



皮革鞣制化学

魏庆元 编 吕绪庸 校

轻工业出版社

2543
039

皮革鞣制化学

魏庆元 编 吕绪庸 校

轻工业出版社

内 容 提 要

皮革鞣制化学是制革生产过程中的重要基础理论。书中选编了国内外在这方面迄至1977年的大量科研论文，本书共分六章，较深入地探讨了鞣制的共性问题；详述了目前生产中广泛使用的铬鞣与植鞣的理论和工艺；系统而扼要地论述了锆、铝、铁、醛鞣剂，罕用无机鞣剂，以及合成鞣剂的鞣制化学。同时，重视反映近年来我国皮革鞣制技术的进展，还着重于国产鞣剂的讨论。

本书可供大学皮革专业、科研单位和工厂的工程技术人员参考。

皮 革 鞣 制 化 学

魏庆元 编 吕绪庸 校

*

轻 工 业 出 版 社 出 版

(北京阜成路3号)

北 京 印 刷 二 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 经 售

*

880×1168 毫米1/32 印张：20 8/32 字数：510 千字

1979年3月第一版第一次印刷

印数：1—8,700 定价：2.50元

统一书号：15042·1452

出版说明

英明领袖华主席和党中央，十分重视科学技术工作。全国科学大会以后，迎来了灿烂的科学的春天。为了实现四个现代化，高速度发展科学技术，尽快赶超世界先进水平，必须密切结合生产加强理论研究。为此，我社出版这部专门论述皮革鞣制化学的基础理论书籍。

本书力求理论联系实际和洋为中用，重视反映近年来我国皮革鞣制技术的进展，如少液鞣、快速植鞣及合成鞣剂的应用等，还着重于国产鞣料的探讨。为便于读者掌握内容要点和进一步查考，每章末都有小结及参考文献目录。

本书由魏庆元工程师编写（少部分章节，是由成都工学院徐士弘教授等提供的译文改写的），并得到上海市皮革塑料制品工业公司的大力支持，公司所属部分单位的制革工人、技术人员对部分章节提供了宝贵意见。全书由我社委托吕绪庸工程师作了认真校订。在本书出版之际，我社谨向上海市皮革塑料制品工业公司和所有参加过本书工作的同志，表示衷心的感谢。

轻工业出版社

一九七八年十二月

BBM41/03

目 录

第一章 鞣制的作用.....	(1)
第一节 鞣剂分类与鞣制效应.....	(1)
一、鞣剂分类.....	(1)
二、鞣制效应.....	(2)
第二节 鞣制作用对胶原物理性能的影响.....	(10)
一、压缩变形.....	(10)
二、抗张强度.....	(17)
三、收缩温度.....	(23)
第三节 鞣制作用对胶原化学性能的影响.....	(32)
一、水对皮革的作用.....	(32)
二、革的耐化学和耐酶性能.....	(38)
第四节 利用电子显微镜研究鞣制作用对胶原 所产生的变化.....	(41)
第五节 利用改性胶原研究鞣制作用.....	(51)
第六节 鞣制过程中的渗透作用和吸着作用.....	(57)
一、渗透作用.....	(57)
二、吸着作用.....	(65)
第七节 假鞣与接枝.....	(67)
一、假鞣.....	(68)
二、接枝.....	(72)
小结.....	(75)
第二章 铬鞣.....	(82)
第一节 铬络合物化学.....	(82)
一、铬络合物的性质.....	(82)
二、铬络合物的配位亲合力.....	(99)

三、铬盐溶液的特性·····	(112)
四、制革生产中所用的铬盐鞣液·····	(133)
第二节 铬鞣过程·····	(139)
一、胶原与铬络合物的作用·····	(139)
二、各种因素对铬鞣的影响·····	(159)
三、铬鞣方法·····	(176)
四、鞣后工序对铬鞣的影响·····	(193)
第三节 铬鞣化学的研究与进展·····	(212)
一、铬络合物化学的研究与进展·····	(212)
二、铬鞣理论·····	(231)
三、铬鞣化学动力学的研究·····	(243)
四、铬鞣工艺的改进·····	(253)
小结·····	(276)
第三章 其它无机鞣剂及其鞣法·····	(289)
第一节 锆鞣·····	(289)
一、锆盐化学·····	(289)
二、锆鞣的机理·····	(292)
三、锆盐的鞣革性能·····	(295)
四、锆鞣的应用·····	(296)
第二节 铝鞣及铁鞣·····	(299)
一、碱式铝盐的特性·····	(299)
二、碱式铝盐的鞣制作用·····	(306)
三、铁鞣·····	(312)
第三节 罕用的无机化合物鞣革·····	(318)
一、钛、钴、铜等化合物与胶原的作用·····	(318)
二、聚偏磷酸与胶原的作用·····	(320)
三、钨、钼、钒等的多酸与胶原的作用·····	(324)
四、硅酸盐与胶原的作用·····	(328)
小结·····	(330)

