



普通高等教育“十五”国家级规划教材

制革化学与工艺学

(下册)

单志华 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十五”国家级规划教材

制革化学与工艺学

(下册)

单志华 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

《制革化学与工艺学》是我国高校轻化工程专业制革方向“十五”国家级规划教材。本教材分为上、下两册。上册首先介绍了制革原料皮及生皮组织学、生皮蛋白质化学、微生物与制革用酶,然后介绍了准备工程、鞣制化学与鞣法。下册以铬鞣坯革制造工艺为主线,首先介绍了染整前准备,然后介绍了制革的复鞣、染色、加脂、干燥与整理、涂饰,最后举例说明制革工艺内容。本教材包括了制革的基本内容、基本理论及基本技能,突出了思想性、科学性、先进性和适应性。从学科专业发展的观点出发,本书还注入了新工艺、新技术、新产品及清洁化制革、生态制革等科技前沿的相关内容。

本书可作为轻化工程专业制革方向本科的教学用书;也可作为制革方向的专科、非制革方向本科生和研究生的教学用书,内容可根据教学要求删减;本书也可供从事制革的科研人员及工程技术人员自学参考。

图书在版编目(CIP)数据

制革化学与工艺学(下册)/单志华主编. —北京:科学出版社,2005
(普通高等教育“十五”国家级规划教材)

ISBN 7-03-014620-4

I. 制… II. 单… 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(2004)第 134198 号

责任编辑:刘俊来 王志欣 吴伶伶 王国华 / 责任校对:刘小梅

责任印制:安春生 / 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.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年5月第一版 开本:85(720×1000)

2005年5月第一次印刷 印张:24 3/4

印数:1—3 000 字数:472 000

定价:36.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

前 言

皮革行业是一个可再生资源利用的行业,是长存的、可持续的行业。皮革产品发展至今,已成为天天被使用或穿着的随身商品、少量的军工品和部分其他工业的必需品。然而,因为排污量大,皮革工业发展处于不时地被批评和受限制的状态。高品质、高效益及清洁化已成为进行皮革行业区域性转移的动力还是促进皮革行业技术进步的动力的两选其一的命题。事实上,目前在我国皮革行业作为轻工业支柱产业(尤其是农牧山区)之一,其发展与技术进步是必然的。国家自“六五”以来进行了大量的科技攻关和 863 计划的实施,以及各省部相应的重大、重点技术项目的投入。国家皮革化学与工程重点学科、国家皮革工程专业实验室、教育部皮革化学与工程重点实验室、博士点及博士后流动站等的建立,都是为了皮革行业科技进步的目的。规划建立制革生产区、贸易区,采用集约化生产、集中治理的手段也正是为了促进皮革行业的生产发展。学好制革基本理论、掌握现代制革方法,是最终用高新技术改造古老传统制革产业的必要途径。

皮革的染整是皮革制造的后半段工艺,是在完成鞣制后坯革的基础上进行复鞣、染色、加脂、干燥与整理、涂饰等一系列处理,使坯革变成具有理想的感官特征、化学性质、物理机械性能及特定使用价值的成革。染整过程涉及多学科的知识以及皮革化学与工程特有的工程化理论与技术原理。学习皮革染整化学及工艺学是学习如何将物理化学理论知识、精湛的操作技巧和新颖的艺术观念三者有机、自然地相结合的过程,也是学习从事皮革工业科研及生产必备的专业基础知识的过程。

本书继《制革化学与工艺学》(上册)的内容,以完成铬鞣后坯革的后加工主干工艺流程为主,从皮革染整的物理化学原理及技术操作的层面进行介绍。鉴于现代企业制革生产的特征,本书保持了与《制革化学与工艺学》(上册)在工艺流程上的连贯性进行全课程教学,同时也能够单独进行“皮革染整化学与工艺学”课程教学。本书共分 7 章,由四川大学生物质与皮革工程系、教育部皮革化学与工程重点实验室(四川大学)的单志华任主编,但卫华为副主编,彭必雨、辛中印为委员。前言,第 1 章,第 2 章,第 5 章第 2 节,第 6 章第 8 节部分内容、第 10 节由单志华编著;第 3 章,第 4 章由彭必雨编著;第 5 章第 1、3 节,第 7 章由但卫华编著;第 6 章 1~7 节、第 8 节部分内容、第 9 节由辛中印编著。第 1~5 章,第 6 章部分由单志华审校;第 7 章由彭必雨审校;第 6 章第 10 节由汪纪力审校。

