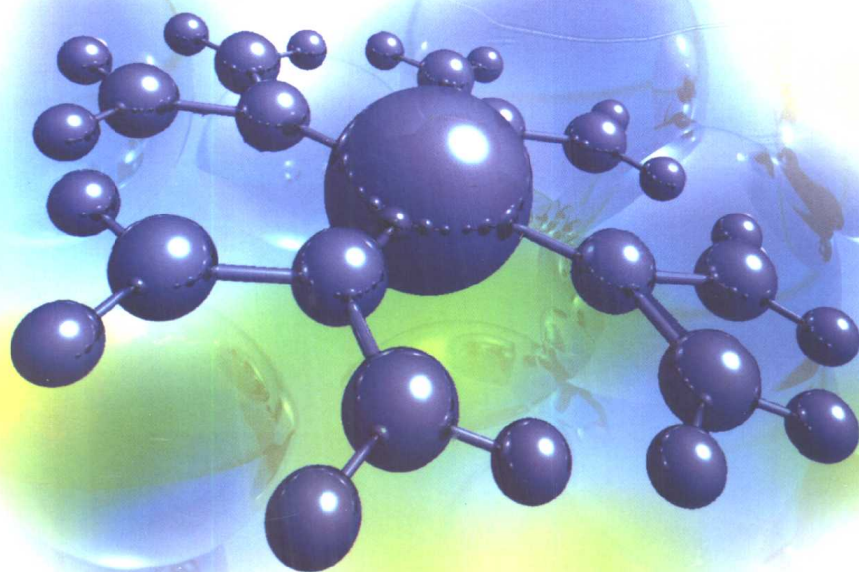


· 高等学校专业教材 ·

皮革化工材料

· 周华龙 主编 ·



 中国轻工业出版社

高等学校专业教材

皮革化工材料

周华龙 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

皮革化工材料/周华龙主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2000.7

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-2619-0

I. 皮… II. 周… III. 皮革工业-辅助材料-高等学校-教材 IV. TS529

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 15631 号

责任编辑: 李建华 责任终审: 劳国强 封面设计: 崔 云
版式设计: 赵益东 责任校对: 燕 杰 责任监印: 崔 科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010—65241695

印 刷: 北京市卫顺印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2000 年 7 月第 1 版 2000 年 7 月第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 12

字 数: 277 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2619-0/TS·1605 定价: 24.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

在制革生产中用到的化工材料有数百种之多，但人们习惯将制革用的复鞣剂、加脂剂、涂饰剂、助剂（包括表面活性剂）称为皮革化工材料或皮革化学品。事实上，长期用于制革的无机鞣剂和植物鞣剂与其它合成材料一起改性后的产品也逐渐融入了皮化材料的范畴。人们形象地比喻制革生产：工艺是主体，材料和设备是两翼。其中发展变化最快的是材料，在一定程度上讲当今皮革产品的风格和质量在许多方面受到了材料的约束和控制。

皮化材料的有关内容在 10 年前是并入制革工艺学的内容中教授的，但随着皮化材料的迅猛发展，现已形成一个新的精细化工行业。材料的开发与设计、性能与结构、性能与制革工艺的关系的重要性就日渐突出地显露出来了，同时如何更好地加强专业后继人才的培养和造就适应能力强的专业人才，就更加明显地摆在制革专业教学课程的面前。

本书是根据深化教学改革，教材重组，以有利于人才培养和专业发展为核心，专门编写的一本专业教材，它的特点是突出四大类专用皮化材料（复鞣剂、加脂剂、涂饰剂、助剂）的有关合成方法、理论、性能与结构设计以及对制革工艺等方面的影响，诸如染料、分析、无机鞣、植物鞣以及相关材料在一系列的教材中已分类编写，本书不重复。因此，作者根据长期从事的研究工作和教学心得，参考国内外的皮化文献资料和近些年来的新的科技成果资料，尽力于此教材的编写，本书仅对有关皮化材料应用的内容点到为止，不详细讨论（因本专业有成套的专门教材已编写）。

本书的教学对象主要是本科的学生，希望通过本课程的教学，使他们对皮化材料有一个基本的认识，为今后从事制革生产制订方案时，选用材料或评价材料有更多的理性概念，为今后从事皮化材料研制工作和技术管理工作打下一个基础，并具备一定科研能力。因此，对传统的经典例子和新的实例以及新的成果都作了相当的例举。对从事皮化材料研制开发的科研和工程技术人员，也有许多可供参考学习的内容。

尽管长期专业从事皮化材料的研制、开发和教学工作，编好适用制革专业的皮化材料的教材，也是我们多年的夙愿，从内容、理论、实例等方面尽力去编写了，但限于作者的水平，加之皮化材料涉及范围之宽，疏忽和谬误之处在所难免，希望专家、读者惠以指正，以便再版时改正。

