



鞣制对皮胶原中不同种类水分含量的影响

隆汶君¹, 彭良琼^{1,2}, 吕欣迪¹, 孙悦¹, 余跃^{1,2*}, 张文华^{1,2*}

(1. 四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065; 2. 四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 四川 成都 610065)

摘要:采用离心脱水-回水法,研究了无机 Cr(Ⅲ)、无铬金属鞣剂(TWLZ)及有机醛类鞣剂(TWS)鞣制坯革中自由水和结合水含量,以探究鞣制对皮纤维结构的影响。结果表明,经 Cr(Ⅲ)和 TWS 交联处理后,皮纤维中的自由水均增加了 60% 以上,而 TWLZ 交联处理后则减少了 8%,反映了鞣剂对皮纤维的分散程度差异。结合水分为侧链与主链结合水,TWS 使皮胶原主链结合水下降了近 10%,而两种金属鞣制后胶原主链结合水增加超 10%,其中,双点结合水增加了 24%,揭示了交联导致胶原构象变化。以平衡回水含量/主链结合水的比值为参数,其值越低热稳定性更高,可反映鞣剂稳定皮纤维的能力。研究结果为理解复杂的皮纤维结构及性能的关系,提供了理论基础。

关键词:皮革;水分类型;胶原;鞣制;交联

中图分类号:TS51; TS56 **文献标志码:**A

Effect of Tanning on the Contents of Different Types of Water in Skin Collagen

LONG Wenjun¹, PENG Liangqiong^{1,2}, LV Xindi¹, SUN Yue¹, YU Yue^{1,2*}, ZHANG Wenhua^{1,2*}

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

Abstract: The contents of free water and bound water in inorganic Cr(Ⅲ), TWLZ and organic TWS tanned leathers were studied by centrifugal dehydration-rehydration method to explore the effect of tanning on the structure of skin collagen fibers. Results showed that both Cr(Ⅲ) and TWS crosslinking increased the free water in the skin fibers by more than 60%, while TWLZ crosslinking decreased it by 8%, reflecting the difference in the dispersion degree of the skin fibers by the tanning agents. Bound water is divided into side-chain and main-chain bound water. TWS tanning decreased the main-chain bound water of collagen by nearly 10%, while the main-chain bound water of two kinds of inorganic tanned collagen increased by more than 10%. The double water bridge of inorganic tanned collagen increased by 24%, indicating the conformational change of collagen. Taking the ratio of equilibrium rehydration content/main-chain bound water as the parameter, the lower the value indicated the higher thermal stability of crust. These results provide a theoretical basis for understanding the relationship between the structure and properties of complex skin fibers.

Key words: leather; water type; collagen; tanning; crosslinking

收稿日期: 2025-03-07 修回日期: 2025-05-06 接受日期: 2025-05-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22278278)

第一作者简介: 隆汶君(1998-), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 生物质化学与工程。E-mail: 2893359970@qq.com。

*通信作者: 余跃(1991-), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向: 无铬鞣制材料及技术、生物质材料改性及应用、胶原的制备及利用。E-mail: yuyue@scu.edu.cn; 张文华(1968-), 女, 教授, 主要研究方向: 制革化学和废弃生物质资源化利用。E-mail: zhangwh@scu.edu.cn。

引言

鞣制是将生皮转变为革的关键步骤,该过程的化学本质是鞣剂与皮胶原纤维之间的交联反应。交联不但显著提高了皮纤维耐湿热和微生物的稳定性,而且改善了皮纤维的分散程度和机械性能^[1-2]。然而,直接利用有机溶剂对生皮脱水,也可分散皮纤维,进一步疏水处理,即可不通过鞣制获得类似革的部分稳定性能。铬鞣革比生皮具有更低的吸水率以及显著增强的疏水性,类似于采用有机溶剂-疏水处理获得的革,表明两种处理方法对皮胶原纤维的表面产生了相似的修饰效果。事实上,鞣制过程的热力学研究发现,化学交联过程是熵增驱动的自发过程^[3],交联剂与胶原极性官能团的结合,释放了部分与胶原结合的水,其增加的平动自由度贡献了化学交联的反应熵^[1,3]。因此,探究皮纤维中的水分类型及鞣制对胶原纤维中水分类型的影响,对于深入认识鞣制过程的科学本质、丰富和发展鞣制理论是十分必要的。

皮纤维的主要成分是具有三股螺旋结构的 I 型胶原分子^[4],胶原分子按一定周期排列形成原纤维,原纤维进一步组合为纤维束,形成了皮纤维的多级孔结构^[5]。水与蛋白质的结合将影响蛋白质的构象、聚集及功能,是蛋白质类材料研究的一个重要领域^[6-8]。在新鲜的胶原组织如牛肌腱中,按质量计含有 62% 的水^[9]。根据胶原水合模型^[10],与胶原结合紧密的是结合水,含量在 0.01~0.5 g/g-dry(即 1 g 干胶原含 0.01~0.5 g 水)^[11],可分为主链及侧链结合水。其中,主链结合水包括由 Ramachandran 发现的 Ramachandran 水和由 Fullerton 提出的 double water bridge^[12],Ramachandran 水是一个水分子与三股螺旋上三个氨基酸残基结合,含量在 0.07 g/g-dry 左右^[13],double water bridge 由每三个氨基酸残基上

