

TS 5
1379

制 革 工 业 译 文 选

——鞣制工艺、材料及提高

皮革质量探讨

(二)

赵顺生、吕绪庸、黄 静、陈兰芬 译

轻工业出版社

内 容 简 介

本书选译了1980年前后国外发表的有关皮革鞣制的工艺与材料，以及提高皮革质量方面的论文报告和专利共十四篇。鞣制工艺与材料的内容，有的也与提高皮革质量有关。本书可供制革科技人员和院校皮革专业师生参考。

制革工业译文选

——鞣制工艺、材料及提高皮革质量探讨

(二)

赵顺生、吕绪庸、黄 静、陈兰芬 译

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

滦县辛庄印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 $\frac{1}{32}$ 印张: $5\frac{4}{32}$ 字数: 109千字

1985年10月 第一版第一次印刷

印数: 1-2,500 定价: 1.30元

统一书号: 15042·1934

译 者 的 话

在制革生产中重视采用新工艺和新材料，并不断提高皮革产品质量，对实现皮革工业现代化具有重要意义。鉴于鞣制过程为从皮到革的质变过程，它与制革技术的发展和皮革内在质量的改善都有密切关系。因此，我们选译了1980年前后国外发表的有关皮革鞣制的工艺与材料，以及提高皮革质量方面的论文报告和专利共十四篇。在鞣制工艺部分，介绍了近年较受重视的交联铬鞣工艺，铬-铝鞣法，取代铬鞣法的植-铝鞣法的研究。在鞣制材料部分，阐述了兼具加脂性能的铬鞣剂、铝铬鞣剂和耐光的合成鞣剂。在提高皮革质量探讨这一部分，介绍了从复鞣、染色、整饰各工序改善皮革质量的经验，提高皮革防水、耐汗性能的研究，还对改进猪服装革质量的工艺作了专门论述。

在选译过程中，我们注意到了原文内容的实用性与新意。为了题目能简短明了、切实而具体地概括全文，我们对有的原文题目作了适当改写。

由于译者水平有限，不当之处在所难免，希望读者批评指正。

本书译文的编校工作是吕绪庸同志负责进行的，附此说明。

译 者

1983年10月于北京

目 录

鞣 制 工 艺

- 一、可取代铬鞣的荆树皮-铝鞣法.....(1)
- 二、交联铬鞣新工艺(20)
- 三、用二羧酸提高铬鞣剂的利用率(33)
- 四、用尿素预处理的铬鞣法(43)
- 五、铬-铝鞣制新法.....(46)

鞣 制 材 料

- 一、耐光的水溶性合成鞣剂(54)
- 二、不同配比的铝铬鞣液的鞣性研究(66)
- 三、加脂性铬鞣剂的制备、组分和应用(71)
- 四、兼有加脂作用的复鞣剂(84)

提高皮革质量探讨

- 一、改进猪服装革质量的工艺报告(98)
- 二、在复鞣和染色中改善皮革质量(120)
- 三、能提高皮革防水性能的乳液加脂剂(129)

四、提高全粒面革和美术革的整饰质量	(134)
五、提高铬鞣革耐汗性能的研究	(148)

鞣 制 工 艺

一、可取代铬鞣的荆树皮-铝鞣法

[南非]列威尔·p.斯列布尔特

摘 要

本文讨论了研究无铬鞣制法的一些缘由,主要理由是含铬废水的处理问题日趋严重。文中回顾了各种无铬鞣制法,并对植-铝结合鞣法(即植-明矾鞣法)的历史作了讨论。已知的一种有希望的植-明矾鞣法,即荆树皮-铝鞣法,这正是本文研究的主题。此法要点为先以少量荆树皮栲胶作预鞣,随后用碱式硫酸铝进行复鞣,所得成革能耐沸水试验,具有颇佳的手感,以及良好的染色、磨面和压花性能。