本书第三章由四川大学李英编写；第二章和第五章由山东轻工业学院柴淑玲编写；第一章和第四章由四川大学周华龙编写，并任主编；全书由天津南华皮革化工公司李广平审阅。

该书在编写过程中，得到了吴永声、廖隆理、单志华、程保箴等教授的帮助，并得到了皮革系领导、许多同事及同学的关心和支持，在此，表示诚挚的谢意。

编 者

1999 年 7 月于成都

目 录

第1章 合成鞣剂	1
1.1 概述	1
1.2 芳香族合成鞣剂	1
1.2.1 芳香族合成鞣剂的制备	1
1.2.2 芳香族合成鞣剂的鞣制作用	9
1.2.3 辅助型合成鞣剂	15
1.2.4 代替型合成鞣剂	19
1.2.5 木素磺酸合成鞣剂	25
1.2.6 特殊合成鞣剂	27
1.3 脂肪族鞣剂	31
1.3.1 烷基磺酰氯鞣剂	31
1.3.2 天然油脂油鞣剂	32
1.3.3 戊二醛鞣剂	33
1.4 氨基树脂鞣剂	34
1.4.1 尿素(脲)-甲醛缩聚树脂鞣剂(UF)	34
1.4.2 三聚氰胺-甲醛缩聚树脂鞣剂(MF)	37
1.4.3 双氰胺甲醛树脂	39
1.5 乙烯基共聚物树脂鞣剂	40
1.5.1 丙烯酸树脂鞣剂	40
1.5.2 两性丙烯酸树脂复鞣剂	43
1.5.3 复鞣加脂剂	43
1.5.4 苯乙烯-马来酸酐共聚物树脂鞣剂	45
1.5.5 其它乙烯基类的树脂鞣剂	47
1.6 聚氨酯树脂鞣剂	48
1.6.1 异氰酸酯的反应活性和特点	48
1.6.2 聚氨酯树脂鞣剂的合成	49
1.7 其它合成鞣剂	51
1.7.1 环氧树脂鞣剂	51
1.7.2 噁唑烷合成鞣剂	51
思考题	52
参考文献	52
第2章 表面活性剂	53
2.1 表面活性剂的主要作用及其机理	53
2.1.1 润湿与渗透	53
2.1.2 乳化与破乳	55

2.1.3	增溶作用	56
2.1.4	发泡与消泡	57
2.1.5	洗涤与去污	57
2.1.6	匀染与固色	58
2.2	表面活性剂的结构与性能之间的关系	59
2.2.1	表面活性剂的亲水性	59
2.2.2	表面活性剂的亲油基结构	61
2.2.3	表面活性剂的分子大小	62
2.3	各类表面活性剂介绍	62
2.3.1	阴离子型表面活性剂	63
2.3.2	阳离子型表面活性剂	67
2.3.3	两性型表面活性剂	70
2.3.4	非离子型表面活性剂	72
2.3.5	特殊类型表面活性剂	77
2.4	表面活性剂的污染问题	79
	思考题	81
	参考文献	81
第3章	皮革加脂剂	82
3.1	概述	82
3.1.1	皮革的加脂及其作用	82
3.1.2	皮革加脂剂的组成	82
3.1.3	皮革加脂剂的类别	82
3.2	皮革加脂剂的油成分	86
3.2.1	以酯类化合物为基础的加脂材料	86
3.2.2	以烃类化合物为基础的加脂材料	96
3.2.3	高分子材料类及其它	99
3.3	阴离子型加脂剂	100
3.3.1	羧酸盐型加脂剂	100
3.3.2	硫酸盐型加脂剂	101
3.3.3	亚硫酸盐型加脂剂	104
3.3.4	磺酸盐型加脂剂	108
3.3.5	磷酸酯盐型加脂型	111
3.4	阳离子型与两性型加脂剂	114
3.4.1	阳离子型加脂剂	114
3.4.2	两性型加脂剂	116
3.5	非离子型与其它类型加脂剂	117
3.5.1	非离子型加脂剂	117
3.5.2	其它类型加脂剂	117
3.6	加脂剂的质量检测	118
	思考题	119

参考文献	119
第4章 涂饰剂	121
4.1 概述	121
4.1.1 皮革的涂饰	121
4.1.2 成膜材料的分类	121
4.2 聚丙烯酸酯类树脂	122
4.2.1 聚丙烯酸酯树脂的制备	122
4.2.2 聚丙烯酸酯乳液的改性技术	123
4.2.3 聚丙烯酸酯树脂的基本结构与性能	128
4.3 聚氨酯	131
4.3.1 聚氨酯树脂的分类	131
4.3.2 聚氨酯树脂合成反应的特点	132
4.3.3 聚氨酯树脂合成的主要过程	132
4.3.4 溶剂型聚氨酯树脂的合成	134
4.3.5 水分散型聚氨酯树脂的合成	135
4.4 硝化棉光亮剂	139
4.4.1 制备硝化棉光亮剂的原料	139
4.4.2 硝化棉光亮剂的制备	142
4.5 酪素成膜剂	143
4.6 有机硅滑爽剂	144
4.6.1 溶剂型有机硅聚合物滑爽剂	144
4.6.2 水乳液型有机硅滑爽剂	146
4.7 蜡乳液	147
4.7.1 皮革涂饰常用的蜡类物质	147
4.7.2 蜡的乳化及相关因素	148
4.8 着色剂	150
4.8.1 颜料的分类和品种简介	150
4.8.2 金属络合染料	153
4.8.3 高细度颜料膏的制备	156
思考题	159
参考文献	159
第5章 制革助剂	160
5.1 防水、防油剂	160
5.1.1 油类防水剂	160
5.1.2 乳胶型防水剂	161
5.1.3 金属络合物防水剂	161
5.1.4 有机硅化合物防水剂	163
5.1.5 含氟皮革防污剂	169
5.2 防霉剂	175
5.2.1 分类	176

