

皮革加脂新方法

[苏] П. И. 列维奇 Б. С. 科切狄戈夫 Н. П. 巴比奇 著

赵光华 常新华 译

轻工业出版社

T3544
1827

皮革加脂新方法

П. И. 列维科

Б. С. 科切狄戈夫 著

Н. П. 巴比奇

赵光华、常新华 译

轻工业出版社

内 容 摘 要

本书是根据苏联轻工和食品工业出版社出版的П.И. 列维科等著《皮革加脂新方法》(НОВОЕ В ЖИРОВАНИИ КОЖ)一书译出。

书中叙述了以石油烷烃、新的氯化 and 磺化及磺氯化的烃类、合成羧酸、合成醇、合成酯等为基础的皮革加脂的现代方向。

书中还叙述了合成加脂材料的应用及提高皮革质量和生产效率等问题。

Петр Ивакович Девекко,
Борис Соломонович Кочетызов,

Наталя Петровна Бабич

Новое в жировании кож

(本书根据苏联莫斯科轻工业
和食品工业出版社, 1982年版译出)

皮革加脂新方法

П.И. 列维科, Б.С. 科切狄戈夫, Н.П. 巴比奇 著

赵光华、常新华 译

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

西安新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张: 5¹⁶/₃₂ 字数: 122千字

1988年6月第1版第1次印刷

印数: 1—4,000 定价: 1.65元

ISBN 7-5019-0003-5/TS·0003

译 者 的 话

尽快将《皮革加脂新方法》介绍给我国的读者，这是我们的愿望，蒙轻工业出版社的大力支持，我们的愿望终于成为现实了。

本书是有关皮革加脂方法的专著。它较为系统而全面地阐述了皮革加脂的原理、最新的加脂材料以及使用方法及得到的成革质量的内在关系。书中还介绍了苏联以外的其它各国的加脂材料。

本书的特点是内容比较简炼，材料较为新颖，适合我国广大制革工作者阅读参考，也可供大、中专皮革、毛皮专业学生以及专门从事加脂材料研究的研究生阅读。

本书由赵光华同志译第一章和第二章，常新华同志译第三、四、五、六章并对全书统稿。

11/3/83

目 录

第一章 皮革乳化加脂原理	(1)
一、概况.....	(1)
二、烃及其衍生物在皮革加脂中的应用.....	(13)
三、适用于皮革加脂的新合成材料.....	(23)
四、皮革加脂时作为乳化剂使用的表面活性物质.....	(33)
五、表面活性物质的生物分解性.....	(49)
第二章 使用合成酯加脂	(55)
一、合成油脂的类型.....	(56)
二、生物油脂及其加工产品.....	(82)
第三章 皮革加脂的新方案	(91)
一、用环烷酸酯加脂皮革.....	(91)
二、磺化环烷烃在加脂时的应用.....	(94)
三、用ПЖКТ和ПЛ制剂加脂.....	(98)
四、利用合成脂肪醇加脂皮革.....	(101)
五、利用合成脂肪酸进行皮革加脂.....	(102)
六、利用天然和合成环烷酸进行皮革加脂.....	(103)
七、制革加脂用的ПОЛИКС、ЖИРМЭС和БИЖИРСИН制剂(乌克兰皮革工业科学研究所的研究).....	(106)
第四章 皮革乳液加脂时所用乳化剂	(110)
一、用铵肥皂和钠肥皂加脂.....	(110)

二、 $C_{21} \sim C_{26}$ 馏分的合成脂肪酸烷胺皂用于	
皮革加脂.....	(113)
三、用烷基苯磺酸钠和羟乙基合成脂肪酸	
加脂.....	(114)
四、用磺酸酯和硫酸烷酯加脂.....	(119)
五、利用烷基磺酸盐加脂.....	(122)
六、СИОЛ-2 和 СИОЛ-3 脂肪异醇硫酸烷酯	
用于加脂.....	(124)
七、用塔罗制剂和 ПЛ 脂肪酸磺酸化酯加脂	
皮革.....	(126)
八、用磺酸化工业猪油加脂.....	(127)
九、用磺酸化工业猪油与磺酸化塔罗油联合	
加脂.....	(134)
十、用油溶性铝皂加脂.....	(136)
十一、应用合成醇 ДСП 加脂.....	(141)
十二、用石油磺酸盐加脂.....	(143)
十三、用油溶性表面活性剂加脂.....	(146)
第五章 国外生产的加脂材料.....	(150)
第六章 用于皮革加脂的天然油脂.....	(161)
参考文献.....	(167)

