

·李广平·
·编著·

皮革化工材料 化学与应用原理

中国轻工业出版社



皮革化工材料化学与应用原理

李广平 编著

中国轻工业出版社

内 容 简 介

本书较系统地介绍了现代的合成鞣剂、金属及多金属络合鞣剂、皮革加脂剂、皮革涂饰剂、皮革填充剂、皮革防水剂、皮革防污剂、皮革助剂、皮革防霉剂、皮革防绞剂等各个系列皮革化工材料的反应化学及应用原理。同时对使用的主要原材料性质、各种皮革化工材料制剂的结构、性能及使用条件等也作了详细论述。

本书可供从事皮革化工材料生产、皮革加工生产的技术人员、科研人员，以及有关大学皮革工程系师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

皮革化工材料化学与应用原理/李广平编著. —北京:
中国轻工业出版社, 1997

ISBN 7-5019-1954-2

I. 皮… I. 李… III. 皮革工业-化工材料-化学
IV. T S529

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 14624 号

中国轻工业出版社出版发行

(100740 北京市东长安街 6 号)

责任编辑:赵振环 安娜

三河市宏达印刷厂印刷 各地新华书店经销

1997 年 4 月第 1 版 1997 年 4 月第 1 次印刷

开本:787×1096 毫米 1/32 印张:12.625

字数:283 千字 印数:1-3000 册

定价:26.00 元

前 言

70年代我国皮革化工材料的生产开始发展。到70年代后期初步形成了以合成鞣剂、皮革加脂剂、皮革涂饰剂三大类为主要系列产品的专业化生产。但产品不多，水平不高。当时国内生产厂家主要限于上海、天津、北京、泸州等几个皮革化工厂。

80年代我国皮革化工材料的生产发展较快，尤其在“七五”期间皮革化工材料的研制与生产可以说形成高潮。新的科研成果大量出现，并陆续转化为生产，新产品的技术水平大大提高，有的达到国内外先进水平。因为在这个时期，皮革化工材料的研制从过去的几个皮革化工厂和皮革研究所扩展到具有先进的剖析、检测手段，对开发高水平新产品具备有利条件的有关高等院校、科学院及一些高级研究机构。

“七五”期间研制和开发了许多技术水平较高的新产品。如用于中、上层的聚氨酯乳液、改性丙烯酸酯、结合性加脂剂、白色革合成鞣剂等，不仅大大丰富和充实了合成鞣剂、皮革加脂剂、皮革涂饰剂等几大类的内容而且像滑爽剂、消光剂、填充剂、防水剂、防污剂、防霉剂、防绞剂等配套产品也相继而出，为皮革及其制品的升级换代创造了有利条件。同时，皮革化工厂不断增加，可以说至目前我国皮革化工材料生产遍地开花，生产规模也相应扩大，已经初步形成了产品

系列化，品种多样化，基本上满足了我国制革工业配套的需要。

虽然如此，但我国与世界先进水平相比，不论在数量上，品种上，质量上，配套水平上仍有很大差距。

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工材料的生产与科研情况具有重要意义。

为此，作者根据多年来的生产与科研实践经验及国内外有关资料编著了本书。作者相信，此书对从事皮革化工材料生产及科研的人员，对制革行业应用皮革化工材料的有关人员较系统地、科学地了解 and 掌握皮革化工材料的产品结构、性能、制备及应用原理会有一些帮助。

如果说《皮革化工材料的生产及应用》一书，对80年代我国皮革化工材料的生产发展起到了一定的促进作用，那么这本《皮革化工材料化学与应用原理》对今后我国皮革化工材料生产向科学化、系列化的更高水平发展在理论上将起一定的指导作用。