本书可作为轻化工程专业本科教学参考书,也可作为从事制革工业工程技术人员参考书。

单志华
2005 年 3 月

目 录

前言

第 1 章 染整前准备	1
1.1 坯革的物理化学特征	1
1.1.1 坯革的收缩温度	1
1.1.2 坯革的回弹性	3
1.1.3 坯革的强度	4
1.1.4 坯革的吸水性	5
1.1.5 坯革受酸、碱、盐、酶、霉作用	5
1.1.6 坯革的化学反应性	6
1.2 铬鞣坯革的准备	7
1.2.1 坯革的组批	7
1.2.2 坯革的存放	8
1.2.3 挤水、片皮、削匀、称量	8
1.2.4 回软漂洗	10
1.2.5 常见回软漂洗工艺	12
1.3 中和	13
1.3.1 铬鞣后坯革中的酸及盐	13
1.3.2 中和的作用	14
1.3.3 中和材料的选用	14
1.3.4 中和后的铬坯革	16
1.3.5 中和操作	17
思考题	18
第 2 章 复鞣	20
2.1 复鞣的意义	20
2.2 复鞣与填充	20
2.3 复鞣剂与复鞣	21
2.3.1 矿物鞣剂及其复鞣	22
2.3.2 植物多酚鞣剂(栲胶)的复鞣	24
2.3.3 合成鞣剂及其复鞣	26
2.4 复鞣的控制	49

2.4.1	革坯的结构特性	49
2.4.2	复鞣控制的实践	51
2.5	复鞣举例	56
2.5.1	山羊服装革复鞣	56
2.5.2	山羊鞋面革复鞣	57
2.5.3	绵羊服装革复鞣	59
2.5.4	猪皮服装革复鞣	60
2.5.5	黄牛轻修面革复鞣	61
2.5.6	黄牛白色软鞋面革复鞣	62
2.5.7	黄牛全粒面软革复鞣	63
	思考题	64
第3章	皮革的染色	66
3.1	颜色的理论和颜色的调配	66
3.1.1	光和颜色关系的基本概念	67
3.1.2	颜色的测量	71
3.1.3	颜色的调配	76
3.2	染料简介及皮革常用染料	79
3.2.1	染料的分类、命名和基本特性	79
3.2.2	皮革染色常用的染料及其性质和使用特点	86
3.2.3	禁用染料及其代用品	99
3.3	皮革染色的基本原理	106
3.3.1	染料在水溶液中的状态	107
3.3.2	皮革纤维的染色特征	108
3.3.3	染料与皮革的作用	113
3.4	皮革染色实践	118
3.4.1	染色前的准备	118
3.4.2	影响皮革染色的因素	123
3.4.3	染色方法	129
3.4.4	染色工艺举例	131
3.4.5	染色常见缺陷分析	135
	思考题	136
第4章	皮革的加脂	137
4.1	主要加脂材料	138
4.1.1	天然的动、植物油脂和矿物油	139
4.1.2	加脂剂基本特征	142

4.2 乳液加脂的基本原理	148
4.2.1 加脂乳液	148
4.2.2 乳液加脂历程	150
4.2.3 油脂在革内的分布	153
4.2.4 加脂对皮革性能的影响	154
4.3 影响乳液加脂的因素	159
4.3.1 加脂坯革的性质	159
4.3.2 选用加脂剂的种类和性质	161
4.3.3 加脂条件	164
4.4 皮革加脂方法	166
4.4.1 铬鞣革的乳液加脂方法	166
4.4.2 铬鞣轻革乳液加脂实例	169
4.4.3 重革的加脂	174
4.5 皮革的防水处理	176
4.5.1 皮革防水机理及防水材料	176
4.5.2 影响防水革处理的因素	178
4.5.3 防水革生产工艺举例	180
4.6 加脂中常见的问题	183
4.6.1 加脂过程中容易出现的问题	183
4.6.2 加脂后革的缺陷	183
4.7 皮革的防霉	185
思考题	186
第5章 皮革的干燥与整理	187
5.1 皮革的干燥	187
5.1.1 皮革干燥的目的	187
5.1.2 皮革的含水	188
5.1.3 皮革的干燥方法及设备	193
5.1.4 湿革干燥过程中的变化	204
5.1.5 部分干燥的缺陷分析	207
5.2 皮革的干整理	209
5.2.1 回湿	209
5.2.2 干整理中机械操作	210
5.3 干燥、整理工艺示例	220
5.3.1 服装革的干燥与整理	221
5.3.2 鞋面革的干燥与整理	223