文中探讨了荆树皮-铝结合鞣法的理论,认为主要是络合物中的铝离子与已同皮结合的荆树皮鞣质起反应,并由此产生稳定的交联。对此法的进展也作了概述,同时指出:按灰裸皮重量计,荆树皮栲胶的最适用量为15%;硫酸铝的最适用量为6.5%。已列举出具有代表性的荆树皮-铝结合鞣法的工艺操作,还讨论了此法的各个重要方面。

绪 言

目前,无铬鞣法之所以引人重视,主要是为解决日益严格限制含铬污水排放的问题。尽管近年在铬鞣工艺上取得了

一些进展,如采用铬鞣液循环使用法^[1~4]与高吸收率的铬鞣法^[5~7],已使制革厂排放污水中的含铬量有了大大降低,但许多制革厂要达到 Cr_2O_3 含量为百万分之一的排放标准(某些国家规定的最高排放限额),仍然是困难的。同时,还存在固体含铬废料如何处理的问题,美国在这方面虽尚未出现过于严重的情况,但从最近的“工程实践修正”(EPA)的角度来看^[8],确应予以重视。探寻无铬鞣法的其它缘由,包括铬矿石资源的可得性(它们主要来自苏联和南非);高的进口税(例如,巴基斯坦征税额为100%),以及会导致某些工人和使用者皮肤炎症的问题。

任何一种无铬鞣法都须具备的条件,是它必须能赋予同铬鞣革相当的性能,以及此法必须是实用的和经济的。

其它如锆、铝和铁等单纯的矿物鞣法,都需要添加适量隐匿剂,借以预防由于这些金属离子在低pH值时要水解^[9~13]而沉淀出金属氢氧化物。尽管这样,成革的湿热稳定性也低于铬鞣革,且不耐沸水试验。热稳定性低的皮革,将难以适应在高温下进行的染色、干燥和熨平等工序。也难以适应制鞋中的热加工,如注塑模压、硫化、回软、热定型等,在这些工序中将会引起皮革灼伤。即使采用高碱度的氯化铝鞣剂,也须与铬鞣法相结合,才能制得耐沸水试验的皮革^[13~16]。

虽然,在铬鞣法出现之前,纯植鞣法曾是鞋面革的主要鞣法,但纯植鞣法不适宜作为铬鞣的取代方法。可是,一种有前途的已知为荆树皮-铝鞣的植-铝结合鞣法已取得进展,它能赋予轻度植鞣的坯革以许多改善的特性,使之类似于铬鞣革^[17]。植-铝结合(或植-明矾)鞣法可以回溯到许多年前^[18]。植-明矾鞣革的高度热稳定性,早在上个世纪于 120°C 下烘干漆革时就被利用^[19]。后来,植-铝鞣法在美

鞣有了发展，即主要以坚木和栗木栲胶充分植鞣后，再进行铝盐复鞣，用这种鞣法来生产底革、书面革、家具革和内底革^[20~24]。成革具有较好的耐酸蚀性；革内水溶物减少；革的耐汗性、防水性、透水汽性和热稳定性都有所提高。虽然，植-明矾鞣法曾被考虑来作为一种代替铬鞣的方法，但该方法那时系使用长时间的植物池鞣，随后再用转鼓或池子进行铝复鞣，并由于它的不实用与不经济而被废弃。

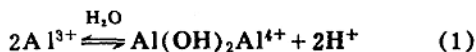
近年来，已研究出生产服装革用的铝复鞣东印度坯革的实用方法^[25~28]。此种植-明矾鞣革内含有 Al_2O_3 2%，其收缩温度约为 $100^{\circ}C$ ，耐光牢度为4级。成革的可染性、绒毛细致和手感方面，被认为至少相当于植-铬鞣革。在英国和法国已大量生产商品化的植-明矾鞣山羊革和绵羊革，并使用东印度的(植鞣)坯革，它所用的植物鞣法(主要用荆树皮和诃子)都是传统的印度方法，而这种方法在别处却不一定适用。

现代的转鼓植鞣法毕竟已取得进展^[29,30]，它能以少量的荆树皮栲胶(为灰裸皮重的15%)在短时间内使皮完全鞣透，再用价廉的硫酸铝进行复鞣，即得到具有类似铬鞣革特性的耐沸水试验的鞋面革^[17]。这种荆树皮-铝鞣工艺的理论、进展和方法，正是本文的研究内容。

