

“十五”国家重点图书 新领域精细化工丛书

皮革化学品

XINLINGYU JINGXI HUAGONG CHU SHU

马建中 卿宁 吕生华 编著

化学工业出版社

精细化工出版中心



“十五”国家重点图书

新领域精细化工丛书

皮革化学品

马建中 卿 宁 吕生华 编著

化学工业出版社

精细化工出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

皮革化学品/马建中, 卿宁, 吕生华编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.1
(新领域精细化工丛书)
ISBN 7-5025-3586-1

I. 皮… II. ①马… ②卿… ③吕… III. 皮革工业-助剂 IV. TS529.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 081958 号

新领域精细化工丛书

皮革化学品

马建中 卿宁 吕生华 编著

责任编辑: 裴桂芬

责任校对: 蒋宇

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 16 字数 431 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-3586-1/TQ·1471

定价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

精细化工，特别是那些尚未形成行业的新领域精细化工具有门类广、产品品种繁多、技术密集程度高、附加价值高、保密性强、市场竞争激烈等特点；它能为国民经济各部门及人民生活提供多品种、高质量、专用或多功能的精细化学品，已成为一个国家综合技术水平的重要标志之一，并成为国内外竞相发展的重点。

经过“六五”、“七五”、“八五”、“九五”四个五年计划的实施，精细化工在中国已初具规模。“十五”期间，中国将进一步加快精细化工，特别是新领域精细化工的发展。调整现有企业产业结构和产品结构，提高精细化率，提高经济效益是我们共同的目标。

为了配合我国精细化工的迅速发展，推动新领域精细化工尽快形成行业，加快普及这方面的生产和应用知识，推广精细化学品制造和应用技术，我社在中国化工学会精细化工专业委员会的大力支持下，组织国内各行业专家编写了一套《新领域精细化工丛书》。丛书共 18 本，将陆续出版。

食品添加剂	饲料添加剂	生物化工产品
水处理化学品	造纸化学品	油田化学品
电子化学品	胶粘剂	皮革化学品
信息记录材料	纤维素衍生物	工业杀菌剂
缓蚀剂	混凝土外加剂	气雾剂
高分子合成助剂	有机颜料	印染助剂

本丛书分别按行业或门类介绍国内外精细化工最新技术和产品及发展趋势；同时，也结合国情反映我国精细化工研究开发、生产和应用的成果。全书内容技术含量高、实用性强。希望本丛书能对精细化工行业的广大从业人员有所帮助。

化学工业出版社

2001 年 1 月

本书编写人员

本书由马建中博士主编，负责全稿统编和审阅工作并编写第1章及第6章；卿宁博士编写第4、5、9章及附录；吕生华博士编写第2、3、7、8章。闫丽萍同志进行了有关章节的绘图、打印和原稿校对工作。

目 录

第1章 概论	1
1.1 皮革的加工过程	1
1.2 皮革的历史沿革	1
1.3 皮革化学品的分类	2
1.3.1 皮革用基本化工材料	2
1.3.2 皮革用酶制剂	3
1.3.3 皮革用表面活性剂	3
1.3.4 皮革助剂	3
1.3.5 皮革鞣剂及复鞣剂	4
1.3.6 皮革用染料	4
1.3.7 皮革加脂剂	4
1.3.8 皮革涂饰剂	4
1.4 皮革化学品在皮革生产中的地位	5
1.5 皮革化学品的发展趋势	6
1.5.1 我国皮革化学品的发展概况	6
1.5.2 国外皮革化学品的发展概况	7
1.5.3 国内外皮革化学品的发展趋势	9
参考文献	12
第2章 皮革用基本化工材料	13
2.1 概述	13
2.2 酸类	13
2.2.1 皮革生产中常用的酸	13
2.2.2 酸在制革生产中的应用	14
2.3 碱类	15
2.3.1 皮革生产中常用的碱	15
2.3.2 碱在制革生产中的应用	15
2.4 盐类	17

