

doi:10.19677/j.issn.1004-7964.2020.03.006

聚合铝盐制备与应用研究

王邵腾^{1,2}, 韩凯翔^{1,2}, 单志华^{1,2*}

(1.制革清洁技术国家工程实验室(四川大学), 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(四川大学), 四川 成都 610065)

摘要:以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过微量加碱法制备了聚合铝 PAC 及聚合铝鞣剂 PAT。实验表征了 PAC 的 $\text{Al}_n(\text{OH})_m$ 的结构特征; 测定了 PAT 的溶解性和悬浊液中粒度分布与静置时间相关性; 考察 PAT 的耐盐、栲胶溶液及加脂剂乳液的稳定性。结果表明三种材料的稳定性与时间相关。将 PAT 应用于制革的主鞣和复鞣工序表明, PAT 作复鞣剂使用后坯革粒面细致, 厚度显著增加, 物理力学性能均有所提高。

关键词: 聚合铝; 鞣剂; 结构; 复鞣; 应用

中图分类号: TS 529.2 文献标志码: A

Study on Preparation and Application of Polyaluminum Salt

WANG Shaoteng^{1,2}, HAN Kaixiang^{1,2}, SHAN Zhihua^{1,2*}

(1. National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a raw material, polyaluminum (PAC) and polyaluminum tanning agent (PAT) were prepared by a slight alkali addition method. The $\text{Al}_n(\text{OH})_m$ structure of PAC was characterized experimentally. The solubility of PAT and the correlation between standing time and the particle size distribution in the suspension were measured. The stability of PAT solutions mixed with salt, vegetable extract and fat-resistant emulsion was investigated. The results show that the stability of the three solutions is related to the storage time. The application of PAT to the main tanning and retanning processes of leather indicated that the grain surface was fine, the thickness was increased significantly, the physical and mechanical properties were improved.

Key words: polymeric aluminum; tanning agent; structure; retanning; application

1 前言

随着皮革制品的应用领域在我们生活中日益广泛, 消费者对产品的性能要求也在逐步提升。制革工业生产中复鞣这一工序被视作制革过程中的关键, 是主鞣之后的一个补充加工过程, 除了继鞣

制后进一步稳定胶原纤维强化鞣制效果外, 可赋予革制品诸多优良的品质和性能, 如改善坯革的后整理工序, 提高成革感官及物理力学性能^[1,2]。复鞣剂通常可分为两大类: (1) 分子质量较小的复鞣剂类, 主要包括铝盐、铬盐、有机醛等; (2) 分子质量较大的复鞣剂类, 主要包括栲胶、酚醛及醛胺缩合物、乙烯基共聚物树脂等^[3,4]。鉴于制革废液排出对环境的污染问题及石油转化产物的资源短缺双重困境, 努力开发出性能优异、资源丰富且绿色环保的皮革化学品对于制革行业的多元化发展有重要的意义。自公元 1000 多年前的苏美尔人采用铝

收稿日期: 2019-12-15

基金项目: 江苏省计划项目(SZ-XZ2017014-01)

第一作者简介: 王邵腾, 硕士研究生, 研究方向制革清洁技术。

* 通信联系人

矾土(aluminous soil)鞣制毛皮到 15 世纪俄罗斯人用真正的铝盐鞣制,远远早于铬鞣,可谓铝盐的制革历史悠久。制革行业用硫酸铝、碱式氯化铝和铝明矾等铝盐生产鞋面革、服装手套革、绒面革和鞍具革等^[5]。我国铝矿产资源相对丰富,铝盐鞣制得到的成革具备颜色纯白、光滑丰满、细致紧实、延伸性和耐磨性较好等诸多优点。但也存在不耐水洗、遇水肿胀易脱鞣、收缩温度不高等缺陷,这些缺陷限制了铝鞣剂的单独应用^[6]。因此,铝盐最终仅用于预鞣、白湿革及无铬结合鞣革制造,极少单独使用^[7,8]。

研究发现,铝可以和一些金属、无机物和有机物等配合得到环境友好型的复合或结合鞣法。铝与其它非铬金属混合鞣制后的成革观感性能优良,提高铬的吸收率从而降低环境污染^[9]。用有机混酸为稳定剂,将氯化铝与硅酸钠复合,弥补了铝鞣剂收缩温度低,不耐水洗的缺陷^[10]。采用聚 α -甲基丙烯酸与铝离子配位合成,改善了染色现象,同时提高了铝鞣革的热稳定性和耐水洗性^[11]。

