

精细化工产品配方与生产工艺丛书

皮革化学品

杨建洲 强西怀 编著

中国石化出版社

内 容 简 介

全书内容涉及无机盐鞣剂、植物鞣剂、合成有机鞣剂、加脂剂、涂饰剂及其助剂、制革湿加工助剂,从这些皮革化学品的性能和原材料入手,重点介绍了产品的配方、制备原理及有关具体工艺方法。本书内容丰富、层次清晰、叙述清楚,既有理论性、又有实用性。

本书适合于从事皮革化工材料研究、生产和应用方面的人员阅读,也可供从事制革加工生产的技术人员参考,还可作为精细化工专业和皮革专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

皮革化学品/杨建洲等编著.
—北京:中国石化出版社,2001
(精细化工产品配方与生产工艺丛书)
ISBN 7-80164-021-7

I.皮… II.杨… III.皮革工业-鞣剂 IV.TS529

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 14554 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

北京精美实华图文制作中心排版

海丰印刷厂印刷

*

787×1092 毫米 32 开本 12 印张 270 千字 印 1—3000

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月第 1 次印刷

定价:24.00 元

前 言

皮革化学品属精细化工产品中的一类,是配套于制革加工专用的化工材料,在提高皮革质量、缩短生产周期、简化工序、改进工艺以及增加新产品等制革诸方面起着重要作用。

我国皮革化学品发展开始于 70 年代,到 80 年代后期,初步形成了以合成鞣剂、加脂剂和涂饰剂三大系列产品的专业化生产,并初具规模。80 年代到 90 年代中期,制革工业的发展促进了我国皮革化工研究和生产水平的提高,期间一些有条件的科研院所、大专院校与企业在国家的支持下,通过对国外优质产品的跟踪、剖析、仿制并结合自己的创新,相继进行皮革化学品的开发研究,新的科研成果大量出现,并陆续转化为生产力,新产品的技术水平大大提高,可谓我国皮革化学品生产发展的快速时期。目前我国皮革化学品生产厂商数量较多,生产规模也相应扩大,涌现了一批骨干企业,已经形成产品系列化和品种多样化的格局,基本上满足了我国制革工业配套的需要。由于我国即将加入 WTO,国外公司也纷纷进入国内市场参与激烈的市场竞争,这对国内皮革化学品的研究与生产来说是一个机遇,也是一个挑战。我国在把握自己的长处之时,也应清楚地看到自己的不足,去迎接知识经济与市场经济的挑战。

在这种发展形势下,从理论上系统地较全面地总结一下我国皮革化学品的生产的理论与经验,具有重要意义。近几年来也出版了几本有关皮革化工材料方面的著作,在精细化

工产品的合成与工艺学之类的书中也有部分章节介绍到皮革化学品。在内容上有的偏重于反应原理,有的只注重于性能介绍与应用,缺乏从皮革化学品性能和原材料入手,注重介绍产品的配方、制备原理及有关具体工艺方法的书籍。在几年前,作者曾有写作此书的想法,在去年上半年这种想法与出版社的构思不谋而合,经过出版社编辑的大力支持和同事们的热情帮助,致使这一想法和构思得以实现。

为此我们总结了前人的工作成就,在文献资料的基础上,根据多年教学、科研和生产的实践体会编著了本书。在制革用化工材料的体系中,略去了酶制剂、表面活性剂及染料等通用型化工材料,着重介绍了鞣剂、加脂剂、涂饰材料和湿加工助剂四大类皮革化学品,另外皮革涂饰材料一章中也涉及到了皮革制品的清洁保养材料与方法等方面的基本知识。我们相信,此书对从事皮革化学品研究与生产的人员,对制革行业选择应用皮革化工材料的科技工作者较系统地了解皮革化学品的产品性能与结构、原材料与基本配方以及制备方法与工艺会有一定的帮助。

本书由强西怀编写第一章、第二章、第三章、第五章、第七章,杨建洲编写第四章和第六章。由于本书内容涉及范围较广,加之作者水平和能力有限,教学和撰写风格的差异,书中难免有缺点和错误,希望专家和广大读者提出宝贵意见。

本书在写作过程中,西北轻工业学院沈一丁教授给予了大力支持,并审阅了初稿,作者在此表示衷心感谢!

