

# 动态光散射和电泳对工业栲胶溶液稳定性的研究



CHEN Ji-ping

陈继平, 龚英, 陈武勇\*

(四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘 要:** 采用动态光散射(DLS),用现代测试仪器 Zetasizer Nano ZS 系列,从胶体电化学性质的角度,考查了几种植鞣常用的工业亚硫酸化栲胶溶液体系的 Zeta 电位和粒径以及微粒的分散度指数(PDI)受时间、温度和 pH 值的影响。结果表明:陈放时间对栲胶溶液的微粒粒径影响不大。温度的变化对栲胶溶液有较大的影响,除厚皮香栲胶溶液以外,其他栲胶溶液的粒径都随温度升高而上升,而 Zeta 电位则随温度升高而降低。与其他所有的胶体体系一样,pH 值对溶液稳定性的影响无疑是最大的,尤其是对溶液 Zeta 电位的影响,是稳定性的决定因素,其中尤以水解类橡椴栲胶对溶液 pH 值的变化最为敏感。

**关键词:** 动态光散射;栲胶;热力学稳定性

中图分类号:TQ941

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)01-0019-06

## Dynamic Light Scattering and Electrophoresis Studies of Stability of Tannin Extract Solutions

CHEN Ji-ping, GONG Ying, CHEN Wu-yong

(The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education,  
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The thermodynamic stability of tannin extract solutions has influence on tanning properties of the extracts, including penetrability, filling ability and fixation to the collagen fibre. In this study, thermodynamic stability of six extract solutions under different storage time, temperature and pH value, was investigated by dynamic light scattering (DLS). Some parameters, including Zeta potential, Z-average size of colloidal particles, and polydispersity index (PDI), were measured by Zetasizer Nano ZS series instrument. The results show that storage time has little influence on the stability of the extract solutions. Except *Ternstroemia gymnanthera* Sprague, for other extracts, the higher the temperature, the larger the colloidal particles are. Zeta potentials fell with the increase of temperature. The pH value has the strongest influence on stability. On the whole, solutions of condensed tannin extracts are much more stable toward pH value, temperature and storage time than those of hydrolysable tannin extracts.

**Key words:** dynamic light scattering; tannin extracts; thermodynamic stability

栲胶溶液和它们的行为无论是在物理还是化学方面都是很复杂的。从组成上来看,栲胶溶液是一种复杂的多分散胶体混合物,含有单宁、非单宁和不溶物。在溶液中存在分子分散体与胶体分散体的可逆平衡,这种体系常常被称为半胶体<sup>[1]</sup>。植鞣是栲胶的主要用途之一。关于植物鞣剂和鞣法的研究历来是制革工作者研究的重点。如 Covington, Slabbert<sup>[2-3]</sup>等系统地研究了植物多酚或栲胶与皮胶原的化学作用机理;Pasch<sup>[4]</sup>采用 MALDI-TOF-MS 法研究了栗木鞣花单宁的分子结构;肖尊琰等<sup>[5]</sup>研究了改性橡椴栲胶的鞣制性能;何先祺等<sup>[6]</sup>比较了橡椴、山槐等 6 种常用的国产栲胶在植-铝结合鞣法中所表现的性质;郑光澄等<sup>[7]</sup>研究了黑荆树皮栲胶和毛杨梅栲胶水溶液的流变特性等等。但从栲胶或植物单宁的胶体化学特性的角度对其稳定性以及渗透、填充和结合性能的研究却很少。根据胶体微粒的布朗运动,采用动态光散射和胶体的电泳性质对以胶体形式存在的微粒进行研究,可以分别测量胶体微粒的

收稿日期:2006-05-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20476064)

