


# 皮革助剂

余孟杰 编译



轻工业出版社

TS529.  
1390

# 皮革助剂

余孟杰 编译

轻工业出版社

## 内 容 提 要

本书阐述了各种重要的基础化学品和助剂在皮革工业中的应用，着重介绍了皮革整饰工序所用的助剂，列举了许多配方，对从事皮革工业的科技人员，具有一定的参考价值。

### 皮 革 助 剂

余孟杰 编译

\*

轻工业出版社出版  
(北京阜成路3号)

天津新华印刷二厂印刷  
新华书店天津发行所发行  
各地新华书店经售

\*

787×1092毫米1/32 印张：6 字数：128千字

1986年3月 第一版第一次印刷

印数：1-4,400 定价：1.40元

统一书号：15042·2016

## 前 言

近年来，国外在皮革助剂方面已有了新的发展，尤其在制革的整饰阶段，新助剂的应用，使产量、质量、花色品种均有了很大的提高。

本书以印度化学情报刊物与小型商业出版公司的顾问、工程师合编的《皮革助剂与化学品》为蓝本，有所删减，又收集了其它国家的一些新配方、新工艺，编辑而成。

本书主要介绍了重要的基础化学品与助剂在皮革工业中的应用，包括配方与工艺，并着重叙述了最新发展的领域，如合成鞣剂、聚氨酯涂饰剂、合成加脂剂等，列举了许多涂饰配方。

本书的前半部分介绍了鞣制-复鞣、加脂这一阶段所用的助剂，对准备阶段所用的化学药品也稍有介绍，后半部分介绍了整理阶段所用的化学助剂，着重介绍了助剂的配方及使用。附录部分，对英、美皮革工业中的一些用语作了较详细的解释，用语为英、中对照。

由于译者水平有限，差错在所难免，希望读者给予指正。

余孟杰

1984.7

# 目 录

<b>第一章 铬鞣化合物</b> .....	( 1 )
铬鞣剂的制备.....	( 2 )
重铬酸钠的生产方法.....	( 2 )
铬鞣结晶SB与结晶SBO.....	( 5 )
<b>第二章 合成鞣剂</b> .....	( 7 )
合成鞣剂的生产方法.....	( 8 )
树脂与高聚物合成鞣剂.....	( 9 )
二氰二胺树脂.....	( 11 )
三聚氰胺树脂.....	( 12 )
苯乙烯-顺丁烯二酐共聚物.....	( 12 )
二醛树脂.....	( 14 )
丙烯酸合成鞣剂.....	( 15 )
<b>第三章 加脂剂</b> .....	( 18 )
烷基磺酰脲加脂剂.....	( 19 )
铬鞣鞋面革用加脂剂.....	( 22 )
硅油加脂剂.....	( 22 )
阴离子加脂剂.....	( 24 )
阳离子加脂剂.....	( 27 )
皮革填充加脂剂.....	( 30 )
羊羔皮用加脂剂.....	( 32 )
铬鞣手套革用加脂剂.....	( 32 )
硼砂处理的碱性加脂剂.....	( 33 )
绵羊革用加脂剂.....	( 33 )
<b>第四章 磺化油</b> .....	( 34 )

各种油类的硫酸化反应·····	( 36 )
烷基萘磺酸酯·····	( 39 )
<b>第五章 成膜剂与粘合剂</b> ·····	( 42 )
涂饰材料·····	( 42 )
成膜材料·····	( 43 )
粘合理论·····	( 45 )
光泽与保持光亮·····	( 47 )
<b>第六章 三层涂饰</b> ·····	( 50 )
底层涂饰·····	( 50 )
中层涂饰·····	( 52 )
顶层涂饰·····	( 54 )
<b>第七章 涂饰用合成树脂</b> ·····	( 58 )
涂饰乳液·····	( 58 )
蓖麻油型聚氨酯漆·····	( 61 )
颜料·····	( 65 )
涂饰剂在制革中的应用·····	( 66 )
其它皮革涂饰配方·····	( 77 )
<b>第八章 填充、加油化合物</b> ·····	( 86 )
<b>第九章 绵羊皮与山羊皮涂饰配方</b> ·····	( 90 )
<b>第十章 苯胺整饰及其它整饰</b> ·····	( 94 )
石蜡整饰·····	( 94 )
光亮整饰·····	( 97 )
热压整饰·····	( 102 )
皮革涂饰·····	( 102 )
酪素涂饰·····	( 104 )
皮革染黑·····	( 105 )
<b>第十一章 皮革顶层涂饰</b> ·····	( 107 )