第一章 皮革乳化加脂原理

一、概 况

加脂——是皮革生产过程中的主要工序之一。加脂既可改变皮革的物理-机械性能，又可长期保持皮革制品的物理-机械性能（坚牢度、伸长率、透水性、渗透性、蒸汽容量等）。加脂可赋予皮革制品以柔软性和弹性。

目前，皮革加脂主要是用油脂疏水颗粒和乳化剂组成的乳状液。在加脂过程中，皮革中所含的水分被排挤出去，由加脂物质取而代之。由于加脂时的油脂用量明显少于皮革中的水分含量，因此加脂物质只能取代部分水分。（剩余的水分将在干燥过程中予以除掉）。一些研究人员通过计算指出，加脂时油脂的必须用量取决于皮革的内表层和它的孔隙度。

通过伦琴结构分析可知：加脂材料并非以严密无间的形式沉积在皮板的毛孔壁上，而是形成了一个若断若续的疏水层。油脂的沉积不仅不会降低皮革的卫生性能，而且还赋予皮革以疏水性能。油脂的沉积能够对水的渗透产生阻止作用，能够避免皮板在干燥过程中由于水分的丧失而发生粘连，还能够促进纤维的定向滑动，对纤维产生润滑作用，从而降低纤维间的摩擦。加脂还能以油脂的单分子层或多分子层对鞣制过的半成品的某些纤维成分产生同润滑作用一样的包覆作用。加脂的目的是使皮革具有柔软性、可弯性和丰满的身骨。已经证实，如果铬鞣皮革内的油脂含量适宜，就会

改善皮革的物理-机械性能，油脂的适宜量一般应为成品皮革重量的10~13%。继续提高皮革的油脂含量不会对皮革性能产生大的影响。

加脂材料中的极性基（—OH、—COOH、—COO等）在加脂材料与胶原的结合方面具有重要作用。这些极性基与胶原官能基结合，就赋予皮革制品的尖突部位以不易变形性。皮鞋头部所含的油脂是能被洗掉的，特别是在最初的三个月内。在这期间，鞋用软革的油脂可以减少一半，这无疑会导致皮鞋头部较快地走样变形。

无论是天然油脂，还是合成油脂，在测定它们是否适用于皮革加脂时，必须考虑到它们的密度、熔点或液滴沉降温度、碘值、皂化值、酸值、羰基值，以及溶于二氯乙烷的油脂物质总量和不皂化油脂物质总量等。

酸值与油脂中的或其它油脂物质中的游离脂肪酸或游离环乙烷酸的含量相符。它表示的是：中和一克油脂物质中的游离脂肪酸成分所必需的氢氧化钾的毫克数；皂化值是：中和一克油脂中的游离的和化合的脂肪酸和环乙烷酸成分所必需的氢氧化钾的毫克数；酯化值（皂化值和酸值之间的差数）是：中和一克油脂中的酯和内酯所必需的氢氧化钾的毫克数；碘值（油脂分子中的不饱和碳原子数）是：100克油脂能够结合的碘的克数；乙酰值（羟基数）是：中和一克乙酰化油脂中的醋酸所必需的氢氧化钾的毫克数；羰基值（醛数和酮数）是：一克所研究物质（油脂）中的羰基的毫克数。不皂化物质也是油脂的组成成分。这种物质不与碱反应。烃、高分子醇及其它醇等一些不溶于水的物质都属于不皂化物质。

在多数情况下，皮革加脂用的油脂混合物都是由天然

油、脂和合成油脂材料——脂肪酸的酯化产物组成的。此外，人们还常常在多元油脂系统中使用那些对各种条件变化稳定性大的合成油脂物质，如，使用那些对氧化剂、水、高温作用等稳定性大的氧化石蜡油、矿脂、氯代链烷烃、饱和脂肪酸和饱和环烷酸、醇、（烃基）磺酰氯、酯等。油脂混合物的成分应视所要求的工艺效果来定。

