

輕革屬終合系劑 的制备和应用

內部資料
仅供参考

天津市輕工業皮革技術研究所革委會
一九七〇年七月

编 者 说

在中央和市计划会议精神的指导下，根据伟大领袖毛主席“备战、备荒、为人民。”的伟大教导，根据本行业奉制材料存在的主要问题，查阅了有关资料，结合我厂情况写了此材料。

由于对伟大领袖毛主席的著作等的不好，用的不活，加之缺乏实际经验和写作能力所限，肯定会有很多缺点、错误，请同志们看了后在定修证明中予以批判更正，并予我们提出宝贵意见。

——天津轻工工业皮革技术研究所革委会资料室

最 高 指 示

中国应当对人类有较大的贡献。

外国有的我们要有，外国没有的我们也要有。

我们中华民族有同自己的敌人血战到底的气概，有在自力更生的基础上光复旧物的决心，有自立于世界民族之林的能力。

人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来，向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军，向生产的深度和广度进军，替自己创造日益增多的福利事业。

备战、备荒、为人民。

目 次

前 言

第一章—金属柔剂的一般性质..... 4

- 一、金属柔剂是种络合物；二、金属柔剂的水解反应；
- 三、金属柔剂的聚合、聚合、集聚反应

第二章—铝柔剂的性质..... 14

- 一、铝盐类柔剂；二、铝柔剂的高浓度度；三、铝柔剂的PH值；四、铝盐的电导；五、铝柔剂对不同酸类予处理速度(溶解)的影响。

第三章—铝柔剂在结合柔剂的络合反应..... 34

- 一、铝柔剂对不同天然植物中在结合柔剂中的络合反应
- 二、铝柔剂对不同矿物柔剂在结合柔剂中的络合反应
- 三、铝—钙、铝—植、铝—植结合中的络合反应。

第四章—铝柔剂的制备..... 43

- 一、氯化铝柔剂的制备；二、硫酸铝柔剂的制备；
- 三、铝—钙结合柔剂的制备；四、铝—植结合柔剂的制备

第五章—铝柔剂的应用..... 54

- 一、铝结合柔白色皮革；二、铝结合柔丰满、柔软、坚
- 实皮革；三、铝结合柔坚韧皮革；四、铝结合柔抗高温
- 用革；五、铝结合柔高强度工业用革；六、铝结合柔透气皮革

第六章—铝柔剂的产品质量..... 60

附 录..... 65

- 一、有关化工材料；二、关于PH值

盐基性铝盐柔革

对我国皮革工业发展的前景

前 言

我们已经进入了伟大的七十年代。在新的七十年代里，我国的皮革工业将和其他工业一样，在过去十年里迅速发展的基础上将会出现更大的跃进。

在考虑迅速发展我国皮革的问题上，应首先解决在皮革生产中必不可缺少的柔剂问题，多年来，我们的主要柔剂有两种：一种是生产重革的天然植物丹宁；另一种是生产轻革的铬盐柔剂。正是因为这样，多年来，特别是近几年来，我们受到这两种柔剂供应的不足，皮革工业的发展速度受到很大的限制，甚至有时不得不减产。

先就天然植物柔剂的情况来看，我国虽然建立了不少栲胶厂，但生产的栲胶目前主要用于钢铁工业的泥漿稀釋剂上。随着我国钢铁工业的迅速发展，栲胶的用量将成倍的增加。我国的植物丹宁资源并不丰富，指望

国家调拨烤胶满足皮革工业发展的需要是不可能的。同时利用天然植物柔剂生产重革周期长、同前的生产工艺加以改进是困难的。所以发展植柔重革也不符合总路线的精神。

再就铬盐柔剂来说，制备柔剂的金属铬目前主要依靠进口，因我国的铬矿资源并不丰富。而金属铬又是种非常重要的战备物资为生产不锈钢和其它特种钢材的必须材料。平时制革应用的少量铬并不困难；但在战争期间，铬的供应曾多次感到缺乏，如在一、二两次世界大战期间，当时号称世界最富有的美帝国主义都曾停止供应，甚至单独用革所需要的铬盐。其他如德国法西斯在第二次世界大战期间被迫采用铁盐和合成柔剂替代铬盐柔剂生产军用皮革。所以研究除铬盐以外的金属柔剂虽没法应用于生产是我们国家战备的需要，也是皮革工业迅速发展的需要。