5.2.2 几种防霉剂的性能及制备	177
5.3 柔软剂	180
5.3.1 阳离子型有机硅柔软剂	180
5.3.2 两性型有机硅柔软剂	181
5.3.3 其它柔软剂	182
5.4 防绞剂及其它助剂	183
5.4.1 防绞剂	183
5.4.2 其它助剂	183
思考题.....	184
参考文献.....	184

第1章 合成鞣剂

1.1 概 述

早期的合成鞣剂仅限于那些鞣革性质与天然植物鞣剂相近的合成产品，用它代替（或部分代替）天然植物鞣剂，主要是以芳香族化合物为原料的合成产品。目前，合成鞣剂一般是指某些有机产品为原料，通过化学反应合成的、具有一定鞣制效应的复杂的有机混合物。

合成鞣剂的种类繁多，其化学组成和结构，以及在皮革生产中具有的技术特性方面都各不相同。因此，有必要对品种众多而繁杂的合成鞣剂进行分类。

分类的方法有多种，按使用用途、产品的电荷、亲水基团种类、原料来源、合成的方式、分子的化学组成和结构特征分，都不能准确完整地表述某种鞣剂的全部特性，经过研究者对此进行系统的研究，综合比较，还是按合成鞣剂的主要化学成分和结构特征进行分类，较为方便实用（主要以现行大生产常用到的合成鞣剂品种为基础）：

(1) 芳香族鞣剂

芳香族鞣剂有：辅助型合成鞣剂、代替型合成鞣剂、特殊性能的合成鞣剂等。

(2) 脂肪族鞣剂

脂肪族鞣剂有：烷基磺酰氯鞣剂、油鞣剂、戊二醛和改性戊二醛鞣剂等。

(3) 氨基树脂鞣剂

氨基树脂鞣剂有：脲醛树脂鞣剂、三聚氰胺树脂鞣剂、双氰胺树脂鞣剂等。

(4) 乙烯基聚合物树脂鞣剂

乙烯基聚合物树脂鞣剂有：聚（甲基）丙烯酸树脂鞣剂、苯乙烯-马来（顺酐）酸酐树脂鞣剂、顺酐-丙烯酸等多元树脂鞣剂等。

(5) 聚氨酯树脂鞣剂

(6) 其它树脂鞣剂

其它树脂鞣剂有：噁唑烷鞣剂、环氧树脂鞣剂、聚乙烯醇树脂鞣剂等。

1.2 芳香族合成鞣剂

1.2.1 芳香族合成鞣剂的制备

1.2.1.1 合成鞣剂的制备过程

合成鞣剂的种类繁多，名称各异。制备的方法多属专利，但就其反应类型和加工方法而言，则为数不多。可分为基本反应和后处理两大过程。

(1) 基本反应

制备合成鞣剂，一般都要经过两个基本反应，其目的为：①适当增加单体线型缩合的分子量——缩合。②赋予合成鞣剂水溶性——磺化或引入亲水基。

(2) 后处理

经过基本反应所获得的中间产品，最后还需要进行补充处理。其目的为：①加强合成鞣

剂的鞣制作用，减少污水（制备合成鞣剂及鞣皮时所产生的）中有害物质的含量。②赋予合成鞣剂一定的酸碱度。③赋予合成鞣剂所需的浓度和粘度（液体产品）或粉碎度（固体产品）。

合成鞣剂之所以不同于天然植物鞣剂，就在于它的成品性能。可以根据人们的要求而定，例如分子量的大小，可以根据最初设计的要求来规定磺化剂的用量。为了使产品达到要求，原材料用量均以摩尔数计算。基本反应和后处理概括于表 1-1。

表 1-1 基本反应和后处理

基本反应		后处理		
增加分子中芳环数目	赋予合成鞣剂水溶性	加强鞣制作用减少有毒物质	调节酸度	浓缩、干燥、粉碎
1. 生成亚甲基、一甲基和二甲基亚甲基桥	1. 磺化	1. 和甲醛辅助缩合	1. 加入酸或碱	1. 蒸发
2. 生成二甲基脲桥	2. ω -磺化	2. 和有鞣性的无机化合物混合	2. 加入缓冲混合剂	2. 蒸发和干燥
3. 生成砜桥	3. 借助于甲醛缩合，使芳香族磺酸和二羟二苯砜或酚的树脂结合	3. 清除中性盐		3. 蒸发、干燥成粒
	4. 酚醛清漆树脂在芳香族化合物中分散			4. 蒸发、干燥和粉碎
				5. 蒸发和喷雾干燥
				6. 盐析和压制

注：基本合成反应的次序可能有所不同。

1.2.1.2 芳香族化合物芳环上取代反应的规律性——取代基的定位效应

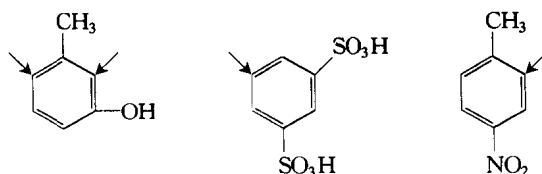
已经确定，在已有一取代基（例如羟基、氨基或磺酸基、卤素原子）的苯环上引入第二个官能团时，要服从一系列共同性规律。有些原子或原子团可使新取代基的引入变容易，并进入苯环上原有原子团的或原子的邻位或对位。属于这一类取代基的有： $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 。一般把指向邻位和对位定位的原子团称为第一类取代基。

