

高等学校专业教材

制革化学及工艺学

(非制革专业方向用书)

但卫华 主编

程凤侠 副主编

图书在版编目(CIP)数据

制革化学及工艺学/但卫华主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2006. 6

高等学校专业教材. 非制革专业方向用书

ISBN 7-5019-5341-4

I. 制... II. 但... III. ①制革-化学-高等学校-教材
②制革-工艺学-高等学校-教材 IV. TS5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 026821 号

责任编辑: 李建华 责任终审: 滕炎福 封面设计: 宋琳媛
版式设计: 马金路 责任校对: 燕 杰 责任监印: 胡 兵

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

印 刷: 印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2006 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 16.25

字 数: 375 千字

书 号: ISBN 7-5019-5341-4/TS·3114

定 价: 35.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119817 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

41165J4X101ZBW

前 言

1998 年教育部颁布的新专业目录中,轻化工程专业涵盖了原皮革工程、制浆造纸工程和染整工程专业。为了适应时代发展的需要和新的教学计划的要求,达到“厚基础、宽专业”的教学目的,各相关高校都相继开设了“制革化学及工艺学”课程。2002 年 9 月教育部高等学校轻化工与食品学科教学指导委员会轻化工程专业教学指导分委员会第二次分委员会会议讨论通过,组织编写一部供轻化工程专业非制革专业方向选用的专业特色教材。《制革化学及工艺学》(轻化工程专业非制革专业方向用书)就是在这样的背景下组织编写的。

编写一部非制革专业用的《制革化学及工艺学》教材,是一项极其艰巨而又光荣的任务,编写小组的全体成员对此高度重视。制革化学及工艺学,涉及学科多、知识面宽,要全部向非制革方向的学生介绍清楚绝非易事。为了保证教材质量,我们确定了“知识全面、内容精要、概括准确、叙述简明”的原则,既注意教材体现信息量大、适用面广的特点,又兼顾通俗易懂,避免“太专”。编写组成员认真参考和借鉴了现有的高等学校制革方向的教材和有关学术专著,结合课题组成员的 20 多年的丰富科研、教学和生产实践,全书系统而又简明扼要地介绍了制革的基本理论、基本原理、基本方法和基本技能,较为全面地反映了国内外特别是国内最新制革技术,使学生对制革过程有一个全面、深入的了解。尤为重要的是,在教材的编写过程中,我们还注意激发学生开展多学科交叉的探索的热情,以培养学生应用非制革专业的知识来解决制革专业问题的创新思维。

以清洁生产理念贯穿全书,可以说是本教材的又一特色。我们知道,我国皮革工业在经历了 20 余年的迅猛发展之后,我国已经成为世界皮革大国,皮革工业成为创汇大户,在国民经济中占据不可或缺的地位。然而,皮革工业特别是制革业在高速发展的同时,环境污染问题日渐突出,已经成为严重制约我国皮革工业发展的主要因素,皮革工业成为污染大户。当前,皮革工业面临着前所未有的“三大挑战”,即:制革污染日趋严重、单纯的终端处理难以运行以及西方发达国家设置“生态皮革”的“绿色壁垒”。因而,解决制革工业的环境保护问题,实现高档皮革的清洁生产,已经成为制革行业不可回避的重大课题。教材在各章中均用较大篇幅介绍了制革清洁生产技术和生态制革技术。这些努力对于增强学生的环境意识、生态意识和启发学生的创新思维,无疑具有十分重要的意义。

全书共分为八章,由四川大学轻纺与食品学院生物质与皮革工程系、四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室但卫华教授任主编,陕西科技大学资源与环境学院程凤侠教授任副主编,四川大学轻纺与食品学院生物质与皮革工程系、四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室的王坤余教授、陈敏副教授以及四川大学轻纺与食品学院的曾睿工程师任委员。第一章和第五章由但卫华编著,第二章和第三章由陈敏编著,第四章由曾睿编著,第六章由王坤余编著,第七章和第八章由程凤侠编著,全书由但卫华审校。为了帮助学生更好地了解、掌握书中的基本内容,我们在每章的最后附有复习思考题,供学习时参

考使用。

在本书的编写过程中,得到教育部高等学校轻化工程专业教学指导委员会分委员会、四川大学轻纺与食品学院生物质与皮革工程系、四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室的大力支持,特别是得到廖隆理教授等专家的直接关心和指导,在此表示衷心的感谢!但年华、叶易春等研究生参与了部分书稿的校对工作,在此一并表示感谢!

由于作者才疏学浅,书中疏漏、错误之处在所难免,望读者批评指正。

但卫华

2005年12月28日

于四川大学生物质与皮革工程系

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 我国制革工业发展概况及其现状	(1)
第二节 制革的基本概念	(4)
第三节 制革工艺及其相关知识	(9)
第四节 本书的任务及其学习方法	(16)
主要参考文献	(16)
复习思考题	(17)
第二章 生皮蛋白质化学	(18)
第一节 蛋白质化学基础	(18)
第二节 生皮蛋白质	(32)
第三节 生皮的非蛋白质组分	(46)
主要参考文献	(49)
复习思考题	(49)
第三章 生皮组织学	(51)
第一节 生皮的一般组织构造	(51)
第二节 毛及毛囊结构	(53)
第三节 常见制革原料皮的组织结构特征	(54)
主要参考文献	(61)
复习思考题	(62)
第四章 制革原料皮	(64)
第一节 原料皮的资源状况及其品质特征	(64)
第二节 原料皮的分类与命名	(71)
第三节 原料皮的体形部位	(71)
第四节 原料皮的防腐与贮存	(72)
第五节 原料皮的缺陷	(81)
主要参考文献	(84)
复习思考题	(85)
第五章 准备工程	(86)
第一节 组批、浸水及脱脂	(86)
第二节 脱毛	(103)
第三节 脱灰	(119)
第四节 酶软化	(121)
第五节 浸酸	(124)