本书内容涉及范围较广，加之作者能力有限，谬误之处在所难免，希望专家及广大读者提出宝贵意见。

本书在出版发行过程中得到了天津南华皮革化工有限公司王秋生经理的大力支持，作者在此表示衷心感谢！

作者

1996.10 于天津



责任编辑：安娜 封面设计：崔云
责任终审：滕炎福 版面设计：智苏娅
责任监印：徐兆华

ISBN 7-5019-1954-2



9 787501 919543 >

ISBN 7-5019-1954-2/TS · 1235

定价：26.00 元



目 录

第一章 合成鞣剂	(1)
第一节 芳香族合成鞣剂	(1)
一、酚-醛合成鞣剂	(1)
二、双酚-醛合成鞣剂	(28)
三、萘-醛合成鞣剂	(31)
四、蒽-醛合成鞣剂	(37)
五、苯二甲酸及其钠盐	(39)
六、磺酰亚胺桥型合成鞣剂	(43)
七、木素磺酸类合成鞣剂	(47)
八、间苯二酚合成鞣剂	(52)
九、其它芳香族合成鞣剂	(56)
第二节 脂肪族合成鞣剂	(59)
一、树脂鞣剂	(59)
二、戊二醛鞣剂	(86)
三、烷基磺酰氯鞣剂	(93)
第三节 杂环化合物合成鞣剂	(98)
一、噁唑烷合成鞣剂	(98)
二、糠醛鞣剂	(104)

第二章 金属鞣剂及多金属络合鞣剂	(111)
第一节 金属鞣剂	(111)
一、金属鞣剂的性质	(111)
二、铬鞣剂	(118)
三、铝鞣剂	(122)
四、锆鞣剂	(132)
五、钛鞣剂	(148)
第二节 多金属络合鞣剂	(150)
一、丙烯酸铝鞣剂	(151)
二、铬-铝络合鞣剂	(152)
三、铬-铝-锆络合鞣剂	(154)
四、铬-锆-铁络合鞣剂	(156)
第三章 皮革加脂剂	(158)
第一节 天然油脂加工产品	(158)
一、硫酸化油	(158)
二、亚硫酸化油	(166)
三、磷酸化油	(174)
四、阳离子天然油脂加脂剂	(176)
第二节 合成加脂剂	(178)
一、脂肪烃类合成加脂剂	(178)
二、脂肪酸类合成加脂剂	(191)
三、芳香烃类合成加脂剂	(214)
第四章 皮革涂饰剂	(222)
第一节 乳酪素涂饰剂	(222)
一、乳酪素涂饰剂性能与改性原理	(222)
二、改性乳酪素涂饰剂的性能	(224)
第二节 聚丙烯酸酯涂饰剂	(227)

一、聚丙烯酸酯乳液聚合的一般理论	(227)
二、丙烯酸树脂的改性原理	(241)
三、丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯乳液共聚物	(244)
四、丙烯腈改性的丙烯酸酯乳液共聚物	(245)
五、丙烯酸丁酯、丙烯腈和丙烯酰胺乳液共 聚物	(246)
六、甲醛 I-丙烯酰胺交联丙烯酸酯乳液共 聚物	(247)
七、二烯类改性的丙烯酸酯乳液共聚物	(250)
八、苯乙烯改性的丙烯酸酯乳液共聚物	(257)
九、聚氨酯改性的聚丙烯酸酯复合聚合物乳液	(261)
第三节 聚氨酯涂饰剂	(265)
一、主要原材料及其性质	(265)
二、聚氨酯涂饰剂的类型及特点	(271)
三、聚氨酯涂饰剂的制造原理	(276)
四、聚氨酯涂饰剂的结构与性能的关系	(295)
第四节 硝化纤维光亮剂	(303)
一、硝化纤维光亮剂	(303)
二、聚氨酯改性硝化纤维光亮剂	(309)
三、硝化纤维光亮剂应用原理	(312)
第五节 皮革滑爽剂与光滑剂	(312)
一、有机硅聚合物	(312)
二、溶剂型有机硅聚合物滑爽剂	(315)
三、水乳液型有机硅滑爽剂	(318)
第六节 皮革消光剂	(326)
一、皮革消光剂的作用与制造原理	(326)
二、消光补伤的原理及影响因素	(327)

