

皮革化学品

## 催化剂对双氧水氧化淀粉-锆配合物结构 及鞣制性能的影响

余 跃<sup>1</sup>, 王亚楠<sup>1,2\*</sup>, 丁 伟<sup>1,3</sup>, 周建飞<sup>1</sup>, 石 碧<sup>1,2</sup>

(1. 四川大学 制革清洁技术国家工程实验室, 四川 成都 610065; 2. 四川大学 皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065; 3. 四川亭江新材料股份有限公司, 四川 什邡 618412)

**摘要:** 分别用钨酸盐、偏钒酸盐和铜-铁盐催化双氧水氧化淀粉, 制得氧化淀粉配体, 测定了氧化淀粉的氧化度和双氧水分解率, 采用核磁共振碳谱、红外光谱和凝胶渗透色谱等分析了氧化淀粉的官能团结构和相对分子质量。考察了氧化淀粉-锆配合物的鞣制性能。铜-铁盐可催化葡萄糖单元 C-2, C-3 和 C-6 位的羟基氧化为羰基和羧基, 同时打断  $\alpha$ -1, 4-糖苷键, 制得低相对分子质量 (14628)、高氧化度 (72.5%) 的氧化淀粉, 用作配体可明显提高锆配合物在皮革中的分布均匀度 (97.8%) 和结合量 ( $ZrO_2$  质量分数 8.0%), 皮革收缩温度达 89.7 °C, 鞣制效果最佳。钨酸盐催化氧化淀粉的相对分子质量高 (465095), 氧化度低 (15.0%), 形成的锆配合物鞣制性能差。偏钒酸盐催化氧化淀粉的鞣制性能介于上述两者之间。

**关键词:** 催化剂; 双氧水; 氧化淀粉; 制革; 锆鞣; 皮革化学品

中图分类号: TS23; TS543 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1928-07

## Effect of Catalyst on Structure of Hydrogen Peroxide Oxidized Starch and Its Performance as a Ligand in Zirconium Tanning of Leather

YU Yue<sup>1</sup>, WANG Ya-nan<sup>1,2\*</sup>, DING Wei<sup>1,3</sup>, ZHOU Jian-fei<sup>1</sup>, SHI Bi<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 3. Sichuan Tingjiang New Material, Inc., Shifang 618412, Sichuan, China)

**Abstract:** Oxidation of starch with hydrogen peroxide was catalyzed by tungstate, metavanadate and copper-iron salts, respectively. The oxidation degree of oxidized starch and the decomposition rate of hydrogen peroxide were determined. The functional groups and relative molecular weight of oxidized starch were characterized by <sup>13</sup>CNMR, FTIR, gel permeation chromatography (GPC) and so on. The tanning performance of oxidized starch as a ligand for zirconium tanning of leather was investigated. The hydroxyl groups at the positions C-2, C-3 and C-6 in the glucose unit were oxidized to carbonyl and carboxyl groups, and the  $\alpha$ -1, 4-glycosidic bonds were broken during oxidation using copper-iron salts as catalyst. Subsequently, the oxidized starch with a relatively low molecular weight (14628) and a high oxidation degree (72.5%) was used as a ligand of zirconium tanning agent. The Zr distribution (97.8%) and fixation [ $w(ZrO_2)=8.0\%$ ] in leather were remarkably improved, and the shrinkage temperature of leather reached 89.7 °C, leading to better tanning performances. Oxidized starch by using tungstate as catalyst had a higher molecular weight (465095) and a lower oxidation degree (15.0%), and was poorer in tanning performances when it coordinated with zirconium salt. While, the tanning performances of oxidized starch obtained by using metavanadate as catalyst was between the above two kind of oxidized starch.

**Key words:** catalyst; hydrogen peroxide; oxidized starch; leather-making; zirconium tanning; leather chemicals

收稿日期: 2017-09-08; 定用日期: 2018-02-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170727

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0308500); 四川大学德阳校市科技合作专项资金 (XSHZ201613)

作者简介: 余 跃 (1991—), 男, 博士生。联系人: 王亚楠 (1986—), 男, 副教授, E-mail: wangyanan@scu.edu.cn。

**Foundation items:** National Key Research and Development Program of China (2017YFB0308500); Special Program for Science and Technology Cooperation between Sichuan University and Deyang City (XSHZ201613)

