

皮革工业生产技术

(第六輯)

輕工業部輕工業局 合編
輕工業科學研究院皮革研究所



輕工業出版社

TS5
4058

皮革工業生產技術

第六輯

輕工業部 輕工業局
輕工業科學研究設計院皮革所 合編

輕工業出版社

1960年·北京

內 容 介 紹

本輯包括4篇有关鉻鞣皮革問題的資料。第一篇是介紹苯二甲酸鈉和磺酸鈉在鉻鞣中的蒙圈作用，在鉻鞣液中加入具有配位活性的阴离子或其盐时，就能改变鞣性，因而改变鞣成革的性质；第二篇是利用鞣质固定皮革涂飾剂及掉色的防止，这是技术上的倡議，經過試驗，証明能够节约大量甲醛，省去喷涂甲醛的固定工序，改善工人劳动方法，简化涂飾材料的种类及配料手續，降低成本；文中对蛋白质涂飾剂防止掉色的原因也作了說明。其余2篇，在鞣制工序上都还是新的問題，因此一并汇编在这里，以供皮革研究单位、皮革专业学校、制革工厂的参考。

皮革工业生产技術

第 六 輯

輕工业部輕工业局 合編
輕工业科學研究設計院皮革所

輕工业出版社出版

(北京市東安門內白雲路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第002号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华書店科技发行所发行

各地新华書店經銷

787×1092毫米1/32·1 $\frac{20}{32}$ 印張·34,000字

1960年3月第1版

1960年3月北京第1次印刷

印數：1—3,000 定價：(10)0.25元

統一書号：15042·1560

目 录

苯二甲酸鈉和羧酸鈉在鉻鞣中的利用

.....徐士弘 刘国平 (4)

利用植物鞣質固定皮革涂飾剂及掉色的防止

.....吕緒庸 (21)

在酸性溶液中重鉻酸鉀与苯磺酸的作用及其所得鞣液

鞣性的研究.....乐以倫 徐明謨 王里冰 廖淑君 (30)

鉻—优洛托品鞣皮的初步研究

.....徐士弘 陈錫如 (48)

苯二甲酸鈉和蟻酸鈉在鉻鞣中的利用

徐士弘 刘国平

在鉻鞣液中添加一种配位活性比鉻絡合物內界中的阴离子的配位活性为大的阴离子时，就能使該鞣液在碱化时形成沉淀的速度减緩，并使鉻絡合物的电荷改变，即使一部分阳鉻絡合物轉变为中性或阴性的絡合物。至于电荷改变的大小，則依所加入的阴离子种类及其用量而定。由于这个緣故，在鉻鞣液中加入具有上述配位活性的阴离子或其盐时，就能改变其鞣性，因而改变鞣成的革的性质。为此目的而添加的阴离子或它們的盐类常称为保护剂或蒙圈剂，而用含有保护剂或蒙圈剂的鞣液鞣革的方法，常称为保护鞣法或蒙圈鞣法。

蒙圈剂的种类很多，在无机化合物中，常用的为亚硫酸鈉；在有机化合物中，常用的为蟻酸、草酸、苯二甲酸、磺化苯二甲酸和己二酸等的盐类。在制革生产上广泛采用的蒙圈剂为蟻酸鈉和苯二甲酸鈉。近几年来，国内有些皮革工厂已开始采用醋酸鈉、蟻酸鈉和苯二甲酸鈉等蒙圈剂进行鉻鞣，借以改善鞣液的性质，从而提高成品革的质量。但对蒙圈鞣的理論以及影响鞣制过程的因素等尚少研究，因此我們选择了两种最常用的蒙圈剂——蟻酸鈉和苯二甲酸鈉——进行了初步研究。我們的研究内容，主要包括下列三个方向：

