



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

皮革化工材料学

周华龙 何有节 主编



科学出版社

www.sciencep.com

(TQ-1109.0101)



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

皮革化工材料学

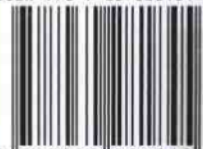
高等教育出版中心

010-64002239

chem@mail.sciencep.com

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-028184-5



9 787030 281845 >

定 价: 45.00 元

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

皮革化工材料学

周华龙 何有节 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。全书共5章,分别为合成鞣剂、表面活性剂、皮革加脂剂、涂饰剂、制革助剂,内容包括上述五大类皮革化工专用材料所涉及的合成理论与方法、材料的构效关系、合成工艺路线、重要影响因素和控制参数等。本书注重理论联系实际,便于学生在学习时对照和理解;强化皮革化工材料结构设计与应用性能的关系,为今后从事皮革化工材料或制革的生产管理和技术开发奠定良好的基础。

本书可作为高等院校轻化工程专业(制革、皮革商贸和革制品设计)本科生的教材和研究生的参考教材,也可作为制革方向专科生、非制革方向(如精细化工类专业)本科生的参考教材,还可供从事皮革化工材料与制革的科研人员、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

皮革化工材料学/周华龙,何有节主编. —北京:科学出版社,2010.7

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-028184-5

I. 皮… II. ①周…②何… III. ①皮革-化工材料-高等学校-教材
IV. ①TS529

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 124812 号

责任编辑:赵晓霞 王国华 / 责任校对:张 琪

责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencecp.com>

北京市农林印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 7 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 7 月第一次印刷 印张:24 3/4

印数:1—3 000 字数:495 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

制革生产过程实际上是将“皮”制成“革”的复杂而冗长的物理、化学处理过程。在制革过程中,要使用大量的化学制剂,对于主要功能是为制革服务的化学制剂,习惯上称之为皮革化工材料。按制革过程,可将皮革化工材料分为鞣剂(鞣前助剂、无机鞣剂、合成鞣剂、植物鞣剂)、加脂剂、表面活性剂、涂饰剂、制革助剂。

皮革化工材料与成革性能的优劣密切相关,因此,皮革化工材料在皮革生产过程中占有极为重要的地位,已经形成一个产品系列化且相对完整的精细化工分支。目前,在制革生产的过程中所使用的皮革化工材料是否环境友好是制革行业能否可持续发展的关键,“绿色环保”已成为皮革化工材料发展的必由之路。

《皮革化工材料学》作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,为进一步提高制革专业教学水平、加快人才的综合培养创造了条件。该书内容丰富,共分五章:合成鞣剂、表面活性剂、皮革加脂剂、涂饰剂、制革助剂,不仅对各种皮革化工材料的合成原理做了较深入的阐述,同时也对现代皮革化工材料的生产实践,特别是对我国皮革化工材料研发的开创性成果和理论做了介绍;并且在“制革助剂”一章突出了助剂的构效关系。书中对绿色环保、再生资源的利用也给予了充分重视。该书反映了该领域的科研成果和技术进步,而且在编写思路、编写内容与编写方式上均令人耳目一新,可见编者为编撰该书花费了大量心血和精力,令人钦敬。

制革生产所用的化工材料的生产原理、性能及应用工艺技术是从事制革生产、皮革化工材料研发工作者所必备的基础知识。该书有益于制革专业学生和制革行业工程技术人员加深对皮革化工材料的理解,希望它能够在未来皮革化工材料的生产和研发方面发挥更好的促进作用。

李 英

2010年2月28日于昆明

前 言

经过多年的发展,皮革化工材料取得了长足的进步,已形成一个完整的精细化工材料分支。皮革化工材料在很大程度上决定了最终革制品的质量和风格。随着制革行业的发展,人们对皮革化工材料的品种和性能提出了更高的要求。