作者

于西北轻工业学院

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 皮革化学品在制革生产中的作用	(1)
1.2 皮革化学品的种类	(3)
1.2.1 制革加工工序	(3)
1.2.2 皮革化学品分类及其内容	(4)
1.3 皮革化学品的发展现状及趋势	(12)
1.3.1 国内外皮革化学品的发展概况	(12)
1.3.2 国内外皮革化学品的主要差距	(16)
1.3.3 我国皮革化学品的发展机遇和挑战	(19)
参考文献	(22)
第二章 无机盐鞣剂	(23)
2.1 鞣剂及其作用概述	(23)
2.2 铬鞣剂	(30)
2.2.1 性能与特点	(30)
2.2.2 主要生产原料	(34)
2.2.3 制备原理	(36)
2.2.4 几种常规铬鞣剂的生产工艺方法	(40)
2.3 铝鞣剂	(46)
2.3.1 性能与特点	(46)
2.3.2 主要生产原料	(47)
2.3.3 生产方法	(48)
2.4 锆鞣剂	(51)
2.4.1 性能与特点	(51)
2.4.2 生产原理及主要生产原料	(52)

2.4.3 生产方法	(52)
2.5 多金属配合鞣剂	(53)
2.5.1 性能与特点	(53)
2.5.2 生产原理及主要生产原料	(55)
2.5.3 生产方法	(55)
参考文献	(57)
第三章 植物鞣剂	(59)
3.1 概述	(59)
3.1.1 植物鞣质的分类及其化学简介	(59)
3.1.2 植物鞣剂的一般组成	(63)
3.1.3 植物鞣剂的性能与特点	(69)
3.2 植物鞣料简介	(73)
3.2.1 植物鞣料的基本要求	(73)
3.2.2 常见几种植物鞣料	(74)
3.3 植物鞣剂的生产方法	(81)
3.3.1 普通植物鞣剂	(81)
3.3.2 改性植物鞣剂	(89)
参考文献	(92)
第四章 合成有机鞣剂	(94)
4.1 概述	(94)
4.2 芳香族合成鞣剂	(96)
4.2.1 酚-醛合成鞣剂	(96)
4.2.2 萘醛合成鞣剂	(109)
4.2.3 木素磺酸合成鞣剂	(115)
4.3 醛类及其衍生物鞣剂	(118)
4.3.1 甲醛及其衍生物鞣剂	(118)
4.3.2 戊二醛及其改性物鞣剂	(125)
4.3.3 噁唑烷类鞣剂	(131)
4.3.4 糠醛鞣剂	(132)
4.3.5 双醛淀粉鞣剂	(133)

4.4	油鞣剂	(135)
4.5	乙烯基类聚合物鞣剂	(139)
4.5.1	丙烯酸树脂鞣剂	(139)
4.5.2	苯乙烯-马来酸酐共聚物鞣剂	(149)
4.5.3	丙烯酸-马来酸酐衍生物共聚物鞣剂	(151)
4.6	聚氨酯鞣剂	(154)
4.6.1	概述	(154)
4.6.2	国产聚氨酯复鞣剂简介	(154)
	参考文献	(155)
第五章	加脂剂	(157)
5.1	概述	(157)
5.2	加脂剂的主要原材料	(162)
5.2.1	天然动植物油脂	(162)
5.2.2	矿物油及石蜡类石油加工产品	(170)
5.2.3	合成油脂	(171)
5.2.4	表面活性剂及其他添加剂	(172)
5.3	天然油脂化学加工产品	(173)
5.3.1	硫酸化油	(173)
5.3.2	氧化亚硫酸化油	(185)
5.3.3	琥珀酸酯磺酸盐类结合型加脂剂	(194)
5.3.4	磷酸酯加脂剂	(199)
5.3.5	阳离子天然油脂加脂剂	(203)
5.4	合成加脂剂	(205)
5.4.1	性能与特点	(205)
5.4.2	常用合成加脂剂中间体及其制备	(207)
5.4.3	几种合成加脂剂制备举例	(221)
5.5	复合型加脂剂	(226)
5.5.1	性能与特点	(226)
5.5.2	几种复合加脂剂制备举例	(227)
5.6	功能性加脂剂	(232)