除 Ramachandran 水的一个水分子外,额外结合的三个水分子构成,含量在 0.07~0.26 g/g-dry 左右;即每三个氨基酸共结合四个水分子,一个水分子为三个氨基酸残基共同结合 Ramachandran 水,三个 double water bridge 水分子分别与每个氨基酸残基单独结合。根据中文习惯,将 Ramachandran 水和 double water bridge 分别翻译为单点水和双点水。侧链结合水是胶原纤维侧链的极性官能团如羟基(-OH)、氨基(-NH₂)和羧基(-COOH)等结合的水,含量在 0.27~0.5 g/g-dry^[9]。而最后则是存在于胶原组织孔隙内的自由水,与胶原的相互作用极弱,含量在 0.5~1.6 g/g-dry。该水分类型分类模型适用于胶原纤维/胶原蛋白、球状蛋白和细胞基质等蛋白材料^[10],且被广泛作为牙齿^[14]、胶原纤维结构^[15]、胶原与水相互作用^[16-17]等研究的理论基础。胶原纤维内水分分布类型示意图为图 1。

目前已有多种方法研究不同胶原组织的水合类型,如离心脱水回水法^[9,18]、微断层扫描(MicroCT)成像法^[19]、质子核磁共振(NMR)^[20]以及溶剂可及表面积法^[19]。根据胶原水合模型,上述方法在检测水分类型的结果方面显示出惊人的一致性。其中,离心脱水回水法^[9,18]、NMR^[20]和 MicroCT 成像法^[19]检测的 I 型胶原组织蛋白主链结合水均为 0.26 g/g-dry;离心脱水回水法^[9,18]、NMR^[20]和溶剂可及表面积法^[19]均检测出牛肌腱 I 型胶原组织的结合水含量(主链+侧链结合水)为 0.8 g/g-dry,而采用离心脱水-回水法测得的主链结合水与胶原化学计量水合模型的预测结果仅相差 0.005 g/g-dry,误差不到 2%^[10]。上述方法中,离心脱水-回水法在常温常压下进行,根据不同类型的水在离心力作用下的失水速率差异,对胶原组织中的水进行分类并定量;在一定湿度下的回水法,则根据胶原主链不同部位吸附水的速率差异,对主链结合水分类并定量。相对于其他方法,

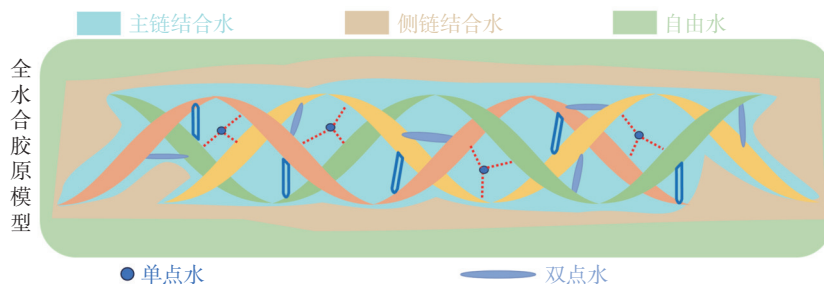


图 1 皮肤胶原纤维水化类型示意图
Fig.1 Diagram of the hydration types of skin collagen fibrils

离心脱水-回水法具有操作简单、成本低等优点。本研究采用恒速离心脱水-回水法对皮纤维中的水分类,通过明晰不同鞣制方法对水存在形态的差异,揭示鞣制引起的胶原构象差异,以丰富鞣制过程的分子机制。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

酸皮(AS)来源于山东森鹿皮革有限公司,其他试剂购自成都科隆化工有限公司,均为分析纯。实验用水为去离子水。铬鞣剂(Cr)、无铬金属鞣剂(TWLZ)和有机醛类鞣剂(TWS)由四川亭江新材料股份有限公司提供。

GSD 转鼓,无锡德润轻工机械有限公司;JS 15000 挤水机,烟台百佳机械设备有限公司;BBS 2700 绷板干燥机,河北峰佳机械设备有限公司;ZRQ-250 人工气候培养箱,上海喆图科学仪器有限公司;DZF-6022 真空干燥箱,上海一恒科技有限公司;MSW-YD4 收缩温度仪,成都太阳电子研究所;204F01 差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司;LG-18 高速离心机,四川蜀科仪器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 乙醇脱水皮制备

为了尽可能减少盐对脱水过程纤维分散的影响,首先对浸酸牛皮去盐。浸酸牛皮沿背脊线对称取样,控制初始质量一致并增至 200%,以此作为皮化材料用量基准。酸皮去酸去盐步骤为:将酸皮、水 100%、氯化钠 7% 加入转鼓中,25 ℃ 转动 10 min 后控水;加入水 100%,甲酸钠 1%,25 ℃ 转动 30 min;加小苏打调节 pH 5.8 左右,转动 240 min;静置过夜,次日转 30 min 后控水;加水 400%,转动 20 min,重复水洗 4 次以尽量去除中性盐。