本书是为适应当前的教学改革需要,以培养专业人才为目的,以行业发展为核心而编写的。在编写过程中,参考了国内外相关文献和近年最新科技成果资料,认真总结前人经验,悉心吸纳文献资料精髓,并融入了编者的长期专业实践与体会。本书共5章,分别为合成鞣剂、表面活性剂、皮革加脂剂、涂饰剂、制革助剂,内容包括上述五大类皮革化工专用材料所涉及的合成理论与方法、材料的构效关系、产品制备方案路线、重要影响因素和控制参数等。本书注重理论联系实际,便于学生在学习时对照和理解,进而初步掌握皮革化工材料结构设计与应用性能的关系,为今后从事制革或皮革化工材料的生产管理和技术开发打下良好的基础。本书的内容对于从事皮革化工材料研制开发的科研和工程技术人员具有重要的参考与借鉴作用。

根据长期的教学和科研实践经验,编者认为当今专业发展越来越系统、分工越来越明确、配套教材日趋系列化,所以在本书编写过程中,为了突出重点,在内容取舍方面,对一些历史遗留的似是而非甚至以讹传讹的内容做了细致的筛选,尽量不重复鞣制化学、制革工艺、染整工艺、产品检验分析等内容,对于材料应用的内容仅简要介绍,不详细讨论,而且对皮革生产中的非专用材料也未列入。本书对于经过应用论证确有优良性能的新材料以及新的合成方法做了适当的介绍,希望能对推动制革清洁化生产技术的发展起到促进作用。

本书由周华龙、何有节任主编,全书的统稿、审校工作由周华龙完成。各章的编写分工如下:四川大学周华龙编写第1章(其中1.7节由中国科学院成都有机化学研究所陈华林和刘白玲编写,1.9节由何有节编写)和第3章;江南大学许虎君编写第2章;四川大学李正军编写第4章;四川大学程海明、彭必雨编写第5章(5.2、5.5、5.6三节由彭必雨编写)。

张扬教授和温祖谋教授对全书进行了认真细致的审阅,李英教授为本书作序并进行专业指导,他们都提出了许多宝贵建议,在此,表示最诚挚的感谢!

在本书编写过程中,科学出版社、四川大学教务处和轻纺与食品学院、皮革行业各方面的专家和朋友们给予了大力支持及帮助,四川大学生物质与皮革工程系邹永鹏、于华东、孙敬豪、张雪梅、朱正鑫、游尚飞、李青飞等同学也给予了大力协

助,在本书出版之际谨对他们的关心和支持一并表示最诚挚的感谢!编写本书时参考了大量文献资料,因篇幅所限未能一一列出,在此特别说明,并向这些文献的作者致以最诚挚的谢意!

由于编者水平有限,书中疏漏和谬误之处在所难免,敬请各位专家、读者批评指正。

编 者

2010年2月28日于四川大学

目 录

序

前言

第 1 章 合成鞣剂	1
1.1 概述	1
1.1.1 合成鞣剂的定义与作用	1
1.1.2 合成鞣剂的分类	2
1.2 芳香族鞣剂	2
1.2.1 合成芳香族鞣剂的主要原料	2
1.2.2 合成芳香族鞣剂的基本反应与影响因素	7
1.2.3 芳香族鞣剂的典型结构与性能	21
1.2.4 典型芳香族合成鞣剂的制备	27
1.2.5 木素磺酸(盐)合成鞣剂的制备	39
1.2.6 特殊芳香族合成鞣剂	42
1.3 脂肪族鞣剂	45
1.3.1 烷基磺酰氯鞣剂及其鞣性	45
1.3.2 天然油脂鞣剂及其鞣性	49
1.3.3 戊二醛与改性戊二醛鞣剂	56
1.4 氨基树脂鞣剂	58
1.4.1 尿素-甲醛缩聚树脂鞣剂(UF)	58
1.4.2 三聚氰胺-甲醛缩聚树脂鞣剂(MF)	62
1.4.3 双氰胺甲醛树脂鞣剂	65
1.5 乙烯基共聚物树脂鞣剂	66
1.5.1 聚(甲基)丙烯酸树脂鞣剂	66
1.5.2 聚(甲基)丙烯酸树脂鞣剂改性	69
1.5.3 两性丙烯酸酯树脂复鞣剂	73
1.5.4 聚苯乙烯-马来酸酐树脂鞣剂	74
1.5.5 其他乙烯基类的树脂鞣剂	76
1.6 聚氨酯树脂鞣剂	77
1.6.1 PU 合成的原理与特点	77
1.6.2 制备水分散性 PU 树脂的基本原料与工艺	78

