

文章编号: 1004-7964 (2010) 02-0016-04

## 中性盐对胶原与铬和铝反应的影响

王寅齐, 魏香奕, 曾运航, 廖学品, 石 碧\*

(四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 通过测定 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对 Cr(III) 和 Al(III) 在胶原纤维上的结合量的影响及观察胶原分子在这两种中性盐存在时的聚集行为, 初步揭示了 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对胶原-铬和胶原-铝反应的影响规律。实验结果表明, NaCl 可以通过破坏胶原表面的水膜, 促进胶原聚集, 从而有利于胶原与金属鞣剂的反应, 使金属鞣剂在胶原上的结合量增加;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  也会促进胶原聚集, 但由于  $\text{SO}_4^{2-}$  对金属鞣剂产生了较强的蒙圈作用, 整体上表现为削弱了胶原与金属鞣剂的反应。

**关键词:** 制革; 铬鞣; 铝鞣; 胶原; 中性盐

**中图分类号:** TS 513

**文献标识码:** A

## Influence of Neutral Salts on Interactions of Collagen with Cr(III) and Al(III)

WANG Yin-qi, WEI Xiang-yi, ZENG Yun-hang, LIAO Xue-pin, SHI Bi\*

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

**Abstract:** The influences of NaCl and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on assembly of collagen molecules and combined extent of Cr(III) and Al(III) on collagen fibers were investigated, so that the effects of these two neutral salts on collagen-Cr(III) and collagen-Al(III) interactions can be recognized. All the results showed that NaCl promotes the assembly of collagen molecules into fibers through removing  $\text{H}_2\text{O}$  layer around collagen, which favors collagen-metal interaction and thus leads to higher combined extent of Cr(III) and Al(III) on collagen.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  also accelerates the assembly of collagen molecules. But, in general, the collagen-Cr(III) and collagen-Al(III) interactions were weakened in the presence of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  because of masking effect of  $\text{SO}_4^{2-}$  on Cr(III) and Al(III).

**Key words:** leather making; chrome tanning; aluminium tanning; collagen; neutral salt

无机鞣法(如铬鞣、铝鞣法)在鞣制前一般都需要进行浸酸操作。浸酸的 pH 通常在 3.2 以下, 远低于裸皮的等电点, 若不加控制, 裸皮会发生酸膨胀(即“酸肿”), 因此在制革生产中通常加入皮质量 6% ~ 10% 的食盐来抑制浸酸及鞣制过程中可能引起的酸膨胀。浸酸普遍采用无机酸和有机酸结合的

方式, 其中无机酸中最常用的是硫酸。而且, 市场上销售的粉状铬鞣剂也含有较高比例的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 这就使鞣制过程不可避免的引入了大量的硫酸盐<sup>[1]</sup>。

可见, 无论是目前在制革中占据主导地位的铬鞣法还是最早使用的铝鞣法, 鞣制过程都是在大量中性盐(主要是 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )存在的环境下进行的。因此, 认识中性盐对鞣制的影响规律, 对于在制革生产中更好地利用鞣剂、控制鞣制条件具有指导意义。本研究考察了 NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  两种中性盐对胶原-铬和胶原-铝反应的影响, 以期认识它们对鞣制的影响规律。

收稿日期: 2009-12-05

基金项目: 国家科技支撑计划(2006BAC02A09)资助项目

第一作者简介: 王寅齐, 男, 1985 年生, 硕士研究生。

\*通讯联系人

### 1 试验部分

#### 1.1 主要试剂与仪器

白皮粉,中国林业科学研究院林产化学工业研究所;胶原溶液,自制<sup>[2]</sup>;  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;其它化学试剂均为分析纯。电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),Optima 2100DV型,美国 PerkinElmer公司。原子力显微镜,SPM-9600型,日本岛津公司,探针型号 NSG 11。

#### 1.2 试验内容

##### 1.2.1 $\text{NaCl}$ 浓度对皮粉结合 $\text{Cr}(\text{III})$ 或 $\text{Al}(\text{III})$ 的影响

将 500 mg皮粉放入 25 mL 浓度分别为 0、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mol/L 的  $\text{NaCl}$  溶液中,置于水浴振荡器中,在 293 K 下振荡 0.5 h,用 PHS-3C 精密酸度计测定溶液的 pH。然后加入皮粉质量 10% 的  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的量计)或皮粉质量 3% 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量计),分别在 303、313 和 323 K 下振荡反应 3 h,测定反应后溶液的 pH。用等离子发射光谱仪(ICP-AES)测定反应后溶液中  $\text{Cr}(\text{III})$  或  $\text{Al}(\text{III})$  的浓度,计算结合量  $q$ ,以每克皮粉结合  $\text{Cr}(\text{III})$  或  $\text{Al}(\text{III})$  的质量表示,即 mg Cr/g 或 mg Al/g(下同)。