1. 确定蒙圈剂的用量与 Cr_2O_3 結合量的关系；
2. 一般鉻鞣法与蒙圈鞣法的比較；
3. 一般鉻鞣革与蒙圈鞣法制成的革的性质比較。

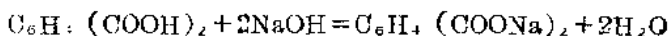
一、鞣液及蒙圈剂溶液的制备

1. 铬鞣液的制备 由于用各种有机物质(葡萄糖、甘油、锯末等)还原铬酸制成的铬鞣液,其中常含有少量能在铬络合物内界中配位的有机酸,因而这种鞣液的组成不是恒定的,所以我们采用了二氧化硫还原的铬鞣液进行研究。鞣液系用液体二氧化硫还原重铬酸钠制成的。还原后,将鞣液煮沸,除去其中剩余的二氧化硫,放置数日后使用,使用前用碳酸钠将碱度调整到规定碱度。

2. 蒙圈剂溶液的制备

(1) 蚁酸钠溶液系将化纯的蚁酸钠溶解于热水中,配成30%溶液(pH=4.5),再根据规定用量取用;

(2) 苯二甲酸钠溶液系用化纯的苯二甲酸制备的,其制法如下:按下列生成苯二甲酸钠的反应式计算材料用量:



苯二甲酸

苯二甲酸钠

(分子量166)

(分子量210)

将称出的氢氧化钠(化纯)溶解于水中,然后将一定量的苯二甲酸(化纯)分成小份加入氢氧化钠溶液中,并不断搅拌使其完全溶解,最后将所得溶液的pH调整到7.0~7.3,根据苯二甲酸钠的规定用量,取用相当体积的溶液。

3. 由于铬鞣液中含有蒙圈剂时,其铬络合物在静置或加热过程中都要逐渐改变,所以蒙圈剂是在鞣制前半小时加入鞣液中(鞣制未浸酸裸皮时采用此法),或在鞣制过程中加入鞣液中(鞣制浸过酸的裸皮时采用此法)。

4. 考虑到铬鞣液和铬革中含有有机物质,所以采用了高锰酸钾法来测定它们中所含的氧化铬。

二、确定蒙固剂用量与氧化铬结合量的关系

铬鞣液的鞣性与其蒙固度有关，蒙固度系指蒙固剂对鞣液中所含铬量的比率，常以每一克原子铬的克分子数表示。为了便于在实际中计算起见，蒙固剂的用量改以对鞣制所用氧化铬的百分率计算。

试样取自中牛裸皮。裸皮经过脱灰、酶软化和浸酸后，切成大小为 5×4 厘米的小块，置于瓶中，放置在摇动架上鞣制，氧化铬用量为浸过酸的裸皮重量的 3%；鞣液的碱度为 33.3%，液体系数为 3；鞣制时间为 8 小时，并浸泡 12 小时。鞣制结束后，革样都能耐 3 分钟的煮沸试验，鞣制后，将皮样取出，用 40°C 的水洗涤 30 分钟，再钉板、干燥，并进行分析，分析结果见表 1 和表 2。

表 1 应用苯二甲酸钠作蒙固剂鞣成的革样分析结果

苯二甲酸钠 (以对鞣制所用氧化铬重量的%计算)	革样中的氧化铬含量 (以对水分为 18% 的革样重量的%计算)	革样中的氧化铬含量 (以对皮质重量的%计算)
0	3.55	5.03
60	4.12	5.78
90	4.44	6.37
120	4.35	6.21
150	4.26	6.07
180	4.30	5.96

表 2 应用磷酸钠作蒙固剂鞣成的革样分析

磷酸钠的用量 (以对鞣制所用氧化铬重量的%计算)	革样中的氧化铬含量 (以对水分为 18% 的革样重量的%计算)	革样中的氧化铬含量 (以对皮质重量的%计算)
0	3.55	5.06
50	3.77	5.37
100	4.03	5.91
150	4.31	6.27
200	4.27	6.18
250	4.15	6.00