5.6.1	加脂剂的多功能性	(232)
5.6.2	填充性加脂剂	(233)
5.6.3	防水性加脂剂	(235)
5.6.4	耐光性加脂剂	(241)
5.6.5	低雾性加脂剂	(242)
	参考文献	(243)
第六章	涂饰剂及涂饰助剂	(245)
6.1	涂饰剂的构成与分类	(245)
6.1.1	涂层材料的基本组成	(246)
6.1.2	涂饰剂的分类	(248)
6.2	涂饰成膜物质	(250)
6.2.1	蛋白质类成膜物	(250)
6.2.2	丙烯酸树脂成膜物	(256)
6.2.3	聚氨酯成膜物	(273)
6.2.4	硝化纤维成膜物	(296)
6.3	涂饰着色材料	(306)
6.3.1	着色色料简介	(307)
6.3.2	颜料膏	(314)
6.4	涂饰助剂	(319)
6.4.1	有机硅滑爽剂	(319)
6.4.2	蜡剂和硅蜡乳剂	(327)
6.4.3	柔软剂	(330)
6.4.4	消光剂	(335)
6.4.5	变色效应油	(339)
6.5	皮革制品的保养与清洁	(342)
6.5.1	皮鞋的清洁与保养材料	(342)
6.5.2	裘皮服装的保养与清洁	(345)
6.5.3	皮革服装的保养与清洁	(347)
	参考文献	(351)
第七章	制革湿加工助剂	(353)

7.1 概述·····	(353)
7.2 浸水助剂·····	(355)
7.2.1 性能与特点·····	(355)
7.2.2 浸水助剂的成分及其功效·····	(356)
7.3 脱脂剂·····	(359)
7.3.1 性能与特点·····	(359)
7.3.2 脱脂剂的成分及其功效·····	(360)
7.4 浸灰助剂·····	(363)
7.4.1 性能与特点·····	(363)
7.4.2 浸灰助剂的成分及其功效·····	(364)
7.5 脱灰助剂·····	(368)
7.5.1 性能与特点·····	(368)
7.5.2 脱灰助剂的成分及其功效·····	(370)
7.6 浸酸助剂·····	(372)
7.6.1 性能与特点·····	(372)
7.6.2 浸酸助剂的成分及其功效·····	(373)
参考文献·····	(374)

第一章 绪 论

1.1 皮革化学品在制革生产中的作用

皮革工业是我国轻工行业中一项传统的历史悠久的产业,改革开放 20 年来,发展十分迅速。1978 年,我国皮革产量 2659 万张(折牛皮),皮鞋产量 1 亿双左右,出口创汇仅 2.1 亿美元;到 1998 年,我国皮革产量猛增到 10014 万张(其中牛皮革 3000 多万张,羊皮革 5000 多万张,猪皮革 9000 多万张),皮鞋产量为 24.7 亿双,出口创汇达 100 亿美元之多,在轻工行业居于首位,目前已成为我国轻工业的支柱产业和出口创汇型行业,出口创汇仅次于石油化工行业。从我国整个产业经济来看,已形成了农牧业-制革业-革制品加工业这样一个良好的经济发展纽带,对促进我国农牧业发展,带动地方经济以及出口创汇等起到了相当重要的积极作用。

制革业是我国皮革工业的主体,随着皮革工业的发展,我国制革生产的工艺技术水平 and 产品质量都获得了较大的提高。但与传统强国意大利等相比,仍存在较大差距,这与我们皮革化工和皮革机械发展相对滞后有很大关系。缺乏优质的皮革化工材料和性能精良的皮革机械,客观上也制约着制革工艺技术的进一步发展和提高,从而导致我国的皮革产品一直在中、低档上徘徊,在国际市场上缺乏应有的竞争力。