##### 1.2.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度对皮粉结合 $\text{Cr}(\text{III})$ 或 $\text{Al}(\text{III})$ 的影响

将 500 mg皮粉放入 25 mL 浓度分别为 0、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,在 293 K 下振荡 0.5 h 后,测定溶液的 pH。加入皮粉质量 5% 的  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的量计)或皮粉质量 3% 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量计),并分别在 303、313 和 323 K 下振荡反应 3 h,测定反应后溶液的 pH。用 ICP 分析反应后溶液中  $\text{Cr}(\text{III})$  或  $\text{Al}(\text{III})$  的浓度,计算结合量  $q$ 。

##### 1.2.3 中性盐对型胶原聚集行为的影响

将新剥离的云母片(6 mm ×6 mm)浸没于 175 μg/mL pH 3.0 的胶原溶液中,常温吸附 30 min。然后用 5 mL 0.005 mol/L 的醋酸溶液洗涤云母片,并将云母片上的水分引流吸干,放入干燥器中干燥,在常温常压下用原子力显微镜于动态模式下以 1 Hz 的扫描速率观察样品的形貌。

将新剥离的云母片(6 mm ×6 mm)浸没于 175 μg/mL pH 3.0 的胶原溶液中,常温吸附 30 min。然后用 5 mL 0.005 mol/L 的醋酸溶液洗涤云母片,再将云母片浸入以 0.005 mol/L 醋酸溶液为溶剂配制的 2 mol/L  $\text{NaCl}$  或 2 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中诱导孵化 1 h。最后将云母片上的水分引流吸干,放入干燥器中干燥,用原子力显微镜在动态模式下观察样品的形貌(扫描速率 1 Hz)。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 $\text{NaCl}$ 对胶原 - 铬和胶原 - 铝反应的影响

$\text{NaCl}$ 浓度对铬结合量的影响如图 1 所示。当  $\text{NaCl}$ 浓度小于 1.5 mol/L 时,铬的结合量随  $\text{NaCl}$ 浓度的升高而缓慢增加;当  $\text{NaCl}$ 的浓度由 1.5 mol/L 增至 3.5 mol/L 时,铬和胶原的结合量显著升高。可见  $\text{NaCl}$ 促进了铬与胶原的反应。另外,铬与胶原纤维的结合量随温度的升高而增加,表明反应过程伴随着吸热,温度的升高有利于结合的进行。这是因为提高鞣液温度可以加速鞣剂分子水解配聚,铬络合物分子变大,鞣剂分子在胶原纤维中的交联增加<sup>[3]</sup>。

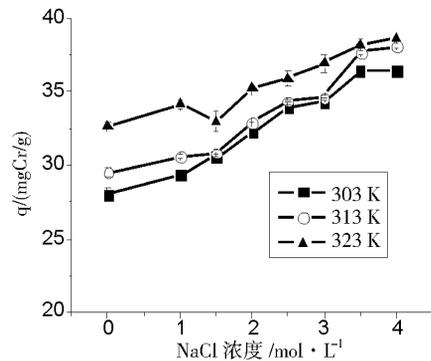


图 1  $\text{NaCl}$ 浓度和温度对胶原 -  $\text{Cr}(\text{III})$ 反应的影响

Fig. 1 Effects of  $\text{NaCl}$  concentration and temperature on collagen-  $\text{Cr}(\text{III})$  interaction

皮粉与不同浓度的  $\text{NaCl}$ 溶液混合后,溶液的 pH 基本都在 4.5 左右,而在发生胶原 - 铬反应后,溶液 pH 均降至 4 以下,如图 2 所示。这是由于胶原的羧基进入铬配合物内界与中心离子配位,发生交联改性作用,释放出  $\text{H}^+$ ,从而使溶液 pH 有所降低<sup>[4]</sup>。同时,随着  $\text{NaCl}$ 浓度的提高以及反应温度的升高,反应前后溶液 pH 的降低量也会变大,这与图 1 中铬结合量的增加呈现相同趋势。

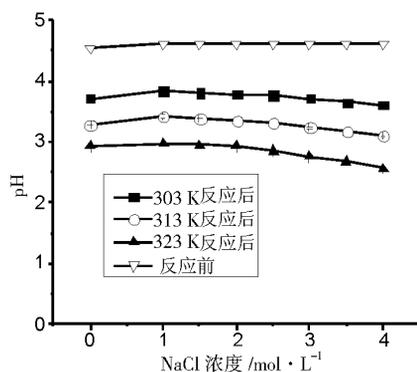


图 2 NaCl浓度和温度对胶原 - Cr(III)反应溶液 pH的影响

Fig. 2 Effects of NaCl concentration and temperature on solution pH of collagen-Cr(III) interaction