第六节 准备工程中的机械加工和辅助操作·····	(127)
主要参考文献·····	(129)
复习思考题·····	(129)
第六章 鞣制工程 ·····	(131)
第一节 鞣剂、鞣法及分类 ·····	(131)
第二节 无机鞣制化学与无机鞣法·····	(132)
第三节 有机鞣制化学及有机鞣法·····	(154)
第四节 结合鞣制的基本原理与结合鞣法·····	(173)
主要参考文献·····	(178)
复习思考题·····	(178)
第七章 湿态染整工程 ·····	(180)
第一节 染整前的准备·····	(180)
第二节 复鞣·····	(184)
第三节 染色·····	(191)
第四节 加脂·····	(201)
第五节 湿态整饰工艺实例·····	(213)
主要参考文献·····	(216)
复习思考题·····	(216)
第八章 干态整饰工程 ·····	(217)
第一节 干燥原理与方法·····	(217)
第二节 涂饰·····	(225)
第三节 干态整饰工程中的机械加工·····	(245)
主要参考文献·····	(250)
复习思考题·····	(251)

第一章 绪 论

我国皮革工业是轻工业中的一个重要行业,具有悠久的历史和不朽的文化。现代制革技术使皮革工业发展成为集技术与艺术于一身的、在国民经济中占据重要地位的、与人们的日常生活息息相关的特色产业,因而,也是一个充满生机和活力的产业。

皮革工业历数千年而长盛不衰,其根本原因在于:皮革具有任何人造革、合成革都不可比拟的独特风格、特性;皮革制品不仅保持了皮革的天然美感,而且还有着穿着上的舒适性、使用上的耐久性和外观上的豪华性。现代科学技术的迅猛发展,有力地推动着皮革工业的发展。与此同时,也促进了世界性产业结构的调整。我国业已成为世界皮革业的加工中心和商贸中心,成为世界公认的皮革大国。加入 WTO 之后,我国皮革工业将会迎来第二次快速、健康发展的机遇,当然,同时也具有很强的挑战性。抓住机遇,迎接挑战,是皮革工业所肩负的重要的历史责任和神圣而光荣的使命。

我们应该清醒地看到,虽然我国已经成为世界皮革大国,但还不是皮革强国;虽然我国的皮革及皮革制品的产量已居世界第一,但是我们并没有世界品牌;虽然整个行业一直在不断地发展和进步,但仍然面临着环境污染严重、原料皮资源利用率低、产品质量不高、经济效益较低等制约皮革工业发展的问题。因此,在全行业内积极推行“科技兴皮”的战略,弘扬科学精神,普及制革科技知识,提高行业职工的科技素质,对于极大地提高行业的整体科技水平,推动行业的科技进步,具有重要意义。

第一节 我国制革工业发展概况及其现状

在现代,人们通常所说的皮革工业,实际上是指以制革、制鞋、皮件和毛皮四大行业为主体,并与皮革化学品、专用机械设备、五金配件和鞋用材料等相配套的完整的工业体系。其中,制革工业作为皮革工业的上游产业,在皮革工业中占据着举足轻重的地位。

我国是具有 5000 年灿烂文明历史的伟大国家,制革业有着悠久的历史。在我国,利用动物皮的历史一直可以追溯到史前时代。那时,人们在狩猎之后,往往把猎到的动物剥皮,将兽皮作为御寒、遮蔽和保护自己的躯体之用。根据专家推测,可能是由于某种偶然的原因,人们发现把兽皮与植物一起浸泡,用烟熏或长期抹油后,兽皮的性质得到了改善,从而发明了最初的植物鞣法、烟熏法和油鞣法等。后来,由于人们生活的需要和生产的不断发展,发现不带毛的皮比带毛的皮更适合于某些用途,于是,就出现了最早的、也是最为原始的皮革及其制品。考古学家发现,我国制革的历史可以追溯到 3000~4000 年前。事实上,早在我国奴隶社会时期,皮革和毛皮的生产已经很发达。从湖南长沙出土的古墓葬中,即有战国时期(2300 多年前)的革制品、革履和革囊。这一发现证实,我国那时就已经掌握了较为高超的皮革制造技术和革制品制造技术。据记载,在周代(公元前 1700 多年前)即设有专门管理制革和制裘的“皮官”。不过,在古代,我国的皮革及其制品,大量地用

于军事,而民间很少使用,这就在很大程度上限制了制革技术的进一步发展和提高。

我国皮革工业的发展经历了一个十分漫长的过程。在我国,皮革及其制品生产的工业化,还是新中国成立以后的事情。在旧中国,除了小型手工作坊外,几乎没有一家像样的制革厂,皮革化工和制革机械制造更是一片空白。新中国成立以后,党和人民政府十分重视和关怀皮革工业的发展,经过 50 多年的努力,我国皮革工业彻底地改变了过去的落后面貌,发展成为门类齐全、综合配套的、完整的产业部门。

