

皮革鞣制 工艺学

◆ 林河洲 着 ◆

皮革鞣制 工艺学

作者从事鞣革及涂饰的工艺迄今约有四十年，在诸先进之提携和爱护，尤其是受到昔日锦成企业 白德旺 董事长及合盈（致和）皮革故 林荣 董事长二位前辈的鼓励下，促使作者对制革工艺有了更深的认识与接触。

近年来制革界进步神速，唯独中文参考的书籍依旧欠缺，作者退休之后，亟思把这些年来个人累积的心得与经验写下来与同业分享，让制革工艺更上层楼。为了付诸实现，作者于是开始搜集资料、构思、编写，希望让更多的人了解鞣革工艺的知识及过程。

ISBN 978-986-221-580-7



9 789862 215807 00430

建议分类 科普新知/应用科学

皮革鞣制 工艺学

◆ 林河洲 着 ◆



科普新知類 PB0008

皮革鞣制工艺学

作 者 / 林河洲

责任编辑 / 林世玲

校 对 / 林孝星

图文排版 / 郑维心

封面设计 / 蒋绪慧

发 行 人 / 宋政坤

法律顾问 / 毛国梁 律师

印制出版 / 秀威资讯科技股份有限公司

114台北市内湖区瑞光路76巷65号1楼

电话: +886-2-2657-9211 传真: +886-2-2657-9106

<http://www.showwe.com.tw>

划拨帐号 / 19563868 户名: 秀威资讯科技股份有限公司

读者服务信箱: service@showwe.com.tw

展售门市 / 国家书店 (松江门市)

104台北市中山区松江路209号1楼

电话: +886-2-2518-0207 传真: +886-2-2518-0778

网路订购 / 秀威网路书店: <http://www.bodbooks.tw>

国家网路书店: <http://www.govbooks.com.tw>

图书经销 / 红蚂蚁图书有限公司

114台北市内湖区旧宗路二段121巷28、32号4楼

电话: +886-2-2795-3656 传真: +886-2-2795-4100

2010年09月BOD一版

定价: 450元

版权所有 翻印必究

本书如有缺页、破损或装订错误, 请寄回更换

Copyright©2010 by Showwe Information Co., Ltd.

Printed in Taiwan

All Rights Reserved

國家圖書館出版品預行編目

皮革鞣制工艺学 / 林河洲著. -- 一版. -- 台

北市: 秀威资讯科技, 2010. 09

面; 公分. -- (科普新知类; PB0008)

简体字版

BOD版

参考书目: 面

ISBN 978-986-221-580-7 (平装)

1. 皮革工业

475.2

99015888

序 文

本人从事鞣革及涂饰的工艺迄今约有四十年，蒙诸先进之提携和爱护，尤其是林荣及白德旺两位前辈的鼓励，让我对制革工艺有更深入的认识。鞣革及涂饰的工作除辛苦外，本身有它特殊的技术性，但是这方面的参考书籍却不多，尤其是中文参考书。

近年来皮革界进步神速，唯独中文参考的书籍依旧欠缺，作者退休之后，亟思把这些年来个人累积的心得与经验写下来与同业分享，让我们的制革工艺能更上层楼，为了付诸实现，于是开始搜集资料、构思、编写，希望让更多的人了解鞣革的知识及过程。

本书能顺利完成出版，除了要感谢内人的支持及多位朋友的鼓励外，更要感谢赞助的厂商。

本书若有未尽完善之处，欢迎不吝提供卓见，以作为修订时之参考。

本人的邮电信箱：billylin0316@yahoo.com.tw

现本人正着手编写《皮革涂饰工艺学》，预定2008年底完成，2009年初出版。

林河洲

推荐序

欣逢林河洲老师的《皮革鞣制工艺学》大作品，期盼了数十年，台湾的皮革制造书籍终于有了着落。笔者出生于皮革世家，成长于皮革寮，当时虽有心想继承祖业，但苦于市面上很难找到学习教材，所有一切制革工艺仅能凭着老师傅的口耳相传，知其然而不知所以然。上一代曾经告诉我们，单单为了一张铬粉鞣制工艺，就花了良田三分地的代价才换来一张处方。而如今各位读友都能轻易的从此书上获知，与此相比真是有如天壤之别。

林河洲老师大学毕业后，自1969年就投入制革产业，过去的四十年里，当时之制革工业条件十分简陋，加上资讯缺乏，且高等教育人才投入此行业者少之又少，然而林老师毅然投入做牛做马的日子，无倦无悔，除了南奔北走，一方面伴着国际品牌大厂BASF、Sandoz等国外技师，一方面亲身体验制革操作，不怕累，不怕臭，更不怕苦的学习，并勤作笔记，整理一套制革基础系统来与当时各厂之技术人员分享。于1975~1980年间赴日本学习先进之牛、猪革之制造，及赴瑞士与义大利精研毛革和流行涂饰工艺，日益精进的累积经验，伴随着他在BASF及Sandoz之四十年工作期间，教育训练台湾及大陆、韩国、菲律宾、泰国等各国技术人员，可谓桃李满天下。

笔者从事制革业源自1980年，在上一代的制革厂里，因实习而认识林老师，经他点化才有兴趣投入制革业及帮助本人赴英继续制革之学习。尤其回台后设立德昌皮革厂，林老师亦不离不弃

帮助本公司，对敝公司创业时期之经营帮助甚钜。本人虽然才疏学浅，但基于感恩心情，不怕笔拙，厚颜投文共襄盛举。

德昌皮革制品股份有限公司

董事长 白志祥

序 文 / i

推荐序 / iii

第 1 章 膨胀、界面活性剂及生皮贮藏处理法 / 1

第 2 章 皮的组成和结构 / 15

第 3 章 浸 水 / 21

第 4 章 浸灰工序 / 35

第 5 章 脱 灰 / 61

第 6 章 酶软（亦称软化或酵解） / 71

第 7 章 浸 酸 / 83

第 8 章 脱 脂 / 89

第 9 章 鞣 制 / 91

第 10 章 植物（栲胶）单宁鞣剂 / 137

第 11 章 醛 鞣 / 153

第 12 章 油 鞣 / 161

第 13 章 合成单宁 / 167

第 14 章 树脂单宁 / 183

第 15 章 聚合性添加物 / 187

第 16 章	复鞣的意义和目的 / 191
第 17 章	中 和 / 215
第 18 章	油脂剂的观念和选用 / 221
第 19 章	染色的概念 / 255
第 20 章	绵羊毛皮及毛裘皮的染色 (Wool skin and Fur Dyeing) / 363

参考文献 / 369

赞助厂商 / 369

● 第 1 章 ●

膨胀、界面活性剂及生皮贮藏处理法



膨 胀

「皮革」是皮及革二个字组合而成的，而皮和革的分别是：未经鞣制者称为「皮」；经过鞣制者称为「革」。鞣制过程的时间长而复杂，并且结合了物理、化学、生物化学和机械的智慧及操作的技术。皮的纤维是天然的，不像化学纤维具有固定的组成和特性，所以在整个漫长而繁杂的鞣制（含涂筛）过程中，多多少少难免会碰到一些问题，而问题的解决是取决于整个鞣制（含涂筛）过程中的基本知识和理论的认知，以及多年累积的经验。

在未研讨整个鞣制（含涂筛）过程的基本知识和理论前，我们得先研讨对鞣革具有很大影响力的动作「膨胀」及化料「界面（亦称表面）活性剂」。

「膨胀」它会影响纤维的粗细和形状，革珠粒面的紧密度、平整度、凹凸度（如缩花面革）等种种特性及成革的品质，故理解其原理及控制的方法是很重要的。「膨胀」简单的说是二相^{〔注〕}混合后，因浓度不同而产生移动，直到二相的浓度达到平衡，在达到平衡之前，因二相之间的移动产生了「渗透压」，以致形成

「膨胀」的现象，不过同相的混合则不会产生这种现象，譬如浸灰时的PH值约为13左右，此时如将皮放入灰浴，皮的珠粒面和肉面的PH值会于几分钟内即达到快接近灰浴原来的PH值（13左右），但皮内部的PH值仍然属于中性约7.5，由于PH值的差异，所以皮的珠粒面，肉面及内部会呈现不同的速度、方向等现象的膨胀，直至PH值的差异渐小时，皮胶朐的膨胀现象才会渐趋近于均匀。

一、皮胶朐于酸（硷）溶液内的膨胀动作

皮胶朐的等电点是PH值约为7.5左右，当溶液的PH值渐降时，也就是溶液的酸性渐增，意味着皮胶朐的蛋白质渐带正电荷，也表示着酸膨胀也已渐渐的形成，直至PH值约为2.6~2.8（需为纯水的条件下，即不含其他电解质，也就是所谓的矿物质或金属的水）左右时是为酸膨胀的最大值，如果在这时候再加酸而使PH值低于2.5以下，则所加的酸就具有抑制酸膨胀的作用，但使用这种方法抑制酸膨胀的话，常会导致皮胶朐组织结构性的衰弱，譬如降低成革的撕裂牢度。反之，PH值渐升即皮胶朐的硷性渐增，也就是说皮胶朐的蛋白质渐带负电荷而呈硷膨胀，直至PH值约为11~12（于纯水的条件下）时即可达到硷膨胀效果的最大值，故溶液的PH值离皮胶朐的等电点越远时，则膨胀效果越大，直至最大值。

一般酸（硷）溶液对皮胶朐的膨胀效果是一元酸基（氢氧基），即含1个 H^+ （ OH^- ）的效果大于二元酸基（氢氧基），而

二元酸基（氢氧基）的效果则大于三元酸基（氢氧基），依此类推，另外无机酸的效果都大于有机酸。

酸膨胀的效果，大多属于上下膨胀大于左右膨胀，除了硫酸铵，而硷膨胀则是左右膨胀大于上下膨胀，除了烧硷（片硷）。

所有皮胶朮产生膨胀的现象中，以猪皮胶朮的膨胀最为特殊，因为猪皮表皮层及臀部的结构是薄而紧密且臀部更呈网状似的组合，水及化料不易渗入，而皮下组织则较松弛，水及化料较易渗入，因而形成膨胀的速度不能一致，且相距甚大，故于浸水阶段影响膨胀的化料少，所以形成肉面朝外且向内卷曲，似水肿地膨胀（采用划槽浸水，比较不会发生），而于脱毛工艺因影响膨胀的硷性化料较多，尤其是硫化硷或烧硷（片硷），故会于背脊线或附近，也是呈肉面朝外且向内打摺地膨胀。

【注】-----
「相」可能为固体，液体或气体。「相」具有相同成分及相同物理性质、化学性质的均匀物质，各「相」之间有明显的分界面，如水、冰和蒸汽是三不同相。

二、盐对酸（硷）溶液内皮胶朮膨胀的影响

盐对皮胶朮而言具有「脱水」的效果，所以动物皮一剥离动物体后，常使用它作防腐处理的首要步骤，而且对「油」而言，它也是一种很好的乳化剂。

如果对皮胶朮已产生酸膨胀的酸液里加入盐，就有降低酸膨胀的效果，好像酸膨胀已达到最大值，仍继续加酸期望降低膨胀的效果一样，原因是盐的钠离子（ Na^+ ）和氯离子（ Cl^- ）的水合

作用，促使皮胶原内的水分子向外渗出之故，所以如果将已发生酸膨胀的皮胶原放在足够浓度的盐溶液里处理，便可明显地看到膨胀效果的消失。使用「加盐法」抑制酸膨胀，不仅不会破坏皮胶原的组织结构，反而会更加强皮胶原的组织结构性，这是盐的「脱水作用」使得皮胶原的结构更靠近，进而增加了皮胶原蛋白质内氢键的交联。

硷溶液中加入盐，则硷膨胀只略为减少而已，大多数是不会消除硷膨胀，只有在纯硷和铵水（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ ）或片硷和硫酸钠（ $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ）的混合溶液加入盐，这时盐才会有使硷膨胀消失的作用，但如果在石灰液加盐，不仅不会抑制硷膨胀，反而或许会使硷膨胀有增加的趋势，这是因为盐加入石灰液内经由化学反应后形成了强硷（即反应成「片硷（烧硷） NaOH 」）之故。



所以如在浸灰液内加入过多的盐，则会使裸皮胶原过分松弛而导致成品革的松面（俗称「泡面」）。



界面活性剂（表面活性剂）

界面活性剂对制革业而言，在生产过程中是一种很重要的化学助剂，由于鞣革的全部过程里都是在水溶液中进行，而水及水溶液内所添加的化学药品或助剂对皮的湿润及渗透的作用一般而