为了便于比较起见，将表 1 和表 2 内的数据繪成曲线如下。

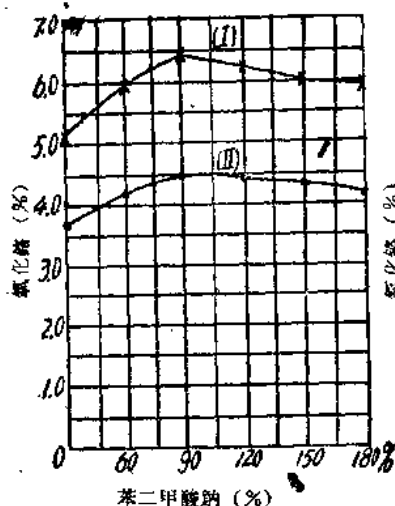


图 1 苯二甲酸钠的用量与氧化铬的结合量的关系

(I) — 对皮质重量的%；
(II) — 对水分为18%的
革样重量的%。

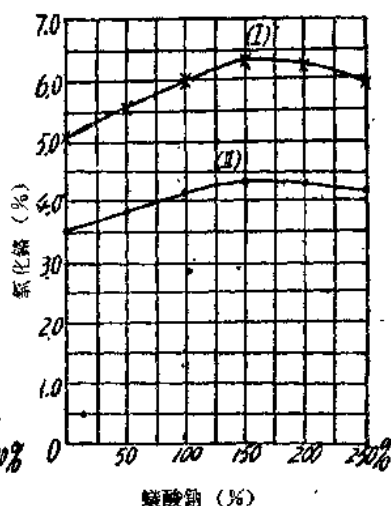


图 2 碳酸钠的用量与氧化铬的结合量的关系

(I) — 对皮质重量的%；
(II) — 对水分为18%的
革样重量的%。

由图 1 和图 2 可以看出，随着蒙圈剂用量的增加，氧化铬的结合量也增加。当苯二甲酸钠的用量增加到鞣制所用氧化铬重量的90%（相当于每1克原子铬0.33克分子苯二甲酸钠），碳酸钠的用量增加到所用氧化铬重量的150%（相当于每1克原子铬1.67克分子碳酸钠）时，与皮质结合的氧化铬量最多，此后则随着蒙圈剂用量的增加而逐渐减少。由此可见，采用蒙圈鞣时，蒙圈剂的用量应该有一定限度，超过该限度后，由于阳性络合物转变成中性络合物和阴性络合物的量过多，反而要

降低鞣液的鞣皮作用。对于所比较的两种蒙固剂来说，最适用量：苯二甲酸钠为鞣制所用氧化铬重量的60~90%，蟻酸鈉为100~150%。

三、 蒙固铬鞣法与一般铬鞣法的 比较（对浸过酸的裸皮进行鞣制）

我們采用了中牛皮进行試驗，每批計六个半片。鞣制以前的各个工序，均照一般方法进行。鞣制系在廢法酸液中进行的。氧化铬的用量为浸过酸的裸皮重量的2%；碱度为38%；液体系数为1.2；鞣制时间为8小时。蒙固剂的用量：苯二甲酸钠为所用氧化铬重量的90%；蟻酸鈉为所用氧化铬重量的150%，于鞣制两小时后分为两等份（以30分钟为间隔）加入轉鼓中。一般鞣則加入裸皮重的0.4%碳酸鈉；将碳酸鈉配成溶液分两次加入。在鞣制过程中，每隔一小时，取出少量鞣液，并测定其中的氧化铬含量及其碱度变化，結果見表3、4、5。

表3 应用苯二甲酸钠作蒙固剂时，鞣液中的氧化铬量和碱度的变化

鞣制时间 (小时)	鞣液中剩余的氧化 铬量(克/升)	利用率(对所用 鞣液中总氧化 铬量的%)	剩余的氧化铬 (对所用鞣液中 总氧化铬量的%)	碱 度 (%)
0	10.2 *	0	100	38
1	7.3	28.4	71.6	30.6
2	5.2	49.0	51.0	26.8
3	3.9	61.8	38.2	34.2
4	3.27	68.0	32.0	33.1
5	2.8	72.6	27.4	35
6	2.51	75.4	24.6	35.8
7	2.2	78.4	21.6	34.5
8	1.95	81.5	18.5	31.4

