



您现在的位置是: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

再生纤维素在皮革中的应用

付丽红 张铭让 齐永钦

摘 要 对再生纤维和葡萄糖分别还原重铬酸盐制备铬鞣剂, 以及纤维素在不同条件下还原性糖的生成量进行了研究, 得到了最佳制备工艺条件, 并对鞣剂进行了鞣革应用试验。结果表明: 不同还原剂的还原速率, 随温度的变化, 差别较大; 酸量和时间对还原性糖的生成量影响较大; 用再生纤维制备铬鞣剂, 工艺可行, 整个过程无三废污染, 成革质量优于葡萄糖还原制备的铬鞣剂。

关键词 再生纤维素 葡萄糖 还原性糖 铬鞣剂 成革质量

纤维素是天然高分子, 是以D—葡萄糖为基本单元构成的线形均一聚糖, 分子量在数十万到百万以上。纤维素的降解有部分降解和全部降解之分, 降解方式有氧化、酸性、碱性、生物和热降解等。酸性水解分均相水解和多相水解, 均相水解产物为D—葡萄糖, 多相水解产物为水解纤维素, 水解纤维素仍保持它所在的纤维状结构, 反应在2 相中进行。酸水解因糖苷键的水解断裂, 使还原能力增加, 水解的最终产物为D—葡萄糖。纤维素完全氧化生成二氧化碳和水, 但部分氧化可使纤维素大分子上引入醛基、酮基、羧基和烯醇基等官能团[1]。几乎化学上的所有氧化剂均可氧化纤维素, 而且氧化剂对纤维素的氧化作用一般是不专一的, 也就是说, 对C2、C3 和C6 以及还原性末端基的C1 位置上的羟基的氧化作用是无选择性的[1]。

再生植物纤维, 首选材料是废纸, 因废纸的主要成分是纤维素。再生纤维, 尤其是在造纸中无法利用或没有被充分利用的纤维, 量大质优, 具有巨大的潜在开发价值。据资料介绍, 废纸可回收利用率高达80%, 而目前世界废纸的平均回收率为37%, 最高达45%, 我国仅有15%, 我国每年约有600 万t 废纸没有回收[2]。可见, 光废纸就有相当一部分纤维没有被充分利用, 而这些纤维又都是经过一系列制浆工艺保留下来的性能良好的纤维, 这部分纤维的利用, 已引起有关学者的高度重视。

作者利用再生纤维素的部分氧化和酸水解的混合物, 在纤维素降解的同时, 直接还原重铬酸盐, 合成了多功能的铬鞣剂。此研究合理地利用了再生纤维资源, 充分利用了纤维素的降解产物。因目前皮革用的铬鞣剂主要是用葡萄糖还原红矾制成的, 我们知道, 糖的生产需要一系列原材料的分解、酸蒸发和糖分离等工序[3- 4], 不但成本高, 而且把一些有用的中间品和所谓的副产物分离出去, 而其中大部分是铬鞣剂制备中可利用的有用物。尤其是部分降解纤维素分子上的官能团, 可作为胶原纤维和植物纤维素之间的“桥”, 将2 种纤维连接起来, 使皮革的性能有所改观。

整个反应过程为: a 重铬酸盐在酸性介质中的氧化作用, 使纤维素降解生成了兼有还原性和酸性的氧化纤维素[1]; b 纤维素在酸的作用下水解生成还原性糖; c 生成的还原性糖将六价铬还原成三价铬的络合物。

产物中的有机酸可以起隐匿作用, 有利于铬液向皮内渗透; 氧化纤维素上的醛基还可以与皮胶原上的氨基以共价键结合; 同时反应生成的一些混合性纤维素还可以在皮胶原内起到填充作用。

由此可见, 整个反应过程无废物排出, 既充分利用再生纤维资源, 又减少环境污染。

1 试验

1.1 试验材料

再生纤维浆, 医用脱脂棉, 葡萄糖、硫酸和重铬酸钾均为分析纯, 山东某厂猪服装革蓝湿皮。

1.2 试验仪器

7530G 一紫外- 可见分光光度计, 电动搅拌器, 四口反应瓶, 不锈钢控温转鼓。

1.3 试验方案

- (1) 在一定的酸性条件下, 用糖和纤维分别还原重铬酸盐, 考察相同时间内, 温度变化对氧化剂转化率的影响;
- (2) 在一定的温度下, 用糖和纤维分别还原重铬酸盐, 考察不同还原剂在不同时间内氧化剂转化率的变化规律;
- (3) 用一定量的纤维与不同量的酸反应30m in, 考察酸用量与还原性糖的生成量之间的关系;
- (4) 用一定量的酸与纤维反应不同的时间, 考察时间与还原性糖的生成量之间的关系。

