



制革工艺学小丛书

皮革的施油

上海市轻工业学校 张西林 编著

TS544
3685

轻工业出版社

TS544
3685

制革工艺学小丛书

皮革的施油

上海市轻工业学校 张西林 編著

轻工业出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

这本小册子是上海市輕工业学校“制革工藝”課程中的一章教材，为了便利讀者，特整理分章成一套丛书“制革工艺学小丛书”。这一套丛书现在已出版的有“皮革的涂饰”“皮革的染色”“合成鞣剂”“铬盐鞣革”“皮革的整正”等五本。本書專講皮革的施油，內容包括主節：皮革施油的目的、材料的分类、动物和植物油脂、硫酸化油、表面活性剂、矿物油、合成油、蜡和树脂、皮革施油工藝、防霉和填充，并附插图，以便讀者进一步学习。

本書可供中等皮革专业学校、皮革訓練班、制革厂紅專学校等作教材及制革技術人員學習參考之用。

制革工艺学小丛书 皮 革 的 施 油

上海市輕工业学校
張西林 編著

輕工业出版社出版

(北京市广安門內白厂路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第009号

輕工业出版社印刷厂印刷
新华書店科技发行所发行
各地新华書店經銷

787×1092毫米·1/8·印張·25,000字

1959年12月第1版

1980年12月北京第1次印刷

印數：1—2,500 定價：(1980) 0.30元

統一書號：15042·040

目 录

第一节	皮革施油的目的	(4)
第二节	皮革施油材料的种类	(5)
第三节	动物和植物油脂	(8)
第四节	硫酸化油	(18)
第五节	表面活性剂	(21)
第六节	矿物油	(26)
第七节	合成油脂	(28)
第八节	蜡和树脂	(29)
第九节	皮革施油工艺	(30)
第十节	防霉和填充	(38)

第一节 皮革施油的目的

皮革的施油工艺，也称为上油或加油，又称为加脂，有时也叫做油浸。这些称谓都是习惯上的术语。由于皮革的品种很多，施油的方法各异，所以有不同的称谓。有的称法可以通用，有的则是指某一种比较独特的工艺。例如，加油就是一个普遍的说法，油浸则是指将重革浸入油料中而达到施油要求的一种方法。

皮革施油的目的是使皮革通过施油吸收一定份量的油脂。皮革经过施油处理以后，就会具有一定的柔软程度，并且可以改善某些物理性能。

皮革的施油在鞣制工程以后进行，因此施油工序属于制革工艺的整理工程。

原料皮在投入生产以前，视类别的不同，都含有不同量的油脂成份。这一部分油脂在准备工程中基本上要被除去，以便于工艺的进行。皮革在生产过程完成以后所含的油脂成份是在施油过程中加入的。

若将鞣制过的皮革进行干燥，干燥之后皮革的纤维是胶结着的。这样的皮革是僵硬的，并且容易折断，不符合实用的要求。这一情况在施油以后就可以改变。皮革经过施油，油脂在纤维之间充当了滑润剂，并且对纤维形成了保护层，因此就使皮革变得柔软耐折，具备了皮革在应用方面的特点。

一般来说，皮革经过施油，抗拉强度有所提高。含油量较高的皮革，抗拉强度也较高，延伸率也较大。

皮革的孔率和透气性也会受到施油的影响。皮革的含油量愈高，其孔率愈小，透气性就较差。

皮革經過施油，其耐水性显著超过不施油的皮革。就底革來說，适当的含油量可以增加其耐穿性。

皮革經過施油，会影响皮革的水份含量。皮革的含油量增加，其水份含量就降低。

皮革經過施油，其面積的收縮要較不施油的为小，，因此皮革經施油后得革率較多。

皮革經過施油，可使制成品具有光澤，而且美觀。

皮革經過施油，还可以起一些补充的鞣制作用。例如，魚油在氧化后可以和胶原相結合，如同油鞣一样。

总的來說，皮革的施油对皮革的性能有一定的影响。其影响主要是改善和提高了皮革的某些性能。所以皮革的施油在整个制革工艺过程中是絕對不可忽視的一个重要环节。如果没有正确的掌握这个环节，不但不能达到改善和提高皮革质量的要求，相反的，还会給成品带来不应有的缺点。有的皮革在完成之后，在皮革上发现白斑、霉点或油迹，其原因就是和施油有关。再如施油不足，也会造成皮革表面的粗糙，并降低成品的物理强度。

