

皮革化工材料的生产及应用



轻工业出版社

皮革化工材料的生产及应用

李广平 编著

轻工业出版社

内 容 简 介

本书内容包括我国生产的新鞣剂、加脂剂、涂饰剂、制革助剂、防水剂、填充剂、粘合剂等各种类型的皮革化工材料和近几年来新的科研成果。此外，还介绍了各个产品的反应原理、生产方法、性能、用途以及分析检验方法。并对于加脂、涂饰、填充、防水等材料中的重点产品在制革上的应用也作了介绍。

本书可供皮革化工厂、制革厂以及科研部门的工人、技术人员参考。

皮革化工材料的生产及应用

· 李广平 编著

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

北 京 印 刷 二 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：9 10/32 字数：202千字

1979年4月第一版第一次印刷

印数：1—10,500 定价：0.75元

统一书号：15042·1480

序 言

皮革的生产从原皮经准备鞣制、整饰等工段直到成品革的全部过程都是用化学方法处理的。因此每个工序都需要某些特定的化工材料。这些化工材料主要包括皮革鞣剂、皮革加脂剂、皮革涂饰剂、皮革助剂等。

近年来，随着皮革工业的发展，产品质量不断提高，品种逐渐增多，皮革和皮革制品在国防、经济建设、出口援外、人民生活各方面都得到了广泛的应用。随着工农业的发展人民生活的不断提高对皮革产品的要求，无论从产量上、质量上、花色品种上都必将日趋提高。只有大力发展多品种、多性能的新型化工材料才能适应各种特殊品种皮革的生产需要，才能提高原材料的利用率，减少污染，改善卫生条件，精简工序，采用皮革生产的新工艺。

为使皮革工业赶超世界先进水平，皮革化工材料相应的发展是重要的一环。

解放前，由于我国经济技术落后，皮革工业生产甚为凋敝，至于皮革化工材料的研究则更少，根本谈不上生产问题。解放后，在党和毛主席的领导下，皮革工业和全国其它工业一样得到迅速发展，皮革化工材料也得到了应用。在1958年以前皮革生产中应用的还只是天然的化工原料，1958年大跃进以后开始对皮革化工材料的合成及应用进行了专门研究。到六十年代已开始少量生产乳酪素涂饰剂、丙烯酸树

脂涂饰剂和酚醛合成鞣剂等，但当时仍处于边研究边生产的状态。

近几年来，皮革化工材料有了飞跃的发展。毛主席的“自力更生，奋发图强”的伟大方针深入人心，广大工人和技术人员发扬了敢想敢干的革命精神，把皮革化工材料的研究和生产推向了一个崭新的阶段。

当时，除了涂饰剂、合成鞣剂增加品种，提高质量以外，合成加脂材料，皮革防水材料等也开始出现并应用于制革生产。1972年轻工业部在上海召开了全国皮革化工会议，明确了今后皮革化工材料的发展方向，提出了新的战斗任务后，皮革化工的新品种，迅速增长。如合成鞣剂方面出现了铝鞣剂、木素鞣剂、脂肪族磺酰氯鞣剂、多金属络合鞣剂等。在涂饰剂方面有硝化棉乳液、改性丙烯酸树脂、聚氨酯及其乳液等。在加脂材料方面如阳离子加脂剂、亚硫酸化鱼油等。皮革助剂也出现了新品种。目前我国皮革化工产品具有鞣制、加脂、涂饰、助剂、粘合剂等几个系列共数十种产品。皮革化工材料开始进入了正规化、专业化生产，基本上解决了我国皮革行业化工材料的自给问题，为社会主义建设做出了贡献。

虽然我国皮革化工材料生产取得了很大成绩，但仍不能满足我国皮革工业发展的需要。无论在品种上、质量上与世界先进水平相比还有很大差距。

从目前国外资料来看，各种皮革化工产品占国际市场比重较大的国家是西德、瑞士、美国和英国。另外苏联、捷克、日本、法国以及其它东欧国家也增加了不少新品种。

国外鞣剂的商品比较多，仅西德的巴地斯 (B.A.S.F) 公司、拜耳 (Bayer) 公司、赫斯特 (Hoechst) 公司、汉开勒

(Henkel) 公司的商品, 据不完全统计约近百种。其它国家如美国、英国等也不少于数十种。合成鞣剂的类型也是比较丰富的, 有苯酚缩合物、萘酚缩合物、芳香磺酸类、脂肪族磺酰氯类、盐基性的铝盐、铬盐、钴盐类、树脂鞣剂(尿醛树脂类、双氰胺、三聚氰胺、丙烯酸树脂、氨基塑料树脂)、戊二醛、烷基衍生物的多环多元醇醚、木质素类等合成鞣剂, 大部分为粉状或固体状产品。

