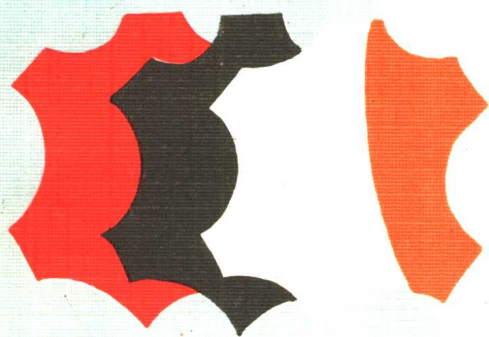


皮化材料生产的理论与实践

沈一丁 编著



陕西科学技术出版社



皮化材料生产的理论与实践

沈一丁 编著

陕西科学技术出版社

(陕)新登字第 002 号

皮化材料生产的理论与实践

沈一丁 编著

陕西科学技术出版社出版发行

(西安北大街 131 号)

西北轻工业学院印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 11.75 印张 23.5 万字

1994 年 6 月第 1 版 1994 年 6 月第 1 次印刷

印数:1—5000

ISBN7—5369—0546—7/TS·35

定 价: 9.80 元

内容简介

本书是皮化材料生产和理论方面的专著。

全书共分七章,即皮化材料概论、表面活性剂与制革、鞣制化学及鞣剂、加脂过程和加脂剂、皮革染料及染色化学、涂饰剂和涂饰助剂、制革助剂。本书的特点是:结构严谨内容丰富,叙述清楚,理论性、实用性俱强,以结构与性能间相关性为主线,涉及到皮化材料的方方面面。每章后附有大量参考文献目录,便于读者进行深入研究。

本书适合于从事皮化材料研究、生产和应用的同志们阅读,还可作为皮革化学专业的教学参考书。对搞精细化工产品合成和研究的人员,也不无裨益。

前 言

本书经作者多年努力而写成,书稿几易,内容不断增删,今始印成书,既不胜欣喜,又有几分不安。谨以此书就教于读者,希望多提意见。

作者专业为有机化学和高分子化学及物理,在教学之余,对皮化材料有所涉足,科研工作皆围绕于此。几年耕耘,竟有收获。深感皮化材料之研究,大不简单,许多工作急待开展,欲提高我国皮革工业水平,皮化是关键,我国皮化材料的研究,目前仍远落后于先进国家的水平。理论尚不成熟,实践亦缺乏指导。大多数研究工作,目标是中低档产品,且不断重复。真正达到国际水平的皮化材料,寥寥可数,特别是表面涂饰材料,品种少而质次,仍需大量进口。面临“复关”挑战,皮化材料和革制品的质量必须有所突破,奋起直追,方可在国际竞争中立于不败之地。

有关皮化材料研究和生产的文献,仅近十年来,就有数千篇之多,但系统介绍皮化材料的书籍,则为数不多,特别是理论专著鲜有出版;涉及到生产配方和工艺,又避实就虚,泛泛而论。为弥补上述缺陷,作者参考了大量文献,取其精华,并结合专业知识和科研工作,尽可能从理论和实践两方面来阐述各种皮化材料的生产和应用。在每一种皮化材料的介绍中力争多给出实例。并从结构与性能间关系的角度,来讨论皮化材料和皮革相互作用的机理。其中很多内容,引自作者的科研论文和成果,所选实例,只要条件许可,作者都实际操作,加以验证,希望减少谬误,提供大量而准确的信息,而有益于读者和我国皮化工业。

本书内容较丰富,信息量大,作者在每章之后均列出参考文献目录,以便于读者更进一步地了解和研究。而应用工艺方面的内容,则引自文献和厂家产品说明书。由于作者于制革工艺是外行,所选内容肯定多有不妥,敬请专家指正。

本书写作过程中得到了李小瑞副教授的大力支持,得到了西北轻工业学院皮革系许多专家的指数,得到了上海皮化厂陈明月高级工程师、四川崇庆蜀州化工厂向成林工程师、陕西咸阳轻化工材料厂来水利工程师的真诚帮助,作者在此表示衷心的感谢!