硝化纤维涂饰·····	( 108 )
光亮涂饰·····	( 113 )
清漆乳液·····	( 117 )
蛋白质涂饰·····	( 117 )
酪素涂饰·····	( 120 )
<b>第十二章 虫漆片</b> ·····	( 122 )
<b>第十三章 其它配方</b> ·····	( 127 )
<b>第十四章 部分革的制作工艺</b> ·····	( 132 )
水牛剖层皮制工业手套革·····	( 132 )
玩具革·····	( 133 )
龟革·····	( 133 )
蛙革·····	( 135 )
拳击手套革·····	( 136 )
东印羊皮制札染革·····	( 137 )
非洲山羊皮制作皮夹革·····	( 139 )
植鞣边皮制皮革纤维板·····	( 140 )
瓮鞣制白色铬鞣绵羊衬里革·····	( 141 )
铬鞣与植鞣剖层皮作美术革·····	( 142 )
NOVO印花绒面革·····	( 143 )
白色铬鞣衬里革·····	( 144 )
铬鞣剖层革制双色绒面革·····	( 145 )
铬鞣粒面革作美术革·····	( 147 )
白色绵羊革作棒球手套与班海尼革·····	( 148 )
<b>附录1. 英美皮革工业用语解说</b> ·····	( 150 )
<b>附录2. 皮革化学助剂参考文献</b> ·····	( 176 )
<b>附录3. 计量单位换算表</b> ·····	( 181 )

## 第一章 铬鞣化合物

早在十九世纪，人们就已知道铬酸可用作鞣剂。直到十九世纪七十年代后期，制革厂才开始使用铬化合物作鞣剂。其工艺方法为先将脱毛的裸皮浸在重铬酸钾与铝盐的溶液中，等到皮张完全浸透，再用油脂与蛋白质物料浸渍。采用这种工艺铬在皮内固定不牢，所得皮革为亮红色。后来，提出加亚硫酸氢钠或硫代硫酸钠溶液，使铬固定，这样就形成二浴法，能在短时间内浸渍，产生优质皮革，鞣后经油脂浸渍，再进行干燥。

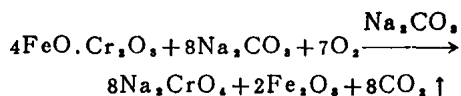
随后，发展为使用盐基性氯化铬鞣制的一浴法。此法较两浴法更容易控制，其工艺与植鞣极为相似。不久，又提出使用葡萄糖还原重铬酸钾作鞣液。目前有80%以上的皮革为铬鞣工艺制得的。

铬有五种原子价，其中只有三价铬化合物具有鞣性。鞣制过程中无论是使用植鞣浸膏还是无机盐作鞣剂，都具有使相邻胶原分子形成稳定交联的作用。盐基性铬盐具有双重效能：第一、能形成多核性络合物，具有中度稳定性；第二、能与羧基团形成很稳定的配位键而产生极强鞣效。在交联反应中，革内只固定一小部分铬络合物。硫酸铬鞣效比硝酸铬或氯化铬都大。在盐基性硫酸铬纯溶液中只加小量中性硫酸盐，如硫酸钠，就能使鞣革性能大为增强。



## 铬鞣剂的制备

重铬酸钠为铬鞣工艺所用的主要原料。将铬矿与碳酸钠粉末和石灰在空气存在下焙烧至1100℃，即得铬酸钠。



石灰使混合物形成松散的多孔结构，因而增加氧化速度。将生成的固块，用水浸取，得到铬酸钠溶液，加铝盐以去除不纯物，再加硫酸，即析出重铬酸钠结晶，经重结晶，将硫酸钠除掉，得到橙红色重铬酸钠结晶 ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，该晶体极易溶于水。



## 重铬酸钠的生产方法

### 原料:

生产1 t 重铬酸钠需要:

铬矿	1 t
碳酸钠	700 kg
石灰石	1.5 t
硫酸	450 kg

### 生产工艺:

将铬矿用压碎机碎至¼英寸大小的碎块，再用球磨磨成粉末，然后与研磨的石灰石粉末和碳酸钠粉末放在混合器内，与上批浸提残渣一起混合。再将物料移至迴转窑内，在

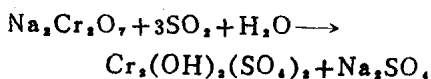
强氧化焰中于2200°F焙烧。所加石灰为作熔剂使用。

将熔结的物料经破碎，用热水浸提，使铬酸钠与残渣分离。将残渣混入下批物料，一起焙烧，将浸提所得铬酸钠溶液加过量硫酸，生成重铬酸钠和硫酸钠晶体。

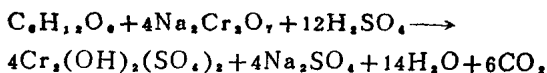
在加酸过程中，大部分硫酸钠可以从热水中析出，成为无水物晶体。将溶液用蒸发器浓缩，可使残余的硫酸钠也结晶出来。从蒸发器放出的浓溶液为重铬酸钠溶液，将该溶液送入结晶器结晶、分离，最后干燥。

铬鞣液是由新沉淀的氢氧化铬溶于硫酸中，再加所需量的硫酸钠或加氢氧化钠，制成铬矾使用。另一制法是将重铬酸钠的酸性溶液用葡萄糖或糖蜜、甘油、淀粉、锯末、亚硫酸钠、硫代硫酸钠等还原得出。还有一种方法是由生产染料中间体的工艺中所得副产物硫酸铬溶液，进行浓缩后，加所需量的硫酸钠，进行盐基化，即得铬鞣液。另外，用二氧化硫还原重铬酸钠，也可制得铬鞣液。

二氧化硫与重铬酸钠反应，生成33%盐基性硫酸铬和硫酸钠。



盐基性硫酸铬



用二氧化硫还原铬鞣剂可以制备不同的盐基度，直至60%的盐基度。三种标准盐基度为33%，42%，50%。盐基度较大的物料由33%盐基度溶液加氢氧化钠制得。制备时须注意不可造成氢氧化钠局部过浓，以防飞溅。最好用碳酸钠粉末作盐基化药剂，并注意控制温度、浓度及加碱速度。

有机还原剂如葡萄糖、糖蜜等，还原力较差。用有机物还原铬液鞣制的皮革，与用盐基性铬矾溶液鞣制的皮革性能有所不同。

铬鞣液的制法为将所需量的重铬酸钠溶于水，形成30~40%溶液，缓缓地加硫酸并随之搅拌。再将还原剂缓缓地加入稀溶液中，对产生的放热反应，须注意控制。等到还原剂全部加入后（比理论值过量20~30%），将溶液加热，使还原作用完成，然后放冷，静置24小时以上。如果只加少量硫酸，则可生成具有还原铬鞣化合物的高盐基度有机物。

铬鞣剂商品为含10~15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  当量的溶液或含25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  当量的粉末。这类商品的硫酸钠含量约为每  $\text{mol}$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  大约含有1.0~1.5  $\text{mol}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，具体含量要看盐基度与所用的还原方法。

现代铬鞣剂商品大都以粉末状态加于鞣浴中，而不是用静置24h的稀溶液。使用新制溶液的优点是能迅速渗透皮内。当裸皮完全饱和后，可由调整温度、稀释度与pH值，使反应逆回而造成强收敛性的络合物，使皮张鞣制成革。一般使用喷雾干燥的粉末比使用阳光晒干的结晶为好。将铬鞣粉末直接加于转鼓中，能缩短鞣制时间，并改进成革性能。

铬鞣浴需用衬铅钢材或陶瓷材料构制的转鼓，因为铬鞣液腐蚀性强。铬化合物特别是铬酸能危害皮肤与粘膜，使用时须特别小心。

生产铬鞣液所需原料为：

重铬酸钠	10磅
硫酸（98%）	10磅
葡萄糖	6磅
水	2加仑

将溶液稀释至45°Be'

## 铬鞣结晶SB与结晶SBO

铬鞣结晶SB与结晶SBO都用作铬鞣化合物。这类商品能使铬鞣过程自动调整盐基度。鞣制后的皮革不需再行调整盐基度与中和。使用这类商品具有以下优点：

- (1) 初鞣作用温和，保证所形成粒面细致而光滑。
- (2) 使用容易，在鞣制过程中不需调整盐基度或进行蒙固，因而不需要人工控制pH值。
- (3) 铬盐在皮内固定，分布均匀，改进铬的吸收利用，降低了废液的残铬量。
- (4) 可得到丰满、色泽均匀的浅色革。

