

# 三聚氯氰与氨基葡萄糖反应产物的鞣革性能

王旭洋<sup>1,2,3</sup>, 强西怀<sup>1,2,3\*</sup>, 谢超<sup>4</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 中国轻工业皮革清洁生产重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 四川德赛尔新材料科技有限公司, 四川 德阳 618000)

**摘要:** 以三聚氯氰和氨基葡萄糖为原料, 合成了 *N,O*-二-(4,6-二氯-1,3,5-三嗪基)-氨基葡萄糖 (CG)。通过 FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 对 CG 的结构进行了表征。并将其用于生皮鞣制实验, 以脱灰软化状态的绵羊皮为材料, 以单因素实验确定了适宜的鞣制工艺条件为: CG 鞣剂用量为 7.5% (以灰皮质量计, 下同), 并采用 30、40、45 °C 阶梯控温模式进行鞣制, 各温度对应下的鞣制时间为 1、1.5、2 h。结果表明, CG 初鞣的坯革收缩温度可达 78.9 °C, 革面洁白细腻, 身骨柔软; 坯革具有良好的染色性能, 经过染整的坯革也具有优异的卫生性能和物理机械性能。

**关键词:** 三聚氯氰; 氨基葡萄糖; 合成鞣剂; 无铬鞣制; 皮革化学品

中图分类号: TS529.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0433-07

## Tanning properties of reaction product of cyanuric chloride and glucosamine

WANG Xuyang<sup>1,2,3</sup>, QIANG Xihuai<sup>1,2,3\*</sup>, XIE Chao<sup>4</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Key Laboratory of Leather Cleaner Production, China National Light Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Sichuan Decision New Material Technology Co., Ltd., Deyang 618000, Sichuan, China)

**Abstract:** *N,O*-di-(4,6-dichloro-1,3,5-triazinyl)-glucosamine (CG) was synthesized from cyanuric chloride and glucosamine, characterized by FTIR and <sup>1</sup>HNMR, and then used for tanning. Taking delimed and softened sheepskin as example, the proper tanning conditions determined by single factor experiments were as follows: CG dosage 7.5% (based on the mass of the limed skin, the same below), tanning step temperature control mode of 30, 40 and 45 °C with tanning time 1, 1.5, and 2 h, respectively. The results showed that the shrinkage temperature of the CG tanned crust leather, delicate and soft, could be as high as 78.9 °C. Moreover, the GC tanned crust leather could be easily dyed, with the dyed crust leather exhibiting excellent hygiene as well as physical and mechanical properties.

**Key words:** cyanuric chloride; glucosamine; syntans; chrome-free tanning; leather chemicals

鞣制是一种将生皮转变为革的过程, 是皮革加工过程中最关键的一步<sup>[1-4]</sup>。自 1858 年 KNAPP 等发明铬鞣法以来, 皮革工业不断发展, 生皮鞣制技术已经变得十分成熟<sup>[5]</sup>。铬鞣法成为制革业中应用最广泛的无机鞣制方法<sup>[6]</sup>, 其卓越的鞣革性能、操作过程简单、成革出色等优点<sup>[7]</sup>得到业界的广泛认可。

但是铬鞣法在鞣制过程对铬的吸收不完全, 吸收率仅 60%~80%, 约鞣剂质量 30%的三价铬盐进入废水, 且皮革制品中也存在一定量游离的三价铬盐, 这些三价铬盐会被氧化成强毒性的六价铬盐。因此, 无铬鞣剂部分或全部代替铬鞣剂是顺应行业可持续发展的必然趋势, 同时也是当今皮革行业的重要研

究方向之一。

为适应当下环境形势, 科研人员研究无毒、性能优良的有机合成鞣剂并应用于皮革鞣制, 实施少铬鞣或无铬鞣结合鞣技术体系, 可促进皮革行业的可持续发展。荷兰斯塔公司推出的 Granofin F-90 鞣剂 (简称 F-90 鞣剂), 可以直接对软化皮鞣制, 简化了鞣制流程, 节省了时间, 但 Granofin F-90 单独鞣制的坯革湿热稳定性不理想<sup>[8]</sup>。Granofin F-90 的合成原料其一是三聚氯氰, 其三嗪环结构上的 3 个氯原子在一定的温度范围内都可以与羟基 (—OH)、氨基 (—NH<sub>2</sub>)、巯基 (—SH) 等基团发生取代反应, 而广泛应用于医药、活性染料<sup>[9]</sup>、表面活性剂<sup>[10]</sup>等领域, 基于此, 科研人员进行了无铬鞣剂的开发。姚庆达等<sup>[11]</sup>制备三聚氯氰改性烤胶用于牛皮的复鞣工艺, 坯革物理性能有所提高。游川锐等<sup>[12]</sup>将蛋白质、三聚氯氰、三聚氰胺缩聚所得的复合物用于牛皮的复鞣工艺, 成革性能良好。陈文龙等<sup>[13]</sup>以三聚氯氰为原料, 引入对氨基苯磺酸来接枝改性, 无水条件下合成了无铬鞣剂, 可有效提高坯革的收缩温度 ( $T_s$ ), 但坯革增厚率较低。刘豆等<sup>[14]</sup>、卢仕<sup>[15]</sup>、谢超等<sup>[16]</sup>、孙青永等<sup>[17]</sup>利用三聚氯氰和含胺物质成功地制备出了无铬鞣剂, 研究结果显示系列鞣剂具有良好的鞣制效应。