第四章 植鞣	(336)
第一节 植物鞣质与植物鞣料	(336)
一、植物鞣质.....	(336)
二、国产植物鞣料.....	(357)
三、国外植物鞣料.....	(368)
四、植物鞣液的特性.....	(371)
五、鞣质的亚硫酸化与栲胶制造.....	(400)
第二节 植鞣过程	(409)
一、鞣质对皮的渗透作用 and 结合作用.....	(409)
二、影响植鞣的因素.....	(413)
三、鞣制条件对成革性能的影响.....	(418)
四、植物鞣法.....	(429)
第三节 植鞣机理	(432)
一、胶原改性与预鞣作用对植鞣的影响.....	(433)
二、酚类结构对鞣制性能的影响.....	(442)
三、植鞣机理中有无共键结合的问题.....	(454)
四、多点氢键结合理论.....	(461)
五、植物速鞣理论.....	(471)
小结	(477)
第五章 其它有机化合物鞣革	(487)
第一节 醛鞣	(487)
一、甲醛的特性.....	(487)
二、甲醛鞣制.....	(498)
三、戊二醛及其它醛鞣法.....	(517)
第二节 油鞣及酞鞣	(525)
一、油鞣用油脂.....	(525)
二、海产动物油的氧化作用.....	(531)
三、油鞣的机理.....	(536)
四、酞鞣.....	(541)

小结.....	(550)
第六章 合成鞣剂	(555)
第一节 合成鞣剂的分类.....	(555)
一、按合成鞣剂的化学结构分类.....	(555)
二、按合成鞣剂的使用性能分类.....	(556)
第二节 脂肪族合成鞣剂.....	(557)
一、磺酰氯合成鞣剂.....	(557)
二、树脂鞣剂.....	(558)
第三节 芳香族合成鞣剂的结构与化学性能.....	(574)
一、合成工艺对鞣剂性能的影响.....	(574)
二、化学结构对鞣剂性能的影响.....	(580)
三、合成鞣剂在鞣制过程中的作用.....	(588)
第四节 芳香族合成鞣剂.....	(591)
一、萘类合成鞣剂.....	(591)
二、酚醛型合成鞣剂.....	(594)
三、靛桥型合成鞣剂.....	(604)
四、木素磺酸合成鞣剂.....	(614)
五、其它合成鞣剂.....	(621)
小结.....	(633)

第一章 鞣制的作用

第一节 鞣剂分类与鞣制效应

一、鞣剂分类

鞣制是将生皮变为革的质变过程。革与皮不同，革遇水不膨胀、不腐烂、有较好的耐湿热性，能耐蛋白酶的分解，并具有一定的成型性、多孔性、挠曲性和丰满度等。所以革有很好的使用价值，可用以制作靴鞋、服装和其它革制品。而未鞣制的生皮，如血光皮、鼓皮等，虽具有专门用途（甚至是革不能代替的），但不能称之为革。因为它们不过是干的裸皮，生皮的性质并未改变。

革既保留了皮的纤维结构，又具有优良的物理化学性能。要使生皮获得以上特性，必须经过鞣制、整理等过程。有些性能（特别是手感），就是经过加油、填充和机械整理、涂饰等加工而进一步完善起来的。但鞣制是使皮发生决定性改变的过程，也是本书所讨论的内容。

能将皮变为革的化学材料称为鞣剂。鞣剂也称为鞣料，例如铬鞣剂称为铬盐鞣料，但植物鞣剂就不能称为植物鞣料。植物鞣料指未浸提前的有鞣性的植物原料，而植物鞣剂（栲胶）是从植物鞣料提取的产品。所以鞣料一词在本书只限于植物鞣料中使用。

