

天然多糖与纳米材料在皮革无铬鞣制中的研究进展

沈一鸣^{1,3,4}, 马建中^{1,2,3,4*}, 范倩倩^{1,2,3,4*}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021; 3. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021; 4. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021)

摘要: 鞣制是生皮转变为革的“点睛之笔”, 铬鞣剂由于渗透性良好, 鞣制后坯革综合性能优异等优点, 一直在皮革鞣制中占据主导地位。近年来, 越来越多的国家对含铬废弃物的排放限制升级, 开发并推广无铬鞣技术势在必行。天然多糖类生物质材料尺寸可调、官能团丰富、渗透性好但鞣性不足; 纳米材料含有大量金属离子, 与皮胶原结合牢固而渗透性差, 二者若可以结合使用, 有望实现优势互补, 取代铬鞣剂实现环境友好型无铬鞣制。在此背景下, 综述了近年来皮革无铬鞣剂的最新研究进展, 主要介绍了天然多糖类(淀粉、海藻酸钠、壳聚糖及纤维素)鞣剂以及纳米材料(蒙脱土、水滑石、笼型聚倍半硅氧烷及金属有机骨架化合物)鞣剂的改性以及在皮革无铬鞣制中的应用, 最后, 就当前无铬鞣剂研究中存在的问题及未来发展方向进行了讨论及展望。

关键词: 无铬鞣剂; 多糖; 纳米材料; 绿色皮革; 清洁生产

中图分类号: TS529.2; TB383.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 05-0865-08

Research progress of natural polysaccharides and nanomaterials in leather chrome-free tanning

SHEN Yiming^{1,3,4}, MA Jianzhong^{1,2,3,4*}, FAN Qianqian^{1,2,3,4*}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Tanning is a magical procedure for the transformation from raw hides to leather. Chrome tanning agents play a leading role in leather production due to their excellent penetration and comprehensive performance. In recent years, more and more countries have upgraded the emission limit of chromium-containing waste, so it is imperative to develop and popularize chromium-free tanning technology. Nature polysaccharide biomass materials have advantages such as adjustable molecular size, abundant functional groups and excellent penetration, but show insufficient tanning. Nanomaterials contain a large number of metal ions and have a strong bond with collagen fibers but poor permeability. If the two can be used together, it is expected to achieve complementary advantages and replace chrome tanning agent to achieve environmentally friendly chromium-free tanning. In this background, the latest progress about chrome-free tanning agents is summarized. The modification of natural polysaccharides including starch, sodium alginate, chitosan and cellulose tanning agents and nanomaterials such as montmorillonite,

收稿日期: 2021-10-29; 定用日期: 2021-12-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211111

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21838007); 生物质高值化利用及纳米复合材料创新团队项目(2021TD-16); 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室开放课题(KFKT2020-08)

作者简介: 沈一鸣(1995—), 男, 博士生, E-mail: 294996907@qq.com。联系人: 马建中(1960—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn; 范倩倩(1991—), 女, 副教授, E-mail: fqleather@163.com。

hydrotalcite cage type polysesquicasiloxane and metal-organic framework material tanning agents and their application in chromium-free tanning of leather are introduced. Accordingly, the current issues and future trends of chrome-free leather tanning agents are discussed. Finally, the existing problems and future development direction of chrome-free tanning agents are discussed and prospected.

Key words: chrome-free agents; polysaccharides; nanomaterials; green leather; clean production

皮革制品作为一种美观、时尚、耐用的产品，已成为人民日常生活中的必需品^[1]。皮革是以动物皮为原料，经过连续的物理、化学处理而得到的，其中鞣制是生皮转变为革的“点睛之笔”。在鞣制过程中，加入的鞣剂可交联胶原纤维，提高其耐湿热稳定性等理化性能，最终达到商业产品的要求。铬鞣剂由于渗透性良好，鞣制后坯革综合性能优异等优点^[2]，自 20 世纪 20 年代起一直在皮革鞣制中占据主导地位。然而，铬鞣技术的应用会导致大量固体废弃物和含铬废水等的产出，且 Cr^{3+} 存在转化为剧毒 Cr^{6+} 的风险，对生态环境及生物系统危害巨大^[3]。与此同时，近年来，越来越多的国家对含铬废弃物的排放限制升级^[4]，开发并推广绿色环保型无铬鞣技术势在必行。

传统无铬鞣剂主要包括无铬金属鞣剂和有机鞣剂等。无铬金属鞣剂存在鞣剂结合性过强，渗透性差（锆鞣剂等）、鞣制作用不均匀等缺点；而有机鞣剂难以达到铬鞣革的耐湿热稳定性（植鞣剂等），还可能释放游离甲醛（醛鞣剂等）。生物质材料属于可再生资源，具有无毒无害、绿色环保的特点，秉承可持续发展理念，研究者们提出了生物质无铬鞣剂，且其在皮革鞣制中的应用逐步增多^[5-6]。其中，天然多糖类生物质材料（如淀粉、壳聚糖、纤维素等）储量丰富，且分子链中含有丰富的羟基和氨基等基团，经改性后，具有一定的鞣制性能。然而，单一的天然多糖类材料或其衍生物的鞣制效果欠佳，常需与锆盐、铝盐等金属盐类配合使用^[7]，而金属盐易与皮胶原产生表面过鞣的现象^[8]，导致成革品质下降。含有鞣性金属的纳米材料具有尺寸小、易渗透、表面活性基团可控的优点^[9]，已有学者将蒙脱土（MMT）^[10]、水滑石（LDH）^[11]、笼型聚倍半硅氧烷（POSS）^[12]、金属有机骨架化合物（MOFs）^[13]等纳米材料与合成类聚合物复合应用于皮革鞣制中，赋予了皮革增强增韧、耐紫外、阻燃等特殊性能。若以其替代传统金属盐与天然多糖类材料结合鞣制，有望弥补单一天然多糖类材料鞣性不足和传统金属盐表面过鞣的缺陷，同时还可以赋予鞣革特殊的功能性。此外，在纳米材料合成过程中可选用环境友好型化学试剂及原料，使得鞣革过程更加绿色，并在一定程度上避免有毒副产物产生。WANG