1.4 检测

- (1) 还原性糖的测定: 3, 5- 二硝基水杨酸比色法[5- 6]。
- (2) 六价铬的测定: 二苯碳酰二肼法[7]。
- (3) 成革三氧化二铬的测定: 氯酸钾法[7]。

2 结果与讨论

2.1 不同还原剂的影响

用不同还原剂还原重铬酸盐, 重铬酸盐转化率变化趋势如图1 所示。从图1 可见, 重铬酸盐转化率随着温度的升高, 变化趋势差别较大。当用再生纤维还原重铬酸盐时, 转化率的变化分3 个阶段: 前期在室温下, 转化率较大; 当温度在20- 70℃之间时, 转化率几乎保持不变; 当温度大于70℃时, 转化率又迅速增加, 表现在溶液中重铬酸盐的含量急剧下降。当用葡萄糖还原重铬酸盐时, 其转化率随温度的增加几乎成直线上升。这是因为纤维素是高分子多糖, 而葡萄糖是单糖, 2 者还原反应机理不同, 因而主要影响因素也不同。高分子具有超分子结构, 分子内含有结晶区和非结晶区。

在反应初期，反应速率由非结晶区控制，所以温度低反应慢。而当温度大于70℃时，纤维素受温度影响大，纤维降解快，纤维素的聚合度迅速下降，调整到聚合度大约每个链200 - 300 个D- 葡萄糖单元 [8]。这是苷键在水解中断开，增加了还原性末端基的量，正因为还原性末端基的大量生成，使还原性糖量大大增多，所以还原反应速度加快。由图2 可知，当温度为90℃时，用再生纤维与葡萄糖分别做还原剂还原重铬酸盐，六价铬转化率的变化趋势几乎相同。这是因为温度高时，反应物容易渗入纤维内部，使纤维素降解反应加快，表现在还原性糖量生成多，所以与小分子葡萄糖的还原反应速度差别不大。由此可见，温度是纤维素还原重铬酸盐反应的重要因素，这与作者以前的研究结果相同。

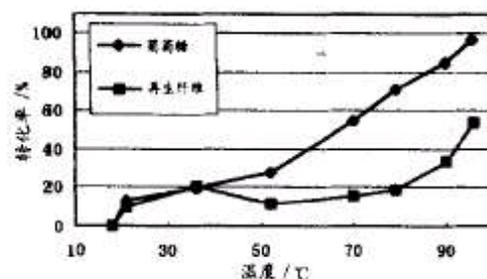


图1 氧化剂的转化率与温度的关系

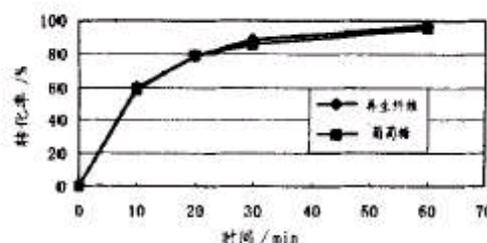


图2 氧化剂的转化率与时间的关系

2.2 酸用量对还原性糖生成量的影响

一定量的棉纤维与不同量的酸反应，还原性糖的生成量见图3。由图3 可知，随酸用量的增加，还原性糖的生成量也随着增加，其变化趋势几乎成直线上升。这是由于纤维素大分子结构中有较高的结晶度。

据报道，水解法测得的纤维素的结晶度为93% [9]，说明纤维素的无定型区较少，在本试验所用酸量的条件下，此反应属于多相反应，在多相反应中，纤维素的反应性能主要受纤维素结晶区与无定型区的比率影响，而且纤维素的多相反应必须经历由表及里的逐层反应过程，尤其是纤维素结晶区的反应，更是如此，很明显，纤维素这种局部区域的不可及性，妨碍了多相反应的均匀进行。当酸量大时，溶液中酸的浓度就高，因而对纤维素表层的水解作用大，表层被破坏了，则酸就容易向纤维素的内部渗入；另外，酸量大，水解作用强，生成的还原性糖也多。