5.3.3 家具革的干燥与整理	225
思考题	225
第 6 章 皮革的涂饰	226
6.1 皮革涂料的基本组成	226
6.1.1 成膜物质	226
6.1.2 着色物质	228
6.1.3 溶剂	229
6.1.4 涂饰助剂	232
6.2 皮革涂料的流变性	234
6.2.1 涂料的流动方程	235
6.2.2 涂料的流平和流挂	236
6.3 皮革涂膜的形成机理	238
6.3.1 溶剂型成膜剂的成膜过程	238
6.3.2 乳液型成膜剂的成膜过程	239
6.3.3 成膜过程中胶团相互作用	241
6.3.4 影响乳液涂料成膜的若干因素	243
6.4 皮革涂膜的干燥机理	245
6.4.1 涂层干燥历程	245
6.4.2 涂膜干燥过程的特性	248
6.4.3 干燥缺陷的种类	250
6.5 皮革涂膜的结构及物性	255
6.5.1 涂层	255
6.5.2 涂膜的黏弹性	257
6.5.3 涂膜的黏附性能	258
6.6 皮革的涂层的分类	269
6.6.1 按涂层组成确定的涂饰	269
6.6.2 涂层表观效应及其涂饰	273
6.7 涂饰前坯革的特征与准备	277
6.7.1 皮革涂饰的效果与坯革的基本特征	277
6.7.2 涂饰前坯革制造过程的影响	281
6.8 皮革涂饰方法	286
6.8.1 涂饰的分类	286
6.8.2 皮革涂饰的操作方法	288
6.9 皮革涂层常见缺陷及处理	298
6.9.1 刷痕	298

6.9.2 粒点	298
6.9.3 脱浆	299
6.9.4 散光	299
6.9.5 裂浆	300
6.9.6 涂层发黏	300
6.9.7 涂饰粒点	301
6.9.8 涂层脱色	301
6.9.9 涂层发白	301
6.9.10 涂层流浆	301
6.10 皮革涂饰工艺	302
6.10.1 皮革涂饰基本方案	302
6.10.2 不同种类革的涂饰	308
思考题	326
第7章 皮革若干产品的生产工艺	328
7.1 服装革	328
7.1.1 猪反绒服装革生产工艺	328
7.1.2 绵羊正面服装革生产工艺	337
7.2 鞋面革	343
7.2.1 黄牛鞋面革生产工艺	344
7.2.2 山羊鞋面革的生产工艺	355
7.3 装饰家具革	365
7.3.1 铬鞣水牛皮沙发革的生产工艺	365
7.3.2 黄牛全粒面汽车坐垫革生产工艺	371
7.3.3 黄牛修饰汽车坐垫革生产工艺	377
7.4 其他皮革	378
参考文献	382

第 1 章 染整前准备

以完成鞣制的坯革为起点,将坯革的后继加工并最终实现成品的过程分为两段,其中在水溶液中进行的一段称湿态染整,主要包括回湿、复鞣、中和、染色、加脂。描述这些工序中的物理操作和化学变化的理论与技术范畴称湿态染整化学与工艺学。

制革从原料皮投入生产开始就向着最终产品的感观及某些理化指标进行设计安排、操作加工。通过准备工段、鞣制工段的精心处理后完成了由皮转变成革的质的转变,生皮成为了坯革。在进入染整工段前,需了解被加工原料——坯革的特征并对其做一些必要的准备,这将对最终成革产品的品质起着至关重要的作用。无论是自己生产的还是外购的坯革原料,制革生产厂家都应对坯革的品质予以重视。由此可以认为染整前的准备如下:① 了解坯革的来源,根据成革的品质要求做出对坯革品质的评价;② 调整现有坯革的物理化学特征,设计理想的、适应坯革性状的工艺操作;③ 组织坯革进入生产加工。