目前，制革厂使用普通的未盐基化的铬鞣剂晶体或铬鞣液，需要在鞣制过程中，向转鼓内加氢氧化钠，既费工，又有可能因铬在皮内分布不均匀而形成凸斑粒面和色度不均匀的缺点。如果改用铬鞣结晶SB与结晶SBO，则可自行调整盐基度，就不需要加氢氧化钠等，而可缩短时间、节省人工，且质量有保证。

马德拉斯的印度中央皮革研究所对上述商品已有小规模试生产，其工艺程序包括：

- (1) 将重铬酸钠在一定盐基度下还原至盐基性硫酸铬。
- (2) 用干燥转鼓制备粉末状结晶。
- (3) 加蒙固剂与盐基化剂，制成自盐基化粉剂。

上述两种商品，铬鞣结晶SB与结晶SBO的第一步工艺完全相同，都是制成预定的盐基度，例如，33%盐基性硫酸

铬，以后的制造工序就有所不同了。

生产铬鞣剂结晶SB和SBO的主要原料：

重铬酸钠，硫酸，糖蜜，碳酸钠，碳酸钙，碳酸氢钠，六偏磷酸钠，硫酸钠，苯二甲酸钠，乳酸钠，醋酸钠。

主要设备：

铅衬反应器，转鼓干燥器，粉末混合器，台式天平，泵槽与物料传送设备。

## 第二章 合成鞣剂

合成鞣剂的最早品种为甲酚、硫酸与甲醛的缩合物。可与其它鞣剂结合使用，以改进鞣制性能，合成鞣剂是一种具有多性能的重要制革助剂，用于生产高档革和特种革。

合成鞣剂具有极复杂的性能。具体性能取决于化学结构和胶体状态。其中氨基树脂在鞣制与复鞣上的应用，越来越被重视。用较小量硫酸铬鞣制，效果较好。如果完全用它鞣制，会使成革空松。在此情况下，氨基树脂能以适当的胶体状态沉积于铬革中，改善皮革的“丰满度”，达到接近植鞣革的程度，但氨基树脂本身并无鞣革效能。

合成鞣剂按化学结构与主要效能可分为三种类型：辅助型合成鞣剂、结合型合成鞣剂和代用型合成鞣剂。

### 1. 辅助型合成鞣剂

这类合成鞣剂含有磺酸基团，具有鞣革性能，并有分子量低、酸性强、渗透快的特点，能改善植鞣革的色泽，用于铬革的复鞣与染色。这类合成革的基础原料是萘。

### 2. 结合型合成鞣剂

这类合成鞣剂，分子量较高、鞣革效能取决于磺酸基团，这方面与上述辅助型合成鞣剂相似。它的基本原料是苯酚、甲酚、甲苯基酸，由苯酚树脂磺化而得。在分子中加入尿素，能增加鞣革效能。这类合成鞣剂主要用于铬鞣革的漂白与复鞣，具有填充作用，其性能优于辅助型合成鞣剂，且耐光性也较强。

### 3. 代用型合成鞣剂

这类合成鞣剂分子量最大，能使皮革增加重量与改善丰满性。由于具有完全的鞣革效能，可以单独使用或与植鞣剂结合使用，以改进皮革产率与色泽，因价格昂贵，主要用于生产白色革。这种白色革是使用其它方法鞣制所不能得到的。这类合成鞣剂由一价的苯酚与甲醛缩合后，再经磺化而得。也可由甲苯基酸磺化，经加入尿素，再与甲醛缩合而得。有些产品是由对-对-二羟基二苯基砒与甲醛缩合，并加亚硫酸钠，至使可溶为止。用它与丙酮、苯酚和甲醛缩合物加亚硫酸钠混合使用，将乙醇酸加入混合物加热，并加氢氧化钠，调整酸度。

有几种用作皮革染色助剂的中性产品，也称为合成鞣剂，具有微弱的鞣革效能，能显著改善绒面革的绒性，使色调均匀、整洁，比单独使用染料色浅。树脂鞣剂也属于合成鞣剂，由甲醛与三聚氰胺、尿素、双氰胺等碱性物缩合而得。现代几乎各种皮革的制造都离不开使用合成鞣剂。它可改善成革质量，并可随需要调整鞣制体系。