* 系根据为满足液体系数1.2而加入的水量和鞣液量及浸酸裸皮(含水分75%)中所含水量計算的。

表4 应用碳酸钠作凝固剂时，鞣液中的氧化铬量和碱度的变化

鞣制时间 (小时)	鞣液中剩余的氧化铬量(克/升)	利用率(对所用鞣液中总氧化铬量的%)	剩余的氧化铬(对所用鞣液中总氧化铬量的%)	碱度 (%)
0	10.2	0	100	38
1	7.87	27.4	72.6	28.4
2	5.4	47.0	53.0	24.9
3	4.03	60.4	39.6	30.8
4	3.5	65.7	34.3	27.2
5	3.02	70.4	29.6	32.5
6	2.6	74.5	25.5	31.3
7	2.3	77.5	22.5	29.3
8	2.06	73.8	20.2	29.0

表5 一被铬鞣(添加鞣皮重的0.4% Na_2CO_3) 时，鞣液中的氧化铬量和碱度的变化。

鞣制时间 (小时)	鞣液中剩余的氧化铬量(克/升)	利用率(对所用鞣液中总氧化铬量的%)	剩余的氧化铬(对所用鞣液中总氧化铬量的%)	碱度 (%)
0	10.2克/升	0	100	38
1	7.22	29.2	70.8	29.6
2	6.06	40.6	59.4	26.0
3	5.1	50	50	35.4
4	4.52	55.7	44.3	34.7
5	4.08	60	40	32.9
6	3.75	63.2	36.8	31.3
7	3.32	67.5	32.5	35.7
8	3.12	69.4	30.6	32.3

为了便于比较起见，特将3、4、5各表的数据绘成曲线(图3，图4)。

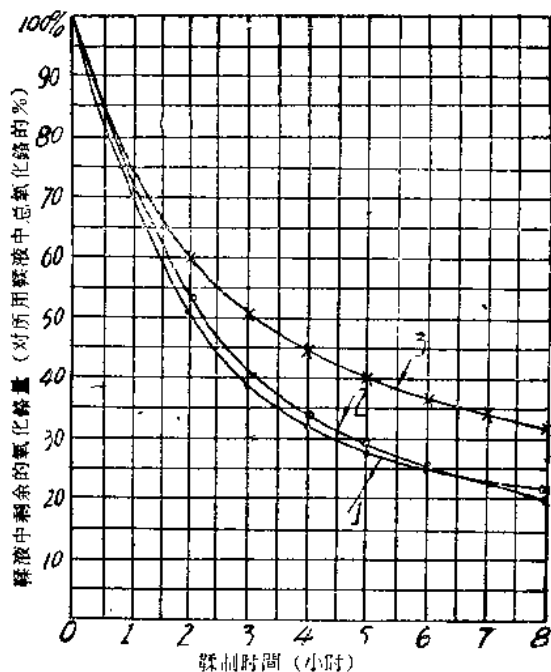


图3 裸皮从鞣液中吸收铬盐的情况

- 1—加入苯二甲酸钠;
2—加入磷酸钠;
3—加入碳酸钠 (一般鞣)。

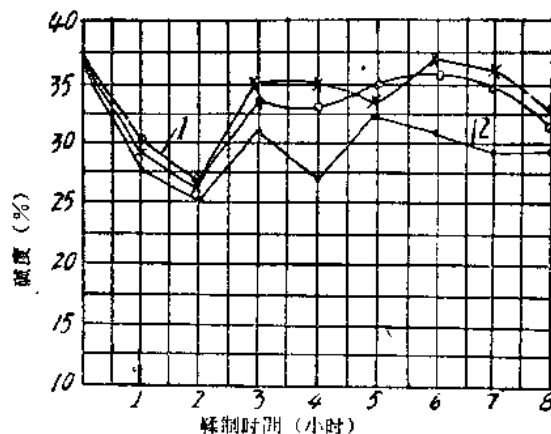


图4 在鞣制过程中鞣液的碱度变化

- 1—加入苯二甲酸钠;
2—加入磷酸钠;
3—加入碳酸钠 (一般鞣)。

由图 3 可以看出，在鞣制的前两小时内，即在沒有添加蒙圈剂或碳酸鈉以前，裸皮从鞣液中吸收鉻盐的速度大約相同。在添加蒙圈剂或碳酸鈉后，其吸收鉻盐的速度就不相同。裸皮从加有蒙圈剂的鞣液中吸收鉻盐的速度比从加有碳酸鈉的鞣液中吸收鉻盐的速度快得多，因而在鞣制 4 小时后裸皮即能耐沸水試驗，而采用一般鞣时，要在鞣制将終时（8 小时）才能耐沸水試驗，在所比較的前两种蒙圈剂中，由于苯二甲酸鈉的蒙圈作用較羧酸鈉的大一些，所以它促进裸皮和鉻盐的結合也較大。鞣制 8 小时后，蒙圈鞣液中的氧化鉻剩余量比一般鞣的鞣液約少 10%，即鉻盐的利用率較大，使有可能应用較少量的鉻盐而获得与一般鞣相同的效果。