因此, 本文以具有良好生物降解性能的生物资源衍生物氨基葡萄糖盐酸盐为原料, 利用三聚氯氰的结构和反应特点合成了 *N,O*-二-(4,6-二氯-1,3,5-三嗪基)-氨基葡萄糖 (CG), 基于氨基葡萄糖的天然产物特性, 所制备的产物更具环境友好性, 由于氨基葡萄糖的双反应位点和较大的分子量, 使得该鞣剂对坯革有更好的交联作用和填充性。并探究了鞣剂用量、鞣制温度、鞣制时间对鞣革性能的影响, 由于三嗪环上氯原子的反应特点, 该鞣剂可以直接

对软化生皮进行鞣制, 为无铬鞣剂的开发及其应用提供理论支持。

## 1 实验部分

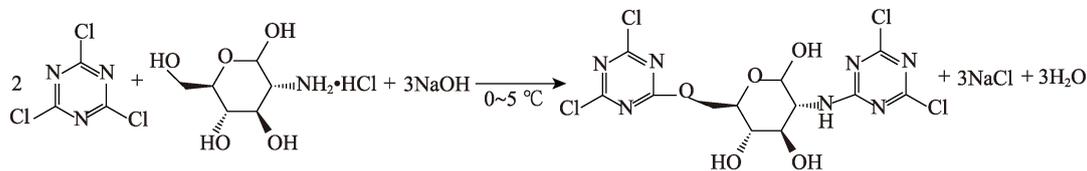
### 1.1 主要试剂与设备

三聚氯氰、氨基葡萄糖盐酸盐, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-9), 工业级, 淮南市科迪化工科技有限公司; 氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠, AR, 咸阳新泰仪器化玻有限公司; Granofin F-90 鞣剂, 工业级, 斯塔公司; 斯塔精细涂料 (苏州) 有限公司; 软化绵羊皮, 实验室自制<sup>[18]</sup>。

GSD 型不锈钢比色实验转鼓, 无锡市新达轻工机械有限公司; 数字式坯革收缩温度测定仪, 陕西科技大学阳光电子研究所; NMReady-100 核磁共振波谱仪, 苏州纽迈分析仪器股份有限公司; Vertex70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; VEGA3 SBH 扫描电子显微镜, 美国 Thermo Scientific 公司; vario EL cube 有机元素分析仪, 德国 Elementar 公司。

### 1.2 CG 的合成

称取 34 mL 去离子水于 250 mL 三口烧瓶中, 滴加 5 滴 AEO-9, 再称取 5.39 g (0.025 mol) 氨基葡萄糖盐酸盐和 9.22 g (0.05 mol) 三聚氯氰一并加入烧瓶, 通过冰水浴保持反应体系温度在 0~5 °C, 安装搅拌装置, 控制体系温度不变, 反应 8 h, 期间滴加 3 g 质量分数 30% 的 NaOH 水溶液, 将反应的 pH 稳定在 6.5 左右。将反应过后得到的乳白色液体在常温下真空抽滤, 得到的白色滤饼用 5 mL 去离子水和 15 mL 丙酮交替洗涤 5 次, 再将滤饼于常温下真空干燥 5 h 左右, 最后得到纯化的白色 CG 粉末 10.97 g, 产率 92.4%。CG 合成反应路线如下所示。



### 1.3 产物分析与表征

有机元素分析: 在室温下, 将适量 1.2 节中经过提纯的 CG 粉末真空干燥 24 h, 进样后, 设置向分析仪中通氦气 (载气) 和氧气 (助燃气), 样品在管内高温有氧条件下完全燃烧, 将苯磺酸作为标准物质, 根据燃烧并经还原后的气体产物 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>, 测定 C、N、H 元素含量; 再次进样, 只通氦气, 样品在管内高温裂解, 将苯甲酸作为标准物质, 根据经还原的气体产物 CO, 测定 O 元素含量。傅里

叶变换红外光谱 (FTIR) 分析: 取少量 CG 粉末, 采用 KBr 压片法制样, 在 400~4000 cm<sup>-1</sup> 波数下得到产物红外谱图。NMR 分析: 以 (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 为溶剂, TMS 作内标, 进行 <sup>1</sup>H NMR 测定。

### 1.4 鞣制工艺

取绵羊皮沿着背脊线对称取样 (20 cm×30 cm), 称重 (折算为灰皮状态的质量, 后续化料用量以此为基准) 并编号 (见图 1), 按照常规工艺操作<sup>[17]</sup>进行去酸。使生皮到脱灰软化皮状态, 然后进行鞣

制操作, 详细的鞣制工艺见表 1。通过单因素实验法, 分别控制鞣剂用量、鞣制时间、鞣制温度的实验参数, 以最后鞣制出的坯革收缩温度为主, 综合坯革物理外观性能指标, 优化鞣制工艺。