油脂乳状液是呈高度分散状态（小颗粒分散状态）还是呈大颗粒分散状态，主要取决于所使用的乳化剂以及乳化剂与油脂的比例。首先要能保证加脂剂具有良好的穿透能力，其次要对皮革的表皮层具有强化加脂能力。皮革表皮层在某种程度上与滤纸很相似，因此油脂颗粒必须具备穿透它的能力。

油脂乳状液的电荷不仅对皮革表面产生影响，而且对皮革的加脂过程也会产生影响。皮革在加脂以前各工序中所获得的电荷，对皮革与乳化剂结合也会产生重要的影响。

皮革是一种多孔物体。它的内表层具有很大的气孔率，一克皮革可以扩展为 500m^2 的面积。在加脂过程中，皮革的多孔性对吸附乳状液颗粒具有很重要的意义。

首先，呈乳状液状态的油脂物质被吸附在湿皮革的表面。 1cm^2 吸附剂表面上所吸附的油脂物质数量，取决于吸附剂和吸附质的化学性质、吸附剂的表面状态、吸附质的浓度和加脂溶液的温度等因素。任何一种加脂方法都具有扩散现象，在运动的设备内加脂还会产生海绵效应。

油脂乳状液颗粒的分散程度将影响它的扩散速度。扩散速度高低取决于乳状液颗粒的大小和形状。在加脂过程中，完全保持着扩散规律。

乳状液的颗粒大小尽管不同，但都与周围物质的分子或

离子发生相互作用，都带有电荷，分散内相（即分散物质——译者注）的电荷符号都是一致的。从整体上说，油脂混合物系统是呈中性状态的，乳状液颗粒所带的电荷正好与周围环境中的反离子的电荷相抵。乳状液颗粒的电荷能使它们产生溶合作用，这种作用将会提高油脂混合物系统的稳定性。

经过铬鞣，又进行了中和和水洗的半成品，用阴离子乳状液加脂，其加脂过程就会均匀地、渐进地进行。如果不进行中和作用，那么乳状液颗粒就会凝聚在带阳电荷的皮革表面。这里必须指出的是，油脂物质对皮革的扩散作用取决于乳状液对皮革表面的润湿能力。润湿作用是纤维吸收乳状液的先决条件，润湿作用强，那么加脂作用就可以减少皮纤维相互接触的摩擦面，就可以制得弹性革。

使用表面活性剂的目的，就是为了提高润湿作用。表面活性剂能够降低固体物质——乳状液（液体）界面上的表面张力。

皮革在加脂过程中，真皮纤维所具有的易被水润湿的能力将转变为易被油脂物质润湿的能力，也就是说，皮革表面将由亲液性转变为疏液性。这时，真皮胶原就与所吸收的加脂物质和表面活性剂发生化学上的互相作用，也就是说产生化学吸着作用。由此可见，加脂过程也可被看作是吸着加脂物质的过程（吸收作用、吸附作用和化学吸着作用）。已经证实，包复纤维的油脂物质层并非总是呈连续的、完整状态。在很多情况下，20~40%的纤维表面上的油脂物质保护层产生破裂，而呈疏水沉积状态。粘（滞）性是乳状液的一个重要特性，如上所述，随着乳状液粘度提高，乳化物质的浓度也将增大。乳状液的粘度愈高，则乳状液的稳定性也就愈高。加脂操作液的润湿现象是与油脂物质的润湿作用密切

相关的。在这方面，油脂混合物的选择是很重要的，它决定着对纤维间的摩擦力的降低程度。

某些皮革制品在穿用过程中，纤维需要进行连续啮合、摩擦，这时未被润滑的纤维、或润滑不充分的纤维就会首先遭到损坏。但是，如果在产生摩擦的纤维之间存在着润滑层的话，就会避免纤维间的直接接触，从而减缓损坏作用。