从图 4 可以看出，在鞣制的最初两小时内，由于裸皮释出酸和吸收鉻盐的协同作用，使鞣液的碱度由原来的 38% 逐渐降低到 26% 左右。加入蒙圈剂或碳酸鈉后，碱度都逐渐提高，从鞣制的第 3 小时以后，碱度的变化忽高忽低并无一定的規律，尤以曲线（1）和（2）变化更大。这可能是由于蒙圈剂的阴离子能透入鉻絡合物内界中将 SO_4^{2-} 离子代出，使鞣液的酸度增加，又能取代其中的水分子而使酸度降低；而鉻絡合物内界中有蒙圈剂阴离子时，其对位的水分子的穩度变小，而易被胶原的羧基所取代，从而促使胶原和鉻盐起結合。当結合快而酸度又大时，碱度可能低一些，結合慢而酸度又低时，碱度可能高一些。在鞣制 8 小时后，鞣液的碱度均在 29% 以上。

四、用含蒙圈剂及不含蒙圈剂的鉻鞣液

鞣制經過酶軟化而未浸过酸的裸皮

裸皮系由中牛皮制备的，所有酶軟化（包括酶軟化在內）以前的操作都是一样的，只是为使脫灰更完全，脫灰时除用碱

酸铵外，还添加了0.3%盐酸。酶软化后，将裸皮分为三批，每批计六个半片，分别在转鼓中进行鞣制。氧化铬用量为软化裸皮重量的2%，碱度为33.3%，液体系数为1.2，鞣制时间为8小时。蒙固剂的用量：苯二甲酸钠为所用氧化铬重量的90%，羧酸钠为150%，均于鞣制前半小时加入铬鞣液中。配好的鞣液系在鞣制开始时一次加入转鼓中。在鞣制经过一定时间后，取出鞣液进行分析，确定裸皮吸收氧化铬的速度及鞣液的碱度变化。所得结果见表6、7、8。

表6 应用含苯二甲酸钠的铬鞣液鞣制时，鞣液中的氧化铬和碱度的变化

鞣制时间 (小时)	鞣液中剩余的氧 化铬量(克/升)	利用率(对所用 鞣液中总氧化铬 量的%)	剩余的氧化铬(对 所用鞣液中总氧 化铬量的%)	碱 度 (%)
0	10.2	0	100	33.3
0.5	7.98	31.6	69.4	31.3
1	5.34	46.6	53.4	23.7
2	4.08	60	40	31.4
3	3.25	68.4	31.6	29.5
4	2.47	75.7	24.3	25.6
6	2.08	79.7	20.3	23.3
8	1.7	83.3	16.7	25.3

表7 应用含羧酸钠的铬鞣液鞣制时，鞣液中的氧化铬量和碱度的变化

鞣制时间 (小时)	鞣液中剩余的氧 化 铬 量(克/升)	利用率(对所用 鞣液中总氧化铬 量的%)	剩余的氧化铬 (对所用鞣液中 总氧化铬量的%)	碱 度 (%)
0	10.2	0	100	33.3
0.5	7.33	28	72	22.1
1	5.45	46.7	53.3	20.85
2	4.25	57.8	42.2	28.4
3	3.47	65.7	34.3	25
4	2.59	74.2	25.8	21.3
6	2.21	78.0	22	19.4
8	1.87	81.8	18.7	18

