

皮革、毛皮缺陷辨析 与清洁化生产

王学川 丁志文 编著



化学工业出版社

皮革、毛皮缺陷辨析与 清洁化生产

王学川 丁志文 编著

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

皮革、毛皮缺陷辨析与清洁化生产/王学川, 丁志文
编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.4
ISBN 7-5025-3742-2

I. 皮… II. ①王… ②丁… III. ①毛皮-缺陷-辨别
②制革-基本知识 IV. TS5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 013462 号

皮革、毛皮缺陷辨析与清洁化生产

王学川 丁志文 编著

责任编辑: 路金辉

责任校对: 郑捷

封面设计: 朱晓林

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9½ 字数 252 千字

2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3742-2/TS·50

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

京工商广临字 2002—09 号

前 言

随着国际皮革产业结构的调整,国际皮革产业的重心向我国转移,使我国已成为世界皮革加工与贸易中心。据中国皮革工业协会统计,2000年我国皮革及其制品的出口约116亿美元,位居轻工行业之首。但是,我国皮革、毛皮的加工水平和产品档次尚有待进一步提高,在生产中还经常出现问题,造成皮革或毛制品的缺陷。只有正确分析产生问题的原因和症结所在,并采取必要的措施,才能避免问题的产生或对已出现的缺陷加以补救,这对制革、毛皮的生产非常重要。为此,我们在参考国内外最新专业技术资料的基础上,结合多年的科研、教学和生产体会编写成此书,以填补我国在该方面专著的空白。

本书根据制革原料皮的种类及防腐、保存,制革湿加工的不同阶段(准备工段、鞣制、加脂与防水、染色、干燥与整理、涂饰)分章编写,介绍了制革的基本方法,生产中易出现的问题、缺陷的原因及其预防和克服。制革加工中的污染和环保也是皮革工业必须尽快解决的问题,因此本书专门介绍了制革生产的污染状况和清洁化生产技术,这对我国皮革工业的持续发展具有特别重要的意义。另外,本书还介绍了有关毛革两用的基本知识和生产中易出现的缺陷和防治,以满足从事毛皮加工的工程技术和科研人员对这方面的急需。本书可作为从事制革、毛皮和皮革制品等生产的工程技术人员、科研人员和大学的相关师生参考书。

全书共分十章。王学川编写第一章至第五章、第六章的第一节、第二节以及第十章;丁志文编写第六章的第三节、第四节和第七章至第九章;由王学川统稿。在编写过程中得到了德高望重的博士生导师四川大学张铭让教授的大力支持和指导。也得到了

付丽红博士、中国皮革与制鞋科学研究院谢衡先生和陕西科技大学（原西北轻工业学院）皮革工程学院各位老师、教授的帮助。徐桂玲、潘志娟二位女士进行了大量的文字处理工作，硕士研究生冯见艳和魏玉娟也做了相应的工作。在此表示衷心的感谢。由于作者知识水平和经验有限，加之皮革工业有很强的实践性，书中难免有疏漏和不妥之处，敬请读者指正。

作者

2002年3月

目 录

第一章 制革原料皮的种类与防腐	1
第一节 种类	1
第二节 保存与防腐	6
第三节 生皮缺陷	7
第四节 制革用水的水质要求	12
参考文献	14
第二章 制革准备工段	15
第一节 准备工段中的湿操作	15
第二节 鞣制前的机械操作	36
参考文献	38
第三章 皮革鞣制	40
第一节 铬鞣	40
第二节 其他矿物鞣法	48
第三节 植物鞣/合成鞣剂鞣制	52
第四节 其他有机鞣剂	60
第五节 皮革的预鞣与复鞣	64
第六节 鞣后处理	68
参考文献	77
第四章 皮革加脂与防水	78
第一节 乳液加脂	78
第二节 防水处理	91
参考文献	98
第五章 皮革染色	99
第一节 皮革用染料及染色方法	99
第二节 染色要求和缺陷	119