植物鞣质简称鞣质（单宁），是从植物鞣料中浸提出来的、能被皮粉吸收的成分。故鞣质的意义又和鞣料、鞣剂不同^(1~9)。

根据鞣剂的化学成分，可以将它们分为以下几类：

(一) 无机化合物鞣剂

无机化合物鞣剂中最主要的是碱式三价铬盐，此外还有锆、铝、铁和其它金属的化合物。属于无机鞣剂的还有多酸类，如硅酸、磷钨酸、磷钼酸等。

(二) 有机化合物鞣剂

1. 脂肪族有机化合物

甲醛、戊二醛以及高度不饱和的油脂（如鱼油）或脂肪酸等。磺酰氯，脲醛树脂，双氰胺树脂，三聚氰胺树脂也属于脂肪族鞣剂，但一般都列为合成鞣剂。

2. 芳香族有机化合物

(1) 植物鞣质：植物鞣质是在植物生长过程中形成的，它们多存在于植物的皮、根、叶、果实或木质部，如落叶松树皮，红根，漆叶，橡碗，栗木等。

植物鞣质的化学构造是不均一的，但都属于酚类多环化合物。

(2) 合成鞣剂：合成鞣剂多为芳香族磺酸的缩合物。包括辅助性、混合性以及代替性合成鞣剂等。如萘磺酸甲醛缩合物、酚醛型缩合物、砜桥型缩合物、木素磺酸等。

制革上应用最广、最重要的为铬盐鞣剂和植物鞣剂。其它应用较多的有锆鞣剂、铝鞣剂、甲醛、戊二醛、磺酰氯以及油鞣剂等。合成鞣剂则是一类很有发展前途的鞣剂。

二、鞣制效应

各种鞣剂与胶原的作用不同，所以鞣制的标准不能以它们之间的作用来判断，而应当根据鞣制后胶原改变的结果判断。

尽管各种鞣剂和胶原的作用机理不同，作用程度不一，但鞣制后所产生的效应是一致的。鞣制效应如下：

(1) 减少湿皮的压缩变形；

(2) 减少湿皮在干燥时的收缩程度；

- (3) 增加纤维结构的多孔性;
- (4) 减少胶原纤维束、纤维、原纤维之间的粘合性;
- (5) 减少真皮在水中的膨胀;
- (6) 提高湿革的强度(与湿裸皮相比);
- (7) 提高胶原的耐湿热性能;
- (8) 提高胶原的耐化学作用和耐蛋白酶作用;
- (9) 减小胶原细微结构排列的整齐度。

当判断某种加工皮的方法是否属于鞣制作用时,不能片面地根据上述某一特征判断,而应根据特征的总和来评定。

例如,将干的胶原继续加热,可减少它在水中的膨胀。甲基化胶原不被蛋白酶分解,但这样处理后的产物,还不是革,因为它们没有具备上述的大部分特性。另外,某种鞣剂鞣制的结果,也可能缺少上述个别性质,例如磷钨酸,就它和胶原作用后的总结果来说,可以算是鞣剂,但却不能提高胶原的收缩温度。

鞣制作用的一个必要条件是,把皮变成革时,鞣剂分子必须和胶原结构中两个以上的反应点作用,生成新的交联键。只和胶原在一点反应的化合物是无鞣性的。

裸皮用硫酸盐溶液、浸酸液、有机溶剂脱水,或冰冻干燥等,都能使胶原获得革的某些性质,如多孔性、成型性、挠曲性等,但用水处理后,鞣制效应就完全消失,所以这种作用称为假鞣。真正的鞣制作用,相对的说,是不可逆的,用水处理不会再变为裸皮。用特殊的化学剂处理,虽能去掉部分鞣剂,但除非在个别情况下,是不会完全脱鞣的。

鞣制作用能使鞣剂分子在胶原细微结构间产生交联。图1-1为胶原在鞣制前后受湿热作用的变化。

不同的鞣剂与胶原的作用不同,鞣制机理不一,但能在胶原分子链间生成交联键这点,则是一致的,见图1-2^[80]。其中,辅助性合成鞣剂不能在胶原结构中生成交联键,故无鞣制作用,收缩温度也无明显的提高。