近年来纳米技术的兴起,因具有较大的比表面和较多的表面原子的纳米材料会显示出较强的吸附性能,若把合适的纳米材料引入复鞣剂基体中,将促进复鞣剂对染料的吸附,推动少铬、无铬鞣的发展,如硅酸盐黏土、纳米 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 等已有报道^[12,13]。这些纳米材料可赋予革制品抗紫外、抗菌抑菌、祛味防霉等优良特性^[14]。

聚合氯化铝(Polyaluminum Chloride, PAC)是铝盐在水溶液中经水解-聚合-沉淀等系列反应形成的多核羟基配合物,由单体、二聚体、多聚体及部分聚十三铝(用 Al_{13} 表示)等铝的羟基配合物组成^[15]。纳米级 PAC 应用于诸多领域中,可作油/水分离剂、水泥速凝剂、布匹防皱剂、生物医药制品中的涂覆剂等。在制革工业中, PAC 的主要应用方向还是作为无机高分子絮凝剂来处理制革水污染,达到净化水质的目的^[16]。纳米 Al_{13} ($[\text{Al}_{12}\text{AlO}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$) 与传统的铝盐相比所带正电荷较高,因而具有更强的电中和能力和吸附能力^[17],可以作为复鞣剂对皮革胶原纤维稳定,促进对染料的吸收,减少环境污染进行探索。

本文采用微量加碱法合成了具有纳米特性的

PAC 及 PAT,同时考察 PAC 及 PAT 结构及相关的应用性能^[18]。为价格低廉及无铬制革提供新材料。以期实现铝盐在皮革行业的应用得到新的进展。

2 实验部分

2.1 主要实验材料与仪器

2.1.1 主要实验材料

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠、甲酸钠,分析纯,来自成都市科龙化工试剂厂;荆树皮栲胶,亚硫酸化鱼油,亚硫酸化菜籽油,工业级,由徐州鸿丰公司提供;黄牛皮酸皮($\text{pH}=2.8$),削匀蓝湿革(含 3.4% Cr_2O_3),徐州兴宁制革公司提供。

2.1.2 主要实验仪器

FD-1B-50 冷冻干燥机,北京博益康实验仪器有限公司; Nicolet i S10 傅里叶红外光谱仪,美国 Thermo Scientific; Zetasizer Nano-ZS 型纳米粒度仪,英国 Malvern 公司; $\Phi 400$ mm 杜氏恒温转鼓,无锡矿山机械公司; MSW-YD4 数字式皮革收缩温度测定仪,陕西科技大学阳光电子研究所; GT-303 柔软度测定仪,高铁检测仪器有限公司; GX-3071-A 皮革崩裂试验机,高鑫检测设备有限公司; AI-7000SN 拉力试验机,高铁检测仪器有限公司; 台式浊度仪,上海科旗仪表公司。

2.2 聚合铝鞣剂制备方法

将适量 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于蒸馏水中,制备成 1 mol/L 的溶液,从中移取一定体积的该溶液于三口烧瓶中,在 350 r/min 的搅拌条件下,控制反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,采用恒流泵微量滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液至预定的羟铝比,控制滴加速度为 0.55 mL/min。将制备的产品置于冰箱中冷藏保存,静置熟化 24 h 后制得聚合氯化铝(Polyaluminium chloride, PAC)。进一步用甲酸钠对 PAC 悬浊液进行交换中和,经过过滤将所得的上清液用冷冻干燥的方式干燥至质量恒重,获得聚合铝复合物鞣剂固体(Polyaluminium Tanning agent, PAT)。

2.3 聚合铝鞣剂基本性质表征

2.3.1 PAC 红外光谱表征

取部分液态 PAC 冷冻干燥恒重后制得的固体样品,采用 KBr 压片法进行傅里叶红外光谱(FT-IR)分析,在波长为 500~4000 cm^{-1} 的范围内

进行光谱扫描,即可得到红外光谱图。

2.3.2 PAT 的溶解性

在 25 ℃条件下,取 m_0 (g)烘干后的 PAT 加到 100 g 水中,使之成为过饱和溶液,搅拌 6 h 后,过滤掉未溶解的部分,置于 103 ℃的烘箱中干燥至恒重,称量为 m_1 (g)。PAT 的溶解度为:

$$S = \frac{m_0 - m_1}{100} \times 100\% \quad (1)$$

2.3.3 PAT 的粒径

取部分固体 PAT 样品于小烧杯中,加入一定量的蒸馏水将 30% 的 PAT 溶液稀释 10 倍后分别存放 1、2、3 h 后,用马尔文纳米粒度仪对其粒度进行测定。