1.1 坯革的物理化学特征

坯革是由生皮制成的,具有革的一般性质的被加工物。生皮通过鞣质作用后在物理化学特征上发生了变化,这种变化被称为鞣制效应。鞣制效应使坯革具有较生皮更高的耐湿热稳定能力,具有较强的抗腐蚀能力和多孔性。尽管不同种类的鞣质或不同用量及作用过程会出现不同程度的结果,目前被公认的鞣制效应(与鞣前生皮相比)具有以下特点:① 耐湿热稳定性有明显提高。② 与生皮相同干态体积时,坯革的浸水、浸酸(或浸碱)膨胀度减小;相同湿态体积时,干燥后收缩减少。③ 湿态下耐酶、抗菌作用能力加强。④ 可机械加工性(片、削、磨、成形操作等)提高。⑤ 鞣后革内的通透性及水可交换性增强。

上述①~⑤中,①通常用来鉴别某一材料是否是鞣剂或鞣性的强弱。②~⑤与①有内在联系,但有时并非明显。对坯革的加工,鞣制后的某些效应是非常重要的,如坯革的耐湿热稳定能力、可机械加工性、鞣后革内的通透性及水可交换性等。

1.1.1 坯革的收缩温度

生皮经鞣剂鞣制后耐湿热稳定性出现显著的提高,这是由于鞣剂将胶原纤维进行交联使之抵抗外界作用的能力增强,表 1-1 表示鞣制后的革耐水煮能力增

强。未经鞣制的生皮在 10h 的沸水中几乎仅有小于 10% 的残留皮质,而经铬鞣后则仅溶解去 1%~2% 的皮质。可见,一种良好的鞣剂可使生皮完全改变其耐热性能。当然在实际的科研及生产中,最简便的方法是通过坯革的收缩温度(T_s)来表示鞣后革的耐湿热稳定性。这种坯革的耐湿热稳定性测试也可用于表征各种鞣剂在特定条件下的鞣制能力,鞣革的 T_s 与鞣剂的含量、终止 pH、鞣透度、鞣制时的温度有关。表 1-2 中列出了一些鞣剂的鞣革能力。

表 1-1 鞣制作用对皮革耐煮度的影响

样品	煮沸 10h 后的不溶皮质/%	样品	煮沸 10h 后的不溶皮质/%
裸皮	0~10	铬鞣革	98~99
植鞣革	60~92	油鞣革	80
甲醛鞣革	80~85		

表 1-2 一些鞣剂鞣制后皮的 T_s 变化

革样所用鞣剂	最高 $T_s/^\circ\text{C}$	革样所用鞣剂	最高 $T_s/^\circ\text{C}$
碱式硫酸铬	~110	不饱和鱼油	~68
碱式氯化铬	~105	醛植	~100
植物鞣剂	~86	铝植	~120
甲醛	~86	铬植	~130
硫酸铬	~90	硫酸钛	~95
碱式硫酸铝	~78	戊二醛	~85
芳族合成鞣剂	~85	噁唑烷	~86
脂族树脂鞣剂	~90	硫酸铁	~95

其实,革的收缩是一个复杂的物理化学过程。当革受热收缩后,在微观上胶原纤维束及胶原分子链间的化学键及它们的结构在空间相对位置发生改变(构型与构象转变);在宏观上表现为革的体积发生了收缩及其物理机械性、化学性发生改变。值得指出的是,在实际测试中,我们可得到宏观的 T_s 是一个值,而从微观的角度看,由于胶原结构局部的非均性及鞣剂分布结合的非均性,导致真正的收缩的温度是一个范围,即从开始收缩到完成收缩是一个温度区间。就加热生皮为例,当加热的温度未达到胶原的 T_s ,生皮的外观好像保持不变,实际内部结构已开始变化了。加热到 T_s 后,胶原突然发生宏观的剧烈收缩,证明这时分子间键已被大量破坏,皮纤维蛋白质的结构和性质发生了突变。发生收缩后,皮的物理机械性、化学性发生显著的、不可逆的变化。从胶原纤维在水中加热时应力的变化也能了解到这一点。将皮置于水中加热,即使未达到 T_s ,也已发生了较不显著的变化。从图 1-1 上看出,中性裸皮的 T_s 虽为 65°C ,但在准备过程中不允许将它们加热到

