

毛皮工艺学讲义

第二册

骆鸣汉 张树光 编
庞貽燮 张 珍

毛皮工艺学讲义 (第二册)

目 录

第五章 鞣制 ----- 1

第一节	铬鞣	-----	2
第二节	铝鞣	-----	43
第三节	甲磺鞣	-----	49
第四节	油鞣	-----	57
第五节	磺胺基鞣	-----	60
第六节	结合鞣	-----	62
第七节	其它鞣法	-----	71
第八节	水洗	-----	78
第九节	加脂	-----	79

附:	二十种毛皮鞣制简要工艺	-----	98
----	-------------	-------	----

第六章 毛皮整理 ----- 137

第一节	干燥 -----	137
第二节	回潮 -----	163
第三节	匀软和剖软 -----	164
第四节	皮板脱脂 -----	166
第五节	漂白 -----	170
第六节	染整 拉伸 -----	170
第七节	打毛 -----	171
第八节	梳毛 -----	173
第九节	剪毛 -----	174
第十节	除尘 -----	176
第十一节	丈量 -----	176

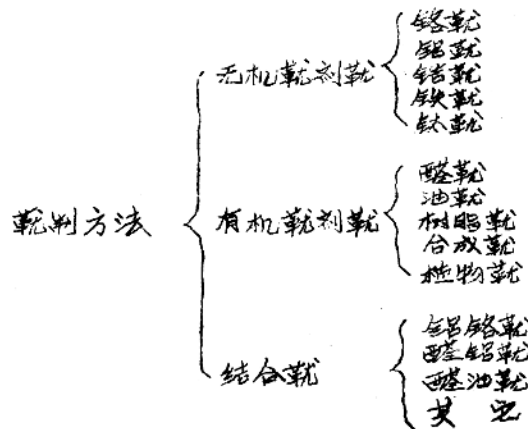
第五章 鞣制

生皮经过一系列鞣前准备的各个工序处理后，表皮纤维获得一定程度的松散，经过干燥，剖皮等整理工作，从表面看已是柔软产品了。但只经浸酸的生皮，抗温度低，抗化学药剂能力低，特别是遇水后变硬，又恢复到生皮状态。要改变这些缺点，使表皮纤维松散度达到一定程度的稳定性，必须用鞣剂使毛皮具有下列性质：1. 抗水抗热性提高；2. 对微生物和化学药剂的抵抗能力增加；3. 干燥时表皮的粘结性使体积收缩度减小；4. 毛和表皮的结合度变牢固。

什么叫鞣制？鞣制是将生皮经过鞣质作用以后转变成为一种固定的，不易腐烂、不易损坏、既柔且坚、具有优良的物理化学性能，遇水是不变的熟毛皮的过程。

什么叫鞣剂：凡能使皮纤维松散度在一定程度上固定，达到上述要求的化学药剂，统称为鞣剂。

有以下鞣制方法：



第一节 鞣制

铬盐鞣制毛皮，是我国毛皮生产中最广泛的一种方法。用铬盐鞣制的毛皮，有如下特点：

1. 抗水抗湿性能好，在水中洗后不会产生脱鞣现象。收缩温度一般较高。

2. 具有较高的抗张强度。

3. 可长期保存，稳定性较好。

4. 毛被紧密，毛和皮板结合的牢固。

5. 皮板较厚，出皮率小。

6. 毛，特别是皮板带有颜色。

由上述情况可知，铬盐的毛皮可在热水中直接进行染色，不需要增加任何处理。同时，由于成品带有兰色，所以在要求得到洁白的颜色的毛皮时，一般都不采用此法。

一、铬盐的化学

(一) 铬盐的鞣性

铬的化合物很多，其化合价有六价、三价和二价之分。六价铬的化合物具有强氧化性，不能鞣皮板。二价铬的化合物也没有鞣性。只有三价铬，在一定条件下，才具有优良的鞣皮性能。

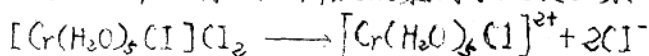
例如，在氯化铬(CrCl_3)和硫酸铬 $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ 中，铬的化合价均为三价，但是并无鞣制能力。氢氧化铬 $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ 不能溶解于水，自然也不能鞣皮。但是，具有羟基的氯化铬 $[\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2]$ 或硫酸铬 $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$ ，就具备了鞣皮性能。