2.4.1 皮革生产中常用的盐	17
2.4.2 盐在皮革生产中的应用	17
2.5 氧化剂	18
2.6 还原剂	19
2.7 基本化工材料的应用现状及发展趋势	19
参考文献	20
第3章 皮革用酶制剂	21
3.1 概述	21
3.1.1 酶制剂的定义	21
3.1.2 酶的分类	21
3.1.3 酶的特性	23
3.1.4 酶的组成和结构	24
3.1.5 酶的催化机制	26
3.1.6 影响酶催化反应的因素	27
3.2 酶制剂的发展和广泛应用	29
3.2.1 酶制剂的发展概况	29
3.2.2 酶制剂的广泛应用	29
3.3 酶制剂在制革中的应用	30
3.3.1 酶在浸水中的应用	31
3.3.2 酶脱毛	32
3.3.3 酶在浸灰中的应用	32
3.3.4 酶法脱脂	33
3.3.5 酶软化	34
3.3.6 猪皮臀部包酶	36
3.3.7 用酶处理制革废料	36
3.3.8 酶使用过程的控制	36
3.4 常用酶制剂	37
3.4.1 国内主要产品	37
3.4.2 国外典型产品	43
3.5 酶制剂在制革工业的应用发展趋势	46
参考文献	47
第4章 皮革用表面活性剂	49
4.1 表面活性剂的结构和分类	49

4.1.1	表面活性剂的结构	49
4.1.2	表面活性剂的分类	53
4.2	表面活性剂的性能与作用	55
4.2.1	表面活性剂在稀的水溶液中的性能	55
4.2.2	表面活性剂的加溶作用	56
4.2.3	表面活性剂的润湿与渗透作用	58
4.2.4	表面活性剂的乳化作用	59
4.2.5	表面活性剂的发泡与消泡作用	63
4.2.6	表面活性剂的洗涤与去污作用	64
4.2.7	表面活性剂的匀染与固色作用	64
4.2.8	表面活性剂的其他作用	66
4.3	皮革上常用的表面活性剂	67
4.3.1	阴离子型表面活性剂	68
4.3.2	阳离子型表面活性剂	79
4.3.3	两性型表面活性剂	82
4.3.4	非离子型表面活性剂	85
4.3.5	特殊类型表面活性剂	92
4.4	表面活性剂在皮革生产中的应用	97
4.4.1	浸水	97
4.4.2	脱脂	97
4.4.3	酶脱毛、酶软化	98
4.4.4	浸灰脱毛	98
4.4.5	浸酸、去酸	98
4.4.6	鞣制	98
4.4.7	染色	98
4.4.8	乳液加脂	99
4.4.9	复鞣填充	99
4.4.10	整饰	99
参考文献		100
第5章	制革助剂	101
5.1	填充剂	101
5.1.1	填充树脂乳液的特点	102
5.1.2	填充方式	102

5.1.3	丙烯酸树脂填充剂	103
5.1.4	聚氨酯填充剂	107
5.2	蒙面剂	109
5.2.1	蒙面剂的种类	110
5.2.2	蒙面剂的应用	113
5.3	防腐剂与防霉剂	114
5.3.1	防霉剂的种类	115
5.3.2	几种防霉剂的性能及制备	116
5.4	防水剂与防污剂	119
5.4.1	防水剂	119
5.4.2	防污剂	123
5.5	防绞剂	127
5.6	有机硅	128
5.6.1	有机硅的性质	129
5.6.2	有机硅的分类	131
5.6.3	有机硅材料在皮革工业中的应用	142
5.7	其他皮革助剂	149
	参考文献	150
第6章	皮革鞣剂	154
6.1	概述	154
6.2	无机化合物鞣剂	155
6.2.1	铬鞣剂	156
6.2.2	铝鞣剂	165
6.2.3	锆鞣剂	169
6.2.4	钛鞣剂	174
6.2.5	铁鞣剂	178
6.2.6	硅鞣剂	180
6.2.7	稀土金属鞣剂	181
6.2.8	其他无机鞣剂	181
6.2.9	多金属配合物鞣剂	182
6.3	植物鞣剂	184
6.3.1	植物鞣质化学	185
6.3.2	植物鞣剂的组成	191