淀粉作为一种天然高分子, 因资源丰富、价格低廉、毒性低、易生物降解等特点, 已成为重要的工业原料<sup>[1]</sup>。氧化淀粉属于变性淀粉的一种, 它通过氧化反应将淀粉上的羟基转化为羰基或羧基而制得。与淀粉相比, 氧化淀粉具有水溶性好、活性基团多、反应活性强等优点, 有望作为一种绿色皮革化学品, 应用于制革工业中<sup>[2]</sup>。Kanth 等用高碘酸盐氧化制备的双醛淀粉富含醛基, 可与胶原发生交联<sup>[3]</sup>, 用于皮革鞣制工序<sup>[4]</sup>, 但其相对分子质量通常在几十万以上, 难以均匀渗透到皮革内部, 故鞣性较差; 单志华等用次氯酸钠和双氧水等氧化制备的轻度氧化淀粉中含有少量羰基和羧基, 几乎没有鞣性, 但仍保持较大的分子尺寸, 可用于皮革复鞣填充工序, 提高皮革丰满性<sup>[5-6]</sup>; 王学川等用浓硝酸氧化制备的深度氧化淀粉相对分子质量仅为 1000~3000, 羧基质量分数在 10% 左右, 可与铬、铝盐配位鞣制, 改善皮革的手感和力学性能<sup>[7-8]</sup>。本课题组前期以双氧水为氧化剂, 在高温和高双氧水用量下氧化制备了深度氧化淀粉, 其羰基和羧基质量分数之和达到 70% 以上, 作为配体与铅盐配位可形成稳定性较高的配合物鞣剂。该配体在铅鞣初期可适当降低铅盐与皮胶原纤维的反应活性, 促进铅盐在皮中的渗透和均匀分布, 而在铅鞣后期通过配聚作用可形成相对分子质量较大的鞣性单元, 增强配合物鞣剂在皮胶原纤维间的交联和填充作用, 从而提升了坯革的物理和感官性能, 克服了传统铅鞣革粒面粗糙、革身僵硬的缺陷<sup>[9]</sup>。但前期工作仅研究了铜-铁复合催化剂对淀粉氧化的影响。事实上, 钨酸盐、偏钒酸盐等均可用于催化淀粉氧化。不同催化剂作用下淀粉的氧化机理存在显著差异, 铜-铁复合催化剂通过催化双氧水产生活性羟基自由基实现淀粉氧化<sup>[10]</sup>; 钨酸盐通过催化双氧水形成过氧化钨酸盐中间体作用于淀粉, 实现氧化<sup>[11]</sup>; 偏钒酸盐则通过  $\text{VO}_3^-$  和  $\text{VO}_2^+$  之间的价态转换催化双氧水进行淀粉氧化<sup>[12-13]</sup>。这必将直接影响氧化淀粉的化学结构、分子尺寸和配位性能, 从而影响铅配合物的鞣制效果。

目前, 鞣制用氧化淀粉配体的构效关系尚不明确。因此, 本文进一步探讨了在高温和高双氧水用量下铜-铁盐、钨酸盐和偏钒酸盐等不同催化剂对双氧水氧化淀粉的影响, 分析了氧化产物的氧化程度、氧化位点、相对分子质量等结构参数, 并考察了氧化淀粉-铅配合物鞣剂的鞣革性能, 为鞣制用氧化淀粉配体的制备及应用提供了理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

玉米淀粉、双氧水(质量分数 30%)、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、盐酸羟胺、氢氧化钠、碘化钾、硫代硫酸钠、重水、溴化钾、硝酸, AR, 成都市科龙化工试剂厂; Amberlite IR120 氢型强酸性阳离子交换树脂, 美国 Sigma 公司; 鞣制实验所用氯化钠、硫酸铅、小苏打、FG-B 非离子表面活性剂、NL-20 中和复鞣剂和 MB 加脂剂均为工业级, 市售。

ZDJ-5 自动电位滴定仪, 上海仪电科学仪器股份有限公司; LGJ-30F 冷冻干燥机, 宁波新艺超声设备有限公司; Avance II 400 MHz 核磁共振波谱仪, Avance III 500 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; Viscotek 270max 凝胶色谱仪, 英国 Malvern 公司; SPM-9600 原子力显微镜, 日本 Shimadzu 公司; UV-1800PC 紫外-可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; GSD 不锈钢转鼓, 无锡新达轻工机械有限公司; MSW-YD4 数字式皮革收缩温度测定仪, 陕西科技大学; CM1950 冷冻切片机, 德国 Leica 公司; Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司; Pro X 台式扫描电镜, 荷兰 Phenom 公司; GT-303 皮革软度测试仪、AI7000-S 拉力试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司; MY-3130-A2 厚度仪, 铭禹电子科技有限公司; GX-5071 皮革龟裂试验机, 东莞市高鑫检测设备有限公司。

### 1.2 不同催化剂作用下氧化淀粉的制备

分别称取 40 g 淀粉和 320 g 蒸馏水于 5 个 1000 mL 三口烧瓶中, 在机械搅拌下、于 90 °C 水浴中糊化 20 min。然后降温至 80 °C, 分别加入 40 mg  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 Cu-Fe 复合催化剂(8 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 32 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 待搅拌均匀后, 加入 80 g 双氧水(质量分数 30%) 反应 4 h, 其间分别于 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 h 取样测定双氧水分解率。最终获得不同催化剂作用下的氧化淀粉, 并命名为  $\text{WO}_4$ 、 $\text{VO}_3$ 、Cu、Fe 和 Cu-Fe 实验组氧化淀粉。另外, 按照上述实验步骤, 但不加催化剂, 制得对照组氧化淀粉, 测定各氧化淀粉的氧化度。

### 1.3 氧化度的测定

氧化度定义为氧化淀粉中羰基和羧基质量分数的总和。依照参考文献[9]的方法,分别采用盐酸羟胺法和酸碱滴定法测定氧化淀粉中羰基和羧基的质量分数,然后计算氧化度。

### 1.4 双氧水分解率的测定

依照参考文献[9]所述碘量法测定反应体系的双氧水分解率。

### 1.5 核磁共振波谱分析

将氧化淀粉样品进行真空冷冻干燥后,取 100 mg 溶解于 0.55 mL 的 D<sub>2</sub>O 中,并用 Avance II 400 MHz 核磁共振波谱仪测定 <sup>13</sup>CNMR 谱。原玉米淀粉样品(固体)用 Avance III 500 MHz 核磁共振波谱仪测定 <sup>13</sup>CNMR 谱。