这种具有羟基的氯化铬或硫酸铬，通常称为碱式铬盐或羟基性铬盐。可见，铬盐鞣皮的性能与羟基有关。羟基多，鞣性就强，但多至形成氢氧化铬，成不溶性时，就又失去了鞣性。

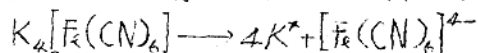
(二) 络合物

在化学领域中，盐是一种非常重要的化合物，可分为五种类型：中性盐、酸式盐、碱式盐、复盐和络盐。具有鞣皮性能的碱式铬盐，是以络盐——络的化合物——的形式出现的，所以应用铬盐鞣皮，必须对络的络合物加以了解。下面将络合物作一简单介绍。

络合物是一类复盐的化合物，它在水溶液中并不显示组成中应有单离子的反应。例如，加硝酸银于氯化铬的溶液中，并不是在任何情况下都可以把所有的氯离子沉淀出来的。



这种情况和亚铁氰化钾在水溶液中溶解相似：



此水溶液并不显示 Fe^{2+} 及 CN^- 的反应，因为他们形成了复杂离子。这种复杂离子称之为络离子。因此说，又在水溶液中溶解时，能生成络离子的化合物，都叫做络合物。

络合物的种类很多，三价铬的络盐，在络合物中可以算是一个主要的典型。

络合物结构及其性质，是以维尔纳的配位学说来阐明的。由于原子价的概念不足以说明络合物的复杂情况，在1893年维尔纳提出了配位学说。维尔纳认为，在化合物中的原子，除借原子价化合外，还具有另外的化合能力。原子价称为

主价，另外的化合能力称为副价。这样对络合物的结构就有了新的概念。即：络合物的中心地位由一个金属原子所占据，这个金属原子（正离子）叫做中心离子或中心原子，也叫做络离子形成体。它的四周，按照一定的方式环绕着一定数目的酸根或中性分子。这种环绕相联的关系称为配位。这些酸根或中性分子叫做加成体，其数目称为配位数。配位数决定于中心离子，通常是4和6。铬的配位数是6。

络合物的中心离子和加成体形成了络合物的第一圈，称为内界，或称为内配位球。其他排于外面的为第二圈，或称为外界，或称为外配位球。内界在性质上表现为一个整体，所以称之为络离子。在写分子式的时候，用方括号把络离子括起来。如：



在络合物中，络离子电荷等于其各组成部分电荷的代数和，如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}(\text{Cl})_3$ 中，络离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ 的电荷是+3； $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^{++}(\text{Cl})_2$ 中，络离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^{++}$ 的电荷是+2。这就是说：在络合物的内界中，中心离子首先以其主价（原子价）与负离子加成体相结合，对于中性加成体则是以副价结合。如若内界里负离子数目超过了中心离子的主价，则超过的部分是副价结合。

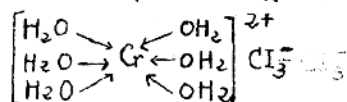
在络合物的内界里，中心离子可以是一个，也可以是一个以上，前者叫单核络合物，后者叫多核络合物。

在络合物的内界里，加成体可以是一种，也可以是一种以上。前者叫均一系络合物，后者叫非均一系络合物。

(三) 络合物的结构

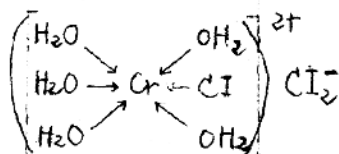
按照配位理论，三价的铬盐，如氯化铬，在水溶液中可以有七种单核络合物。它们的结构如下：

1. 六水合铬(Ⅲ)氯化物(三氯化六水铬) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 结构式为：



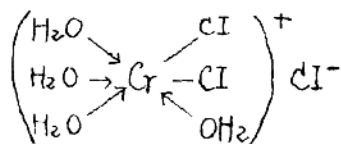
内界里没有反离子加成体，所以络离子的电荷等于铬的原子价，即3。

2. 一氯五水合铬(Ⅲ)氯化物(二氯化五水一氯铬) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 结构式为：