制革加工是一个化学反应十分复杂的过程,反应对象就是天然生皮和应用的所有化工材料,制革工艺(加工技术条

件、操作方法)与机械设备实际上是完成这一系列化学反应的基本条件与手段。现在人们对化工材料在制革生产中的重要性有了进一步的认识,认为对于制革工业来说,除原料皮是制革加工对象外,制革工艺、化工材料和机械设备是制革工业的三大领域,对成革产品质量的稳定与提高影响很大,缺一不可,而且如果某个领域技术落后,将成为制约制革工业持续发展与技术提高的瓶颈。化工材料作为制革加工过程中化学反应的参与者,应用于制革生产的全过程,几乎大部分成为成革的有机组分,变为制革加工的“烹调品”,可以说,没有化工材料,就不可能获得有使用价值的皮革。因此,化工材料在制革生产的重要地位及其加速制革工业发展的特殊作用已不言而喻了。

制革用化工材料(又称制革化工辅料)的广义概念,可以认为是除原料皮以外的一切制革生产用化工材料,即基本化工材料(酸、碱、盐等无机和有机化工原料)、酶制剂、表面活性剂、制革湿加工助剂、鞣剂、染料、加脂剂、涂饰剂等,其中湿加工助剂、鞣剂、加脂剂、涂饰剂及其助剂等仅限于制革加工应用,这些专用化工材料通常称为制革专用化工材料或制革化工材料(又称皮革化学品)。众所周知,优良的皮革化工材料对提高皮革质量,开发皮革新品种,缩短生产周期,简化工序操作,改进工艺流程,增加得革率等均能起到重要作用。

主鞣剂是生皮变为革的基础性皮革化学品,决定了坯革的特性,而对坯革进一步加工所使用的复鞣剂、加脂剂、填充剂、染料以及涂饰剂等则是决定成革身骨、手感、外观质量以及增加花色品种的关键性材料。一位曾实际考察过我国数家制革大企业的国外皮革专家也认为:中国大多数制革厂

蓝湿皮以前的加工工艺的合理性及其水准和蓝湿皮的质量与国外没有多大差别，主要差距在蓝湿皮的后湿加工和干整饰质量，主要原因是缺乏性能很好的坯革湿加工和干整饰所用的皮革化工材料。国内一些皮革专家也认为：当今要使制革工艺得以更新，皮革质量得到提高，除了根本原因在于原料皮之外，制革化工材料的品种、性能和质量是至关重要的，没有高品位的皮革化学品，新制革工艺的形成和成革质量的提高就无从谈起，更谈不上实施清洁工艺进行绿色制革。因此，皮革化学品已成为皮革工艺技术革新和皮革质量上档次的关键，我们要把发展皮革化工放在皮革工业的重要位置上，大力开发、生产具有自己知识产权的高性能优质皮革化学品，推动我国皮革化工行业的迅速发展。

1.2 皮革化学品的种类

1.2.1 制革加工工序

制革是一个非常复杂的物理化学变化及其加工过程，从原料皮加工到成革，有几十道工序。目前我国制革生产过程根据生产工序安排可分为四大工段，即鞣前准备、鞣制、鞣后湿加工、干整饰(或干整理)。

鞣前准备是将原料皮加工成适合鞣制状态的裸皮过程，鞣制是使生裸皮变成了革，鞣后湿加工则改善并赋予了革的一系列使用性能，干整饰(或干整理)将会使湿态革在外观和使用性能上达到成革的质量要求。从这四大工段在制革生产过程中所处的地位看，鞣前准备是基础，鞣制和鞣后湿处理是关键，干整饰(或整理)为精加工。也可以把鞣前准备、鞣制和鞣后湿处理三大工段的所有操作工序划为湿加工工段

(即所谓制革的水场),干整饰(或整理)划为干加工工段(即所谓制革的干场)。

我国许多制革厂为了便于生产管理,将鞣前准备工段的脱灰、软化、浸酸工序划入鞣制工段。常规的制革生产工艺流程见图 1-1。由图 1-1 可以看出,制革生产过程是由许多工序依次排列组成,每个工序不仅有它自己的独立性,而且与前后工序紧密相关,任何一个工序操作质量有问题都会对后续工序带来不良影响,甚至影响成革品质。