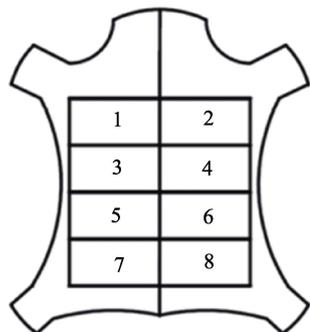


图 1 皮样块分割取样示意图  
Fig. 1 Sampling schematic diagram

表 1 鞣制工艺  
Table 1 Tanning processes

| 操作 | 材料   | 用量/% | 温度/°C | 时间/min | 备注     |
|----|------|------|-------|--------|--------|
| 水洗 | 水    | 200  | 25    |        |        |
| 鞣制 | 脱脂剂  | 0.2  |       | 30     | 排液     |
|    | 水    | 60   |       |        |        |
|    | 渗透剂  | 0.1  |       |        |        |
|    | CG   | $X$  | $T_1$ | $t_1$  |        |
|    | 水    | 20   |       |        |        |
| 提碱 | 碳酸氢钠 | 1~2  | $T_2$ | $t_2$  | pH=6.5 |
| 扩液 | 水    | 60   | $T_3$ | $t_3$  | 静置过夜   |

次日转 30 min, 出鼓搭马, 取样测收缩温度 ( $T_s$ )

注: ① $X$ 为 CG 鞣剂的用量; ② $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 是鞣制温度,  $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ 相应工艺操作时间; ③化料用量以灰皮质量计, 下同。

### 1.5 坯革染整工艺

将按表 1 初鞣所得的坯革搭马静置 1~2 d (保持水分体积分数在 40%~50%之间), 然后称重 (染整工艺用料计算的依据) 参照文献[16]进行染整处理, 待染整处理结束坯革进行自然干燥 1 d, 然后机械助软后取样实施基本的机械性能、透气和透水气性能测试。并与市场工业应用的同类型结构产品 Granofin F-90 鞣剂 (简称 F-90 鞣剂) 鞣制的坯革进行实验对比。具体染整工艺见表 2。

表 2 坯革染整工艺  
Table 2 Dyeing process of crust leather

| 操作   | 材料       | 用量/% | 温度/°C | 时间/min | 备注         |
|------|----------|------|-------|--------|------------|
| 水洗   | 水        | 200  | 25    | 30     | pH=6.5, 排液 |
| 染色加脂 | 水        | 150  |       |        |            |
|      | 直接红 23   | 2    |       |        |            |
|      | SE 合成加脂剂 | 10   | 50    | 60     |            |
| 固色   | 甲酸       | 1.0  | 40    | 60     | pH=4, 排液   |

收集废液, 搭马静置

## 1.6 坯革分析检测

### 1.6.1 坯革收缩温度测定

按照 QB/T 2713—2005 的方法, 用数字式坯革收缩温度测定仪测量 CG 鞣剂鞣后的坯革, 升温速率为 2 °C/min, 进行 4 次测量 (选择 2 个平行于纤维排列的样品, 2 个垂直于纤维排列的样品), 并取算术平均值作为坯革收缩温度 (精确至 0.1 °C)。

### 1.6.2 坯革感官及表面形貌测定

通过目测和接触来评价坯革的身骨特征和粒面色泽; 将坯革样品于 (-60±5) °C 冷冻干燥后, 对表面及纵截面喷金处理, 采用扫描电子显微镜对其表面的微观形貌进行测定。

### 1.6.3 坯革的基本力学机械性能测定

将经 CG 鞣剂鞣制后的坯革染整加工处理后, 按照 QB/T 2710—2005 和 QB/T 2711—2005 的方法, 分别测量坯革的抗张强度和撕裂强度。

### 1.6.4 坯革的透气性与透水气性能测定

分别依据 QB/T 2799—2006 和文献[19]测定坯革的透气性和透水气性能。

### 1.6.5 坯革的染色性能测定

按照文献[20]中方法测量和评判坯革染色过程中的上染率和染色废液色度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

#### 2.1.1 CG 鞣剂的 FTIR 谱图分析

目标产物 CG 和原料三聚氯氰的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, 3320  $\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 伸缩振动吸收峰; 1245  $\text{cm}^{-1}$  处为醚键的伸缩振动吸收峰; 1752  $\text{cm}^{-1}$  处为三嗪环上 C=N 的伸缩振动吸收峰; 1492、1049、852  $\text{cm}^{-1}$  处为三嗪环骨架的特征吸收峰<sup>[21]</sup>。相比三聚氯氰在 1496、1268 和 883  $\text{cm}^{-1}$  处三嗪环骨架的特征吸收峰, CG 的吸收峰红移, 表明三聚氯氰与氨基葡萄糖发生了反应。综上可知, 目标产物 CG 被成功制备。

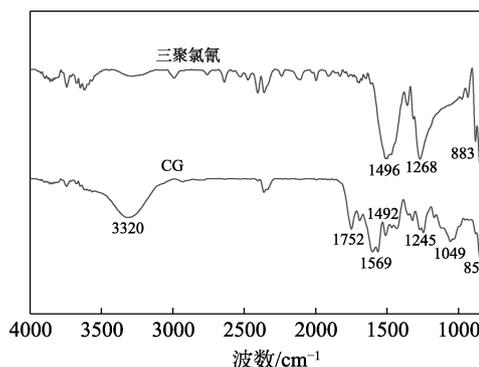


图 2 CG 和三聚氯氰的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CG and cyanuric chloride