1.6.3 PU 离聚体的分散特性	82
1.6.4 羧酸型乳液的稳定性与羧基及成盐剂的关系	85
1.7 超支化聚合物树脂鞣剂	90
1.7.1 超支化聚合物概述	90
1.7.2 超支化聚合物的性能特点	90
1.7.3 超支化聚合物的合成	92
1.7.4 超支化聚合物结构的表征	95
1.7.5 超支化聚合物作为皮革复鞣剂的应用	95
1.8 其他合成鞣剂	98
1.8.1 噁唑烷鞣剂	99
1.8.2 有机磷鞣剂	101
1.8.3 糠醛鞣剂	102
1.8.4 填充型树脂	104
1.9 改性铬鞣剂	106
1.9.1 有机材料改性铬鞣剂的分类	106
1.9.2 含铬合成鞣剂的合成原理及其结构与性能	107
1.9.3 高吸收铬鞣剂的改性原理及其制备	112
1.9.4 不浸酸铬鞣剂的合成原理及其制备	114
1.9.5 有机材料改性铬鞣剂的应用	116
思考题	117
第 2 章 表面活性剂	118
2.1 表面活性剂的基本概念	118
2.1.1 表面活性剂的定义	118
2.1.2 表面活性剂的分类	118
2.2 表面活性剂水溶液的性质	121
2.2.1 表面活性剂的溶解度与温度的关系	121
2.2.2 表面吸附和表面活性	122
2.2.3 表面活性剂在水中的聚集状态	123
2.2.4 混合表面活性剂溶液的复配规律	125
2.3 表面活性剂的基本作用	126
2.3.1 润湿与渗透	126
2.3.2 分散体系	129
2.3.3 增溶作用	132
2.3.4 洗涤去污作用	132
2.4 表面活性剂品种	134

2.4.1 阴离子表面活性剂	134
2.4.2 阳离子表面活性剂	142
2.4.3 两性表面活性剂	146
2.4.4 非离子表面活性剂	151
2.4.5 特种与新型表面活性剂	157
2.5 表面活性剂的环境安全性	162
2.5.1 表面活性剂的毒理性质	163
2.5.2 表面活性剂的生物降解性	164
思考题	166
第3章 皮革加脂剂	167
3.1 概述	167
3.1.1 皮革的加脂与加脂剂	167
3.1.2 加脂剂的基本组成与作用	168
3.1.3 加脂剂的分类方法及种类	169
3.1.4 加脂剂与表面活性剂	169
3.2 加脂剂的油脂成分	170
3.2.1 天然油脂及其衍生物	170
3.2.2 烃类有机合成材料	178
3.2.3 有机硅、氟及聚合物加脂材料	181
3.3 阴离子型加脂剂	183
3.3.1 羧酸基加脂剂	183
3.3.2 硫酸酯基加脂剂	185
3.3.3 磺酸基加脂剂	190
3.3.4 磷酸酯基加脂剂	213
3.4 阳离子型加脂剂	217
3.4.1 阳离子型加脂剂的基本介绍	217
3.4.2 外加阳离子型表面活性剂复配法	218
3.4.3 阳离子活性基合成方法	218
3.4.4 阳离子型加脂剂的复配	222
3.4.5 阳离子型加脂剂的性能特点	223
3.5 两性型加脂剂	223
3.5.1 直接外加复配型	224
3.5.2 两性活性组分的制备	224
3.5.3 两性型加脂剂的性能特点	226
3.6 非离子型与其他类型加脂剂	226