多年来，国际间也一直任研究，用其他金属代替铬盐。通过近几年来的试验研究，认为可以作金属柔剂的除铬盐外，尚有铜、铁、钴、钼、钽、钨和锆以及最近又有人提出了锌和铟等。在这些金属盐中，最有潜力而且自然界储存量也比较大的首先是铝，其次是铁、铬矿，资源在我国也比较丰富。再就这四种（铝、铁、铜、钴）金属盐来说除铬柔剂外，铝柔剂比较成熟，所以目前已经有多种型号的铝柔剂的工业生产，应用的范围也越来越广。钴柔剂的工业生产在五十

年代富有發展，但由於成本高，而且在柔制皮革上尚存在一定的問題，所以鎘柔劑的生產一直不多。至於鐵鹽柔劑，目前仍處在試驗研究階段。

根據國際上對皮革金屬柔劑的發展趨勢結合我國，特別是天津市的具體情況，認為首先發展鋁柔劑的試驗研究以便在短期內設法應用於生產。為此，茲就鎘鹽柔劑的情況特別是有關近幾年來鎘鹽柔劑的技術成就，鋁柔劑的製備方法，應用和產品質量等作簡單的介紹，供各生產單位發展鋁柔的參考。

至於鐵和鎘鹽柔劑在我國也都是比較豐富，但國際間近來對這兩種材料的論述不多，不作專題介紹。只在有關與鋁和其他柔劑結合使用時作必要的介紹，也提供各單位參考。

第一章 金属柔剂的一般性质

为了了解铝柔剂和其他金属柔剂的特殊性质，应当对金属柔剂的一般性质有所了解。

一、金属柔剂是种络合物

目前我们大量应用的铬盐柔剂是络合物其他如铝、铁、钴等都是些络合物。什么是络合物，它有哪些特性，我们可以举一个具体例子：

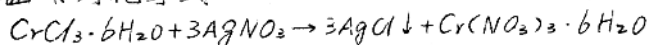
三氯化铬是铬盐中我们较早使用的铬柔剂，这就是一种络合物。正常的三氯化铬是种带紫色的结晶体，经过分析知道它是由一个铬原子、三个氯原子和六个水分子组成的化合物，化学式是： $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在某种条件下，我们能够使它变成带绿色的结晶体。经过分析查出它少了一个水分子，只含五个水分子，化学式成了 $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。在另一种条件下，我们还能使它变成也是带绿色但只含四个水分子的结晶体，化学式成了 $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。这三种三氯化铬不含有水分子的数目不同，而更重要的是在与硝酸银的反应上有区别。第一种带紫色的三氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水后，遇到硝酸银溶液，它的全部三个氯都沉淀出来，变成不溶解的氯化银；第二种三氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)只能用硝酸银沉淀出三

分之二的氯束，剩下的那三分之一氯束溅不出来；第三种氯化铬 ($\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 更奇怪，只能沉淀出三分之一的氯束，剩下的三分之二的氯束溅不出来。为什么会出现这些怪现象呢？

好多年来人们对这种现象总是解释不通的。直到一九一三年瑞典科学家维尔纳创立了一种叫做“配位(价)理论”，才清楚地说明了出现上述现象的原因，这就为络合物化学的发展奠定了基础，并对制单中的金属采剂的发展也作出了很大的贡献。关于配位化学和有关络合物的论述很多，我们可以把配位理论结合上举的例子简单归纳如下的几点