涂饰剂方面, 国外仍以丙烯酸树脂类为最多, 仅西德巴地斯公司的 Corial 粘合剂等品种也有数十种。其成分主要是聚丙烯酸酯类或丙烯酸酯与乙烯、二烯类的聚合体。另外还有硝化棉乳液、聚氨酯、谷氨酸树脂、含硅树脂等涂饰剂。

国外合成加脂材料分阴离子、阳离子、非离子型三大类。以西德巴地斯厂、克利门厂 (Clements)、赫斯特厂和瑞士三多士厂 (Sandoz) 产品较多。合成加脂剂主要产品为氯化烃和磺氯化烃类化合物以及由此演变的产物。分为代替性油脂和水溶性合成油。近年来又出现了一些多性能加脂材料如防水性加脂剂、鞣性加脂剂、耐干洗溶剂加脂剂、鞣性防水加脂剂等。

皮革助剂也同样分为阴离子型、阳离子型、非离子型三大类, 它的品种就更多了。国外皮革化工商都有成批的制革助剂供应, 构成皮革化工产品的重要部分。

另外, 皮革专用染料也是近年来国外发展较快的一种皮革化工材料。

我国皮革化工部门今后必须努力发展各种不同性能、不同规格的新型皮革化工材料以便赶超世界先进水平, 满足我国皮革工业的需要。尤其是我国有十分丰富的石油资源, 以

石油为原料合成各种皮革化工材料具有广阔的前途。

目前我国皮革化工材料的生产还不十分发达。为了赶超世界先进水平，实现四个现代化，应全面地总结一下皮革化工生产及科研方面的工作经验，取长补短以促进我国皮革化工生产更好地大干快上。

由于编者水平所限，错误之处在所难免，热诚希望读者提出宝贵的批评意见。

本书在编写过程中曾得到轻工业部二轻局、科技司和天津市皮革化工厂等单位有关同志的支持，并经丹东市轻化工业研究所作了详细校阅，在此谨表谢意。

目 录

序言

第一章 合成鞣剂	(1)
第一节 总述	(1)
一、合成鞣剂的分类和特点	(1)
二、合成鞣剂在制革中的作用	(2)
三、合成鞣剂的发展简史	(4)
第二节 酚-醛合成鞣剂	(5)
一、概述	(5)
二、反应原理	(8)
三、生产工艺过程	(12)
四、产品规格及原材料消耗定额	(23)
第三节 萘-醛合成鞣剂	(25)
一、精萘-甲醛合成鞣剂	(25)
二、萘酚-甲醛合成鞣剂	(30)
第四节 蒽-醛合成鞣剂	(33)
第五节 纸浆废液合成鞣剂	(36)
一、概述	(36)
二、亚硫酸盐纸浆废液的加工	(39)
三、纸浆废液合成鞣剂的制备	(41)
第六节 树脂鞣剂及其它	(44)
一、树脂鞣剂	(44)
二、烷基磺酰氯鞣剂	(51)

附：合成鞣剂主要产品性能表·····	(52)
第二章 金属鞣剂和金属络合鞣剂 ·····	(56)
第一节 铝鞣剂·····	(56)
一、概述·····	(56)
二、铝鞣剂的制备·····	(58)
第二节 锆鞣剂·····	(60)
一、概述·····	(60)
二、锆鞣剂的制备·····	(62)
第三节 金属络合鞣剂·····	(63)
一、概述·····	(63)
二、生产工艺过程·····	(64)
附：金属鞣剂和金属络合鞣剂 主要产品性能表·····	(66)
第三章 皮革加脂剂 ·····	(69)
第一节 总述·····	(69)
第二节 硫酸化油、亚硫酸化油·····	(71)
一、硫酸化油·····	(71)
二、亚硫酸化油的制法及应用·····	(75)
第三节 氯化烃·····	(80)
一、概述·····	(80)
二、氯化反应·····	(82)
三、中和、过滤·····	(87)
四、影响氯化反应的因素·····	(87)
五、氯化石蜡的规格·····	(89)
六、氯化石蜡用于皮革的加脂·····	(89)
第四节 烷基磺酰氯·····	(90)
一、概述·····	(90)