作 者

1994年3月于西北轻工业学院

目 录

第一章 皮化材料概论	(1)
第一节 沿革和分类	(1)
一、沿革	(1)
二、分类	(3)
第二节 国内外皮化材料研究的现状	(10)
一、国外情况	(10)
二、国内情况	(16)
三、“复关”后中国皮革化工的发展	(28)
参考文献	(30)
第二章 表面活性剂与制革	(32)
第一节 表面活性剂的结构与性能	(32)
一、结构	(32)
二、性能	(33)
三、亲水亲油平衡值	(37)
第二节 表面活性剂的分类	(42)
一、阴离子表面活性剂	(42)
二、阳离子表面活性剂	(44)
三、两性离子表面活性剂	(46)
四、非离子表面活性剂	(47)
五、特殊表面活性剂	(49)
六、高分子表面活性剂	(51)

第三节 表面活性剂的合成	(52)
一、阴离子表面活性剂的合成	(52)
二、非离子表面活性剂的合成	(54)
三、阳离子表面活性剂的合成	(56)
四、两性离子表面活性剂的合成	(57)
五、特殊表面活性剂的合成	(59)
第四节 表面活性剂在制革中的应用	(59)
一、浸水	(59)
二、脱脂	(60)
三、浸灰	(61)
四、酶法脱毛和软化	(61)
五、浸酸和去酸	(61)
六、鞣制	(61)
七、填充	(62)
八、加脂和染色	(62)
九、涂饰	(62)
参考文献	(63)
第三章 鞣制化学及鞣剂	(64)
第一节 鞣制化学	(64)
一、生皮组织结构	(64)
二、胶原和鞣剂的反应	(67)
三、鞣制效果的评价	(69)
第二节 无机鞣剂	(71)
一、铬鞣剂	(71)
二、铝鞣剂	(75)
三、锆鞣剂	(78)

四、其它金属鞣剂·····	(81)
第三节 植物鞣剂·····	(83)
一、鞣质的结构与性能·····	(83)
二、鞣质的提取和应用·····	(86)
三、植物鞣剂的改性·····	(87)
第四节 合成鞣剂·····	(90)
一、概述·····	(90)
二、芳香族合成鞣剂·····	(91)
三、醛鞣剂·····	(105)
四、噁唑烷鞣剂·····	(109)
五、油鞣剂·····	(112)
六、树脂鞣剂·····	(115)
参考文献·····	(129)
第四章 加脂过程和加脂剂·····	(133)
第一节 加脂机理及基本加脂材料·····	(133)
一、加脂机理·····	(133)
二、基本加脂材料·····	(137)
第二节 天然油脂改性加脂剂·····	(140)
一、硫酸化油·····	(141)
二、亚硫酸化油·····	(144)
三、脂肪酸甲酯及其磺化物·····	(149)
四、酰胺化及酯化·····	(151)
第三节 矿物油脂改性加脂剂·····	(158)
一、氯化石蜡·····	(158)
二、烷基磺酰氯及其衍生物·····	(160)
三、烷基磺酸钠·····	(162)

四、合成脂肪酸酯	(164)
五、脂肪酸及烷醇酰胺	(169)
六、高碳醇及其衍生物	(171)
七、高级脂肪胺及其衍生物	(176)
第四节 复合型加脂剂	(177)
一、阴离子型复合加脂剂	(178)
二、阳离子型复合加脂剂	(189)
三、非离子型复合加脂剂	(192)
四、两性离子型复合加脂剂	(195)
五、特殊功能的复合加脂剂	(198)
参考文献	(206)
第五章 皮革染料及染色化学	(209)
第一节 分类及染色机理	(209)
一、结构特点和分类	(209)
二、染料和胶原作用的机理	(210)
第二节 皮革染料各论	(212)
一、酸性染料	(212)
二、碱性染料	(219)
三、直接染料	(221)
四、活性染料	(231)
五、金属络合染料	(237)
第三节 染色助剂	(248)
一、固色剂	(248)
二、渗透剂	(250)
三、匀染剂	(253)
参考文献	(256)

第六章 涂饰剂和涂饰助剂	(257)
第一节 天然高分子涂饰剂	(259)
一、蛋白质涂饰剂	(259)
二、改性蛋白质涂饰剂	(260)
三、硝化棉涂饰剂	(263)
第二节 合成树脂涂饰剂	(267)
一、丙烯酸树脂涂饰剂	(267)
二、聚氨酯涂饰剂	(281)
三、有机硅涂饰剂	(290)
四、其它树脂涂饰剂	(294)
第三节 涂饰助剂	(295)
一、着色材料	(295)
二、颜料膏和揩光浆	(301)
三、手感剂	(303)
四、消光剂	(305)
五、补伤剂	(307)
六、无甲醛交联剂	(308)
七、变色效应剂	(312)
参考文献.....	(313)
第七章 其它制革助剂	(317)
第一节 填充剂	(317)
一、丙烯酸树脂乳液	(318)
二、聚氨酯填充剂	(324)
第二节 防水防油剂	(326)
一、有机硅防水剂	(327)
二、金属络合物防水剂	(329)