### 1.6 红外光谱分析

取原淀粉和氧化淀粉冻干样品,分别与 KBr 混合压片,于波数 500~4000 cm<sup>-1</sup> 内进行红外光谱分析。

### 1.7 相对分子质量测定

原淀粉和氧化淀粉的相对分子质量及其分布依照参考文献[9]所述凝胶色谱法进行测试。原淀粉质量浓度为 10 g/L,氧化淀粉质量浓度为 50 g/L。

### 1.8 原子力显微镜分析

用蒸馏水配制质量浓度为 200 mg/L 的原淀粉和氧化淀粉溶液,然后分别取 3 μL 样品溶液,滴加于云母片上,自然干燥 24 h,用原子力显微镜的轻敲模式进行观察<sup>[14]</sup>。

### 1.9 氧化淀粉与锆盐的配位反应分析

配制硫酸锆溶液(Zr<sup>4+</sup>质量浓度 1 g/L)、氧化淀粉溶液(1 g/L)和氧化淀粉-锆配合物溶液(含 1 g/L Zr<sup>4+</sup>和 1 g/L 氧化淀粉)。将上述溶液于 200~500 nm 波长内进行紫外-可见光谱扫描。另取 20 mL 硫酸锆溶液和氧化淀粉-锆配合物溶液,分别用 0.1 mol/L NaOH 溶液缓慢滴定至出现沉淀,记录沉淀出现时的 pH,即为沉淀 pH。

### 1.10 锆鞣实验

取 4 块挤水后的浸酸牛皮(简称酸皮,50 cm × 30 cm),称重并测定厚度,按下述工艺条件在转鼓中进行鞣制实验:向 4 个转鼓中分别加入 1 块酸皮,100%水(以酸皮质量计,下同)、14% NaCl 和 17.3% Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O。然后,加入 4.8% 不同组别的氧化淀粉(分别为 WO<sub>4</sub>、VO<sub>3</sub>、Cu-Fe 实验组和对照组氧化淀粉);转 3 h 后,用小苏打提碱至 pH=3.8,再加入 400%水,40 °C 转 2 h,停鼓过夜。次日转 0.5 h 后取样。用收缩温度仪测定锆鞣革样品的收缩温度。用冷冻切片机将锆鞣革样品均匀剖分为 3 层(粒面

层、中间层和肉面层),102 °C 烘干至恒重,取适量样品用硝酸和双氧水消解至溶液无色透明,不含固体杂质,用 ICP-OES 测定锆的质量分数,然后计算各层样品中 ZrO<sub>2</sub> 的质量分数。锆分布均匀度按式(1)计算<sup>[15]</sup>:

$$\text{均匀度}\% = \frac{2 \times \text{中间层 ZrO}_2 \text{ 的质量分数}}{\text{粒面层 ZrO}_2 \text{ 的质量分数} + \text{肉面层 ZrO}_2 \text{ 的质量分数}} \times 100 \quad (1)$$

锆鞣革搭马 24 h 后,挤水并测定厚度,按式(2)计算增厚率<sup>[16]</sup>:

$$\text{增厚率}\% = \frac{\text{锆鞣革厚度} - \text{酸皮厚度}}{\text{酸皮厚度}} \times 100 \quad (2)$$

用冷冻干燥机将锆鞣革冻干,然后用扫描电镜观察皮革纵切面的纤维分散程度。将锆鞣革削匀至 1 mm 厚,按常规工艺条件中和、加脂和干整理<sup>[17]</sup>,用软度测试仪测定坯革的柔软度,用拉力试验机测定坯革的抗张强度和撕裂强度,用龟裂试验机测定坯革的崩裂强度。

## 2 结果与讨论

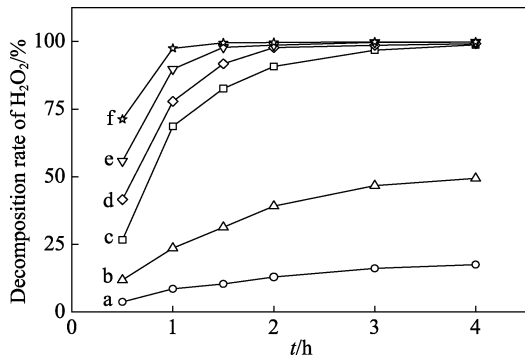
### 2.1 催化剂类型对淀粉氧化度的影响

不同催化剂对淀粉氧化度的影响如表 1 所示,催化剂类型对双氧水分解率的影响见图 1。与不加催化剂的对照组相比,催化剂的加入可以显著提高淀粉的氧化度。其中,Cu-Fe 组氧化度最高(72.5%),其次是 Cu 组和 Fe 组(60%以上)。Cu(II)和 Fe(II) 均能催化双氧水产生活性羟基自由基,羟基自由基对淀粉具有很强的氧化作用,而且 Cu(II)和 Fe(II) 共同使用时,催化作用还能得到增强,激发双氧水产生更多的羟基自由基,从而提高淀粉的氧化度<sup>[10]</sup>。由于催化机理相同,氧化度相近,故后续实验中仅选择 Cu-Fe 组进行研究。钨酸盐的催化机理是与双氧水形成过氧化钨酸盐中间体,再作用于淀粉实现氧化<sup>[11]</sup>,其过程并不产生自由基。在高双氧水用量(淀粉质量的 60%)下,WO<sub>4</sub> 组的双氧水分解率不足 50%(见图 1),使得产物氧化度仅为 15.0%,可见大量双氧水未被消耗并发挥氧化作用。VO<sub>3</sub> 组的氧化度(38.7%)介于 Cu-Fe 组和 WO<sub>4</sub> 组之间,偏钒酸盐通过 VO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 VO<sub>3</sub><sup>2-</sup>之间的价态转换催化双氧水进行氧化反应,双氧水起到供氧及再生 VO<sub>3</sub><sup>-</sup>的作用<sup>[12,13]</sup>,虽然最终双氧水彻底分解(图 1),但其氧化作用较羟基自由基弱,使得产物氧化度并不高。综上可知,催化剂的加入可以提高双氧水的分解率,并提高淀粉的氧化度。在不同催化剂的作用下,可制得氧化度不同的氧化淀粉,其结构和鞣制性能必然也有所差异,这些结果将在后续小节中进行讨论。