三、消光补伤剂应用原理	(330)
第五章 皮革填充剂	(332)
第一节 丙烯酸树脂填充剂	(332)
一、填充树脂的性能及制备原理	(332)
二、填充树脂的应用原理	(335)
第二节 填充性氨基树脂	(335)
一、填充性氨基树脂的制备原理	(335)
二、填充性氨基树脂的应用原理	(338)
第三节 环烷羧酸盐填充剂	(339)
一、环烷羧酸盐的性质与制备原理	(339)
二、环烷羧铝填充剂的性能与应用	(340)
第六章 皮革防水剂与皮革防污剂	(343)
第一节 皮革防水剂	(343)
一、疏水型防水剂	(344)
二、乳胶型防水剂	(353)
第二节 皮革防污剂	(356)
一、有机氟防污剂的性能与结构	(356)
二、有机氟防污剂的制造原理	(362)
三、含氟中间体的来源	(367)
第七章 制革助剂、皮革防霉剂、皮革防纹剂	(368)
第一节 制革助剂	(368)
一、制革助剂在制革过程中的作用	(368)
二、制革助剂的制造原理及性能	(369)
第二节 皮革防霉剂	(378)
一、霉菌的危害及对防霉剂的要求	(378)
二、防霉剂的种类、性能及制造原理	(380)
三、皮革防霉剂中的加香剂与乳化分散剂	(385)

第三节 皮革防纹剂.....	(386)
一、皮革防纹剂的作用与制造原理.....	(386)
二、皮革防纹剂的应用原理	(389)
参考文献	(390)

第一章 合成鞣剂

第一节 芳香族合成鞣剂

一、酚-醛合成鞣剂

酚-醛合成鞣剂的品种很多,根据使用的酚类和醛类不同制得的合成鞣剂性能、结构也不同。制备合成鞣剂的酚类主要有苯酚、甲酚、二甲酚等,醛类有甲醛、乙醛、丙醛、多聚甲醛等。其中最重要的是苯酚和甲醛。

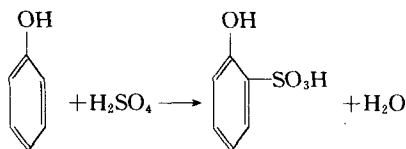
酚与醛在一定条件下,都可进行反应形成缩合物而制成各种合成鞣剂。不仅如此,更重要的是他们还可再进一步与其它化学成分衍变成若干合成鞣剂的品种。

1. 次甲基桥酚-醛缩合物

在酚-醛合成鞣剂中最重要的是苯酚-甲醛缩合物为基础的合成鞣剂。

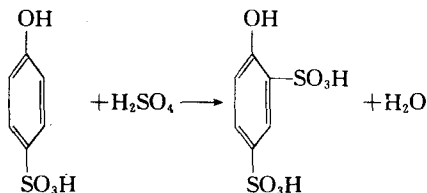
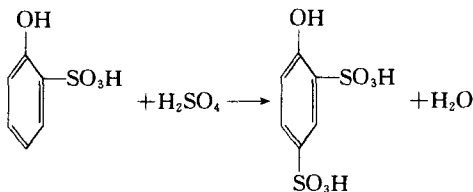
苯酚与甲醛缩合可生成树脂,这个反应可用来制备合成鞣剂。