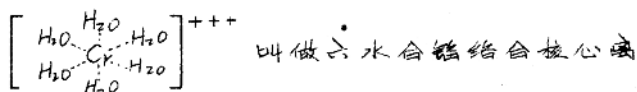
(1)、有的不同元素的原子结合在一起形成化合物，是按得获和丢失电子的方式进行的，这样形成的化合物无论是在晶体状态，还是在水溶液里，丢失电子的一方(主要是金属)变成了带正电荷的离子；获得电子的一方(非金属)变成了带负电荷的离子。所以这种化合物是由正、负电荷的离子互相联系着，这种结合也叫做“原子价结合”，丢失电子的一方的原子价是正的，丢了几几个电子原子价就正几价；得获电子的一方的原子价是负的，一个原子得获几个电子，它的原子价也就是负几价，如上述例子中的第一种三氯化铬就是这样：在铬和氯反应的时候，一个铬原子丢失了三个电子，原子价就是正三价；每个氯原子得获一个电子，原子价就是

負一。任何化合物都是保持电性中性的。所以铬和氯结合的时候，一定是一个铬和三个氯原子，生成的化合物是三氯化铬。这个化合物无论是在结晶体状态还是在水溶液里，带着三个正电荷的铬离子，即 Cr^{+++} 和三个各带一个负电荷的氯离子，即 $3Cl^{-}$ 互相联系着。这样的化合物在硝酸银中遇到带着正电荷的银离子就反应，成了不溶解的氯化银沉淀。如下列化学式：



这就是带颜色的三氯化铬与硝酸银，全部三个氯都被沉淀出来的情况。

(2)、有的金属原子，其中包括所有可作溶剂的金属原子，除按得失电子的方式结合成化合物外，还能按共有电子方式把一定数目的水分子缔结在自己的周围，形成一个金属水合络合核心离子，如铬原子能与六个水分子缔结在自己的周围，形成这样的



子。这种金属水合络合核心离子仍然带着自己的三个正电荷和核心外边的三个带负电荷离子联系着。

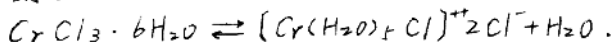
像这样的共有电子的结合叫做“配位结合”，也有人叫做“配价结合”。凡含有这样结合形成这样离子的化合物就叫做“络合物”。配价结合的水分子数目对各种金属络合物并不一样。

，铬，铝、铁都能和六个水分子结合，而钴能和八个水分子结合。能和几个分子结合的数目叫做“配位数”，也叫做“配价数”。这样，铬，铝、铁的配价数都是六价，而钴是八价。

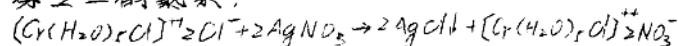
水能被铬吸收按配价方式结合，有的其他化合物分子和其他离子也可能这样。凡是能和金属原子配价结合的化合物分子或离子都叫做“中心配合基”简称“配合基”。水是最普遍的配合基。

(3)、在一定条件下，带有负电荷的离子配合基能渗入金属络合核心以内，并置换了一个或多个核心内的水分子；并在同时，这些渗入的离子按配价方式和金属离子结合成为络合核心的一个组成部分。这样反应的结果，将使核心内配价结合的水分子一个一个的被置换出来，最后不含一个水分子；同时，因为离子是带着负电荷渗入并与金属原子配价结合的，所以金属络合核心离子的正电荷一个一个的减少，通过不带电荷，直到变成带负电荷的络合金属核心离子。在以上举的例子中第二、第三种三氯化铬就是这样在一定条件下，三氯化铬的一个氯原子带着同己的一个负电荷渗入络合金属核心，置换了一个分子水至和铬原子的配价结合方式结合起来，成为络合金属核心的一部分。这样反应的结果，核心水分子由原来的六个变成了五个，核心外边的三个氯离子就由原来的

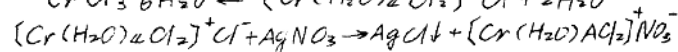
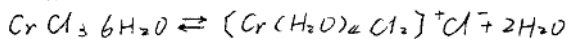
三个变成了两个；同时由于一个氯带一个负电荷渗入核心离子的，所以核心离子的三个正电荷变成两个，与核心外边的两个带负电荷的氯离子联系着。用反应式表示可以是这样的：