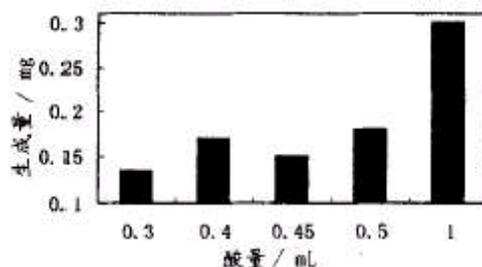


图3 还原性糖的生成量与酸量的关系

2.3 还原性糖的生成量与反应时间的关系

还原性糖的生成量随时间的变化见图4。由图4 可知，当酸用量一定时，还原性糖的生成量随反应时间的延长，呈类似抛物线状的变化趋势。曲线主要分3 个阶段：在前30m in，还原性糖的生成量很少，几乎为零；30- 60m in 内还原性糖的生成量迅速增加到最大值，之后又急速下降。说明还原性糖生成的阶段性，这是由纤维素的超微结构所决定的。溶液中的酸与纤维素反应，是固体与溶液的反应，再者纤维素的可及度又很少，2 者之间的反应，开始一段时间以渗透为主，所以开始反应很缓慢，表现在还原性糖的生成量极少；之后，则以水解反应为主，就是渗入的酸使纤维素迅速降解，短时间内即可以生成大量的还原性糖，表现在曲线几乎呈直线上升。曲线下降的原因，一是因为溶液中酸量的减少使水解速度下降，二是由于在短时间内大量还原性糖的生成，容易发生其回聚作用，使还原性糖的生成量降低。由此看来，当酸量一定时，可以通过控制反应时间，来控制还原性糖的生成速率，这一结论对于进一步利用纤维素的降解产物，应该是非常重要的，因通过此法不仅可以控制反应速度，而且可以控制最终产品的分子大小。

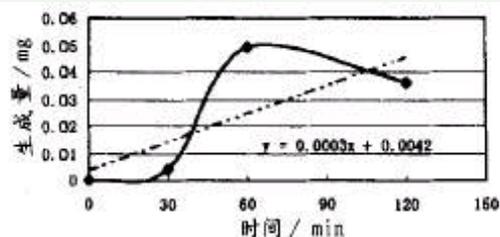


图4 还原性糖的生成量与时间的关系

2.4 酸用量对还原性糖生成速率的影响

根据还原性糖的生成量随时间的变化关系，作者得到了在一定时间间隔内还原性糖的平均生成速率。图5 是在还原性糖生成量最大的时间内(60m in)、图6 是还原性糖生成量较小的时间(30m in)内，还原性糖的平均生成速率(A/min)与酸用量(mL)的关系图。图7 是还原性糖生成量在图4 中处于最高点之后、时间为120m in 内，还原性糖的平均生成速率与酸用量之间的关系图。

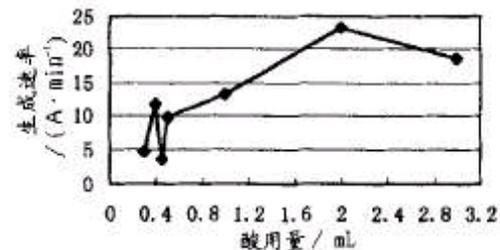


图5 还原性糖的生成速率与酸用量的关系

从图5 可知，还原性糖平均生成速率随着酸用量的增加而变化。当酸加入量较小时，生成速率也小，生成速率随着酸用量的增大而增加，并出现2 个最大值；加入量继续增大，生成速率反而减小，说明酸用量存在2 个最佳值。生成速率的2 个最大值的不同之处在于：一个出现在酸用量较小的范围内，一个出现在酸用量较大的范围内，前者的值少于后者。这也证明了酸量大，还原性糖的生成量多。

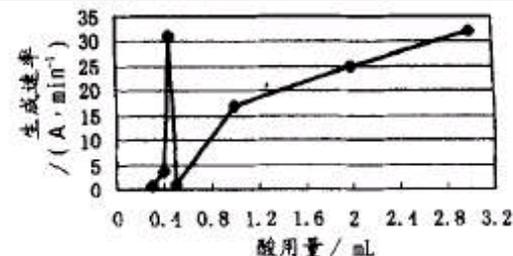


图6 还原性糖的生成速率与酸用量的关系

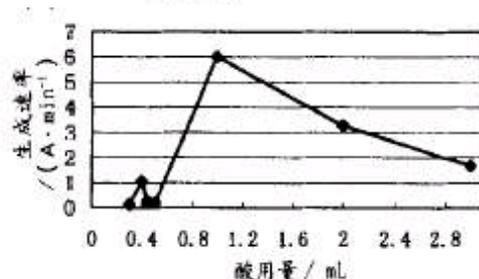


图7 还原性糖生成速率与用酸量的关系

由图4 已知，在30m in 内还原性糖的生成量较小，但从图6 可知，还原性糖的生成速率，随着酸用量的变化规律与图5 有相似之处，即糖的生成速率都在酸用量低的范围内有一个最大值；不同之处在于当在此范围内糖生成量达到最大值之后，还原性糖的生成量随着酸用量的继续增加，出现先降后升的变化趋势，但在本试验范围内，在相对用酸量高的范围内，没有出现还原性糖生成速率的最大值。由此可以得到一个重要的结论：当反应时间短时，还原性糖的生成速率要达到最高值，需要的酸量多。