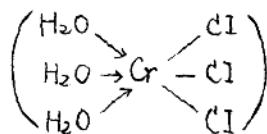


式中络离子的电荷是+2，铬的主价的三分之一在内界中被一个氯离子加成体所抵消。

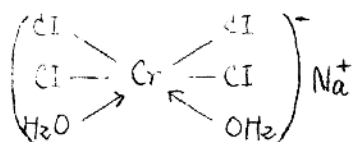
3. 二氯四水合铬(Ⅲ)氯化物(氯化四水二氯铬) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 结构式为：



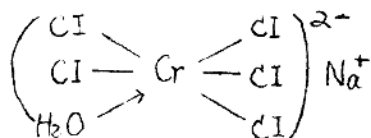
4. 三氯三水合铬(Ⅲ)(三水三氯铬) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ 结构式为：



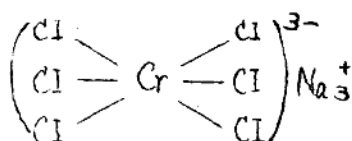
5. 四氯二水合铬(Ⅲ)钠盐(铬二水四氯化钠) $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ 结构式为



6. 五氯-水合铬(Ⅳ)酸钠盐(铬-水五氯化钠 $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ 结构式为:



7. 六氯合铬(Ⅳ)酸盐:(铬六氯化钠) $\text{Na}_3[\text{CrCl}_6]$ 结构式为:



由以上结构式可以得知, 铬络合物的络离子有正电性的, 有负电性的, 也还有中性的。凡络络离子带正电荷的络合物, 叫做阳络络合物, 并是鞣皮的主要络络合物; 带负电荷的叫做阴络络合物; 不带电荷的叫做中性络络合物或非离子型络络合物。其内界中的加成体, 有负离子(如 Cl^-), 也有中性分子(如 H_2O)。除氯离子和水分子外, 可以和铬配位的还有许多其它离子和中性分子。负离子加成体可以是氟 F^- 、溴 Br^- 、碘 I^- 、硝酸根 NO_3^- 、碳酸根 CO_3^{2-} 、硫酸根 SO_4^{2-} 、亚硫酸根 HCOO^- 、醋酸根 CH_3COO^- 、草酸根 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、羟基 OH^- 等。中性分子加成体可以是氨、脲、吡啶、乙二醇、甘油等。

(四) 络络合物的立体观

络合物的结构式表明了络合物各组份的相互关系，但是还只是一个平面的概念。由于化学亲和力是在空间向各个方向作用的，所以络合物中心离子是均等地被包围在中心。铬的配位数等于6，它的络离子的立体几何构成就是一个八面体。在这个结构中，铬原子居于中心，加成体排列在六个顶，如图5-1所示。

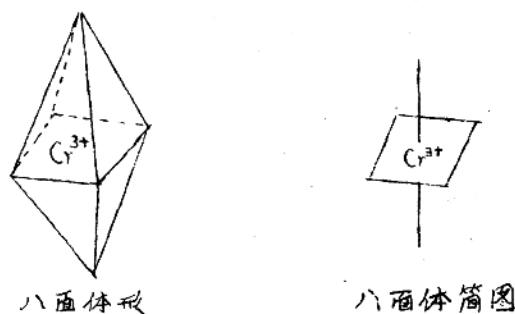


图5-1 铬络离子的立体图式

从图5-2可以看出，若络合物内界中含有两种或两种以上的加成体，由于加成体所占八面体顶点的变换，可以生成同分异构物，在异构物中，同样的加成体排在相邻的位置上（即八面体的同一条边上）称为顺式排列；同样的加成体按照对角线排列，称为反式排列。这两种异构体由图5-2来说明：顺式和反式的性质并不相同。