等^[14]研究表明，天然多糖协同纳米材料可以与胶原蛋白产生牢固的共价交联，有望在皮革无铬鞣制中应用。然而，目前，将天然多糖与纳米材料复合应用于皮革无铬鞣制的研究还鲜有报道，相关研究主要集中在天然多糖类鞣剂及纳米材料-聚合物复合鞣剂。

笔者所在课题组前期围绕天然多糖高效利用及纳米材料的构效关系进行了大量研究，研制了一系列高分子鞣剂及纳米鞣剂^[15-18]，并且开发了部分配套绿色无铬鞣工艺。基于前期工作基础，本文主要对天然多糖类无铬鞣剂和纳米无铬鞣剂的分类及最新应用研究进行系统论述及分析（如图 1 所示），并就现阶段皮革无铬鞣剂研发中存在的 key 问题及未来发展方向进行讨论与展望。期望对今后绿色环保型生物质纳米复合鞣剂的开发提供一定的借鉴和指导。

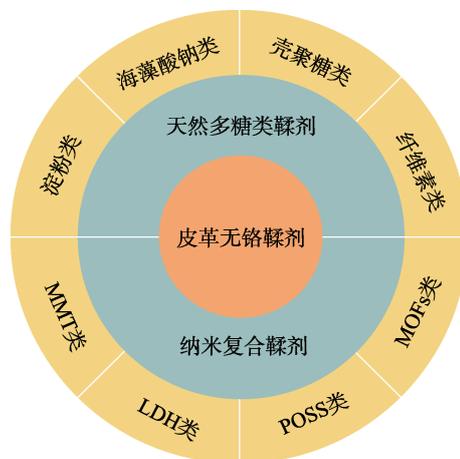


图 1 皮革无铬鞣剂最新研究方向框架图

Fig. 1 Framework diagram of the latest direction of chrome-free leather tanning agents

1 天然多糖类鞣剂

天然多糖作为生物必需大分子，自然界中含量丰富，已经广泛应用于食品、医药、化妆品等行业。除上述常规用途外，多糖经过一定的化学改性后，引入的醛基、羧基等官能团可以与皮胶原产生较为牢固的交联^[19]，将其应用于皮革无铬鞣制中，可以避免铬鞣剂的使用，推动皮革行业向可持续与可再生道路发展。

1.1 淀粉类鞣剂

淀粉是一种可再生的绿色环境友好型天然多糖,但其自身的活性官能团不足,限制了其在皮革鞣制中的应用。研究人员围绕淀粉氧化改性展开了大量工作^[20-22],如在淀粉中引入了醛基、羧基等具有鞣性的官能团,从而在皮革无铬鞣制中得以应用。常用的淀粉氧化剂有双氧水、次氯酸钠、高碘酸钠、高锰酸钾等。一方面,如图 2 所示,淀粉经过双氧水氧化后,分子链中引入大量羧基,相对分子质量大幅度降低,具有一定的鞣性,但仍需借助其他材料来提高其鞣制性能^[23]。YU 等^[24]以铜-铁盐为催化剂,制备了一系列高度氧化淀粉,分子尺寸适中,羧基与羰基总质量分数高达 80%,其作为配体与硫酸铝结合鞣后,可促进铝盐在皮中的渗透与结合,鞣制后坯革收缩温度 >85 °C,手感柔软丰满。

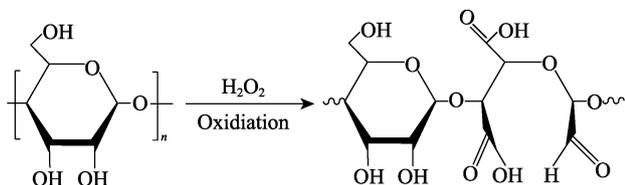


图 2 双氧水氧化淀粉机理图^[18]

Fig. 2 Oxidation mechanism of starch by hydrogen peroxide^[18]

为了进一步提高坯革性能,在此基础上,引入硫酸铝,提高了坯革的耐储存性与纤维分散性^[25],且生化需氧量(BOD)和化学需氧量(COD)明显低于传统铬鞣;另一方面,淀粉经高碘酸盐氧化后可以得到双醛淀粉,丰富的醛基确保其在用于皮革鞣

制工序时,可与皮胶原交联,起到鞣制效果。由于单一的淀粉类鞣剂与皮胶原交联度不足,仍需配合金属盐使用,但易出现表面过鞣现象,后期若选用含有鞣性金属的纳米材料替代金属盐,将有望避免此类问题。