从图4 可知，在120m in 内虽然还原性糖的生成量比60m in 的生成量要小，但却比30m in 的生成量要高。从图7 可见，在120m in 内还原性糖的生成速率曲线的变化规律与图5 和图6 也有异同之处。相同

处在酸用量低的范围内，还原性糖的生成速率都有一个最大值，而且这一最大值都出现在酸用量约0.14mL处。有意义的是还原性糖生成速率最大值出现的时间，与酸用量之间存在一明确的比例关系，就是当时时间增加1倍，酸用量正好可以少用一半。这对于制定最优工艺方案，是非常重要的。

概括图5、图6和图7的分析结果，可以得到如下结论：还原性糖的生成速率随着酸用量的不同而变化，在试验用酸量的范围内，出现2个最大值。

a 在酸用量低的范围内，还原性糖生成速率的最大值都出现在酸用量约0.4mL处，随时间变化小，但还原性糖生成速率的最大值却与反应时间有很大的关系，从图8可知，反应时间为30、60和120min时，对应还原性糖生成速率的最大值分别是31%、2%和1%，可见反应时间和酸的用量对还原性糖生成速率的影响程度是非常大的。由此也证明了一点，就是酸用量较低时，即使再延长反应时间，还原性糖的生成速率也不会增加，反而急剧下降，由图8的趋势线外推，得到反应速率为零时的反应时间大约为100-130min之间。

表1 还原性糖最大生成速率与时间的关系

时间 /min	极值1		极值2	
	H ₂ SO ₄ /mL	还原性糖生成速率 /(mg·min ⁻¹)	H ₂ SO ₄ /mL	还原性糖生成速率 /(mg·min ⁻¹)
30	0.4	31	/	/
60	0.4	13	2.0	23
120	0.4	1	1.0	6

表2 不同铬鞣剂试验结果

不同还原剂	Ts /C	铬吸收率 (Cr ₂ O ₃ %)	皮色	面粗细	毛孔清晰	手感丰满
葡萄糖	88	42	蓝	4.5	4	4
再生纤维	90	50	浅蓝	5	4	5

注：皮的外观以5分为满分。

b 在酸用量高的范围内，还原性糖生成速率最大值的出现，与时间关系很大，还原性糖生成速率和反应时间之间有一定的比例关系。从表1所示数据，又可以找到还原性糖生成的最大速率与酸用量和反应时间三者之间的关系：即酸用量每增加1倍，反应时间就可以缩短一半，还原性糖的最大生成速率可以提高3.83倍。

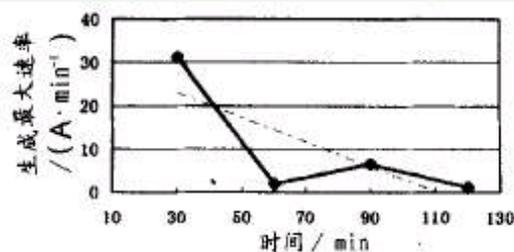


图8 还原性糖最大生成速率与时间的关系

2.5 应用试验结果

在以上试验研究的基础上，作者用再生纤维还原重铬酸盐制备铬液，并通过正交试验得到最佳制备工艺，在此基础上进行了40-100倍的放大工艺试验，研究出了最适宜的制备工艺，最后对产品进行了鞣皮应用研究。试验结果见表2。结果表明：2种还原剂制成的铬液在相同条件下鞣皮，以再生纤维制备的铬鞣剂鞣革，成革的强度大，表现在收缩温度和铬的吸收率高，而且成革色浅、面细、手感丰满。

3 结论

(1) 因再生纤维和葡萄糖还原重铬酸盐的反应机理不同，所以温度对重铬酸盐转化率的影响明显不同。用纤维素做还原剂，氧化剂的转化率随温度的升高，其变化曲线分阶段性，而用葡萄糖作还原剂，氧化剂的转化率随温度的升高呈直线上升趋势。

(2) 纤维素水解过程中，还原性糖的生成量随酸量的增加而增加，随着时间的延长，出现类似抛物状的变化趋势，说明存在最佳反应时间。

(3) 还原性糖的最大生成速率与反应时间和酸的用量之间存在一定的比例关系：酸用量增加1倍，反应时间可以缩短一半，还原性糖的最大生成速率比原来可以提高3.83倍。

(4) 用再生植物纤维部分降解、直接还原重铬酸盐制备铬液，工艺可行，成革外观和强度优于葡萄糖还原的铬液。

版权所有: 中国皮革化学品网 中国化学助剂网 广告刊登 关于我们

Copyright (C) 2005, Leatheradd.com. All right reserved

Designed by 简双工作室 E-mail: fsp214@126.com

电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系

豫ICP备05007992号