参考文献	127
第六章 皮革干燥与整理	128
第一节 干燥方法	128
第二节 干燥中易出现的问题	130
第三节 涂饰前的机械加工	132
第四节 涂饰中的机械加工	137
参考文献	140
第七章 皮革的涂饰	141
第一节 涂层的一般构成	142
第二节 涂饰方法的分类及介绍	145
第三节 涂饰用化工材料	150
第四节 涂饰的实施	167
第五节 肉面修饰及绒面革的表面处理	170
第六节 阳离子涂饰系统介绍	172
第七节 涂饰方案的制定	178
第八节 涂层的性能要求和测试方法	187
第九节 涂饰中易出现的问题及其防治	191
参考文献	203
第八章 制革厂的污染与治理	204
第一节 制革污水的特点和危害	204
第二节 制革污染的产生和改进	209
第三节 制革污染的治理和综合利用	217
参考文献	229
第九章 清洁化制革生产技术	230
第一节 脱毛浸灰工序的清洁化工艺	231
第二节 铬鞣的清洁化工艺	245
第三节 其他工序的清洁化工艺	250
参考文献	252
第十章 毛革两用的缺陷及其防治	254
第一节 概述	254

第二节 毛革用原料皮	260
第三节 准备工段	263
第四节 鞣制及染整	271
参考文献	289

第一章 制革原料皮的种类与防腐

第一节 种 类

制革与毛皮所用原料皮种类繁多，尤其是毛皮原料皮的品种更为繁杂，下面对制革所用的原料皮作一简要介绍。

纵观世界制革工业，主要原料皮是牛皮、羊皮和猪皮，此外还有一些其他皮种。

一、牛皮

全世界存栏数以 1997 年统计约 14.35 亿余头，每年屠宰率约为 15%~25%（各国、各地差异甚大），计约 3 亿头左右，牛皮年产量约 510 万吨，近几年还有所增长。牛皮包括黄牛皮、水牛皮和其他牛种的牛皮。牛皮约占世界皮革总产量的 2/3（65%~70%），其中 67% 用于制造皮鞋，33% 用于加工服装、皮件和家具等，近几年牛皮用于加工汽车坐垫革有增加的趋势。牛皮是世界皮革工业最重要的生皮原料资源。我国年产牛皮约 1200 万张。

（一）种类

牛皮种类较多，如奶牛皮、肉牛皮，放牧的牛皮、母牛皮、公牛皮、未阉割的公牛皮及阉割过的公牛皮。在我国还有黄牛皮、水牛皮、牦牛皮和犏牛皮等。根据原料皮情况及需要，它们可制成几乎所有种类的皮革产品。

（二）牛皮的一般构造特点

牛的种类、产地、年龄、性别、饲养状况和方式、气候、面积大小、厚度、重量级别、脂肪含量、汗腺及血管以及毛的密稠度等都直接决定着牛皮的组织构造，并由此影响着牛皮的应用价值和所制皮革的性能。

宰杀牛所剥得的牛皮厚度随牛种不同而异，一般约为 3～12mm。用于制革的真皮层中较松弛的乳头层占总厚 10%～20%，较紧实的网状层约 70%～80%，表皮层约占 0.5%～1%，皮下组织约占皮厚度的 5%～10%，后二者在制革水场加工中统统被除去。

面积大小随产地和年龄等的不同在 2.0～5.5m² 之间。牛犊皮组织构造类似于一般牛皮，但具有更细致的纤维编织与构造。生皮总厚约为 1.5～3.5mm，其中乳头层约占 25%～30%，网状层约为 50%～60%，表皮约占 1%，皮下组织层为 10%～20%。随着饲养的改善即富饲养化，牛皮中的脂肪含量也在逐渐增加。由于小牛犊皮有非常细小的毛孔和紧密的粒面，可用于制成非常细致粒面的皮革。牛犊年龄越小，皮革粒面越细。但小牛皮加工较牛皮难度大，主要是设法将肥纹打开，况且小牛皮生皮资源有限。小牛犊皮主要用于制作光亮、粒面细致的高档的鞋面革。

水牛皮主要源自印度尼西亚和我国中、南大部分地区。水牛皮相对于牛皮具有较粗的毛孔、稀疏的毛和粗糙的粒面，表皮较厚，但局部胶原纤维编织较疏松。一般水牛皮加工成工业用革（如带革等）、鞋面革等，近几年更多的用于制作家具革（如沙发革，汽车坐垫革，凉席革等）。

二、绵羊皮

绵羊的世界存栏总数约 12 亿余只，每年屠宰率 25%～45%。1996 年我国绵羊和山羊存栏数预计 2.6 亿只。绵羊皮革约占皮革总产量 10%～12%。绵羊皮除用于制革外，相当一部分也用于制作毛皮（即制裘）和毛革两用。

（一）种类

绵羊皮包括土种羊、杂交羊和细毛羊。制革一般较多地用土种或杂交羊，俗称之为绵羊板皮。土种绵羊皮是制革的上等原料。绵羊皮可加工成服装革、书面包装革、手套革、衬里革，结

