



制革工艺学小丛书

合成鞣剂

上海市轻工学校 張西林編著



轻工业出版社

PDG

75529

3680

~~76283~~

~~9512208~~

~~1.4~~

制革工藝學小叢書

合成鞣劑

上海市輕工業學校 張西林編著

輕工業出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

這本書是上海市輕工業學校“制革工藝”教材中的一章——合成鞣劑。它的內容包括十二節。首先說明了什麼是合成鞣劑。合成鞣劑的分類、研究合成鞣劑的化學組成及製備合成鞣料、及原料檢驗方法等。書中還簡單扼要地介紹合成鞣劑的性能。本書適合皮革專業學校、皮革訓練班師生，具有一定文化程度的，技朮人員、皮革工廠的工人學習和參考。

制革工藝學小叢書

合 成 鞣 劑

上海市輕工業學校 張西林編著

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白雲路)

北京市書刊出版業營業許可証出字 第 099 号

輕工業出版社印刷印刷

新華書店發行

787×1092公厘 1/32·1⁴⁰/₃₂ 印張·28,000字

1959年4月 第1版

1959年4月北京第1次印刷

開數:1—2,000 定價:(10)0.21元

統一書号: 15042·082

目 录

前 言	(4)
合成鞣剂的分类	(7)
酚醛合成鞣剂	(11)
甲酚醛合成鞣剂	(17)
萘醛合成鞣剂	(20)
蒽和蘘的产物	(23)
蒽醌合成鞣剂及其他	(24)
纸浆副产鞣剂	(28)
脂肪族合成鞣剂	(32)
合成鞣剂的应用	(34)
合成鞣剂的檢驗	(39)
合成鞣剂一覽	(41)

前 言

1. 什么是合成鞣剂

制革的过程是一个由原料皮（动物皮）转变为革的过程。这一个过程必须有鞣剂参加方能完成。因此，凡可与原料皮作用而能使之成革的用剂就称之为鞣剂，或称之为鞣皮剂，也有称之为鞣料的。

鞣剂依其不同的来源和性质可以划分为矿物鞣剂、植物鞣剂、合成鞣剂和其他鞣剂。常用的铬盐以及铝盐、铁盐都是矿物鞣剂。天然植物如红根、橡碗以及植物加工的浸膏（栲胶）都属于植物鞣剂。合成鞣剂则是由化学合成方法从一些简单的有机化合物制成复杂的鞣剂。另外一些鞣剂，如鱼肝油、甲萘等则可包括在其他鞣剂之内。

合成鞣剂是一般称之为合成鞣料、也称之为人造鞣料，习惯上则多称之为人造单宁。人造单宁的意思是人造的植物鞣质，可以代替天然植物鞣剂。但事实上现在所应用的合成鞣剂无论在结构上和性质上都有别于“单宁”，所以称之为人造单宁并不完全恰当。不过习惯如此称谓，日长时久也就没有更改的必要。

由于人们对皮革的需要日益增长，扩大鞣剂的资源，许多年来已成为中外制革家们的重要的工作之一。在合成化学飞跃发展的今日，就有可能采用化学合成方法来生产经济、实用的鞣剂来满足制革工业的需要，因此合成鞣剂就日益显得重要了。

有的国家天然资源不足，或者缺乏铬矿，或者缺乏植物资源，发展合成鞣剂就更为必要。

制革工业采用合成鞣剂其意义有以下几点:

(1) 合成鞣剂可以代替一部份天然资源。特别是植物鞣剂在热带比较丰富, 其他地方就比较少。在缺乏这一类资源的地区则可以用合成鞣剂来代替。

(2) 根据研究和实践的结果, 合成鞣剂可以缩短和简化植物鞣法。

(3) 由于化学工业的发展合成鞣剂的生产成本较低于其他鞣剂。

(4) 合成鞣剂除鞣制以外还具有其他的用途。例如可以用为皮革染色的助剂, 也可以用于漂洗用剂。在制革工艺中合成鞣剂已逐渐成为不可缺少的一种具有多种作用的用剂。

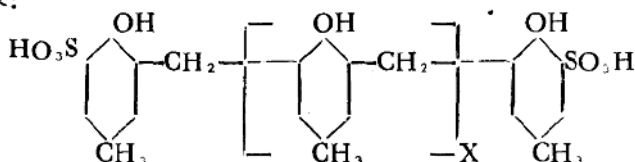
2. 合成鞣剂的历史

合成鞣剂的生产有两条可走的道路。一个是研究以化学方法来合成与天然鞣质近似的物质。例如以羧基苯甲酸来合成植物鞣质的基本物质——缩酯。另一个则是研究以化学方法合成可以鞣革的物质, 不管它的化学结构是否和天然鞣质是否相似。前者的研究与天然鞣质的研究密切相关, 已有很久的历史。但以关于天然鞣质化学研究中尚存在若干问题, 没有完全解决, 所以只有后者是具有实际意义的。工业生产中所应用的合成鞣剂也只是注意其实际效果。至于它的化学构成是否和天然鞣质相同就是另外的问题了。