第二类取代基与第一类不同，它使新进入的取代基主要进入它的间位。同时使苯环钝化。属于这类取代基的有： $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 。

在含间位定位基的芳香族化合物中进行间位取代要比苯困难。在含第一类取代基的苯环中引入第二个基团，则比引入原化合物中更容易。

苯环上已有两个取代基，第三个取代基进入的位置，就要由原来的两个取代基来决定。这里有以下情况：

①环上原有的两个取代基对引入的第三个取代基的定位作用一致时，则按上述定位规律决定。如间甲酚、间苯二磺酸、对硝基甲苯：



②环上原有的两个取代基对第三个取代基的定位作用不一致时，则有两种情况：

a. 环上原有的两个取代基属于同一类（同属第一类或第二类），第三个取代基进入苯环的位置，主要由较强的定位基决定。例如对硝基苯甲酸，第三个取代基主要进入定位作用较强的一NO₂的间位。

b. 环上原来的两个取代基属于不同类时（一个为第一类，一个为第二类），第三个取代基进入苯环的位置，一般由第一类基起主要作用，即进入第一类基的邻位或对位。

多环或稠环化合物如蒽、萘，取代基的定位效应则更复杂。例如，若环上已有第二类取代基（间位定位基）时，引入的取代基一般不进入第二类基的环中。

芳环上取代基的定位规律，在有机合成及合成鞣剂的生产中都具有重要的指导作用。

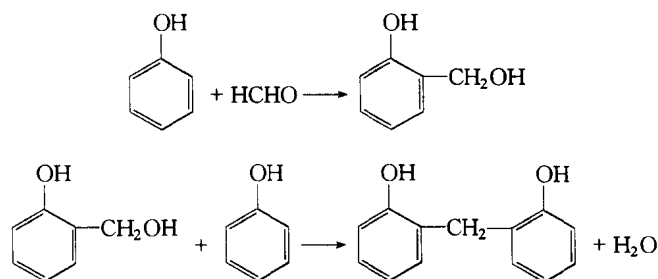
1.2.1.3 缩合反应

所有合成鞣剂都是多环或稠环化合物。在鞣制过程中，这些化合物的分子渗入裸皮，均匀地分布到微纤维结构中，并和它们反应，这只有在鞣剂分子中芳环数目不多时才有可能。

在过去的传统观念中认为相对分子质量低于 1000 的合成鞣剂，其分子中所含芳环的数量是最合适的。这种微粒叫做低聚物，以别于分子比它大很多倍的聚合物。

从芳香族原料合成低聚物的方法有：

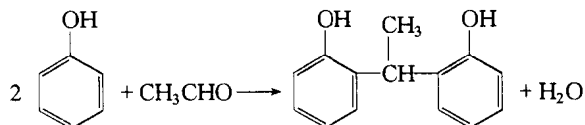
①用甲醛缩合（也用于制备酚醛类树脂），这是一种合成低聚物的最普遍方法，反应在酸性或碱性介质中都能发生，同时释放出水。其中研究得最多的是苯酚和甲醛的缩合反应。反应历程简述如下：



在有碱存在下，生成的羟基苄醇，能和另一分子苯酚缓慢地反应。加酸则大大加速这一反应。

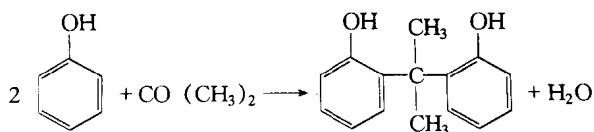
常用的催化剂为硫酸。

②用乙醛缩合，在缩合过程中，有时也用乙醛代替甲醛。其反应为：

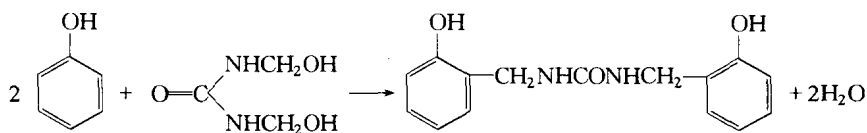


在合成鞣剂制备过程中，有时也应用糠醛缩合，但生成的化合物比较复杂。根据测定分子量的结果，以组成中含有带羟基的 2~3 个芳环的分子，适用于鞣革。

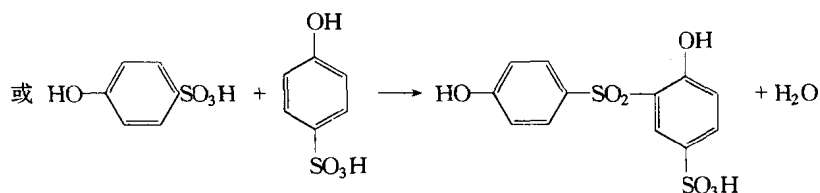
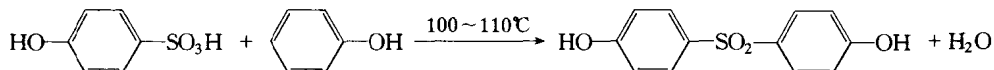
③用丙酮缩合，酚类和丙酮亦可按下式进行缩合：



