有无毒、可生物降解、原料可再生等优点,是一种环境友好的制革材料。目前,植物鞣剂结构与性能仍是研究重点,如制备两性植物鞣剂等。相信在多功能植物鞣剂的研制上会有更多成果问世。

1.2.2 蛋白鞣剂

蛋白鞣剂是指经过水解的天然蛋白质,再经过一定的加工,使之成为适用于皮革的复鞣填充剂,主要包括胶原水解物和角蛋白水解物(主要作为涂饰剂的酪蛋白不做讨论),分别来自铬革屑和动物毛发。蛋白鞣剂虽称为鞣剂,实际并无鞣性,但其结构与皮胶

原相似,具有一定的亲和性,可用于各类皮革填充。经其填充的皮革能保持真皮手感,更有助于发挥皮革透水汽的卫生性能。

铬革屑是一种制革含铬废弃物,含有 80% 以上的胶原蛋白及 3%~6% 的 Cr_2O_3 , 是丰富的蛋白质和铬资源。铬革屑在制备胶原蛋白复鞣剂时,通常需要水解处理,主要有脱铬法与不脱铬法 2 种处理方式^[62]。脱铬法即在处理铬革屑的过程中脱除与胶原络合的铬离子,在得到水解胶原蛋白的同时,大大减少胶原蛋白中铬的含量。铬革屑脱铬法主要有酸法、碱法、酶法及氧化法^[63], 4 者可以两两结合使用或交替使用,从而形成多种脱铬工艺。不脱铬法主要指酸法,不分离铬与多肽,将水解混合物经适当改性回用于制革复鞣过程。动物毛发也是蛋白复鞣剂经济易得的蛋白原料,按其结构可分为 α 角蛋白与 β 角蛋白。角蛋白含有大量二硫键,稳定的二硫键使得角蛋白具有稳定的化学性质和优异的机械性能。经水解后的角蛋白断开二硫键,水溶性增加,分子质量减小,再经过一定的改性可制得优异的蛋白鞣剂。

水解蛋白侧链上含有一 OH 、一 NH_2 、一 COOH 等基团,虽然具有一定活性,但并不能与坏革稳定结合。另外,经过水解的天然蛋白质相对分子质量一般较小,直接使用时效果不是很理想,尤其是选择填充性与丰满性不佳。然而水解蛋白的多肽结构与皮胶原纤维具有很好的亲和性,能够改善坏革经过鞣制后仍然松面、扁平等问題,并能保持真皮手感。因此,为了保持蛋白填充性的优点,又同时能够有效克服其缺点,研究者们对其改性蛋白进行了广泛研究,希望拓展其在皮革生产上的适用性。据此,通常使用乙烯基类单体、醛类化合物^[64]、含铬多金属、栲胶、氨基树脂^[65] 等对蛋白改性,其中乙烯基类单体改性法研究较多。采用乙烯基类单体对蛋白质进行接枝改性,不仅可以增加相对分子质量,同时可以引入活性基团,如羧基、氨基等,使其更易与皮胶原结合。相对传统的乙烯基树脂复鞣剂而言,蛋白类复鞣剂能够克服其败色效应、革身僵硬等缺点。R. G. Grigoryan^[66] 在 1981 年就报道了在过氧化氢存在下,胶原蛋白与乙烯基乙酸盐接枝共聚并用于复鞣。马建中等人^[30, 67] 以丙烯酸、丙烯酰胺及丙烯酸丁酯为原料,对水解铬革屑提取的胶原蛋白进行接枝共聚,并通过茛三酮染色法证明了接枝反应的发生;经改性蛋白复鞣后的皮