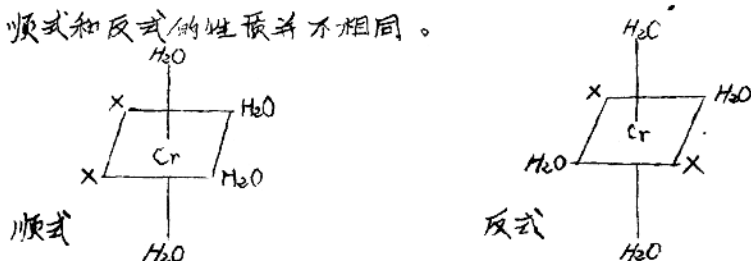


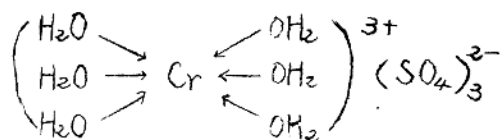
图5-2 铬络离子的同分异构物

在络合物内界里，成反式排列的加成体要互相影响。如果络合物是非均一性的，和酸基成反式排列位置的加成体和中心金属离子的结合是不稳固的。

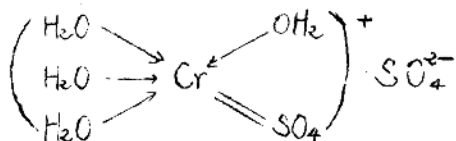
上面所说的八面体，是铬的单核络合物的情况。如果是双核的，在空间概念上是具有一个共同顶点的两个八面体，或是具有一个共同边^棱的两个八面体，还可以是具有一个共同三角平面的两个八面体。如果是多核的，可以理解为更多的八面体相联。

在毛皮生产中，铬的硫酸盐最有实际意义。硫酸铬的络合物较氯化铬复杂。它的铬离子的变化对于毛皮的鞣制的关系很大。以下举几个单核的、双核的，正电性和负电性络离子的铬的硫酸盐。

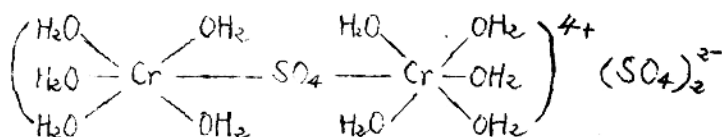
1. 六水合铬(III)硫酸盐(硫酸六水铬)



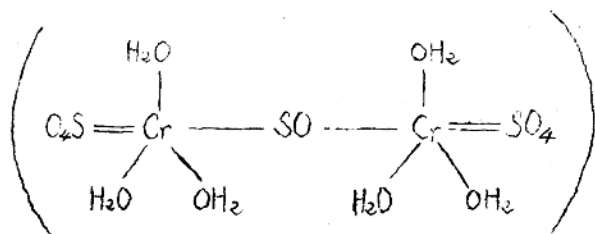
2. 硫酸基四水合铬(III)硫酸盐(硫酸——四水硫酸铬)



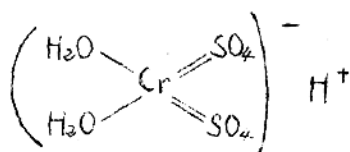
3. 硫酸基十水合二铬(III)硫酸盐(硫酸——十水硫酸二铬)



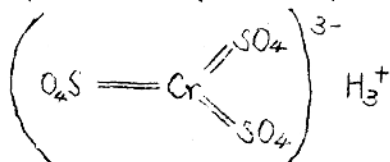
4. 三硫酸六水合二铬(III)酸(六水三硫酸二铬)



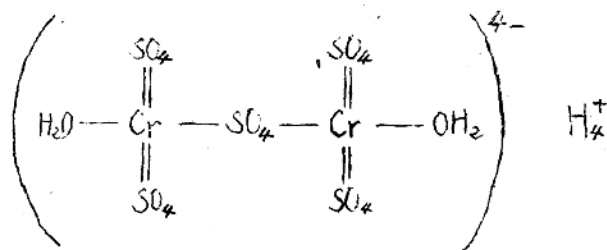
5. 二硫酸二水合铬(III)酸(二硫酸二水铬酸)



6. 三硫酸合铬(III)酸(三硫酸铬酸)



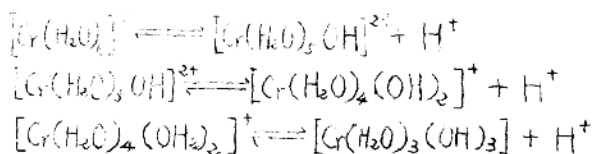
7. 五硫酸二水合二铬(III)酸(五硫酸二水二铬酸)



(五) 含有羟基的铬络合物

铬的络合物是复杂的，当羟基进入内界之后，就更加复杂化了。

铬盐在水溶液中，由于水解作用，生成碱式铬盐。碱式铬盐的络离子中，有羟基配位。其生成可用下式来说明：



第一反应是络合物的主要水解反应；第二反应产生很微弱；第三反应 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ 的产生，只有添加大量碱时才可能。