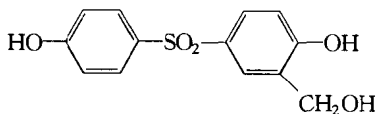
④用二羟甲基脲缩合，使苯酚和二羟甲基脲缩合，也可以合成以苯酚为基础的低聚物。反应生成的环间桥，其长度比与甲醛反应或引入磺基时较大。



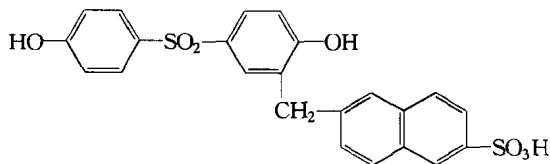
除苯酚外，芳香族磺酸如萘磺酸和蒽磺酸也可以参加缩合反应。把这两种芳香族磺酸引入合成鞣剂分子中，既能增加产品中的芳环，又能使产品获得较好的水溶性。



甲醛和磺的缩合较为困难，反应常停留在生成二羟二苯磺醇(1)的阶段，二羟二苯磺醇容易和芳香族磺酸反应而生成如下化合物(2)。将(2)中和到 pH 值为 5~6，即制成填充性能良好而耐光的合成鞣剂。



(1)

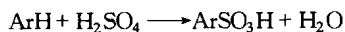


(2)

1.2.1.4 磺化反应

使低聚物转变成水溶性产品，一般是用浓硫酸处理，在苯环上引入—SO₃H。这一过程，叫作磺化。这一方法的重要性不亚于前面所说的缩合，为制备合成鞣剂的两个基本过程之一。

芳香族化合物磺化时，芳环上氢被磺酸基（—SO₃H）取代。反应按下式进行：



式中 Ar——芳基。

影响磺化过程的因素有：被磺化的化合物的化学结构；磺化剂的种类、浓度和用量；反应过程的温度和延续时间。

在磺化反应中，其比例数和引入芳环中的磺酸基的数量相等。根据磺酸基进入芳环的数

量, 可获得 1、2、3、4 个磺酸, 并有水分子释出。

(1) 萘的磺化

在合成鞣剂生产中, 以萘磺酸的工业意义最大。在萘磺酸的制备过程中, 反应温度起着决定性作用。例如, 浓硫酸使萘磺化, 低温 (80℃) 主要生成 α -萘磺酸, 高温 (160℃) 主要生成 β -萘磺酸。

如果首先制成 α -萘磺酸, 然后将反应物加热到 160℃, 则 α -萘磺酸就转变成 β -萘磺酸。在 100℃ 时, 用硫酸对萘进行较长时间的磺化, 同样可以获得大量 β -萘磺酸。

在 160℃ 以上使萘磺化时, 可能制得萘二磺酸。用发烟硫酸使含 α -萘磺酸为主的混合物磺化时, 生成 1, 5 或 1, 6-萘二磺酸或 1, 3, 5、1, 3, 6-萘三磺酸和 1, 3, 5, 7-萘四磺酸等产物。这些化合物的产量取决于发烟硫酸中所含 SO_3 的浓度。

在用发烟硫酸使 β -萘磺酸的混合物磺化时, 温度不超过 80℃, 主要获得 1, 6-萘二磺酸。如在 160℃ 短时间磺化, 则获得大量 1, 7-萘二磺酸。如在 130℃ 磺化, 可直接从萘制得这种 1, 7-萘二磺酸 (产率达 30%)。按 1mol 萘用 2mol 硫酸在 160~170℃ 进行长时间磺化, 获得 2, 6-萘二磺酸和 2, 7-萘二磺酸; 而用发烟硫酸磺化时, 2, 6-萘二磺酸转变成 1, 3, 7-萘三磺酸, 2, 7-萘二磺酸转变成 1, 3, 6-萘三磺酸。

(2) 苯酚、甲酚和 β -萘磺酸及其缩合物的磺化

上述化合物的磺化与未取代的芳香族烃不同, 它们的芳环中所含取代基属于第一类 ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 可使磺化变容易。例如, β -萘磺酸可用浓硫酸在冷时进行磺化。

用浓硫酸磺化苯酚, 在低温生成邻羟基苯磺酸, 在高温和有过量磺化剂时, 生成对羟基苯磺酸。苯酚的磺化反应是很容易进行, 室温下 (20℃), 磺酸基进入酚羟基的邻、对位, 生成 49% 的 *o*-羟基苯磺酸和 51% 的 *p*-羟基苯磺酸。100℃ 时磺酸基主要进入酚羟基的对位, 生成 10% 的 *o*-羟基苯磺酸, 90% 的 *p*-羟基苯磺酸。