表8 用不含鞣剂的铬鞣液鞣制时，鞣液中氧化铬量和碱度的变化

鞣制时间 (小时)	鞣液中剩余的氧 化铬量(克/升)	利用率(对所用 鞣液中总氧化铬 量的%)	剩余的氧化铬(对 所用鞣液中总氧 化铬量的%)	碱度 (%)
0	10.2	0	100	33.3
0.5	6.9	32.2	67.8	18.76
1	5.39	46.8	53.2	24.3
2	4.4	56.5	43.5	25.3
3	3.67	63.7	36.3	21.8
4	2.65	73.5	26.5	19.1
6	2.36	75.1	24.9	16.5
8	2.16	78.6	21.4	15.5

为了便于与图3和图4进行比较起见，表3、7、8的结果绘成图如下：

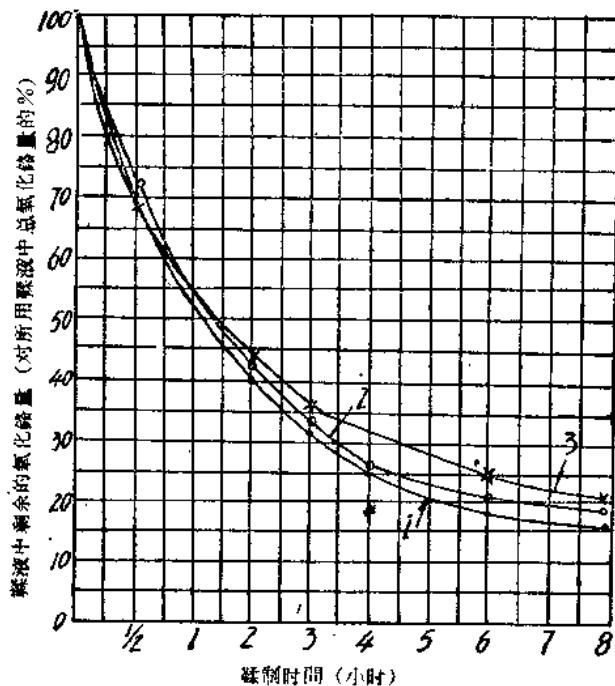


图5
裸皮从鞣液中吸收铬盐的情况
1—含苯二甲酸铬的铬鞣液，
2—含鞣酸铬的铬鞣液，
3—碱度为33.3%的铬鞣液。

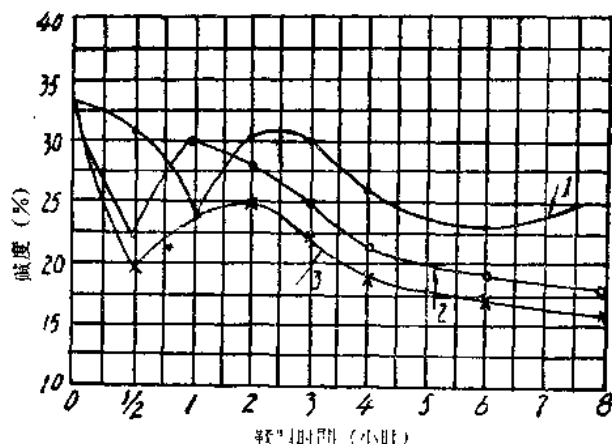


图6 在鞣制过程中鞣液的碱度变化

1—含苯二甲酸钠的铬鞣液；2—含蚁酸钠的铬鞣液；3—碱度为33.3%的铬鞣液。

由图5可以看出，虽然鞣制未浸过酸的裸皮的鞣液碱度较鞣制浸过酸的裸皮的鞣液碱度为低，但是在鞣制的初期，其结合速度却较快。而含有蒙圈剂的鞣液，特别是含有苯二甲酸钠蒙圈剂的鞣液，虽pH更高，但其结合速度比没有含蒙圈剂的鞣液还要小一些，这就不致使粒面过鞣，也就是说，含蒙圈剂的鞣液，其鞣性缓和，可以保护粒面，适宜于初鞣，且完全可能用以鞣制不经过浸酸的裸皮，而使皮革加工的总时间大为缩短。免除浸酸，不但能减少革的酸度，而且还能使革不含氮根，这对制造常和金属接触的衬垫革来说是有好处的。虽然在鞣制初期，裸皮从含蒙圈剂鞣液中吸收铬盐的速度较小，但在鞣制之终，裸皮从各该鞣液中吸收的铬盐总量却较多，即铬盐的利用率更大。