## 合成鞣剂的生产方法

合成鞣剂的主要原料为煤焦油衍生物，如苯酚、甲酚（又名甲苯基酸）及萘。生产过程分为缩合与磺化两步。磺化车间设备必须耐腐蚀，另外也要避免铁污染。低温反应釜用衬铅的钢材构制已可满意，但高温反应釜需用衬搪瓷或玻璃的钢材或不锈钢构制。反应釜具有加热或冷却夹套。有的并装设冷却回管。使用过程中往往会遇到酸碱危害以及损伤皮肤。

下面举例说明合成鞣剂的典型制法：将 1 mol 苯酚 (94 kg) 或甲酚加稍多于 1 mol 硫酸 (10 kg, 98%), 在 105~106℃ 磺化 2 h。将所得磺酸冷却至约 35℃, 再与 0.5 mol (30 kg, 以纯物计) 甲醛缩合。须注意控制温度, 不得超出此限度。缩合后继续搅动 1~2 h, 加氢氧化钠中和至 pH 约为 3。最好是使用氨中和, 特别是如果有甲酸等有机酸的存在, 能改进鞣革性能。缩合后加尿素可更好地改进鞣革性能。尿素本身也可与硫酸单独缩合, 或者经第一次缩合后, 再进行第二次缩合。将苯酚、甲酚、甲醛与亚硫酸钠的混合物在 100℃ 加热, 加入所得的亚硫酸树脂, 也可改进鞣革性能。

合成鞣剂商品为喷雾干燥的粉末或液体。必要时, 可在最终阶段加适当的添加物, 一起研磨混合。

另一例, 将 3 mol 间苯二酚或焦棓酚 (即连苯三酚) 与 1~1.5 mol 苯甲醛或其取代物于大气压与高温下在加小量酸的水中进行缩合。等到反应物用  $\text{FeCl}_3$  试剂试验, 不显示苯二酚或焦棓酚存在时, 即进行中和, 可制得水溶性合成鞣剂。

## 树脂与高聚物合成鞣剂

树脂合成鞣剂以单体水溶液或分散液状态使用, 以便渗透入皮内, 再进行就地聚合或催化聚合。

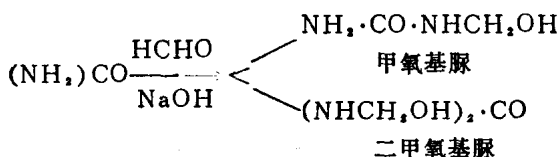
### 甲氧基脲

甲氧基化合物包括含有氮碱基团化合物, 如甲氧基脲或二甲氧基脲、二甲氧基脲醚、二甲氧基硫脲、甲氧基三聚氰胺、二氰二胺与甲醛缩合物。

甲氧基脲与二甲氧基脲为由尿素与甲醛缩合而得。用 1



mol或2 mol甲醛与1 mol尿素缩合得出不同缩合物，反应如下：



二甲基脲的制法：将0.1*N*氢氧化钠加入2 l福尔马林中，滤出，至用石蕊试验正好碱性时，再加10gNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>，以体积计，此溶液含有21mol甲醛。再加10mol (600g) 尿素，经反应15 h后，将生成的白色沉淀滤出，用乙醇洗去水分，进行真空干燥。

关于制造可溶性尿素甲醛缩合物的专利记载很多。可参看德国专利671704(1939)，用硫脲代替尿素，制备二甲基脲。由尿素与甲醛在丁醇等醇类存在下缩合，可制得二甲基脲醚。二甲基脲化学性质比较活泼，能聚合生成胶体，便于使用。

使用甲氧基化合物鞣革的方法如下：将100份白料与100份5%氯化钠，加10份甲氧基化合物与30份水放在转鼓中，转动4 h以上，再加硫酸，使pH降至2.5，继续转动，直至收缩温度达到80~95℃鞣制完成，将皮革的pH调整至4.5。

用甲氧基脲化合物鞣制，可得到纯白皮革，能完全耐光并抗酸碱腐蚀，可使用酸性染料或直接染料染色。主要缺点是极易吸潮。用尿素树脂或硫脲树脂鞣制的皮革，可进行铬复鞣，但铬鞣则不能用尿素树脂或硫脲树脂进行复鞣，因为树脂鞣革为在较低pH下进行。使用尿素甲醛树脂进行轻度预鞣，可改进丰满度，特别是对铬鞣革薄的区域作用尤其显著。用尿素-甲醛进行较强预鞣后，再进行轻度铬鞣，能节