芳环上含有较多取代基的酚类化合物, 如二甲酚, 由于取代基的空间效应关系一般较难磺化。

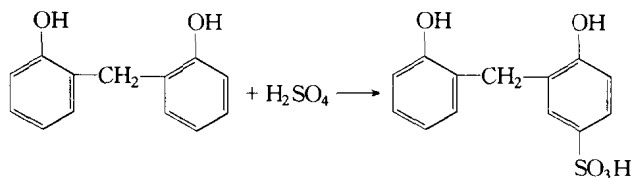
β -萘酚容易被磺化, 随着磺化剂的种类和浓度, 反应温度和时间不同, 而生成不同的衍生物。用浓硫酸或硫酸在温度不低于 90℃ 使 β -萘酚磺化时, 生成 2-萘酚-6-磺酸 (薛佛酸); 用发烟硫酸 (有溶剂存在)、氯磺酸或无水硫酸磺化时 (不加热), 在 20~35℃ 或 0℃ 以上, 则生成 2-萘酚-1-磺酸。

如果用无水硫酸并加入硫酸钠或 10% 发烟硫酸, 在 120~125℃ 对 β -萘酚进行长时间磺化 (18h), 则生成 2-萘酚-3, 6-二磺酸 (R-酸); 如果用发烟硫酸在 70~80℃ 下磺化 12h, 则获得 2-萘酚-6, 8-磺酸 (G-酸)。

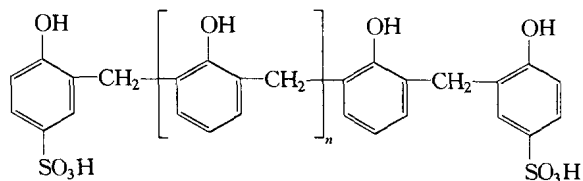
对单环芳香族化合物进行磺化所确定的规律, 也可推及于上述方法所制得的多环化合物, 不过较单环更为复杂。

由于在合成鞣剂生产中, 磺化的主要目的是赋予合成鞣剂良好的水溶性, 重要的是, 不必将磺酸基引入低聚物的全部芳环上即能达到这一效果。为此, 于鞣剂分子结构的苯环中引入 50% 甚至 20%~30% 磺酸基 (如果全部结合的话) 就足够了。利用磺化而将磺酸基引入二芳基砜型的化合物, 比引入酚-甲醛缩合物困难得多。

酚-醛型合成鞣剂也可采用先缩合后磺化的方法进行。这一方法的优点是能够控制减少生成物的磺酸根。生成的酚醛次甲基桥型缩合物再与 H_2SO_4 进行磺化反应:



上述反应是生成次甲基桥型缩合物磺化物的最基本的反应，而制成的这种缩合物是酚醛型合成鞣剂的一种典型产品。在生产过程中根据不同的要求，控制不同的缩合程度也可使之生成多环产物。



这类合成鞣剂是代替型的合成鞣剂。它是一种红棕色的浆状液体，带弱酸性，灰分极低，能溶于水中，适用于轻革、重革、鞋面革、皱纹革和服装革的填充、漂洗及鞣制，可单独使用，能使成品色浅而鲜艳，具有漂白和扩散性能。它能帮助溶解红粉和天然栲胶，加速鞣制，减少沉淀。用该鞣剂处理的皮革能够多加脂不致于有油斑，特别是与铬鞣剂结合使用，能代替栲胶而且色泽鲜艳。

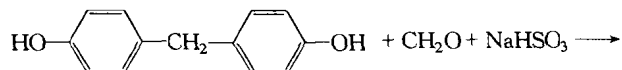
以 Pellutan A 23 为例，介绍如下：从计量槽将所需要的苯酚加入反应釜中，然后用同样的方法，不断搅拌情况下加入 60℃ 的水和硫酸，搅拌 30min，完全混合均匀后，继续搅拌 30min，再加热到 90℃，接着逐步加入所需要的甲醛，滴加时间为 1h。加入甲醛是放热反应，必须注意温度不要超过 100℃，控制的方法是掌握甲醛的滴加速度，并用反应釜的夹套冷却水来调节。加完甲醛后，在 100℃ 温度下，继续搅拌 1h，以使充分缩合。此时产生可溶胶团，自然冷却，静置过夜，次日，水即可分离出来，浮在可溶胶团的上层。为了缩短脱水时间，可用真空吸管把上层的水吸走（注意：可溶胶团的液面上，如果水层不厚，就不必再吸，以免把可溶胶团也吸走）。吸水后，密闭反应釜，在 60~125℃，减压蒸馏，以除去残留的水分、苯酚和甲醛，从反应釜的窥镜上观察，如镜片上或冷凝器末端不再有水珠时，就可停止减压。然后以玻璃棒取可溶胶团样品，趁热拉丝，如果很脆，说明达到脱水要求；如果拉丝后，既软又粘，说明可溶胶团中水分过多，应当密闭，继续真空脱水，直到拉丝检查成脆丝时为止，否则残留的水分将影响下步磺化效果。

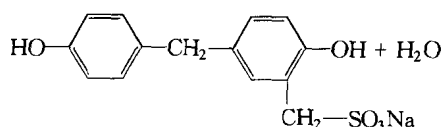
脱水完毕后，冷却到 60℃，通过计量槽，逐步加入硫酸，加硫酸时同样是放热反应，所以在 0.5~1h 之内，加酸速度要慢，以免升温过高，或是造成局部磺化。加完硫酸后，在 75~80℃ 下，继续搅拌 2~3h，再加入少量甲醛和水，在 53~57℃ 时，补充缩合 3h。

补充缩合时，用氨水中和到 pH 值 3.6~3.8，即为成品。

(3) 磺甲基化 (ω-磺化)