作者简介:陈继平(1969-),男,云南丽江人,博士,主要从事鞣制化学研究

\* 通讯作者:陈武勇,博士生导师,主要从事鞣制化学研究。

粒径分布、Zeta 电位和电导率等性质。这些性质对于评价栲胶溶液对皮纤维的渗透能力、填充性能以及结合程度的意义,甚至超过了栲胶溶液本身的化学特性<sup>[8]</sup>,同时对于栲胶生产的质量控制、植鞣时对植鞣环境的优化,如合适的 pH 值、温度以及陈放时间也具有一定的指导意义。本研究利用栲胶溶液的胶体化学特性,采用动态光散射以及栲胶溶液的电泳性质,使用 Zetasizer Nano ZS Series 仪器比较了在不同条件如存放时间、温度和 pH 值下栲胶溶液的稳定性。并利用实验所测定的栲胶溶液的粒径分布、胶粒的分散性、Zeta 电位的变化趋势解释了栲胶溶液的渗透、填充和结合性能。

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

Zetasizer Nano ZS、MPT-2 系统,英国,马尔文公司;0.45 μm 微孔滤膜,上海市新亚净化器件厂;所用栲胶均为工业品(成分见表 1),其他试剂均为分析纯。

表 1 各种栲胶的性能指标

Table 1 Properties of Extracts

样品 samples	产地 sources	成分 contents /%	
		单宁 tannin	水分 water
国产橡椀 Chinese valonia	陕西石泉栲胶厂 Shiquan Extract Factory, Shaanxi, China	72	10.0
土耳其橡椀 Turkish valonia	Sümer Holding A. S., Turkey	72	11.4
厚皮香 <i>T. gymnanthera</i> Sprague	云南思茅栲胶厂 Simao Extract Factory, Yunnan, China	72.3	13.8
荆树皮 wattle	Tanning Extract Producer Federatien, South Africa	70.5	5.5
落叶松 larch	内蒙牙克石栲胶厂 Ya Keshi Extract Factory, Inner Mongolia, China	62	11.6
杨梅 myrtan	广西百色林化厂 Baise Forest Chemical Plant, Guangxi, China	73	14.1

### 1.2 样品制备

栲胶溶液配制(4 g/L):按鞣质分析标准溶液配制方法配制溶液,根据栲胶的水分及鞣质含量,分别称取相当于 0.4 g 鞣质的气干栲胶,溶解于大约 20 mL 95 ~ 100 °C 去离子水中,转移至 100 mL 的容量瓶,仍用 95 ~ 100 °C 的去离子水清洗烧杯,一并转移到容量瓶内,摇匀。然后迅速将容量瓶放入冷水中冷却,不时摇动,使瓶内温度降至(20 ± 5) °C,定容至刻度。

### 1.3 栲胶溶液的 Zeta 电位和粒径随陈放时间的变化

将栲胶溶液用微孔滤膜过滤后注入聚苯乙烯样品池,使用 Zetasizer Nano ZS 仪器,设置测量次数 60 次,两次测量时间间隔为 600 s。在室温下(20 °C 左右)连续跟踪 10 h 观察栲胶溶液微粒粒径的变化,同时测量起始和陈放 24 h 的 Zeta 电位的变化。

### 1.4 栲胶溶液的 Zeta 电位和粒径随温度变化

将栲胶溶液用微孔滤膜过滤后,使用 Zetasizer Nano ZS 仪器,分别测量 25、30、40、50 和 60 °C 时栲胶溶液的 Zeta 电位和粒径。

### 1.5 栲胶溶液的 Zeta 电位和粒径随 pH 值变化

将栲胶溶液用微孔滤膜过滤后,使用 Zetasizer Nano ZS 仪器,并联合使用 MPT-2 自动滴定仪系统,对栲胶溶液进行 pH 值滴定。为了避免酸和碱反应产生的盐的影响以及尽量避免酸和碱的加入所带来的浓度的影响,滴定分为两个阶段:从栲胶溶液的起始 pH 值开始滴定,一个阶段只加酸,考察在 pH 值降低的过程中溶液 Zeta 电位和粒径的变化;另一个阶段只加碱,考察溶液随 pH 值升高 Zeta 电位和粒径的变化。