三、含氟皮革防污剂	(330)
第三节 防霉剂	(336)
一、分类	(336)
二、制备和应用	(337)
第四节 柔软剂	(345)
一、阳离子型有机硅柔软剂	(346)
二、两性离子型有机硅柔软剂	(348)
三、其它柔软剂	(352)
第五节 其它材料	(353)
参考文献	(354)
附表1 常用酸碱溶液比重及百分组成表	
附表2 其它单位换算为SI单位	

第一章 皮化材料概论

第一节 沿革和分类

一、沿革

人类使用皮革制品始于旧石器时代,首先是为了生存,用兽皮御寒。后来随着生产力的发展,各种皮革制品的装饰物也随之出现。但是在原始社会和封建社会的相当长的历史时期中,生产水平极为低下,各种皮革和毛皮制品非常原始和粗糙,除了工艺落后等因素外,皮革化学品的品种很少、质量很差,也是重要的原因。

由于制革是一种化学反应十分复杂的过程,制革生产技术的发展与现代科学技术的发展是难以分开的。十八世纪以前,主要通过植物鞣剂(各种天然丹宁等)、油鞣剂(亚麻油、鱼油等)和矿物鞣剂(如明矾等)来进行鞣剂。1884年,铬鞣剂的发现和应用是制革业的一次革命,迄今其仍具有不可替代的作用。到了本世纪初期,制革工业在许多国家逐步形成了较大的工业体系。制革由原来的手工操作过渡到机械化或半机械化生产。制革化工材料则由原来的寥寥可数的几种增加到几十种甚至更多。除了天然的皮化材料外,大量合成的有机和高分子材料得到了应用。皮革化学品和制革工艺相辅相成,相互

促进,使制革工业得到迅猛的发展。与此同时,皮革化学品生产的理论问题,也伴随着有机化学、高分子化学、物理化学、无机化学和其它化学学科的日益完善,得到了深入而广泛的研究,皮革化学品结构表征及其和皮革胶原纤维网络相互作用的机理,则由于各种近代测试技术如扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(WAXD)、动态粘弹谱(DMA)、示差扫描量热计(DSC)、红外光谱(IR)、核磁共振谱(^1H 、 ^{13}C 或 ^{19}F NMR)、裂解气相色谱(PGC)、质谱(MS)、凝胶渗透色谱(GPC)等的应用,逐渐被人们所认识。

皮革化学品既自成体系,又和其它学科密切相关,人们常说,制革要发展,材料是关键。确实,各种皮革化工材料对于革制品质量的好坏,起着至关重要的作用。各种新品种的皮革材料,如沙滩革、扎染革、蜡雨革、擦色革、闪光效应革、变色效应革、捏花草、水染革、金属效应革等,如果没有相应的皮化材料,则只是空想。各种流行的革制品如白色革、软面革、鱼皮革、蛇皮革、鹅绒皮革甚至包括利用生物遗传工程技术培育的柑桔制成的桔皮革等,假若没有特殊的皮革化学品来匹配,则难以产生众多的花色品种和为世人追求的独特风格。再进一步,各种合成革(聚氨酯等)、人造革(聚氯乙烯和纤维复合等)和贴面革(如将聚氨酯和价值不高的二层革粘合而成)等,哪一种革制品都离不开相应的皮化材料。

当前人们消费水平不断提高,审美观念日益更新。制革业面临着新的机遇和新的挑战,日益拓宽的市场和愈来愈苛求的消费者们对革制品的综合要求是:粒面细致,身骨丰满柔软,富有弹性,颜色鲜艳,厚度均匀,手感滋润等。特别是对服装革要求更高,不仅要求轻、薄、软、滑爽、有丝绸感和蜡感,

还要求有防水、防油和防污性能等。

为了满足人们的需要,适应国际潮流,借着中国将重返关贸总协定这样一个宝贵的机遇,我们应该对皮化材料提出更高的要求。

这一点我们在以下各章将分别述及。

二、分类

制革是一个非常复杂的过程,从裸皮加工到成革,有几十道工序和近百种材料。但主要工序有:生皮→浸水→去肉→浸灰→脱灰→浸酸→鞣制→削匀→复鞣→染色、加脂→干燥、整理→涂饰→成品革。