2.3.4 PAT 的耐盐稳定性

25 ℃下,配置 10% PAT,及 5%、10%、15% 氯化钠混合溶液用磁力搅拌器进行搅拌均匀后静置 2 h 后观察溶液。

2.3.5 PAT 的耐栲胶稳定性

25 ℃下,配置 10% PAT,及 1%、2.5%、5% 荆树皮栲胶混合溶液,用磁力搅拌器进行搅拌均匀后静置 2 h 后观察溶液。

2.3.6 PAT 的耐加脂剂稳定性

25 ℃下,配置 10% PAT,及 1%、2.5%、5% 亚硫酸化鱼油混合乳液,用磁力搅拌器进行搅拌均匀后静置 2 h 后观察溶液。

2.4 PAT 应用性能

2.4.1 主鞣应用

原料:鞣剂为 30% PAT 溶液;牛酸皮单层厚 1.2 mm,20 cm × 150 cm,取 2 块一组,称重,增重 30%,置于 250 mL 转鼓中

鞣制:食盐 10%
水(28 ℃) 100%,5 min
+ 牛酸皮
+ 硫酸 0.1%(先稀释至 10%),20 min,测 pH
+ PAT 样品 10%(按照酸皮质量计),120 min,测 pH
+ 甲酸 1%,20 min
+ 10%小苏打溶液,2、3 滴为一次,每次间隔 20 min,至 pH=4.0,60 min

+ 水(45 ℃),100%,控温 35 ℃,转 60 min,以后每隔 120 min,转 10 min,总时间 12 h

测定 T_s :3 次,取其平均值为 T_s

2.4.2 复鞣应用

原料:鞣剂为 30% PAT 溶液;蓝湿革单层厚 1.15 mm,20 cm × 150 cm,4 块,其中 2 块一组。一组采用 PAT 复鞣,另一组无 PAT 复鞣。

置于 250 mL 转鼓中

漂洗:水(35 ℃) 150%
+ 回湿剂 0.5%
+ 甲酸 0.5%,60 min,分别收集液体

中和:水(35 ℃) 150%
中和剂 2%
甲酸钠 1.5%
小苏打 0.7%,60 min,测得 pH =5.5,分别收集液体

填充:水(35 ℃) 150%
PAT 样品 6%,90 min (空白样无这一步)

+ 丙烯酸树脂 5%,60 min
+ 荆树皮栲胶 6%,60 min,分别收集液体

加脂:水(50 ℃) 150%
+ 染料 2%,30 min
+ 硫酸化鱼油 5%
亚硫酸化菜籽油 5%,90 min
+ 甲酸 1.5%,30 min,测 pH,分别收集液体

干整理:自然干燥,摔软 8 h,冷绷板 24 h,得到 2 组坯革样,测定收缩温度 T_s ,取其平均值为复鞣后 T_s ,并检测其物理力学性能。

2.4.3 样品检测

1) T_s 测定

将鞣制后的坯革或成革取适合大小的样条后,放于 MSW-YD4 数字式皮革收缩温度测定仪中缓慢加热,记录各种坯革样品的 T_s 。

取 10 g 酸皮,置入烧杯,随后加入小苏打和食盐各 0.5 g,水 10 g,搅拌均匀,静置 4 h 后测定 pH=5.0,此时测得的 T_s 即为初始酸皮的 T_s 。

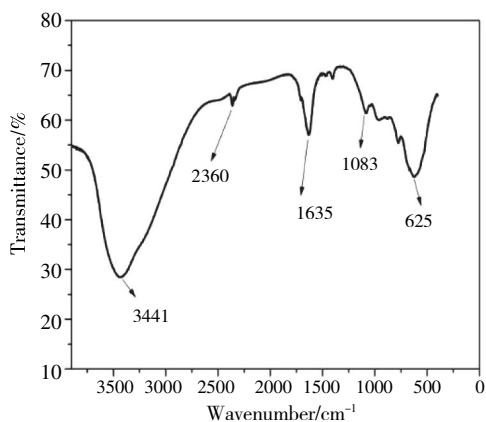


图 1 样品 PAT 的红外吸收
Fig.1 Infrared absorption of the sample PAT

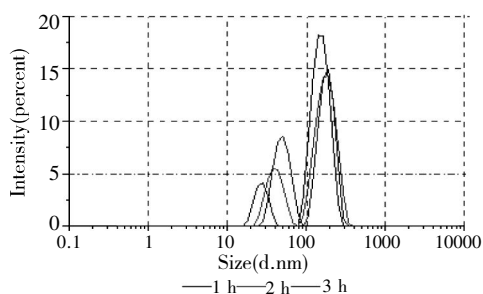


图 2 样品 PAT 在溶液中的粒度
Fig.2 Particle size of sample PAT in solution

2) 吸收率

溶液中铝离子的测定采用《工业循环冷却水中铝离子的测定—试铁灵分光光度法》(HG/T 3525-2011)。

3) 物理力学性能检测

坯革样品的物理力学性能检测采用《皮革物理和机械试验抗张强度的测定》(QB/T2711-2005)及《皮革物理和机械试验撕裂强度的测定》(QB/T2711-2005)。

3 实验结果与讨论

3.1 FT-IR 分析

PAC 的红外吸收谱见图 1。从图中可以看出, 3500~3400 cm^{-1} 之间的频率为—OH 基团的振动; 2360 cm^{-1} 处的频率为 Al—O 的振动, 1635 cm^{-1} 处为水合结构; 频率在 1000~400 cm^{-1} 之间的是表面—OH 基团的振动。可确定 PAC 是一种 $\text{Al}_n(\text{OH})_m$ 聚合物^[14]。

3.2 溶解度

根据计算得到鞣剂 PAT 的溶解度与时间相关, 1~4 h 之间为 92.1%~87.6%。表明, 随着时间变化, 溶解度略有降低。

3.3 溶液粒径

粒度是鞣制渗透的重要指标。根据 Schmit and Gross (1948) 等研究表明, 生皮胶原纤维之间存在 100~500 nm 的微孔结构空间; 而 Panduranga RS (1994) 通过液体置换测试得到各种湿态铬鞣山羊鞋面、黄牛鞋面革 (33% 碱度铬粉用 4% 鞣制) 微纤维之间孔半径平均为 300 nm 之间^[19]。

图 2 表明, 3% PAT 悬浊液中, 除了少量物质平均粒度小于 100 nm, 多数粒子平均粒度在 180~200 nm。在 1~3 h 之间随着时间延长粒度有增大现象, 尤其是小粒径部分更为明显。因此, PAT 作为鞣剂或作为复鞣剂的填充功能是合适的。

3.4 混合溶液稳定性

耐盐稳定性: 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 在 5%、10% 氯化钠溶液中 PAT 稳定良好, 相对浊度值 $\text{NTU} \leq 40$; 15% 氯化钠溶液中, 2 h 后相对浊度值 NTU 增加至 60。证明高浓度盐溶液下鞣制还是不行。

耐栲胶稳定性: 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 配置 10% PAT 悬浊液, 分别加入 1%、2.5%、5% 荆树皮栲胶溶液, 用磁力搅拌器进行搅拌, 2 h 后观察溶液。当荆树皮栲胶溶液为 1%、2.5% 时, 相对浊度值 $\text{NTU} \leq 40$; 5% 荆树皮栲胶溶液, 相对浊度值 $\text{NTU} \leq 50$ 。

耐加脂剂稳定性: 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 配置 10% PAT 悬浊液, 及 1%、2.5%、5% 亚硫酸化鱼油乳液, 用磁力搅拌器进行搅拌, 2 h 后观察溶液, 都发现微量分层。

根据结构可以说明经过交换的 PAT 对各材料的仍然对阴离子含有本质上的亲和性, 作为复鞣

表 1 PAT 鞣制及复鞣过程结果

Tab.1 The result of PAT tanning and retanning

用途	坯革外观	坯革延弹	$T_s^{1)}$ / $^{\circ}\text{C}$	吸收率/%	粒面细致
主鞣	白色	较差	77	62	好
复鞣	近白色	良好	-	77	较好

1) 酸皮为 58 $^{\circ}\text{C}$

表 2 复鞣应用的物理力学性能对比

Tab.2 Physical and mechanical properties of retanning applications

复鞣特征	抗张强度 /MPa	撕裂强度 /(N/mm)	崩裂强度 /(N/mm)	厚度 /mm	柔软度 /mm
有 PAT	17.9	55.5	251	1.55	4.74
无 PAT	17.1	48.2	232	1.51	5.31

填充还有进一步改善空间。

3.5 鞣制与复鞣应用结果

3.5.1 鞣制与复鞣样品的感官及 T_s

采用 PAT 鞣制及复鞣后,经测定结果见表 1。其中, $\Delta T_s = T_s(\text{鞣制}) - T_s(\text{酸皮})$ 。表 1 表明,作为主鞣还需要提高渗透及与胶原结合的抗湿热稳定性。作为复鞣剂的吸收较好。无论是主鞣与复鞣, PAT 对革面的作用明显, 可以作为浅色或白色革的基本鞣剂。

3.5.2 复鞣样品物理力学性能

PAT 鞣剂应用于复鞣后的坯革样品物理力学性能如表 2 所示。使用 6%PAT 复鞣,物理力学指标均有提高,但也表现出粒面紧实较强。证明 PAT 一方面复鞣有特色地提高皮革质量的功能, 另一方面 PAT 还需要在粒面收敛性的缓和上进行调整。

4 结论

以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, 制得聚合铝后进一步交换获得 PAT 复合物鞣剂, 用 FT-IR 证明了羟基和铝离子结合成了聚合物 PAC。应用性能检测表明溶液中随着放置时间的延长, PAT 粒径会变大, 且溶解度会降低; PAT 与盐、栲胶溶液及加脂剂乳液混合后的稳定性也与时间有关。通过应用发现, 该 PAT 复合物适合浅色革鞣制, 也更适合复鞣。复鞣后坯革粒面细致, 紧实性较好, 坯革物理力学性能有所提高。鉴于制革清洁技术, 以及价格与功能的显示, 进一步改善 PAT 的结构与功能具有良好的前景。

参考文献:

- [1] Wu Chao, Zeng Yunhang, Liao Xuepin, et al. Effect of retanning agent on dry heat resistance of leathers [J]. The Journal of The American Leather Chemists Association, 2013, 108(8): 294—299.
- [2] 单志华. 制革化学与工艺学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [3] 强涛涛, 韩咪咪. 几种新型复鞣剂的应用性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(04): 6—10.
- [4] 叶波, 丁晓良, 单志华. 高分子量丙烯酸树脂复鞣剂的应用[J]. 皮革科学与工程, 2019, 29(01): 39—43.
- [5] 洪新球, 强西怀, 张辉, 等. 铝配合物鞣剂的研究进展及展望[J]. 皮革与化工, 2008(02): 13—17.
- [6] 强涛涛, 陈小珂, 王学川, 等. 端羧基超支化聚合物—铝无铬鞣剂的制备及应用 [J]. 精细化工, 2012, 29(11): 1098—1102, 1120.
- [7] Jianxun L, Zhihua S, Bi S. Wet-white leather processing: a new complex combination tannage [J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2011, 95(3): 93—97.
- [8] Jianxun L, Yanjuan F, Zhihua S. Complex combination tannage with phosphonium compounds, vegetable tannins and aluminium tanning agent [J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2011, 95(5): 215—220.
- [9] 危冬发, 李天铎, 李俊英, 等. 铬铝钛多金属鞣剂渗透性能的研究[J]. 中国皮革, 2005, (13): 28—30.
- [10] 刘子龙, 张辉, 强西怀, 等. 硅铝配合型鞣剂的制备及应用[J]. 中国皮革, 2014, 43(21): 23—26+34.
- [11] 苏秀霞, 王学川. 聚 α -甲基丙烯酸与铝配合物鞣剂的合成及应用的研究[J]. 中国皮革, 2005(03): 56—59.
- [12] Gao D G, Jianzhong M, Lu B, et al. Special Review: Collagen Modification using nanotechnologies[J]. Journal of the American Leather Chemists' Association, 2013, 108(10): 392—400.
- [13] Wang T, Jiang X, Wang J. Adsorption phase synthesis: Preparation of nanoparticles and the effects of reactant distribution [J]. Journal of colloid and interface science, 2010, 350(1): 69—74.
- [14] Nawaz H R, Solangi B A, Zehra B, et al. Preparation of nano zinc oxide and its application in leather as a retanning and antibacterial agent [J]. Canadian Journal on Scientific and Industrial Research, 2011, 2(4): 164—170.
- [15] 初永宝, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 聚合氯化铝中纳米 $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 形态的分离纯化及形态表征[J]. 环境科学, 2004(05): 75—79.
- [16] 郑怀礼, 陆兰英, 范伟, 等. 聚合氯化铝的制备及在微污染水处理中的应用 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(04): 626—629.
- [17] 章小芬. 聚合氯化铝的制备及其应用 [J]. 化工时刊, 2012, 26(03): 29—31.
- [18] 赵华章, 彭凤仙, 栾兆坤, 等. 微量加碱法合成聚合氯化铝的改进及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形成机理[J]. 环境化学, 2004(02): 202—207.
- [19] 单志华, 陈慧. 制革化学[M]. 北京: 科学出版社, 2019.