2.1.2 CG 鞣剂的核磁共振谱图分析

CG 的 <sup>1</sup>HNMR 测试结果如图 3 所示。由图 3 可知, δ 4.70 为肟代试剂特征峰; δ 7.25 为同时与三嗪环和葡萄糖六元环相连—NH—上 H 的特征峰 (a); δ 3.90 为与醚键相邻—CH<sub>2</sub>—上 H 的特征峰 (b); δ 3.40、3.46、3.60、3.75、3.90 为葡萄糖六元环上一 CH 上 H 的特征峰 (i、g、h、f、j); δ 4.08、4.20、4.70 为—OH 上 H 的特征峰 (c、e、d)。综上可知, 目标产物已成功制备。

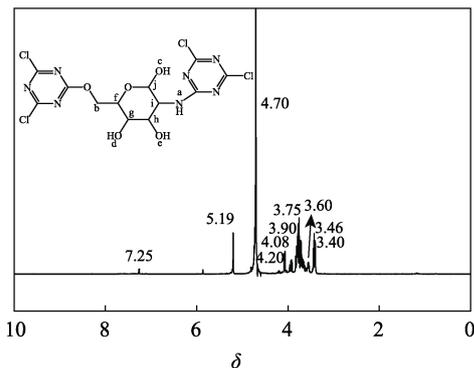


图 3 CG 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图  
Fig. 3 <sup>1</sup>HNMR spectra of CG

2.1.3 CG 的元素分析

目标产物 CG 的元素分析结果如表 3 所示。从表 3 可以看出, 合成产物 CG 鞣剂的各个元素的质量分数的理论计算值和实验值基本一致。再结合 FTIR、<sup>1</sup>HNMR 谱图结果可以证实, 目标产物 CG 被成功制备。

表 3 CG 的元素分析结果  
Table 3 Elementary analysis result of CG

| 元素名称 | 质量分数 (理论值) /% | 质量分数 (测试值) /% |
|------|---------------|---------------|
| C    | 30.31         | 30.46         |
| H    | 2.32          | 2.97          |
| O    | 16.84         | 18.24         |
| Cl   | 29.90         | 27.49         |
| N    | 20.63         | 20.84         |

2.2 鞣剂用量对坯革性能的影响

鞣剂通过化学反应与皮胶原纤维之间形成稳定的交联键, 进而提高坯革的收缩温度及耐化学作用, 提高裸皮的加工性和实用性, 在鞣制温度、时间以及 pH 等工艺条件一定时, 鞣剂的用量影响着鞣制时鞣剂的渗透压, 影响鞣剂在鞣革内的渗透与结合。在其他工艺条件参数一定的情况下 ( $T_1=25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=35\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_3=45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_1=120\text{ min}$ 、 $t_2=120\text{ min}$ 、 $t_3=120\text{ min}$ ), 探究了 CG 鞣剂用量对坯革收缩温度的影响, 结果见表 4。

表 4 不同鞣剂用量对坯革收缩温度的影响

Table 4 Effect of different tanning agent dosage on shrinkage temperature of crust leather

| 鞣剂用量/% | 收缩温度/ $^\circ\text{C}$ | 感官状态             |
|--------|------------------------|------------------|
| 0      | 62.3                   | 皮面青色, 皮身硬        |
| 3      | 71.0                   | 革面发青, 颜色不均, 革身扁薄 |
| 5      | 74.0                   | 革面颜色洁白, 身骨柔软     |
| 7.5    | 75.1                   | 革面洁白细腻, 身骨柔软     |
| 10     | 74.3                   | 革面洁白细腻, 身骨柔软     |
| 12.5   | 74.7                   | 革面粗糙, 颜色洁白, 身骨柔软 |

根据表 4 可知, 增加 CG 鞣剂的用量, 坯革的收缩温度升高。鞣剂用量较低时, 不满足鞣制需求, 还会产生明显的色差; 鞣剂用量增加, 坯革的质地变得更加柔软、革面更加洁白细腻。鞣剂用量在大于 7.5% 后, 坯革的收缩温度趋于稳定; 鞣剂用量达到 12.5% 时, 坯革粗糙感明显, 手感变差。综上, 该鞣剂最佳用量为 7.5%。

2.3 鞣制温度对鞣制效果的影响

2.3.1 渗透温度对鞣革性能的影响

三嗪环衍生物合成鞣剂鞣制工艺温度上一般分为 3 个阶段, 渗透温度、提碱温度、扩液温度<sup>[12]</sup>。图 4 展示了其他工艺条件参数一定时 ( $X=7.5\%$ 、 $T_2=35\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_3=45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_1=120\text{ min}$ 、 $t_2=120\text{ min}$ 、 $t_3=120\text{ min}$ ), 渗透温度对坯革收缩温度的影响。