言都很缓慢而且困难，所以需要较长的时间及较多的化料才会得到所期望的效果，但如果能在水溶液中添加适当及适量的界面活性剂的活，则会有效地加速溶液对皮的湿润及渗透，进而缩短了生产的时间，减少了化料的使用量，有助于生产率的提高及生产成本的降低等效果。

界面活性剂不仅有渗透和湿润的作用，而且也具有发泡、消泡、乳化、清洁、脱脂、洗涤等作用，甚至于滚桶染色时，也可将它视为渗透剂或均染剂，但使用前需要有正确的选择品种和适当的使用量。

相和相之间的相界面（液体—液体，液体—固体，溶剂—溶质）有一种力量，这种力量会阻碍二相的互溶性称为界面张力，但如使用一种助剂藉以降低二相间的界面张力，进而增加二相的互溶性，产生另一种活性的界面，这种助剂我们称它为「界面活性剂」。

界面活性剂因可减少溶液的界面张力，故可增加溶液的渗透性、湿润性、乳化性等等及改善粉状物质加入溶液内的分散性及溶解度。

界面活性剂依其溶解性可分为：(1)水溶性，(2)油溶性界面活性剂二种。水溶性界面活性剂在水溶液中可分为：(1)离子型，(2)非离子型，(3)两性型界面活性剂等三大类。

一、离子型界面活性剂

在水溶液中会解离成有机离子（亲油基）及无机离子（亲水基，一般是金属正离子或卤素及酸根负离子），而无机离子（亲

水基)因所带的电荷不同,又分为:(1)带负电荷的阴离子型界面活性剂,(2)带正电荷的阳离子型界面活性剂二种。

1.阴离子型界面活性剂

界面活性剂在水溶液中被离子化后,亲水基为带负电荷的阴离子。

主要构成阴离子的有:(1)羧酸盐,(2)硫酸盐,
(3)磺酸盐,(4)磷酸盐。

2.阳离子型界面活性剂

界面活性剂在水溶液中被离子化后,亲水基为带正电荷的阳离子。

主要构成阳离子的有:(1)一级胺盐—胺基酸型,
(2)四级铵盐—甜菜硷型。

二、非离子界面活性剂

这类的界面活性剂在水溶液中不会被离子化。

主要的构成有:

1. 缩合型: @环氧乙烷系及聚乙二醇系,
@二(烷基)胺系。
2. 多元醇系: 但一般而言,聚乙二醇系的重要性远大于此类。

简单的说其构成有:(1)含多个不被离子化的氢氧键,(2)含多个醚链「-O-」(和水形成氢键,而具有亲水基)。

三、两性界面活性剂

在溶液中离子化时，依溶液性质的不同，亲水基可呈阴离子，又可呈阳离子，一般而言，其阳离子的部份都是由一级胺盐或四级铵盐构成的，而阴离子部份，主要的是由羧酸盐组成的。

界面活性剂的分子具有一个共同的结构特点，就是分子皆由极性的亲水基团和非极性的亲油基团所组成，而亲油基团主要的构成是碳氢原子（CH烷基）所形成的烷基（ C_nH_{2n+1} ），烷基越长，则亲油基越大，大体上可分为四种：(1)脂肪族烷基，(2)芳香族烷基，(3)含脂肪链的芳香族烷基，(4)含弱亲水基的烷基。

四、界面活性剂的HLB值

界面活性剂的分子皆由亲水性的基团及亲油性的基团所构成，如果亲水性基团强于亲油性基团，则此界面活性剂呈水溶性，反之则为油性。

HLB值是表示界面活性剂分子中，亲水基团和亲油基团之间其强度达到平衡时的比值，HLB值越大，则表示其亲水性越强，故由界面活性剂的HLB值即可了解其亲水性及亲油性的强度，进而决定它的用途以便使用。

HLB值	用 途
0↑~3	W/O型(水溶于油，呈油液态)，消泡，乳化作用。
3↑~8	W/O型(水溶于油，呈油液态)，乳化作用。
8↑~12	O/W型(油溶于水，呈水液态)，回湿，乳化，湿润等作用。
12↑~16	O/W型(油溶于水，呈水液态)，湿润，清洁，脱脂等作用。
16↑	O/W型(油溶于水，呈水液态)，强脱脂，溶化等作用。