第二节 皮革施油材料的种类

“油”是一个范围極广的名詞。举凡可以食用的动物油或植物油如猪油、花生油，作为燃料的矿物油如汽油、煤油，用于油漆的干性油如桐油等等，习惯上一律称之为油。实际上，油与油之間在性质上，用途上，以及来源上都有很大的区别。

皮革施油所用的油，种类很多。除油以外，施油工艺还需要一些其他材料，所以有必要首先将施油材料的种类加以說明。

一、油 脂

在动物和植物体中都含有一定成份的油脂，其作用是维持动物和植物的体温。

油脂虽然常用作一个名词，但也往往分开成“油”和“脂”两个名词。一般來說，在常温时为液态的称为油，在常温时为固态的称为脂。实际上液态和固态的划分，并没有一定的温度界限，习惯上也并不按照这个区分来命名。例如，牛油并不称为牛脂。从化学組成来看，凡是称为油脂的都是脂肪酸与甘油的混合酯。所以說，把油脂区分为油和脂，只是同类物质按其表面現象予以大致的划分，而不是說根本有別。

上述油脂，其来源为动物或植物体，故又称为脂肪。这一类物质是食用方面所必需，在工业方面又有很广的用途，是皮革施油的主要油料。

二、矿 物 油

矿物油是石油的蒸馏产品。它的化学組成与动物或植物油不同。矿物油是碳和氢組成的烃而不是酯。矿物油并不能皂化。

皮革施油所用的矿物油是石油分馏的高沸点部分。制革厂常用的是紅車油和錠子油，施油时系与其他油类混合应用。

三、合 成 油

动物油、植物油和矿物油都属于天然資源。由于科学的发展，近世已有用化学合成方法制成的油类問世，并且在制革工业中已經采用了。

四、油脂加工产品

制革工业以前进行施油都是采用天然的动物油和植物油。后来则逐渐采用了油脂的加工产品。加工的主要方法是硫酸处理、氧化和皂化。皮革施油所用的加工产品则为磺化油、氧化油脂和肥皂。

五、表面活性剂

表面活性剂是油脂的衍生物，或是化学合成产品。这一类物质在工业上用途很广，也很重要。按其用途可以分为洗涤剂、润湿剂、乳化剂、分散剂及泡沫剂等。皮革施油所用为乳化剂。油脂加工产品如肥皂和磺化油，按其应用性质，也是列为表面活性剂的。

六、蜡

蜡有动物、植物和矿物三种来源。一般來說，蜡的熔点较高，习惯上常把在常温时是较坚实的固体者称为蜡，以区别于油脂。

动物和植物来源的蜡在化学組成上不同于矿物蜡。前者是脂肪酸和高分子的一元醇或二元醇的各种酯，后者则是石油中的高級烃。

蜡除用于皮革施油外，也用于皮鞋油的生产。

七、树脂

树脂是植物分泌的一种物质。它是非晶体高分子的多种复杂化合物的混合物。凡是这一来源的都称之为天然树脂，以区别于合成树脂。天然树脂中常用于皮革施油的是松香。

合成树脂在皮革工艺中用途很广。可用于涂饰剂、鞣剂和填充材料。

八、其他材料

皮革的施油处理主要的材料是油料。但为了在某些方面提高皮革的质量，往往在施油的同时加入一些其他材料。如此处理的目的，不外是使成革饱满坚实，或是维持皮革一定的水份含量免使成革脆裂，或是防止成革在保存中发生霉斑。

这一类材料包括有合成鞣剂、葡萄糖、无机盐（银盐、镁盐）、防霉剂等等。

以上所举各类皮革施油的材料，对皮革所起的作用各有不同，其重要性也不尽一致。其中重点在以下各节中再具体地讨论。

第三节 动物和植物油脂

一、油脂的分类

由动物和植物体中取得的油脂，自古以来就被人们所利用。首先，油脂是供热量很高和极富营养的食物。在工业上，油脂也有非常重要的用途。举凡肥皂工业、油漆工业、润滑剂工业、日用化学工业等都是必需以油脂为原料的。皮革工业施油所需仅是油脂的若干工业用途之一。