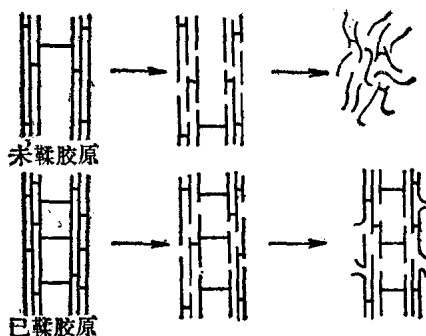


图1-1 胶原在鞣制前后受湿热作用的变化

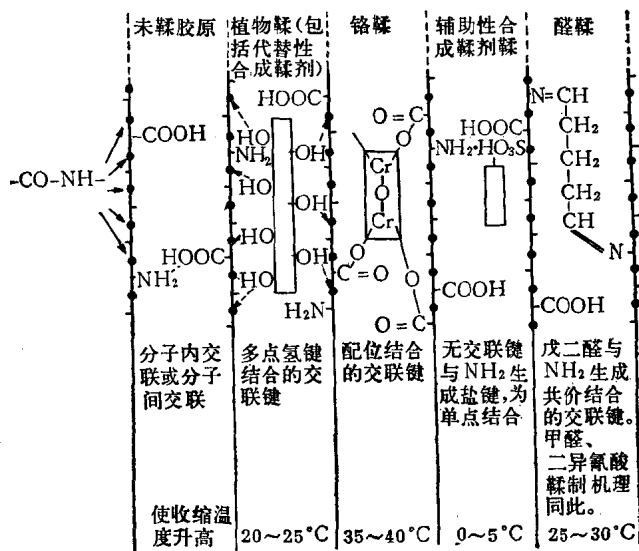


图1-2 各种鞣剂与胶原的作用

在蛋白质溶胶中加入植物鞣质,就要使其分子变大,并发生沉淀,同样是在蛋白质分子间产生交联的结果。

未鞣制的明胶溶胶,冷却后虽然也要凝结,但这种分子间键很不牢固,加温就被破坏。而明胶溶胶鞣制后,凝结的速度显著

加快。鞣制后的凝胶，必须用很高的温度，才能使之熔化。

因为鞣制使明胶的结构基体间产生分子交联，减少了各基体的自由活动性，而将结构固定下来。所以，鞣制作用除了能提高明胶凝胶的熔化温度以外，还大大改变了明胶的物理性能。

胶原结构中形成新的分子间键，能减少胶原因机械作用所引起的变形和干燥时产生的收缩，提高胶原的耐热性以及产生其它鞣制效应。

鞣制作用是产生分子交联的结果，这一理论可从以下论据中得到证实^[10]。

鞣剂必须是一种多官能团的活性物质，它的分子结构中至少要含有两个或两个以上的官能团，才能作为分子交联的作用点。例如，鞣磺酸只有一个活性官能团，当它与胶原作用后，鞣磺酸中的氢离子将胶原中的离解羧基封闭，同时，一价的鞣磺酸根阴离子，和胶原中的阳离子根反应，生成单点结合，而将胶原中的盐键破坏(参照图1-2)，所以收缩温度要降低 $14\sim 16^{\circ}\text{C}$ 。如果用甲醛通过次甲基键($-\text{CH}_2-$)将两个鞣磺酸环连接起来，就成为双官能团化合物。继续缩合，可形成多核化合物，化合物两端的环上各含有一个磺酸根。这种化合物具有两个官能团，并有足够长度的分子链，就可和胶原分子链上的阳离子官能团作用，生成以聚鞣磺酸甲醛为桥键的交联结构，或一端以偶极引力与肽键结合，见第六章鞣磺酸合成鞣剂的作用图。胶原结合了足量的聚鞣磺酸甲醛，满足了胶原的酸容量后，仍能保持胶原固有的收缩温度。也就是双官能团的聚鞣磺酸甲醛使胶原的收缩温度升高 $14\sim 16^{\circ}\text{C}$ ，换句话说，又恢复了由于盐键断裂所降低的度数。