6.3.3	植物鞣剂的制备	193
6.3.4	植物鞣剂的改性	198
6.3.5	植物鞣剂的应用	201
6.4	芳香族合成鞣剂	201
6.4.1	芳香族合成鞣剂概述	202
6.4.2	芳香族合成鞣剂的制备	203
6.4.3	芳香族合成鞣剂的性质	208
6.4.4	芳香族合成鞣剂在皮革生产中的应用	210
6.5	树脂鞣剂	211
6.5.1	氨基树脂鞣剂	211
6.5.2	乙烯基类聚合物鞣剂	218
6.5.3	聚氨酯树脂鞣剂	227
6.5.4	环氧树脂鞣剂	228
6.6	醛及醛的衍生物鞣剂	229
6.6.1	甲醛鞣剂	230
6.6.2	戊二醛鞣剂	231
6.6.3	改性戊二醛鞣剂	233
6.6.4	糠醛鞣剂	234
6.6.5	双醛淀粉鞣剂	235
6.6.6	噻唑烷鞣剂	236
6.7	油鞣剂	237
6.7.1	天然油鞣剂	237
6.7.2	烷基磺酰氯鞣剂	238
	参考文献	239
第7章	皮革用染料	242
7.1	概述	242
7.1.1	基本概念	242
7.1.2	染料的分类	243
7.1.3	染料的命名	245
7.1.4	染料的性能及评价	248
7.2	染料的颜色与分子结构的关系	250
7.2.1	经典发色理论	250
7.2.2	近代发色理论	250

7.3 染料的发展概况	253
7.3.1 染料的发展历史	253
7.3.2 我国染料的发展概况	256
7.3.3 世界染料生产发展的新趋势	256
7.4 皮革生产中常用的染料	259
7.4.1 酸性染料	259
7.4.2 直接染料	264
7.4.3 碱性染料	269
7.4.4 活性染料	272
7.4.5 金属络合染料	276
7.4.6 其他染料	279
7.5 皮革禁用染料与环保染料	281
7.5.1 概述	281
7.5.2 禁用染料的代用	285
7.5.3 环保型染料	286
参考文献	288
第8章 皮革加脂剂	290
8.1 概述	290
8.1.1 皮革加脂的作用与目的	290
8.1.2 基本加脂材料	292
8.1.3 油脂的性能指标与选择	296
8.1.4 加脂剂的基本组成与分类	298
8.2 天然油脂的化学加工品	299
8.2.1 天然油脂的硫酸化及其产品	299
8.2.2 天然油脂的亚硫酸化及其产品	310
8.2.3 天然油脂的氯磺化及其产品	316
8.2.4 天然油脂的琥珀酸酯磺酸盐	317
8.2.5 天然脂肪酸甲酯及其磺化产品	320
8.2.6 天然含磷加脂剂	321
8.3 合成加脂剂	327
8.3.1 概述	327
8.3.2 合成加脂剂的原料	328
8.3.3 烷基磺酰氯在开发皮革加脂剂中的应用	331

8.3.4 几种合成加脂剂产品介绍	335
8.4 复合型加脂剂	337
8.4.1 概述	337
8.4.2 阴离子型复合加脂剂	338
8.4.3 阳离子型加脂剂	339
8.4.4 两性加脂剂	340
8.4.5 非离子型加脂剂	342
8.5 加脂剂的功能与结构关系	344
8.5.1 加脂剂的柔软性能	344
8.5.2 加脂剂的结合性能	345
8.5.3 加脂剂的填充性能	346
8.5.4 加脂剂的耐光性能	347
8.5.5 加脂剂的防水性能	348
8.5.6 加脂剂的低雾值性能	351
8.5.7 加脂剂的阻燃性能	352
8.6 皮革加脂剂的发展趋势	352
参考文献	353
第9章 皮革涂饰剂	356
9.1 概述	356
9.2 成膜物质	358
9.2.1 蛋白质类成膜物质	359
9.2.2 硝化纤维类成膜物质	367
9.2.3 乙烯基类成膜物质	374
9.2.4 聚氨酯类成膜物质	386
9.2.5 其他成膜物质	397
9.3 着色材料	399
9.3.1 染料	399
9.3.2 颜料	401
9.3.3 颜料膏	411
9.3.4 颜料膏的改进产品	412
9.4 涂饰剂中的溶剂及添加剂	413
9.4.1 溶剂	413
9.4.2 添加剂	414