3.6.1	非离子型加脂剂	226
3.6.2	其他类型加脂剂	227
3.7	加脂剂组分的构效关系及其复合	229
3.7.1	加脂剂油成分的构效关系	229
3.7.2	加脂剂乳化成分的构效关系	231
3.7.3	加脂剂其他成分对加脂效果的影响	233
3.7.4	加脂剂组分的复合及基本原则	234
3.7.5	加脂剂对成革质量的影响	236
3.7.6	加脂剂发展的新趋势	242
	思考题	243
第4章	涂饰剂	244
4.1	概述	244
4.1.1	皮革的涂饰	244
4.1.2	涂饰的方式和基本质量要求	245
4.1.3	涂饰剂的分类	246
4.1.4	涂饰剂的发展方向	247
4.2	丙烯酸树脂	247
4.2.1	丙烯酸树脂乳液的合成原理	247
4.2.2	丙烯酸树脂的结构与性能	254
4.2.3	丙烯酸树脂乳液的改性技术	259
4.3	PU 树脂	267
4.3.1	水性 PU 的合成原理	267
4.3.2	PU 离聚体的水分散行为	272
4.3.3	PU 的结构与性能	277
4.3.4	水性 PU 的改性技术	282
4.4	硝化棉光亮剂	288
4.4.1	NC 光亮剂的分类和组成	289
4.4.2	NC 光亮剂的制备工艺	291
4.4.3	NC 光亮剂的性能及影响因素	294
4.5	蛋白质成膜物	295
4.5.1	蛋白质成膜物的分类	295
4.5.2	酪素的结构与基本特性	297
4.5.3	酪素的改性技术	298
4.5.4	明胶的结构与基本特性	301
4.5.5	明胶的改性技术	302

4.6	复合树脂	303
4.6.1	复合树脂的基本组成	303
4.6.2	复合树脂的制备与性能	304
4.7	涂饰助剂	304
4.7.1	交联剂	305
4.7.2	蜡乳液	309
4.7.3	有机硅手感剂	312
4.7.4	填料	316
4.7.5	消光剂	318
4.7.6	补伤剂	319
4.7.7	增稠剂	319
4.8	涂饰着色剂	320
4.8.1	颜料	320
4.8.2	金属络合染料	323
4.8.3	着色剂的制备方法	323
	思考题	325
第5章	制革助剂	326
5.1	概述	326
5.1.1	制革助剂的分类	326
5.1.2	制革助剂的基本功能和作用	326
5.1.3	制革助剂的发展概况	327
5.2	酶制剂	327
5.2.1	酶学基础	327
5.2.2	酶制剂生产简述	328
5.2.3	酶与皮内主要成分的作用	331
5.2.4	制革常用蛋白酶及其性质	337
5.2.5	制革常用脂肪酶及其性质	340
5.2.6	酶在制革中的应用及商品制革用酶制剂	340
5.3	浸水助剂	344
5.3.1	浸水助剂的结构和分类	345
5.3.2	浸水助剂作用机理	345
5.3.3	浸水助剂发展方向	346
5.4	皮革脱脂剂	347
5.4.1	脱脂剂的结构和分类	347
5.4.2	脱脂剂作用机理	347