1.2 海藻酸钠类鞣剂

海藻酸钠作为典型的生物质材料,优势在于低毒性与良好的生物相容性,在其分子链中引入醛基后^[26],可成为良好的胶原蛋白交联剂,在鞣制中应用潜力巨大。KANTH 等^[27]尝试用氧化和乙醇沉淀法制备了一系列不同氧化度的具有窄相对分子质量(聚合物分散性指数 < 2)的双醛海藻酸钠(OSA),但重均相对分子质量 > 2 × 10⁴,难以进入皮胶原内部,导致鞣制效果不佳。为了改善海藻酸钠类鞣剂的渗透性能,DING 等^[28]采用高碘酸钠制备了一系列不同相对分子质量的 OSA,随着氧化剂用量的提高,海藻酸钠的相对分子质量逐渐降低,醛基含量提高。OSA 与胶原纤维的交联机理如图 3 所示,海藻酸钠(SA)经高碘酸钠氧化后,C₂和 C₃的羟基转化为醛基形成 OSA,相对分子质量较大的 OSA 与胶原纤维表面的氨基形成希夫碱结构^[29],而相对分子质量较小的 OSA 可渗透进胶原纤维内部,与微原纤维发生更多的交联。将 OSA 应用于鞣制后^[30],收缩温度高达 89 °C,纤维分散情况与铬鞣革接近,且得革率(107%)高于常规铬鞣革(92%),但是 OSA 消耗了皮胶原内大量氨基,导致了坯革等电点的降低,不利于后续阴离子材料的渗透与结合。因此,在后续海藻酸钠类鞣剂的开发研究中,除了应关注相对分子质量的调控外,还应研究如何提高鞣制后坯革的正电性。

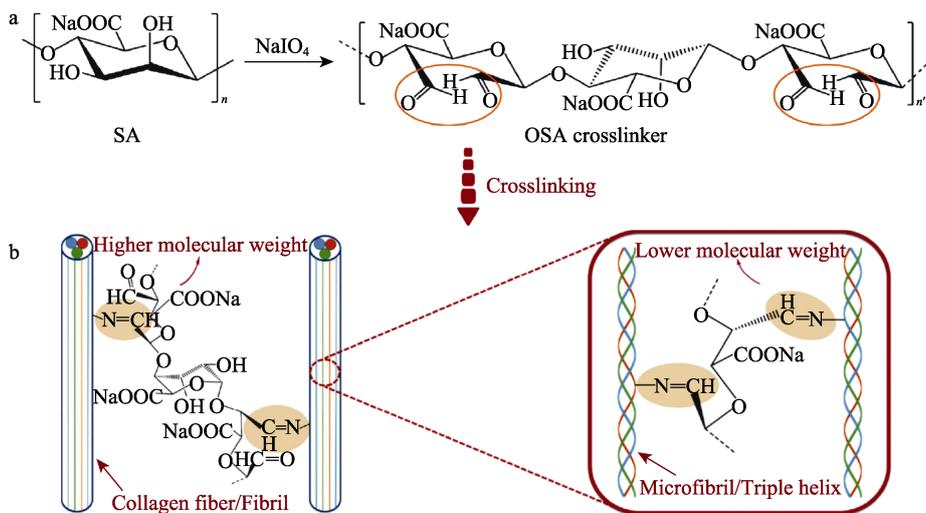


图 3 OSA 的制备 (a) 及其与胶原纤维的反应机理 (b) ^[28]

Fig. 3 Preparation of OSA (a) and reaction between OSA and collagen fiber (b) ^[28]

1.3 壳聚糖类鞣剂

壳聚糖是甲壳素部分脱乙酰基的产物,资源丰

富,仅次于纤维素,具有生物降解性、增强免疫性、抗氧化性、抗菌性以及良好的生物相容性。壳聚糖

分子链上的 C₂ 位上连有一NH₂，可与胶原上丰富的一COOH 交联^[31]，C₃ 和 C₆ 位上连有一OH，化学反应活性高，经过改性后可与皮胶原上的一NH₂ 交联。DING 等^[32]采用 H₂O₂ 改性壳聚糖，制备带低正电荷且相对分子质量低的聚合物 (LMC)，生皮经过双醛羧甲基纤维素 (DCMC) 鞣制后再采用此聚合物进行复鞣，如图 4 所示，由于改性壳聚糖相对分子质量较低，可渗入皮胶原内部，从而与双醛羧甲基纤维素上的醛基交联，提高坯革的热稳定性和丰满度，鞣制后坯革的拉伸和撕裂强度分别提高了 79.3% 和 25.3%。而壳聚糖经高碘酸钠氧化后可以得到双醛壳聚糖，其分子链上的醛基在不破坏胶原天然结构的基础上，与胶原分子链上的氨基形成希夫碱^[33]，胶原分子间的交联由于碳氮双键的作用更为紧密，可促进胶原纤维的生长，相比于纯胶原，力学性能、亲水性及降解性都有极大提高。然而，壳聚糖类鞣剂除了生产成本较高外，其水溶性仍相对较差，今后可以围绕其深度氧化方面开展研究来改善。

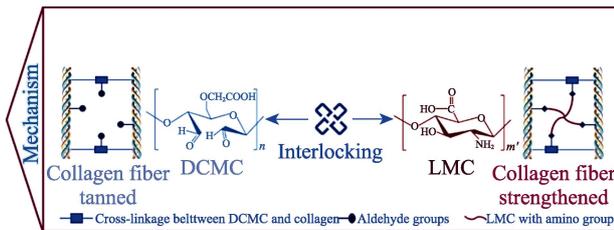


图 4 改性壳聚糖复鞣机理图^[32]

Fig. 4 Proposed retanning mechanism of modified chitosan^[32]