纵观我国皮革工业的现代发展史,可以认为,经历了“二次飞跃”:

我国皮革工业的第一次飞跃发生在自我发展之初的建设时期(1949—1978 年),在这一时期,皮革工业发展较为缓慢,产品品种单一,产品质量低劣,技术水平不高。

第二次飞跃发生在改革开放以后(1979—2000 年),这一时期是我国皮革工业快速发展时期。在此期间,我国皮革工业已经形成了从生产、经营、科研到人才培养的完整体系,大大地提高了行业的综合素质,主要表现在以下几个方面:

(1) 皮革及其制品的产量不断增长,我国已经成为世界皮革大国。据统计,1997 年与 1990 年相比,主要产品的产量有大幅度增长,成品革增长 94%,皮鞋增长 464%,皮衣增长 443%。我国皮鞋年产量约 24 亿双,占世界皮鞋总量的 40%,居世界第一位;皮革产量也居世界第一位;我国猪皮、羊皮资源丰富,年产量分别为 1 亿张和 8000 万张,均居世界第一位。

(2) 皮革工业的出口创汇不断增加,皮革工业在国民经济中的地位日益提高。海关总署的统计资料表明,皮革工业出口创汇不断增长:1990 年 19 亿美元,1991 年 23.4 亿美元,1992 年 47 亿美元,到 1999 年达到了 99.5 亿美元,2000 年,出口创汇达到 104 亿美元,2003 年 232 亿美元,2004 年 273.4 亿美元,创我国皮革出口创汇最高记录。皮革工业的出口创汇连续 6 年在轻工行业中居第一位。

(3) 我国皮革工业目前已形成了门类齐全的研究开发、工业生产和专业教育的体系,为我国皮革工业的进一步发展奠定了坚实的基础。据统计,全国规模以上企业 2300 多家,轻革产量近 5 亿 m^2 ,占世界总量的 20%;全国共有中国制革和制鞋工业研究院、中国科学院成都有机所等 12 个专业研究单位,四川大学、陕西科技大学等 4 所高等院校设置了皮革化学与工程专业系的学系和专业。目前,已经建立了从中专、专科、本科、研究生(硕、博士)到博士后的各个层次的专业教育的完整教育体系,每年都有数百名的各个层次的学生毕业到行业参加工作,为行业注入了新鲜血液。几十年来,从各级各类学校毕业到行业参加工作的毕业生,逐渐成长为行业的教学、科研和生产技术骨干,成长为行业的专家、企业家,为行业的发展作出了重大贡献。国产皮革化学品、专用机械设备、原辅材料等基本上能够满足国内需求,和国外的差距正在逐渐缩小。

(4) 我国皮革科研成果累累,科技成果的产业化、商品化和国际化已经迈出了坚定的步伐,皮革及其制品的科技含量也随之不断提高。我国皮革工业经过改革开放 20 年的技术改造,已经有了巨大发展。尤其是经过“六五”、“七五”、“八五”、“九五”以及“十五”攻关,我国皮革工业已由原来的出口原料型转变为出口产品型,皮革产品质量大幅度提高,猪皮制革技术达到国际先进水平,核心技术达到国际领先水平,整体产品质量达到国际先进水平;山羊、绵羊服装革的产品质量大幅度提高,部分绵羊服装革达到国际先进水平;牛

皮革的产品风格已开始与国际接轨,水牛皮、牦牛皮制革技术又有新的突破;水牛皮沙发革、黄牛(水牛皮)汽车坐垫革已达到相当水平;二层革的开发利用受到高度重视,生产技术不断提高,产品品种也不断翻新;皮革及毛皮制品的加工技术和产品质量大大提高,花色品种不断增加,计算机辅助设计已得到应用。在制革清洁技术、绿色皮革化学品的研究开发方面,也已取得许多具有重要意义的进展。例如,铬-铅-铝多金属配合鞣剂、EA 加酶浸灰助剂、EB—1 低温软化酶、XG 型消光补伤剂、SE 合成加脂剂、L—2、L—3 合成加脂剂、ART—I、II 丙烯酸树脂复鞣剂、KMC 铬鞣粉剂、SCF 结合型皮革加脂剂、KS—1 合成鞣剂、CAR—I、II 丙烯酸树脂复鞣剂等新型皮革化学品已成为国产皮化精品,广泛应用于制革工业生产。其中,有不少品种的质量水平达到国外同类产品的先进水平,完全可以和国外的同类产品相媲美。在制革清洁技术的研究开发方面,北方粗质次猪皮制革新技术、无铬少铬鞣法生产山羊服装革的技术、高效益猪皮制革技术及相关配套材料的研究与开发、高档猪革产品综合开发的工艺技术以及少铬少污染稀土助鞣助染工艺技术等一系列国家级重点科技成果得到了广泛的推广应用,取得了显著的经济效益和社会效益。当然,我国皮革工业的科技成果远远不止这一些,由于作者所掌握的资料所限,难免挂一漏万。总而言之,我国整个皮革行业的科研开发、科技成果转化呈现出一派生气勃勃的景象,展现了我国皮革工业的无限活力。

尽管我国皮革工业已经得到了很大发展,但仍存在许多亟待解决的问题,主要有:

(1) 结构性矛盾较为突出。所谓“结构性矛盾”,是指区域结构、行业结构、企业结构、产品结构等方面所存在的不合理现象。从区域结构来看,作为劳动密集型行业,皮革企业却主要分布于经济发达地区或者大中城市周边,如华东地区(温州、海宁、桐乡等地)、广东沿海、山东沿海、成都市、长沙市等。从行业结构来看,行业内部的各配套行业间的比例失调,例如,制革厂与皮化厂的比例就很不协调。某地有制革厂 43 家,而皮革化工厂和皮化经销商就有 54 家。从企业结构来看,完整型企业多,协作型企业少。所谓“完整型”就是指那种过去所说的“大而全”、“小而全”的企业,这种企业投入大,应变能力差,对企业整体素质要求很高。“协作型企业”则是指那些可以相互协作的企业群体,尽管每个企业的规模都不大,而且只做一道工序或若干道工序的加工,但是其专业化程度高。由于过去长期的计划经济体制的影响,目前在我国完整型企业仍占主导地位。从产品结构来看,制革、制鞋行业普遍存在低档产品生产能力过剩,高档产品生产能力不足的问题。多家企业产品品种雷同的现象较为突出,具有自己特色的厂家相对较少。

(2) 原料利用率低。就拿制革行业来说,根据计算,按照传统工艺,原料皮的利用率大约只有 35%。按照现行的先进工艺技术,原料皮的利用率也不超过 40%,因而,大量的皮胶原没有得到充分利用就被浪费掉了。

(3) 环境污染问题尚未彻底解决。环境污染问题一直是困扰我国制革工业发展的重大问题。制革工业能否实现可持续发展,关键在于能否实现制革清洁生产。

(4) 科技进步处于较低水平。科技进步尚处于较低水平,科学技术对皮革工业经济增长的贡献率仅 35%;皮革科技成果的转化还存在各种“障碍”,皮革科技与皮革工业经济的联系缺乏必要的“通道”。在科研水平与产业技术水平上,我国皮革科技队伍在人数、研究规模和取得的科研成果上均居世界各国前列,但是企业的工艺技术水平却与之相距

甚远,形成明显反差。皮革与皮革制品质量,皮革制品式样、装饰、设计水平等方面比较落后,多数产品缺乏国际竞争力,无法体现其应有的附加值。研究开发经费的投入一直很低,尤其忽视了基础研究的投入,使行业的科技进步缺乏后劲,更难以形成企业的核心竞争力。产品档次不高、整体产品质量水平较低以及市场仍然处于无序竞争状态等等。

(5) 从整体上讲,产品档次低、质量差的问题尚未彻底解决,缺乏强烈的品牌意识。由于不少企业只注重外观的效仿,忽视了产品的内在质量的提高,再加上做工粗糙,因而缺乏市场竞争力。这样,导致我国所出口的产品多为中低档产品,皮鞋出口的平均单价一直在 5~10 美元徘徊,皮衣的出口平均单价也只有 30~40 美元。加入 WTO 之后,整体来说,制革行业应该属于受惠行业。但是,如果我们不注意解决存在的问题,不重视树立品牌意识,不把主要精力放在提高产品的市场竞争力上,就将对整个行业的发展产生十分消极的影响。

综上所述,我国要由世界皮革大国向世界皮革强国迈进,将会面临着许多挑战和机遇。我们相信,只要全行业职工共同努力,就一定能够在不久的将来,使我国跨入世界皮革强国的行列。

第二节 制革的基本概念

皮革工业是一个以动物生物物质为原料制造加工适合各种用途的皮革制品的行业,历史悠久。制革过程从实质上讲,是一个对皮胶原进行本体改性并加以利用的物理、化学过程。按照现代的观点,它属于传统生物技术的范畴,是再生资源工业。

要了解制革过程,掌握先进的制革技术,就需要了解制革的一些基本概念。本节对制革的基本概念做一简单介绍。

一、生皮、原料皮与裸皮

(一) 生皮

1. 生皮的概念

从动物体上剥下,未经任何化学或物理方法加工的皮,叫做生皮,简称皮。例如,我们通常所见到的猪皮、黄牛皮、水牛皮、牦牛皮、山羊皮、绵羊皮、蛇皮、蜥蜴皮、鳄鱼皮等,都是生皮。实际上,制革上用得最多的是家畜皮。有些动物皮是不能用于制革的,如珍稀动物皮就不能用于制革。

2. 生皮的性质

(1) 湿热稳定性差。一般来说,生皮在 65℃ 以上的热水中会发生收缩。温度越高,收缩的程度越大;不仅如此,生皮在热水中作用时间过长,还会完全水解为明胶。

(2) 不耐微生物作用。生皮不耐微生物作用,在湿热条件下,容易腐烂发臭。

(3) 抗化学药剂作用的能力差。生皮在化学药剂作用下,容易被破坏。

(4) 卫生性能差。生皮的透气性和透水性都很不好,因而其卫生条件很差。

(5) 生皮刚从动物体上剥下时很柔软。干燥后,生皮变得板硬。干的生皮不耐曲折,易断裂。

(6) 具有较强的吸湿性。经过干燥后的生皮,由于其胶原纤维中含有大量的亲水基团,在外界湿度增大时,会吸收水分。我们注意到,生皮在吸收水分的同时要放出大量的热量。由于生皮的主要成分是蛋白质,故属营养物质,在一定的温度、湿度条件下,适合细菌和其它微生物的生长和繁殖,使生皮霉烂、变质,从而降低甚至失去其使用价值。