5.4.3 脱脂剂发展方向	349
5.5 浸灰助剂	349
5.5.1 脱毛、浸灰助剂的分类与作用	349
5.5.2 通用类浸灰助剂	350
5.5.3 脱毛类助剂	350
5.5.4 增大石灰溶解度及提高灰液稳定性类助剂	350
5.5.5 抑制灰皮过度膨胀类助剂	351
5.5.6 松散胶原纤维类浸灰助剂	352
5.5.7 清洁化脱毛、浸灰工艺	352
5.6 脱灰剂	353
5.6.1 常用脱灰剂的性能和特点	353
5.6.2 无铵脱灰剂	354
5.6.3 CO ₂ 气体脱灰	355
5.7 浸酸、铬鞣助剂	355
5.7.1 浸酸助剂的功能和分类	355
5.7.2 无盐浸酸助剂	356
5.7.3 蒙固剂	356
5.7.4 提碱剂	357
5.7.5 清洁铬鞣助剂	358
5.8 防腐剂 and 防霉剂	360
5.8.1 防腐剂、防霉剂的结构和分类	360
5.8.2 防腐、防霉的基本原理	361
5.8.3 主要防腐剂、防霉剂	362
5.8.4 皮革防腐剂和防霉剂的发展趋势	363
5.9 染色助剂	364
5.9.1 匀染剂	364
5.9.2 固色剂、增深剂	366
5.10 其他助剂	367
5.10.1 中和剂	367
5.10.2 防水剂	369
5.10.3 柔软剂	373
5.10.4 防绞剂	375
思考题	376
参考文献	377

第1章 合成鞣剂

1.1 概 述

1.1.1 合成鞣剂的定义与作用

早期的合成鞣剂主要是以芳香族化合物合成的混合物,其鞣革性质与天然植物鞣剂相近,可用它代替或部分代替天然植物鞣剂。随着现代化工的飞速发展,皮革化工材料中最有代表性的产品——合成鞣剂(又称复鞣剂),已发展成目前品种最多的皮革专用材料。合成鞣剂一般是以化工生产中的某些有机产品为原料,通过化学反应合成的一种复杂的混合物,其中包括有机化合物和无机化合物,它们是以化学或物理方法与革纤维结合的物质。合成鞣剂因其具有一定的相对分子质量、多种活性基团,在水性条件下使用,可以与革纤维相互作用,产生多种鞣制效应,因而有别于铬粉、栲胶主鞣剂,主要用于皮革的复鞣,即不注重它对皮纤维的收缩温度贡献的大小,而看重它所具有的鞣制效应!

在现代制革生产过程中,尤其是轻革生产中,复鞣已经成为不可或缺的工序。复鞣并非仅为了进一步补充鞣制,提高革内鞣质含量,而是为了提高成革的内在质量以及外在观感,同时也是为了降低废液中 Cr^{3+} 含量以减少其对环境的污染。原料皮(猪、牛、羊等动物生皮)由于存在部位差异,在鞣制过程中都不可避免地产生对鞣料吸收与结合的差异,导致纤维分散程度不同。不同用途成品革,性能要求与风格不同。例如,服装、手套革等需要轻、软、薄,兼具高回弹性和适度的丰满性;同为鞋面革(正装鞋、运动鞋、登山靴与休闲软鞋等),在手感、丰满度、回弹性方面对复鞣的要求也不尽相同。另外,因革自身种类、粒面、层面不同,所需要的复鞣方式或方法差异更大。

复鞣剂的鞣制效应包括:

(1) 补充主鞣的不足,进一步增强革纤维耐化学作用的稳定性。结构与性能不同的复鞣剂,可提高革的耐湿热稳定性,或耐酸碱性、耐汗性。

(2) 借助于加脂剂的作用充分改善纤维的分散性,增强革身的回弹性;利用复鞣剂分散填充在纤维间的物理形态不同,减少部位差异,解决松面现象,使整张革的物理性能趋于均一,提高成革的出裁率和革质量等级。