表 1 催化剂类型对淀粉氧化度的影响

Table 1 Effect of catalyst type on the oxidation degree of starch

	对照	WO <sub>4</sub>	VO <sub>3</sub>	Fe	Cu	Cu-Fe
氧化度/%	8.9	15.0	38.7	61.5	64.1	72.5



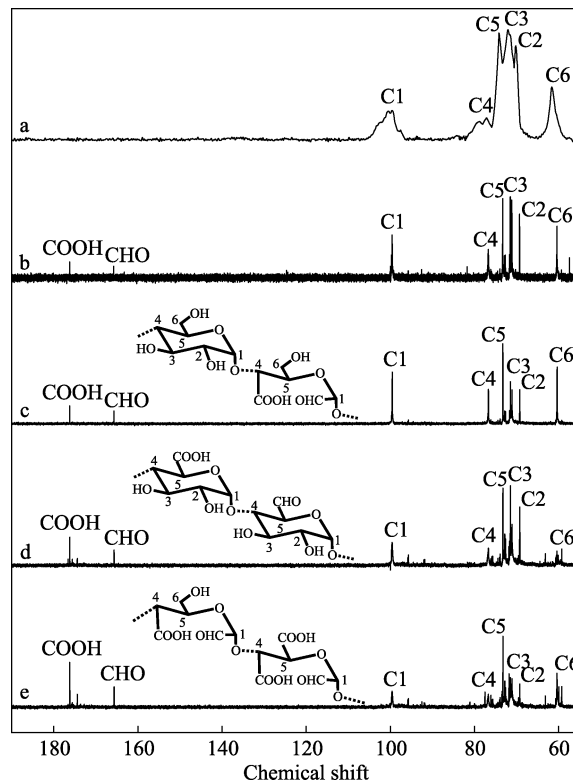
a—对照; b—WO<sub>4</sub>; c—VO<sub>3</sub>; d—Fe; e—Cu; f—Cu-Fe

图 1 催化剂类型对双氧水分解率的影响

Fig. 1 Effect of catalyst type on the decomposition rate of hydrogen peroxide

2.2 催化剂类型对氧化淀粉化学结构的影响

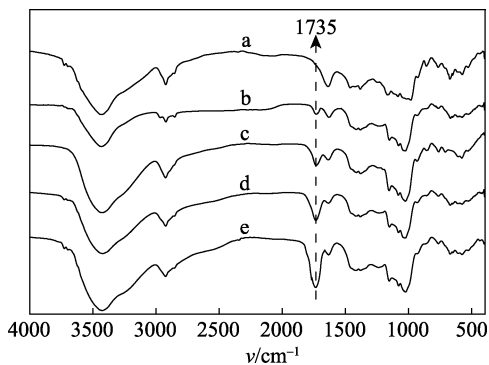
原淀粉和氧化淀粉的 <sup>13</sup>CNMR 图如图 2 所示, 原淀粉和氧化淀粉的红外光谱见图 3。由于各组氧化淀粉在 δ 73 处 (C-5 信号) 强度基本保持稳定, 故以氧化淀粉中各碳原子与 C-5 的信号强度之比 (表 2) 来判定各碳原子的相对质量分数。相较于原淀粉, 氧化淀粉在 δ 166 和 δ 176 处出现两个新的峰, 分别归属于淀粉氧化后产生的羰基和羧基<sup>[18]</sup>, 且由以氧化淀粉中各碳原子与 C-5 的信号强度比得出羰基和羧基质量分数的大小顺序为 Cu-Fe 组>VO<sub>3</sub> 组>WO<sub>4</sub> 组>对照组, 这与 2.1 节中氧化度的测定结果相符。另外, 从图 3 也可以看出, 相较于原淀粉, 氧化淀粉于 1735 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的特征吸收峰, 归属于淀粉分子中新生成的羰基和羧基<sup>[19]</sup>, 同样证明了氧化反应已经发生。原淀粉中 C 的化学位移 60、69、71、73、77 和 100 分别对应于葡萄糖单元中的 C-6、C-2、C-3、C-5、C-4 和 C-1<sup>[20]</sup>。经过氧化后, WO<sub>4</sub> 组 C-2 和 C-3、VO<sub>3</sub> 组 C-6 以及 Cu-Fe 组 C-2、C-3 和 C-6 的相对信号强度 (表 2) 相比如对照组均有降低, 表明 WO<sub>4</sub> 组淀粉的羟基氧化成羰基和羧基主要发生于 C-2 和 C-3 位, VO<sub>3</sub> 组氧化主要发生于 C-6 位, Cu-Fe 组氧化则会发生于 C-2、C-3 和 C-6 位。此外, VO<sub>3</sub> 组和 Cu-Fe 组 C-1 和 C-4 的相对信号强度也显著降低, 表明这两组淀粉葡萄糖单元间的 α-1,4-糖苷键在氧化后断裂较严重, 其相对分子质量很可能会大幅度降低。因此, 在不同催化体系中, 淀粉的氧化机理各异, 氧化产物虽然都含羰基和羧基, 但其氧化位点不同, 结构差别较大。



a—原淀粉; b—对照; c—WO<sub>4</sub>; d—VO<sub>3</sub>; e—Cu-Fe

图 2 原淀粉和氧化淀粉的 <sup>13</sup>CNMR 图

Fig. 2 <sup>13</sup>CNMR spectra of native starch and oxidized starch



a—原淀粉; b—对照; c—WO<sub>4</sub>; d—VO<sub>3</sub>; e—Cu-Fe

图 3 原淀粉和氧化淀粉的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of native starch and oxidized starch