1.4 纤维素类鞣剂

纤维素是由 D-葡萄糖以 β-1,4 糖苷键组成的大分子多糖，其分子链上富含羟基^[34]，但较高的聚合度阻碍了其发展与应用。适当的解聚以及改性有利于提高纤维素的商业价值，JIANG 等^[35]采用氯化铝催化微晶纤维素，解聚制备高效无毒绿色“特洛伊木马”鞣剂。在合成过程中以四氢呋喃作为溶剂，通过液液萃取的方式去除了纤维素分解产生的小分子氧化物以及大分子低聚糖，使得鞣剂中的 [Al(OH)₃(H₂O)₄]²⁺ 与 [Al(OH)₂(H₂O)₂]⁺ 与低聚糖中 1 号位置的 O 作用较弱，有利于 Al 离子在皮胶原中的渗透。如图 5 所示，渗透入皮胶原内部后，铝复合低聚糖释放出活性铝与胶原中的氨基形成紧密交联，提高了纤维稳定性，取得了良好的鞣制效果。为了加大纤维素降解程度，可引入少量双氧水，提高含 Al 离子的低聚糖中的醛基和羧基含量^[36]，与硫酸铝结合鞣后，可以跟铝元素形成适度配位，减缓金属铝在皮表面的结合速率^[37]，改善传统铝鞣制在皮内分布不均的问题，从而达到更优的鞣制效果，收缩温度可达 87 °C。此外，羧甲基纤维素钠经过

双过氧水和高碘酸钠双重氧化后，得到了一种高固含量 (30%) 的羧甲基纤维素^[38]，与常规铬鞣及商业化鞣剂 TWT 相比，成革物理机械性能相当，在皮革鞣制中存在巨大应用潜力。

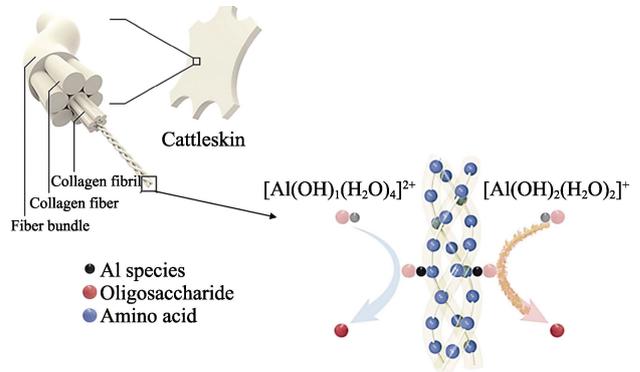


图 5 “特洛伊木马”鞣剂与胶原作用机理^[35]

Fig. 5 Reaction mechanism between "Trojan horse" tanning agent and collagen^[35]

2 纳米复合鞣剂

目前，在天然多糖类鞣剂中，将合成聚合物与纳米材料复合制备天然多糖纳米复合鞣剂的研究还鲜见报道。基于此，本文主要就 MMT、LDH、POSS、MOFs 等纳米材料与合成类聚合物复合应用于皮革无铬鞣制方面的研究进行综述，以期对未来天然多糖纳米复合鞣剂的开发应用提供一定的借鉴和指导。

2.1 MMT 纳米鞣剂

MMT 是一种硅酸盐的天然矿物，价格低廉，每个单位晶胞由 2 个硅氧四面体中间夹带一层铝氧八面体构成^[39]，已被广泛应用于聚合物基黏土纳米材料的制备中。MAJEED 等^[40]发现，当蒙脱土以片层分散于聚丙烯酸基质中时，聚丙烯酸的性能会得到很大改善，尤其在强度和韧性方面，甚至赋予聚丙烯酸阻燃性能，表明聚丙烯酸基蒙脱土纳米复合材料在皮革行业具有极大的应用潜力。鲍艳^[41]以改性蒙脱土为原料，采用溶液插层法制备了乙烯基类蒙脱土纳米复合鞣剂，分别与去氨基皮粉、酯化皮粉和铬化皮粉作用，发现胶原分子链中的氨基是复合鞣剂主要的结合基团，羧基相对较少，其次是羟基和肽基；蒙脱土纳米粒子与乙烯基类聚合物的复合具有一定的协同效应，纳米粒子可以有效地提高乙烯基类聚合物的反应活性。此外，MA 等^[10]通过原位聚合法制备了两性乙烯基类聚合物/蒙脱土纳米复合鞣剂 (PCM)，当使用 PCM 进行鞣制时，可以改性胶原纤维，如图 6 所示，其中蒙脱土以片层的形式分散在胶原纤维及原胶原上，PCM 上的表面羟基可以与胶原发生氢键作用，提高胶原纤维的耐

湿热稳定性。由于蒙脱土层板表面带负电, 应用于鞣制后易降低白湿革的等电点, 阻碍后续工序中阴离子材料的渗透与吸收, 易产生败色等问题, 后续研究中还应考虑如何提高蒙脱土类复合鞣剂的正电性。

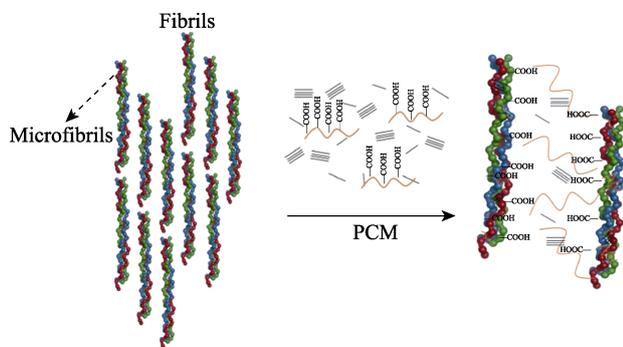


图 6 PCM 与胶原纤维作用机理图^[42]

Fig. 6 Crosslink mechanism between PCM and collagen fiber^[42]