### 1.6 测量原理

1.6.1 粒径分布 根据胶体粒子的布朗运动,在一定的并且是稳定的温度下,采用 Stokes-Einstein 方程可以计算出胶体溶液中微粒的流体力学直径<sup>[9-10]</sup>:

$$d(H) = kT/3\pi\eta D$$

式中: $d(H)$ —流体力学直径, nm;  $D$ —转换扩散系数;  $k$ —Boltzmann 常数;  $T$ —绝对温度, K;  $\eta$ —黏度, Pa·s。

DLS 系统常以 Z-平均粒径 (Z-average size) 表示微粒粒径的分布,这是通过强度信号计算出来的一个累积值,是强度意义上的粒径,不具有质量和数量的含义。同时以分散度指数 (polydispersity index) 表示微粒粒径的分布范围大小,其值为 0~1,值越小微粒粒径分布越窄。

**1.6.2 Zeta 电位** 根据胶体的电泳现象,通过测量胶粒在电场中的移动速率(电泳淌度),然后由亨利方程得到胶粒的 Zeta 电位(Zetasizer Nano Series User Manual, 2005):

$$U_E = 2\varepsilon z f(ka) / 3\eta$$

式中: $U_E$ —电泳迁移率或电泳淌度,  $m/s$ ;  $z$ —Zeta 电位,  $mV$ ;  $\varepsilon$ —介电常数;  $\eta$ —黏度,  $Pa \cdot s$ ;  $f(ka)$ —亨利函数,在极性分散剂中,  $f(ka) = 1.5$ ,在非极性分散剂中,  $f(ka) = 1$ 。

Zeta 电位值是判断胶体溶液是否稳定的一个重要指标,一般而言,Zeta 电位值的绝对值大于 30 mV 的体系为稳定体系,而介于  $\pm 30$  mV 之间的体系为不稳定体系。极端的情况是当 Zeta 电位值为 0 时,达到溶液等电点,体系最不稳定。Zetasizer Nano 系列可以同时给出体系的 Zeta 电位值和电导率。对这些参数的综合分析可以对胶粒的电化学行为有更清晰的认识。

## 2 结果和讨论

### 2.1 栲胶溶液随陈放时间的变化

连续跟踪 10 h 6 种栲胶溶液的粒径以及 PDI 值的变化如图 1。

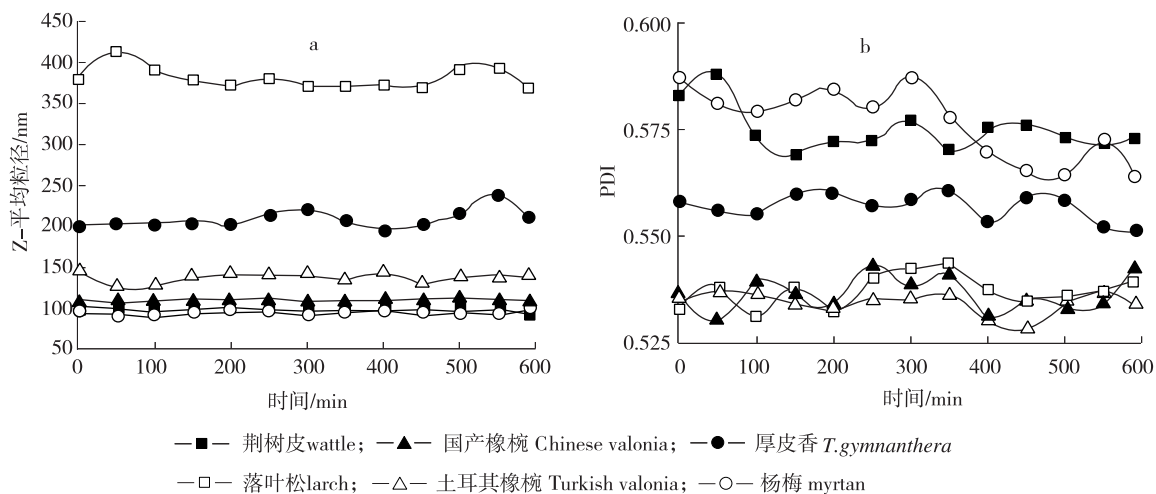


图 1 栲胶溶液粒径 (a) 和 PDI 值 (b) 随陈放时间的变化曲线 (20 °C)