由图6可以看出，在鞣制之初（鞣制开始半小时内），不

含蒙固剂的鞣液的碱度降低很快，而含有蒙固剂的鞣液，特别是含有苯二甲酸钠的鞣液，其碱度下降却较小。这也表明含有蒙固剂的鞣液，其鞣性缓和，在初期与裸皮结合缓慢，因而对碱度的影响较小。至于含苯二甲酸钠的铬鞣液的碱度变化（初期）为什么比含蚁酸钠的鞣液小得多，其原因是： HCOO^- 离子的对 Cr^{3+} 的配位亲和力比 $\begin{array}{c} \text{—COO}^- \\ | \\ \text{—COO}^- \end{array}$ 离子小，其致加入相当大的过量时，鞣液中的铬络合物仍保持为正带荷，而将苯二甲酸钠加入铬鞣液中时，要使一部分阳铬络合物转变为中性的和阴性的铬络合物，而在鞣液中有阳性、阴性和中性铬络合物同时存在时，裸皮主要与正铬络合物起结合，所以由于铬盐和裸皮的结合较慢，对碱度的影响也较小。含蚁酸钠和不含蚁酸钠的铬鞣液的碱度变化很相似，两者都在鞣制半小时后开始上升，1小时后开始下降，而含苯二甲酸钠的铬鞣液的碱度则在鞣制1小时后才开始上升，2小时后就逐渐下降，这也表明前两种鞣液中主要含阳铬络合物，所以其碱度变化与含有三种不同铬络合物的不同；总的说来，在这种情形，鞣液在鞣制当中的碱度变化的不规则性较小。

五、蒙固剂对促使铬盐和胶原结合变牢固的作用

（只对由浸过酸的裸皮鞣成的革样进行了比较研究）

裸皮经过鞣制后，切取皮样，分别进行不静置或静置不同的时间，然后用鞣制革重的0.4% Na_2CO_3 中和、洗涤、干燥、并测定其中的氧化铬量。所得结果见表9。表中的数据系以对含水分18%的革样重量的%计算的。

表9内的数据都表示，革中的氧化铬结合量都随着静置时间的延长而增加，而在鞣制后，在废鞣液中静置12小时的革样中

表9 靜置時間对革中的氧化鉻結合量的影响

革 样	未經置过的	靜置12小 时的	靜置24小 时的	靜置36小 时的	在廢鉻液中靜 置24小时的
	Cr ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
苯二甲酸鈉鞣制的	4.54	4.69	4.84	4.87	4.94
羧酸鈉鞣制的	4.31	4.34	4.46	4.53	4.6
一般鉻鞣的	3.52	3.64	3.84	3.92	3.99

所含氧化鉻最多。由此可見，鞣制后的靜置能促使胶原与鉻盐繼續結合。与沒有靜置过的革样中的Cr₂O₃含量比較，就可看出于鉻液中添加鞣剂能促进裸皮和鉻盐的牢固結合，即使不經過靜置，也能耐水洗。所以采用鞣剂时，如果保證成革中氧化鉻含量合乎标准，不但能免除靜置工序，縮短生产周期，而且有可能实现連續鞣法（由灰裸皮脫灰起到加脂止都在同一轉鼓中进行），从而减少装卸皮的繁重操作。

六、成品革的質量比較

將經過鞣制的革样批加以中和、染色、加脂、干燥（未釘板）和整飾，制成成品革，再分別測定其中的化学組成、物理-机械指标、以及鉻沿各层分布的均匀度等，所得結果見表10（图7）、11（图8）、12、13等。

鉻盐沿革的各层的分布情况
（由浸酸裸皮制成的革）

表10

革 样	粒 面 层	中 层	肉 面 层
	Cr ₂ O ₃ (%)*	Cr ₂ O ₃ (%)*	Cr ₂ O ₃ (%)*
苯二甲酸鈉鞣制的	4.68	4.36	4.75
羧酸鈉鞣制的	4.42	4.09	4.46
一般鉻鞣的	3.77	3.34	3.72