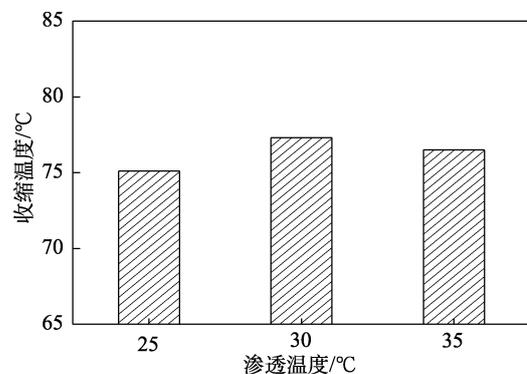


图 4 不同渗透温度下坯革的收缩温度  
Fig. 4 Shrinkage temperature of crust leather at different osmotic temperature

由图 4 可知, 当渗透温度控制在 30  $^\circ\text{C}$  时, 坯革收缩温度最高, 因为三聚氯氰环上第 2 个氯原子的反应温度一般在 20~40  $^\circ\text{C}$ <sup>[22]</sup>, 渗透温度在 35  $^\circ\text{C}$  时, 温度升高使得鞣剂的反应活性增强, 温度接近鞣剂分子上的氯原子与胶原的氨基反应的反应温度, 鞣剂提前结合在皮胶原表面, 造成渗透效果不佳。考虑实际生产应用, 渗透温度以 30  $^\circ\text{C}$  为宜。

2.3.2 提碱温度对鞣革性能的影响

CG 鞣剂分子上的三嗪环活性氯原子与胶原纤维上侧链氨基发生交联反应, 副产物氯化氢为酸性,

鞣制浴液 pH 会不断下降。而提碱操作通过改变鞣液 pH、提高鞣液温度促进鞣剂与胶原纤维活性基团反应的正向进行, 中和鞣剂与裸皮胶原结合产生的酸。图 5 展示了在其他工艺条件参数一定时 ( $X=7.5\%$ 、 $T_1=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_3=45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_1=120\text{ min}$ 、 $t_2=120\text{ min}$ 、 $t_3=120\text{ min}$ ), 提碱温度对鞣革性能的影响。

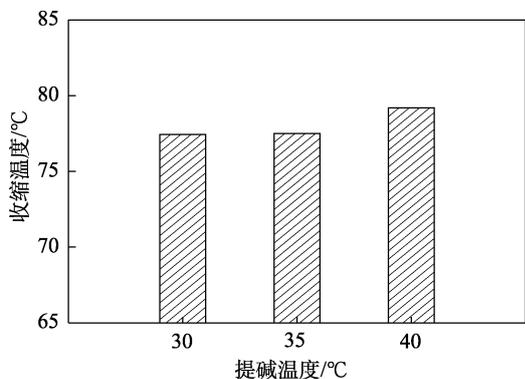


图 5 不同提碱温度下坯革的收缩温度

Fig. 5 Shrinkage temperature of crust leather at different basifying temperature

从图 5 可知, 提碱温度在 30、35 和 40 °C 的对比鞣制实验中, 在 40 °C 鞣剂鞣革的收缩温度达到最高, 说明温度越高鞣剂分子的反应活性越高。但考虑到制革过程实际操作的可行性, 鞣剂鞣制的提碱温度以 40 °C 为宜。

2.3.3 扩液温度对鞣革性能的影响

图 6 为当其他工艺条件参数一定时 ( $X=7.5\%$ 、 $T_1=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_1=120\text{ min}$ 、 $t_2=120\text{ min}$ 、 $t_3=120\text{ min}$ ), 扩液温度对收缩温度的影响。

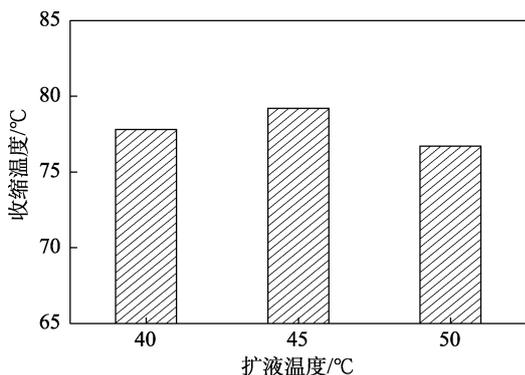


图 6 不同扩液温度下坯革的收缩温度

Fig. 6 Shrinkage temperature of crust leather at different liquid diffusion temperature

从图 6 可知, 扩液温度为 45 °C 鞣制后坯革的收缩温度最高, 鞣制效果最好。提碱后升高温度有利于鞣剂向皮内渗透和 CG 鞣剂与胶原氨基的结合反应, 超过一定温度后, 皮表面结合过快, 坯革粒面卷曲, 所以温度越高坯革的收缩温度越低。综上所述, 扩液温度以 45 °C 为宜。

2.4 鞣制时间对鞣革效果的影响

2.4.1 渗透时间对鞣制性能的影响

图 7 展示了在其他工艺条件参数一定时 ( $X=7.5\%$ 、 $T_1=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_3=45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_2=120\text{ min}$ 、 $t_3=120\text{ min}$ ) 渗透时间对收缩温度的影响。