2.2 LDH 纳米鞣剂

LDH 是由镁铝两种金属的氢氧化物构成的一类由带正电荷的双金属氢氧化片层和层间填充可交换阴离子所构成的层状纳米材料^[43]。带正电的 LDH 层可以促进带负电荷的皮革化学品的吸收^[11], 因而增强了坯革的染色能力和柔软度; 而填充在皮革间的纳米结构的 LDH, 可以发挥增强增韧和阻碍小分子有机物挥发的作用, 极大地提高了成革的物理机械性能。贾潞^[44]将阴离子型 LDH 引入聚二烯丙基二甲基氯化铵-丙烯酸-烯丙基磺酸钠基体中, 分别采用共混法、剥离/重组法, 原位聚合法制备了聚二烯丙基二甲基氯化铵-丙烯酸-烯丙基磺酸钠水滑石 [P(DM-AA-SAS)/LDH] 纳米复合材料, 部分插层、部分剥离结构的 P(DM-AA-SAS)/LDH-E 得益于其合适的分子尺寸与渗透性^[18], 鞣制性能最佳。除此之外, 共沉淀法制备的 MgAlZr-LDHs^[45]可以在不破坏胶原纤维的 D-周期下均匀分布, 如图 7 所示, LDH 中的 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 分别与胶原分子中的一 COOH 和一 NH_2 交联, 有效增加胶原基质的热稳定性和抗紫外线能力, 在皮革鞣制中展现出巨大应用潜力。

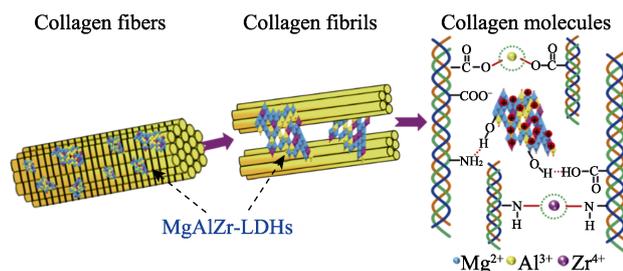


图 7 MgAlZr-LDHs 与胶原纤维作用机理^[45]

Fig. 7 Mechanism of interaction between MgAlZr-LDHs and collagen fibers^[45]

然而, 水滑石层板间含有的金属离子, 与皮表面结合过快, 导致渗透效果不佳, 鞣制后在皮内分布不均匀。后期将其与氧化淀粉、纤维素等含有羧基的生物材料配合使用, 有望提高其渗透效果。

2.3 POSS 纳米鞣剂

笼型聚倍半硅氧烷是一种具有空间立体尺度的有机-无机纳米颗粒, 分子通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, 其中, R 为一个有机取代基, 可以通过化学改性替换成其他基团^[46], 如乙烯基、氨基等, 使其具有在皮革鞣制中应用的潜力。王平平^[47]以乙烯基三甲氧基硅烷为原料, 水解缩合合成了 POSS, 将其与甲基丙烯酸自由基聚合, 制备了多羧基 P(POSS-MAA) 复合材料。将复合材料应用于少铬鞣制中, 有效提高了坯革收缩温度以及机械性能, 降低废液中 Cr_2O_3 含量。为了实现完全的无铬鞣, GAO 等^[17]开发了 POSS-MAA 与硫酸铝结合鞣的绿色鞣制系统, 废液中 BOD 和 COD 含量明显低于常规铬鞣, 不仅改善了传统铝鞣不耐水洗的缺点, 还提高了坯革的白度和力学性能。但是单独的 POSS-MAA 仅有羧基与皮胶原上的氨基形成电价结合, 交联方式单一。为了进一步提高聚合物中的活性基团数量, GAO 等^[12]还以 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷为原料合成了顶端带有八个氨基的 POSS- NH_2 , 与四羟基硫酸磷 (THPS) 进行结合鞣制, 如图 8 所示, POSS- NH_2 上的一部分氨基与胶原上的活性基团 (— COOH 等) 形成氢键, 一部分氨基与 THPS 上的羟甲基多点交联, 提高了皮胶原纤维的稳定性, 坯革收缩温度 $>83\text{ }^\circ\text{C}$, 实现了真正意义上的无铬鞣制。目前, 与 POSS 复合的聚合物多数为乙烯基类聚合物, 材料表面过多的羧基使其易在皮张表面结合, 很难均匀渗透。因此, POSS 纳米鞣剂表面羧基含量的进一步调控是后续研究的重点之一。

2.4 MOFs 纳米鞣剂

金属有机骨架化合物是由无机金属中心与桥连的有机配体通过自组织相互连接, 形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料, 由于其结构可控性、孔径可调整、独特的半导体性质, 已被广泛应用于光催化降解、染料吸附^[48]等领域。由于制革业中铁鞣剂的盐类及其与有机配体形成的配合物通常是在常温常压下合成的, 导致形成的配合物稳定性较差, 胡浩岩等^[13]首先采用溶剂热法, 以六水合氯化铁与对苯二甲酸为原料制备了铁基有机骨架化合物 (MIL-53-Fe) 鞣剂, 高温高压的制备条件导致 MIL-53-Fe 具有良好的稳定性, 可以解决传统铁鞣剂的水解以及 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 相互转化时破坏胶原纤维的问题, 鞣制后坯革收缩温度高达 $72.5\text{ }^\circ\text{C}$, 较酸皮 ($\pm 45\text{ }^\circ\text{C}$) 有明显提高, 显示出良好鞣性。此外,

LV 等^[49]采用水热法以硫酸铁为主体,2,4-吡啶二羧酸为杂环有机酸配体,制备了铁(III)杂环有机酸配合物鞣剂,这种有机骨架化合物自身结构非常稳定,鞣制应用后提高了鞣制效果以及坯革的稳定性,坯革的收缩温度> 100 °C,成品存放性能显著