(3) 利用复鞣剂具有的化学结合性,增强革身强度,同时结合工艺改善粒面外观,使粒面平细或更加紧实。

(4) 改善革纤维组织分散状态,使纤维更加挺括,有利于磨革起绒平整性,能

使粒面伤残较重的革也能获得合理的利用,从而提高成革价值。

(5) 调整或改变革纤维的表面电荷,为后续的染色、加脂材料的分散渗透提供方便,甚至减少原料用量,降低生产成本。

(6) 复鞣填充后革的成型性能好,有助于涂饰,以便遮盖某些粒面伤残,或通过压花操作获得清晰的压花图案,有助于涂饰后整理工序的进行。

1.1.2 合成鞣剂的分类

制革厂在准备工段和铬鞣工段,针对不同品种的皮,采用相对统一的方案处理的基本加工方式日趋明显。但通过复鞣剂复鞣加工,可在相当程度上赋予革身丰富多变的特点,其价值已为制革工作者所熟知。因此,学习复鞣剂有关知识非常重要。

无论是制备过程所涉及的化学反应或其本身的化学组成和结构,还是制革生产使用时具有的特性,合成鞣剂的种类都比较多。因此,有必要对品种众多的合成鞣剂进行分类。分类的方法有多种,可以按照产品用途、产品电荷、亲水基团、原料来源、合成方式、化学组成和结构特征等分类,但各种方法的侧重点不同,不能准确、完整地表述某种鞣剂的全部特性。此外,目前生产和市场上的合成鞣剂品种多、变化快,要想用一种分类名称就能够表明一种合成鞣剂的基本组成、确切的合成路线、具体的产品性能,几乎是不可能的。综合比较,还是以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。

(1) 芳香族类:①辅助型合成鞣剂;②代替型合成鞣剂;③特殊性能的合成鞣剂。

(2) 脂肪族类:①烷基磺酰氯鞣剂;②天然油鞣剂;③戊二醛和改性戊二醛鞣剂。

(3) 氨基树脂类:①脲醛树脂鞣剂;②三聚氰胺树脂鞣剂;③双氰胺树脂鞣剂。

(4) 乙烯基聚合物树脂类:①聚(甲基)丙烯酸树脂鞣剂;②苯乙烯-马来酸酐(顺酐)树脂鞣剂;③顺酐-丙烯酸等多元树脂鞣剂。

(5) 特殊聚合类树脂鞣剂类:①聚氨酯树脂鞣剂;②超支化树脂鞣剂。

(6) 其他合成鞣剂类:①噁唑烷鞣剂;②糠醛鞣剂;③四羟基磷鞣剂;④填充材料。

1.2 芳香族鞣剂

1.2.1 合成芳香族鞣剂的主要原料

制备合成鞣剂需使用多种有机和无机原料。最常用的有机原料有芳烃(萘、蒽)、各种含羟基的芳香族化合物、木素磺酸(盐)、醛类、尿素、各种有机酸(盐)等;无机原料有发烟硫酸、硫酸或及其他酸的盐类、亚硫酸盐、碱类(氢氧化钠、纯碱、氨

水)等。

制备芳香族鞣剂的原料多为各种酚类化合物,少量为不含羟基的芳香族化合物。例如,单环的苯酚、甲酚和二甲酚,多环的萘酚、甾,不带羟基的萘、蒽(包括菲)。

1. 单环芳香族酚

常见的单环芳香族酚的性质如表 1-1 所示。

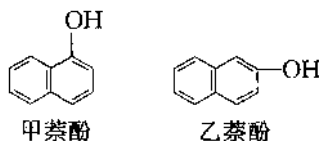
表 1-1 常见的单环芳香族酚的性质

名 称	分子式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(15℃)	外 观
苯酚	C_6H_5OH	42~43		1.07	无色的固体结晶
甲酚	$C_6H_4(CH_3)OH$			1.04	无色液体
二甲酚	$C_6H_3(CH_3)_2OH$		200~220	1.035	浅黄到深棕的油状液体
间苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	109~110	280~281	1.385	无色棱形和片状晶体
混合酚			240~300		