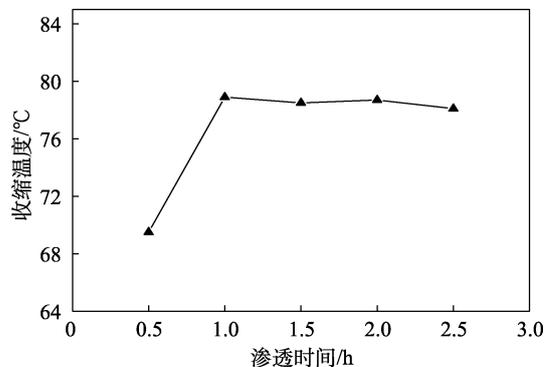


图 7 不同渗透时间下坯革的收缩温度

Fig. 7 Shrinkage temperature of crust leather under different osmotic time

从图 7 可知, 渗透时间为 1.0 h 时收缩温度最高, 且皮面柔软细腻, 此时鞣剂渗透效果满足生产需要; 而渗透时间大于 1.0 h 后, 由于鞣剂水解, 收缩温度缓慢下降。考虑鞣制过程操作的可行性和鞣后坯革的特征, 鞣剂渗透时间控制在 1.0 h 以内为宜。

2.4.2 提碱时间对鞣革性能的影响

提碱可以促进鞣剂分子与胶原纤维结合的正向进行, 提碱速度即提碱时间也会影响鞣剂在革内的分布。表 5 展示了其他工艺条件参数一定时 ( $X=7.5\%$ 、 $T_1=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_3=45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_1=60\text{ min}$ 、 $t_3=120\text{ min}$ ) 提碱时间对鞣制效果的影响。

从表 5 可以看出, 提碱时间为 0.5 h 时, 收缩温度较低, 粒面粗糙, 皮面颜色泛微黄; 提碱时间为 1.5 h 时, 坯革的收缩温度、感官性能达到稳定, 提碱时间在 1.5 h 与 2.0 h 鞣后坯革的鞣革性能基本一致。考虑鞣制过程中操作的可行性和经济性, 提碱时间以 1.5 h 为宜。

表 5 不同提碱时间下坯革的收缩温度

Table 5 Shrinkage temperature of crust leather under different basifying time

| 提碱时间/h | 收缩温度/°C | 感官性能              |
|--------|---------|-------------------|
| 0.5    | 71.0    | 粒面粗糙、涩感强, 皮面颜色泛微黄 |
| 1.0    | 76.3    | 革面洁白细腻、身骨柔软       |
| 1.5    | 78.9    | 革面洁白细腻、身骨柔软       |
| 2.0    | 78.4    | 革面洁白细腻、身骨柔软       |

2.4.3 扩液时间对鞣革性能的影响

图 8 展示了在其他工艺条件参数一定时 ( $X=$

7.5%、 $T_1=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_2=40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_3=45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_1=60\text{ min}$ 、 $t_2=90\text{ min}$ ), 扩液时间对鞣革性能的影响。

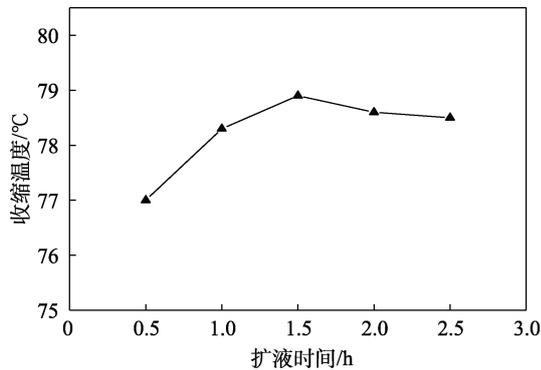


图 8 不同扩液时间下坯革的收缩温度

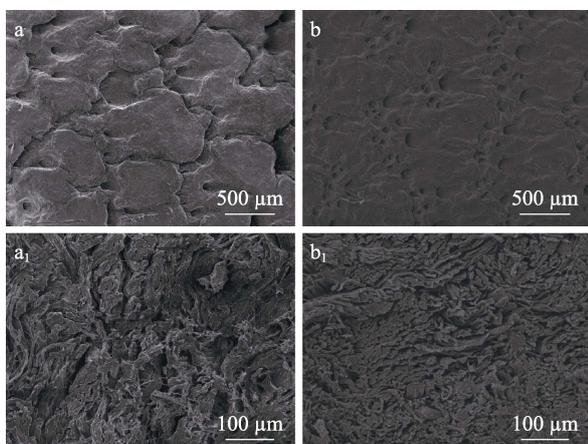
Fig. 8 Shrinkage temperature of crust leather under different liquid diffusion time

由图 8 可知, 当扩液时间增加时, 坯革的收缩温度先升高后降低, 当扩液时间超过 2.0 h 后, 收缩温度趋于稳定, 扩液时间超过 2.0 h 后反应结束, 且 2.0 h 反应更为彻底, 减少物料浪费。综上所述, 鞣制绵羊皮时以渗透 1.0 h、提碱 1.5 h、扩液 2.0 h 为宜。

综合 2.2~2.4 节, 当鞣剂用量为 7.5%, 渗透温度、提碱温度、扩液温度分别为 30、40、45  $^\circ\text{C}$ , 渗透时间、提碱时间、扩液时间分别为 1、1.5、2 h 时, 坯革收缩温度最高为 78.9  $^\circ\text{C}$ , 其后收缩温度也不发生大幅度变化。