革具有较好的伸长率和崩裂高度。Ren 等人^[68] 以废弃皮胶原为原料,经过苯乙烯和丙烯酸丁酯对其接枝改性制备改性蛋白复鞣剂,改性复鞣剂乳液稳定,平均粒径 117 nm,经其复鞣后皮革抗张强度和撕裂强度明显提升。Luo 等人^[69] 用丙烯酸及丙烯酰胺对水解牛毛角蛋白进行接枝改性,复鞣试验结果表明改性蛋白复鞣用量在 6%~8% 时,皮革丰满、平整,且无塑感。

目前,蛋白类复鞣剂越来越受到制革工作者们的重视,它不仅具有优异的填充性能,同时也对制革清洁化生产具有重要意义。由于用于复鞣的蛋白质来源于制革废弃革屑或毛发,因此促进了制革固废的高值化利用。但改性角蛋白也存在蛋白接枝率和利用率低等问题,例如乙烯基单体接枝改性时,蛋白质自由基位点少及存在空间位阻等原因,可能存在接枝率不高等问题^[70]。因此,对蛋白质的改性还需大量研究。

1.3 矿物鞣剂

矿物鞣剂主要为金属盐类鞣剂,较主鞣时碱度大,常用的有碱式铬盐、铝盐及钴盐等,主要起增强鞣制的作用。以碱式铬盐为例,其鞣制机理为 $\text{Cr}(\text{III})$ 离子与胶原羧基^[71-72] 形成配位键从而提高胶原稳定性。铬鞣剂主要作为主鞣剂,同时也是优良的复鞣剂,完成一次铬鞣虽然可以达到较高的收缩温度,但是从铬鞣化学上讲铬鞣并未达到理想状态,这可以利用“渗透-结合”原理解释^[73],在有限的温度、时间及机械作用下,不可能使 $\text{Cr}(\text{III})$ 与皮胶原作用达到平衡。因此,不论从理论上还是实际上,铬复鞣已成为铬鞣革制造过程中必要的工序^[1, 74]。铬作为非铬鞣革复鞣剂时,则可形成少铬鞣工艺。如植鞣革等有机鞣剂鞣革后能增加胶原与铬结合的活性位点,使用较少量的铬鞣剂复鞣便可达到较高的收缩温度。

非铬金属盐鞣剂其水解、配聚作用比铬鞣更强,易沉积在皮革表面,因此这些鞣剂常用于特殊鞣法或某些特定的要求^[75]。铝盐也可作为植鞣革的复鞣剂,与水解类单宁配合使用最佳^[76],表现出较好的鞣性,常用于制造鞋面革、箱包革等。但是铝盐鞣剂不耐水洗,随着使用次数的增加会造成皮革性能的下降。因此,此法鞣革虽然收缩温度较高,但并无大规模生产^[77]。在单一金属盐复鞣体系的基础上,研究

者们开发了多金属联合体系,如铁-锆-铝^[78]、锆-铝-钛^[79]等。多金属鞣剂兼顾了各金属盐鞣革特点,用于有机鞣剂鞣革时能显著提高皮革收缩温度,获得较好的粒面填充性,同时皮革色泽较浅。值得注意的是,非铬金属盐鞣剂一般不用于铬鞣革的复鞣,因为会给坏革带来难以掩蔽的阳电荷,造成后续阴离子材料表面结合过多,难以进入坏革内部。

可以看出矿物鞣剂用于复鞣时仍主要依靠其鞣性较高的特点,在制造无铬鞣革或少铬鞣革时提高皮革的热稳定性。但是,非铬金属的鞣制条件较为苛刻,工艺操作的不稳定因素较多,这也限制了非铬金属盐的大规模应用。因此,在优化矿物鞣剂的复鞣工艺方面仍需做大量研究。