9.5 涂饰剂在皮革生产上的应用	431
9.5.1 在铬鞣黄牛正面革涂饰中的应用	431
9.5.2 在铬鞣猪正面服装革涂饰中的应用	431
9.5.3 在铬鞣绵羊正面服装革涂饰中的应用	433
9.5.4 在防水绵羊皮服装革涂饰中的应用	434
参考文献	435
附录 常用皮革化学品的分析检测	437
一、表面活性剂	437
(一) 表面活性基团的定性鉴定	437
(二) 聚乙二醇型非离子表面活性剂浊点的测定	439
(三) 表面活性剂碱度的测定——滴定法	441
(四) 表面活性剂中游离碱度或游离酸度的测定——滴定法	441
(五) 非离子表面活性剂(聚烷氧基衍生物)羟值的测定	442
(六) 表面活性剂渗透力测定——润湿法	449
(七) 表面活性剂耐酸性测定	450
(八) 表面活性剂耐碱性测定	452
(九) 表面活性剂在硬水中的稳定性	454
(十) 其他指标的测定	456
二、加脂剂	456
(一) 天然油脂	456
(二) 烷基磺酰氯	465
(三) 乳液加脂剂	467
三、合成鞣剂	472
(一) 外观	472
(二) 固形物含量的测定	473
(三) 水溶物含量的测定	473
(四) 鞣质含量的测定	474
(五) 酸值的测定	475
(六) 浓度的测定	476
(七) pH值的测定	476
(八) 灰分的测定	476
四、涂饰材料	477
(一) 干酪素	477

(二) 揩光浆、颜料膏	479
(三) 丙烯酸树脂乳液	483
(四) 硝化棉乳液	488
(五) 聚氨酯乳液	489
参考文献	494

第 1 章 概 论

1.1 皮革的加工过程

皮革是由动物皮（即生皮）经过一系列物理与化学的加工处理转变成的一种固定、耐用的物质，简称为革。它具有柔软、坚韧、遇水不易变形、干燥不易收缩、耐湿热、耐化学药剂作用等性能，具有透气性、透水气性和防老化等特殊优点。

皮革的加工过程即制革，是一个非常复杂的过程。从原料皮加工成皮革，需要经过几十道工序，需使用 100 多种化工材料。皮革加工过程的主要工序（以轻革为例）有：

生皮→浸水→去肉→脱脂→脱毛→浸碱膨胀→脱灰→软化→浸酸→鞣制→剖层→削匀→复鞣→中和→染色加油→填充→干燥→整理→涂饰→成品皮革

皮革的加工过程可概括为三大部分：准备工程——除去生皮中的制革无用物（如毛、表皮、脂肪、纤维间质、皮下组织等）、松散胶原纤维，为鞣制作准备；鞣制工程——它是使生皮变为革的质变过程，是整个皮革加工过程的关键，鞣制后的革可获得一系列的鞣制效应；整理工程——通过一系列皮革化学的作用及各种机械加工使皮革获得各种各样的使用价值。

1.2 皮革的历史沿革

远在 5000 多年前，人们就开始用皮革防御风寒；继之又用皮革制作高尚礼品。那时的制革方法是较为原始的，主要是用动物的油脂和脑髓涂于生皮上，经过搓揉，使之柔软、防水，便于保存使用。到了周代（公元前 1000 余年），人们在长期的实践中已初步掌握了制革、制裘技术，形成了原始的制革工业。但是在原始社会和