在大多数情况下，皮革制品在穿用过程中，加脂物质能够在相互摩擦的纤维之间形成一种具有润滑能力的润滑膜。皮革制品在负重情况下，这层润滑膜也仍保持着它的良好润滑效果。换句话说，皮革制品在负重情况下，其纤维之间的润滑膜稳定性愈高，则说明所使用的油脂材料的润滑能力愈强。人们认为，加脂剂的润滑能力是与纤维摩擦表面上的表面活性分子的选择吸附作用密切相联的。这些表面活性分子或是加脂剂中所含有的，或是专为改善加脂剂的润滑能力而特别加入的一种组分。润滑膜的坚牢度高，那么皮革制品在负重条件下，它的纤维表面之间的润滑膜的抗压强度也高。排挤非极性分子是比较容易的，但排挤结合坚牢的极性分子则比较困难。由于润滑材料中存在着表面活性分子，因此相互摩擦的纤维之间很难直接接触。由此可见，润滑油中的表面活性组分不仅能够降低纤维之间的摩擦力，而且还能延缓纤维的磨损。

润滑剂中是否存在着对胶原或鞣剂具亲合能力的活性分子，这一点是至关重要的。

皮革进行加脂，也就是说皮革的加脂过程，或是在水中进行（用乳状液加脂），或是在皮革本身含水量在50~60%的状态下进行。干皮革加脂的效果不理想。很明显，这是因为加脂效果的好坏在很大程度上是取决于加脂剂在真皮层中的

均匀分布程度，加脂剂分布得越均匀，则加脂效果越好。油脂物质过剩，它就会机械地充斥在纤维间的空隙之中，比如形成革的充脂现象。在这种状态下，只能提高皮革的耐水性，而不会产生加脂效果。充斥在皮纤维之间的这部分过剩油脂在机械挤压作用下很容易失去，也很容易被皮革表面（如皮鞋表面）上的吸附剂（粘土、灰尘、污物）吸附。

如果pH值过低，就会使阴离子乳状液失去稳定性，首先使那些用于制备肥皂的乳状液失去稳定性。已经证实，摩擦力大小主要取决于润滑剂的粘度，而不是取决于摩擦表面的状态和性质。为了对合成材料加脂，人们常常采用提高同一个极性基中的烃链长度的方式来促进纤维的定向排列，以降低摩擦系数。在分子链长度相同的条件下，极性基的数量增加，则摩擦作用就会加强，这是因为它们之间的大分子相互作用的缘故。这种作用阻挠了相邻纤维表面的相互滑动，提高了摩擦力，与此同时就降低了皮革的坚牢度。可见，在油脂混合物的各种成分中应当含有一定数量的极性基，以保证加脂剂具有良好的润滑性，保证纤维间的相互滑动。纤维的坚牢度和粗纤维的分散状态也同样受着表面活性剂的影响。

皮革产品的性能不取决于加脂过程中所使用的油脂总量，而是取决于在纤维与纤维之间形成润滑膜的那部分油脂的数量，取决于保留在皮革结构成分固体表面上的油脂数量。至于在皮革表面上所形成的润滑层，则是过剩的、无用的。油脂物质对真皮层的组织结构具有隔离屏蔽作用。这个过程是不可逆的，它具有阻止纤维在以后的加工过程中（干燥）重新粘合的作用，这无疑就保证了皮革物理-机械性能的稳定性。

在各种皮革的加脂过程中，乳状液都占有主导地位。

乳状液的制备有两个过程：将所要加工的液体进行分散作用，使之形成小液滴颗粒状；然后再使形成小颗粒状的液体（油脂）均匀地分布在更大容积内的液体中。为了使制得的乳状液颗粒（油脂颗粒）细小而分布均匀，就必须对油脂成分进行选择，对油和乳化剂的比例进行筛选。