第一个合成鞣剂是在1875年由希夫(Schiff)试验出来的。其方法是以氧氯化磷(POCl_3)使苯酚磺酸缩合, 所得的产物是多羟基芳香磺酸和相应的甙。这一类型的合成鞣剂是有一定的重要性。

后来, 1911年司蒂亚斯奈(Stiasny)创始了以甲苯酚磺酸和

甲醛縮合制成合成鞣劑。這一種合成鞣劑正式的成為一種工業產品，它的名稱是尼拉多(NeradolD)。因為它的效用很好，為制革工業所採用。這一個類型的合成鞣劑可以用下列化學式來代表：



至於研究以亞硫酸纖維廢液鞣革是1875年由米切爾·李西(A. Mitscherlich)建議的。大量的在制革工業中採用則是在第二次世界大戰時。原因是在戰爭的時候天然植物鞣劑發生了供應的困難。

近年來更有樹脂鞣革的新法出現。所謂樹脂並不是指天然樹脂而是縮合產物，因此也就可以把這類樹脂歸類於合成鞣劑。

在蘇聯合成鞣劑的製造和研究都有很大的發展。這可由成都工學院皮革教研組所譯的H. B. 切爾諾夫的皮革工藝學中的幾句話來說明。“在蘇聯人造鞣皮劑的製造開始於1923年。H. H. 叶哥爾金的研究工作奠定了它的開端。在1924年在H. П. 科斯金指導下曾由芳香族碳氫化合物和各種酚製成人造鞣皮劑。1928年起皮革工業中央科學研究所和烏克蘭皮革工業科學研究所的哈爾科夫分所積極參加了發展人造鞣皮劑的工作，在這些研究所中研究出了人造鞣皮劑的現代合成方法。”

我國對合成鞣劑研究在解放以前做得很多。沒有人研究它的生產，僅僅是通過外商介紹進口幾種有限的成品，在鞣革上也並沒有得到廣泛的採用。解放以後，我國的工業技術飛躍前進，制革工業和化學工業都已注意到了合成鞣劑的重要性，國產合成鞣劑早已問世並且正在不停的躍進中。

3. 合成鞣剂的命名

合成鞣剂品种很多，各国都有各国的名称，并没有统一的法则命名。由于难以用化学名称来命名，通常都是采用商业名称。尤以在资本主义国家花名更多。例如Tanigan（西德），Irgatan（瑞士），Lissatan（英），Synektan（美）等都是合成鞣剂。其性质上不同而用一个名称的则在名称的后面加註字母来区别。

我国合成鞣剂品种不多，尚无一个命名的办法。上海只有酸性人造单宁和碱性人造单宁的区分。今后品种增多实有必要建立一个命名的办法使能明确的说明合成鞣剂的类属和性质以利於制革工业的应用。

合成鞣剂的分类

合成鞣剂现在正处在发展的阶段，新的品种随着制革工业的需要也在不断地增加，因之把合成鞣剂加以适当的分类就將有利於研究、生产和应用。

合成鞣剂可以依其合成的原料来分类，也可以按其化学结构来分类，还可以按其性质和用途来分类。

1. 按原料分类

按合成所用的原料划分为：

- （1）由煤、褐煤、泥煤制成的合成鞣剂。
- （2）由石油工业副产物制成的合成鞣剂。
- （3）由煤焦油、油頁岩的馏出物制成的合成鞣剂。

(4) 由芳香族或杂环的有机物制成的合成鞣剂。

(5) 由纸浆废液制成的合成鞣剂。

(6) 由以上几种混合而成的合成鞣剂。

以上是切尔诺夫皮革工艺学中所介绍的合成鞣剂分类的方法之一。其中4、5和6三种分类是主要的。制备合成鞣剂的芳香族化合物主要是苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、酚、甲酚、二甲酚、萘酚、多元酚以及一些具氨基的化合物。至于纸浆废液合成鞣剂其基本组成是木质磺酸。