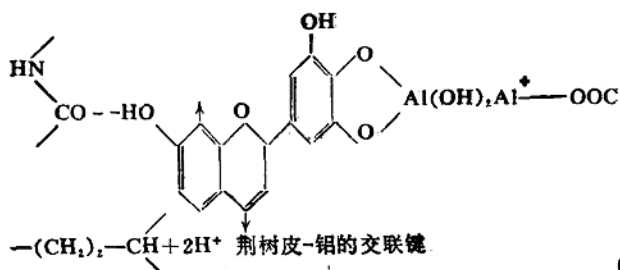
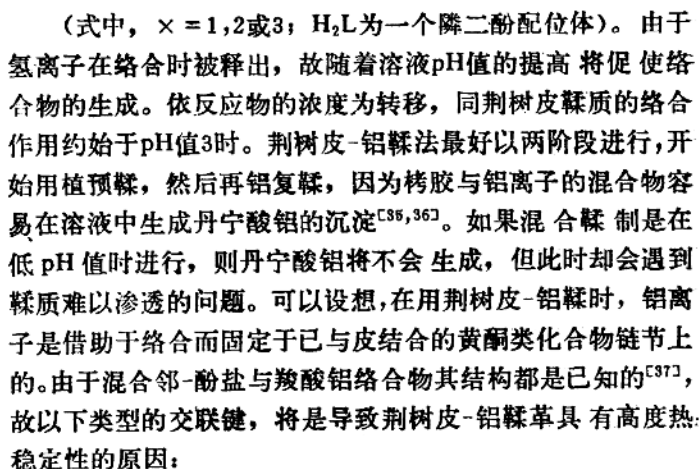
荆树皮-铝鞣法的理论

荆树皮栲胶主要是由C—C键直接交联的聚合多元酚的黄酮类化合物所组成^[31]。它们是靠许多氢键与胶原相结合^[32]。

铝离子在水溶液易于水解，生成二羟基络合物^[33]，



包括荆树皮鞣质在内的邻二酚类, 已知按下列一般反应^[35], 可与铝离子形成螯合物:



这也是铝鞣后使得植鞣革的阳离子特性增加的原因。已知荆树皮-铝鞣革的等电点约为6，它与铬鞣革的等电点6.5相比，是合适的。

荆树皮-铝鞣法的进展

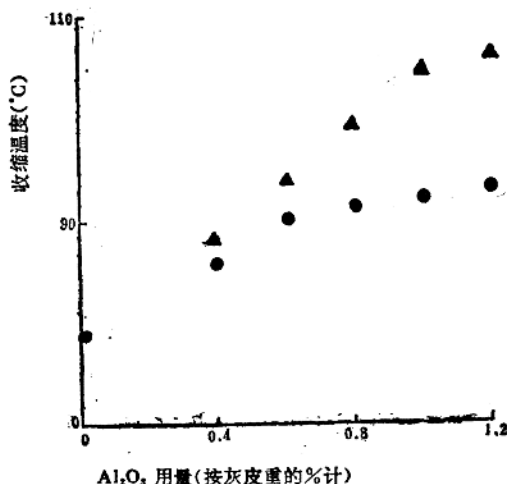


图 1 荆树皮栲胶用量为灰皮重的10%(●)和15%(▲)时对铝复鞣程度的影响

荆树皮栲胶与硫酸铝的最适宜和最实用的用量，已曾在荆树皮栲胶为0~25%、硫酸铝为0~1.2% Al_2O_3 的范围内作过选定，上述%均按牛皮浸灰、剖层后的重量计。图1说明：革的热稳定性随着铝盐用量的增加而提高，但在荆树皮栲胶用量为10%时，即使用高量铝盐也不能得到耐沸水试验的成革。当荆树皮栲胶用量增至15%时，尽管 Al_2O_3 用量约为灰

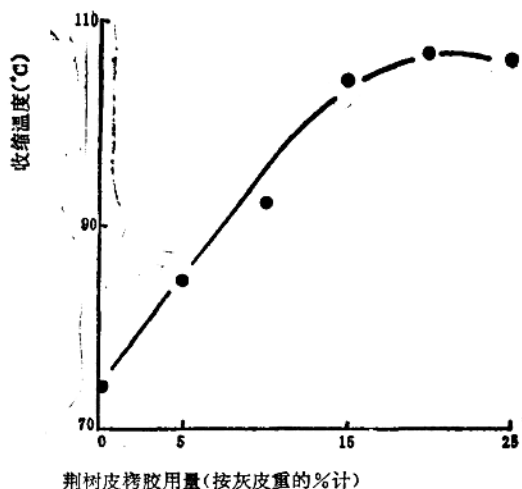


图 2 Al_2O_3 用量为灰皮重的1%时对荆树皮栲胶预鞣程度的影响。裸皮重的1%，也能制得耐沸水试验的荆树皮-铝鞣革。图 2 说明： Al_2O_3 用量约为灰裸皮的约1%时，成革收缩温度将随荆树皮栲胶用量(0~15%)的增加而提高。在荆树皮栲胶用量为15%以上时，就看不出有明显的改进。这些试验结果表明，荆树皮栲胶最实用和最经济的用量应为灰裸皮重的15%，而 Al_2O_3 则应为1.05%，或按 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 计为灰裸皮重的6.5%。由于植预鞣剂里的湿革重和荆树皮预鞣后的干革重，分别为灰裸皮重的70%和35%，按这两种革重计算的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 用量分别为9.3%和18.6%。

按目前的研究，已看出成革收缩温度与荆树皮-铝鞣革所固定的 Al_2O_3 数量之间，存在直线关系，正如图3所示。

图 3 表明：为了获得能耐沸水试验的皮革，需要有约2%的 Al_2O_3 为革所固定。对植-明矾鞣革来说，通常，水解类

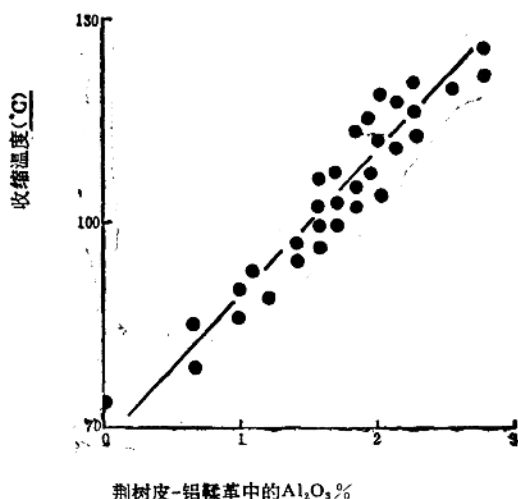


图 3 荆树皮-铝鞣革的收缩温度与 Al_2O_3 含量的关系

鞣质的栲胶能赋予它以较高的热稳定性，同时，用诃子进行充分地植鞣，随后再用大量铝盐复鞣，就会得到收缩温度据报导高达 164°C 的成革^[38]。但是，使用过量的栲胶和铝鞣剂是不适宜的，因为一般过鞣都会导致成革的物理强度和耐用性降低。此外，栲胶用量应当保持在最低限度，以防止产生植鞣革类型的手感。用少量荆树皮栲胶作预鞣，随后以铝盐复鞣，即能制得具有矿鞣类型手感的荆树皮-铝鞣革。既然此种荆树皮-铝鞣法为复合鞣法，通常的谚语：“在结合鞣法中的最初鞣法起着决定性作用”，看来对它是并不适用的。

已经知道：为便于铝鞣液渗透，铝鞣时的初始 pH 值约为 3 是必要的，因为在此 pH 值络合作用最小。

在铝鞣后期必须提高鞣液的碱度，这样将使前列 1~3 式

向右边强制平衡，从而达到铝盐被鞣固定。表1说明：就铝盐的最佳固定而言，铝鞣液的碱度至少须为42%（相当于鞣液末期pH值为3.8）。在高碱度时，尽管铝盐可以充分地 被鞣吸收，但成鞣的热稳定性却有所降低。显然，分子量大的高碱度铝化合物，对荆树皮-铝鞣鞣并无必要，因为胶原分子链之间的间隙部分地被植物鞣质的分子所填充。

表1. 荆树皮-铝鞣法用的不同碱度

碱 度(%)	鞣 内的 Al_2O_3 含量 (%)	成鞣收缩温度(°C)
21	1.5	97
42	2.0	118
50	1.9	116
65*	1.9	97
85*	2.3	87

*工业产品

为了保持上述铝鞣末期的pH值为3.8，就须在铝鞣液中加入掩蔽剂，以防止沉析出 $Al(OH)_3$ 。曾用柠檬酸盐、草酸盐、醋酸盐和甲酸盐作为掩蔽剂进行试验，结果表明，醋酸盐是最实用的掩蔽剂，尽管柠檬酸盐是一种较好的能让铝盐较高度碱化的掩蔽剂，但它的价格昂贵。铝-荆树皮鞣质络合物的螯合结构及高的稳定常数($pK_1=16.3$)^[36]，可保证鞣质配位体易于取代掩蔽剂。

表2中列举了在荆树皮-铝鞣制不同阶段时，湿鞣具有代表性的收缩温度值。为达到能耐沸水试验，须用常规的中和来提高pH值至4.5左右，以使1~3式进一步向右方平衡，促使产生络合与交联。与铬鞣的主要不同之处，在于当铬鞣

提高碱度后, 较低的 pH 值即能达到耐沸水 试验。已经知道, 用甲酸盐和碳酸氢盐作缓冲中和, 能快速地中和并均匀地遍及整个皮层厚度。表 2 中的数据也说明: 提高 pH 值 至 4.5 以上, 收缩温度将不再明显升高。实际上, 在 pH 值高至约 8 时, 植鞣革就会出现脱鞣, 这可用革的热稳定性的降低来说明。

表2. 荆树皮-铝鞣革的不同加工阶段的收缩温度

工 序	革 的 收 缩 温 度 (°C)
荆树皮栲胶预鞣后	76
铝鞣后 (在 pH 3 时)	84
提高碱度至 pH 3.3 后	88
提高碱度至 pH 3.8 后	95
中和至 pH 4.2 后	105
中和至 pH 4.5 后	115
中和至 pH 5.0 后	117
中和至 pH 6.0 后	116

由于平衡式 1 和 3 都是随 pH 值而定的, 与中和及碱化相反的过程, 将破坏铝的交联键, 并能导致铝鞣剂脱鞣。因此, 剧烈地酸化, 比如说在用大量染料染色的工艺中, 用甲酸来固定阴离子染料, 会造成部分铝盐脱鞣, 同时湿革的热稳定性降低, 见表 3。

因为铝对阴离子染料具有媒染作用^[39,40], 所以要使染料固定并不需要强烈的酸化。用甲酸进行酸化, pH 值 最终降至不低于 4, 即可获得良好的固定作用以及深浓色调的 荆树

皮-铝鞣革，而不致减损其耐沸水性能。

表3. 荆树皮-铝鞣革加工废液中的铝含量

液 体	Al ₂ O ₃ (%)
铝 鞣 液	0.25
水 洗 液	0.05
中 和 液	0
水 洗	0
染 色 液 (pH4.5)	0
染 色 液 *(pH4.0)	0.015
染 色 液 *(pH3.5)	0.05

* 加入甲酸后

乳液加油试验表明：一般性的乳液加油混合物，均可顺利地应用于荆树皮-铝鞣革的加油。尚未发现有铝皂生成，而这种铝皂当溶液中存在游离铝时是会生成的。对荆树皮-铝鞣革进行中和，能使铝盐借络合作用而被胶原固定，中和后的水洗液中不含有铝，就证明了这点。可以看出经重复的水洗，也未洗出荆树皮-铝鞣革中的铝离子，而纯铝鞣革在此时会有铝离子被洗出。

正常的干燥方法，如绷板干燥、贴板干燥和真空干燥，甚至在高温下(80°C)，都能安全地应用于荆树皮-铝鞣革。令人满意的物理检验结果，可说明这种情况。

荆树皮-铝鞣革中存在的植物鞣质和铝鞣剂，能赋予修正粒面革、反绒面革和正绒面革极好的磨面性能。不必借助于如铬鞣革所需的专门加工，即可获得细致的绒毛。

荆树皮-铝鞣革内含有的植物鞣质，通常能使它比铬鞣革更易于回湿。因此，干燥可以在荆树皮栲胶（或鞣皮栲胶处理）后、铝鞣后、中和后或乳液加油后进行；随后的回湿均无困难。当然，此种革的吸湿性，要根据所用乳液加油剂的类型而定，同时已看出：如果需要的话，使用一般的疏水剂，都能提高成革的防水性。然而，通常这对普通的鞋面革（透水仪测得的数值超过30分钟）并无必要。一般说来，荆树皮-铝鞣革的手感较铬复鞣革略显干枯，故在乳液加油混合物中，应含有某些天然加脂剂。

成革的老化研究表明：随着时间的延长，荆树皮-铝鞣革的质量并无降低。抗汗液的性能也令人满意。

最后，修面革和全粒面革用的标准商品涂饰剂，都能顺利地应用于荆树皮-铝鞣革。革内含有的植物鞣剂，还能赋予成革以良好的熨平、压花和压纹性能。

荆树皮-铝鞣工艺操作法

现将加工鞋面革用的工艺操作方法介绍如下。应该指出，虽然此法已进行过两次工业规模的试生产，以及制鞋试穿的成功，但此法尚处于发展阶段。

浸水与脱毛工序按通常方法。

灰裸皮（或在以硫酸钠脱水后）的剖层，应控制在所得成革厚度为2毫米左右。

水洗，然后用硫酸铵和亚硫酸氢钠脱灰，至裸皮pH值为8，要求脱净。

即使须进行酶软，也应控制在最低限度。

水洗，然后倒去洗液，保持鼓内液比约0.3。

浸酸：食盐6%（按灰裸皮重量计），甲酸钠1%，转动

5 分钟后, 加入硫酸 1% (加入前, 用水稀释), 再转动 1 小时。pH 值 3.8, 浓度 80° 巴克。如巴克表读数过低, 再适量加盐。

脱水: 加入无水硫酸钠 10%, 转动 2 小时, pH 值应为 4.2, 浓度 140° 巴克。如巴克表读数过低, 须适量加入硫酸钠 (注: 一般说来, 此后应尽量倒弃废液, 但原文未提及这点。——译者)。

植物鞣: 加入 Unislip 3958 0.75%、荆树皮栲胶 15%。转动至鞣透, 约需 3 小时。加入 20°C 的水 50%, 转动 2 小时, 鞣液 pH 值 4.2。液温应不高于 38°C, 这与转鼓类型、转速和装载荷重 (如装入皮量) 有关。

出皮, 排去废液 (植鞣后废液中鞣质约含 0.4%)。

挤水, 并削匀至所需厚度。

如果需要清除皮面上的铁污斑, 可用草酸和 (或) 乙二胺四醋酸 (EDTA) 的 35°C 水溶液。必要时, 加入甲酸以使最终 pH 值为 3。转动 0.5 小时。

水洗

铝鞣: 水 (30°C) 70% (按削里后的湿革重量计)、硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 无铁质的) 10%, 转动 1 小时, 加入醋酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 1%, 转动 0.5 小时。用氧化镁、碳酸氢钠或碳酸钠提高铝鞣液的碱度, 至最终 pH 值 3.8。转动 2.5 小时。检验革样, 要求整个横切面能耐温 90°C, 如果内层收缩, 则应再转动较长时间。

出皮、排去废液 (铝鞣废液中 Al_2O_3 约含 0.3%)。

水洗

中和: 水 (30°C) 150%, 甲酸钙 1%, 碳酸氢钠 0.5%。
转动 1 小时, pH 值 4.5