表 2 氧化淀粉 <sup>13</sup>CNMR 谱中各碳原子与 C-5 的信号强度比  
Table 2 Signal intensity ratios of various carbon atoms to C-5 in the <sup>13</sup>CNMR spectra of oxidized starch

	C-1 /C-5	C-2 /C-5	C-3 /C-5	C-4 /C-5	C-6 /C-5	CHO /C-5	COOH /C-5
对照	0.54	0.80	1.02	0.33	0.65	0.14	0.21
WO <sub>4</sub>	0.65	0.43	0.52	0.43	0.71	0.16	0.22
VO <sub>3</sub>	0.30	0.76	1.03	0.22	0.18	0.20	0.36
Cu-Fe	0.22	0.33	0.42	0.18	0.48	0.29	0.63

2.3 催化剂类型对氧化淀粉相对分子质量的影响

淀粉在氧化过程中, 除了葡萄糖单元上的羟基被氧化外, 也伴随着 α-1,4-糖苷键的断裂<sup>[21]</sup>, 即发生了降解, 原淀粉和氧化淀粉的相对分子质量见表 3。

表 3 原淀粉和氧化淀粉的相对分子质量

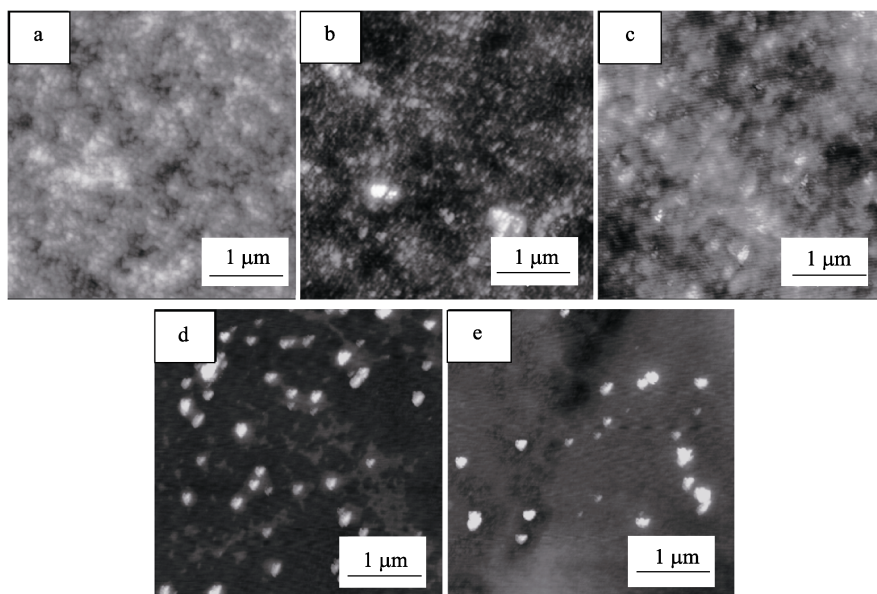
Table 3 Relative molecular weight of native starch and oxidized starch

	重均相对分子质量 ( $M_w$ )	数均相对分子质量 ( $M_n$ )	相对分子质量分布指数 ( $M_w/M_n$ )
原淀粉	1011000	200919	5.03
对照	61391	24679	2.49
WO <sub>4</sub>	465095	204951	2.27
VO <sub>3</sub>	28278	15468	1.81
Cu-Fe	14628	10051	1.46

从表 3 可以看出, 相较于原淀粉, 氧化淀粉的重均相对分子质量 ( $M_w$ ) 和数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 均有所降低, 不同催化剂作用下氧化淀粉相对分子质量的大小顺序为 Cu-Fe 组 < VO<sub>3</sub> 组 < 对照组 < WO<sub>4</sub> 组 < 原淀粉。Cu-Fe 和 VO<sub>3</sub> 催化体系对淀粉  $\alpha$ -1,4-糖

苷键的断裂作用较强, 相对分子质量大幅降低。而 WO<sub>4</sub> 催化体系对淀粉  $\alpha$ -1,4-糖苷键的断裂作用较弱, 反应以葡萄糖单元内的羟基氧化为主。该结果与 2.2 中 <sup>13</sup>CNMR 分析结果一致。另外, 大体上看, 相对分子质量分布指数 ( $M_w/M_n$ ) 随着氧化淀粉相对分子质量的降低而逐渐减小, 表明淀粉降解后相对分子质量更为集中。