用无水乙醇对去盐皮脱水,制备乙醇脱水皮。将无水乙醇 150%、去盐皮放入转鼓中,转动 120 min 后控液,重复 6 次。在 35 ℃ 的真空烘箱内干燥备用,命名为 AS-CF。

1.2.2 鞣制坯革制备

将酸皮、水 50%、氯化钠 7% 放入转鼓,转动 30 min;分别加入三种鞣剂(8%Cr、10%TWLZ 及 5%TWS),转动 5 h;加碳酸氢钠溶液(1:10)提碱,每次加 0.3%,间隔 15 min,提高 pH 至对应值(Cr 鞣

和 TWLZ 鞣为 3.8~3.9, TWS 鞣为 7.5);加水 150%,升温至 40 ℃,转动 4 h 后静置过夜;次日出鼓搭马,静置 2 d 后,挤水,绷板干燥,分别标记为 Cr-CF、TWLZ-CF、TWS-CF 备用。

1.3 恒速离心脱水法

Cameron 等人^[9]通过离心脱水-再水合法对牛肌腱的水分类进行了分类,且测量的水分类完全符合胶原水化的分子模型^[12],牛肌腱作为 I 型胶原分子聚集体与皮胶原纤维的组成基本一致,表明该方法也可以作为皮胶原纤维内水分类型的检测方法。充分水合后的样品,放置在配有预称量干燥过滤膜的离心管中,以 10 000 r/min 的速度,离心 5~1 320 min^[9,18]。在离心间隔中记录样品质量,完成后将样品放入 105 ℃ 的烘箱中干燥至恒重,含水量单位为 g/g-dry。此外,还需记录过滤膜的质量,以防止在离心过程中胶原的损失。皮胶原纤维中的水含量 h 由自由水 h_I ,侧链结合水 h_{II} 及主链结合水 h_{III} 组成,见公式(1):

$$h = h_I + h_{II} + h_{III} \quad (1)$$

在离心脱水过程中,自由水 h_I 最容易脱除,而结合水需要离心力破坏结合氢键、脱出进入空隙为自由水后,才能被抽离。尤其是主链结合水 h_{III} ,在离心过程中失水速率极慢,可假设其含量基本保持不变^[9,16]。因此,样品的总离心失水量为自由水和胶原侧链结合水之和。以脱水速率可解得相应的脱出水量,以自由水为例,其脱水速率如公式(2)所示:

$$\frac{dh_I}{dt} = k_1 h_I \quad (2)$$

脱出的自由水可积分如公式(3)所示:

$$h_I = A e^{k_1 t} \quad (3)$$

同样,脱出的侧链结合水 h_{II} 如公式(4)所示:

$$h_{II} = B e^{k_2 t} \quad (4)$$

总含水量 g/g-dry 如公式(5)所示:

$$h = h_I e^{k_1 t} + h_{II} e^{k_2 t} + h_{III} \quad (5)$$

式中: k_1 ——自由水脱水速率常数, min^{-1} ;

k_2 ——侧链结合水脱水速率常数, min^{-1} ;

t ——离心时间, min 。

1.4 回水法

通过对真空干燥的蛋白组织的回水研究,可进一步探究主链结合水的类型。回水法实验包括:室温下真空干燥样品,以使样品脱水且不变性。随后,将样品缓慢加热至 90 ℃,达到平衡后,记录质量。

然后,对平衡后的试样进行 20 ℃、65% 湿度条件下的回水实验,在回水过程中记录样品的质量,直至达到平衡。所有样品重复实验三次。

根据结合水回水速率的差异,分别通过线性拟合和非线性拟合,确定单点水和双点水的含量^[9,21],如公式(6)~(8)所示:

$$h_{Ra} = k_3 t \quad (6)$$

$$h = h_{Ra} + h_{max}(1 - e^{-k_4 t}) \quad (7)$$

$$h_{db} = h_I - h_{Ra} \quad (8)$$

式中: h ——坯革内含水量, g/g-dry;

h_{Ra} ——单点水含量, g/g-dry;

h_{max} ——回水法平衡水含量, g/g-dry;

h_{db} ——双点水含量, g/g-dry;

k_3 ——单点水回水速率常数, h^{-1} ;

k_4 ——双点水回水速率常数, h^{-1} ;

t ——时间, h。

1.5 湿热和干热稳定性测定

采用收缩温度测试仪在饱和水合环境下测定乙醇脱水皮和鞣制后坯革的收缩温度(T_s)。

样品在 50 ℃ 下进行真空干燥,降低含水量至 0.01 g/g-dry 后,升温至 90 ℃ 至恒量。采用差示扫描量热仪(DSC)测定干燥样品的热流变化曲线,升温速率为 10 K/min,温度范围 30~400 ℃。