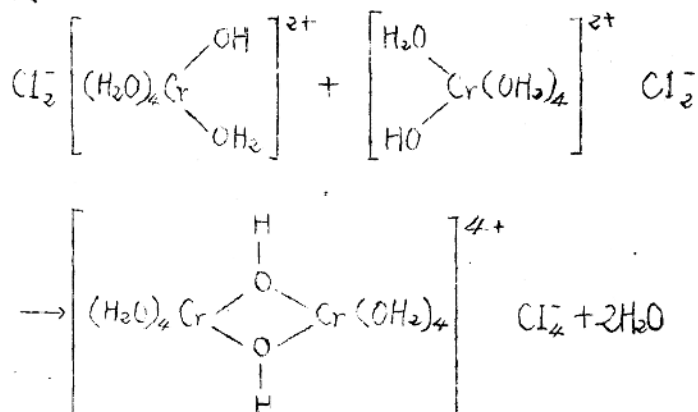
若加入碱时，中和水解生成的酸，就促使上述反应向右进行；反之，加酸则停止水解。

三价铬盐水解，与我们平常所述的水解概念不同，维尔纳等认为：氢离子是由水分子分解出来的， $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{X}_3^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} \text{X}_2^- + \text{HX}$ 。

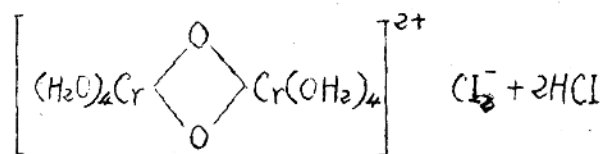
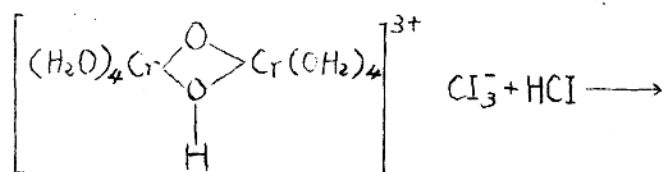
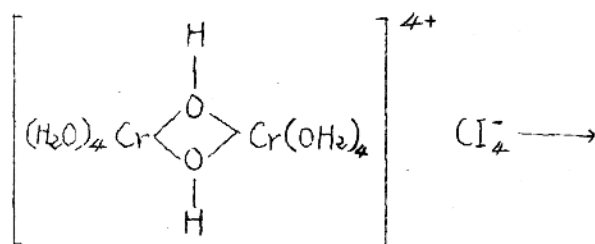
根据上述情况不难理解，络合物中没有水分子的铬盐，一般不水解，其溶液不呈酸性，也不具碱性。

铬的单核络合物内界中OH基的数目最大为3。

由于羟基的存在，可以引起络合物的加大作用，也叫做配聚作用。例如，两个单核络合物借OH基作用，生成双核的络离子。

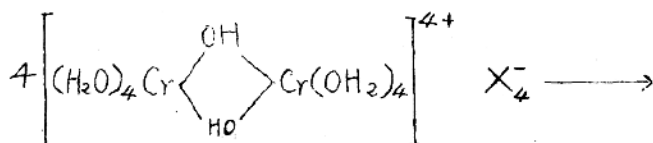


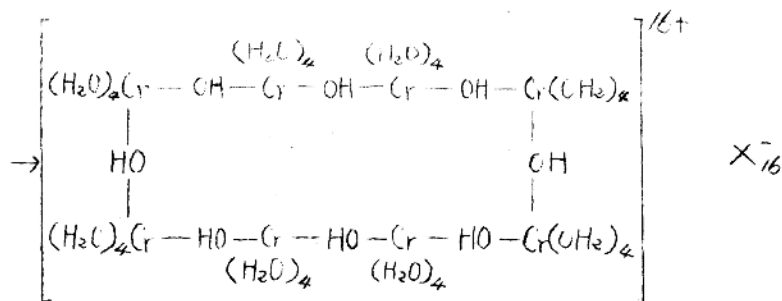
配聚作用使络合物的分子量加大，鞣制的性能也有所加强。由配聚作用经过陈化或加热，可以进一步形成单式化合物。