40℃以上,因为这样会使裸皮的品质受到损害。同样,尽管铬鞣革的收缩温度为110℃以上,但当加热至100℃时内应力已开始发生变化。这种受热变性的温度范围还受作用时间影响,一种 T_s 为100℃以上的铬鞣革,当在50℃下受热6天后其 T_s 尽管下降3~5℃,但其强度已有大幅度下降,表示革内的结构已明显地发生变化。植物鞣革的 T_s 在80℃以上,当长时间在50℃下存放,也会使强度及其他品质受到损坏。其他鞣剂鞣得的革也是如此。如无铬的有机醛植结合鞣,完成鞣制后的 T_s 为90℃,在50℃下存放30天, T_s 可下降15~

20℃,强度也降低20%。坯革的 T_s 的高低与后继加工的条件有较大的关系。在磨削工序中,较低的 T_s 会因刀片与皮面摩擦生热而使切削或磨面受热收缩变性。这种情况在磨革过程中当坯革水分含量较高,砂纸(布)用久磨擦增加、进刀量大及供料速度慢时尤为明显。在较高温度下的贴板、真空干燥过程,坯革因在复鞣、加脂染色等加工中受多种材料加入及pH调整影响,坯革含水量大,往往使坯革的 T_s 低于鞣制完成后应有的值,结果造成革身不正常的局部或全部受损。由于皮革品质以感官指标为主,轻微的变性并不能被感觉出,但物理化学指标已发生了变化,以致在后继的整饰加工、制品的制造中出现难以挽回的损失。

1.1.2 坯革的回弹性

虽然 T_s 可以考证一种鞣剂鞣革的能力,也可判断生皮变成“熟革”的程度。但是坯革的可加工性也是判断鞣剂实现鞣革可行性的另一类重要指标,如坯革的压缩变形、抗张强度等。

鞣制效应反映在坯革的物性上的重要指标是坯革抵抗外力压缩形变后的回弹能力。当受到高强度的挤压后(如挤水、片皮、削匀等)坯革发生形变,这种形变的特征与不同鞣剂鞣制有关。坯革受挤压后的脱水性及胶原纤维束之间的黏合力反映在宏观上是压缩变形及恢复能力,这种恢复能力又可分为无水时恢复及回水后的恢复,这些指标的差别会造成工艺加工及产品品质的变化。实验中对3种鞣剂鞣制的坯革进行测试,结果见表1-3。表中的样品均通过正常操作后搭马存放24h。

表1-3中表明裸皮经压缩后形变最大,存放24h后浸水可恢复性好。醛鞣革浸水可恢复性也好,证明它们在挤压后纤维的黏结影响小。植鞣革及铬鞣革挤压后自然及浸水恢复形变小,这些坯革在挤压后承受片削加工时厚度易控,只是两者在挤压存放24h后回水效果较差。尤其是铬鞣坯革,表明在高压脱水后纤维黏结

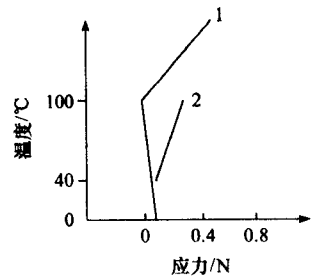


图1-1 胶原纤维加热时的应力
1—铬鞣纤维 2—生皮纤维

滞后但黏结力大,要求回水应及时。从现代制革技术高度出发,坯革抵抗外力压缩变形后的回弹能力的一个重要作用是使坯革后加工性好。尤其是新型鞣革技术的开发,这种鞣制效应的影响逐渐被研究者重视。当然,除了鞣剂品种及鞣剂的用量外,鞣剂的鞣法和受压时的 pH 对这种坯革抵抗外力压缩变形后的回弹能力也有不同程度的影响。

表 1-3 鞣后湿皮的挤压形变(相对比较)

样品	挤压后形变	24h 后自然恢复形变	24h 后浸水 2h 恢复能力
酸裸皮	大	小	大
20%植鞣革	小	较小	较小
5%甲醛鞣革	较小	较大	较大
6%铬粉鞣革	较大	较小	小

1.1.3 坯革的强度

物理机械强度是成革重要的品质指标。表达成革的强度项目很多,通常按成品皮革的使用性能设定项目类别及相应的指标值。作为在加工过程中的坯革,没有定量的物理机械性能的表征。事实上,坯革无论是作为生产线上的原料还是半成品,他们的物理机械性能与成品革之间存在较大的不定因素,但的确有些指标能够作为后继加工方式方法及最终成品品质的重要参考。就抗张强度(用 MPa 表示)及撕裂强度(用 N/mm 表示)而言,对以胶原纤维编织构成的坯革,后整理中的物理及化学作用会表现出重要的作用。该两强度关联紧密,本节就从抗张强度的描述来讨论制造中坯革强度的意义所在。