Fig. 1 Effects of storage time on Z-average size (a) and PDI (b) of the six extracts solutions

图 1(a) 显示,在陈放时间内,各栲胶溶液的粒径均无太大的变化,仅在一个较小的范围内略有升降:厚皮香略有升高,杨梅和荆树皮略有下降,其他栲胶溶液看不到明显变化。说明在其他条件不变的情况下,在一定时间内,栲胶溶液中的微粒未发生明显的聚集,各种栲胶溶液均可以稳定存在。同时各栲胶溶液的 PDI 值(图 1(b)) 显示,6 种栲胶溶液的 PDI 值都超过了 0.5,在陈放的过程中,PDI 在 0.5~0.6 之间波动,但总的趋势却未有明显升降。这一方面说明了栲胶溶液的多分散性,溶液中含有大小不一的微粒;另一方面也说明溶液的分散性总的来说无变化,无聚结现象产生,溶液是稳定的。

表 2 说明,陈放 24 h 各栲胶溶液的 Zeta 电位与起始电位比较无大的变化,变化大致在 1~2 mV 之间。这说明栲胶胶粒对电荷的吸附基本上是一个定值,溶液中没有大量的吸附行为产生(如团聚)。但如前所述,稳定的胶体体系,Zeta 电位的绝对值应大于 30 mV,而 6 种栲胶溶液除荆树皮 (-31.73 mV) 达到这一稳定值以外,其他栲胶溶液的 Zeta 电位的绝对值均小于 30 mV,集中在 -20 mV 左右,都属于不稳定的溶胶体系。这说明如果放置时间稍长,除荆树皮外,其他栲胶一定会有团聚或者沉降现象产生。事实也是这样,在实验中有意识将被测试样在室温下放置较长时间,结果两种水解类栲胶溶液大致在放置 24 h 以后便出现棕黄色的沉淀物,而荆树皮栲胶溶液放置两周都未发现沉淀物产生。出现沉

淀的先后顺序大致为:土耳其橄榄、国产橄榄、落叶松、厚皮香、杨梅、荆树皮。这说明水解类栲胶溶液的稳定性远远小于缩合类栲胶溶液。

## 2.2 栲胶溶液随温度的变化情况

在制革实践中,因考虑到温度较高单宁会发生氧化,同时在较高的温度下长时间转动也会使皮胶原变性,因此植鞣温度一般控制在 38 °C 以下,以 35 ~ 38 °C 为宜<sup>[11]</sup>。所以在这里探讨温度对栲胶溶液的影响时,温度变化范围定为 25 ~ 60 °C。目的是为了探索在温度升高的过程中各种栲胶溶液的微粒粒径和 Zeta 电位变化规律。各栲胶溶液的 Z-平均粒径和 Zeta 电位的变化情况如图 2 所示。