### 2.5 坯革粒面及 SEM 分析

图 9 为绵羊皮用 CG 鞣剂鞣制 (以 CG 用量 7.5%, 鞣制温度分别为 30、40、45  $^\circ\text{C}$ , 鞣制时间分别为 1.0、1.5、2.0 h 的工艺按表 1 流程进行鞣制) 前后粒面及切面的 SEM 对比图。



a—生皮粒面; b—CG 鞣革粒面; a<sub>1</sub>—生皮切面; b<sub>1</sub>—CG 鞣革切面

图 9 坯革的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of crust leather

从图 9a、b 可知, 未经鞣制的绵羊皮粒面较为平滑, 孔隙较分散且立体感差; CG 鞣剂鞣坯革粒面细致, 孔隙纹路清晰且比较紧实, 粒面纤维相对扁平。分析认为是由于 CG 鞣剂分子与胶原纤维结合方式单一, 不会发生类似氨基树脂类鞣剂在纤维间的聚合反应<sup>[23]</sup>, 所以粒面相对扁平。对比切面图 (图 9a<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>) 纤维编制紧密情况可知, 未鞣制的皮块切面表面光滑, 纤维束较为紧实, 纤维分散程度差; 而经过 CG 鞣制的坯革切面, 纤维束具有较高的分散度, 纤维束之间没有明显聚集且纤维形态较鞣制前变细, 符合生皮鞣制前后变化的规律。

### 2.6 坯革的力学性能分析

撕裂强度和抗张强度都是评价坯革物理机械性能好坏的重要指标。表 6 为坯革的相关力学性能测试结果。从表 6 可以看出, CG 和 F-90 鞣制后的坯革在经过染色加脂后, 抗张强度和撕裂强度均达到了国家标准要求。同时, CG 对胶原纤维机械强度的提高较 F-90 明显。从鞣剂结构特征上看, 这是由于 CG 鞣剂与胶原纤维存在双点共价键交联结合, 而 F-90 鞣剂与胶原纤维主要属于单点共价键结合。另外, DTDHA [N,N'-二-(4,6-二氯-[1,3,5]-三嗪基)-2,6-二氨基己酸] 鞣剂与胶原纤维也存在双点共价键交联结合, 但 CG 鞣革样的抗张强度与撕裂强度均高于 DTDHA 鞣革样, 这是由于氨基葡萄糖为环状结构, 与三聚氯氰合成出的产物较赖氨酸相比稳定性更好; 此外氨基葡萄糖的分子量高于赖氨酸, 以氨基葡萄糖为原料合成的 CG 鞣剂鞣出的坯革具有更好交联作用和填充性, 所以宏观表现机械强度较高。

表 6 坯革的力学性能

Table 6 Mechanical properties of crust leather

|                           | 抗张强度/(N/mm <sup>2</sup> ) | 撕裂强度/(N/mm) |
|---------------------------|---------------------------|-------------|
| CG 鞣革样                    | 30.25                     | 68.37       |
| F-90 鞣革样                  | 20.56                     | 55.65       |
| DTDHA 鞣革样 <sup>[14]</sup> | 21.74                     | 62.83       |
| 国家标准                      | —                         | ≥20(I 型)    |

注: 国家标准 QB/T 1873—2010 中未给出具体数值。

### 2.7 坯革的透气性能及透水气性能分析

透气性和透水气性是皮革珍贵的卫生物理性能, 主要反映坯革纤维松散程度。坯革的透气性和透水气性见表 7。从表 7 可以看出, CG 鞣革的透气性为 2430.25 L/(m<sup>2</sup>·h), 透水气性为 248.36 g·m<sup>2</sup>/24 h, 坯革透过性良好; F-90 鞣革的透气性为 2340.76 L/(m<sup>2</sup>·h), 透水气性为 235.58 g·m<sup>2</sup>/24 h, 可见两种鞣剂鞣革的卫生性能数据相差不大, 说明两种鞣剂对坯革的纤维交联与松散的鞣制效应基本相当。

表 7 坯革的透气性和透水气性

|                               | CG 鞣革样  | F-90 鞣革样 |
|-------------------------------|---------|----------|
| 透气性/[L/(m <sup>2</sup> ·h)]   | 2430.25 | 2340.76  |
| 透水气性/(g·m <sup>2</sup> /24 h) | 248.36  | 235.58   |

## 2.8 坯革染色性能分析

表 8 展示了 CG 鞣革与 F-90 鞣革的染色性能。由表 8 可知,CG 鞣革对染料吸收性强,结合效果好,上染率高,其染色性能略强于 F-90 鞣革。这是由于从结构上看 CG 和 F-90 存在一定的两性离子特征,在一定程度上可以有效提高鞣后革纤维表面的正电性,有助于坯革对染料的吸收结合。但 CG 鞣剂染色性优于 F-90,这可能缘于结构中富余的羟基对染料的亲合作用。

表 8 坯革染色性能

Table 8 Dyeing properties of crust leather

|          | 上染率/% | 残液状态    |
|----------|-------|---------|
| CG 鞣革样   | 95.4  | 清明透亮、色浅 |
| F-90 鞣革样 | 93.6  | 鲜红浑浊、色深 |