(二) 原料皮

1. 原料皮的基本概念

通常情况下,我们把适合用于制革及制裘加工的生皮,叫做原料皮,它包括家畜皮、野生动物皮以及部分爬虫类和鱼类的皮。根据原料皮的用途,可将其分为制革原料皮和制裘原料皮两大类。制革原料皮习惯上常用“板皮”这一商业术语,例如,把适合于制革的绵羊皮和山羊皮分别称为山羊板皮和绵羊板皮,把用于制革的水牛皮习惯上称为广撑板皮、净撑板皮、毛撑板皮以及缩板皮等。

2. 生皮与原料皮的区别

一般来说,在制革行业里,原料皮和生皮几乎是不加区别地加以使用的。但严格地讲,两者是有区别的。因为并非所有的生皮都适合用于制革或制裘,例如,有的鱼类的皮就不适合制革,它们只能称为生皮,而不能称为原料皮。在本书中,仍然按照制革行业的习惯,将原料皮和生皮的概念不加区别地应用。

(三) 裸皮

在制革加工过程中,通过物理和化学的方法,除去全部针毛、绒毛和表皮后粒面完全裸露但未经鞣制的生皮,称为裸皮。处于不同制革加工阶段的裸皮还具有不同的名称,例如,浸灰(碱)后的裸皮,叫做灰裸皮或碱裸皮,也可简称灰皮或碱皮;脱灰后的裸皮,叫做脱灰裸皮;软化后的裸皮,叫做软化裸皮;浸酸后的裸皮,叫做浸酸裸皮(也可简称酸裸皮)。

二、革

(一) 革的基本概念

所谓革,是皮革的简称,是指制革原料皮经过一系列的物理、化学加工,使其性质发生变化而制成的适合各种用途的成品。

(二) 革的性质

革的性质与生皮有着本质的不同,主要表现在以下几个方面:

- (1) 干燥后可以用机械的方法使之柔软。
- (2) 在热水中发生收缩时的温度一般都在 65°C 以上。
- (3) 比生皮更耐微生物的作用。
- (4) 比生皮更耐化学药品的作用。
- (5) 具有良好的卫生性能,即透气性、透水汽性能比生皮好。
- (6) 具有良好的曲挠强度,不易断裂。

(三) 革的分类

由于革具有上述特性,因而被广泛地应用于人类的日常生活、生产、国防等各个方面。在制革行业,根据用于制革的原料皮种类将皮革分为牛皮革、猪皮革、羊皮革、马皮革等。根据革的重量可分为轻革和重革。轻革产品主要有鞋面革、服装手套革、衬里革、皮辊皮

圈革、仪表用革等。重革产品主要有轮带革、打梭革、护油圈革、鞋底革(可细分为内底、中底和外底革)以及装具革等。根据革的鞣制方法的不同可分为铬鞣革、植物鞣革、油鞣革、醛鞣革和结合鞣革等。根据革的用途可分为生活用革、工业用革、国防用革、文化用品革、体育用品革和医用革等。

(四) 革的命名

皮革的种类繁多、品种复杂,是一个庞大的“家族”。革的命名,应按照《制革工业术语》所规定的命名原则进行。

1. 命名原则

- (1) 说明鞣法,如植鞣法、铬鞣法等。
- (2) 说明原料皮的种类,如黄牛皮、水牛皮、猪皮、山羊皮等。
- (3) 说明产品在原料皮上的部位(张幅小的不加说明)。
- (4) 说明产品的颜色(球革、底革不加说明)。
- (5) 说明产品外观,如正面、全粒面、修饰面等。
- (6) 说明产品用途,如鞋用、服装用、手套用等。

以上应按次序排列,以简为要。

2. 命名示例

(1) 铬鞣 山羊 鞋面革

A B C

A——说明鞣法为铬鞣法;B——说明原料皮的种类为山羊板皮;C——说明用途为鞋用。

(2) 铬-植结合鞣 水牛 全背 底革

A B C D

A——说明鞣法为铬-植结合鞣法;B——说明原料皮的种类为水牛皮;C——说明革的部位属于臀背部;D——说明其用途为做鞋底用。

(3) 油鞣 山羊 手套革

A B C

A——说明鞣法为油鞣革;B——说明原料皮的种类为山羊板皮;C——说明革的用途为做手套用。

近些年来,皮革的名称比较混乱,不大规范,这一方面说明皮革工业发展迅速,有很多工作还跟不上;另一方面,也不能回避皮革命名方面存在的随意性。例如,将铬鞣猪正面服装革称为猪皮服装革,或称为猪皮光面服装革,如此等等。

三、毛 皮

(一) 毛皮的基本概念

一般来说,革是不带毛的。带着毛的革,可以称为毛皮,人们往往也将其称之为“毛革”或“裘皮”。近些年来,市场上流行毛革两用毛皮,兼具毛皮和革的功能。在这里,我们要特别注意不要将毛革(“毛皮”或“裘皮”)与现代的毛革两用毛皮混淆了。毛革两用毛皮,是以动物皮为原料,在加工过程中保留毛被,并将皮层的网状层加工成绒面或光面的毛皮新产品。

（二）毛革两用毛皮的分类

迄今为止,毛革两用毛皮的分类方法,归纳起来,主要有以下几种:

(1) 根据原料皮的来源分:可以分为水貂毛革两用毛皮、狐狸毛革两用毛皮、狗毛革两用毛皮、海狸鼠毛革两用毛皮、绵羊毛革两用毛皮以及獭兔毛革两用毛皮等。

(2) 根据皮板的功能分:可以分为绒面毛革两用毛皮、光面毛革两用毛皮、光-绒面毛革两用毛皮、印花毛革两用毛皮、压花毛革两用毛皮、效应毛革两用毛皮以及贴膜毛革两用毛皮等。

(3) 根据毛被的功能分:可以分为剪绒毛革两用毛皮、本色毛革两用毛皮、印花毛革两用毛皮、印花毛革两用毛皮、草上霜毛革两用毛皮、效应毛革两用毛皮、菱形毛革两用毛皮及衣条形毛革两用毛皮等。

(4) 根据毛被和皮板的颜色分:可以分为毛板同色毛革两用毛皮、毛板异色毛革两用毛皮、毛本色板染色毛革两用毛皮等。

(5) 根据鞣制方法分:可以分为铬鞣毛革两用毛皮、无铬鞣毛革两用毛皮等。

制造毛革的关键在于保护毛,这是与制革截然不同的。但毛革的鞣制原理及其它加工方法与制革相比,或完全相同,或大同小异。

四、鞣质、鞣剂、鞣制与鞣法

1. 鞣质

大量研究表明,有些物质能与生皮蛋白质结合,并在生皮蛋白质的多肽链之间形成交联键,从而提高生皮蛋白质结构的稳定性,使革比生皮更耐湿热作用、更耐微生物作用、更耐化学药剂的作用等,我们把这种能够与生皮蛋白质结合并使之成为革的纯的化学物质叫做鞣质。

2. 鞣剂

含有鞣质的工业制品称为“鞣剂”。常见的鞣剂有:铬鞣剂、铝鞣剂、植物鞣剂、醛鞣剂、合成鞣剂、树脂鞣剂以及油鞣剂等等。

值得注意的是,制造植物鞣剂的原料如木、树皮、叶、根、茎及果壳等,在习惯上称为“植物鞣料”。

3. 鞣制

简单地说,鞣制就是用鞣质处理生皮并使之成为革的过程。鞣质的种类不同,则其性质不同,所鞣成的革的性质也不一样。

4. 鞣法

用某种鞣剂鞣革的方法,即称为该鞣剂的鞣法,所制成的革,称为该鞣法的革。例如,用铬鞣剂鞣革的方法叫做铬鞣法,所制成的革叫做铬鞣革;用植物鞣剂鞣革的方法叫做植物鞣法(简称植鞣法),所制成的革叫做植鞣革,如此等等。

五、清洁生产、生态制革与生态皮革

1. 清洁生产

1996年,联合国环境规划署(UNEP)将清洁生产(Clean production)定义为:清洁生产

是关于产品生产过程的一种新的、创造性的思维方式。清洁生产意味着对生产过程、产品和服务持续运用整体预防的环境战略以期增加生态效率并减轻人类和环境的风险。

对于皮革来说,清洁生产意味着减少和降低从原材料使用到最终处置的全生命周期的不利影响;对于制革过程来说,清洁生产意味着节约原材料和能源,取消使用有毒原材料,在制革过程排放废物之前降减废物的数量和毒性。

清洁生产工艺是一个相对的概念,是与现行的生产工艺相比较而言的。对于一项清洁生产工艺的评价,一般来说,可以从技术、经济和环境三方面来进行评价。评价的标准按行业现有技术改造或新产品开发的具体情况确定。因此,一项成功的清洁生产工艺应达到三个要求,即:技术上可行,经济上有利,节能、降耗、减污且满足环境法规的要求。

2. 生态制革

生态制革(Ecological leather making)属于生态工程的范畴。“生态工程”的概念是美国著名生态学家 H. T. Odum 于 20 世纪 60 年代首先提出来的。经过 40 多年的发展,生态工程这一概念已经被广泛接受。由于生态工程是一个新的学科领域,在国内外开展实质性的实验研究工作才不过 10 多年的时间,因而,关于生态工程的概念至今尚未形成统一的认识。国内有学者提出的生态工程的定义是:应用生态学、经济学的有关理论和系统论的方法,以生态环境保护与社会经济协同发展为目的(也可以理解为可持续发展),对人工生态系统、人类社会生态环境和资源进行保护、改造、治理、调控、建设的综合工程技术体系或综合工艺过程。生态工程的目的就是要解决当前世界面临的生态环境保护与社会经济发展的协调问题,甚至可以说是为了解决现代人类社会的可持续发展问题。

所谓“生态制革”,狭义地讲,就是生态皮革的制造过程,或者说是皮革的生态制造过程。作者认为,皮革的生态制造应该是指在制革加工的整个过程中,对环境不会产生危害;在制革加工过程中所产生的副产物和固体废弃物能够得到经济、合理和有效地再生利用,从而,不会对环境产生危害;在制革加工的整个过程中所使用的化学品是对环境友好的。显然,皮革的生态制造与传统的制革工艺有着革命性的进步,它从根本上解决了几千年来的传统制革工艺模式和生产方式,可望从根本上解决制革污染问题,使制革工业由一个污染行业转变成一个无害行业。

3. 生态皮革

采用皮革的生态制造技术所生产出来的皮革,我们可以称之为“生态皮革(Ecological leather)”。在这里,作者尝试着给出生态皮革的定义:生态皮革是一种采用皮革的生态制造技术生产的、在整个生命周期内都不会对环境造成任何污染或对人体及其它生物产生任何危害的皮革产品。也就是说,它应该符合以下条件:

(1) 在其生产的过程中对环境和人体及其它生物不产生任何危害;

(2) 用此种皮革加工成的制品对环境和人体及其它生物不产生任何危害;

(3) 皮革制品完成其寿命周期后废弃,其废弃物对环境和人体及其它生物不产生任何危害,并且,废弃物可生物降解,降解产物对环境和人体及其它生物亦不产生任何危害。

总而言之,生态皮革就是在其整个产品的生命周期中,始终对人体无害,对环境保持友好。生态皮革的生产就是要求从根本上改变制革的污染问题,不仅要求制革源头无污染,还要求在涵盖了皮革整个加工过程、革制品的使用过程以及皮革及其制品废弃后等过

程中对环境友好、无害。

据有关资料介绍,欧盟委员会新近颁布了有关“生态革”的评估标准(草案),其主要内容包括:

- (1) 限制重金属的使用,某些品种的皮革(如鞋用革)完全禁止含有六价铬、砷、镉和铅等;
- (2) 游离的和可水解的甲醛含量不得超过 150mg/kg;
- (3) 制革的污水在排放之前,COD 除去率必须达到 85% 以上,制革废水中铬的含量应降低到 2mg/L;
- (4) 禁止使用五氯苯酚(PCP)和四氯苯酚(TCP)及其盐类和酯类;
- (5) 短链氯化石蜡的浓度超过 1% 的加脂材料不能使用;
- (6) 所采用的染料不能含有被禁止的偶氮成分;
- (7) 皮革涂饰过程中,挥发性有机化合物(VOC)散发量应比 1999 年规定的 140g/m³ 还要低 7%。

欧盟所提出的生态皮革标准草案对我国制革企业来说,无疑是一道“绿色壁垒”。就目前的情况来看,我国绝大多数制革企业是无法达到这一标准的。这就是说,一旦欧盟实施这一标准,我国大多数制革企业的产品将无法进入欧洲市场。然而,长期以来,我国皮革及制品的出口,大多是欧洲市场。如果我们不能突破这一“壁垒”,我国皮革及其制品的出口将会严重受挫,从而,整个皮革工业将会出现“滑坡”。

不难看出,如果将前面提出的“生态皮革”的概念和欧盟的生态皮革的标准比较,我们会发现,作者前面所定义的“生态皮革”才是真正意义上的生态皮革。但是,要制造这种真正意义上的“生态皮革”绝非易事,还需要进行大量的研究工作。尽管制造生态皮革有着多方面的困难和问题,然而,我们却只有一个选择,那就是继续朝着实现生态制革的方向迈进。生态皮革的标准可以根据行业的实际情况制订,标准太高,企业无论怎样努力也达不到,实际上是没有意义的。所以,作者认为,标准还是应该注意发挥其引导功能。我们完全可以把欧盟的生态皮革的标准作为初级生态皮革的标准。这样,分阶段、分步骤地实施生态制革,以期最终达到彻底消除制革污染的目标。

第三节 制革工艺及其相关知识

一、制革工序、制革工段、制革工艺流程及制革工艺规程

(一) 制革工序

由生皮制成符合要求的成革,需要经过一系列复杂的化学处理和机械加工的工艺过程。我们把制革过程中具有某种功能的化学处理或机械加工的操作叫做制革工序。例如:浸水工序、去肉工序、脱脂工序等。

(二) 制革工段

所谓工段,是指包含若干工序的工艺片断。制革工段就是制革工艺过程中的某个工艺片断。

习惯上,把制革的工艺过程分为三大工段,即:准备工段、鞣制工段和整饰工段。现

在,一般倾向于将制革工艺过程分为四大工段,即:鞣前准备工段、鞣制工段、湿态染整工段和干态整饰工段。由于鞣前准备工段、鞣制工段和湿态染整工段的工艺操作都是在水溶液中进行的,而干态整饰工段的工艺操作则都是在干态条件下进行的,所以,也常常将在水溶液中进行的操作划分为湿态加工单元(俗称湿场),而把在干燥状态下进行的操作划分为干态加工单元(俗称干场)。目前,上述三种工段的划分方法都不同程度地为制革工作者所接受,但使用较为普遍的仍然是三大工段划分法。作者认为,比较而言,四大工段的划分法要更为科学一些,故本书按照四大工段划分法进行叙述。

(三) 制革工艺流程

工艺流程是指一系列工序按照一定的要求和顺序排列而成的操作程序。根据工艺流程,可以粗略地了解整个工艺过程的概貌,可以为企业管理特别是生产管理、营销管理以及财务管理等提供基本的依据。下面介绍一下若干典型皮革产品的制革工艺流程。

1. 铬鞣猪正面服装革工艺流程

(1) 鞣前准备工段: 组批→机器去肉→称重→水洗→浸水→水洗→预脱脂→水洗→二次脱脂→水洗→臀部涂酶→水洗→浸灰脱毛→水洗→碱皮剖臀部→复灰→水洗→脱灰→水洗→软化→水洗→浸酸。