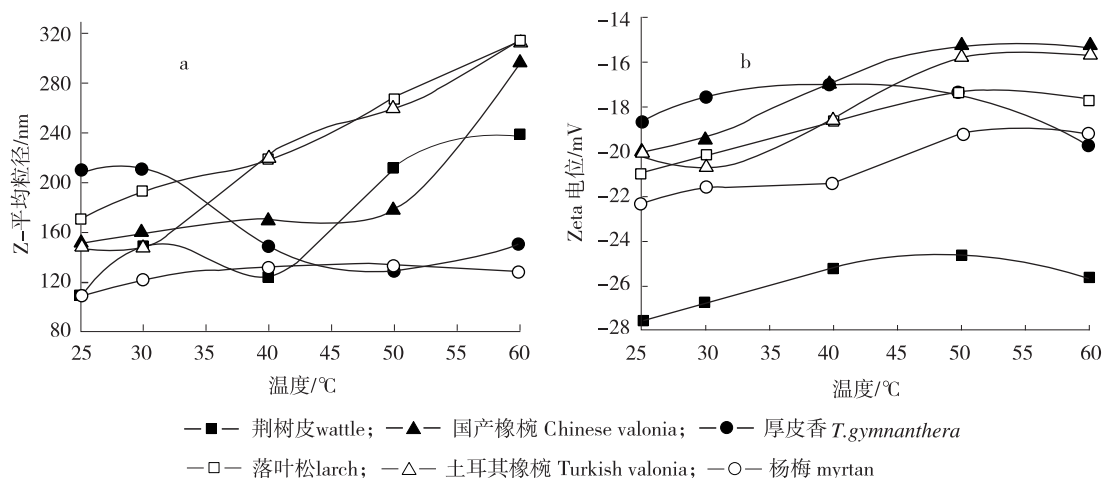


图 2 栲胶溶液的 Z-平均粒径 (a) 和 Zeta 电位 (b) 随温度的变化曲线

Fig. 2 Effects of temperature on Z-average size (a) and Zeta potential (b) of the six extracts solutions

由 Stokes-Einstein 方程可知道,胶粒的流体力学直径与温度是成正比的,温度的升高会使胶粒的粒径增大。同时温度升高会加快胶体微粒的布朗运动,微粒之间碰撞更为频繁,因而会降低溶胶的稳定性<sup>[12]</sup>。图 2(a)表明,大部分栲胶溶液的粒径都随温度的升高而增大,其中水解类栲胶微粒粒径受温度影响较缩合类栲胶溶液大,其粒径大约增大为原来的两倍,土耳其橄榄从 30 °C 开始就直线升高,国产橄榄在 25 ~ 50 °C 之间粒径变化不大,但温度高于 50 °C 后也急剧增大。

而从图 2(b) Zeta 电位随温度的变化曲线可以看出,水解类栲胶溶液随温度的升高 Zeta 电位的减小幅度也很大,当温度升高到 60 °C 时,两种水解类栲胶溶液的 Zeta 电位的绝对值都减小为 15 mV 左右,小于所有缩合类栲胶溶液的 Zeta 电位。由于水解类栲胶溶液粒径增大的幅度和 Zeta 电位绝对值的减小幅度都大于缩合类栲胶溶液,从而使水解类栲胶溶液的稳定性降低幅度最大。

在 4 种缩合类栲胶中,落叶松栲胶溶液受温度的影响最大,粒径增大为原来的两倍,Zeta 电位绝对值减小了 4 mV,其次是荆树皮栲胶溶液。温度从 25 °C 增加到 60 °C 的过程中,杨梅栲胶溶液受到的影响最小,而厚皮香栲胶溶液的微粒粒径却随温度的升高而减小(Zeta 电位绝对值稍有增大),说明稍微升高温度更有利于厚皮香栲胶溶液的稳定。

如果仅仅从植鞣控制的温度范围(35 ~ 38 °C)来看,在这期间,升高温度,荆树皮和厚皮香的粒径减小,更有利于其渗透。土耳其橄榄栲胶粒径增大幅度较大,升温对其渗透不利。而其他 3 种粒径增大不明显,所以升温对他们的渗透没有太大的影响。但升高温度同时会使栲胶溶液的 Zeta 电位绝对值减小,不利于鞣质与皮胶原间的静电作用。

表 2 栲胶溶液的 Zeta 电位 (20 °C)

Table 2 The start and after 24 h Zeta potential of six extracts solutions

栲胶溶液 extract solution	Zeta 电位 Zeta potential/mV	
	0 h	24 h
国产橄榄 Chinese valonia	-22.89	-19.77
厚皮香 <i>T. gymnanthera</i>	-17.60	-16.55
荆树皮 wattle	-31.73	-30.63
落叶松 larch	-18.11	-19.18
土耳其橄榄 Turkish valonia	-19.33	-20.02
杨梅 myrtan	-19.10	-21.76