## 3 结论

(1) 以生物质资源衍生物氨基葡萄糖盐酸盐与三聚氯氰为原料制备出 *N,O*-二-(4,6-二氯-1,3,5-三嗪基)-氨基葡萄糖 (CG), 通过 FTIR、<sup>1</sup>HNMR 和有机元素分析确定该产物被成功制得。

(2) CG 鞣剂可以直接对脱灰软化状态的绵羊皮鞣制,适宜的鞣制工艺条件为:CG 鞣剂用量为 7.5% (灰皮质量计),鞣制温度采用 30、40、45 °C 阶梯控温模式,对应时间分别为 1.0、1.5、2.0 h。鞣制出的坯革革面洁白柔软细腻,收缩温度可以达到 78.9 °C,具有良好的染色性能、卫生性能及力学性能。

(3) CG 是一种具有良好鞣制效果和应用前景的新型有机合成鞣剂,研究结果可为开发新型无铬鞣剂及鞣法在理论实践上提供参考。

### 参考文献:

[1] COVINGTON A D. Modern tanning chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 1997, 26(2): 111-126.

[2] FRANK A W, VAIL S L. The iodometric determination of P(III) in flame retardants for cotton part(III): Application of the method to THPOH/ammonia resin[J]. *Textile Research Journal*, 1987, 46(9): 691-695.

[3] XU J L (徐佳丽), ZOU M S (邹明师), WU Q S (吴求生), *et al.* Study on chrome-less tanning technology based a goatskin wet white leather[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*,

2016, 26(1): 38-42, 49.

[4] CHEN M M (陈苗苗), QIANG X H (强西怀), CHEN W (陈渭). Combination tannage of chrome-free tanning agent F-90 and chrome tanning agent[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2016, 45(2): 32-36.

[5] XUE S Y (薛思怡), WANG X C (王学川), YANG J (杨金), *et al.* Research status and progress of chrome-free tanning agents[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2021, 50(8): 94-99.

[6] LIAO L L (廖隆里). Tanning technology[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2003: 295-296.

[7] DING X L (丁晓良), SHAN Z H (单志华). Discussing again to nowadays chrome tanning agents[J]. *Leather and Chemicals (皮革与化工)*, 2019, 36(1): 8-14, 19.

[8] RENEKIN C, GAMALINO R, TEMMARK L, *et al.* Non-metallic tanning methods: CN102933725B[P]. 2013-02-13.

[9] MOOIBROEK T J, GAMEZ P. The s-triazine ring, a remarkable unit to generate supramolecular interactions[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, 360(1): 381-404.

[10] OH M J, KIM J P, KOH J. Synthesis of heteromultifunctional dye resist agents containing chloro-s-triazine and  $\alpha$ -bromoacrylamide and their dye-resist properties in wool fabrics[J]. *Coloration Technology*, 2006, 122: 227-232.

[11] YAO Q D (姚庆达), JIA X Q (贾喜庆), TANG Y (唐渊), *et al.* Synthesis and retanning properties of chlorinated cyanine modified quebracho extract[J]. *Leather and Chemicals (皮革与化工)*, 2019, 36(1): 1-7.

[12] YOU C R (游川锐), MA D (马颀), SHAN Z H (单志华). Application of modified protein retanning agent with little water[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2019, 29(5): 46-49.

[13] CHEN W L (陈文龙), LIU D L (刘东磊), LONG Z Z (龙忠珍), *et al.* Anhydrous synthesis and tanning property of triazine tanning agent[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2022, 32(6): 45-51.

[14] LIU D (刘豆), QIANG X H (强西怀), HU Y (卢滢). Synthesis and tanning properties of *N,N'*-di-(4,6-dichloro-[1,3,5]-triazin-2-yl)-2,6-diaminohexanic acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(1): 136-141, 148.

[15] LU S (卢仕). Synthesis and properties of active chlorine organic tanning materials[D]. Wenzhou: Wenzhou University (温州大学), 2017.

[16] XIE C (谢超), QIANG X H (强西怀). Preparation and tanning properties of a cationic synthetic tanning agent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 389-395.

[17] SUN Q Y (孙青永), ZHOU Y J (周玉建), DING X B (丁学斌), *et al.* Synthesis and application of formaldehyde free triazine derivatives TPR[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2021, 50(2): 1-6.

[18] WEI S L (魏世林), LIU Z H (刘镇华), WANG H R (王鸿儒). Tanning technology[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2012: 155.

[19] LUO X M (罗晓民), DING S L (丁绍兰), ZHOU Q F (周庆芳). Physical and chemical analysis of leather[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2013: 304-315.

[20] PICCIN J S, GOMES C S, FERIS L A, *et al.* Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183: 30-38.

[21] HUANG Z C (黄子宸), HOU T T (侯婷婷), YE K (叶凯), *et al.* Synthesis and characterization of monochloro-s-triazine derivative containing carboxyl and sulfonate groups[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2017, 45(15): 57-58, 78.

[22] YU L D (俞力栋). Preparation of cyanuric chloride modified phenolic synthetic tanning agent and research on the tanning properties of its products [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2020.

[23] CHEN W Y (陈武勇), LI G Y (李国英). Tanning chemistry[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2018: 259-260.