提高。然而,MOFs 纳米鞣剂中金属离子与自身配体结合过强,可供与皮胶原结合的活性位点相对较少,导致鞣性不足。因此,后续研究中应关注如何调控 MOFs 表面的活性位点,进而提高与皮胶原的结合能力,提升成革品质。

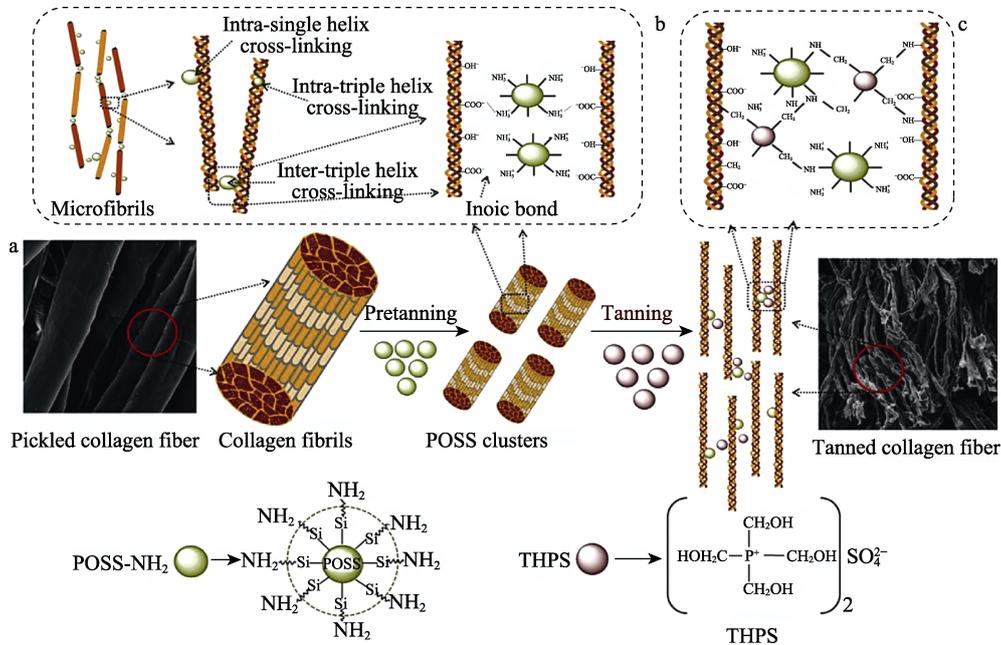


图 8 POSS-NH₂ 与 THPS 结合鞣制过程 (a); POSS-NH₂ 预鞣机理 (b); THPS 鞣制机理 (c)^[12]

Fig. 8 Combination tanning process with POSS-NH₂ and THPS (a); Pretanning mechanism of POSS-NH₂ (b); Tanning mechanism of THPS (c)^[12]

综上所述,无铬鞣制是未来皮革生产与科研的必然选择,为了便于对比分析,将近年来天然多糖类鞣剂(淀粉、纤维素等)以及纳米鞣剂(蒙脱土、水滑石等)的鞣制特点进行了对比,如表 1 所示。天然多糖类鞣剂可以通过调控分子尺寸大小,促进

其在皮内的均匀渗透,但是与皮胶原的交联度仍不足。纳米材料的刚性强,金属离子丰富,与皮胶原的交联稳定但渗透性相对较差。若将二者复合使用,有望实现优势互补,生产高质量的环保型皮革制品。

表 1 各种皮革无铬鞣剂的优缺点分析

Table 1 Contrast analysis of various chrome-free tanning agents

鞣剂种类	优点	缺点	皮胶原结合基团	参考文献
淀粉类	分子尺寸合适,与铬盐结合使用后,鞣革各项性能优异	不能单独作为一种鞣剂使用	羧基或氨基	[22-23]
海藻酸钠类	宽的相对分子质量分布,优异的渗透性与鞣制性能	阻碍后续工序阴离子材料的渗透	氨基	[28-30]
壳聚糖类	丰富的氨基使其鞣制后坯革等电点升高	原材料成本较高	羧基和氨基	[32-33]
纤维素类	对铬盐与铝盐有较好的掩蔽作用,三者结合使用鞣革性能优异	制备过程较为复杂	羧基和氨基	[36-37,39]
MMT 类	有效提高鞣革的力学性能和柔软度	渗透性能不佳	氨基	[41]
LDH 类	与胶原纤维交联度较高,不破坏其结构	鞣制后分布不均匀	羧基	[44-45]
POSS 类	有利于提高鞣革的丰满性和增厚率	鞣革等电点低	羧基	[12]
MOFs 类	应用潜力较大	鞣剂中金属活性位点暴露较少	羧基	[13,49]

3 结束语与展望

皮革行业的可持续发展一直是全球制革从业者及整个精细化工领域的关注重点,随着国际日益严格的铬排放标准,无铬鞣剂的开发及应用是大势所

趋。现阶段研究表明,天然多糖类和纳米材料类鞣剂能够赋予皮革制品一定的耐湿热稳定性、柔软度、机械性能等,且上述两类鞣剂鞣制后废液中的 COD、BOD 含量明显低于传统铬鞣废液,有望作为新一代绿色环保型鞣剂,然而其在丰满度、染色性

能及综合成本等方面仍存在不足, 尚不能完全取代铬鞣剂, 主要存在以下问题:

(1) 天然多糖类材料经醛基化改性后应用于鞣革, 易部分过度氧化成酸, 影响其鞣制效果。因此, 需在其氧化降解的过程中, 调控其分子尺寸以及醛基化程度, 避免其过度氧化。与此同时, 天然多糖类材料经酸化改性后, 往往需要结合一些金属盐才能实现较好的鞣制作用, 而金属盐又易导致皮表面过鞣, 且多数天然多糖鞣剂鞣制后坯革主体颜色偏黄, 对于白湿皮的鞣制仍存在技术挑战。此外, 相比于传统铬鞣, 其鞣制后成革的丰满性略有不足, 坯革等电点降低, 不利于后续工段中阴离子材料的渗透与结合, 易产生染色不均、易染花等问题。后期研发时, 可以尝试引入纳米材料或者改善合成条件等以提高鞣制后坯革的丰满度、白度及正电性等。

(2) 纳米复合鞣剂的研究过程中, 将 MMT、MOFs 等纳米材料用于皮革鞣制, 与皮胶原的交联度不足, 导致胶原纤维松散性较低, 不利于后续工段材料的渗透, 仍未达到理想的鞣制效果。后期纳米材料的鞣制重点应着眼于如何与皮胶原上的活性基团产生更多的牢固交联, 研究方向不在纳米材料本身, 而在于优化其结构, 增加与胶原的作用位点, 探究其与胶原的作用机理, 致力于提高二者间的共价交联, 而非弱的氢键、静电作用等。后期研发时, 通过调控纳米粒子的尺寸以及分散性, 同时配合引入一些天然多糖类材料, 有望提高其在皮胶原内的渗透与扩散, 进而增加与胶原的作用位点。

(3) 新型鞣剂材料的研制与其配套工艺的开发密不可分, 后期可以简化工艺, 创新旧工艺, 甚至颠覆传统工艺, 应积极开发适用于无铬鞣剂的工艺以及后续工序的材料(复鞣剂、加脂剂、染料等), 形成相对完善的无铬鞣体系, 从而在未来完全取代现有铬鞣系统。

总之, 传统皮革行业迫切需要转型升级, 实现绿色制革、清洁制革, 主体阶段在于鞣制的绿色化, 而天然多糖与纳米材料的结合使用, 有望减少铬鞣剂的用量甚至取缔铬鞣剂。未来无铬鞣制生产技术在理论、新材料、新技术的带动下定能够顺利解决生产需求与环境保护之间的矛盾问题。

参考文献:

- [1] MOKTADIR M A, AHMADI H B, SULTANA R, *et al.* Circular economy practices in the leather industry: A practical step towards sustainable development[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 251: 119737.
- [2] JIA X J, ZHANG C X, SADAQAT A C, *et al.* A salt-free pickling chrome tanning technology: Pretreatment with the collective polyoxyethylene diepoxy ether and urotropine[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118706.
- [3] UKHUREBOR K E, AIGBE U O, ONYANCHA R B, *et al.* Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 280: 111809.
- [4] WU B D, YU S Y, ZHANG G Y, *et al.* Role of complexation in the photochemical reduction of chromate by acetylacetone[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123306.
- [5] LIMA C G, MONTEIRO J L, DE MELO LIMA T, *et al.* Angelica Lactones: From biomass-derived platform chemicals to value-added products[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(1): 25-47.
- [6] RORRER J E, BELL A T, TOSTE F D. Synthesis of biomass-derived ethers for use as fuels and lubricants[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(13): 2835-2858.
- [7] JIANG Z C, GAO M, DING W, *et al.* Selective degradation and oxidation of hemicellulose in corn cob to oligosaccharides: From biomass into masking agent for sustainable leather tanning[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125425.
- [8] SATHISH M, MADHAAN B, SREERAM K J, *et al.* Alternative carrier medium for sustainable leather manufacturing—A review and perspective[J]. *Journal of cleaner production*, 2016, 112: 49-58.
- [9] MITCHELL M J, BILLINGSLEY M M, HALEY R M, *et al.* Engineering precision nanoparticles for drug delivery[J]. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2021, 20(2): 101-124.
- [10] LI Y (李运). Study of amphoteric vinyl polymer/inorganic nanocomposite tanning agent and its modification of collagen fiber[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2013.
- [11] JIA L, MA J Z, GAO D G, *et al.* Facile preparation approach of nanocomposite based on water-soluble polymer and layered double hydroxides for the enhancement of leather dyeing[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 152: 22-28.
- [12] GAO D G, WANG P P, SHI J B, *et al.* A green chemistry approach to leather tanning process: Cage-like octa (aminosilsesquioxane) combined with tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 229: 1102-1111.
- [13] HU H Y (胡浩岩), LYU S H (吕生华), LEI Y (雷颖), *et al.* Synthesis and tanning properties of Fe-based metal organic framework MIL-53-Fe[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 963-970.
- [14] WANG J C, DU W N, ZHANG Z T, *et al.* Biomass/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites: Advances in preparation strategies and performances[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(2): 49641.
- [15] SOO L B, ABDULLAH M, SOO T B, *et al.* Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 85: 57-82.
- [16] MA J Z, GAO D G, LYU B, *et al.* Study on PVP/C-MMT nanocomposite material via polymer solution-intercalation method[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2007, 22(6): 715-720.
- [17] GAO D G, CHENG Y M, WANG P P, *et al.* An eco-friendly approach for leather manufacture based on P(POSS-MAA)-aluminum tanning agent combination tannage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120546.
- [18] MA J Z, YANG N, GAO D G, *et al.* Layered double hydroxide/polymer supramolecule with different structures for leather multiperformance intensification[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(7): 2000195.
- [19] FENG X L, ZHANG X F, LI S Q, *et al.* Preparation of aminated fish scale collagen and oxidized sodium alginate hybrid hydrogel for enhanced full-thickness wound healing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 626-637.
- [20] DUAN X B (段徐宾), YAN W F (闫文飞), LI X (李幸), *et al.*