制革各道工序间相互关联,又各自具有独立性。革的种类不同,制革工艺有很大差别。每道工序都要使用数种化工原料,往往需要合理配伍,才能收到预期效果。

根据皮化材料的用途不同,一般可将其分为七大类,它们分别是:

1. 鞣前助剂

(1) 浸水助剂:

碱: Na_2CO_3 、 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaS_x 等;

酸: 甲酸、乙酸、乳酸、 NaHSO_4 等;

中性盐: NaCl 、 Na_2SO_4 等;

表面活性剂: 阴离子型如脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、烷基磺酸钠(AS)、丁二酸酯磺酸钠(渗透剂 T)等;阳离子型如十六烷基三甲基溴化铵(1631)、十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)等;非离子型如壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、

脂肪醇聚氧乙醚(AEO-9、JFC 和平平加 O-15、O-20 等)。

浸水的主要作用是使防腐处理过的原皮重新充水,使原皮尽量接近鲜皮状态。

(2)脱脂剂:

水解和皂化: Na_2CO_3 、 NaOH 、各种脂肪酶如 AS2 · 1203 等;

溶剂:煤油、石油醚、三氯乙烯、二氯乙烷、甲苯等;

表面活性剂:阴离子型如十二烷基苯磺酸钠(ABS)、正丁基萘磺酸钠(BX)等;非离子型如 OP-10、AEO-9、平平加 O-15、JFC 等。

脱脂是将表面和脂腺中的油脂清除干净。脱脂效果好坏,直接影响到鞣制、染色、加脂等,与革制品质量关系密切。

(3)浸灰剂——以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为主,辅之以 Na_2S 、 Na_2SO_3 、 $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 、多种硫醇 RSH 混合物、 Na_2CO_3 、葡萄糖;非离子表面活性剂如 OP-7、AEO-5 等;各种酶制剂如 1398 蛋白酶、AS2 · 2103 脂肪酶等。

浸灰的目的是去掉生皮上的毛——脱毛,另外是除去胶原纤维间的蛋白质、脂肪和其它杂质,使纤维松散和分离。

(4)脱灰剂:

无机酸:弱酸如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ 、 NH_4Cl 等,辅之以少许 H_2SO_4 、 HCl 等;

有机酸:乳酸,丁二酸,琥珀酸二烷基酯磺酸铵,含磺酸基的苯二甲酸等。

脱灰剂是调节裸皮 pH 值,为酶软化、浸酸等创造适合条件,除去残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,以利于鞣剂的加入和结合。有机酸脱灰剂脱灰效果好,且不会使裸皮肿胀,脱灰后粒面更细致,成

革更柔软,是今后应大力开发和推广的皮化材料。

(5)浸酸和去酸:

浸酸:使裸皮 pH 值降低到 1.5~2.0,防止铬鞣过鞣,多采用硫酸和氯化钠,酸也可采用盐酸或有机酸,如甲酸、乙酸、丁二酸、己二酸等;

去酸: NaHCO_3 , NaAc , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等。

2.鞣剂 鞣剂按化学组成可分为无机鞣剂和有机鞣剂

(1)无机鞣剂:

矿物鞣剂:铬鞣剂,铝鞣剂,多金属络合鞣剂(铬、铝、锆复合鞣剂),钛鞣剂、稀土及其络合鞣剂等;

磷、硅、硫等非金属化合物鞣剂,主要用于初鞣和复鞣等。

(2)有机鞣剂:

植物鞣剂(栲胶):儿茶类单宁的缩聚型鞣剂,没食子酸的水解型鞣剂等;

动物鞣剂:牛蹄油,亚麻油,鱼肝油等;

合成鞣剂:酚醛鞣剂、脲醛鞣剂、噁唑烷鞣剂、丙烯酸树脂鞣剂(阴离子型和两性离子型)、双氰胺和三聚氰胺树脂鞣剂、醛鞣剂(甲醛、戊二醛及其改性物)、有机金属络合物(如稀土丙烯酸络合鞣剂等)、聚氨酯鞣剂、氯磺酸化脂肪烃类(如合成牛蹄油等)。

3.加脂剂 加脂剂按照化学组成和加工分为:天然油脂及其改性物、矿物油脂及其改性物(合成加脂剂)两类。

(1)天然油脂及其改性物:

天然油脂 { 植物油:蓖麻油、菜油、椰子油、棉子油、
亚麻仁油等;
动物油:鱼油、牛蹄油、羊脂、猪脂、牛脂等;