二、氯磺酰化反应原理	(93)
三、影响反应的因素	(95)
四、生产工艺过程	(98)
五、烷基磺酰氯加脂剂的规格	(101)
六、烷基磺酰氯加脂剂用于皮革加脂	(101)
第五节 烷基磺胺乙酸钠	(103)
一、概述	(103)
二、氯化反应	(104)
三、缩合反应	(108)
四、合成加脂剂的配制及其规格	(112)
五、烷基磺胺乙酸钠加脂剂用于皮革的加脂	(113)
第六节 合成脂	(114)
一、概述	(114)
二、酯化反应	(116)
三、乳化性合成脂加脂剂的制备	(120)
四、合成脂用于皮革加脂	(122)
第七节 阳离子加脂剂和非离子加脂剂	(124)
一、阳离子加脂剂的制法、性能及应用	(125)
二、非离子加脂剂	(131)
第八节 多性能合成加脂剂	(132)
一、具有鞣性的加脂剂	(132)
二、防水性加脂剂	(133)
三、鞣性、防水性的加脂剂	(134)
四、耐干洗溶剂加脂剂	(134)
附：皮革加脂剂主要产品性能表	(134)
第四章 皮革涂饰剂	(137)

第一节 总述	(137)
第二节 乳酪素涂饰剂	(138)
一、概述	(138)
二、揩光浆	(139)
三、颜料膏	(146)
第三节 丙烯酸树脂涂饰剂	(149)
一、概述	(149)
二、影响乳液聚合反应的因素	(152)
三、丙烯酸丁酯-丙烯酸甲酯共聚物	(155)
四、丙烯酸丁酯-丙烯腈共聚物	(158)
五、聚氨基丙烯酸树脂	(161)
六、蛋白改性丙烯酸树脂	(163)
七、甲醛-丙烯酰胺改性丙烯酸树脂	(165)
八、用丙烯酸树脂修饰皮革	(167)
第四节 硝化棉乳液涂饰剂	(172)
一、概述	(172)
二、影响硝化棉乳液的主要因素	(174)
三、硝化棉乳液的生产工艺过程	(177)
四、用硝化棉乳液修饰皮革	(182)
第五节 聚氨酯涂饰剂	(183)
一、概述	(183)
二、溶剂型聚氨酯涂饰剂的制法及应用	(187)
三、聚氨酯乳液的制法及应用	(196)
附：皮革涂饰剂主要产品性能表	(204)
第五章 制革助剂、填充剂、防水剂	(209)
第一节 制革助剂	(209)
一、概述	(209)

二、制革助剂的应用和制法	(211)
第二节 皮革填充剂	(223)
一、填充性丙烯酸树脂乳液的制法及应用	(223)
二、丙烯酸酯-木素磺酸共聚物填充剂	(229)
第三节 皮革防水剂	(230)
一、AC 型防水剂的制法及应用	(232)
二、CR 防水剂的制法及应用	(236)
第六章 皮革粘合剂	(239)
第一节 氯丁胶粘合剂	(239)
一、概述	(239)
二、生产工艺过程	(241)
三、氯丁胶粘合剂的成品规格	(243)
第二节 橡胶粘合剂	(244)
第三节 过氯乙烯粘合剂	(245)
第四节 聚乙烯醇缩甲醛-天然胶乳粘合剂	(247)
第五节 热熔型胶粘剂	(249)
第七章 皮革化工材料的检验方法	(253)
第一节 鞣剂的化学分析	(253)
一、浓度的测定	(253)
二、pH 值的测定	(253)
三、酸值的测定	(253)
四、色度的测定	(254)
五、鞣质与非鞣质的测定	(255)
六、铁质的测定	(257)
七、灰分的测定	(259)
八、脲环树脂鞣剂甲醛含量的测定	(259)