要想使油脂颗粒的大小符合要求，可以采取两种方法：一种方法是使用生成小型液滴的设备；另一种方法是采用击碎大液滴的方式。采用各种物理、机械方法制备乳状液时，都要使用胶体研磨机、混合器、声波和超声波均质机等。制备皮革工业用的乳状液时，还必须注意到所选择的乳化剂的理化性质等因素。所选用的乳化剂的表面张力应当尽可能小；乳化剂应当能够很快吸附在油滴上并形成一层薄膜。这层薄膜应当能够在受到碰撞时不变化，具有阻止油脂聚结的作用；乳化剂应当具有特殊的分子结构，这种结构应含有极性基和非极性基；乳化剂应能很好地溶于分散介质中，应能赋予乳状液一定的动电势；乳化剂应能对乳状液的粘度产生影响；乳化剂即使在少量情况下，也应当具有乳化性能；乳化剂应当价格便宜、无毒、在制备过程中无危险性；乳化剂还应具有被生物分解的特性。

在制备乳状液过程中，乳化剂要由少到多逐渐加入，当乳化剂的浓度达到最适值时，其表面张力就会迅速减小。乳状液的制备过程应当简便，稳定性要高，颗粒要大。向乳状液中加入乳化剂的方法最常用的有四种（1）溶于水；（2）溶于油中；（3）制成皂；（4）断断续续地加入。

乳化剂的性质取决于许多因素：分子中的疏水基长度、分子量、分子形式、亲水基性质和数量，以及它们在链中的

位置。下面我们将介绍一些制革工业中常用的乳化剂。这些乳化剂都能被生物分解，不污染环境，首先不污染贮水池。

为了完善皮革生产，使之加工化学化，就要对各种皮革施行乳化加脂。下面我们准备介绍一下制备油/水型乳状液和水/油型乳状液所使用的表面活性剂的性质。这些表面活性剂或者就是加脂剂的组成成分，或者是制备加脂剂时必须用到的。在皮革工业上应用最广泛的是阴离子表面活性（肥皂、烃、羧酸和酯的磺化衍生物、硫酸盐化衍生物和亚硫酸盐化衍生物）；其次是与阴离子表面活性剂结合使用的非离子型表面活性剂和某些阳离子表面活性剂（很有限）。

浓度为5%的性质稳定的乳状液（在液比为1的条件下按半成品重量与油脂物质消耗量计算）就是一个系统。在这个系统中，由于表面活性物质或表面活性剂的作用，分散介质能够很好地与水混合在一起。

制革生产中常用的乳状液大都是油/水型的“溶液”，而且是疏油的，油脂是呈直径为 $5\mu\text{m}$ 颗粒分布着的。在对这些混合物进行乳化时，如对油或脂乳化时，一般都要求在加入表面活性物质以后施行机械作用。在乳化过程中，两种液相界面上的表面张力都会急剧降低，表面张力的降低程度基本上就决定了乳状液的稳定性和稳定程度。

表面活性剂还可作为不溶于水的油脂物质的乳化剂使用。在皮革加脂所使用的三相乳状液中（油/水型乳状液，乳化剂作为第三相），水或者乳化剂的水溶液以及盐、碱的水溶液等都是分散介质，天然油脂或者合成脂肪、酸、油、蜡、矿物油等都是分散相。

溶于分散剂内的乳化剂分布在其它两种物质相的界面上。这时，各种相的界面上的表面张力都降低了。乳化剂的

亲水基，如肥皂的碱性离子，很易溶于水中，但是很难溶于油中，它们在水中呈定向排列；而那些不易溶于水，却很易溶于油的脂肪酸离子却向着油滴的方向排列。采用降低溶液内乳化剂浓度的方式，就可显露出各种相的界面上的乳化剂的吸附作用。由于乳化剂的吸附作用，便形成了一层吸附膜。残存的乳化剂的性质是不同于分散剂和分散相的性质的。在低浓度条件下，大多数乳化剂都能形成这种膜：单分子层。如果分散剂内的乳化剂浓度很高，那么就会形成一种多分子膜，由于这种膜具有保护作用，因而就提高了乳状液的稳定性。

可见，如果在乳状液系统中含有作为第三相的乳化剂的话，那么就会在分散剂和分散相之间形成一种联结环。

在表面活性剂影响下，固体物质的润湿能力会发生变化，在影响这种变化的各种因素中，最主要的就是乳化剂的表面活性。当表面活性剂浓度达到饱和程度时，水对皮革的浸润能力就会被油所取代，这时皮革表面的表面活性剂分子也达到了饱和点。