在水介质中，用甲醛和亚硫酸氢钠的混合物处理酚类或它们的低聚物，也能将磺酸基引入低聚物和单环芳香族化合物的分子中。这一反应一般叫做 ω-磺化。反应按下式进行：



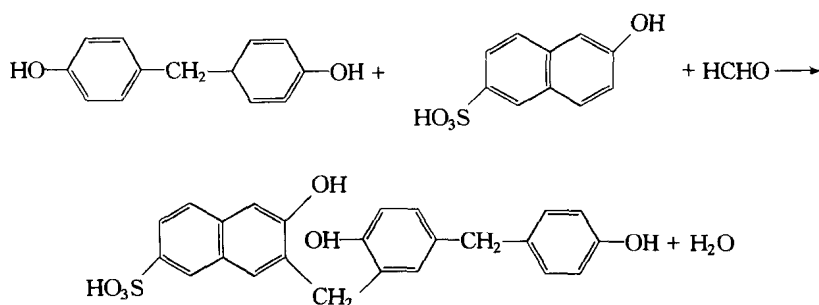


反应结果，不是引入磺酸基（属于第二类取代基）而是引入磺甲基（ $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ ），即属第一类取代基。这样就将大大影响所生成的化合物的性质。

这一磺化产品的特点是：磺酸基在侧链上，而不在苯环上，所以，苯环上羟基的鞣制作用更突出，同时磺酸基也有明显的鞣制作用。

(4) 协同缩合

除磺化和 ω -磺化外，还有一种方法可将磺酸基引入合成鞣剂的分子中，即使酚或其低聚物和芳香族磺酸（磺化或 ω -磺化制得的）的混合物与甲醛共同缩合。如薛佛酸和二羟二苯甲烷的协同缩合。



经上列反应生成的化合物，在水中具有良好的溶解性能。

除萘酚磺酸外，在协同缩合反应中，还可以应用萘磺酸或蒽磺酸。它们的分子中含有不带磺酸基的芳环。

从上述反应可以看出，由于在合成鞣剂分子中引入磺酸基，就使它们获得溶于水的性质。在最终产品中，所有的芳环（或不含磺酸基的）都通过共价键相互桥接。

如果混合系统中各成分凭借分子间的作用力（例如氢键或吸附作用）而彼此结合，则也可获得类似的水溶性。这一效应也广泛用于使胶体系统——悬浮体和乳胶体稳定。

如果加入系统中分散组分的数量能够使被分散物料的数量改变，也可以达到协同缩合的同样结果。

常用纸浆废液鞣剂作为酚类低聚物反应的分散剂，并常用甲醛使木素磺酸分子和部分分散的羟基芳香族化合物进行协同缩合。但是，在某些情况下，使低聚物进一步缩合时费用较大，并需要在实验室条件下用色层分析法对低聚物进行木素磺酸的离析。纸浆废液鞣剂加入反应混合物中，可使单环酚的缩合过程和生成的低聚物的分散作用合并进行，但缩合速度要略微减小。

使酚醛清漆树脂和环中含磺酸基的酚磺酸缩合的方法还没有成功，因为于酚磺酸中导入第二类取代基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 后，它和甲醛的反应比甲醛与酚醛清漆树脂的反应慢得多。所以，用甲醛处理酚磺酸和酚醛清漆树脂的混合物时，要促使酚醛清漆与甲醛进一步缩合，分子变得很大，而不能实现协同缩合。

1.2.1.5 合成鞣剂半成品的后处理

以上所述是制造合成鞣剂的基本操作过程，所得半成品还需要加以补充处理。其目的

为：改善合成鞣剂的鞣性及使它获得必需的酸度。以下为后处理的几个方面：

(1) 二次缩合

在合成鞣剂的生产中，用甲醛对苯酚的低聚物进行二次缩合，是一种最普通和最重要的后处理。因为一元酚和甲醛缩合后，反应混合物中经常残留少量没有反应的一元酚，可从表 1-2 数据看出：

于合成鞣剂中通入蒸汽时，大部分没有反应的苯酚即和水蒸气一起蒸出。但残留在合成鞣剂中的单环酚杂质，将使合成鞣剂及其所鞣制的革呈不良气味，随废水进入水源造成污染，导致鱼类中毒死亡。所以，必须用甲醛对半成品进行补充处理，以消除游离酚。甲醛的添加量应能使未反应的苯酚转变成酚醛清漆。这一反应常在酸性介质中进行。这一处理，可显著地降低游离酚量，大大改善所制得的合成鞣剂的鞣性。

表 1-2 酚醛清漆树脂合成时间与游离酚含量

酚醛清漆树脂的合成时间/min	游离苯酚的含量/%
55	6.7
60	6.4
90	6.0
150	5.8
270	5.2

(2) 除去杂质

合成鞣剂大都是多组分系统，除有效的鞣质外，还含有大量杂质，其数量可达产品质量的 30%~40%，其中有多种无机盐，大部分为硫酸盐。这些盐不仅是无用的废渣，而且有时还对鞣制过程发生不良影响。例如，和植物鞣剂混合时，它们将促使部分植物鞣质沉淀析出，从而增加鞣质的消耗量。因此，为了改善合成鞣剂的鞣性，有时需要降低它们的灰分量。硫酸根可添加氢氧化钙或白垩土使它们变成硫酸钙沉淀而除去。也可以用离子交换树脂法除去无机盐。