按油脂的来源，可以将其分为植物油脂和动物油脂。植物油脂又可划分为草本植物来源和木本植物来源。凡花生油、豆油、菜油等都属于草本植物来源，而桐油、椰子油等都是木本植物来源。动物油脂可以划分为陆地动物来源和海洋动物来源。前者主要是取自家畜如猪、牛、羊，后者则是取自鱼类。

上面所說的油脂分類比較籠統。一般分類法是根據來源再考慮其性質作如下的劃分：

(一) 植物油(液体植物脂肪)

1. 干性油 干性油含有高度不飽和脂肪酸，碘值大于130，容易氧化成膜。如桐油、亞麻仁油都是具有代表性的干性油。

干性油用于塗漆，不宜于皮革施油，但可用于皮革表面的漆塗飾。

2. 半干性油 半干性油的碘值在100~130之間。這類油多作為食用，如大豆油、芝麻油、菜油等。

3. 不干性油 不干性油的碘值在100以下，不容易氧化聚合而干燥。屬於這一類的有蓖麻油、花生油、橄欖油等。其中蓖麻油、花生油都与皮革施油有密切的關係。

(二) 植物甾(固体植物脂肪)

我們已經知道油脂是混合的脂肪酸甘油酯。脂肪酸的飽和与不飽和对油脂的形态有相当影响。飽和脂肪酸的成份較多，油脂的熔点就会較高，也就是呈“脂”的形态。

植物来源中属于这一类的有椰子油、可可脂、棕榈油等。

(三) 动物油(液体动物脂肪)

1. 陸地动物油 陸地动物油在常温为液体，含有大量油酸。属这一类的有蹄油、蛹油。

2. 海洋动物油 这一类油里包括动物甾醇含量很高的魚肝油（鱈魚肝油、鮫魚肝油）和动物甾醇含量較少的魚油

(鰵油、鯨油等)。

(四) 动物脂(固体动物脂肪)

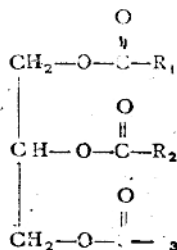
1. 动物体脂 动物体脂取自陆生动物的身体。其成份主要为固体的甘油三酸酯。常见的是牛脂、羊脂、猪脂。这些都是良好的食用油脂。

2. 动物乳脂 动物乳脂是取自驯养的陆生动物的乳。此类油类价值较大,所以只供食用。牛酪脂是主要的动物乳脂。

二、油脂的组成

油脂主要成份是高级脂肪酸的甘油酯。高级脂肪酸有饱和的也有不饱和的;甘油是多元醇,它可以和一种脂肪酸形成酯,也可以和不同的脂肪酸形成酯;由是之故,油脂中的甘油酯绝大多数是混合的高级脂肪酸甘油酯。

上述高级脂肪酸甘油酯的化学结构可用下列结构式来表示:



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 分别代表高级脂肪酸中不同的饱和或不饱和的链。

油脂里酸的种类非常多。其特点是这些脂肪酸一般都是偶数碳原子的,而且其碳链是没有侧链的直链。

油脂里最主要的饱和酸是软脂酸($C_{15}H_{31}COOH$)，硬脂酸($C_{17}H_{33}COOH$)，桂酸($C_{11}H_{23}COOH$)和蔻酸($C_{13}H_{27}COOH$)。主要的不饱和酸是油酸($C_{17}H_{33}COOH$)，亚麻酸($C_{17}H_{31}COOH$)和次亚麻酸($C_{17}H_{29}COOH$)。

除高级脂肪酸的甘油酯以外，油脂还含有一些其他成份。这些成份称为非甘油成份，其含量极小。它们是磷脂、甾、蛋白质、甾醇或环醇、蜡及醇、色素、麦胚甾或麦胚油素、棉酚、维生素等。在油脂的生产过程中也常带来水份、灰尘和无机盐。