- Application progress of modified starch in leather manufacture process[J]. *China leather (中国皮革)*, 2017, 46(1): 27-32.
- [21] HAO D Y, WANG X C, LIU X H, *et al.* Chrome-free tanning agent based on epoxy-modified dialdehyde starch towards sustainable leather making[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(23): 9693-9703.
- [22] YU Y, LIN Y R, ZENG Y, *et al.* Life cycle assessment for chrome tanning, chrome-free metal tanning, and metal-free tanning systems[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(19): 6720-6731.
- [23] OZKAN C K, OZGUNAY H, AKAT H. Possible use of corn starch as tanning agent in leather industry: Controlled (gradual) degradation by H₂O₂[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 122: 610-618.
- [24] YU Y, WANG Y N, DING W, *et al.* Preparation of highly-oxidized starch using hydrogen peroxide and its application as a novel ligand for zirconium tanning of leather[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 823-829.
- [25] YU Y, ZENG Y, WANG Y N, *et al.* Inverse chrome tanning technology: A practical approach to minimizing Cr(III) discharge[J]. *Journal of American Leather Chemists Association*, 2020, 115(5): 176-183.
- [26] KRISTIANSEN K A, POTTHAST A, CRISTENSEN B E. Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties[J]. *Carbohydrate Research*, 2010, 345(10): 1264-1271.
- [27] KANTH S V, RAO J R, NAIR B U. Tanning with natural polymeric materials. Part II: Efficiency of dialdehyde sodium alginate as a bi-functional cross-linking agent[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists*, 2008, 92(2): 65-70.
- [28] DING W, ZHOU J F, ZENG Y H, *et al.* Preparation of oxidized sodium alginate with different molecular weights and its application for crosslinking collagen fiber[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1650-1656.
- [29] YANG H, LAN L, GU Z P, *et al.* Modification of collagen with a natural derived cross-linker, alginate dialdehyde[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102: 324-332.
- [30] DING W, YI Y, WANG Y N, *et al.* Preparation of a highly effective organic tanning agent with wide molecular weight distribution from bio-renewable sodium alginate[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(43): 12330-12335.
- [31] RODRIGUEZ M A, BARROSO L R, SANCHEZ M L. Collagen: A review on its sources and potential cosmetic applications[J]. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 2017, 17(1): 20-26.
- [32] DING W, PANG X Y, DING Z W, *et al.* Constructing a robust chrome-free leather tanned by biomass-derived polyaldehyde via crosslinking with chitosan derivatives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122771.
- [33] HUANG W L (黄婉丽), YANG Z H (杨紫涵), WANG Y N (王亚楠), *et al.* Preparation of dialdehyde chitosan and its application for crosslinking collagen fiber[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2021, 31(2): 1-5.
- [34] SHARMA A, THAKUR M, BHATTACHARYA M, *et al.* Commercial application of cellulose nano-composites—A review[J]. *Biotechnology Reports*, 2019, 21: e00316.
- [35] JIANG Z C, DING W, XU S, *et al.* A "Trojan horse strategy" for the development of a renewable leather tanning agent produced via an AlCl₃-catalyzed cellulose depolymerization[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(2): 316-321.
- [36] JIANG Z C, GAO M, REMON J, *et al.* On the development of chrome-free tanning agents: An advanced Trojan horse strategy using "Al-Zr-oligosaccharides" produced by the depolymerization and oxidation of biomass[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(7): 2640-2651.
- [37] JIANG Z C, XU S, DING W, *et al.* Advanced masking agent for leather tanning from stepwise degradation and oxidation of cellulose[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(11): 4044-4050.
- [38] DING W, YI Y, WANG Y N, *et al.* Peroxide-periodate co-modification of carboxymethylcellulose to prepare polysaccharide-based tanning agent with high solid content[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 224: 115169.
- [39] JAYRAJSINH S, SHANKAR G, AGRAWAL Y, *et al.* Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2017, 39: 200-209.
- [40] MAJIED K, AHMED A, BAKAR M, *et al.* Mechanical and thermal properties of montmorillonite-reinforced polypropylene/rice husk hybrid nanocomposites[J]. *Polymers*, 2019, 11(10): 1557.
- [41] BAO Y (鲍艳). Study on the tanning mechanism of vinylpolymer/montmorillonite nano-composite tannage[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2006.
- [42] MA J Z, YANG N, LI Y, *et al.* A cleaner approach to tanning process of cattle hide upper suede leather: Chrome-less polycarboxylate/montmorillonite nanocomposites as tanning agent[J]. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021, 28(29): 39014-39025.
- [43] PAN D, GE S S, TIAN J Y, *et al.* Research progress in the field of adsorption and catalytic degradation of sewage by hydrotalcite-derived materials[J]. *The Chemical Record*, 2020, 20(4): 355-369.
- [44] JIA L (贾璐). Synthesis and properties of amphoteric polymers/layered double hydroxide nanocomposites[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2019.
- [45] YANG N, MA J Z, SHI J B, *et al.* pH-triggered MgAlZr layered double hydroxides for modification of collagen fibers with enhanced thermal stability and UV resistance[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 198(7): 105827.
- [46] KUO S W, CHANG F C. POSS related polymer nanocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12): 1649-1696.
- [47] WANG P P (王平平). Preparation and tanning properties of POSS/polymer composite[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2019.
- [48] JIANG D N, CHEN M, WANG H, *et al.* The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 380(2): 471-483.
- [49] LV S H, LIU J R, HU H Y, *et al.* The preparation method of iron(III) heterocyclic organic acid complex tanning agent: CN108950102A [P]. 2018-12-07.