2 结语

如今,随着社会越来越重视环保,以及消费者对皮革产品的健康风险意识不断加强,高质量发展、绿色制造将是制革发展的主题,因此兼具高性能与生态友好性的皮革复鞣剂的研发与应用前景广阔。与此同时,铬鞣法带来的环境与健康风险以及世界发达国家及地区的政策法规对皮革制品中Cr(VI)的严格限量,促使无铬鞣革的市场需求呈上升趋势;然而与之配套的复鞣材料的研发和产品还很不够。目前的复鞣填充材料应用于无铬鞣革中存在着阴电性强、利用率低、成本高等问题;而且还远不能满足多种类型无铬鞣皮革产品的需求。基于此,复鞣填充材料的研发应从鞣制机理与制革应用相结合的角度出发,指导复鞣剂分子结构的设计,或有针对性的对现有产品进行优化改性。值得注意的是,复鞣在制革工艺中起着“承上启下”的作用,复鞣既是主鞣的补充鞣制,又对后续染色加脂具有重要影响。目前市场上的复鞣材料品类较多,复鞣剂的选用,不仅与坏革的状态有关,更与最终皮革产品的性能要求直接关联。开发目标性能明确且吸收利用率高的复鞣剂,不仅对生产优质皮革产品有重要作用,而且可有效避免剂量过度或制革废水污染负荷高的问题。

参考文献:

- [1] 单志华. 制革化学与工艺学(下册)[M]. 北京:科学出版社,2005.
- [2] 林炜,穆畅道,张铭让. 铬鞣——一种可持续发展的工艺[J]. 中国皮革,2000,29(7):27-33.
- [3] Nashy E H A, Hussein A I, Essa M M. Novel Retanning Agents for Chrome Tanned Leather Based on Emulsion-Nano Particles of Styrene/Butyl Acrylate Co-Polymers[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2011, 106(9):241-248.
- [4] 罗艳虹. 植物鞣剂用于轻革的研究进展[J]. 中国皮革,2006,35(7):10-12.
- [5] Martinkleban, 郭劲松,张宗才. 复鞣剂的生态概念[J]. 北京皮革,2003(10):92-94.
- [6] Iarc Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Chemical Agents and Related Occupations[J]. Iarc Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012, 100(Pt F):9.
- [7] Who/Europe. Who Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants[M]. Bonn, Germany: In Puncto Druck + Medien Gmbh 484(2010).
- [8] 周华龙,李英. 氨基树脂鞣剂的研究[J]. 精细化工,1995,12(4):17-23.
- [9] George B, Pizzi A, Simon C, et al. Leather Light Stability/Tannins Antioxidant Characteristics for Leather Made with Vegetable Tannins/Muf Resins[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2004, 99(1):1-11.
- [10] Simon C, Pizzi A. Tannins/Melamine-Urea-Formaldehyde (Muf) Resins Substitution of Chrome in Leather and Its Characterization by Thermomechanical Analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(8):1889-1903.
- [11] Chen H, Guo J, Shan Z H. A Cleaner Chrome-Free Tanning Regime: Sulfonated Urea-Phenol-Formaldehyde Condensed Polymer and Ferrous Sulfate Tanning[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2011, 106(1):18-24.
- [12] 王新. 新型氨基树脂制备及其复鞣研究[J]. 中国皮革,2018,47(6):29-32.
- [13] Mohan C R, Saravanabhavan S, Thanikaivelan P, et al. Development of Formaldehyde-Free Leathers in the Perspective of Retanning: Part II. Combination of Formaldehyde-Free Retanning Syntans[J]. Clean Technologies Environmental Policy, 2008, 10(3):287-294.
- [14] 王云芳,刘静,杨振. 新型阳离子复鞣剂 Paed 的合成研究[J]. 咸阳师范学院学报,2005(6):23-25.
- [15] Muhammad N A, Shazad M K, Shahid M, et al. Synthesis of Orthanic Acid Modified Glyoxylated Melamine Resin with Improved Retanning and Thermal Properties[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2019, 103(3):142-149.
- [16] Rashid S, Ahmad A, Fahim A Q, et al. Synthesis and Appli-