同理，简单酚类与胶原作用，生成氢键，把胶原中原来的部分氢键破坏。中等浓度的苯酚，甚至会使胶原发生胶化。而多官能团的多酚类(如天然鞣质)的分子，不论在化学性能上，或结构长度上，都足以在胶原中相邻分子链间生成很多稳定的交联键，所以能使胶原的收缩温度升高 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

不仅羧磺酸和简单酚类要破坏胶原中固有的交联键，鞣剂也能破坏胶原中的交联键，不过鞣剂又生成若干新的交联键，从而产生鞣制效应，可用以下试验证明。

取两块同样的绵羊皮，一块皮进行铬鞣，然后用酒石酸钾钠溶液脱鞣，脱鞣时，酒石酸钾钠应不断更新。另一块未鞣裸皮也用酒石酸钾钠处理，作平行对比。处理条件应完全相同。

然后两块样品分别水洗，除去其中的酒石酸钾钠。再测定收缩温度、样品吸水增重和明胶产量，结果见表1-1〔16〕。

表1-1 铬盐对胶原中原来分子间键的破坏作用

项 目	铬鞣革用酒石酸钾钠脱鞣	裸皮用酒石酸钾钠处理
收缩温度 (°C)	60.3	63.2
吸水量 (以风干革样品重量%计)	165.0	154.5
在55°C下加热5小时后的明胶产物 (以绝干物质%计)	0.64	0.36

表1-1说明，铬鞣革脱鞣后的收缩温度、吸水量和明胶产物等指标，都不如裸皮样品，证明在铬鞣时破坏了胶原中原有的一部分分子间键。

由于铬鞣时产生新的分子间键，而将这种破坏作用掩盖起来。

阴离子型的六硫氰酸根络铬，能与蛋白质的阳离子基成单点结合，而将胶原中的盐键破坏。这种铬络合物的分子链也不够长，因而不能成为两个蛋白质分子链间的桥键，处理后如直接将鞣制样品浸入接近收缩温度的热水中，测定的收缩温度比胶原还低5°C。但用正常方法测定，从室温开始，每分钟水温上升两度。这时在胶原中的阴铬络合物就有充分的时间，通过水解变化，而生成分子较大的、化学性能较活泼的二级产物，并和胶原发生交联，使收缩温度升高10~15°C，甚至升高20°C。醋酸汞在微酸性

溶液中与胶原作用，也有同样的效果^[11]。

又例如，球蛋白用甲醛处理后，分子量变大，不仅在氨基间生成次甲基键，并且在酰胺基、胍基或咪唑基（2, 3-二氮杂茂 $C_3H_4N_2$ ）之间也生成交联^[12~14]。

白蛋白的水溶液和甲醛在室温下作用10~15天后，分子量的变化见下表^[10]。

表1-2 白蛋白-甲醛的分子量

蛋白质 (浓度%)	甲 醛 (浓度%)	结束pH	分 子 量	作用后分子量为 作用前分子量的倍数
10	4.4	3.5	330,000	8
10	5	3.5	262,000	6.5
10	1	3.5	78,000	2
10	0.4	3.8	95,000	2.3
5	10	3.5	80,000	2
1	5	3.5	61,000	1.5
1	0.5	3.5	53,000	1.3
10	5	7.5	150,000	2.5
10	1	7.5	90,000	1.5
10	0.4	7.3	200,000	3.2
5	10	7.5	162,000	2.6
1	0.5	7.5	55,000	0.9
10 (空白)	无	3.5	41,000	—
10 (空白)	无	7.5	62,000	—

根据上表看出，一个重要的因素是蛋白质的浓度。用10%的蛋白质溶液，不论甲醛用量0.4~5%，或 pH3.5~7.5，都产生交联。而1%浓度的蛋白质溶液，甲醛和它就不产生交联。在10%的蛋白质溶液中，甲醛（4.4~5%，pH3.5）甚至可使其分子量增加6~8倍。因为在浓的溶液中，分子排列得更紧，从而给次甲基键的形成提供了方便条件。