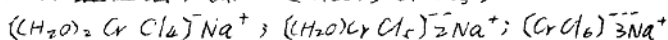
这样的化合物迁到硝酸银，就只能沉淀出三分之二的氯来，



第三种三氯化铬，其中有两个氯离子渗入络合核心，置换了两个水分子，核心外只剩一个氯和硝酸银反应，所以只能沉淀出三分之一的氯来，



根据同样的道理，在理论上，我们应当有另外四种氯化铬，即： $(\text{H}_2\text{O})_3\text{CrCl}_3]^0$ ；



根据配位理论的道理，我们很容易理解的有的络合金属核心离子是带正电荷的，成为阳离子型；有的是中性，不带任何电荷；也有的是带负电荷，成为阴离子型。这正符合我们在金属溶液里所经常发现的。

(4). 各种配合基对不同的金属元素的配价结合能力有大有小。

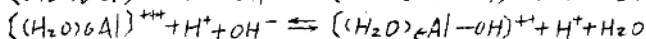
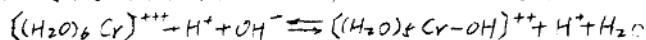
作为一种配位基，水分子的配价结合能力小于氯离子，所以氯离子能置换络合核心中的水分子。再

近到比氯更强的配合基，氯也能被置换出来。在制革术语上，我们常提到“蒙圈剂”这类名词。所谓蒙圈剂，一般指的是是一些有机酸离子。这些离子作为配合基来讲，配价结合能力都是较强的，因此容易置换络合核心的水分子并容易形成不带电荷或带负电荷的阴络合金属核心离子。在金属柔剂中，蒙圈剂是需要的，但过多的使用会使络合核心离子成为中性和用皮革蛋白结合能力较弱的阴性络合离子，这对制革是有害的（关于蒙圈剂问题，将在金属柔剂中详细论述。）

二、金属柔剂的水解反应

能够作为金属柔剂的金属盐类的另一个重要的看属性，就是这些盐类在水溶液内都显酸性，而且在柔制过程中，也都是处在酸性状态。这是因为这些盐类遇水就发生水解反应。水解反应是怎样发生的呢？实际上这也是一种配位反应。在纯水里本来有极少数的水分子经过电离反应，产生了极少数带正电荷的氢离子，即 H^+ ，和相等数的带负电荷的氢氧离子，即 OH^- 。因为这两种离子的数目是相等的，所以纯水既不显酸性，也不显碱性。可是当金属柔剂的金属盐溶解在水里以后水里原来的 OH^- 就以配价反应方式渗入金属络合核心以内，置换了水分子，而使自己（指 OH^- ）成了金属核心的一个组成部分。这样的反应产生了两种结果：一种结果

是改变了金属络合核心的构成。因为 OH^- 渗入金属核心，核心内就少了一个水分子，换上了一个新配位基，这就是 OH^- ；因为 OH^- 是带着负电荷渗入核心的，所以络合核心离子的正电荷就减少一个。另一种结果就是使原来中和性质的水变成了酸性。这是因为水经电离反应在水内产生的氢离子和氢氧离子的数目相等，所以是中和性质。加入柔剂盐后， OH^- 渗入核心，就使氢离子单独留在核心以外，这样溶液就成了酸性溶液。这种反应可用方程式表示： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$



这里清楚的说明，无论是铬盐，还是铝盐在水溶液里都显显酸性。经过水解反应后，因为金属离子已经和 OH^- 在络合核心内联系着，所以这时的核心离子叫做“盐基性络合核心离子”。正是这样的络合离子才能和皮肤蛋白结合成革。所以我们可以这样说：所有金属柔剂的盐类都具有水解反应的性质，使之成为盐基性络盐；正是这种盐基性络盐才具有和皮肤蛋白结合成革的性能。