- cation of Eco-Friendly Amino Resins for Retanning of Leather Under Different Conditions [J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2015, 99(1): 8-15.
- [17] Xie H, Sun Q Y, Liao X P. Melamine Glyoxal Resin as a Retanning Agent-Preparation and Application[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2014, 98(1): 17-22.
- [18] Ashraf M N, Khan S M, Munir S, et al. Synthesis, Characterisation and Application of Environment Friendly Polymers for Producing Sustainable Leather[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2021, 105(1): 19-30.
- [19] Ashraf M N, Khan S M, Munir S. Synthesis of Eco-Friendly Polymeric Resins and Their Role in Making Leather with Improved Retanning Properties and Wastewater Pollution [J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2020, 104(6): 288-299.
- [20] Ashraf M N, Khan S M, Munir S, et al. Preparation of Formaldehyde-Free Melamine Resins Using Furfural as Condensing Agent and Investigation of Their Retanning Performance [J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2019, 103(5): 272-278.
- [21] Zhou J B, Li P L, Zhou J F, et al. Preparation of Formaldehyde-Free Melamine Resin Using Furfural as Condensation Agent and Its Retanning Performances Investigation [J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2018, 113(6): 198-206.
- [22] 李立新, 尹洪雷, 陈武勇. 新型改性氨基树脂鞣剂的合成工艺[J]. 中国皮革, 2004, 33(1): 5-9.
- [23] 段宝荣, 王全杰, 吴炳田. 新型氨基树脂阻燃复鞣剂的合成及应用[J]. 中国皮革, 2008, 37(5): 26-30.
- [24] 张彪, 金勇, 曹志峰. 丙烯酸树脂复鞣剂的复鞣机理及改性研究进展[J]. 西部皮革, 2010, 32(11): 32-37.
- [25] Zeng Y H, Song Y, Shi B, et al. Visualization and Quantification of Penetration/Mass Transfer of Acrylic Resin Retanning Agent in Leather Using Fluorescent Tracing Technique [J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2016, 111(11): 398-405.
- [26] 麻冬. 系列分子量丙烯酸树脂复鞣剂的合成及应用研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [27] Song Y, Zeng Y H, Shi B, et al. Effect of Molecular Weight of Acrylic Resin Retanning Agent on Properties of Leather [J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2017, 112(4): 128-134.
- [28] 兰云军, 李临生, 杨锦宗. 马来酸酐与乙醇胺的酰化反应的研究[J]. 中国皮革, 1999, 28(15): 7.