2 结果与讨论

2.1 乙醇脱水皮及鞣革的热稳定性

不同鞣法鞣制的坯革的热稳定性存在差异^[22],同时水含量也影响胶原纤维的热稳定性^[2,23]。图 2(a)和 2(b)分别为四种样品的湿热稳定性(T_s)及 DSC 曲线(干热稳定性)。胶原纤维的湿热稳定性是胶原纤维在饱和水合状态下胶原发生变性的温度;干热稳定性是胶原纤维在干燥状态下发生变性的温度^[24-25]。在湿热稳定性和干热稳定性所对应的温度均是热变性过程中,维持胶原三股螺旋结构稳定的氢键逐渐减弱,从而胶原分子发生收缩,三股螺旋展开成为单链或无规卷曲的温度^[5,25]。可以看到 Cr-CF 具有最高的湿热稳定性, T_s 为 97 ℃; TWLZ-CF 次之(90.4 ℃); TWS-CF 为 86.7 ℃;而 AS-CF 仅为 53.2 ℃。但图 2(b)表明四种样品的干热稳定性(DSC 曲线的第一个峰)相差不大,在 134.1~137.2 ℃ 范围内。这可能是由于 DSC 分析之

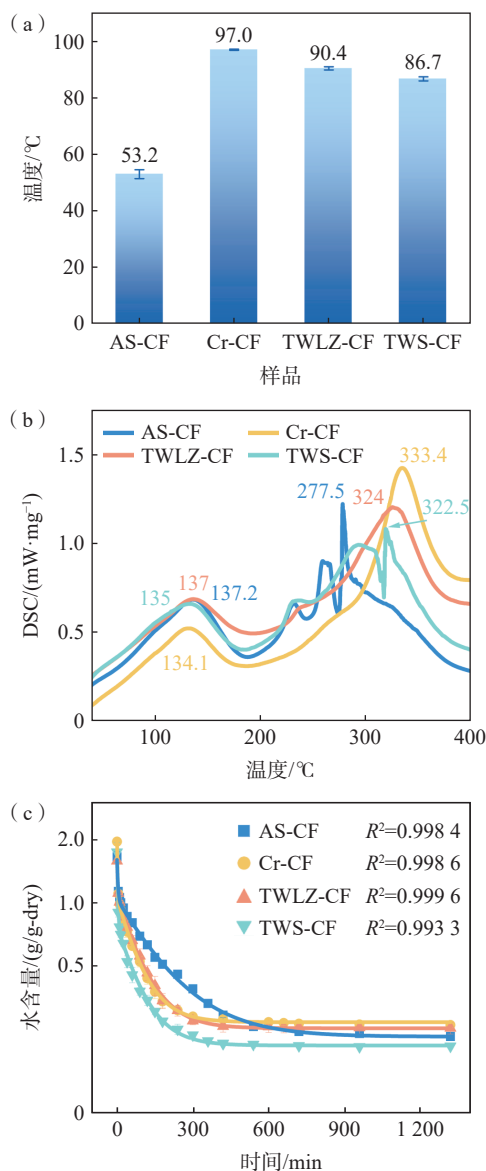


图 2 样品湿热稳定性 (a)、DSC 曲线 (b) 和离心脱水曲线 (c)

Fig.2 Hygrothermal stability (a), DSC curves (b) and centrifugal dehydration curves (c) of samples

前去除了坯革内大部分水分,因含水量会显著影响胶原纤维的干热稳定性^[23]。然而,鞣制对坯革 DSC 的第二个峰温度有显著影响。鞣制后坯革的第二峰温度显著升高,其中 Cr-CF 显著升高 56 ℃ (从 277.5 ℃ 升高到 333.4 ℃), TWLZ-CF 次之,为 324 ℃, TWS-CF 为 322.5 ℃。

皮纤维的湿热稳定性与干热稳定性均以胶原的解螺旋温度指示,在饱和水合状态下,水充分打开皮纤维,交联引起的胶原构象差异主导其热收缩温度,因此四种鞣法制备的皮坯热稳定性差异较大。而在干燥条件下,四种样品的热稳定性几乎没有区别,显

然,充分失水后,皮革中胶原分子靠近,分子堆积状态相近,表现出相近的热稳定性。过低的水含量会显著减弱由鞣制引起的皮胶原纤维构象差异。不同的鞣剂由于其分子结构、尺寸和鞣制机理的不同,在皮胶原纤维内渗透结合的层次和位点会发生显著差异。例如,Cr鞣剂、TWLZ鞣剂主要结合胶原上的羧基,但TWLZ鞣剂^[26]含Zr、Al两种金属离子,还可与胶原氨基结合,而TWS主要与氨基结合^[27]。这些鞣剂渗透层次与结合位点的差异,决定了鞣后胶原纤维内水的溶剂可及表面和水类型差异。因此,测定分布在胶原纤维中的水的类型和含量,可以反映皮纤维中发生的复杂构象变化,有利于探究鞣制的分子机制。