各种金属柔剂的盐类的水解度并不一样。水解度的大小主要决定于金属柔剂盐本身的性质，但另外还受到多种因素的影响，其中包括浓度、温度、酸度（即PH值）和在络合核心离子中配位结合的酸基的性质，以及在溶液内存在的中性盐的种类和数量。

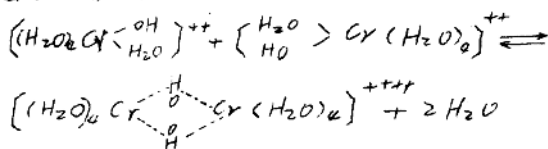
就金属硫酸盐（最普遍采用的柔剂盐类）本身的性质来说，铝盐最容易水解，其次为铜盐、再次为铁盐、铬盐。

金属柔剂盐类水解反应的结果是盐基性络合金属离子，正是这样的离子产生金属柔剂的作用。在金属柔剂中，盐基性必须达到一定的程度才能发挥柔剂的有效作用。表示络合离子盐基性的程度，在制革术语上叫做“盐基度”或“百分盐基度”。所谓盐基度是指在金属核心内， OH^- 佔用全部金属原子价的百分率。如铬的络合离子是 $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cr}]^{3+}$ ，没有 OH^- 基佔用铬的原子价，所以盐基度是零。经过水解或加碱使铬的金属络合核心离子变成了 $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{OH}]^{2+}$ ， OH^- 在络合核心内佔用了铬原子价的全部三个中的一个，即三分之一，所以按百分率讲盐基度为33%。若变成了 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}-(\text{OH})_2]^+$ ， OH^- 佔用了全部原子价的三分之二，盐基度就是66%；如变成了 $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}-(\text{OH})_3]^0$ ，盐基度就成了100%。

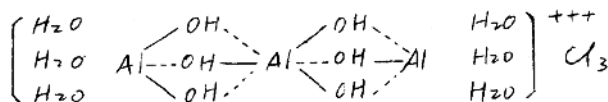
在金属柔剂反应中，了解适当的控制金属柔剂的盐基度是重要关键之一。这是因为各种金属柔剂都有它自己的适合于和皮质蛋白结合的盐基度。如对铬柔剂，适当的盐基度为33-45%；对铜柔剂为50-60%，有人认为70-80%；对铝柔剂为50%左右。在柔剂过程中控制柔剂的盐基度对产品质量也有直接影响。一般在柔剂初期採用低盐基度，在后期採用高盐基度。

三、金属柔剂的羟(络)合、氧(络)合以及聚集反应

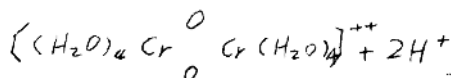
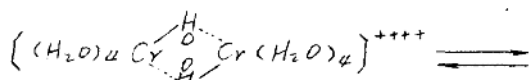
通过对铬柔剂多年的试验和对铝柔剂以及锆柔剂近几年来的试验结果，都证明简单的盐基性络合物并没有和皮革蛋白结合的强有力的性能。若使盐基性金属络合离子包围的结合成革，这些离子还会进一步反应，使已经带有羟基的络合离子和另一个带有羟基的络合离子进一步结合一起成为一个双金属络合核心离子。这种双金属络合离子是通过OH基进一步配位结合而形成，所以叫作羟络合反应，如：



近来，有人提出在铝柔剂内，有通过羟(络)合反应而形成的这样的铝羟(络)合离子：



这种羟合反应也受到不少因素的影响，如柔剂的起始盐基度，浓度、陈化和温度等。经过进一步的陈化或高温，其中一部分的羟络合物还能进一步变化，其中的OH基丢掉质子，这样形成更为稳定的氧(络)合离子，如：



在一定条件下，这些氧（络）合络合物离子还能进一步发生聚合反应成为聚集体，所以人们称这种反应为“集聚反应”。有人认为这种集聚反应对使成革耐高温有一定的关系。也有人认为鞣柔剂容易产生集聚反应，特别是在柔制后期的中和时，许多氧（络）合体变成集聚体，这使鞣柔剂有特殊的填充作用。