- [29] 梁文华, 兰云军. Pt 系列柔软型聚合物鞣剂的应用研究 [J]. 中国皮革, 1996, 25(7): 36-39.
- [30] 马建中, 王伟. 乙烯基类聚合物鞣剂共单体种类配比与应用性能相关性的研究[J]. 皮革与化工, 2000, 17(5): 1-5.
- [31] Ma J H, Yang Z S, Lu S H, et al. the Correlation Between the Comonomer Ratios of Vinyl Polymer Tannages and Their Application Properties [J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemist, 2002, 86(2): 47-54.
- [32] Wang, X C, An H R, Sun M, et al. An Acrylic Resin Retanning Agent with a Reinforcing Effect: Synthesised by High Solids Content Microemulsion Copolymerization [J]. Journal of the Society of Leather Technologists Chemists, 2005, 89(4): 164-168.
- [33] Li Y C, Jin L Q, Wang Y L, et al. Preparation and Application of An Amphiphilic Acrylic Copolymer as a Retanning Agent [J]. Journal of the Society of Leather Technologists Chemists, 2014, 98(5): 222-228.
- [34] 李汉平, 姜卫龙, 金勇, 等. 水性聚氨酯复鞣剂的研究进展及发展趋势 [J]. 中国皮革, 2016, 45(5): 40-42.
- [35] 柴玉叶, 鲍利红, 兰云军, 等. 耐光性聚氨酯复鞣填充剂的合成及结构表征 [J]. 皮革科学与工程, 2008, 18(2): 50-54.
- [36] 鲍利红. 马来酸酐改性蓖麻油制备水性聚氨酯的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- [37] Xu W, Chai X, Zhao G, et al. Preparation of Reactive Amphoteric Polyurethane with Multialdehyde Groups and Its Use as a Retanning Agent for Chrome-Free Tanned Leather [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(37): 47 940.
- [38] Zhang P K, Ping F, Fan H J, et al. Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant Waterborne Polyurethane/Graphene Nanocomposite for Leather Retanning [J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2018, 113(5): 142-150.
- [39] 桑军, 郑超斌, 强西怀, 等. 醛及其衍生物鞣剂研究进展 [J]. 皮革与化工, 2009(3): 23-27.
- [40] 陆忠兵, 廖学品, 石碧, 等. 单宁-醛-胶原的反应——对植醛结合鞣机理的再认识 [J]. 林产化学与工业, 2004, 24(1): 7-11.
- [41] 范浩军, 范朝云. 新型醛酸鞣剂的研制 [J]. 中国皮革, 1998, 27(2): 11-13.
- [42] 贝少华, 刘燕, 范浩军, 等. 高级碳链脂肪醛鞣剂的应用研究 [C]. 中国化工学会精细化工专业委员会第 85 次学术会议暨 2005 全国皮革化学品学术交流会, 2005.
- [43] 石碧. 植物鞣剂-醛类化合物结合鞣法(I)——植物鞣剂-改性戊二醛结合鞣法 [J]. 中国皮革, 2006, 35(17): 1-3.
- [44] 石碧. 植物鞣剂-醛类化合物结合鞣法(II) 植物鞣剂-噁唑烷结合鞣法 [J]. 中国皮革, 2006, 35(21): 1-2.
- [45] 单志华, 陈志军. 酚类合成鞣剂中组成与鞣性研究 [J]. 皮革化工, 1998, 15(6): 6-8.
- [46] 黄文, 石碧. 芳香族合成鞣剂的鞣制机理 [J]. 中国皮革,