为进一步探讨中性盐与胶原纤维间的相互作用,我们利用原子力显微镜对胶原在中性盐存在时的形貌进行了观察。从图 3可以看出,胶原质量浓度为  $175 \mu\text{g/mL}$  且没有加入 NaCl溶液时,胶原虽然可以发生一定程度的聚集,但形成的纤维较细,呈无定型排列,如图 3(1)所示;而当 NaCl浓度为  $2 \text{ mol/L}$  时,胶原聚集成纤的趋势大大提高,形成了稳定、均匀的纳米纤维,如图 3(2)所示,其原因可能是中性盐 NaCl对胶原分子周围的水分子层产生了破坏作用,使胶原能够有序聚集<sup>[5]</sup>。因此我们推断,之所以增加 NaCl的浓度可以促进铬 - 胶原反应,可能正是因为 NaCl能使胶原纤维脱水,从而使胶原的排列更加有序,减小了胶原纤维间的距离,从而利于铬的交联结合。

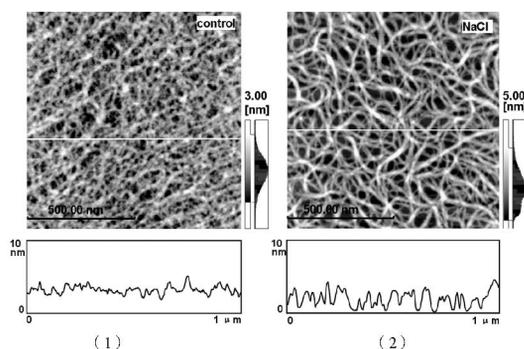


图 3 原子力显微镜观察胶原在云母片上的聚集行为 (扫描速率 1Hz)

胶原质量浓度:  $175 \mu\text{g/mL}$ ; (1): 无盐 (空白);  
(2):  $2 \text{ mol/L}$  NaCl

Fig. 3 Assembly of collagen on mica observed by AFM (scan rate: 1Hz)

Collagen conc.:  $175 \mu\text{g/mL}$ ; (1): without NaCl(control);

(2):  $2 \text{ mol/L}$  NaCl

NaCl浓度对胶原 - 铝反应的影响见图 4。当 NaCl浓度从  $1.5 \text{ mol/L}$  增加至  $3.0 \text{ mol/L}$  时,铝的结合量增加迅速。而在 NaCl浓度达到  $3.0 \text{ mol/L}$  以后,继续增大 NaCl浓度,铝结合量不再增长。同时,随着 NaCl浓度增加及反应温度提高,胶原 - 铝反应后溶液 pH均较反应前有所降低。

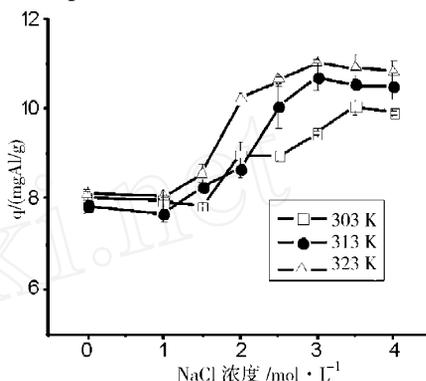


图 4 NaCl浓度和温度对胶原 - Al(III)反应的影响

Fig. 4 Effects of NaCl concentration and temperature on collagen-Al(III) interaction

## 2.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 对胶原 - 铬和胶原 - 铝反应的影响

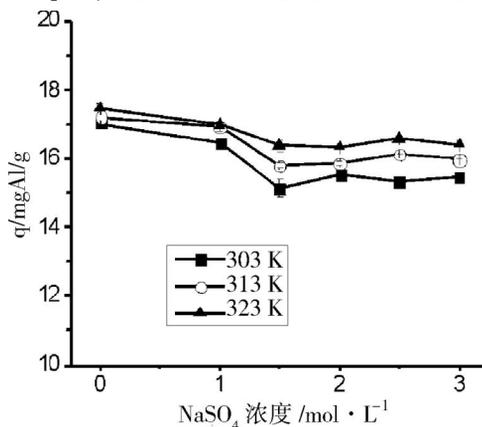


图 5  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度和温度对胶原 - Cr(III)反应的影响

Fig. 5 Effects of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration and temperature on collagen-Cr(III) interaction

与 NaCl对金属鞣剂结合量的影响不同,随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的升高,铬和铝在胶原纤维上的结合量逐渐降低,分别在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度大于  $1.5$  和  $2.0 \text{ mol/L}$  以后达到平衡,如图 5和图 6所示。即  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对胶原 - 鞣剂的结合反应表现出抑制作用,其中胶原 - 铝反应受到的影响更大。胶原与铬或铝的结合量随温度的升高而增加,这也是因为反应温度升高加速了鞣剂分子的水解配聚,分子变大,易于在胶