为了使水和溶于水的加脂物质能与皮革的表面充分进行相互作用（洗掉污物、皮革通过孔隙吸收溶液），就必须使残余的乳化剂充分发挥其润湿作用。

在皮革的各种加脂方法中，大部分都是在水中进行（乳化加脂法）或是在皮革本身的含水量很高（50~60%）的条件下进行的。

进行乳化加脂时，被水浸润过的皮纤维的亲水胶原将被加脂物质所浸润，也就是说，皮纤维表面所具有的亲水性发生了变化，转变成了疏水性。在有一定数量加脂物质存在的条件下，蛋白质纤维表面的疏水作用表现得愈充分，则愈说

明所选用的油脂材料是适宜的，是能够保证皮革加脂效果的。加脂过程中，皮革纤维疏水作用的典型表现方式是，油脂混合物能将一定数量的水分从皮革中排挤出去。如果采取措施（在转鼓内加热、堆置、干燥）除去一部分水分，那么就可明显提高皮革加脂的质量。

接触角可以用来测量皮革表面的润湿作用，它也是测定各种油脂混合物性能的标准。皮革表面被纯油和脂润湿的程度，可以做为接触角的指标值，在有乳化剂存在的情况下，这种指标值会明显增大。

乳状液组分的极性程度决定着皮革组织表面的润湿程度和加脂特点，也就是说，分布在皮纤维表面上的油脂薄膜均匀，则加脂效果就愈好。

油脂混合物的润湿特点可以通过加入乳化剂的方式进行调节，所使用的乳化剂应具有较强的极性基，如 SO_3Na ， OSO_3Na ， COONa 等。

在注意到皮革加脂一般是在水中进行，水对加脂物质的渗透具有促进作用的同时，操作人员还必须对乳状液的特性有深刻的了解。

加脂物质在水中（极性介质）和在有机溶剂中（非极性介质）的溶解性取决于它所具有的基的状态——极性基或非极性基。在非极性-极性物质中，分子所具有的极性基和非极性基的数量大体相等，它们趋向水和趋向油的力量相同，也就是说它们对水和对油的引力是相同的：这种物质的分子位于两种液体的交界处，聚集在它们的交界面上。

非极性-极性物质，也就是表面活性剂，最常作为乳化剂使用，因为它们所具有两种性质基本相同。

油/水型乳状液很易被水稀释，而且不易被破坏，水/油

型乳状液只能被油稀释。

乳状液的这些类型是根据它们自身的电性来区分的。在制革生产上，人们把由两种液体组成的乳状液分为油/水型乳状液和水/油型乳状液，这种乳状液在生产中的应用范围很有限，人们把含有第三相：乳化剂的油/水型乳状液叫做三相乳状液，这种乳状液是皮革加脂剂的主要形式。

正如上面已经指出的那样，乳化剂具有提高乳状液稳定性的作用，能为油在水中的扩散消除障碍。那么，怎样来解释乳状液的这种作用呢？

为了使油脂大颗粒能以更小的颗粒状分布在水中，就必须克服油脂大颗粒的表面张力。表面活性乳化剂（表面活性剂-乳化剂）就能降低油脂和水之间的表面张力。

表面活性剂-乳化剂可以是阴离子型的、阳离子型的、非离子型的，也可以是含有两性离子型的。在制备乳状液时它们能够对油脂材料产生某种影响。使用阴离子乳化剂时，油脂材料具有阴电荷或阴离子电荷。这种乳状液很易被铬鞣后的中性皮革吸收；结合鞣的皮革吸收这种乳状液就比较困难；用这种乳状液对铝鞣皮革进行加脂，会产生破坏作用。

因此，为达到通过加脂赋予皮革产品以必要的性能的目的，就必须考虑到皮革的鞣制方法，以及由于填充、染色和其它加工工序对皮革性能所产生的影响。

已经证实，在皮革重量与乳化剂的用量之间存在着一定的比例关系。这里所指的乳化剂用量是指能使皮纤维表面具有充分疏水作用所必须的用量。对于磺化油脂产品来说，乳化剂与皮革半成品重量比应在1.5~2%之间；对于皂化油脂来说应在2.5~3%之间。