- 2000, 29(21): 17-19.
- [47] Zhou Y, Ma J, Gao D, et al. Modification of Collagen with Three Novel Tannages, Sulfonated Calix 4 Arenes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 116: 1 004-1 010.
- [48] Shogren R L, Willett J L, Biswas A. HRP-Mediated Synthesis of Starch - Polyacrylamide Graft Copolymers [J] . Carbohydrate Polymers, 2009, 75(1): 189-191.
- [49] Lü S H, Li D, Ju H B, et al. Synthesis of a Phenol Copolymer with Horseradish Peroxidase and the Study of Its Structure - Property Relations[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(1): 523-529.
- [50] 吕生华, 刘岗, 王飞. 酶催化下苯酚与丙烯酰胺共聚合制备合成鞣剂的研究[J]. 中国皮革, 2007, 36(23): 20-23.
- [51] 刘岗. HRP 催化制备淀粉/酚类/乙烯基单体共聚物的合成及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2010.
- [52] 陈华林, 刘白玲, 罗荣. 超支化聚合物皮革复鞣剂的合成及应用[J]. 中国皮革, 2007, 36(15): 17-20.
- [53] 王学川, 袁绪政, 丁建华, 等. 超支化聚合物复鞣剂的制备及应用[J]. 中国皮革, 2007, 36(23): 45-49.
- [54] 张婷. 端磺酸基超支化聚合物的制备、表征及应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- [55] Kanth S V, Venba R, Madhan B, et al. Cleaner Tanning Practices for Tannery Pollution Abatement: Role of Enzymes in Ecofriendly Vegetable Tanning[J]. Journal of Cleaner Production, 2009, 17(5): 507-515.
- [56] 石碧, 张敦信. 植物鞣质与胶原的反应机理研究[J]. 中国皮革, 1993, 22(8): 26-31.
- [57] 廖隆理. 制革化学与工艺学(上册) [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [58] 周玉玲, 贺丽蓉, 林炜, 等. 非金属鞣研究进展[J]. 中国皮革, 2011, 40(1): 47-51.
- [59] 汪建根, 杨宗邃. 橡胶栲胶接枝改性的研究[J]. 中国皮革, 1998, 27(7): 9-11.
- [60] 马建中, 杨宗邃, 汪建根, 等. 柑栲胶的两性离子法改性研究[J]. 皮革化工, 1998(2): 11-16.
- [61] 姚庆达, 贾喜庆, 周华龙, 等. 三聚氰氨改性坚木栲胶的制备与复鞣性能[J]. 皮革与化工, 2019, 36(1): 1-7
- [62] 苏德强, 王坤余, 琚海燕. 用铬革屑制备皮革复鞣填充剂的进展[J]. 皮革科学与工程, 2007, 17(6): 40-43.
- [63] 王碧, 林炜, 张铭让, 等. 皮革废弃物资源回用--胶原蛋白的利用基础, 现状及前景[J]. 皮革化工, 2001, (3): 10-14.
- [64] 王坤余, 潘志娟, 尹洪雷. 蛋白鞣剂的研制与应用[J]. 皮革科学与工程, 2001(3): 12-17, 22.
- [65] 游川锐, 马頔, 单志华. 微水合成改性蛋白复鞣剂应用研究[J]. 皮革科学与工程, 2019, 29(5): 46-49.
- [66] Grigoryan R G. Synthesis of Graft Polymers of the Hide Using a Partially Chrometanned Intermediate[J]. Prom. St. Arm, 1981(5): 183.
- [67] Ma J Z, Liu L Y, Xu C H, et al. Protein Retanning and Filling Agent from Vinyl Monomer Graft Modification of Chrome Shavings Hydrosylate [J] . Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists, 2004, 88(1): 1-5.
- [68] Ren L F, Qiang T T, Wang X C, et al. Preparation and Characterization of Modified Protein Retanning Agent Based on Leather Waste[J]. Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists, 2016, 100(3): 136-141.
- [69] Luo J X, Ma H W, Feng Y J. Re-Utilization of Biomass Resources: Preparation and Application of a Bio-Polymer Retanning Agent Based on Cattle Hair Hydrolysate [J] . Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2020, 104(1): 39-43.
- [70] 刘显奎. 利用铬鞣废革屑生产复鞣剂的可行性研究[J]. 中国皮革, 1993, 22(6): 22.
- [71] Covington A D. Modern Tanning Chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 1997, 26(2): 111-126.
- [72] Covington A D, Lampard G S, Ioannidis I A, et al. Advances in Tanning Theory [C] . Proc. X X X VI Iultcs Congress, March 7-10, Cape Town, South Africa 2001.
- [73] 林炜, 张铭让. 铬鞣剂的进展[J]. 中国皮革, 1998, 27(3): 10-12.
- [74] 刘京龙, 王芳, 汤克勇, 等. 铬复鞣时铬用量对皮革透气性能的影响[J]. 皮革科学与工程, 2003, 13(5): 39-41.
- [75] 焦利敏. 鞣制技术研究进展[J]. 中国皮革, 2020, 49(10): 31-37, 42.
- [76] 何先祺, 蒋维祺, 李建珠, 等. 植-铝结合鞣法的研究[J]. 皮革科技, 1983, 12(2): 3-7.
- [77] 杨萌, 李瑞, 单志华. 常用无铬结合鞣法的应用[J]. 皮革科学与工程, 2015, 25(2): 27-31.
- [78] 杨义清, 梁永贤, 但卫华, 等. 预处理对铁-锆-铝配合鞣剂鞣革性能的影响[J]. 中国皮革, 2016, 45(12): 53-59.
- [79] 杨义清, 王小卓, 但卫华, 等. 基于锆-铝-钛配合鞣剂的不浸酸鞣制工艺研究[J]. 中国皮革, 2019, 48(5): 11-18, 23.