2. 按照化学组成分类

切尔诺夫皮革工艺学中把合成鞣剂按其化学组成划分为：简单的芳香族化合物——大部份是芳香族磺酸、碳氢化合物的复杂酸类、酚的磺酸、不含磺酸基的化合物——多元酚类、木质磺酸、木质磺酸和芳香族化合物所形成的合成鞣剂，以及其他尚未确知其组成的合成鞣剂。

因才尔(A.Küntzel)曾将合成鞣剂由化学观点上作了如下的分类：

(一) 脂肪族的合成鞣质

1. 石蜡链的衍生物

(甲) 脂肪醇的磺酸盐

(乙) 石蜡的磺氯化物

2. 多聚鞣质

(甲) 多聚羟甲碱

(乙) 二异氰酸酯

(二) 芳香族的合成鞣质

1. 没有酚的羟根的合成鞣质

(甲) 磺酸化碳氢化合物的缩合物

(乙) 多聚磺酰亚胺类

2. 酚类合成鞣质

这些类属的合成鞣剂中，芳香族的合成鞣剂在工业上占有重要地位。

由于工业不断的发展，在石他特所著制革化学及制革工艺学的1957年新版中对合成鞣剂的分类有了新的补充。新版中芳香族的合成鞣剂增加了带正电荷基团的合成鞣剂。脂肪族的合成鞣剂增加了乙烯、丙烯酸、苏合香烯的聚合物和双氰胺——甲醛。

3. 按应用性质分类

按合成鞣剂的应用性质分类是制革工业所欢迎的。这样的分类对于使用时选择对象较为便利。

Я.П. 伯尔克曼按应用的性质把合成鞣剂分为三类：

(1) 轻型的合成鞣剂 这一类合成鞣剂不适于单独鞣革，但渗透性很好并对不溶解的植物鞣剂具有胶溶作用。这类合成鞣剂系与植物鞣剂混合使用。

(2) 中型的合成鞣剂 这一类较轻型的鞣革性能为好。可以与植物鞣剂混合应用也可以和铬鞣相结合。

(3) 重型的合成鞣剂 这一类合成鞣剂可以单独用以鞣革。

F. 石他特在他的制革化学和制革工艺学一书中把合成鞣剂分类为辅助鞣质和代替鞣质。辅助鞣质不能单独鞣革，可以帮助植物鞣质渗透和帮助溶解植物鞣质中的不溶物。因此就鞣制来说这一类是辅助性的。代替鞣质具有单独鞣革性能，其性质接近植物鞣剂所以说这种合成鞣剂是代替性的。

陶延桥把合成鞣剂划分为三类（陶著皮革工业的技术）：

(1) 副合成鞣料

(2) 化合的合成鞣料

(3) 互換合成鞣料

G. 奥托(G. Otto) 曾按合成鞣剂的离解性質將合成鞣剂划分为三类，与陶延桥書中的分类相同。第一类副合成鞣料酸性較强，酸碱值在1.5~2.0之間。这类合成鞣剂并不用於单独鞣革。化合的合成鞣料較副合成鞣料的酸性为小，具較好的填充性。互換合成鞣料有微弱酸性，可用以鞣制白色革。这个分类方法也和Я, П, 伯尔克曼的方法相似。

以上所述及的合成鞣剂的各种分类方法都可以作为我們研究、生产和应用的参考。把合成鞣剂划分为輔助性的和代替性的對於制革工业是便利的。这样基本上已經确定了应用上的性質。至於研究合成鞣剂的生产就必然要涉及到它的化学組成。結合到制备合成鞣剂的原料，本文按照以下的順序来討論。

芳香族合成鞣剂：

 酚醛合成鞣剂

 甲酚醛合成鞣剂

 萘酚合成鞣剂

 蒽和葑的产物

 蒽醌合成鞣剂及其他

 紙浆副产鞣剂。

脂肪族合成鞣剂：

 合成油鞣剂

 树脂鞣剂

酚醛合成鞣剂

酚醛合成鞣剂是芳香族合成鞣剂的较简单的一种。它是以苯酚磺化后再以甲醛作用而生成的。

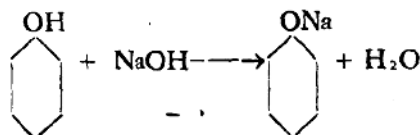
1. 苯 酚

苯酚也简称为酚，一般称之为石炭酸。它的结构是具羟基的苯环，分子式为 C_6H_5OH 。苯酚在常温下为结晶状，熔点是 $41^\circ C$ ，沸点是 $182^\circ C$ 。在常温时苯酚稍溶于水，在 $65.3^\circ C$ 以上则可与水作任何比例的混合。