在配聚铬化合物溶液中加入酸并静置，配聚化合物就逐渐变成碱式化合物，最后则变成中性铬盐，其量则相当于所添加的酸量，这种与配聚作用相反的作用，叫做解配聚作用。

聚合作用，在碱式铬盐溶液中，除产生水解、配聚等作用外，还要产生聚合作用并受碱度、陈化、温度等因素的影响。聚合的结果是分子的大小增加。例如：





铬络合物分子的大小，对鞣制具有极其重大的意义。一般来讲，分子太小，没有鞣皮作用，而分子太大，则渗透入胶原纤维组织缓慢，要延长鞣制时间，应将鞣液调整到一定碱度，使其中铬盐分子具有适当大小，从而获得良好的鞣皮作用。

铭溶液中铭络合物组成改变的一个重要因素，是各种不同酸根进入络合物内界而将某一酸根取代的倾向性，例如，硫酸铭化合物和亚硫酸钠、醋酸钠或草酸钠共热时，则位于络合物内界中的硫酸根就会被取代而变成离子状态，其结果就改变了络合物的组成；如果溶液中阴离子（硫酸根）浓度增大，还要改变络合物的电荷。

的络合物，而羧基被一个以上的 $-\text{CH}_2-$ 基隔开的二元酸盐，其使络合物分子变大的倾向特别显著。

由上述述可知，在三价铬的各种盐溶液中可能有下列各种变化产生：

1. 形成络合物。
2. 由于水解而形成碱式铬盐并释出酸，以及使络合物的电荷发生或多或少的变化。
3. 由于凝聚而使络合物分子量增大（不改变电荷的符号，但要改变分散度）并使溶液的酸度提高。
4. 由于氧式化合物的形成而提高溶液的酸度，并改变络合物的电荷。
5. 由于聚合而改变络合物分子量和分散度。
6. 酸根的取代作用：络合作用较强的酸根进入络合物内界而将络合作用较弱的酸根排出，并改变络合物的大小和电荷的符号，这种作用与温度、浓度、电解质的有无，盐的性质及酸根的性质等都有关系。

(六) 铬鞣液的性质

1. 铬鞣液的特征

(1) 碱度：鞣皮的络合物，主要为含水、羟基和酸根的多核配聚铬化合物。中性铬化合物没有鞣性，只有通过水解而产生碱式铬盐后才略具鞣性，因为具有鞣性的铬化合物，都是碱式铬盐。其鞣性的强弱与碱式铬化合物中羟基的多少有关，一般采用碱度来表示，即络合物中羟基的当量数与铬的总当量数之比，用百分率表示如下：

$$\text{碱度}(\%) = \frac{\text{与铬结合的 OH 数}}{\text{铬原子价的总数}} \times 100$$

由于直接测定与铬结合的OH量有困难，而采取间接方法，测定与碱度相对应的酸度，通过计算即得出碱度。测定时一般分为两步：

①用氧化还原法测定总铬量。

②以酚酞作指示剂，用碱滴定稀鞣液的总酸量，然后进行计算。

$$\text{如：硫酸铬 } \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ 的碱度} = \frac{0}{3 \times 2} \times 100\% = 0\%$$

$$\text{碱式铬盐 } \text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4 \text{ 的碱度} = \frac{1}{3} \times 100\% = 33.3\%$$

$$\begin{aligned} \text{碱式硫酸铬盐 } \text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \text{ 的碱度} &= \frac{4}{3 \times 2} \times 100\% \\ &= 66.6\% \end{aligned}$$

$$\text{氢氧化铬 } \text{Cr}(\text{OH})_3 \text{ 的碱度} = \frac{3}{3} \times 100\% = 100\%$$

但所测得的酸当量不仅包括与铬成配位结合的酸根，还包括一部分游离酸，所测得的碱度的近似值要比理论上的碱度小一些，称为碱数或称盐基度。

铬盐本来是晶体，随着碱度的升高，逐步变成胶体，其黏性即行增大。但增大到一定程度，例如碱度为66%时，如果继续提高碱度，就变成不溶性的沉淀（氢氧化铬），这时就失去了黏性。

用铬盐鞣制毛皮时，常用碱度为20-40%。

碱度的计算：

大多数毛皮厂都自行配制铬盐鞣液，使用的原料是红矾（钾或钠）、硫酸和一种还原剂，其中红矾（钾或钠）和硫酸的配合量，直接关系到碱度的大小。所以找出红矾、硫酸和碱度的关系是必要的。

假设：A 为铬盐鞣液的碱度