九、铝鞣剂中氧化铝含量的测定	(261)
十、铝鞣剂碱度的测定	(264)
十一、锆鞣剂中锆含量的测定	(264)
十二、锆鞣剂酸量的测定	(266)
十三、锆鞣剂碱度的测定	(266)
第二节 皮革加脂剂的化学分析	(266)
一、乳化稳定性的测定	(266)
二、pH 值的测定	(266)
三、硫酸化油含油量的测定	(266)
四、酸值的测定	(267)
五、水解氯含量的测定	(268)
六、总氯含量的测定	(269)
七、皂化值的测定	(270)
八、不皂化物的测定	(271)
九、总油量的测定	(272)
十、水分的测定——蒸馏法	(273)
十一、碘值的测定	(273)
第三节 皮革涂饰剂的化学分析	(275)
一、乳酪素涂饰剂的测定	(275)
二、丙烯酸树脂的测定	(276)
三、硝化棉乳液的测定	(278)
四、聚氨酯的测定	(279)
第四节 制革助剂、粘合剂的测定	(281)
一、非离子型助剂的测定	(281)
二、阳离子型助剂的测定	(283)
三、粘合剂粘度的测定	(284)
四、粘合剂粘着力的测定	(285)

第一章 合成鞣剂

第一节 总 述

一、合成鞣剂的分类和特点

凡是能进到皮组织里去，而且能改变皮的性质，使皮变成革（具有柔软性、弹性、强度好、耐水、耐热、耐腐蚀、耐化学稳定性等）的，用化学方法加工的这类有机化合物就叫做合成鞣剂。

合成鞣剂过去按使用情况可分为三大类：辅助性合成鞣剂、混合性合成鞣剂、代替性合成鞣剂。辅助性合成鞣剂的特点是加快鞣制速度，提高鞣液的利用率，防止鞣液的沉淀，防止冲淡颜色，可用来调节 pH 值。鞣革时的利用率为 2 ~ 5 %。混合性合成鞣剂可加快鞣制速度，增加填充性能，改进颜色，改进油脂的吸收，鞣革时可利用 5 ~ 15 %。代替性合成鞣剂增强革的坚牢度，能增加革的柔软、填充、耐光等性能。鞣革时的利用率不限量。

合成鞣剂从化学成分方面可分为两大类，即芳香族合成鞣剂和脂肪族合成鞣剂。如酚-醛合成鞣剂、萘-醛合成鞣剂、蒽-醛合成鞣剂、纸浆废液合成鞣剂、蒾醛合成鞣剂、木焦油合成鞣剂等均属芳香族合成鞣剂。而烃类的磺化物及氯磺酰化产物、树脂鞣剂、戊二醛鞣剂等则属于脂肪族合成鞣剂。

后来由于合成鞣剂的发展，种类越来越多了，范围越来越广了，所以从不同的角度，对它分类的方法也不相同。除了按上述方法分类以外有的也从原料的角度来分类。本书对于分类的方法从理论上不做过多的研究，而是根据目前我国合成鞣剂的生产发展情况，从原料的角度出发按着下面的分类顺序对其性能、用途、合成方法、工艺条件等进行讨论。

酚-醛合成鞣剂。

萘-醛合成鞣剂。

蒽-醛合成鞣剂。

纸浆废液合成鞣剂。

树脂鞣剂及其它。

合成鞣剂主要是用来鞣革，可以单独使用，也可以和其它化合物混合使用，以改进皮革的质量。另外，和其它鞣剂混合使用也可改进其它鞣剂的性能。

二、合成鞣剂在制革中的作用

合成鞣剂对制革工业的发展起了一定的作用。

首先合成鞣剂的出现，在重革方面可实现速鞣法，在这以前一般采用悬鞣法。悬鞣法要用较多鞣池。鞣料的渗透较慢，鞣质的损失很多，每天要排放大量的废液。采用合成鞣剂以后可去掉很多鞣池，可用少数的鞣池和转鼓来代替，甚至于利用鼓鞣法就可把皮鞣透。