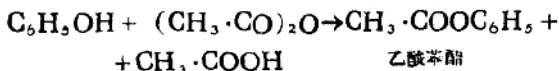
纯苯酚为无色，受到光的影响会逐渐变为红色。其腐蚀力极强并有特殊的强烈气味，操作时应该严密的注意以免受伤和中毒。

苯酚的主要化学性如下：

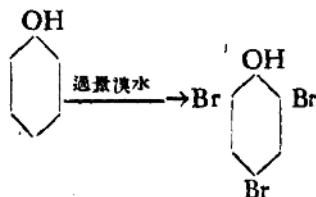
(1) 苯酚为弱酸性，能与氢氧化钠反应生成苯酚钠。



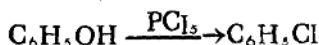
(2) 苯酚能与酸酐或酰氯作用成酯，但不能与酸作用成酯。



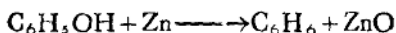
(3) 与溴作用生成多取代物。



(4) 与 PCl_5 或 PBr_5 作用，苯酚上的羟基可以被取代而成卤苯。



(5) 与锌粉共热，苯酚上的羟基即被除去而成苯。



(6) 苯酚可以用硫酸磺化而生成苯酚磺酸。

(7) 苯酚与甲醛作用生成高分子的聚合物。

苯酚化学性的6、和7、密切的关系着合成染料剂的制备。

苯酚是重要有机化学工业原料之一。例如合成树脂、合成染料、制药等许多化学制剂都大量需要用它。由于煤焦油中的苯酚含量还不够满足客观的需要，所以尚需要以苯合成。

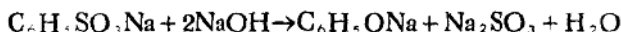
苯酚的制备有下列几个方法：

(1) 由煤焦油中制取。

在煤焦油分馏的中油部份加入氢氧化钠溶液使苯酚成苯酚钠，分离其溶液，以硫酸处理即得苯酚。

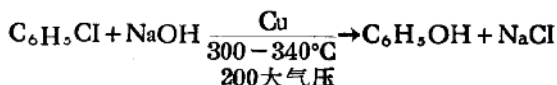
(2) 碱熔法

苯与浓硫酸共热得苯磺酸。苯磺酸与食盐溶液混合得苯磺酸钠。苯磺酸钠与氢氧化钠加热到 300°C 共熔生成苯酚钠。



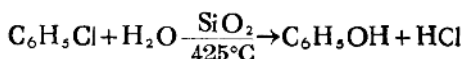
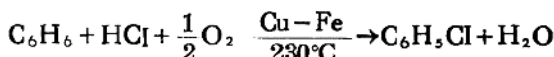
苯酚钠再加硫酸作用即得苯酚。

(3) 氯化苯的水解



(4) 氯相再生法

先将苯在一定条件下气相氯化成氯化苯，再水解成苯酚。



2. 甲 醛

甲醛即蚁醛，一般称之为福马林。分子式是 HCHO 。工业用甲醛是甲醛的水溶液含甲醛37%。

纯甲醛在常温时是无色气体，具强烈刺激性，其沸点为 -21°C 。甲醛极易聚合，常用的甲醛溶液储存日久就要发生聚合作用，呈白色混浊状。

甲醛的化学反应如下：

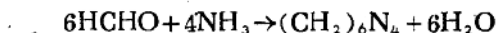
(1) 甲醛氧化后成甲酸。



(2) 甲醛可使金属氧化物还原。

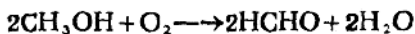


(3) 与氨作用生成环六次甲基四胺。



(4) 与苯酚缩合生成合成树脂。这个反应即用以制备合成鞣料。

用醛在工业上是以甲醇制造的。将甲醇的蒸汽与空气混合加热，以铜或银为触媒可反应生成甲醛。

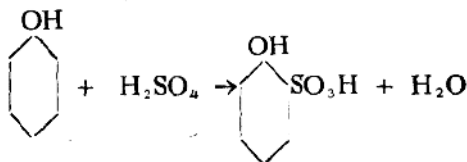


3. 苯酚的磺化和縮合

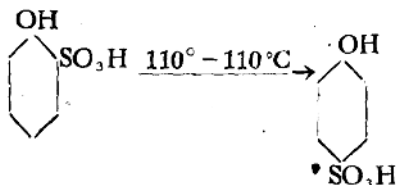
芳香族化合物的碳環上代入磺酸基即成芳香磺酸，这个反应称作磺化。磺化有几种不同的方法，但大多应用濃硫酸，发烟硫酸或三氧化硫为磺化剂進行磺化。