构紧实的绵羊皮如土种羊皮可制成鞋面革。大部分的绵羊羔皮和细毛羊皮用于制作毛皮。

（二）组织构造特点

饲养绵羊的目的主要是为了获取毛或肉。一般来说，绵羊的毛被的毛越细密，皮板构造越疏松，则其皮板的制革价值越低。

绵羊皮厚度约 1~3mm，生皮中含有很多汗腺和深入皮内的毛囊，乳头层占真皮厚的 40%~60%，网状层约占 25%~40%，绵羊皮内含较多的脂肪细胞，也有较发达的皮下组织，属多脂皮，绵羊皮含脂量约占皮重的 30% 左右甚至更多。由于绵羊皮组织构造较为疏松，制成的皮革具有较舒适的手感，但强度相对较低。

绵羊羔皮具有类似的结构，但具有较细致、紧实的结构。

绵羊皮平均面积约 0.4~0.9m²，羔皮约 0.3~0.7m²。

三、山羊皮

山羊的世界存栏数约 6 亿只，年屠宰率约为 20%~40%，占皮革总产量的 8%~10%。我国山羊皮资源丰富，年产量约 3000 万张，其中以四川路和汉口路山羊板皮质量最好。山羊皮在制革中可用于制作各种皮革，其中有高档的皮革如打光鞋面革，还可加工成紧牢耐用的服装革、书面革、服饰革以及鞋里革。由小山羊皮还可制得粒面细致的手套革。

山羊皮的质量随羊种、产地、年龄和饲养条件不同而有较大差异。它较绵羊皮具有较高的牢度。在山羊皮厚度方面，乳头层约占 30%~40%，网状层约占 40%~50%。此两层之间结合较绵羊皮更为紧密。由于皮内的脂腺、汗腺较少，其镰刀状有序排列的毛孔形成了山羊皮特有的美观的粒面花纹。小山羊皮一般具有较细致的纤维编织状态和细致的粒面。山羊皮面积约 0.5~0.9m²，小山羊皮约为 0.2~0.5m²。

四、猪皮

猪的世界存栏数约 8 亿头，年宰杀率近 100%，猪皮革约占

皮革总量 3%~5%。人工饲养的猪皮，部分用于制作鞋面革、服装革、包袋革、鞋里革及底革。我国是世界上猪皮产量最多的国家，猪皮革质量也是世界一流的，猪皮的反绒革制品的比例也较高。猪皮革及其制品主要出口欧美等国家和地区。除了人工饲养的猪所剥的猪皮外，还有野猪皮，有名的是南美的野猪，又叫派卡里（PEKALI）。这种野猪皮具有较明显的猪皮毛孔及粒面特征，由于其特殊的胶原纤维编织结构，可加工成非常柔软的服装革或手套革。由于野猪多为猎枪捕杀，皮上多有枪眼，多用于加工成手套革，价值很高。

猪皮在组织构造特点上相对于其他哺乳动物皮而言不具备网状层。其乳头层占全皮厚的 80%~90%，皮下组织约 10%~20%，并由脂肪结缔组织和肌肉组成。此外，猪皮含脂量高，约占皮重的 20%~30%。部位差较大，厚差比高达 1:(3~5)。毛孔粗且成“品”字形排列，由此构成猪皮特有的粒面特征。

由于猪皮粒面较粗、部位差大等缺点，人们已对猪种进行了改良，如瘦肉猪的部位差较小、粒面较细。此外在我国不同地区、不同猪种的猪皮质量也差异较大。四川、湖南、浙江等地是我国优质猪皮的原料基地，不仅产量大而且质量佳。其他地区特别是北方猪皮大，毛孔粗，部位差明显，质量较差，开剥率也较低。

猪皮面积一般在 $0.7\sim 1.3\text{m}^2$ 。

五、马皮

全世界马的饲养量约 6600 万匹。种类上有饲养的驯服马与野马之分。

相对于牛皮而言，马皮有较疏松的乳头层。马皮最大的特点就是具有结构非常致密、坚牢的股子皮。股子皮较难处理，一般将之制成坚实的底革或特种工业用革。我国有人研究解决股子皮制革问题并申请了专利。马皮其他部位可用于制成服装革、鞋面革、沙发革等。