原纤维中发生交联反应<sup>[3]</sup>。在不同  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度和反应温度下,鞣剂-胶原反应后,溶液的 pH 均较反应前有所降低,但加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  反应后溶液的 pH 比未加的高。这可能是由于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的加入减少了铬和铝与胶原活性基的结合,从而减少了胶原羧基释放出的  $\text{H}^+$ 。

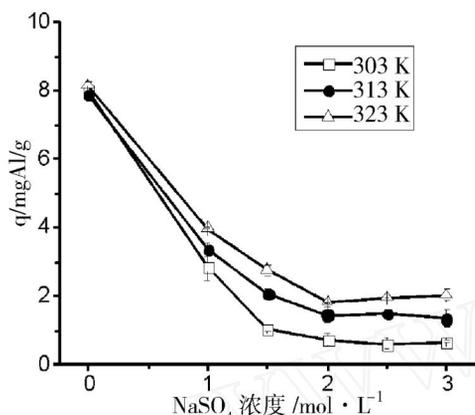


图 6  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度和温度对胶原 - Al(III) 反应的影响

Fig. 6 Effects of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration and temperature on collagen-Al(III) interaction

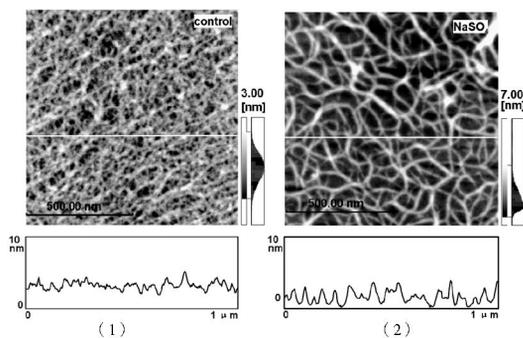


图 7 原子力显微镜观察胶原在云母片上的聚集行为 (扫描速率 1Hz)

胶原浓度:  $175 \mu\text{g/mL}$ ; (1): 无盐 (空白); (2):  $2 \text{ mol/L NaCl}$

Fig. 7 Assembly of collagen on mica observed by AFM (scan rate: 1Hz)

Collagen conc.:  $175 \mu\text{g/mL}$ ; (1): without  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (control); (2):  $2 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$

用  $2 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  诱导胶原聚集时,胶原形成与  $2 \text{ mol/L NaCl}$  作用时相同的纳米纤维,见图 7。这说明  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  也能使胶原纤维脱水并更加有序的排列。但  $\text{NaCl}$  可以促进反应, $\text{Na}_2\text{SO}_4$  则抑制胶原

-鞣剂反应,这可能是因为  $\text{SO}_4^{2-}$  透入鞣剂配合物内界,取代了部分配位的  $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SO}_4^{2-}$  的蒙圈作用使得鞣剂分子与胶原活性基的结合减弱<sup>[6]</sup>,并且该作用占主导地位。

胶原-铬和胶原-铝反应后,我们采用差示扫描量热法(DSC)分析了中性盐对胶原热稳定性的影响,但由于仪器误差较大,无法监测中性盐引起的胶原热稳定性的微小变化。在后续工作中,我们将采用差示扫描式微量热仪(Micro DSC)进一步研究中性盐对该类反应的影响。

### 3 结论

$\text{NaCl}$ 可以促进胶原-铬和胶原-铝的反应,而  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  会抑制该类反应。这可能是因为  $\text{NaCl}$ 能破坏胶原分子周围的水分子间的氢键,使胶原更加有序的排列,减小胶原纤维间的距离,便于鞣剂交联。而  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 除了上述作用外,还对金属鞣剂有蒙圈作用,使鞣剂分子与胶原活性基之间的反应减弱,并且该作用占主导地位。在实际生产过程中,合理利用这两种中性盐对鞣制的影响规律,可能对提高产品质量及鞣剂利用效率具有较大的意义。

### 参考文献:

- [1] 张文熊,常新华,冈村浩.制革生产技术和质量控制工程[M].北京:化学工业出版社,2005: 61-62.
- [2] 王玉路.型胶原的自聚集及诱导聚集行为研究[D].成都:四川大学,2009: 21-23.
- [3] 陈武勇,李国英.鞣制化学[M].北京:中国轻工业出版社,2005: 23.
- [4] 王伟,马建中,杨宗邃,等.皮革鞣剂及鞣制机理综述[J].中国皮革,1997,26(8): 27-32.
- [5] Cacace M G, Landau E M, Ramsden J J. The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena [J]. Quarterly Reviews of Biophysics, 1997, 30(3): 241-277.
- [6] 陈武勇,李国英.鞣制化学[M].北京:中国轻工业出版社,2005: 26.