苯酚極易磺化，这个反应較苯的磺化容易進行。磺化时因条件的不同生成不同的苯酚磺酸。

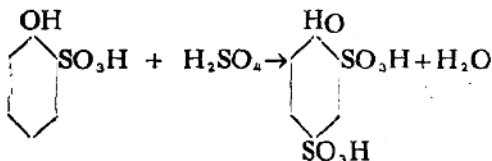
(1) 常溫时生成邻位磺酸

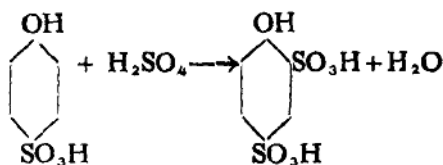


(2) 加热至 $100^\circ - 110^\circ\text{C}$ 邻位轉为对位

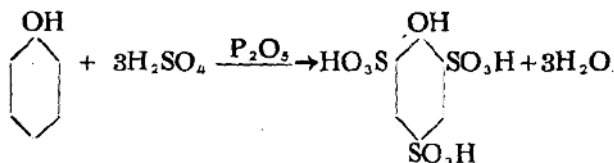


(3) 邻位或对位苯酚磺酸可繼續磺化生成2,4-二磺基苯酚

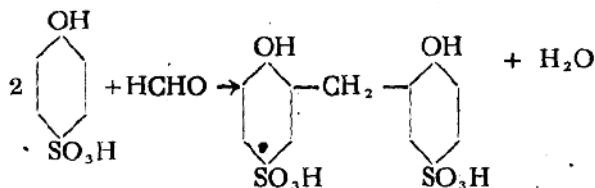




(4) 苯酚磺化时以 P_2O_5 为触媒则生成2、4、6—三磺基苯酚

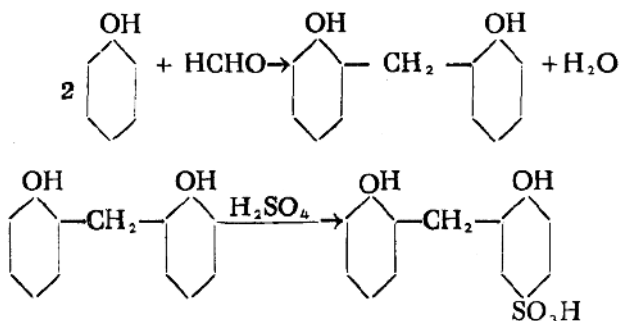


磺化过的苯酚与甲醛作用就形成以次甲基桥相连接的缩合产物。这种缩合产物就是酚醛型的合成鞣剂。设使甲醛与对位苯酚磺酸作用，其缩合反应可用下式来表示：



制备酚醛型的合成鞣剂可将10公斤工业级的苯酚与10公斤66°Be硫酸共热至 $105^\circ \sim 106^\circ\text{C}$ ，保持其温度并搅拌二小时，冷却至 35°C ，徐徐加入4.63公斤30%甲醛溶液，掌握在三小时加完，温度不要使其升高，甲醛加毕后再继续搅拌两小时即告完成。合成鞣剂的得量约为24公斤。

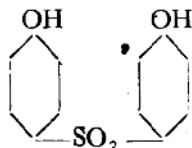
另有一法系先将苯酚缩合再行磺化，如此则可掌握减少生成物的磺酸根。



苯酚与甲醛反应的生成物是一种合成树脂，常用的名称为诺弗拉克(Novolak)。它本是不溶解的，代入磺酸基以后才具有溶解性。对于先行缩合然后磺化操作法具有经验的是武汉皮革联合工厂。

酚醛合成鞣剂可以使明胶溶液沉淀，具有较好的鞣革性能。

苯酚在磺化时如采用发烟硫酸并在反应时维持较高的温度(180°~190°C)则生成醚如下式：



醚的生成可以提高合成鞣剂的鞣革性能因此合成鞣剂也常是具有醚基的。