2. 多环芳香族酚

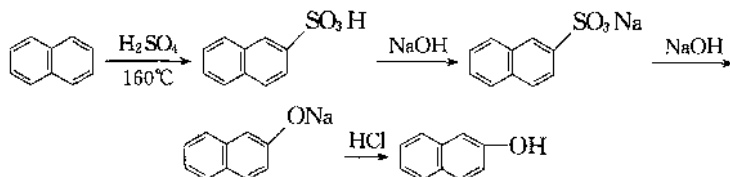
除单环酚类外,制备合成鞣剂也常用含羟基的双环芳香族化合物,其中主要是 α -萘酚(甲萘酚)或 β -萘酚(乙萘酚)、4,4'-二羟二苯基砒、2,4'-二羟二苯基砒。

1) 萘酚



煤焦油中含有少量的 β -萘酚,它是一种稠环酚。

α -萘酚或 β -萘酚可以由 α -萘磺酸或 β -萘磺酸分别与苛性碱在 300~320℃ 熔融后用硫酸或盐酸酸化制得。反应方程式为



制备合成鞣剂所用的工业萘酚是一种粉状或鳞片状的灰色物质,杂质质量分数为 1.3%~1.5%。与空气接触,或储存时间太长,颜色会变深。甲萘酚的相对密度为 1.324(4℃),熔点为 96℃,沸点为 294℃;乙萘酚的相对密度为 1.317(4℃),熔点为 111~113℃,沸点为 294~286℃。两者均能升华,稍溶于水,易溶于乙醇、乙

醚、氯仿和碱性溶液。

2) 二羟二苯砒

在制备合成鞣剂时,常使用二羟二苯砒类化合物作原料。它是单环酚磺酸化的缩聚物,其中的酚环彼此以砒基($-\text{SO}_2-$)连接,因有邻甲酚、间甲酚、对甲酚和二甲酚的异构体,形成砒异构体。这种化合物的特点是在氧化还原过程中具有较高的稳定性,是制备白色革和浅色革的合成鞣剂时常用的重要原料,由它们制成的合成鞣剂具有优良的耐光性能。

二羟二苯砒是一种白色、有光泽的针状或片状晶体,几乎不溶于冷水,而在热醇、苛性碱中溶解性良好。4,4'-二羟二苯砒分子中羟基的离解常数比苯酚分子中羟基的离解常数大150~300倍。在生产中制备4,4'-二羟二苯砒,按磺化温度分为低温法(温度不超过160℃)和高温法(温度为170~180℃)。在实际的生产中,习惯将磺化的苯酚直接升温加热,在150~160℃反应4~6h,苯酚与硫酸的物质的量比为(2.0~2.5):1。

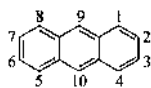
工业产品含4,4'-二羟二苯砒70%~80%(质量分数,下同)、2,4-二羟二苯砒10%~30%、砒的其他异构物1%~2%、苯酚4%以上、树脂状杂质2%。产品的熔点为200~235℃(纯品为249℃)。其中的杂质可使4,4'-二羟二苯砒的熔点降低,使生产时操作变易。为了制成白色或浅色的成品,可将产品溶于碱溶液中,然后沉淀,即可把成品分离出来。最后,再进行蒸气处理,将析出的晶体砒过滤。

3. 不含羟基的芳香族原料

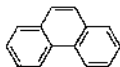
制备合成鞣剂,除单环酚类和二环羟基芳香族化合物及其混合物外,还使用完全不含羟基或羟基含量很少的稠环化合物,其中最重要的是粗蒽和萘。

1) 粗蒽

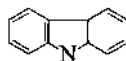
粗蒽是煤焦油在270~360℃蒸馏时,将馏分蒽油[含蒽18%~30%(质量分数)]冷却后析出的晶体沉淀。粗蒽中最重要的组分是蒽及其异构物菲,及含氮杂环化合物咔唑。



蒽

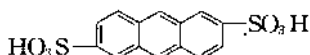


菲



咔唑

在粗蒽中,这些化合物的相对含量变化范围较大。有过量硫酸存在,并在125~135℃下,蒽和硫酸反应生成蒽磺酸:



菲反应(100℃)生成三种菲磺酸,咔唑也容易被磺化: