

徐士弘

蒋廷方

李英

哈笃寅

编

合成鞣剂

轻工业出版社

合 成 鞣 剂

徐士弘 蒋廷方 李 英 哈笃寅 编

轻工业出版社

内 容 简 介

本书内容包括各种合成鞣剂生产所用的原材料，合成的基本原理和方法，成品的分析和检验，鞣质与胶原反应的机理，以及在皮革生产上的使用和效果。内容简明扼要，理论与实际密切结合，可供皮革化工厂、皮革厂和有关的科研、教学单位的工程技术人员、工人、教师和学生参考。

合 成 鞣 剂

徐士弘 蒋廷方 李 英 哈笃寅 编

轻 工 业 出 版 社 出 版

(北京阜成路8号)

轻工业出版社印刷厂印刷

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：8 字数：175千字

1986年5月 第一版第一次印刷

印数：1—2,500 定价：1.70元

统一书号：15042·1978

前 言

自本世纪初期，德国首先研制出作为商品的合成鞣剂以来，在近七十年左右的时间里，合成鞣剂的品种、数量、使用范围，都有很大的发展。合成鞣剂在制革工业中的使用，对提高产品质量，改进生产工艺，促进生产的发展，都起着重要的作用。实践表明，合成鞣剂不仅可以作为鞣剂，还兼有其他方面的性能；不但可用于植物鞣革，而且也可用于矿物鞣革，例如用作分散、漂白、匀染、中和、复鞣、填充等。现在，合成鞣剂的涵义、范围都早已超出了初期只限于鞣革性能与植物鞣剂相近，或者能代替植物鞣剂的那些合成产品。近代国外的制革生产，普遍采用各种结合鞣法，很少以传统的植鞣或铬鞣单独进行生产，大都通过预鞣或复鞣的方式，引入其他鞣剂成分，从而丰富成革的性能，提高成品等级。化工基础较好的国家，基本上都形成了自己的合成鞣剂的配套产品，合成鞣剂已成为近代制革生产中极为重要的化工材料。

我国合成鞣剂的研制与生产，是在解放后才开始发展起来的。在制革与皮化工作者的辛勤劳动中，从无到有，研制成了多种辅助性与代替性合成鞣剂，初步建立起我国自己的合成鞣剂的生产体系。但与国外相比，不论是在数量、品种方面，还是在质量、配套方面，都存在较大的差距，应用范围也不广。树脂鞣剂则尚处于研制与试用的过程中。

为了促进我国合成鞣剂与树脂鞣剂的研制和发展，提高

产品质量，扩大其品种和应用，我们根据国外有关书刊和近期的资料，写成此书，供皮化与皮革工作者参考。

全书共分六章：第一章概述；第二章合成鞣剂的化学结构及性质；第三章合成鞣剂的组成和性质的研究方法；第四章合成鞣剂在制革中的应用；第五章合成鞣剂的生产；第六章树脂鞣剂及其在制革生产中的应用。

本书由成都科技大学徐士弘教授，蒋廷方、李英讲师和北京市皮革工业研究所哈笃寅工程师共同编写。限于我们的业务水平和实践经验有限，书中缺点和错误在所难免，敬希读者指正。

编者

1983.12

目 录

第一章 概述	1
一、合成鞣剂的范围与分类	2
二、生产合成鞣剂所用的原料	6
第二章 合成鞣剂的化学结构及性质	25
一、芳族磺酸型合成鞣剂与胶原的反应.....	26
二、不含磺酸基的酚类化合物的鞣制作用	31
三、含磺酸基和酚羟基的多环芳族化合物的鞣制 作用	42
四、在磺酸中分散的羟基芳族化合物产品的鞣制 作用	44
五、合成鞣剂和无机鞣剂的混合物的鞣制作用	46
六、羟基芳族化合产生聚砜型缩合物的鞣制作用	47
七、以 β -萘酚磺酸缩合物为基础的合成鞣剂.....	47
八、合成鞣剂的结构与特性之间的关系.....	56
九、各种环状化合物和连接桥对合成鞣剂的影 响	68
十、合成鞣剂通过氧化提高的鞣制作用.....	70
第三章 合成鞣剂的组成和性质的研究方法	72
一、定性分析.....	72
二、鞣质总含量的测定方法.....	73
三、鉴定鞣制效应的分析方法	75
四 合成鞣剂的组成及其性质的研究	83

五、合成鞣剂化学结构的测定	89
六、合成鞣剂的胶溶性能的测定	92
七、合成鞣剂所鞣革样的性能研究	92
八、合成鞣剂的性能评价	97
第四章 合成鞣剂的生产	99
一、合成鞣剂的生产流程及其原理	99
二、各种合成鞣剂的生产	113
三、污水净化与安全技术	182
第五章 合成鞣剂在制革中的应用	186
一、辅助型合成鞣剂的应用	187
二、代替型合成鞣剂的应用	193
三、鞣制-加油合成鞣剂的应用	197
四、鞣制-染色合成鞣剂的应用	197
五、在皮内合成的鞣剂	198
第六章 树脂鞣剂在制革生产中的应用	203
一、氨基树脂鞣剂	203
二、环氧树脂	235
三、某些乙烯基型聚合物	238
主要参考文献	248

第一章 概 述

合成鞣剂是用有机化学合成的方法所制成的鞣剂。“鞣剂”就是鞣制的药剂，英文是“Tannin agent”，也有人称“鞣料”，英文是“Tannin material”，从化学成分上来说，鞣剂包括鞣质和非鞣质。“合成鞣剂”英文是“Synthetic tannin”复合起来，简称为“Syntan”，西文中都用这一词来称呼合成鞣剂。俄语中虽有“Синтетические дубитель”一词，也同样常用“Синтдн”；德语中虽有“Synthetisch Gerbstoff”一词，但也常用“Syntan”；日语则直接音译为：“シンタン”。

怎样才能算作鞣制？比较科学的解释是：使各种化学成分和结构不相同的鞣剂渗入皮内，并与胶原的各种官能团发生化学反应而产生下述鞣制效应：

1. 提高裸皮的收缩温度；
2. 减小裸皮在水中的肿胀度；
3. 提高湿革的抗张强度；
4. 提高裸皮耐热、耐酶、耐化学试剂作用的能力；
5. 减小裸皮的显微构造成分(纤维束、纤维、原纤维)间的粘结性；
6. 减小干燥时革的体积、面积和厚度的收缩度，增大干燥后革的疏松性。

综合上述裸皮的变化，就显示了鞣制过程的效应。这种说法，是目前比较科学的定义。

皮革生产中所用的鞣剂种类繁多，概括起来，可分为无

机鞣剂和有机鞣剂两大类。无机鞣剂主要是无机盐类，最常用的是铬盐，其次为锆盐、铝盐、钛盐等；有机鞣剂中，又分天然植物鞣剂和合成鞣剂。本书只讨论合成鞣剂。

一、合成鞣剂的范围与分类

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那类合成产品。目前，合成鞣剂一般是指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，具有一定鞣制效应的复杂的有机混合物。它和其它鞣剂配合使用，可以改进其它鞣剂的性能。因此，合成鞣剂的范围比较宽广。

合成鞣剂种类繁多，其化学组成或结构，及在皮革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。

(一)按原料来源分类

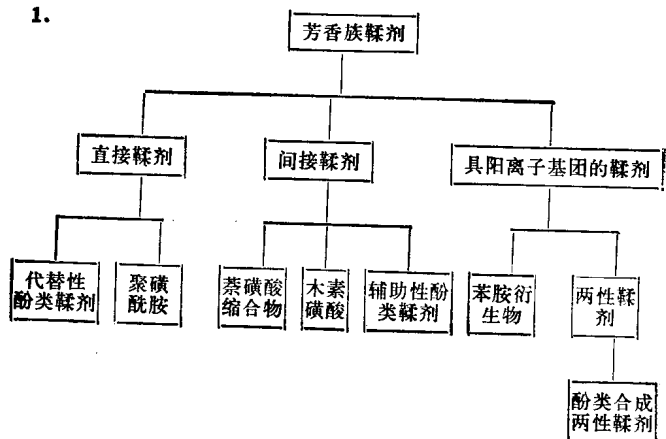
1. 以煤和油页岩的加工产品为原料制得的合成鞣剂。
2. 以石油加工产品为原料制得的合成鞣剂。
3. 从芳族或杂环的有机化合物制得的合成鞣剂。
4. 由上述几种原料配合制得的合成鞣剂。

这种分类法主要反映出合成鞣剂生产的原料路线，但不能确定其皮革技术特征。

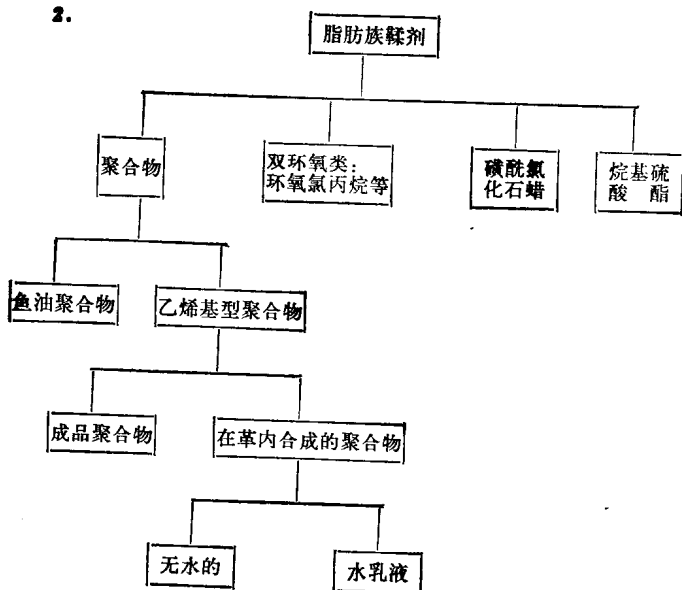
(二)按分子的化学组成和结构特征分类

这种分类法，可把合成鞣剂分为四大类，即1. 芳香族合成鞣剂；2. 脂肪族合成鞣剂；3. 合成树脂类合成鞣剂；4. 醛类和醌类。每一大类又可分成若干小类，分别表示如下：

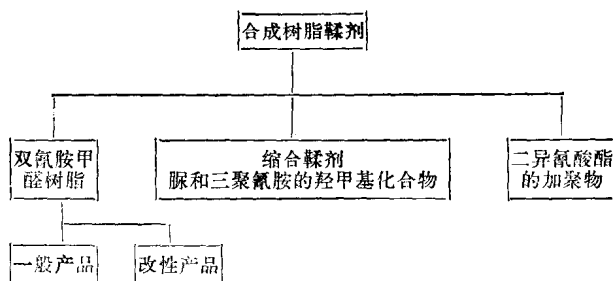
1.



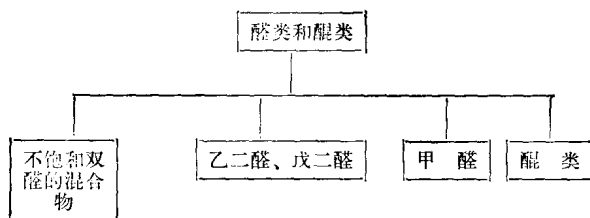
2.



3.



4.



(三)按合成鞣剂的用途(鞣质对皮的鞣透度和 成革 成形能力等)分类

1. 辅助型合成鞣剂 包括蒽醛、萘醛、酚醛等磺酸型合成鞣剂，其鞣制作用主要取决于游离磺酸基或磺酸基和羟基两者，大部分成主价结合。pH 值(分析浓度)为1.5~2.4，盐析率为0~6%，纯度平均为46%，得革率平均为150%，鞣透度平均为20%、pH 值稀释差平均为0.57。

用途：加快鞣制速度，提高鞣液利用率，防止鞣液沉淀，防止长霉，使颜色浅淡，提高吸收油脂的性能。

这类合成鞣剂使革成形不良，成革扁薄，容易发生脆裂，所以不适用于单独鞣制，常与其它鞣剂特别是植物鞣剂混合使用，用量以鞣质计算为总鞣质量的10%左右。

2. 结合型合成鞣剂 主要和植物鞣剂混合应用(大约能代替25%植物鞣质)。这类鞣剂的滴定曲线，在碱性范

围内显示缓冲作用，可见具有类似于植物鞣质的弱酸基；因为它们具有强酸基（磺酸基），可在低 pH 值范围内作为强酸滴定。它们的酸性比辅助性合成鞣剂低（分析溶液 pH 值为 2.4~3.1），对盐溶液较敏感（盐析率平均为 20%），分子量较大，所鞣成革更丰满（得革率平均为 180%、鞣透度平均为 40%）。它们具有和胶原反应的磺酸基、酚羟基、羧基，主要以主价和氢键与胶原结合。

主要用途：加快鞣制作用，增加填充性能，改进颜色，改进油脂吸收量等。

3. 代替型合成鞣剂 这类合成鞣剂具有和植物鞣剂一样的滴定曲线，所具 pK 值为 7~9，在强酸性范围内不会被滴定，分子中只含能促使溶解的少量磺酸基，酚羟基是其显示鞣皮作用的主要基团。分析液的 pH 值为 3.1~3.8，鞣透度平均为 60%，得革率平均为 200%。可部分代替植物鞣剂。

按(三)分类法，是生产上普遍采用的。

国内外生产实践表明，在重革生产中，应用以芳香族化合物（芳烃、酚类）为原料制成的各种合成鞣剂，可以加速植物鞣剂的鞣制过程，提高植物鞣革的质量，降低生产成本。在轻革生产中，由于铬鞣剂填充性能差，加之铬盐贵重，供应紧张，如果以提高用量来促使成革丰满，不但生产成本低，而且会增大废水中铬的含量，给废水处理造成困难。因此，近代铬鞣生产越来越多地采用合成鞣剂。树脂鞣剂（特别是双氰胺树脂）进行预鞣、复鞣和填充，促使皮革各部位质量均匀，从而提高成革的出裁率，并使之有可能由低级原皮，制成高级皮革，如猪皮。应用合成鞣剂和树脂鞣剂来改善猪皮轻革的质量，对于以猪皮为主要原皮的我国，具有较

大的现实意义。

二、生产合成鞣剂所用的原料

制造合成鞣剂，需应用各种有机和无机原料。有机原料有：芳烃(萘、蒽)，各种带羟基的芳族化合物、木素磺酸、醛类、尿素、各种有机酸。无机原料有：硫酸、盐酸、亚硫酸、硫酸或其它酸的盐类、碱类(氢氧化钠、氢氧化钙、氨水等)。

(一)单环芳族原料

制造合成鞣剂所用的最重要原料是各种酚类化合物。最常用的有苯酚、甲酚和二甲酚。制造辅助性合成鞣剂，有时也应用苄基氯($C_6H_5CH_2Cl$)。

1. 苯酚(C_6H_5OH)

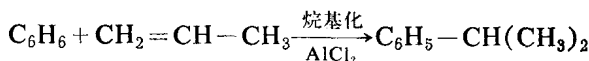
酚类有两大来源：天然酚和合成酚。

天然酚是从煤和木材干馏时得到的。包括炼焦化学和木材干馏所得的酚。在高温焦油的馏分($180\sim 210^\circ C$)——酚油中，含酚 28~40%，其中还含有其它各种各样的酚类，即使经过分离精制后，也难以获得纯净的苯酚。

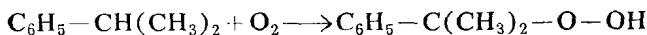
合成酚是以苯为原料制成的。在合成苯酚的方法中，以磺化法和异丙苯法的工业意义较大。

(1)异丙苯法 是以苯和丙烯为原料，同时生产苯酚和丙酮的较新方法。我国已大规模采用此法生产苯酚。生产过程，包括三个基本阶段：

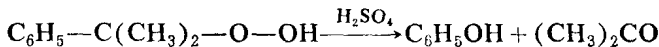
1)用丙烯使苯烷基化制得异丙苯：



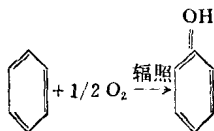
2)用空气中的氧使异丙苯氧化成氢过氧化异丙苯：



3)在有硫酸存在下,氢过氧化异丙苯分解成苯酚和丙酮:

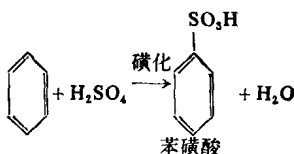


最有远景的新法,是苯直接氧化法:

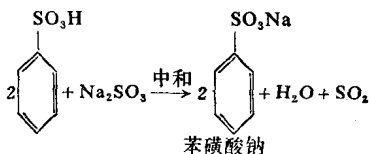


但此法还处于探索阶段。

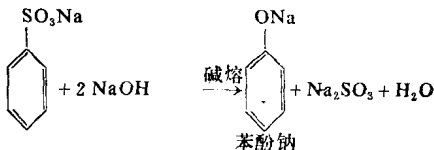
(2)磺化法 主要用浓硫酸在 $120\sim 125^\circ\text{C}$ 将苯磺化成苯磺酸:



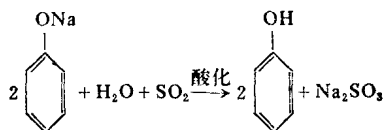
用亚硫酸钠中和,得到苯磺酸钠:



苯磺酸钠与 320°C 熔融的苛性钠作用,即转变成苯酚钠:



用硫酸或上述中和反应中生成的二氧化硫来酸化,就得到苯酚:



此法是比较老的苯酚合成法，生产工艺比较成熟，但不易连续化生产。

纯苯酚是无色的固体结晶，熔点为 $42\sim 43^{\circ}\text{C}$ ，比重 1.07，呈弱酸性，所以俗名石炭酸。在空气中，逐渐变成红色。在有少量氨水、铜、铁存在时，加快变红。苯酚容易和水蒸气馏出，有吸潮性，在室温下可溶解于水（达其重量的 27%），生成完全均匀的液体，继续用水稀释，液体就分成含不同酚量的两层。苯酚腐蚀皮肤，有毒性。

苯酚是制造各种合成鞣剂的基本原料，在合成鞣剂生产中起着重大作用。

2. 甲酚 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$]

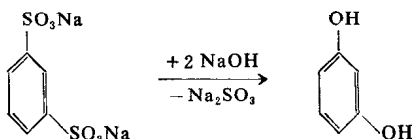
工业用甲酚为邻、间、对三种甲酚的混合物，是从煤焦油中提取的。新提取的甲酚是一种无色液体，比重 1.04，具有特殊气味。

3. 二甲酚 [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{OH}$]

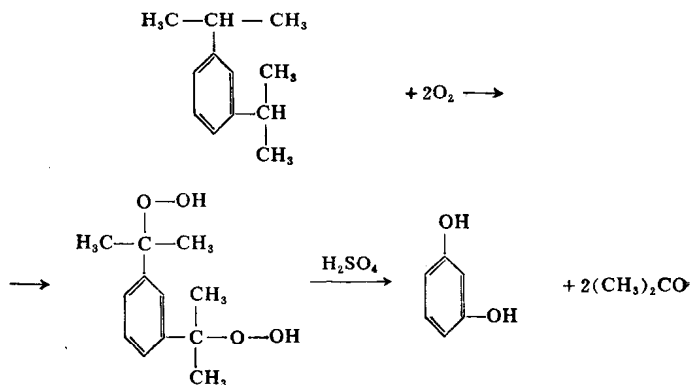
工业用二甲酚是从煤、褐煤、泥煤、沥青、页岩等焦油中提取的，是六种异构体的混合物。先将粗甲酚部分分馏后，收集沸点为 $200\sim 220^{\circ}\text{C}$ 的馏份，即获得工业用二甲酚。它是一种粘滞的油状液体，气味较难闻，颜色为浅黄到深棕，比重在 15°C 时为 1.035，溶解于 10% 氢氧化钠溶液中。二甲酚有毒，能灭菌。其灭菌力超过甲酚 15 倍。二甲酚常和甲酚混合制造合成鞣剂。

4. 间苯二酚 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$]

制造间苯二酚，是用过量的硫酸处理苯，制成间苯二磺酸，然后和苛性钠融熔即得：



另一方法，与从苯制造苯酚的异丙苯氧化法相似，系通过氢过氧化二异丙苯来制备间苯二酚。反应历程表示如下：



反应的第一阶段，二异丙苯受氧的氧化而成二羟基过氧化物，之后，在酸作用下转变成二元酚和丙酮。

间苯二酚呈无色棱形和片状晶体，熔点为 $109\sim 110^\circ\text{C}$ 、沸点 $280\sim 281^\circ\text{C}$ ，比重(15°C)1.285。易溶于水、酒精、醚、甘油中，略溶于苯中，几乎不溶于三氯甲烷。它的水溶液呈微酸性。将间苯二酚加入各种酚(缩合倾向微弱的)中，可以显著地提高其活性。

间苯二酚是制造优质合成鞣剂的贵重原料。由它制成的鞣剂，其鞣性超过植物鞣剂。

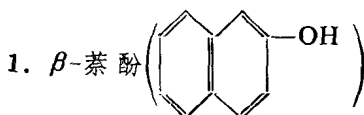
5. 杂酚(各种酚的混合物)

制造合成鞣剂,除用纯苯酚,甲酚的同分异构物的混合物和二甲酚外,也常用杂酚。这种酚是从热处理煤所得底水和上层水提取的。其中含有二元酚的混合物,可用有机溶剂提取。常用的有醋酸乙酯。

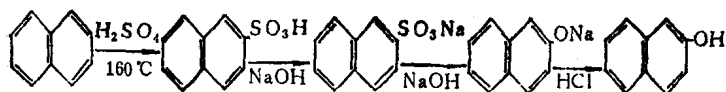
从页岩气化时生成的底水中,可以提出酚的混合物,其主要组份的沸点为 $240\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。混合物中含有二甲基间苯二酚(2,4; 2,5; 4,5; 4,6)甲酚、二甲酚、一元酚及其他化合物。

(二) 含羟基的多环芳族原料

制造合成鞣剂,除单环酚类外,也用含羟基双环的芳族化合物,其中主要是 β -萘酚(乙萘酚)和二羟二苯基砒。



煤焦油中含有少量的 β -萘酚,它是一种稠环酚,是 β -萘磺酸和苛性碱在 $300\sim 320^{\circ}\text{C}$ 熔融后用硫酸或盐酸酸化制得的。



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,含杂质 $1.3\sim 1.5\%$ 。在空气中贮存时间过长,颜色就要变深。比重 $1.217(40^{\circ}\text{C})$,熔点 $122\sim 123^{\circ}\text{C}$,沸点 $285\sim 286^{\circ}\text{C}$ 。能升华,能被水蒸气蒸出。稍溶于水,易溶于乙醇、乙醚、氯仿和碱性溶液中。

2. 含羟基的砒类化合物