(2) 鞣制工段: 油预鞣→铬鞣→静置。

(3) 湿态染整工段: 挑选分类→挤水→肉面补伤→剖层→滚锯末→削匀→修边→称重→回软→水洗→复鞣→水洗→中和→水洗→染色加脂→水洗→出鼓搭马。

(4) 整饰工段: 挂晾干燥→臀部铲软→转鼓摔软→出鼓搭马→绷板干燥→修边→补伤→揩浆→喷面浆→喷顶层浆→转鼓摔软→手工拉伸→喷手感剂→手工拉伸→修边→成品。

2. 铬鞣绵羊正面服装革工艺流程

(1) 鞣前准备工段: 分类组批→水洗→预浸水→去肉(或称刮油)→割边→二次浸水→沥水→涂灰碱→手工推毛→点数称重→浸灰→灰皮去肉→理毛→滚米糠(或锯末粉)→削颈部及脊背部→称重→复灰→水洗→脱灰→水洗→软化→脱脂→水洗→浸酸。

(2) 鞣制工段: 油预鞣→铬鞣→出鼓→静置。

(3) 湿态染整工段: 挑选分类→挤水→摔皮→削匀→修边→称重→脱脂回软→水洗→复鞣→水洗→二次复鞣→水洗→中和→水洗→染色加油→水洗→出鼓搭马→挑选分类→静置。

(4) 干态整饰工段: 真空干燥→挂晾干燥→静置→回潮→铲软→摔软→绷板干燥→干削匀→修边→除尘(扫灰)→挑选分类→封面→抛光→熨平→喷底浆→平展→喷顶层浆→振荡拉软→固色→熨平→喷手感剂→手工拉伸→检验分级→量尺→包装→入库。

3. 铬鞣黄牛鞋面革工艺流程

(1) 鞣前准备工段: 分类组批→清割→点数称重→预浸水→水洗→主浸水→水洗→机器去肉→割边→点数称重→浸灰脱毛→水洗→灰皮去肉→粗剖→点数称重→复灰→水洗→脱灰→水洗→软化→水洗→浸酸。

(2) 鞣制工段: 铬鞣→出鼓搭马→静置。

(3) 湿态染整工段: 挑选分类→挤水平展→剖层→削匀→修边→称重→漂洗→水

洗→复鞣→水洗→中和→水洗→染色加油→水洗→填充→水洗→出鼓搭马→静置过夜。

(4) 干态整饰工段: 贴板干燥→静置过夜→挤水伸展→真空干燥→挂晾干燥→回潮→静置→振荡拉软→绷板干燥→剪边→挑选分类→净面→封里→封面→检查→刷浆→检查→熨平→摔软→出鼓搭马→喷面浆→喷固定剂→摔软→出鼓搭马→冷绷→熨平→喷手感剂→成品。

4. 制革工艺的特点

(1) 工艺过程复杂。首先是加工对象的复杂性,制革加工的对象——原料皮是一个非均一体系:皮张有大有小、有厚有薄、有老有嫩等。其次,在制革工艺过程中,不仅存在化学处理,而且存在机械加工;不仅存在成批加工,而且存在单张加工。其三,工艺方案、材料以及机械设备的不确定性,往往导致质量的不确定性。所谓“一师一艺、百厂百法”,对于制革企业来说,已经不足为怪。

(2) 工序多。制革工序一般有 40~60 道工序不等,有的甚至多达上百道工序。

(3) 生产周期长。从原料皮投产到成品革一般需要 16~30 天甚至更长时间。

(4) 影响因素繁多,过程控制难度大。工序与工序之间、工段与工段之间,既是相对独立的,但又是相互联系、相互制约和相互影响的。

(四) 制革工艺规程

制革工艺规程是皮革产品生产的工艺操作规范,它包括皮革产品的性能指标要求、工艺流程、操作规程以及产品包装及贮运说明等。

二、制革工艺规程的编制

皮革产品生产工艺规程,是制革厂的生产“法规”,是制革厂全体员工进行工艺操作和管理的行为规范。因此,编制制革工艺规程,是一项严肃、科学的工作,需要集中全厂工程技术人员智慧和经验来完成。实践业已证明,一部好的制革工艺规程,不仅有利于生产的组织、指挥和协调,而且有利于保证均衡生产、质量管理和控制。反之,一部不成功或不大成功的制革工艺规程,不仅会导致企业财力、物力和人力的大量浪费,而且会导致企业生产经营秩序的严重混乱。

既然编制制革工艺规程如此重要,那么就必須予以高度重视,必須制订出一整套工作程序,方可做到编制工作有规可循,而不致因偶尔的疏忽造成工作失误。作者根据自身工作经历和 20 多年的实践经验,概括出编制制革工艺规程的一般规则。

(一) 编制制革工艺规程的基本原则

(1) 编制制革工艺规程,要走群众路线,广泛征求企业工人、工程技术人员以及有关部门负责人的意见,集思广益,使工艺规程尽可能合理和完善。其实,征求意见的过程,是编制人员学习的过程,也是向广大职工宣传工艺规程,让广大职工熟悉工艺规程,了解工艺规程的过程。这个过程对于以后制革工艺的贯彻执行是十分有利的。

(2) 编制制革工艺规程,要注意总结先进的操作方法和先进技术、吸收国内外先进技术,并将其适时地纳入制革工艺规程之中。应当指出,有的工厂在这方面做得很不够,既不注重企业的科研开发,不注意总结本企业先进操作经验和技术,也不愿意吸收国内外先进技术,制革工艺规程几年不变,所用的皮化材料多是淘汰产品,对国内外一些先进的皮