在制革生产中选用化工材料,首先要考虑到材料在该工序的作用,还要注意到这些材料对前后工序所用材料作用效果的影响,同时一定要使每个工序数种材料性能之间有合理的配伍性,最终才能收到预期的功效,不然单独性能再好的皮革化工材料,也不可能发挥出应有的使用效果,皮革化学品应用于制革生产是工艺和化工材料相互组成的一个复杂的系统工程。

1.2.2 皮革化学品分类及其内容

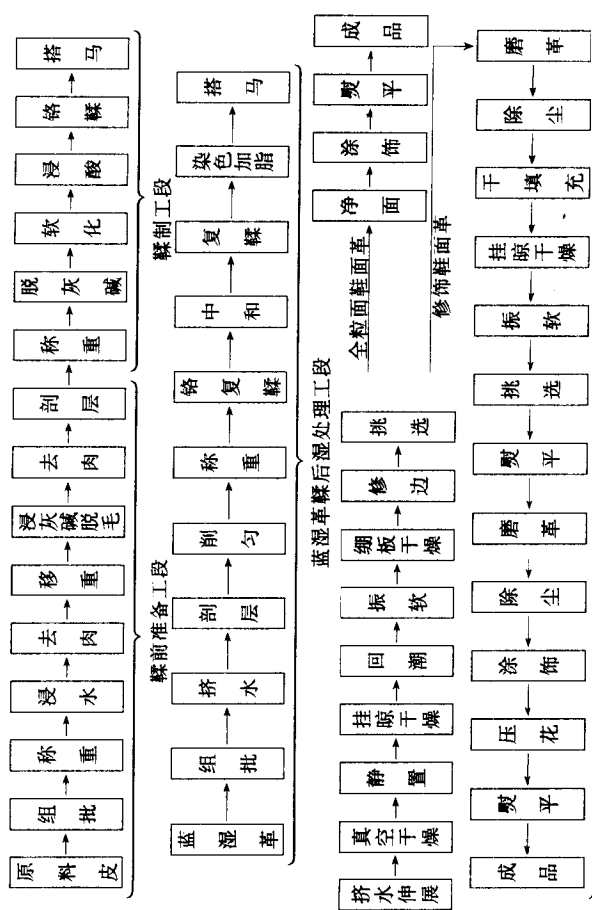
在制革过程中,除了独立的机械操作外,每个工序要用到几种或十几种化工材料,整个全过程将要用到近百种化工材料。根据这些化工材料的来源、组成、性能以及用途不同,一般可将其分为七大类,它们是:

(1) 基本化工材料

① 酸类: H_2SO_4 、 HCl 、甲酸、乙酸、乳酸、草酸、苯二甲酸等;

② 碱类: 烧碱、氨水、纯碱、硫化钠、硫氢化钠、石灰、小苏打、硼砂、硅酸钠、碳酸氢铵等;

③ 盐类: 食盐、氯化铵、硫酸铵、元明粉、氯化钙、六偏磷酸钠、大苏打、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸



全粒面鞋面革和修饰鞋面革整理工段
铬鞣鞋面革生产工艺流程图

图 1-1(a) 制革生产工艺流程示意图

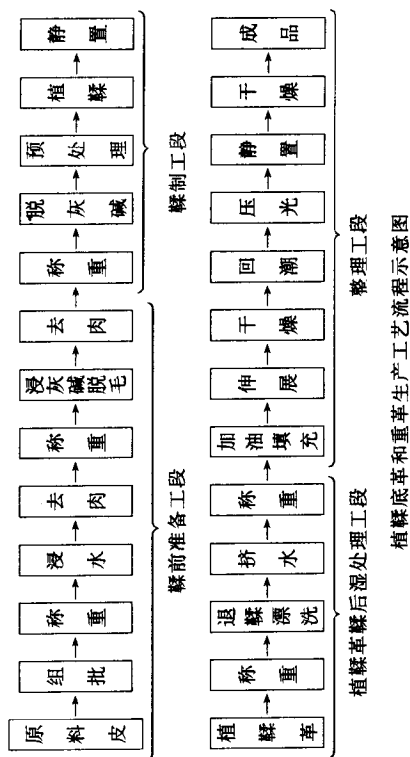


图 1-1(b) 制革生产工艺流程示意图

钠、氯化钡、甲酸钠、乙酸钠、甲酸钙、苯二甲酸钠、红矾、明矾等；

④ 氧化剂：漂白粉、次氯酸钠、双氧水等；

⑤ 其他：氟硅酸钠、白云石粉、葡萄糖、酒精、四氯乙烯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丁醚等。

(2) 酶制剂

旧时称酵素，系植物、动物和微生物产生的具有催化能力的蛋白质。生物体内的化学变化几乎都是在酶的催化作用下进行，这些作用具有选择性，酶能溶解于水，具有两性性质即等电点，制革上应用的酶制剂主要有蛋白酶、脂肪酶。酶可催化生皮内纤维间质水解、脂肪水解、非纤维蛋白水解。因此，可用于生皮浸水、脱脂、脱毛、软化等。

常用的酶制剂为 1398 中性蛋白酶、胰酶、537 酸性蛋白酶等。

(3) 表面活性剂及其助剂

通常将在低浓度下能显著降低溶剂(水)表面张力的这一类物质称为表面活性剂，以表面活性剂为主成分与其他化工材料的复配加工产品一般称为表面活性助剂。表面活性剂是一类结构特殊，具有乳化、分散、渗透、润湿、洗涤、起泡、消泡、匀染、润滑、抗静电、杀菌等多种作用和功能的重要精细化工材料。表面活性剂及其助剂在皮革生产过程中的防腐、浸水、脱脂、浸灰、脱毛、脱灰、软化、浸酸、鞣制、染色、加脂、填充和涂饰等工序广泛使用。同样也广泛应用于化妆品、纺织、造纸、塑料、医药和食品等工业部门。

常用的制革助剂有润湿渗透剂、浸水剂、脱脂剂、浸灰

剂、脱灰剂、浸酸剂、匀染剂、乳化剂、固色剂、扩散剂、柔软剂和流平剂等。

(4) 鞣剂

生皮是由胶原纤维所组成，在湿热条件下和(或)微生物的作用下，均易水解而变质。通过一种化学制剂的作用，使生皮的胶原纤维变性，达到能够提高其耐湿热稳定性，以及抗酸、碱、酶、盐等水解作用的能力，从而回湿、干燥均不易变形，成为经久耐用的皮革。凡能提高生皮收缩温度，并使其发生质变而成为革的皮革化学品称为鞣剂。

鞣剂是一种具有多官能团的活性物质。鞣剂能与皮胶原结构中两个或两个以上的作用点形成分子间键，而具有鞣制效应。鞣剂按化学结构与性质可分为无机鞣剂、有机鞣剂。按用途可分为预鞣剂、主鞣剂和复鞣剂。

无机鞣剂包括：铬鞣剂、铝鞣剂、锆鞣剂和多金属配合鞣剂(Cr-Al、Cr-Al-Zr等)。

有机鞣剂包括：植物鞣剂(栲胶和改性栲胶)和合成有机鞣剂(芳香族合成鞣剂、醛类鞣剂、树脂鞣剂、油鞣剂等)。

(5) 染料

染色是制革生产中的一道重要工序，通过染色可赋予革各种鲜明而牢固的颜色，提高皮革的使用性能。皮革染料有进行转鼓浸染的染料和喷染的染料。浸染的染料一般多是从纺织品染色的染料中筛选，喷染的染料常为金属络合染料。染料的选择主要应满足皮革对耐温、耐洗和耐光的要求，而且应与皮革有较好的结合性。皮革常用的染料有：酸性染料、直接染料、碱性染料、活性染料和金属络合染料。

偶氮染料是品种数量最多的一类合成染料，占半数以上，芳胺是生产偶氮染料的中间体。研究表明：偶氮染料本