2.2 恒速离心脱水法

充分水合后的四种样品的离心脱水数据可采用公式(5)拟合,拟合相关系数(R^2)超过0.99,拟合结果如图2(c)所示,详细数据见表1。充分水合后样品的水含量,可指示皮纤维的持水能力。除TWLZ鞣外,鞣制能显著提高皮纤维的持水能力。Cr鞣将皮胶原纤维的持水能力从AS-CF的1.595 g/g-dry增加到Cr-CF的1.944 g/g-dry,持水能力提高了22%;有机鞣革TWS-CF略有改善,增加了5%;TWLZ-CF为1.576 g/g-dry,与AS-CF基本一致。持水量的增加主要是由于自由水的显著增加,自由水是鞣革内与胶原纤维结合最弱的水分类型,自由水在离心过程中被快速脱除,为拟合公式(5)中的 h_I 。Cr-CF和TWS-CF分别从AS-CF的0.557 g/g-dry增加到0.892 g/g-dry和0.904 g/g-dry,分别提高了60%和62%,而TWLZ-CF的自由水含量0.512 g/g-dry,为AS-CF的92%。鞣制可以改善胶原纤维孔隙结构,与生皮相比,Cr鞣和TWS鞣的坯革具有更小的平均孔径、更高的孔隙率和总孔隙体积^[28],可容纳更多的自由水。而TWLZ-CF的自由水含量相比于AS-CF略微下降可归因于

TWLZ鞣剂的强结合性^[2],导致纤维分子聚集,减少了纤维孔隙。何秀^[29]对不同鞣革孔隙结构的研究也支持了这一结论,TWLZ鞣革的孔体积为0.778 cm³/g,远低于乙醇脱水皮的1.142 cm³/g,Cr鞣革的1.488 cm³/g和TWS鞣革的1.152 cm³/g,由于自由水存在于胶原纤维孔隙结构内,TWLZ鞣革的低孔隙率将会显著减少其自由水含量。

鞣革持水量的变化主要是由存在于孔隙内的自由水引起的,Cr鞣剂的多核配合物可与多层级胶原纤维上的亲水羧基结合,降低了纤维粘接程度,提高胶原纤维孔隙率,从而提供了大量的孔隙储存自由水。TWS鞣剂是大分子两性鞣剂,含有丰富的醛基、羧基和氨基,尽管这些官能团能和胶原纤维表面的官能团充分结合^[30],但由于其分子较大,难以改善胶原纤维内的小孔隙,因此TWS鞣剂主要通过调节胶原纤维大孔隙储存自由水。而TWLZ鞣剂是氧化多糖与铝配位的络合鞣剂^[31],具有大尺寸、强结合的特点,不同于Cr鞣剂封闭亲水基团,TWLZ鞣剂的强结合性导致胶原纤维堆积紧密,胶原纤维的孔隙率较低,鞣革的自由水含量也较低。

自由水可快速脱除,而皮纤维内结合水需要离心力破坏与胶原结合的氢键、进入空隙为自由水后,才能被抽离。结合水分为胶原侧链结合水及主链结合水,胶原侧链结合水可通过离心脱除,为拟合公式(5)中的 h_{II} 。侧链结合水含量测试表明,有机的TWS交联对胶原侧链结合水量的影响比金属的Cr(Ⅲ)和TWLZ鞣剂显著,从AS-CF的0.807 g/g-dry下降到0.569 g/g-dry,下降近30%;Cr-CF和TWLZ-CF则分别为0.781和0.811 g/g-dry,变化约3%。而主链结合水,在离心过程中失水速率极慢,其含量基本保持不变^[9,16],为拟合公式(5)中的 h_{III} 。两种金属鞣剂交联增加了胶原主链结合水量,影响最大的是Cr(Ⅲ),主链结合水量从AS-CF的0.231 g/g-dry增加到Cr-CF的0.271 g/g-dry和

表1 皮纤维中水的分类、含量及脱水速率
Tab. 1 Contents and dehydration rates of different types of water in skin fibers

样品	含水量/(g/g-dry)	自由水/(g/g-dry)	结合水		k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
			侧链结合水/(g/g-dry)	主链结合水/(g/g-dry)		
AS-CF	1.595	0.557	0.807	0.231	0.29	0.0058
Cr-CF	1.944	0.892	0.781	0.271	0.43	0.0128
TWLZ-CF	1.576	0.512	0.811	0.253	0.34	0.0113
TWS-CF	1.683	0.904	0.569	0.210	0.32	0.0120

TWLZ-CF 的 0.253 g/g-dry, 分别增加 17% 和 10%; TWS-CF 的为 0.210 g/g-dry, 下降 9% 左右。这种现象与鞣剂的尺寸及电荷有关, 小尺寸金属离子与胶原配位后, 占据较少的侧链, 而带有的强正电性会为水分子的提供结合位点, 也会被检测为结合水。因此, 他们对侧链结合水无显著影响, 对主链结合水产生较大的影响。TWS 鞣剂分子相对较大并含醛基、氨基等极性官能团, 通过共价键及多点氢键与胶原结合^[32], 降低了胶原分子与水之间的亲和力, 减少了侧链结合水和主链结合水。显然, 交联反应改变了各种类型水的含量。

在脱水的过程中, 四种样品含水量随时间均呈指数级下降, 鞣制对下降速率产生了明显的影响。首先, 四种样品自由水的脱水速率常数 k_1 显著大于结合水的脱水速率常数 k_2 , 尤其是 AS-CF, 其自由水的脱除速率常数是侧链结合水的 50 倍。我们先前的研究发现, 存在于空隙的自由水分子之间形成的氢键网络, 相互作用较弱 (-4.96 kcal/mol); 而结合水与氨基酸侧链特别是肽链极性残基形成的氢键作用较强, 可达 -17.52 kcal/mol^[33]。因此, 自由水容易在离心初期脱出, 而结合水则脱出缓慢^[23]。其次, 鞣制后皮纤维中自由水和结合水的脱除速率常数, 均明显高于未交联的 AS-CF, 如 Cr-CF、TWLZ-CF、TWS-CF 自由水的脱除速率常数 k_1 分别从 AS-CF 的 0.29 min^{-1} 增加到 0.43、0.34 和 0.32 min^{-1} , 结合水的脱除速率常数 k_2 分别从 AS-CF 的 0.0058 min^{-1} 增加到 0.0128、0.0113 和 0.012 min^{-1} , 铬鞣样品的脱水速率常数最高。皮纤维脱水速率常数反映了纤维结构差异, 即研究皮胶原纤维的离心脱水过程, 可获得关于胶原构象的信息。

2.3 回水法

虽然离心脱水法可以用于探究鞣制对水合状态下皮纤维内构象的影响, 但成品皮革产品是干燥后的皮纤维, 其含水量仅为 15%~25%, 低于离心脱水法所检测的结合水含量, 使用离心脱水法无法观察

到鞣制对胶原主链构象的影响。因此, 采用回水法, 对胶原的主链结合水进行进一步分类研究。

如图 1 所示, 主链结合水可分为单点水和双点水; 两者含量上的差异体现了胶原纤维主链构象上的差异, 特别是由构象不同导致的胶原纤维上活性位点的差异。采用式 (6)、(7) 对回水曲线进行拟合, 拟合结果如图 3(a)–(b) 所示, 具体数据见表 2。

不同的鞣制方法对单点水和双点水含量的影响不同, 这可能与各自的鞣制机制有关。例如, Cr-CF 的单点水变化最小为 0.0635 g/g-dry , 与 AS-CF 的单点水含量 0.0631 g/g-dry 基本一致。而有机鞣剂 TWS 由于其与胶原纤维以共价键和多点氢键的形式结合且具有较大的相对分子质量, 减少了水分子的结合位点, 导致其单点水含量下降至

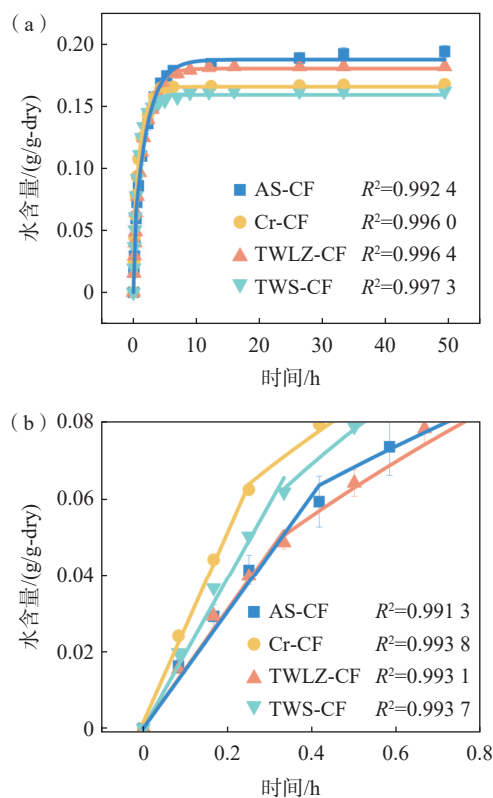


图3 样品回水非线性拟合曲线 (a) 和单点水性拟合曲线 (b)

Fig.3 Nonlinear fitting of rehydration curves of samples (a) and their linear fitting curves of single point water (b)

表2 回水合法实验结果
Tab. 2 Results of the rehydration method experiments

样品	单点水/(g/g-dry)	双点水/(g/g-dry)	平衡回水含量/(g/g-dry)	平衡回水含量/主链结合水/%
AS-CF	0.0631	0.1669	0.1871	81.0
Cr-CF	0.0635	0.2065	0.1654	61.0
TWLZ-CF	0.0491	0.2009	0.1800	71.1
TWS-CF	0.0593	0.1407	0.1588	75.6

0.0593 g/g-dry, 减少了 6%。TWLZ-CF 单点水含量显著减少至 0.0491 g/g-dry, 仅为 AS-CF 单点水含量的 78%, 这种现象可能归因于 Al/Zr 鞣剂的强结合性^[2], 导致胶原分子聚集和单点水结合位点大量减少。然而, 值得注意的是, 双点水含量随鞣制变化较大, Cr-CF 为 0.2065 g/g-dry, TWLZ-CF 为 0.2009 g/g-dry, 两者在 AS-CF 的 0.1669 g/g-dry 的基础上, 分别增加了 24% 和 20%。表明 TWLZ 鞣剂对于胶原纤维双点水的影响基本上与 Cr 鞣剂相当, 这是因为 TWLZ 鞣剂中 Al/Zr 的水解物分子尺寸与 Cr 的水解物分子尺寸相差不大, 且其水解物分子带有电荷, 有利于水分子与胶原纤维进行双点结合。而 TWS-CF 的双点水含量下降至 0.1407 g/g-dry, 减少了 15%, 这与有机鞣剂 TWS 较大的相对分子质量有关。

三个鞣制样品的平衡回水含量均有所下降, 特别是 Cr-CF 从 AS-CF 的 0.1871 g/g-dry, 下降至 0.1654 g/g-dry; 表明在一定湿度下, Cr-CF 具有较低的水分含量, 这可能是其具有更高性能的原因之一。而 TWLZ-CF 仅下降至 0.1800 g/g-dry。TWS-CF 平衡回水含量为 0.1588 g/g-dry, 下降了 15%, 这部分主要是来自于双点水含量的降低, 导致了平衡回水含量的降低。

主链结合水是湿基状态下坯革内的主链结合水含量, 反映了胶原纤维主链所有活性位点水饱和和状态达到稳定所需要的水含量; 而平衡回水含量则是湿基坯革干燥之后、在一定湿度下胶原纤维达到构象稳定所需要的水含量。平衡回水含量与主链结合水的比值可以反映鞣剂稳定胶原纤维结构的能力。越低的比值反映了鞣剂对于胶原纤维结构稳定的能力越大。可以看到 Cr-CF 具有最低的比值 61%, 具有最好的稳定能力, 其次是 TWLZ-CF 为 71.1%, 再次是 TWS-CF 为 75.6%, 最差的是 AS-CF 为 81%, 该结果与湿热稳定性的结果一致。

综上所述, 离心脱水法可以有效地对胶原纤维的水分类型进行分类, 回水实验在分子水平上揭示了不同鞣制方法对胶原主链上单点水和双点水含量的细微影响。这些发现有利于揭示鞣制过程胶原纤维行为的复杂性。

3 结论

采用离心脱水法-回水法, 研究了典型鞣制对皮

纤维中自由水、结合水的影响。离心脱水结果表明, Cr 鞣和有机的 TWS 鞣能显著增加皮纤维自由水含量和最大持水能力, TWLZ 鞣制坯革的自由水含量较低; 而 Cr 鞣和 TWLZ 鞣均会增加皮纤维结合水含量, 有机鞣剂 TWS 则显著减少了结合水含量。回水法针对结合水中的主链结合水, 发现鞣制导致平衡回水含量减少, 且平衡回水含量/主链结合水的比值可以反映鞣剂对于胶原纤维湿热稳定性的影响。为改性过程皮胶原纤维结构的研究提供了方法基础。

参考文献:

- [1] LONG W J, PENG L Q, JIANG X F, et al. Long-term releasing kinetics of chromium from leather[J]. *J Am Leather Chem Assoc*, 2021, 116(12): 435-442.
- [2] YU Y, WANG H, WANG Y N, et al. Chrome-free synergistic tanning system based on biomass-derived hydroxycarboxylic acid-zirconium complexes[J]. *J Cleaner Prod*, 2022, 336: 130428.
- [3] LI J H, LONG W J, PENG L Q, et al. An investigation into the stability source of collagen fiber modified using Cr(III): An adsorption isotherm study[J]. *Molecules*, 2024, 29(2): 300.
- [4] HAN Y T, HU J L, SUN G. Recent advances in skin collagen: Functionality and non-medical applications[J]. *J Leather Sci Eng*, 2021, 3(1): 4.
- [5] COVINGTON A D, WISE W R. Tanning chemistry: The science of leather (2nd ed)[M]. Royal Society of Chemistry, 2019.
- [6] XU S F, WANG Y N, SHI B. Superhydrophobic modification of collagen fiber: A potential substitute for tanning[J]. *J Am Leather Chem Assoc*, 2022, 117(10): 422-431.
- [7] LYNCH B, BANCELIN S, BONOD-BIDAUD C, et al. A novel microstructural interpretation for the biomechanics of mouse skin derived from multiscale characterization[J]. *Acta Biomater*, 2017, 50: 302-311.
- [8] GROETSCH A, GOURRIER A, CASARI D, et al. The elasto-plastic nano- and microscale compressive behaviour of rehydrated mineralised collagen fibres[J]. *Acta Biomater*, 2023, 164: 332-345.
- [9] CAMERON I L, SHORT N J, FULLERTON G D. Verification of simple hydration/dehydration methods to characterize multiple water compartments on Tendon Type 1 Collagen[J]. *Cell Biol Int*, 2007, 31(6): 531-539.
- [10] CAMERON I L, LANCTOT A C, FULLERTON G D. The molecular stoichiometric hydration model (SHM) as applied to tendon/collagen, globular proteins and cells[J]. *Cell Biol Int*, 2011, 35(12): 1205-1215.