进一步用原子力显微镜观察了淀粉氧化前后的微观形貌, 结果见图 4。由图 4 可知, 原淀粉经水合作用后形成致密的膜状聚集态结构<sup>[22]</sup>。经氧化后, WO<sub>4</sub> 组氧化淀粉仍呈现膜状, 反映出其聚集态结构没有遭到严重破坏, 仍保持了较高的相对分子质量。VO<sub>3</sub> 组和 Cu-Fe 组氧化淀粉的聚集体则呈颗粒状, 表明淀粉分子结构遭到了破坏, 也间接反映了淀粉降解严重, 相对分子质量显著降低。



a—原淀粉; b—对照; c—WO<sub>4</sub>; d—VO<sub>3</sub>; e—Cu-Fe

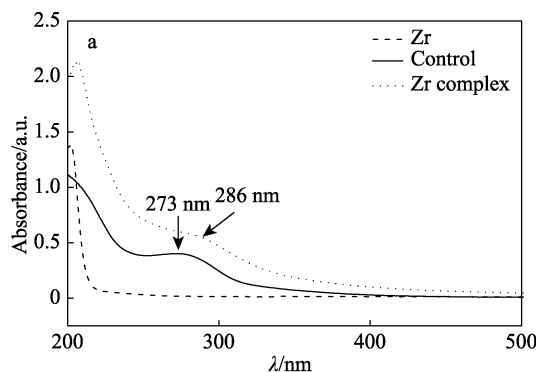
图 4 原淀粉和氧化淀粉的原子力显微镜图

Fig. 4 Atomic force microscopy images of native starch and oxidized starch

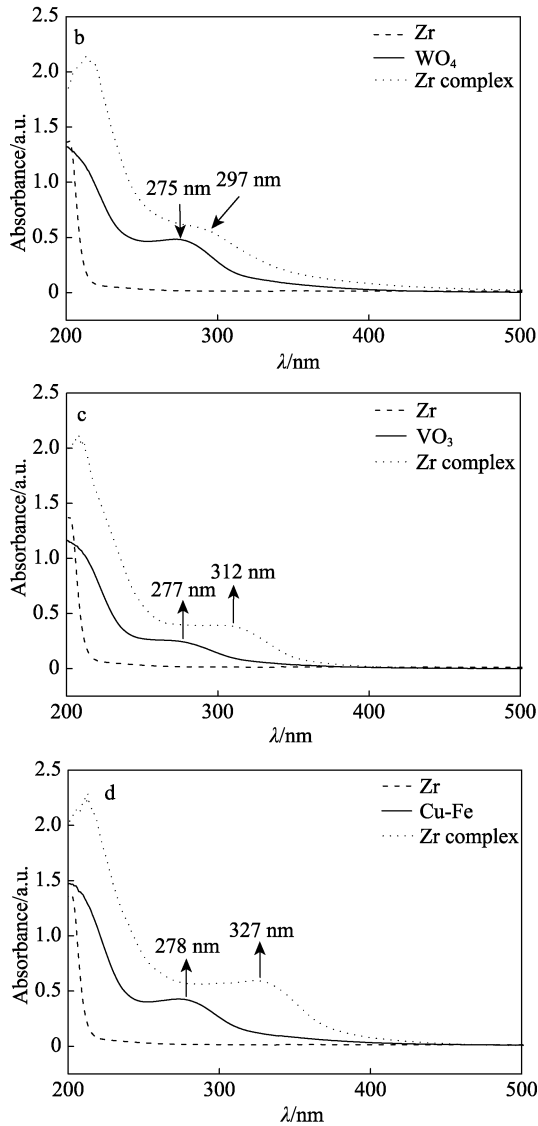
### 2.4 氧化淀粉与锆盐的配位反应

硫酸锆、氧化淀粉及氧化淀粉-锆配合物的紫外-可见光谱如图 5 所示, 氧化淀粉-锆配合物的沉淀 pH 见图 6。氧化淀粉中的羰基在 273~278 nm 内出现一个吸收峰。与锆盐配位后, 该吸收峰均出现红移, 且红移值随淀粉氧化度的增加而增大。这是因为高氧化度淀粉中含有更多的配位基团 (羰基和羧基), 形成配合物后, 整个分子中电子的离域程度增大, 电子跃迁所需能量降低。据此推测, 氧化度较高的氧化淀粉与锆盐的配位作用更强。另外, 由沉淀 pH (图 6) 可知, 随着淀粉氧化度的增大, 锆配合物的耐碱稳定性也有明显提高。因此, 加入氧化