(3) 调节酸度

合成鞣剂常和植物鞣剂结合应用。因为植物鞣剂溶液的 pH 值范围为 3.5~5.0，所以在合成鞣剂进入皮革厂以前，应先将它们的酸度调节到与植物鞣液的 pH 值同一水平。在完成上述合成鞣剂合成的两个基本反应后，同时要对它们进行补充处理，半成品或具有酸性（在酸性介质中磺化或生成酚醛清漆树脂），或具碱性（例如 ω -磺化的结果），都需要调节其酸度。

对于强酸性产品，最常用氨水、氢氧化钠或碳酸钠进行中和。其中碳酸盐用于从粗蒽或蒽所制得的磺化烃型合成鞣剂。用碳酸钠中和这类合成鞣剂时，冷却后即生成脆性固体物质，不必干燥，即可输出，供皮革厂使用。

胶原吸附合成鞣剂，在有铵离子存在时，比在有钠离子存在时更强烈，因此常用氨水来调节酸度。

在鞣制过程中，使合成鞣剂保持稳定的 pH 值是很重要的。因为胶原吸附合成鞣剂与吸附其它各种鞣剂一样，是与反应介质的 pH 值有关的。当 pH 值提高时，胶原对合成鞣剂和植物鞣剂的吸附都要减少。用鞣剂鞣制时，溶液中常含有磺酸及其盐的混合物，为了减小这种情况对胶原吸附合成鞣剂的影响，常在鞣制过程中，将弱有机酸及其盐的混合物加入溶液中以构成缓冲系统，使游离酸或碱不致影响溶液的 pH 值。为此目的，常于溶液中加入醋酸及其盐（最好是它的铵盐）。

合成鞣剂可制成液体或固体。制成固体产品，可采用各种方法脱水，特别是在液膜设备中蒸发，制成块状，并加以粉碎；采用喷雾干燥法可制成粉状；采用盐析法，并应用螺旋压

榨机则可以制成小块状产品。

1.2.2 芳香族合成鞣剂的鞣制作用

1.2.2.1 不含磺酸基的酚类化合物的鞣制作用

为了研究不溶于水的酚类化合物的鞣制作用，先把它们溶解于各种有机溶剂，如乙醇或丙酮中。鞣制分为两步进行。先在有机溶液中所研究的化合物溶液浸渍裸皮，然后把皮移入水中。在浸入真皮中的乙醇或丙酮被水取代后，即发生鞣制效果。可按裸皮的收缩温度和体积成型加以定量鉴定。利用这样的方法，就可以研究结构中不含磺酸基的芳香族羟基化合物的鞣制作用，见表 1-3。

表 1-3 仅含酚羟基的芳香族基化合物与胶原的反应

化合物	绵羊皮样的收缩温度/℃	绵羊皮样的体积质量/(g/cm ³)	化合物	绵羊皮样的收缩温度/℃	绵羊皮样的体积质量/(g/cm ³)
苯酚	64	1.06	邻苯三酚	64	1.10
邻苯二酚	66	1.07	α -萘酚	66	0.80
间苯二酚	66	1.10	β -萘酚	65	0.50
间苯三酚	66	1.07	对羟基联苯	64	1.03

注：原始裸皮的体积质量为 1.16g/cm³，收缩温度为 63℃。

从表 1-3 的数据可以看出：

①不管羟基的数目多少和排列如何，各种单环酚都没有鞣性；这是由于氢键的键能均较小，一般在 8.374~37.693kJ/mol 之间，裸皮与酚类间形成的氢键，不可能总保持较大的强度。因此，所有的单环酚，不论其羟基数及排列如何，均较易被水洗出而不显示鞣制效应。

②双环对羟基联苯，其组成中仅含 1 个羟基，无鞣性；而双环 α -萘酚和 β -萘酚同样只含 1 个羟基，但体积成型能力都相当大，只是收缩温度没有提高。可见为使多环酚具有充分的鞣皮能力，其结构中至少应含两个羟基。

蛋白质和酚类化合物的相互作用，是由于生成两种键的结果：共价键和分子间键（主要是氢键）。

酚类合成鞣质及植物鞣质的鞣制，经常在弱酸性介质中进行。因为酚羟基的离解只在 pH 值大于 8 时才能发生，而在上述鞣制条件下是不会离解的。因此，酚和蛋白质的碱性基之间生成盐式（离子型）化合物是不可能的。

另一方面，用酚类化合物鞣制的革样，经水-丙酮混合液多次处理，可以从革样中抽提出大部分结合的酚类鞣质，经处理后革样完全丧失了鞣制革样的性能，其收缩温度相当于裸皮的收缩温度，干燥后即失去其多孔性而呈胶朊态。如果酚类鞣剂的鞣制是共价键结合，则在丙酮等有机溶剂处理后就不会被抽提出，也不会被破坏。可见，用酚类化合物进行鞣制时，共价结合并不具有决定性的意义。

根据上述观察，可以得到这样的结论，即酚型化合物的鞣制效应，不会以两个或多数共价键在胶原结构各成分间桥联几个蛋白质分子链。但以甲醛或苯醌进行鞣制时，则可以产生这样的桥键：