六、爬行动物皮

爬行动物主要分布于地球的赤道区域，人工养殖量也较大。在加工时应考虑对野生动物保护的问题。爬行动物皮革约占皮革产量 0.2% 以下。

种类有鳄鱼皮、短鼻鳄鱼皮、蜥蜴皮、蛇皮、牛蛙皮等。

鳄鱼皮的表面是由特殊不易变曲变形的角质层组成。鳄鱼皮生长时间越长，其表面的角质“鳞片”就越坚硬且越突出明显。鳄鱼皮只具有二维的纤维编织，因此在弹性上就显得较小，不易制成手感优良的皮革。但这类皮革的优点就是具备很好的成型性及特殊的外观。因此，鳄鱼皮革价格很高。鳄鱼皮腹部皮革多用于加工成皮包、皮鞋等。一少部分具有明显角质“鳞块”的鳄鱼皮用于墙饰。总之鳄鱼皮属于稀有名贵皮革。

蜥蜴和蛇皮由于其品种的多样性而具有不同的粒面及粒纹特征。一般均附着有“鳞片”，制成革后具有美观的立体粒面花纹。对于本身色泽、花纹美观的蜥蜴皮或蛇皮在加工中可以采取措施保留其美观的粒纹色泽。蛇皮较薄，强度较低，一般用于包袋、鞋的装饰或高级腰带、表带的贴面。

牛蛙皮由于具备有趣的突点粒面而独具特点。现在我国某些地区饲养了较多的牛蛙，也是一种可利用的生皮资源。

七、鱼皮

世界范围内鱼皮制革量都很少，仅占总量 0.1% 以下。

海水鱼皮有鲨鱼皮、鲎鱼皮、鳕鱼皮、鳗鱼皮等；淡水鱼皮有草鱼、鲤鱼皮等有鳞鱼皮。

大多数鱼皮都具有鳞片，制革加工中鳞片去除后在皮面上留下了“鳞窝”，使鱼皮革具有特殊的立体外观。鱼皮有“层状”编织构造特点，各层之间联系较弱，因此若去肉操作过度，易削薄鱼皮网状层。许多鱼皮品种对高温和高浓化学品较为敏感，易导致蛋白质水解过度。

我国海鱼皮资源较少，但淡水鱼养殖量非常大，且分布广，

可利用淡水鱼皮（如草鱼等）资源制革，以制成特殊外观的新颖皮革。

鱼皮革可用于包装、皮鞋的装饰、点缀。

八、其他皮种

占皮革总量 1% 以下，有鹿皮、羚羊皮、骆驼皮、袋鼠皮、鸵鸟皮、鸕鹚皮等。

鹿皮的结构类似绵羊皮，用于制作柔软服装革、油鞣擦拭革、航空煤油过滤革等。

骆驼皮可用于制作鞋面革。

袋鼠皮主产于澳洲，粒面细致，可加工成包装革、鞋面革。

鸵鸟皮主产于非洲等地，现在世界各地均有人工饲养，我国饲养量也较大，预计每年有 10 万张开剥量，且养殖及开剥量逐年上升。鸵鸟皮张幅较大（约 $0.8 \sim 1.2\text{m}^2$ ）。大羽毛拔掉后留下突出的“毛孔帽”，这一特点使鸵鸟皮成为稀有名贵皮种。鸵鸟皮革多加工成高档包装，或用于皮鞋的装饰点缀。鸵鸟爪皮具有非常美丽的外观，可用于制作高档皮鞋或皮带等。

鸕鹚皮类似于鸵鸟皮，但张幅较小（ $0.3 \sim 0.5\text{m}^2$ ），其毛孔特征不如鸵鸟皮突出，效果明显，可加工成手套革、服装革等。

其他皮种还有狗皮，兔皮等。

总之，制革所用原料皮以牛、羊、猪皮为三大皮种，而其他稀少皮种因其各具独特的外观，在皮革市场中占有一定份额。但量一般较少，价格较高。

第二节 保存与防腐

一、原料皮仓库的建筑特点

1. 具备足够的墙体和层顶隔热效果。
2. 门、窗应压缩到最低限量，以保证恒定的室内空间温度。
3. 地面应抗化学侵蚀，坚实确保运输。
4. 配有必要的排换气装置。