淀粉配体应能有效减弱锆配合物在鞣制初期与皮胶原的表面结合强度, 改善锆鞣效果。







a—对照; b—WO<sub>4</sub>; c—VO<sub>3</sub>; d—Cu-Fe

图 5 硫酸锆、不同氧化淀粉和氧化淀粉-锆配合物的紫外-可见光谱

Fig. 5 UV-vis spectra of zirconium sulphate, oxidized starch and Zr complex

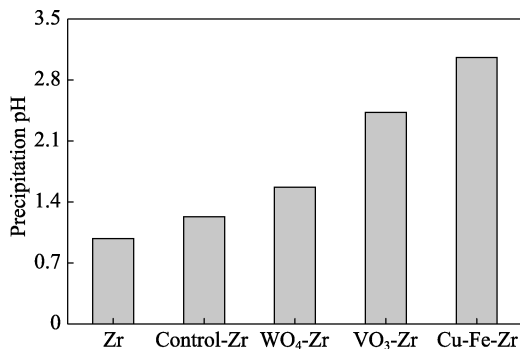


图 6 氧化淀粉-锆配合物的沉淀 pH

Fig. 6 Precipitation pH of Zr-oxidized starch complex

### 2.5 锆鞣革性质

在前期研究中发现, 与单独锆盐或柠檬酸(常

用小分子配体)-锆配合物相比, 以富含羟基、羰基和羧基的氧化淀粉为配体的锆配合物鞣制性能更强, 能显著提升皮革中锆的质量分数和分布均匀度, 提高锆鞣革的收缩温度, 从而赋予了坯革更优的物理和感官性能<sup>[9]</sup>。本文在不同催化剂作用下得到了氧化度、氧化位点和相对分子质量均有明显差异的一系列氧化淀粉。为进一步明确氧化淀粉结构与性能的关系, 考察了不同氧化淀粉-锆配合物鞣剂的鞣制性能。其中, Zr 分布均匀度高代表鞣剂在皮中的渗透性好, ZrO<sub>2</sub> 质量分数高则代表鞣剂与皮胶原的结合性强, 当鞣剂的渗透和结合均达到较优状态时, 锆鞣革的收缩温度(表征鞣制性能的最直接指标)自然也较高, 其纵切面的纤维分散程度(用来表征鞣剂对胶原纤维的交联固定作用)也越好, 后续坯革的感官性能和力学性能也较好, 最终表明该鞣剂的鞣制性能较好, 不同氧化淀粉配体对锆鞣革性质的影响见表 4, 不同氧化淀粉配体对锆鞣革力学性能的影响见表 5, 不同氧化淀粉配体对锆鞣革纤维分散程度的影响见图 7。

表 4 不同氧化淀粉配体对锆鞣革性质的影响

Table 4 Effect of oxidized starch ligand on the properties of Zr-tanned leather

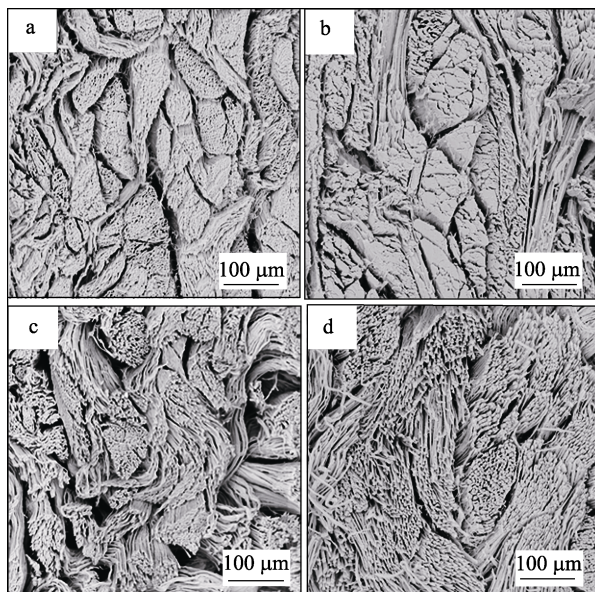
	Zr 分布均匀度/%	ZrO <sub>2</sub> 质量分数/%	收缩温度/°C	柔软度/mm	增厚率/%
对照	88.4	7.1	71.4	6.41	48.3
WO <sub>4</sub>	75.7	5.7	67.7	5.41	55.6
VO <sub>3</sub>	95.9	7.6	83.2	7.52	41.7
Cu-Fe	97.8	8.0	89.7	7.96	38.3

表 5 不同氧化淀粉配体对锆鞣革力学性能的影响

Table 5 Effect of oxidized starch ligand on the mechanical properties of Zr-tanned leather

	抗张强度/(N/mm <sup>2</sup> )	撕裂强度/(N/mm)	崩裂强度/(N/mm)
对照	11.2±0.5	59.7±4.1	171.4±14.5
WO <sub>4</sub>	12.6±1.4	63.5±2.2	208.6±8.1
VO <sub>3</sub>	12.4±0.6	70.1±1.1	278.9±15.6
Cu-Fe	13.1±0.7	78.3±1.4	287.9±8.7

比较各组结果(表 4、表 5 和图 7)发现, Cu-Fe 组氧化淀粉-锆配合物鞣剂的鞣制性能最佳, 而 WO<sub>4</sub> 组鞣制性能最差, 甚至逊于对照组。该规律与氧化淀粉相对分子质量的变化趋势完全一致, 与氧化度的变化趋势也基本相符。在所制备的配体中, Cu-Fe 组氧化淀粉的相对分子质量最低 ( $M_w=14628$ ), 羧基和羰基等可配位基团质量分数最高(氧化度 72.5%), 其与锆盐形成的配合物稳定且尺寸适当, 兼具良好的渗透性和结合性; 而 WO<sub>4</sub> 组配体的相对



a—对照; b— $\text{WO}_4$ ; c— $\text{VO}_3$ ; d—Cu-Fe

图 7 不同氧化淀粉配体对铬鞣革纤维分散程度的影响  
Fig. 7 Effects of oxidized starch ligand on the fiber dispersion of Zr-tanned leather

分子质量过大 ( $M_w=465095$ ), 形成的铬配合物较难渗透至皮革内部, 铬分布不均且结合量低, 最终导致鞣制效果不佳。需要注意的是,  $\text{WO}_4$  组氧化淀粉配体氧化度比对照组更高, 但其鞣制性能更差, 这说明与氧化度相比, 氧化淀粉配体的相对分子质量对于鞣制性能的影响更大。另外,  $\text{VO}_3$  组 (氧化主要发生于 C-6 位) 和 Cu-Fe 组 (氧化发生于 C-2、C-3 和 C-6 位) 的鞣制效果相差不大, 这表明淀粉的氧化位点对鞣制性能的影响可能不大。由铬鞣革增厚率 (表 4) 可知, 配体相对分子质量越大, 对铬鞣革的填充增厚作用越强<sup>[23]</sup>。考虑到  $\text{WO}_4$  组氧化淀粉用于鞣制时性能较差, 但其对革的增厚效果显著, 因此可以考虑将其用于制革复鞣填充工序。