### 2.3 pH 值对栲胶溶液的影响

与其他的胶体溶液一样,改变溶液的 pH 值会对溶液的电化学性质产生极大的影响,尤其是对 Zeta 电位的影响。图 3(a)表明在实验控制的 pH 值(2~8)范围内所有栲胶溶液的 Zeta 电位绝对值都随 pH 值升高而增大。在酸性条件下,随着 pH 值的减小,溶液的 Zeta 电位的绝对值减小,直到接近于等电点。在碱性条件下,随 pH 值增大,溶液的 Zeta 电位的绝对值增大。虽然变化幅度不同,但具有一致性。相对于 Zeta 电位的变化,pH 值对鞣质微粒粒径的影响要平缓得多,见图 3(b)。pH 值在 3~8 范围内,落叶松、荆树皮和厚皮香栲胶微粒粒径略有升高;杨梅无明显变化;两种水解类栲胶微粒粒径略有减小。当 pH 值小于 3 时,荆树皮和土耳其栲胶粒径急剧增大,显示溶液中已经有团聚现象发生。

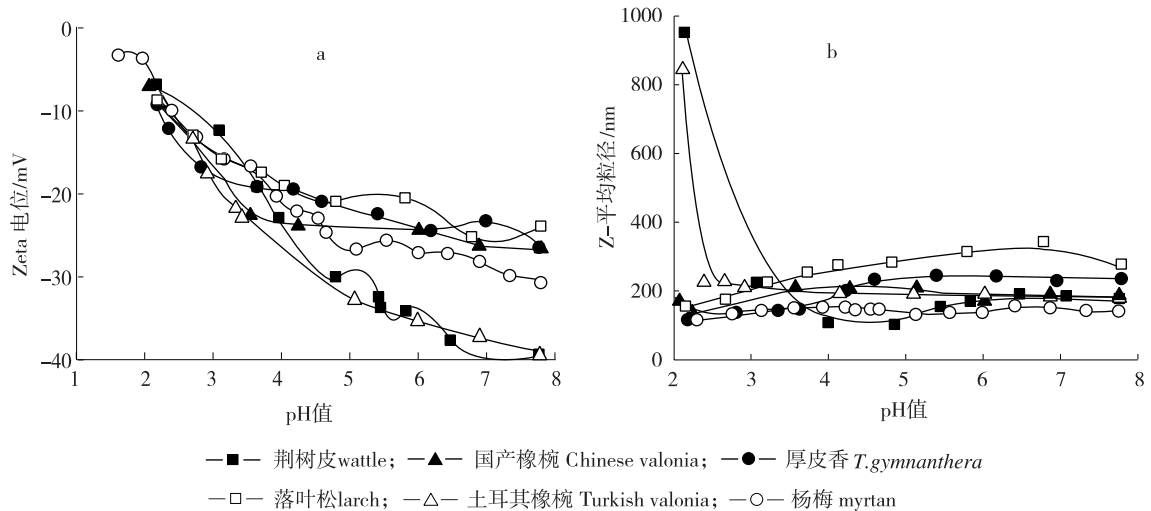


图 3 栲胶溶液的 Zeta 电位 (a) 和 Z-平均粒径 (b) 随 pH 值的变化曲线。

Fig. 3 Effects of pH value on Zeta potentials (a) and Z-average size (b) of the extracts solutions

从稳定性的角度来讲,很显然,在较高的 pH 值下,溶液更稳定。但从植鞣的角度来说,由于在碱性环境中,一方面鞣质分子中的酚羟基和羧基会发生电离,酯键会水解断裂,而导致鞣质分子变小,当鞣质相对分子质量减小到低于 500 时,鞣质失去鞣性;另一方面碱度过高,鞣质会氧化。所以在制革实践中,植鞣一般控制在 pH 值为 3~5 范围内。制革厂会更精确地将 pH 值控制在 3.5~4.5 之间。在鞣制初期取其上限(4.5),有利其渗透,而在后期取其下限,便于单宁结合<sup>[11]</sup>。几种栲胶溶液受 pH 值的影响程度大致为:土耳其栲胶、荆树皮>杨梅>国产栲胶>厚皮香>落叶松。

## 3 结论

**3.1** 六种制革工业常用的栲胶在鞣制时间(10 h)内溶液可以稳定存在。但放置更长时间,国产栲胶和土耳其栲胶有沉淀物出现。而荆树皮栲胶溶液在放置两周或更长的时间也无沉淀产生。所以从较长的时间范围来看,溶液的稳定性依次为:荆树皮>厚皮香、杨梅、落叶>>松土耳其栲胶、国产栲胶。缩合类栲胶溶液的稳定性远远大于水解类栲胶溶液。

**3.2** 除厚皮香以外,其他栲胶溶液的微粒粒径随温度的升高都呈增大的趋势,其中水解类栲胶微粒粒径受温度影响较缩合类栲胶溶液大,在 4 种缩合类栲胶中,落叶松受温度的影响大于其他栲胶。

**3.3** 六种栲胶溶液的 Zeta 电位绝对值都随 pH 值的增大而增大,其中土耳其栲胶和荆树皮受 pH 值的影响最大,其他栲胶溶液在酸性环境中都随 pH 值的减小而急剧减小,而在碱性环境下虽然都呈增大趋势,但增大的幅度较为平缓。

### 参考文献:

- [1] 陈武勇, 李国英. 鞣制化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.  
 [2] COVINGTON A D, SHI B. High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 1. The interaction between vegetable tannins and alde-

- hydic crosslinkers [J]. J Soc Leather Technol Chem, 1998, 82(2): 64-71.
- [3] SLABBERT N P. The basics of practical tanning systems reconciled with vegetable tanning theories [J]. J Amer Leather Chem Ass, 1999, 94:1.
- [4] PASCH H, PIZZI A. Considerations on the macromolecular structure of chestnut ellagitannins by matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry [J]. J Appl Poly Sci, 2002, 85 (2): 429-437.
- [5] 肖尊琰, 李丙菊, 顾人侠, 等. 橡胶栲胶改性及其性能的初步研究[J]. 林产化学与工业, 1983, 3(1): 28-39.
- [6] 何先祺, 蒋维祺, 李建珠, 等. 植-铝结合鞣法中几种常用国产栲胶的性质[J]. 林产化学与工业, 1983, 3(2): 1-13.
- [7] 郑光澄, 林云露. 黑荆树栲胶和毛杨梅栲胶水溶液的流变特性[J]. 林产化学与工业, 1988, 8(2): 19-27.
- [8] THORSTENSEN T C. Practical Leather Technology [M]. Malabar, Florida: Krieger Publishing Co, 1985: 136-157.
- [9] DAHNEKE B E, HUTCHINS D K. Characterization of particles by modulated dynamic light scattering I. Theory [J]. J Chem Phys, 1994, 100 (11): 7890-7902.
- [10] HUTCHINS D K, DAHNEKE B E. Characterization of particles by modulated dynamic light scattering II. Experiment [J]. J Chem Phys, 1994, 100 (11): 7903-7915.
- [11] 石碧, 狄莹. 植物多酚在皮革工业中的应用[J]. 皮革化学与工程, 1998, 8(3): 5-25.
- [12] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.

## 本刊信息

# 中国科技论文统计源期刊 (中国科技核心期刊) 收录证书

CERTIFICATE OF SOURCE JOURNAL  
FOR CHINESE SCIENTIFIC AND TECHNICAL PAPERS AND CITATIONS

林产化学与工业

经过多项学术指标综合评定及同行专家  
评议推荐, 贵刊被收录为“中国科技论文统  
计源期刊”(中国科技核心期刊)。

特颁发此证书。



中国科学技术信息研究所  
Institute of Scientific and Technical Information of China  
北京复兴路15号 100038 <http://cstpcd.istic.ac.cn>

2006年4月

证书编号: T017 2006  
有效期至: 2008年12月