5. 地下室或平房最为适合，在气候较热的地区，若要较长时间保存原料皮，必须安装制冷设备。

6. 为了方便运输，应采用垫板架式多层贮存。

二、原料皮贮存条件

(一) 盐腌法保存皮

(1) 贮存温度低于 15°C ，相对空气湿度低于 70%（最多不能超过 80%）。

(2) 生皮堆垛高度为 1~1.2m，以免皮堆生热。

(3) 一定要考虑建造仓内的盐水（由盐腌皮堆排出的盐水）排放设施。

(4) 大约半年要用消毒液对墙体进行喷洒灭菌，以防止霉菌滋生。并且消毒液要不断变换，以免细菌产生抗药作用。

(二) 干法保存生皮

(1) 避免过高的空气湿度，保持室内空气干燥。

(2) 每隔半年也应定期消毒灭菌。并变换消毒液以防止细菌抗药。

(三) 冷冻法保存生皮

这一方法能耗大，要求严格，在我国极少采用。

(四) 浸酸法

此法多用于回收羊毛并经浸灰、脱灰后的绵羊裸皮的保存。酸液温度 15°C 左右，食盐浓度 15%~20%，液比 100%~150%，硫酸用量 1.5%~2%，时间 2~3h 以上，浸酸后裸皮的 pH 值小于 2，滴干后打包保存。浸酸皮应严格保存在温度较低的地方，并防止吹干，一般可保存数月。我国每年也从新西兰、英国等国家进口一定数量的酸皮。

第三节 生皮缺陷

一、动物生活时造成的缺陷

1. 烫记（印记）

这是用烙铁在动物的尾部（臀部）烙烫的字母、符号等标记。经常出现多重烫痕，留于粒面的烫记痕迹在成革后仍可看到，有的甚至透过整个真皮层。这一部分对制革利用价值不高。

2. 肥皱

通常出现于绵羊皮、牛皮脖颈部或背肩部所形成的肥纹皱折，这是由于脂肪局部富集引起的。

3. 虹眼

这是牛虹钻入皮内餐食皮质形成的小空洞或尚未愈合的虹孔。虹眼愈合则形成伤疤。

4. 草刺刮伤

这是放牧过程中由草刺挂伤动物皮造成的，以外露的或已结疤的不规则的划痕形式出现。

5. 湿疹

是在皮的粒面形成的多少不一的鳞片状病症，这些湿疹影响该处粒面质量。

6. 色斑

当较强的酸或者碱性色料用于动物标记处理时，会对皮面产生腐蚀而造成粒面粗糙或暗淡无光的斑迹。

7. 皮肤病

由皮炎，牛皮癣等引起皮面病变、粒面损伤和变异等。

8. 虱叮伤

由于吸血的虱虫叮刺皮肤而留下的伤残和伤痕。

9. 粪便和尿造成的缺陷。由于饲养动物的槽厩不卫生，粪便和尿易对动物的腹部、蹄、爪等产生侵蚀造成粒面变粗，或无光泽。这也在生皮缺陷中占有一定比例，特别是绵羊皮的腹部由于羊尿的长时间侵蚀使羊毛变黄形成尿黄。

总之，动物生长中由于环境、动物运动等原因使动物皮肤受伤，在愈合之后留下已变性的胶原结缔组织——伤疤，影响皮革品质和档次。

二、皮张开剥时造成的伤残

1. 血斑

被血污染的鲜皮未用水及时充分洗涤，使血凝结在皮上留下棕色斑迹，在浸灰中遇铁会形成深色色斑，而在植鞣革上易形成蓝黑色斑痕。

2. 描刀伤

剥皮操作不慎，剥皮刀在皮肉面划出伤痕，有时深及粒面仍可看到。描刀伤影响皮的利用率、质量和强度等。

3. 皮中残余血迹

动物宰杀时血未排尽，使动脉血管中的残余血引起微生物的繁殖，加速了沿血管走向的侵蚀，由此导致皮革中形成血筋（血管凹槽）。

此外剥皮时还会出现皮剥伤、破洞等现象。

三、生皮保存中的缺陷

（一）一般情况

1. 剥皮后根据气候条件鲜皮最多放置 12~24h 后即应防腐保存，否则会出现蛋白质的水解和/或引起结缔组织分解。

2. 防腐之前鲜皮应水洗以除去粪便污物，以阻止细菌繁殖。并及时防腐处理，过长时间堆放鲜皮易导致蛋白质水解甚至腐烂。且若温度较高，也有助于细菌的成倍繁衍。

3. 剥皮后应迅速降温处理，降温可采用冷水、加冰或挂于较凉的房间中等方式。

4. 防腐保存前的去肉非常必要并且有效，因为去除皮下组织的肉膜、脂肪有利于防腐剂迅速有效的起到防腐作用。

（二）鲜皮

通过如下方式可以避免细菌侵蚀：

（1）尽快将剥下之皮运送到制革厂并特殊处理。这一点在国外采用较普遍，而我国尚达不到。

（2）若剥皮后到加工前的时间超过 12~24h，运输中应考虑