植物鞣质也是如此，如鞣酸和球蛋白、白蛋白作用后，分子量也要增加，证明其中产生了交联^[10]。

10%明胶溶液中加入干明胶量1.5%的 Cr_2O_3 (以铬明矾加入),明胶分子量即由原来的65000(38°C, pH值4.75)增加至88000~95000。实际上即使1%的 Cr_2O_3 ,也足以使明胶发生交联。但在稀的明胶液中,铬络合物与蛋白质分子链不能发生交联,这和甲醛-明胶的反应结果是一致的。在稀明胶液中,铬络合物只在一个分子链上固定,所以这种反应称为分子内反应,它的分子量并不增加。而在浓的明胶溶液中,空间条件有利于和铬络合物产生分子间交联。这种分子间的反应一方面使分子量增加,另方面发生胶凝。粘度、凝胶强度、熔点都升高了。此外, pH 值也有很大影响,在等电点附近,铬和胶原的主要反应是在蜷曲的明胶分子链的分子内交联。在等电点的偏酸性方面,由于阳电荷的排斥作用,明胶分子链伸开了,主要反应是分子间的交联,见图1-3^[10]。

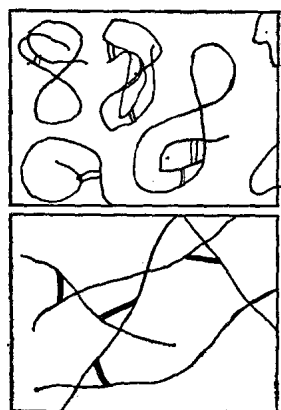


图1-3 在1%明胶溶液中,
pH 值对铬络合物交
联的影响

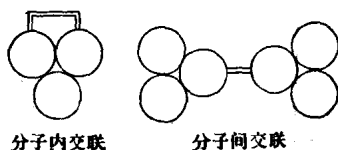


图1-4 分子内交联和分子间
交联

图1-4为分子内交联与分子间交联的切面图。图中的三个圆代表胶原分子中的三个多肽链的螺旋结构^[76、77]。

胶原能否发生交联,受到氨基酸根的排列、蛋白质相邻分子

链间活性基的距离，以及鞣剂分子中活性官能团的距离、分子的大小、空间的排列等各方面的影响^[15]。

例如，一个甲醛分子交联成的桥键—N—C—N—的长度为2.9埃。两个甲醛分子交联成的桥键—N—C—O—C—N—的长度为5.8埃。在相邻链上的二个赖氨酸根的 ϵ 氨基上交联，可能性就很小，因为它们的距离为70埃（胶原分子链中每25个氨基酸根中有一个赖氨酸）。如果氨基酸链是错开排列起来的，距离可能近些，交联的可能性就大些。但甲醛却能毫无困难地把一个赖氨酸的 ϵ 氨基，和另外的官能团交联起来。 ϵ 氨基是次甲基键交联所必需的活性点，另外的官能团可能是相邻链的肽键上的一NH基，或酰胺基。

铬鞣与此相似。阳铬络合物与胶原交联时，胶原中的离解羧基是结合点，如以 C_r-O-C_r 代表铬络合物的最简单的小分子，它的长度为6埃，因为每6个氨基酸根中就有一个羧基，所以在含有几百个氨基酸根的分子链上，生成几个牢固的 $P-COO-C_r-O-C_r-OOC-P$ 链（P代表蛋白质分子链），完全是可能的。铬络合物继续水解，产生 $C_r-O-C_r-O-C_r-O-C_r$ ，是很好的交联剂，它的长度为12~18埃。在碱度为50%的硫酸铬络合物中，含有大量的这种分子。和胶原作用时，如只有少数的铬络合物参加交联，其余很大部分的铬络合物仅和胶原成单点结合，这部分铬就未充分发挥作用。不言而喻，必须首先通过单点结合，才能发生双点结合，产生交联。因此，如何提高双点结合的比例，充分利用铬盐，这是值得研究的一个新课题（参考第二章第三节）。

和胶原碱性基结合的甲醛，大部分用于封闭胶原中活性的碱性官能团，只要少数碱性官能团和甲醛形成交联键，就能加强大分子的稳定性。在其它反应中，这种情况也很普遍。例如，聚苯乙烯只要0.003%的二乙烯基苯和它共聚，所产生的交联键，即足以使溶解于苯的聚苯乙烯，变为结构牢度较大的凝胶^[15]。

鞣剂和胶原作用发生分子交联的理论，是高分子化合物学说