坯革的强度也与加工方法有关,前准备化学处理程度、机械作用力度及片削等直接导致强度变化。简言之,制革中皮与革的强度随加工工序的延续而降低。就

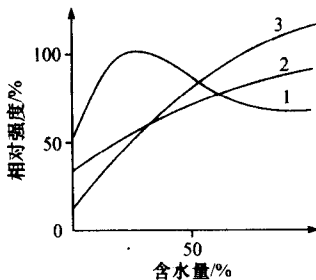


图 1-2 含水量与裸皮、革的强度的对比关系

1—裸皮 2—铬鞣 3—植鞣

制革中的化学处理而言,准备工段工序使强度迅速降低,经鞣制后的坯革虽仍低于生皮强度,但有所增加,这种由鞣制引起的强度变化又与鞣剂的品种、用量及坯革的含水量有关,生皮经鞣制后坯革的强度变化见图 1-2。

图 1-2 中可见,在干态时,未鞣生皮强度最大,生皮与鞣后强度次序为:生皮>醛鞣>铬鞣>植鞣。湿态时为:鞣鞣>植鞣>铬鞣>生皮。事实上,抗张强度大小与单位面积胶原纤维束数量直接相关,干态时生皮与醛鞣的纤维间距离最短,强度大;湿态充水生皮内缺乏交联,强度最

低。由此,可得到一个重要的概念,即当鞣制完成后,如果更多的材料在后继工序中加入只能使革的强度降低。所以坯革的强度是决定成革强度的基础,当坯革强度低时,染整的湿操作要尽可能以减少强度损失而设计。否则,在干整理中的机械操作将会造成不同程度的损失。尽管在通过某些干燥操作后对增加强度会有一些的效果,但常常会顾此失彼。

1.1.4 坯革的吸水性

裸皮与革的区别在于革内已结合大量的鞣剂,因此它们应有不同的吸水特征,在平衡湿度与相同蒸气压下对比看,革的吸水能力低于裸皮的吸水能力,见图 1-3。

如果将未鞣裸皮、铬鞣革及植鞣革放入水中,先以相同的干重计,可以得到最大吸水度(22℃):鞣前软化皮 100%;铬鞣坯革 80%;植鞣坯革 60%。上述两种情况表明,坯革与裸皮之间吸水差异并非全由膨胀造成。鞣剂的进入,减弱了皮胶原与水的亲和力,或者说是“封闭”了部分胶原对水的亲和基团,而鞣剂本身结合水的能力均低于胶原纤维;当坯革逐渐失去水分,革内游离鞣剂或单点结合的鞣剂与胶原纤维产生结合后,原来分散的微细纤维黏合成

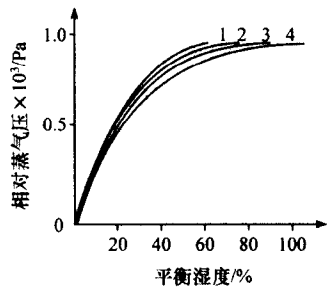


图 1-3 皮革对水分的吸着
1—植鞣 2—铬鞣 3—铁鞣 4—裸皮

一体难以分开,使水的渗透膨胀及结合力均下降,坯革的吸水性大大降低。这种失于水胶原纤维束不能均匀地或理想地与后继加入的材料进行作用,使坯革理化性的改善产生困难,并最终导致产品品质下降。

1.1.5 坯革受酸、碱、盐、酶、霉作用

从皮胶原化学性质可知,当生皮在水中受一定浓度的酸(盐酸、硫酸、甲酸等)、一定浓度的碱(氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等)、某些膨胀盐(硫氰化钾、氯化钡等)作用后会产生膨胀充水,而能与生皮明显区别,作为革的特征之一的是鞣制后的干坯革对酸、碱、盐溶液作用的膨胀度大大减小。简单的定性实验结果见表 1-4。

可以看到,在静态下,鞣制后的革相对裸皮膨胀均不超过 30%,当然要定量表示还应与鞣剂的用量、鞣法及坯革的厚度相关。对不同鞣剂鞣制的坯革而言,抵抗酸、碱、盐的膨胀取决于鞣剂本身的抵抗能力。对植鞣革,耐酸碱能力均较弱,相对易膨胀;对铬鞣革耐碱能力较弱一些;对醛鞣革耐膨胀盐的能力较弱些。值得注意的是,当坯革在酸、碱、盐的溶液内长期放置或升温时,这种抵抗力还会受到胶原纤

维本身的变性而减弱。

表 1-4 干坯革在酸、碱、盐溶液中增重

溶液(22℃, 24h)	裸皮/%	植鞣革/%	铬鞣革/%	醛鞣革/%	油鞣/%
0.1mol/L HCl	100	<25	<15	<25	<25
0.1mol/L NaOH	100	<35	<20	<15	<15
1mol/L KSCN	100	<25	<15	<25	<35

耐酶的能力也取决于鞣剂的种类,研究发现,在湿态,40℃,pH 5.9,40min,裸皮与坯革抵抗胰酶的能力有以下顺序:铬鞣坯革>醛鞣>植鞣>裸皮。对于各自的抵抗能力随鞣剂用量的增加而增加。不过,这种顺序对霉菌作用而言就有所不同。裸皮自然最弱,其次是植鞣,再次是铬鞣,抵抗霉菌能力最强的是醛鞣。植鞣、铬鞣坯革在温度及湿度适合时,受霉菌作用先在革面上产生霉斑,造成色花,然后强度降低。如果在成品革使用时,汗液及霉菌同时作用,则铬鞣革最先损坏,其次才是植鞣,而醛鞣革却显示出特有的优点。

1.1.6 坯革的化学反应性

制革的鞣剂鞣法的根基是建立在胶原的两性电解质及其与鞣剂进行交联结合的基础之上。尽管裸皮在鞣制之后,大量的鞣剂进入皮胶原纤维之间使皮的理化性发生质的改变形成了革,但仍不能改变以胶原为基础所构成的两性特征。因此,等电点(pI)及其在鞣后的湿态加工过程中反映出的特点仍是技术控制的重点。即裸皮是具有特定反应活性的两性电解质,坯革同样是具有特定反应活性的两性电解质。

近代研究表明, Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 鞣剂与胶原结合的官能团相似,即以羧基结合为主,在皮胶原内,鞣剂以 4 种主要形式存在:① 在皮胶原纤维间产生交联,主要起鞣制作用;② 以单点形式与纤维中活性基团结合;③ 游离在胶原纤维之间未与胶原结合;④ 以金属氢氧化物胶体的形式沉积在胶原纤维之间。

由于这些鞣剂可发生多点配位,故上述①、②、③三种存在形式均可以再进行水解配聚及与外界配体配合作用。表现在宏观上是对多种阴离子水溶物及有机配体有很好的亲和能力。因此,这些坯革不能无目的地与染料、加脂剂、复鞣剂、栲胶直接接触,以免坯革被污染。这些无机鞣剂鞣制的坯革的反应活性随鞣剂含量多少而定,随着存放时间、存放温度及含水量的不同而异。

对 Cr^{3+} 鞣坯革而言,存放时间长,含水量下降,反应能力降低。这种反应能力降低,即表示鞣制趋于“完善”,坯革内铬盐失去活性,这时对后继加工会造成两个不利影响:一是坯革对水的吸收回软及材料加入后结合困难;二是一旦铬盐失去反应活性,使纤维定形难以再改变,这对调整最终成革的感官指标有影响。这种影响

对其他无机鞣剂如 Zr^{4+} 盐、 Ti^{4+} 盐鞣制也有较强的表现。

植物鞣及芳酚合成鞣坏革也具有良好的反应活性,表现在它们与金属阳离子的作用,尤其是能发生颜色变化的产物反应,如 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 等,而且这种反应活性不因时间变化而变化,只要有水分存在,反应即可进行,因此,这些鞣剂鞣制的坏革在保存及机械加工时尤为要求严格管理。

醛鞣及油鞣坏革的反应活性主要表现在胶原纤维羧基基团上。当鞣制完成后有大量的羧基被“游离”出来,这类基团对具有鞣性的金属阳离子有很好的亲和力。因此,对一些金属阳离子含量有要求的革制造,要求严格控制,包括机械加工、放置场地及用水。