三、油脂的性质

油脂为液体、固体或半固体。一般微具黄色。比重在0.9~0.98之间。油脂与纸接触会在纸上留下油斑。以手触之，有油腻粘着的感觉。油脂不溶解于水，但可溶于有机溶剂中。分析皮革的含油量就是利用其溶解性以有机溶剂（乙醚、四氯化碳等）将皮革中油脂抽出。

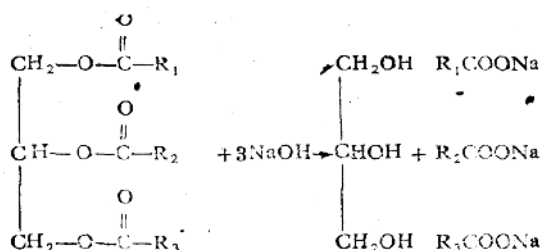
油脂是混合脂肪酸基甘酯的混合物，所以熔点和凝固点并不十分精确。检验油脂时常测定其脂酸凝固点。其原因是各种油脂所含脂肪酸不同，测知了脂肪酸就可查知油脂的类型。

油脂的折光性质和粘度也都是油脂的较重要的物理性质。其数值都列为各种油脂的物理常数。

油脂的主要化学性质如下：

(一) 皂化

油脂经过碱性水解生成甘油和脂肪酸盐，这个作用称为皂化。皂化用反应代表如下：



甘油 肥皂

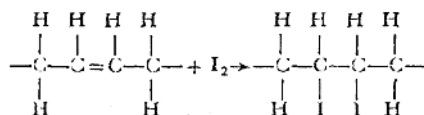
各种油脂成份不一，皂化时所需碱量也就不等。凡油脂所含脂肪酸的分子量愈大，在皂化时所需碱量就愈小。检验油脂时，把一克油脂皂化所需氢氧化钾的毫克数称为皂化值。通过皂化值可以估知油脂的分子量。

油脂中还常含有少量的不能皂化的成份，称为不皂化物。过多的不皂化物会影响了脂肪的成份。

(二) 加成反应

形成油脂的脂肪酸有饱和的不饱和的。其中不饱和键可以发生加成反应。例如，在一定的条件下将氢气通入油液，其脂肪酸中的不饱和键就会发生加氢反应变为饱和，液体油则转变为固体。以这个方法制成的油叫做硬化油。

油脂和卤素也可以起加成反应。利用这个反应可以测知油脂的不饱和程度。



每100克油脂与碘起加成反应所需的碘的克数叫做该油脂的碘值或碘价。

各类油脂与卤素起加成反应都有一定数量，所以可以测其碘值以查明油脂的类别。

碘值也用以区分干性油、半干性油和不干性油。

(三) 氧化作用

油脂放置日久，由于空气和微生物的影响，被氧化生成醛、酮、酸等混合物而发生酸败的情况。有的油脂在氧化后发生聚合和干化。

因水化或氧化而分解出来的游离脂肪酸，以KOH来测定，称为酸值。酸值愈低，表示油质的质量愈好。

油脂的氧化是因为油脂中含有不饱和键的缘故。油鞣革的作用就是鱼肝油的氧化物和蛋白质的氨基的化学反应。生产油鞣革在工艺过程中剩余的油是一种副产品油，叫做氧化鱼油。氧化鱼油也用之于皮革的施油。

(四) 硫酸化

用浓硫酸处理油脂生成硫酸化油。硫酸化油为制革工业极重要的用料，其作用在另节中讨论。

四、皮革施油的油脂

(一) 牛脂（牛油）

牛脂是牛体里的脂肪经煎熬而制取的。在常温时为淡黄色固体。熔点为 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。比重 $0.937\sim 0.952$ 。皂化值 $190\sim 200$ 。碘值 $35\sim 48$ 。其主要组成为油酸、十六烷酸和十八烷酸的混合甘油酯。

牛脂用于与其他油脂混合，施之于重革。

(二) 羊脂 (羊油)

羊脂系取白羊体，其性质和牛脂近似，惟较易败坏。

(三) 猪脂 (猪油)

猪脂是猪体的脂肪制取的。制革厂以猪皮制革，在原料皮上刮刨下来的碎屑也可以煎熬取得猪脂。

猪脂色较白。熔点 $28\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。比重 $0.915\sim 0.928$ 。皂化值 $193\sim 200$ ，碘值 $46\sim 66$ 。其主要脂肪酸成份为十六烷酸，十八烷酸，油酸和亚油酸。

猪脂与其他油脂混合用于皮革施油。

(四) 牛蹄油

牛蹄油又称为牛脚油，也叫做牛趾油。其皂化值为 $191.8\sim 196.2$ 。碘值为 $66.6\sim 71.3$ 。

牛蹄油是用牛蹄煎熬的。

牛蹄油在常温时为液态。其熔点很低，故在低温可保持清亮。其组成是十八烷酸，十六烷酸和油酸的甘油酯。

牛蹄油是一种良好的皮革用油。

(五) 蛋 黄

蛋黄中含脂量约为 32.6% 。其油脂的主要成份为油酸，十八烷酸和十六烷酸的甘油酯。碘值为 52 。

蛋黄常是以加工制成的蛋黄粉来供应的。

蛋黄具有乳化能力，有利于皮革的施油。另一优点是可以减少皮革松软起壳。

(六) 羊毛脂

羊毛脂是由羊毛制取的，其皂化值为82~127，碘值15~47，熔点39~42°C。具易与水乳化的特性。

(七) 蚕蛹油

蚕蛹的脂肪含量约近30%。还含有很高的蛋白质。因之蚕蛹以往皆用为饲料。

蚕蛹油系以有机溶剂浸提。其皂化值为190.6，碘值129.4。

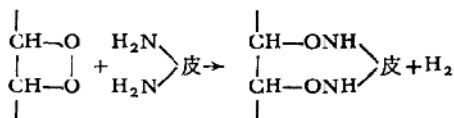
(八) 鱼油和鱼肝油

鱼油是由鳕鱼、鲑鱼、鲸鱼等鱼体煎熬，压榨或浸取而制得，其组成的脂肪酸大多为不饱和的。

鱼肝油是由鳕鱼、鲑鱼、鲛鱼的肝制成。鱼肝油含有大量的不饱和酸的甘油酯，其碘质也较高。

鱼肝油含有很高的维生素甲及丁，因而在医药上有一定的价值。

鱼油和鱼肝油用于皮革施油，也用于制油鞣革。其鞣制作用是由于氧化后不饱和脂肪酸的双键变为过氧化基，再与蛋白质的氨基相结合：



以油鞣法制革要剩余不少的油。剩余的油中包括已经氧化了的，也有还没有氧化的。这种副产品为制革工业所欢迎，其名称叫作氧化鱼油，也称为鞣皮油。氧化鱼油最适用于植物鞣

革。

上面所說的氧化魚油是油柔革的副產品。若將魚油加熱至 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，導入空氣，魚油可以氧化。這樣制成的氧化魚油也供皮革施油之用。

(九) 蓖 麻 油

蓖麻油是蓖麻仁經壓榨制取的。我國西南出產很多。它屬於不干性油。除工業用外還用于醫藥。

蓖麻油的粘度較大，比重也較高（0.9698），皂化值 $176\sim 191$ ，碘值 $81\sim 90.6$ 。

蓖麻油經硫酸處理成硫酸化油，在制革工業中廣為採用。

(十) 花 生 油

花生油是壓榨花生仁制取的。我國各地普遍出產花生，花生仁含有 $35\sim 55\%$ 的油脂。壓榨所得花生油為一種主要的食用油。

花生油的皂化值為 $185\sim 206.7$ 。碘值為 $82.7\sim 105.1$ 。其組成中主要為油酸的甘油酯。

花生油常用于塗皮革的表面。

(十一) 豆 油

豆油是從大豆取得的。它屬於半干性油類，其成份中主要脂酸是不飽和的，飽和的脂酸只占 12% 。

豆油的皂化值為 $188\sim 202$ ，碘值 $114\sim 138.5$ 。

豆油可以食用，也可供工業用。氫化豆油大量用于肥皂的生產。