### 3 结论

在钨酸盐、偏钒酸盐和铜-铁盐等不同催化剂作用下, 双氧水氧化淀粉的结构及作为铬盐配体的鞣制性能差异显著。所得氧化淀粉的氧化度越高, 相对分子质量越小, 铬配合物的鞣制性能越好。铜-铁盐催化所得氧化淀粉的氧化度最高 (72.5%), 相对分子质量最小 (14628), 其与铬盐形成的配合物在皮革中的分布均匀度为 97.8%, 皮革收缩温度为  $89.7\text{ }^\circ\text{C}$ , 鞣制性能最优, 偏钒酸盐次之, 钨酸盐最差。氧化淀粉配体的相对分子质量对鞣制性能的影响比氧化度更大, 值得进一步研究调控和优化其分子尺寸。

### 参考文献:

- [1] Dufresne A, Castano J. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: a review[J]. *Starch-Stärke*, 2016, 68(1/2): 1-19.
- [2] Wang Kangjian (王康建), Dan Weihua (但卫华), Guan Linbo (关林波), *et al.* Application of modified starch in leather-making industry[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2007, 17(6): 36-39.
- [3] Jayakumar G C, Kanth S V, Rao J R, *et al.* A molecular level investigation of dialdehyde starch interaction with collagen for Eco-friendly stabilization[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2015, 110(5): 145-151.
- [4] Kanth S V, Madhan B, Rao J R, *et al.* Studies on the stabilization of collagen using dialdehyde starch: Part I. Effect of autoclaving on dialdehyde starch[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2006, 101(12): 444-453.
- [5] Yuan Hongchang (袁鸿昌), Yang Mao (杨茂), Shan Zhihua (单志华), *et al.* Advanced modification of soluble starch and its filling of wet-chromed goat skin[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2014, 31(2): 229-233.
- [6] Du X S, Chen H, Dai R, *et al.* Preparation and application of denatured starches[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2012, 96(5): 189-194.
- [7] Wang Xuechuan (王学川), Li Feihu (李飞虎), Qiang Taotao (强涛涛), *et al.* The preparation of high-oxidized starch and its properties of tannage[J]. *Leather Science and Engineering(皮革科学与工程)*, 2013, 23(2): 5-8.
- [8] Wang Xuechuan (王学川), Li Feihu (李飞虎), Ren Longfang (任龙芳), *et al.* Preparation method of aluminum-oxidized starch complex tanning agent: CN102747173A [P]. 2012-10-24.
- [9] 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.
- [10] Parovuori P, Hamunen A, Forssell P, *et al.* Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide[J]. *Starch-Stärke*, 1995, 47(1): 19-23.
- [11] Floor M, Schenk K M, Kieboom A P G, *et al.* Oxidation of maltodextrins and starch by the system tungstate-hydrogen peroxide[J]. *Starch-Stärke*, 1989, 41(8): 303-309.
- [12] Bala-piaske A, Tomasik P. Air oxidation of potato starch over vanadium (V) catalyst[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 38(1): 41-45.
- [13] Harmon R E, Gupta S K, Johnson J. Air-oxidation of starch using quinquevalent vanadium as catalyst[J]. *Starch-Stärke*, 1971, 23(4): 125-128.
- [14] Zeng W C, Zhang Z, Gao H, *et al.* Characterization of antioxidant polysaccharides from auricularia auricular using microwave-assisted extraction[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(2): 694-700.
- [15] Chen Zhanguang (陈占光), Chen Wuyong (陈武勇). Research and preparation of chrome tanning agent for cutting down pickling and its properties[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2001, 30(23): 6-10.
- [16] Zhang Jinwei (张金伟), Wu Jiacheng (吴佳城), Fu Meimei (付美梅), *et al.* Application of pickling-free chrome tanning agent in post tanning process[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2014, 24(5): 5-9.
- [17] Wu C, Zhang W H, Liao X P, *et al.* Transposition of chrome tanning in leather making[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2014, 109(6): 176-183.
- [18] Zhang S D, Zhang Y R, Wang X L, *et al.* High carbonyl content oxidized starch prepared by hydrogen peroxide and its thermoplastic application[J]. *Starch-Stärke*, 2009, 61(11): 646-655.
- [19] Sheng Y, Wang Q H, Xu X C, *et al.* Oxidation of cornstarch using oxygen as oxidant without catalyst[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2011, 44(1): 139-144.
- [20] Guo J J, Lian X J, Kang H Q, *et al.* Effects of glutenin in wheat gluten on retrogradation of wheat starch[J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(9): 1485-1494.
- [21] Chong W T, Uthumporn U, Karim A A, *et al.* The influence of ultrasound on the degree of oxidation of hypochlorite-oxidized corn starch[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2013, 50(2): 439-443.
- [22] Thire R M S M, Simao R A, Andrade C T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54(2): 149-158.
- [23] Du Xiaosheng (杜晓声), Shan Zhihua (单志华), Zhou Yanchao (周燕超), *et al.* Circulative combination tannage and the filling method[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2013, 23(6): 26-29.