1.2 铬鞣坏革的准备

由于经济、环境、技术等诸多因素影响,现代制革工业中将生皮制成坏革,又将坏革制成成革分别由不同企业完成的现象日益增加,因此,坏革作为制革厂的“原料”已具有普遍意义,即使同一企业内的生产线的设计安排,也会将坏革作为后继染整加工的原料处理。以下均按铬鞣坏革为原料进行描述。

1.2.1 坏革的组批

坏革的组批,也叫分类,是制革厂调整最终产品结构、制定制造工艺及技术和实施生产的重要操作。由于原料皮在投入生产前带有毛、表皮及干皮的皮身未伸展等因素,不易察觉皮面及皮身的残次情况。在准备车间及鞣制车间的处理中又常易出现技术、管理及皮坏内在的不良状态等。因此,许多未能发现的或因前加工产生的缺陷几乎均在坏革上表现出来。

(1) 色调深浅

纯铬鞣坏革的色调为均匀的湖蓝色。实际生产中,下面一些因素将会使坏革色调发生变化:①水质问题;②前处理材料品质;③某些隐匿剂加入;④铬鞣提碱速度及最终 pH;⑤坏革铬含量。坏革色调的差异对成革性质上会显出一些不同,如深浅不一对白色革或浅色革制造有色调的影响;表面过鞣或过高的鞣后 pH 造成色深则对成革的柔软、延伸及粒面强度有一定的影响。这些由生产造成的差异可以在染整前采取合适的操作予以解决。

(2) 表面色花

坏革的色花表现在革面上存在着不同色泽的斑痕。这些斑痕可以是原皮最初品质造成的,也可以是前加工中引起的,如在前加工中出现:①酸碱酶引起的不均匀作用;②铬鞣提碱不均;③蓝坯存放产生铬迹;④粒面伤残所致;⑤粒面沾污。在前加工过程中,原皮存在结构部位的差异导致化工材料作用的差异,最终出现人为

的非均质结果。

(3) 革身状态

坯革的粒面除色泽差异外,还表现在粒面的伤残及粗细皱褶上,这些状态对最终成品的感观影响极大,要求在生产产品品种上进行区分,如对生产全粒面、半粒面(轻修面)、修面或绒面(反绒或正绒)各有不同的坯革要求。革身的破洞也使坯革生产加工和成革等级受到限制。对某些品种而言,坯革的软硬、松紧也会影响其最终的品质。

(4) 其他因素

各种坯革除上述差异外,还存在厚薄、面积大小、破损情况等差异。有时,工厂的生产条件、产品生产的经济效益也作为组批的依据之一。

1.2.2 坯革的存放

在铬鞣革制造中,铬鞣后存放(或静置)是一个重要的工序。它有利于铬在皮内进一步均匀分布,也利于与皮胶原结合而固定,使铬的利用率增加。当然,不恰当的存放也会造成坯革乃至成革品质的下降。这种不恰当的存放包括两个方面:

(1) 存放时间

存放时间不足达不到理想效果,对后加工也有一定影响。主要原因是由于鞣性发挥不够,坯革抗挤压能力不稳定,可洗出铬较多。坯革在存放过程中,革内铬继续水解使之反应活性发生变化。若存放时间过长,随着存放中水分失去,胶原纤维与铬各自之间或相互之间结合增加而使坯革变硬,难以回软,影响后继材料的吸收效果。

(2) 存放状态

存放环境不良,如暴露在空气中,表面的油脂、化工材料及污垢受氧化、CO₂作用及表面脱水硬化,使坯革粒面变质。气温较高时会长霉、变色、强度下降。气温较低时,坯革表面的中性盐结晶严重,粒面纤维断裂,造成松面,影响成革的感观。同批后加工的坯革因存放时间差异会造成绒面革染色后的批内色差。存放状态还表现在坯革存放时的平整伸展程度。不平整存放造成凹处积液使粒面出现色花。折叠与皱缩的存放将会在革身上出现难以消除的折痕(死折)与不良的伸缩率。由此可见,正确存放要求平整堆放,不得有折,存放时间要求24h以上,并根据工厂生产的需要适当延长。延长时间应保证有保湿、防热、防冻、防霉等措施。

1.2.3 挤水、片皮、削匀、称量

1. 挤水

经过静置一段时间的坯革还含有较多的水分(>60%)。过多水分的存在不仅增加将要进行的机械加工的操作难度,也影响加工的精度。各种坯革存在的部位