封建社会的相当长的历史时期中，制革生产水平极为低下，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。

古老的制革方法主要是油脂法、烟熏法、芳硝法和明矾法等。19世纪中叶，铬鞣法的发现和应用大大加速了制革工业的发展，并使制革生产逐步走上了科学的轨道。20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。制革由原来的手工业操作过渡到机械化或半机械化生产。皮革化学品则由原来的少数几种到几十种甚至更多。除了天然的皮革化学品外，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，使制革工业得到了迅猛的发展。

随着制革工业的发展，皮革化学品也伴随着有机化学、高分子化学、物理化学、无机化学和其他化学学科的日益完善得到了深入而广泛的研究。世界各国的皮革化学家和工艺师从不同角度对皮革化学品进行了研究，研制开发出了几千种门类齐全、系列配套、各具特色的皮革化学品。另外，人们对皮革化学品在制革工业中重要性也愈来愈认识清楚了，将皮革化学品喻为制革加工的“烹调品”，认为没有皮革化学品，就不可能获得有使用价值的皮革，就不可能获得“高附加值”的产品。

1.3 皮革化学品的分类

在制革生产过程中，除了独立的机械操作外，每个工序都要用到几种或十几种皮革化学品。整个制革过程要用到数百种皮革化学品。根据这些化学品的来源、组成、性能以及用途不同，一般可将其分为八大类。

1.3.1 皮革用基本化工材料

(1) 酸类 硫酸、盐酸、甲酸、乙酸、草酸、乳酸、苯二甲酸等。

(2) 碱类 烧碱、纯碱、氨水、石灰、硫化钠、硫氢化钠、小苏打、硼砂、硅酸钠、碳酸铵等。

(3) 盐类 食盐、氯化铵、硫酸铵、元明粉、氯化钙、六偏磷酸钠、大苏打、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、氯化钡、甲酸钠、乙酸钠、甲酸钙、苯二甲酸钠、红矾、明矾等。

(4) 氧化剂 亚氯酸钠、次氯酸钠、漂白粉、高锰酸钾、双氧水等。

(5) 还原剂 硫代硫酸钠、二氧化硫、保险粉（连二亚硫酸钠）、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁、葡萄糖等。

(6) 其他 氟硅酸钠、白云石粉、酒精、四氯乙烯、甘油、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。

1.3.2 皮革用酶制剂

酶是一种由活体细胞产生的具有催化作用的特殊蛋白质，它在生物体内的新陈代谢中起着非常重要的作用。根据国际生物化学联合委员会对酶的分类方法，将酶分为六大类：氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂解酶、异构酶和合成酶。皮革上用的酶制剂主要是水解酶类，如蛋白酶、脂肪酶等。酶可催化生皮内纤维间质水解、脂肪水解、非纤维蛋白水解。所以，酶制剂可用于浸水、脱脂、脱毛、软化等工序。

1.3.3 皮革用表面活性剂

在皮革工业中，表面活性剂是生产过程中的重要助剂，通常应用它的润湿、乳化、分散、渗透、匀染等作用来促进和改善各制革工序的物理与化学作用，从而达到缩短生产周期、节约化工材料、提高生产效率、改进成革质量的目的。目前皮革工业中应用的表面活性剂不仅有阴离子型和非离子型，而且还有两性型及其他类型的表面活性剂。皮革生产中几乎所有湿加工工序和涂饰工序都要使用表面活性剂，以提高加工效果。

1.3.4 皮革助剂

皮革助剂有别于表面活性剂。表面活性剂是通用型助剂，其特点是不具有赋予皮革特殊性能的功能，主要是辅助其他材料更有效地作用，使制革过程更容易达到要求。这里的皮革助剂属于功能性皮革助剂，其本身可以赋予皮革某种特定性能，主要有填充剂、蒙