苯酚在不同的磺化条件下生成不同的苯酚磺酸

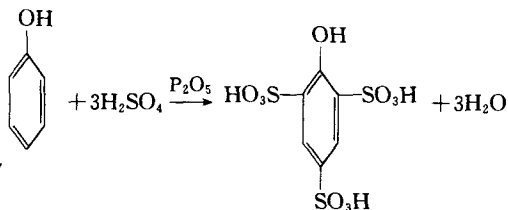


加热至 100~110℃ 邻位磺酸基转变为对位。

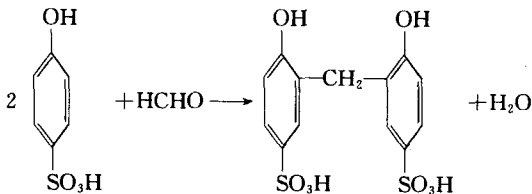
邻位与对位苯酚磺酸可继续与 H_2SO_4 反应生成 2, 4-二磺酸基苯酚。



若以 P_2O_5 为催化剂则生成 2, 4, 6-三磺基苯酚。

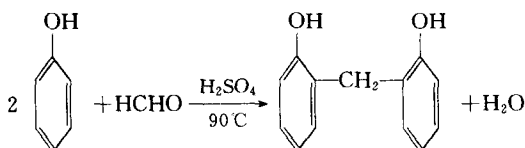


磺化过的苯酚与甲醛作用就形成以次甲基桥相连接的缩合产物。这种缩合产物就是酚-醛型的合成鞣剂。这种产物一般是取对位苯酚磺酸来缩合的。其反应可用下式来表示：

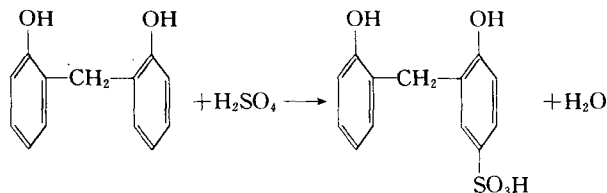


酚-醛型合成鞣剂也可采用先缩合后磺化的方法进行。这一方法的优点是能够控制减少生成物的硫酸根。

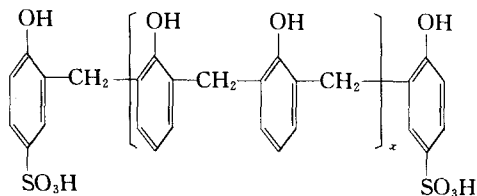
反应式如下：



生成的酚醛次甲基桥型缩合物再与 H_2SO_4 进行磺化反应：



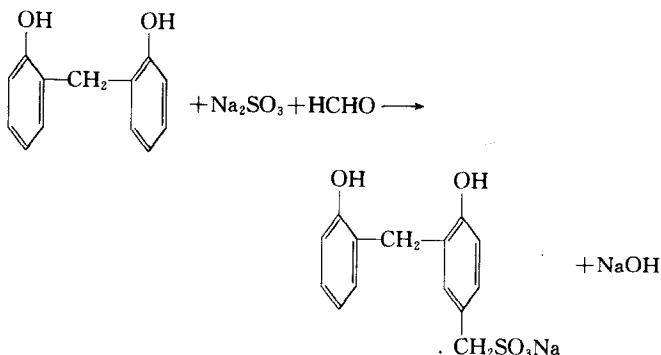
上述反应是生成次甲基桥型缩合物磺化物的最基本的反应，而制成的这种缩合物是酚醛型合成鞣剂的一种典型产品。在生产过程中根据不同的要求，控制不同的缩合程度也可使之生成多环产物。



这类合成鞣剂是替代型的合成鞣剂。它是一种红棕色的浆状液体，带弱酸性，灰分极低，能溶于水中，适用于轻革、重革、羊面革、皱纹革和服装革的填充、漂洗及鞣制，可单独使用，能使成品色浅而鲜艳，具有漂白和扩散性能。它还能帮助溶解红粉和天然栲胶，加速鞣制，减少沉淀。用该鞣剂处理的皮革能够多加脂不至于有油斑，特别是与铬鞣剂结合使用，能代替栲胶而且色泽鲜艳。

2. 磺甲基化 (ω -磺化) 酚-醛缩合物

磺酸基团直接连在苯环上，在高温处理的情况下，苯环能被氧化形成醌的结构，使产品带上很深的颜色。 ω -磺化可以解决这样的缺点，因为 ω -磺化的温度比较低而且是在水溶液中进行的。缩合与磺化同时进行。产品中含磺甲基基团之后，耐光程度虽然不及砜桥或磺酰胺桥，但是要比只有亚甲基的好。磺甲基化反应作用比较缓和，因此不容易促使苯环的氧化。其反应式如下：



磺甲基化除用亚硫酸钠以外，也可用亚硫酸氢钠或亚硫酸氢铵或亚硫酸钠与亚硫酸氢钠的混合物。这种反应也可用于苯酚、酚醛清漆、砜、多元酚以及二甲基苯对甲酚制成的

清漆以代替一般的磺化反应。

关于磺甲基化酚-醛合成鞣剂我国早有研究并形成工业生产,如上海产品 4[#]合成鞣剂就属于此类。该产品首先苯酚、甲醛、亚硫酸钠和亚硫酸氢钠在 100°C 沸腾状态下缩合磺化同时进行,直至反应物料溶于水。然后继续加入一定量苯酚和甲醛于 85~90°C 第二次缩合反应。缩合物最后用萘磺酸中和至 pH 值 5~6。

其反应机理与反应式推断如下:

