

高等院校选用教材系列

# 制革工艺学

## 制革的染整

单志华 主编

科学出版社

## 内 容 简 介

本书是四川联合大学皮革工程系深化教学改革而编写的教材,是制革工艺学中的染整部分,共分七章,主要阐述铬鞣革的干、湿整理的基本原理及工艺过程。作者在编写过程中参考了近年来国内外最新的制革科技成果资料,从工艺学教学和实践角度对主要工序操作作了具体示例和简要的理论解释,并列举了国内外制革染整的主要产品及其主要性能。在附录中列出了制革工艺的主干路线。

本书可作为高等院校皮革及相关专业本、专科学生的教材,亦可供从事皮革研究和生产的技术人员及技师自学和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

制革工艺学——制革的染整/单志华主编.-北京:科学出版社,1999.3  
(高等院校选用教材系列)

ISBN 7-03-007225-1

I. 制… II. 单… III. ①制革-高等学校-教材②皮革涂饰-高等学校-教材  
N. TS54

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 00878 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1999年3月第一版 开本:787×1092 1/16

1999年3月第一次印刷 印张:15

印数:1-3 000 字数:341 000

定价:22.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

## 序 言

皮革行业是一个古老的行业,皮革的制造是一门精湛的传统工艺。自19世纪90年代发明了铬鞣法后,制革逐渐走上了科学与工程的道路,并形成一个新的工业。将皮革制造过程中物理及化学变化、操作与管理控制归纳为一门学科,称为皮革化学与工程。该学科是一门多学科交叉的特殊科学,除涉及到一些传统的化学、物理及机械学科外,胶原化学、植物鞣质化学、微生物学及酶学、生物无机化学、配位化学、高分子化学及物理学等都是皮革化学与工程学科所涉及的专业基础学科。应用其他各学科的知识对本学科进行深入研究,对我国皮革工业发展和科学进步都有重要意义。

皮革化学与工程学科是国家重点学科,国家皮革专业实验室担负着皮革化工材料、工艺技术及基础理论的研究和教学。我国是世界上为数不多的设有皮革化学与工程学科的学士、硕士、博士学位及博士后流动站的国家。改革开放以来,皮革行业已成为我国轻工行业中出口创汇的支柱产业之一。六五、七五、八五期间及九五初期在制革化工材料、制革工艺及产品的研制方面,我国皮革行业已完成了国家许多重大攻关项目并多次获奖。然而如何将这些成果及时地反映在高等教育上和在生产中起指导作用,是制革行业面临的问题。本书从近20年来制革行业中取得的成就和国外先进的材料与理论技术素材,紧密结合我国当前高等教育中工程专业的教学方向,同时也针对我国目前制革工业工程技术中普遍的规范,如成革品种质量要求、化工材料应用及操作处理方式等。制革工业是一个有污染的工业,尤其在工艺技术落后、材料质量和设备条件低劣的状况下更为突出。如何将先进的、低污染的工艺引入现代制革中,减少终端处理是根本,而实现目标的前提是熟悉和理解制革技术理论,精通加工工艺技巧。

制革工艺过程是一个受多种因素影响的过程,如原皮有种类、路别、提供的季节、饲养条件、保存状况等,生产操作有水质、气候、工人技术、管理水平、材料、设备等差别。因此相同产品制造的工艺过程可千变万化。本书从制革工艺主干流程进行介绍,并同时对各工序基本特征、主要材料的基本功能进行阐述,以便使读者在掌握基本的工艺知识上,从各加工工序特点中了解各工艺平衡的原理和意义。

《制革工艺学》一书分上、下册出版:上册为《制革工艺学——制革的准备与鞣制》,廖隆理主编;下册为《制革工艺学——制革的染整》,单志华主编。本书为下册,具体编写分工为:单志华博士(引言、第一章、第二章、第三章第三节至第七节、第五章、附录);彭必雨博士(第三章第一节和第二节、第四章);罗国雄副教授(第六章);范浩军博士(第七章)。

皮革化学与工程学科的教学改革是一项长期而艰巨的工作,作者进行了积极的探索。但由于我们水平有限,经验不足,书中谬误之处在所难免,欢迎各位老师、同行和读者批评指正,以便再版时更正。

编者

1999年1月

EAA87/02

# 目 录

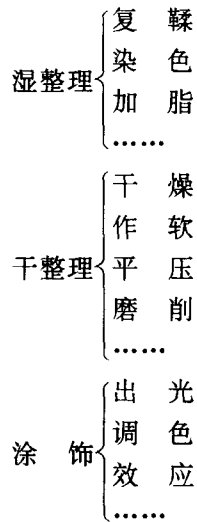
序 言	
引 言	(1)
第一章 染整前准备	(2)
1.1 坯革的组批	(2)
1.2 革坯的存放	(3)
1.3 挤水、片皮、削匀、称重、漂洗	(3)
1.4 中和	(5)
思考题	(8)
第二章 复鞣	(9)
2.1 复鞣的意义	(9)
2.2 复鞣与填充	(9)
2.3 复鞣剂与复鞣	(10)
2.4 复鞣的控制	(20)
2.5 复鞣举例	(25)
思考题	(31)
第三章 皮革的染色	(32)
3.1 颜色的理论和颜色的调配	(32)
3.2 染料简介及皮革常用染料	(42)
3.3 皮革的染色特征	(61)
3.4 染色前的准备	(63)
3.5 影响皮革染色的因素	(65)
3.6 染色方法	(70)
3.7 染色常见缺陷分析	(75)
思考题	(75)
第四章 皮革的加脂	(76)
4.1 加脂剂及其基本原材料	(77)
4.2 乳液加脂的基本原理	(87)
4.3 影响乳液加脂的因素	(92)
4.4 皮革加脂方法	(98)
4.5 皮革的防水处理	(106)
4.6 加脂中常见的问题和皮革的防霉	(111)
思考题	(113)

<b>第五章 干整理</b> .....	(114)
5.1 干整理操作的特征 .....	(114)
5.2 干整理操作中的因素 .....	(116)
5.3 无铬鞣革整理 .....	(122)
思考题.....	(129)
<b>第六章 皮革加工过程中的机械处理及有关设备</b> .....	(131)
6.1 湿操作中的机械处理及设备 .....	(131)
6.2 干燥及有关的处理及设备 .....	(139)
6.3 干整理中机械操作及设备 .....	(146)
6.4 回湿 .....	(147)
6.5 作软 .....	(148)
6.6 磨革 .....	(149)
6.7 打光 .....	(152)
6.8 滚压 .....	(153)
6.9 熨平和压花 .....	(154)
6.10 其他机械加工.....	(155)
6.11 涂饰中的机械操作及设备.....	(156)
思考题.....	(159)
<b>第七章 皮革的涂饰</b> .....	(160)
7.1 皮革涂饰的基本概念 .....	(160)
7.2 台板干填充 .....	(164)
7.3 成膜剂的组成 .....	(168)
7.4 成膜剂成膜过程 .....	(173)
7.5 阳离子涂饰系统 .....	(176)
7.6 着色剂及其他助剂 .....	(179)
7.7 硝化棉顶层光亮剂 .....	(194)
7.8 皮革整饰方法 .....	(198)
7.9 涂层的性质及缺陷 .....	(212)
思考题.....	(218)
<b>附 录 制革工艺主干路线</b> .....	(220)
1 猪革制造工艺路线 .....	(220)
2 牛革制造工艺路线 .....	(222)
3 羊皮革制造工艺路线 .....	(224)
4 其他动物皮制革工艺路线 .....	(226)
<b>参考文献</b> .....	(228)

# 引 言

## (INTRODUCTION)

制革染整是制革后半部分加工,它包含的加工步骤有



制革染整也是集科学性、技巧性及艺术性为一体的过程;在学科上涉及到蛋白质化学、有机化学、无机化学、物理化学、高分子化学及物理、化工原理等知识;在技巧上是加工方法的安排、加工条件的制定和操作力度的控制;最终美观与手感则是艺术的体现。

# 第一章 染整前准备

## (PREPARATION OF DRESSING)

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。原料皮通过准备工段、鞣制工段处理后进入染整工段。在染整开始前,需了解被加工原料的特征及做一些必要的准备,这对最终产品的质量起着至关重要的作用。无论是自己生产的原料还是外购的都应引起制革生产厂家的重视。

### 1.1 坯革的组批(Crust Sorting)

坯革是由生皮制成的具有革的一般性能的被加工物。坯革具有较生皮更高的收缩温度( $T_s$ ),具有较强的抗腐能力和多孔性。

坯革的组批,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及表皮、干皮的皮身未伸展开等因素,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、管理及皮坯内在的不适应性等。因而在坯革中常出现批与批、张与张之间的一些差异。

#### 1. 色调深浅

纯铬鞣革坯的色调为均匀的湖蓝色。下面一些因素将会使坯革色调发生变化:①水质问题;②前处理材料质量;③某些隐匿剂加入;④铬鞣提碱速度及最终 pH;⑤坯革铬含量。坯革色调的差异对成革性质上会出现两种差异,一是对白色革或浅色革制造有一定的影响,二是当表面过鞣或过高鞣后 pH 时造成色深则对成革的柔软、延伸有一定的影响。这些由生产造成的差异可以采取合适的操作给予解决。

#### 2. 表面色花

坯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质量造成的,也可能是前加工中产生的。分析结果如下: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,由于原皮存在的结构部位差导致化工材料作用的差异,最终使铬在皮表面形成化合物,渗透、吸附与沉积发生变化。坯革的色花对生产白色革、浅色革及绒面革带来影响。由粒面伤残引起的斑点斑块过多、过重时会影响全粒面革的质量。

#### 3. 革身状态

革坯的粒面除色泽差异外,还表现在粒面的伤残及粗细皱折上,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。革身的破洞也使革坯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质量。

#### 4. 其他特征

各种革坯除上述差异外,还存在厚薄之分、面积大小之分。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 革坯的存放(Crust Storing)

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质量的差异,主要因素在于:①存放时间;②存放状态。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,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。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革坯变硬,难以回软,影响后继材料的吸收质量。暴露在空气中存放,表面的油脂、化工材料及污垢的氧化、CO<sub>2</sub>作用及表面脱水硬化使革坯粒面变色、变质。气温较低时,革坯表面的中性盐结晶严重,影响成革的感观。坯革的存放时间差异会造成绒面革染色后的色差。存放状态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24小时以上,并根据工厂生产的需要适当延长。

### 1.3 挤水、片皮、削匀、称重、漂洗 (Wringing, Splitting, Shaving, Weighing, Washing)

#### 1. 挤水

经过静置一段时间的革坯还含有较多的水分(>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。各种革坯存在的部位差使松软的部位含水多,相对增厚多。这时若机械加工整张含水时的相同厚度后,干燥后的成革厚度差就明显出现。为此应尽可能减少水分至可获得理想的后加工程度。用干燥的方法不仅延长生产周期也易造成不均匀现象。较好的方法是采用挤水操作。挤水操作在挤水机上进行,单纯的挤水方式常常会出现死折。一种改进的挤水方法是采用挤水伸展机,在挤压辊后加一伸展刀辊,将挤过的革坯伸开(见第六章)。使用这种机器时调整不当、更多的是只挤不伸、操作不合理或革坯状态的不理想也会产生折痕或挤破。对于挤出的折痕可立即用手工拉开或入鼓摔匀消去,否则后果较为严重。另一些在挤水操作中出现的现象被认为是革坯的pH值偏低、静置时间不够及革坯厚度极不均匀、坯革表面油脂含量过多及机器调整不良。这些因素多反映在革坯挤水不够,要求前处理的配合、清换毡布或调整机器。

#### 2. 片皮

片皮的目的在于调整坯革的厚度以满足成革的要求。采用片皮机操作,对坯革的片层要求用精密片皮机(见第六章)。用片皮机片皮后的革坯厚度常常被控制在比要求的稍厚一些。片皮操作中因人为或机器的因素易出现缺陷,如片痕、片洞、厚薄不均。这些缺陷不仅影响最终成品的质量,也影响得革率,要求片前严格把关。来自革坯的影响因素有含水



量、含水的均匀性、平整度、折痕及伤残(破洞、凹坑、刀痕等)。其中对某些伤残可以采用片前填补方法,用面粉、革屑粉或高岭土等,并在其中混合一些粘合剂以防止伤残加重或片洞。此外,正确的操作方法及调整刀、辊及板之间处于正常的工作状态也同样重要。

### 3. 削匀

这是一种对革坯厚度较精确调整的操作。操作在削匀机上进行。通常将带有粒面革坯进行肉面切削,故又称削里,革坯的厚度由刚性辊与刀辊刀片之间的间隙决定。削匀机有宽窄工作口之分,宽工作口的削匀机生产效率高,可整张革坯一刀削出,接刀痕少。窄工作口削匀机可进行局部削匀,对局部位差大的革坯尤为有利。

革坯是一种具特殊性质的材料,弹性、塑性、韧性及粘性兼而有之,更多的由皮种、鞣法及水分含量支配。在削匀革坯操作中易出现削洞、撕破、削焦、跳刀、粘辊等缺陷。为了防止或减小它们发生,需要从三个方面进行控制。①革坯状况:水分含量是否合适,40%~50%为宜;是否均匀,革坯是否有死折、硬心或软又粘;撕裂强度是否太小。②操作过程:一次性吃刀量不宜太大,供料速度合适并均匀,革坯良好地展开,革面匀净。③机器调整:刀片锋利,刀片、刀辊及整机固定良好,适时更换刀片等。

掌握削匀厚度应根据成革要求厚度,后继加工操作的过程和革坯部位差因素进行确定。按一般规律讲,(1)成革增厚的情况:①复鞣、填充、加脂,②革坯网状层厚度较大,③组织紧实部位;(2)成革减厚的加工:熨压、滚压、绷伸。

作为厚度的调整,削匀可对硝皮、酸皮等皮坯进行。生产上对皮坯削匀较多的是削硝皮,裸皮经无水硫酸钠处理脱水后削匀。这种工艺优点在于皮易削,节省鞣剂,皮屑利用价值较高。缺点是多一滚硝工序,冬季需要有温削匀,否则硝易结晶损坏皮坯。其次,削硝皮后经过后继的加工工序多,厚度不易精确控制。

以削代磨也是削匀操作的功能,是指在绒面革的制造中,起绒面经过削后不再磨而直接起绒。这在大规模生产绒面革的工厂是常常采用的方法。以削代磨对操作技术、设备状况要求较高,较小的刀痕、跳刀都会影响最终产品的质量。

### 4. 称重

称重是后继工序中用水及材料的依据。在称得革坯重量后,工厂会根据实际情况如革坯的水分含量或习惯地要在称得的重量上增加0~100%的量作为重量基数。对干革坯通常以原重或增重250%~300%作为用料依据。

### 5. 漂洗

漂洗是重要的工序,类似于准备工段中的浸水工序,目的是回软、洗净、调整革面pH值及表面状态。革坯在漂洗后恢复充水,革纤维疏散有利于材料的渗透。在革坯中及在存放和片削后的革坯面上的中性盐、多余的提碱物、表面的结合的铬盐、脏物、革屑等都在漂洗中除去。漂洗还用于调整革面pH值,使之与后继材料作用相匹配。表面状态的改变如电荷性、漂白等也在漂洗中完成。

可用于漂洗的材料有很多。酸性盐、碱性盐、树脂鞣剂、合成鞣剂及一些助剂都是漂洗时的可选用物。除一些特殊要求外,一般用酸及一些具有洗涤、润湿功能的表面活性剂作材料。它们在水的帮助下可对革坯进行去盐、去脏物、润湿回软等作用。其中以甲酸、草酸或醋酸、非离子型表面活性剂为价廉有效。下面例举几个漂洗方案:

漂洗①	水(30~40℃)	100%~200%	
	甲酸(85%)	0.3%~0.5%	1:10 稀释
	(或草酸	0.2%~0.4%	1:10 溶解)
	平平加 O	0.5%~0.8%	
	(或脱脂剂,要求耐电解质 排液	0.5%~1.0%)	30min
漂洗②	水(35~40℃)	100%~150%	
	Leukotan974(R&H)	2.0%	
	Leukotan970(R&H)	1.0%	30min
	排液		
漂洗③	水(35~40℃)	150%~200%	
	甲酸(85%)	0.2%	
	Eusapon S (BASF)	0.5%	45min
	排液		

漂洗①为常用的方法,对革坯起回软清洗作用或脱脂作用。漂洗②主要用于表面漂白,用于制造白色革、浅色革或匀染要求高的产品。漂洗③也是常用方法,起稳定作用,使后继中和工序中坯革中的铬稳定。

## 1.4 中和(Neutralization)

中和是制革工艺过程中承前续后的工序,它的存在与否依工艺特点而定。过去,制革中的中和只是单纯地调节 pH 值,如在铬鞣后或者进行染色加脂前。在现代制革中,随化工材料及工艺的进步,中和已增加了一些改善革坯、影响成革性质的功能。

### 1.4.1 中和的作用

中和在矿物鞣中起着重要的作用,这是由矿物鞣特点决定的。在铬鞣法中,中和的作用有以下几个方面:

**除去革内的部分酸** 铬鞣要求 pH4.0,在蓝坯革存放时经铬盐水解或进一步与胶原结合均会释放出质子酸使 pH 值降低。许多复鞣工序要求 pH>4.3,而染色加脂多数要求 pH>5.0。理论上讲,可以用碱性物中和去酸,提高 pH 值。

**改变革坯的电荷** 铬鞣坯革的等电点 pH 在 7.5~8.0 范围内,革坯的 pH 则低于 4.0,较强的坯革电荷阻止后继阴离子材料渗入革内,中和后提高了革坯的 pH 值,掩蔽了革坯中铬的阳电荷,除去了部分胶原纤维上的质子,使革坯正电荷降低。

**增进铬鞣剂与胶原的结合** 铬与胶原反应需要较长的时间或采用升温、提高 pH 值来达到。实际生产中三种方法均被采用。中和使羧基离解,氨基解封更有利于铬盐结合,稳定。实验证明,相对比较得中和前水洗溶液中含铬 200mg/L,中和后水洗液含铬~20mg/L(水洗:100%水,35℃,30min)。

**减弱革坯中铬的反应活性** 随中和 pH 值提高铬盐水解加剧。快速用高 pH 值的简单碱性物中和使铬盐活性络合点迅速钝化,甚至出现退鞣及氢氧化铬沉淀结果。导致坯革对

后继阴离子材料的吸附、结合能力下降,成革趋于松软。这对制造厚而紧实的革是不利的。为了达到中和的目的又保证成革的质量,应对中和材料的选用进行讨论。

#### 1.4.2 中和的要求与材料的选用

根据成革品质要求,现有革坯的特征及后继工序中材料应用条件,证实一些弱碱性的材料是可选作中和剂,其中又可根据碱性物的品种用量不同达到不同的中和效果。如果将中和前铬鞣蓝坯革的pH值定为 $3.8 \pm 0.2$ ,而实际生产中中和的pH值常为 $4.3 \sim 6.5$ 。在主观上可以将这一范围分成 $4.3 \sim 5.4$ 和 $5.5 \sim 6.5$ 两个区间,前一区间称为低pH中和,后一区间称为高pH中和,以下分别进行讨论。

低pH值中和 中和pH在 $4.3 \sim 5.4$ 之间,多用于紧实或厚度大的革坯。较低的中和pH值可保留较多的铬活性结合力,有利于后继材料的牢固结合。这种中和多采用甲酸钙、甲酸钠、乙酸钠及硼砂。前两种有很好的中和渗透度,能在较短的时间内使厚度的革坯达到完全中和。用这四种材料中和后革坯pH值较低,成革粒面平细。由于甲、乙酸盐是较好的隐匿剂,阴离子进入铬配合物内使革坯对后继弱配位阴离子材料的结合有阻碍,较明显的是当大量使用乙酸钠与硼砂的中和时深度不足,硼砂尤为显出表面中和的特点,它与少量使用高pH中和材料相似,较多地用在软革的中和中。低pH值中和材料一般不会因用量造成中和过度,也不能通过用量提高中和pH,否则革坯性质变坏。低pH中和可用溴甲酸绿检查革坯切口截面,随中和pH升高由黄绿色变为蓝绿色或蓝色。一些材料中的pH见图1-1。

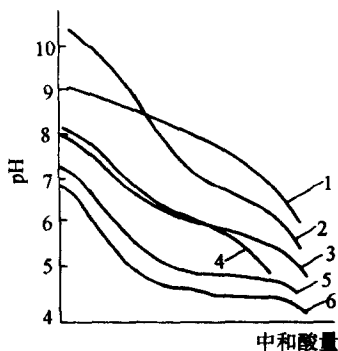


图 1-1 一些盐与酸作用特征

1—硼砂;2—碳酸钠;3—碳酸氢钠;  
4—碳酸氢铵;5—乙酸钠;6—甲酸钠

高pH中和 中和后革坯pH值在 $5.5 \sim 6.5$ 之间。多用于软革的中和,如服装、手套、沙发革等。高pH中和要求中和时间较短,可以保持铬革良好的软性兼弹性,也能够保证后继阴离子材料有良好的渗入。高pH中和时常采用碳酸氢钠和碳酸氢铵,前者中和强烈,后者相对缓和。这两种盐在中和中单纯与酸作用,中和速度快,易出现不均匀中和或表面过度中和,使用时应小心。亚硫酸钠及硫代硫酸钠也可达到高pH中和,较大的用量也会造成过度中和。两者中和效果接近,中和后革坯较紧实,用硫代硫酸钠中和后革坯色泽较浅,但两种材料的价格较高。高pH中和后的革坯切口截面可以用甲基红检查。在多数情况下,为了达到在较短时间内有深度的中和而表面又有较高的pH值,将甲酸钠与碳酸氢铵或碳酸氢钠混合使用。如果用乙酸钠代替甲酸钠,对厚型革的深度中和效果不及甲酸钠。当然,这种混合盐的中和效果应按它们的相对用量比例决定。从价格上讲,这种混合盐中和也令人乐于接受。

中和复鞣剂中和是现代制革技术中一种重要的方法。根据铬鞣坯革的特征及单独用一些碱性盐中和的不足,制革厂常用制革专用的中和剂称为中和复鞣剂。通常这种中和剂是由弱碱性的有机盐及辅助型合成鞣剂复配而成。其主要的优点在于能对坯革进行快而均匀地中和。这些中和剂在一定的pH范围内有较好的缓冲能力,如图1-2所示。较好地掩盖革坯的阳电荷并保护革坯中铬盐的反应活力,有利于被后继材料通过取代反应而结

合,这对制造紧实粒面的革有利。缓冲区的出现对保证大生产质量稳定性有重要意义。不同牌号的中和复鞣剂存在一些辅助功能上的差异:如中和 pH 值的高低、渗透速度、匀染效果、分散能力、粒面平细度、耐光性、色泽等,可根据成革或工艺要求进行选用。如中和复鞣剂 DC(成都望江化工厂)是具有稳定铬鞣剂及良好分散性的产品。Neutrigan MO (BASF 公司)具有使革坯平滑、细致和紧密的粒面。Tanigan PAK-N (Bayer 公司)还具有耐光、缓冲力强的功能。

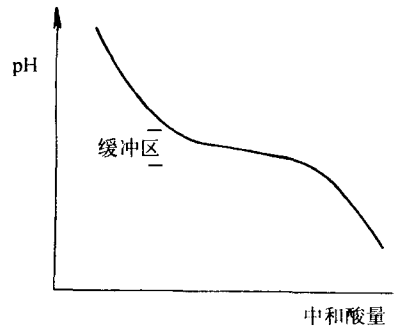


图 1-2 中和复鞣剂中和酸曲线

### 1.4.3 中和操作

**中和操作的位置** 中和要求提高革坯的 pH 时,多数情况将其安排在铬鞣或铬复鞣后、有机复鞣剂复鞣及染色加脂前,将 pH 值调整至相接使用材料要求的状况。其实,有时当两种材料相接使用时要求升高或降低 pH 值的操作也可当作是一种中和,同样也可用中和的作用来考虑。这样,中和的位置应由工艺要求决定。值得指出的是,用矿物鞣剂鞣革,中和应放在水洗后以防引起表面鞣制过度或水解物沉淀吸附,从而影响色泽及手感。如果铬鞣中采用了钙镁的氧化物或碳酸盐进行提碱,则更应加强中和前的漂洗。

**中和操作** 中和一般在 30~35℃ 的温水中进行。温度高,中和快,表面作用强,铬鞣坯革粒面色泽较深暗且粒纹较粗。有些复鞣剂复鞣后的坯革对温度更为敏感。中和时间长短首先根据工艺中对坯革中和状态,如表面中和、深度中和及透彻程度要求,结合实际生产中的相关因素,如革坯的厚度、中和材料品种与用量、转鼓的装载量、液比大小、机械作用强弱等。下面例举几个中和操作工艺:(以下工艺用料以削匀革重计,坯革经过削匀、漂洗后进行中和。)

服装革的中和	水(35℃)	150%	
	甲酸钠(或乙酸钠)	1.5%	
	碳酸氢铵	1.7%	
	(或碳酸氢钠)	1.4%	40min
面革的中和(厚度 1.3~1.5mm)			
	水(35℃)	150%	
	甲酸钠	1.5%	
	中和剂 DC	4.0%	60min
面革的中和(厚度 > 1.5mm)			
	水(35℃)	150%	
	甲酸钠	2.0%	
	Tanigan PAK-N	2.0%	120min

第一种方案适合于各种薄型软革,是简单的高 pH 中和(pH 值为 6.0~6.5),用碳酸盐用量的多少调整 pH 值,其中甲酸钠及乙酸钠起一定的缓和作用。后两种方案为低 pH 中和,中和复鞣剂起分散、匀染及改善粒面的作用,甲酸钠起深度中和并加快中和速度的

作用。

一些中性及弱碱性的阴离子树脂和代替性合成鞣剂也能直接用于坯革的复鞣,同时还有一定的中和作用,但它们在这种情况下更多地为了改变表面状况,应根据成革要求适当选用。

### 思考题

1. 染整前应做哪些准备?
2. 如何把握革坯的厚度?
3. 高 pH 中和与中和透有什么区别?
4. 谈谈对中和操作及材料的认识。
5. 写出一个漂洗工艺,请说明理由。

## 第二章 复鞣

### (RETANNING)

通过鞣制,生皮变成了革。不同的鞣剂及鞣法为最终的成革提供了各自主要的物理化学性能。然而,按照现代制革的理论与实践的观点,无论从成革的品种质量,还是从生产经营上讲,一种或一次单独的鞣剂鞣革的效果都不易满足制革生产者或消费者的要求。为解决这些问题,近20年来,一个已经显出重要地位的加工工序复鞣出现在制革工艺流程中,复鞣几乎已经成为现代制革工艺实施中不可少的一环。

#### 2.1 复鞣的意义(Significance of Retanning)

##### 1. 增加主鞣的效果

为使某种鞣剂能均匀渗透、增加结合、减少排出,实践证明分次或多次使用同一鞣剂比一次性使用更为有效,尤其对初鞣坯革进行剖层,削匀后的再鞣,更为有效。

##### 2. 赋予革特定的性能

通过一些复鞣剂的复鞣,可使革坯具有理想的后继可加工性能,如可染性、可磨性、成型性等。或者使成革获得一些特有的感观性能和使用性能,如弹性、丰满性、特殊的粒面状态等。

##### 3. 弥补坯革的缺陷

由于原料皮之间张与张、批与批及同一张皮的部位之间的种种差别所引起的不均匀性,前处理工艺平衡不当或前后工艺本身的要求,单独鞣剂或鞣法所不能达到的质量要求等等,都需要或可以通过复鞣来弥补和改善。

##### 4. 增加得革率

通过复鞣增加革的厚度或提高边腹部的紧实丰满性,可使整张革的得革率或使用率增加。

复鞣工序的实施也增加了后继工艺的复杂性及成革感观上的可变性。若控制不当则会造成浪费和损失。

#### 2.2 复鞣与填充(Retanning and Filling)

复鞣与填充没有明显的界线区分。从字面上看,复鞣总是代表着某种化学行为,填充则代表物理过程。在实际工艺生产中,常常并不区分,因为从材料性能上讲,复鞣剂是否有鞣性或鞣性强弱都没有明确定义,一些复鞣剂的鞣性也与其使用条件、使用目的有关。而实际使用中,复鞣剂更多地不要求其鞣性,而是鞣性以外的功能,只是称呼上冠以复鞣之名。对许多称为复鞣剂而没鞣性的材料,如辅助型鞣剂,用于分散、匀染、中和等时习惯上

也以复鞣称之。在铬鞣革的制造中,复鞣剂用于革坯复鞣并不能要求以提高收缩温度为目的,希望使用许多复鞣剂获得表面观感或填充作用。填充存在于复鞣之中,在工艺中采用复鞣的手段解决坯革空松的缺陷时与填充剂一样只是一个用量问题。

当材料个性明显时就会有复鞣填充的差别。当把与革坯没有结合力或极弱结合的材料,如蛋白质溶液、树脂、蜡等乳液或分散体作为解决空松的方法时应确切定义为填充。而用一些矿物鞣剂,如铬鞣剂、铝鞣剂等进行复鞣时不能认为是填充。事实上,在现代制革中,没有必要对复鞣与填充进行明确区别,只要根据操作的目的对使用材料的性能和使用的方去理解或解释即可。

### 2.3 复鞣剂与复鞣(Retanning Agents and Retanning)

广义地说,凡是能进入生皮组织,使皮的稳定性有所提高,又不能用简单方法萃取出来的材料可称为鞣剂或复鞣剂。狭义地说,鞣剂与复鞣剂是一些能与胶原作用而产生鞣制效应的材料。在复鞣剂的分类中,按鞣性分可分为:鞣剂,替代型鞣剂,综合型鞣剂,辅助型鞣剂;按化学成分和性质可分为:无机鞣剂,有机鞣剂,无机有机结合鞣剂;按习惯可分为:矿物鞣剂,植物鞣剂,醛鞣剂,合成鞣剂,树脂(聚合物)鞣剂。其中在合成鞣剂与树脂鞣剂又用它们的结构单元特征进行称呼,如酚醛鞣剂、脲醛鞣剂、丙烯酸树脂鞣剂等。随着品种的增加,一种实用性较强的功能分类已逐渐被制革工厂接受,如白色革(复)鞣剂、中和(复)鞣剂、加脂复鞣剂、防水复鞣剂、助染复鞣剂等。

复鞣工序的操作与其他湿操作工序相同,要求把握三个方面:①复鞣剂的功能及特点;②复鞣操作条件及控制;③复鞣前后革坯状况。在实际生产中,这三个方面相互关联,应该综合考虑。如什么样的革坯(状况)应选用什么样的复鞣剂并决定作用条件;什么样的复鞣剂(功能)在什么条件下可用于革坯;在什么样的条件下(工艺、设备等)对革坯应选用什么复鞣剂。本节从复鞣剂的功能特点出发介绍它们,也可作为选用的一些依据。

#### 2.3.1 矿物鞣剂及其复鞣

**铬复鞣** 铬作为主鞣剂,也用于复鞣。通过铬复鞣后,革内铬含量增加,铬鞣剂分布均匀性增加(片削后革坯),同时也得到以下两个特点:①铬鞣革特征更突出;②革坯反应活性增加。在生产条件下,铬与胶原结合速度较慢,均匀性也不够理想。铬鞣后往往是肉面结合多,粒面次之,皮心部最少。在蓝革坯的存放及片削后进行铬复鞣,无论是内部及新的表面均可获得补充。有些工厂为了减少和节省铬的用量或工艺平衡的需要,在初鞣时使用较少的铬,然后再进行铬复鞣。革坯中铬含量增加,革坯的收缩温度升高,同时阳电荷增加,对后继阴离子材料的均匀渗透造成影响。另一方面,革坯内铬含量增加也使革坯反应活性增加,结合电荷及配合的能力增加,工艺中要求采用良好的中和和掩蔽来平衡结合力与均匀渗透的矛盾。

铬盐鞣剂使胶原纤维疏松成型,对磨革不利。铬复鞣对革坯胴腹部的空松不能得到解决。因此,单独用铬盐对部位差较大的皮坯不能用作填充。在绒面革制造中,单独用铬复鞣后磨绒不易均匀并得不到短而细的绒毛。

铬复鞣多采用还原铬液、商品固体铬盐精(硫酸铬)或制革专用铬粉鞣剂。这些铬盐及

鞣剂的碱度可根据成革的要求而定,通常较初鞣时稍高或相等。在铬复鞣操作中要求的时间较初鞣时短,pH值较初鞣时高。因此,采用溶解度好的铬粉及适当的温度(35~40℃)是必要的。以免在鼓内静置期间铬鞣剂继续溶解而引起不均匀结合。

铬复鞣的基本参数(按削匀革坯重量计):

水(35~45℃)	100%~150%
铬用量( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )( $B \geq 35\%$ )	$\geq 0.5\%$
转动时间	60~120min
总时间	6~12h
最终浴液 pH=4.2±0.2	

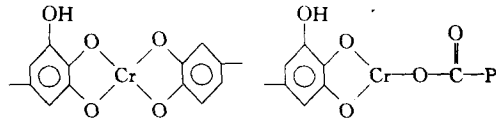
其他矿物鞣剂复鞣 用铝、锆、钛、铁、稀土等金属盐进行复鞣,常用于特殊的鞣法中,如用某些有机鞣剂鞣制后用以提高革坯的热稳定性或改善电性。在铬鞣剂主鞣后一般不用其他金属盐作复鞣。因为用铝盐复鞣将会给革坯表面带来较强的、难以掩蔽的阳电荷,从而阻止后期阴离子材料的进入。有时在制造绒面革时,用少量的铝盐复鞣以改善革坯表面的紧实状态使之可磨性增加。稀土盐的作用与铝盐也基本相同。所以,它们在湿操作中多作为阴离子材料作用后期固定,如对加脂剂、复鞣剂的固定。对某些染料用铝或稀土盐固定后还可出现增浓增艳的效果。值得注意的是,由于是电荷结合,较快的反应速度有时也会造成一些不利的效果,如表面油腻、色花等。锆、钛盐由于极易水解、生成大分子聚合物或氢氧化物沉淀,在革坯表面形成空间障碍影响其他材料的渗透。这种表面的填充可使成革粒面紧实,可磨性好。用锆钛作用鞣剂要求良好鞣剂制造技术及应用技术。目前市场上有锆盐鞣剂商品,在制革中多用于白色革或防水革的表面处理。较好的方法是组成一种多金属联合体系,如铬铝、铬铝锆、铬锆等,调整一定的比例以满足复鞣要求。多金属铬铝锆商品鞣剂兼顾了各金属盐鞣革特点,在保持不改变铬鞣革特征的前提下可获得较好的填充性、表面平细、色浅。良好的中和操作使后继材料保证正常的吸收渗透,可获得满意的效果。

在相同的后加工条件下,矿物鞣剂用量增加,成革在等体积下密度及重量增加,革的弹性、伸缩能力受到影响,尤其对制造压花或成型性较好的革制品不太合适。

### 2.3.2 植物鞣剂及其复鞣

植物鞣剂是从植物中提取出的具有鞣性的有机多酚类混合物,直接或经过亚硫酸化处理制成粉状材料,称为栲胶。植物鞣剂是制造重革的主鞣剂,也是轻革制造中最常用的复鞣剂之一。作为一种典型的鞣剂,植物鞣剂不仅复鞣存在一些明显的特点,在复鞣的革坯上也反映出它的个性:①强阴电及反应性;②良好成型及紧实性;③浅色调及吸水性。植物鞣剂与胶原结合可使皮变成革,这种结合目前仍被认为是以与氨基形成氢键为主,因此,pH的影响十分明显。当 $\text{pH} < 4.0$ 时,植物鞣剂可与胶原发生强结合,较强的收敛性使坯革粒面变粗,革身变硬,这时制造软而细腻的革品是不理想的。这种反应还表现在植物鞣剂与铬、铝等金属鞣剂的作用,当 $\text{pH} > 3.5$ 时,植物鞣剂与铬盐可形成十分牢固的配合物大分子如下:





这种结合不仅从空间上对后继的材料造成渗透困难,而且在电性上发生转变,由阳电性的革坯转变成阴电性,使阴离子型染料、加脂剂等难以结合。较强的植复鞣坯革还能使收缩温度向植鞣革方向下降。因此,当植鞣剂用量增加,铬鞣革的特征会出现较大的改变。研究表明,在植鞣剂复鞣后的革纤维表面,植鞣剂分子聚集成粒团,如图 2-1 所示,鞣剂在革纤维中的连续性及包容性极差,结果成革表面的光泽、光滑度较差,成革可挠曲性(可柔性)差。同时出现的成革耐光性、耐氧化、抗霉、抗铁离子性都下降。在使用性上也表现出成革的吸水性大,有时这种吸水性强的革坯给涂饰带来困难。

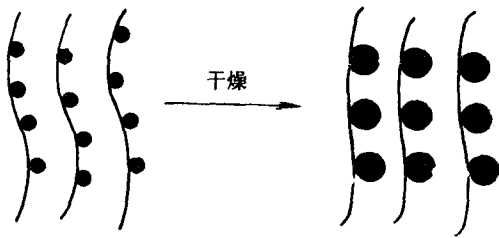


图 2-1 植物鞣剂在干、湿态革内的状况

● 湿革内栲胶 ● 干革内栲胶

为了克服植物鞣剂复鞣的缺陷,工艺中要求良好的复鞣前革坯状态具有掩蔽电荷的中和,并根据复鞣填充的深度及程度进行中和、洗涤,疏通道路也是必要的。实际生产中,在植复鞣前或与植鞣剂同时加入分散性合成鞣剂、树脂或凡能够分散栲胶的鞣剂或助剂,阻止或减缓植物鞣剂分子间的缔合或与革坯的结合。复鞣后加入一些中性油或疏水性加脂剂来降低革坯或表面的吸水性。由于用植物鞣剂或栲胶填充,可以获得革身紧实、成型性极好的成革,在成本上也是其他材料不易比拟的。因此,革厂都愿意用它作为解决松面、松软革坯的首选材料。对某些革种,如带革、箱包、票夹、变色、压花革等,植物鞣剂更是不可缺少的材料。

目前市场上商品植物鞣剂有很多种,有未亚硫酸化、亚硫酸化和其他多种方法及程度上不同的化学改性品种。未亚硫酸化栲胶的填充性好、成革紧实,亚硫酸化栲胶分散渗透好,粒面平细填充紧实性受亚硫酸化程度影响。其他化学改性的植物鞣剂或以植物鞣剂为基的合成鞣剂的研制目的,是改善植物鞣剂的应用性能,调整它们在渗透性、分散性、结合性之间的平衡。用植物鞣剂复鞣,考虑其自身品种上的性能差异也是十分重要的。如在制造软或较厚的革品,应先选用渗透性好、收敛较小的品种,荆树皮栲胶为首选,杨梅与柚柑栲胶等也是可选品种。要求面革稍挺实一些时,可选用坚木、栗木栲胶等。在本质特性选用后,再考虑复鞣后表面的色调。有时要求各种性能兼顾时,也采用几种植物鞣剂混合使用,只要调整相互间比例,使用顺序及条件即可。下面例出植物鞣剂(或栲胶)的常规复鞣条件(以削匀革坯重计,坯革厚度 1.2~1.6mm,中和 pH5.0~5.5):

水(30~35℃)	100%~150%
合成鞣剂(助分散,渗透以含固量计)	2%~3%
植物鞣剂(以含固量计)	3%~6%
转动时间 45~60min,视要求渗透深度而定	

其中合成鞣剂的类型不限,只要求对植物鞣剂有分散、助渗透作用,更多是采用辅助型。