过去，重革鞣制主要采用天然栲胶，天然鞣料的资源是有限的，加工也比较麻烦。合成鞣剂的使用，代替了部分天然鞣料，这样就解决了天然鞣料的不足。

合成鞣料的另一个作用，是在某些方面可以起到天然鞣料所起不到的作用。如底革用铬植结合鞣法鞣透以后再用酸

性合成鞣剂进行漂洗，按正常方法加脂就可以了。代替性的和辅助性的合成鞣剂一方面缩短鞣制的周期，另一方面可以在鼓鞣时防止折皱，升温 and 结面等关键问题。它除使成革色泽美观以外突出的是利用它的溶解性，能溶解天然鞣料中的红粉；防止天然鞣料的氧化；可大大减少鞣池中的鞣质的损耗；可以改善植物鞣革逐渐降低强度的缺点。

合成鞣剂可以改善提高轻革的填充性能。以前生产半开张鞋面革时铬鞣以后采用大量的天然鞣料—栲胶，填充复鞣。后来发现，铬鞣以后采用大量的天然植物鞣料复鞣，络合物中的硫酸根会被植物鞣料所取代出来形成强酸存在于革中而影响革的强度。而使用一些辅助性的酚-醛合成鞣剂和天然鞣料一起进行复鞣，更有利于提高改善革的填充性能，有利于磨面和涂饰。某些溶解性能好的合成鞣剂可以把天然栲胶填充在真皮层与立面层的空松部位，改善革的丰满性和粒面的紧密程度。

近年来发展的树脂鞣剂对铬革起到特别好的填充作用，尤其是腹浅部位的填充特别显著，提高皮革的利用率，对于磨面贴板和涂饰都带来很大的方便。树脂鞣剂的特点是成革丰满，整个皮面均匀一致，特别适宜真空干燥和贴板干燥。

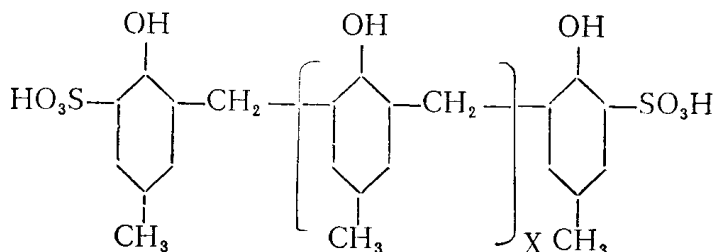
有的合成鞣剂是专门用来生产白色的耐光的鞋面革。而有些高度耐光性的合成鞣剂解决革的染色及颜色问题，具有比较明显的效果。这是一些用带磺酸基团的苯酚和脲素甲醛一起缩合之后，进一步再和单独的苯酚再用甲醛缩合而成的，它也是一种很好的匀染剂。

在小牛皮胚革中多数用合成鞣剂作媒染剂，而绵羊服装革则用它来复鞣，它不仅不改变铬鞣革的特点，而且能帮助它制成粒面紧密花纹细致的成品。白色耐光性合成鞣剂可用于

各类爬虫类的美术革。例如蛇皮、鲑鱼皮等产品，都是采用醛鞣法制成的，成革扁薄而又容易发脆，采用耐光鞣剂来鞣制，不但成革丰满，而且能保持皮上的花纹长久不变。

三、合成鞣剂的发展简史

合成鞣剂最早是在1875年由意大利人斯契夫 (H.Schiff) 第一个发现了酚磺酸的缩合物，具有鞣革的性质。其方法是以三氯氧磷使苯酚磺酸缩合，最终产物是多羟基芳香磺酸和相应的砒。1911年斯提阿斯尼 (E.Stiasny) 是以甲酚经磺化再和甲醛缩合成第一个商品合成鞣剂，商品代号叫尼拉多 D (Neradol D) 它的化学式为：



1875年亚硫酸纤维废液做为鞣革剂已经开始在制革工业中大量采用。第一次世界大战时，天然鞣料非常缺乏，德国人大量采用了这种合成鞣剂。但由于当时合成鞣剂酸性很强不是代替性的，所以制成的皮革很不理想，但和天然鞣料配合，起到了很好的效果。

1924年德国人终于搞出了代替性的合成鞣剂 Tanigan。主要是线型酚-醛树脂再经磺化而成。其性能完全代替天然鞣料。第二次世界大战以后，由于战争时期，天然鞣料发生了供应的困难。合成鞣剂才大量地在制革工业部门采用。

随着制革工业的发展，合成鞣料的制造技术也在不断提