- [11] REICH G. From collagen to leather - the theoretical background[M]. Ludwigshafen: BASF Service Center, 2007.
- [12] FULLERTON G D, RAHAL A. Collagen structure: The molecular source of the tendon magic angle effect[J]. *J Magn Reson Imaging*, 2007, 25(2): 345–361.
- [13] RAMACHANDRAN G X, CHANDRASEKHARAN R. Interchain hydrogen bonds via bound water molecules in the collagen triple helix[J]. *Biopolymers*, 1968, 6(11): 1649–1658.
- [14] QIN H J, LONG J D, ZHOU J, et al. Use of phosphorylated PAMAM and carboxylated PAMAM to induce dentin biomimetic remineralization and dentinal tubule occlusion[J]. *Dent Mater J*, 2021, 40(3): 800–807.
- [15] BISWAL S, AGMON N. Collagen structured hydration[J]. *Biomolecules*, 2023, 13(12): 1744.
- [16] MOMOT K I. Hydrated collagen: Where physical chemistry, medical imaging, and bioengineering meet[J]. *J Phys Chem B*, 2022, 126(49): 10305–10316.
- [17] MADHAVI W A M, WEERASINGHE S, FULLERTON G D, et al. Structure and dynamics of collagen hydration water from molecular dynamics simulations: Implications of temperature and pressure[J]. *J Phys Chem B*, 2019, 123(23): 4901–4914.
- [18] CAMERON I L, SHORT N J, FULLERTON G D. A simple centrifugal dehydration force method to characterize water compartments in fresh and post-mortem fish muscle[J]. *Cell Biol Int*, 2007, 31(5): 516–520.
- [19] FULLERTON G D, AMURAO M R. Evidence that collagen and tendon have monolayer water coverage in the native state[J]. *Cell Biol Int*, 2006, 30(1): 56–65.
- [20] FULLERTON G D, NES E, AMURAO M, et al. An NMR method to characterize multiple water compartments on mammalian collagen[J]. *Cell Biol Int*, 2006, 30(1): 66–73.
- [21] GIUBERTONI G, FENG L R, KLEIN K, et al. Elucidating the role of water in collagen self-assembly by isotopically modulating collagen hydration[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2024, 121(11): e2313162121.
- [22] 李皓月, 汪徽, 余跃, 等. 古代皮革的鞣制工艺复原及模拟样品研制[J]. *皮革科学与工程*, 2025, 35(1): 34–41.
- LI H Y, WANG H, YU Y, et al. Tanning process restoration and simulated sample development of ancient leather[J]. *Leather Sci Eng*, 2025, 35(1): 34–41. (in Chinese)
- [23] LONG W J, PENG L Q, LI J H, et al. On the role of water in regulating the mechanics of collagen fibers[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*, 2024, 702: 134957.
- [24] POPESCU C, BUDRUGEAC P, WORTMANN F J, et al. Assessment of collagen-based materials which are supports of cultural and historical objects[J]. *Polym Degrad Stab*, 2008, 93(5): 976–982.
- [25] SCHROEPFER M, MEYER M. DSC investigation of bovine hide collagen at varying degrees of crosslinking and humidities[J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 103: 120–128.
- [26] 刘宝华, 余跃, 王亚楠, 等. 多羧基聚合物-锆配合物在无铬鞣制中的应用[J]. *皮革科学与工程*, 2019, 29(1): 5–10.
- LIU B H, YU Y, WANG Y N, et al. Chrome-free tanning by (multi-carboxyl polymer)-zirconium complex[J]. *Leather Sci Eng*, 2019, 29(1): 5–10. (in Chinese)
- [27] 易玉丹, 李奇军, 王亚楠. 阳离子两亲性共聚物在有机鞣革复鞣中的应用[J]. *皮革科学与工程*, 2024, 34(3): 1–8.
- YI Y D, LI Q J, WANG Y N. Application of cationic amphiphilic acrylic copolymer in retanning of organic tanned leather[J]. *Leather Sci Eng*, 2024, 34(3): 1–8. (in Chinese)
- [28] HE X, HUANG Y W, XIAO H Z, et al. Tanning agent free leather making enabled by the dispersity of collagen fibers combined with superhydrophobic coating[J]. *Green Chem*, 2021, 23(10): 3581–3587.
- [29] 何秀. 基于纤维分散原理的无鞣剂制革技术[D]. 成都: 四川大学, 2019.
- HE X. Tanner-free tanning technology based on fiber dispersion principle[D]. Chengdu: Sichuan University, 2019. (in Chinese)
- [30] 罗建勋, 李靖, 王诗佳, 等. 新型无铬鞣剂 TWS 在黄牛皮上的应用研究[J]. *中国皮革*, 2014, 43(1): 1–5, 10.
- LUO J X, LI J, WANG S J, et al. Application of novel chrome-free tanning agent TWS on cattle hide[J]. *China Leather*, 2014, 43(1): 1–5, 10. (in Chinese)
- [31] 余跃, 王亚楠. “无铬皮革”专题无铬络合鞣剂 TWLZ[J]. *北京皮革*, 2022, 47(增刊1): 24–27.
- YU Y, WANG Y N. Chromium-free complex tanning agent TWLZ for "Chromium-free leather"[J]. *Beijing Leather*, 2022, 47(S1): 24–27. (in Chinese)
- [32] DAS R K, MIZAN A, ZOHRA F T, et al. Extraction of a novel tanning agent from indigenous plant bark and its application in leather processing[J]. *J Leather Sci Eng*, 2022, 4(1): 18.
- [33] EMAMIAN S, LU T, KRUSE H, et al. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry - adapted perturbation theory[J]. *J Comput Chem*, 2019, 40(32): 2868–2881.