

~~3278(437)~~

制革工人技术读本

皮革鞣制

天津市皮革制品工业公司 编



轻工业出版社

TS543
2370

制革工人技术读本

皮 革 鞣 制

天津市皮革制品工业公司 编

轻工业出版社

制革工人技术读本
皮革鞣制
天津市皮革制品工业公司 编

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

北京印刷二厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张: $6\frac{14}{32}$ 字数: 114千字

1977年6月 第一版第一次印刷

印数: 1—11,600 定价: 0.45元

统一书号: 15042·1427

目 录

序言

第一章 铬鞣法.....(3)

第一节 铬盐的化学.....(4)

第二节 铬鞣的准备.....(9)

第三节 铬鞣.....(15)

第二章 植鞣法.....(29)

第一节 植物鞣料和植物鞣剂.....(29)

第二节 植鞣液的性质.....(48)

第三节 影响植鞣的因素.....(52)

第四节 植鞣机理.....(59)

第五节 植鞣实例.....(60)

第三章 其他金属盐鞣制法.....(67)

第一节 锆盐鞣制.....(67)

第二节 铝盐鞣制.....(73)

第三节 铁盐鞣制.....(76)

第四节 醛鞣.....(78)

第五节 油鞣.....(83)

第六节 树脂鞣法.....(90)

第七节 硅酸与聚磷酸鞣制.....(93)

第四章 结合鞣法.....(96)

第一节 铬植结合鞣法.....(96)

第二节 铬铁结合鞣法.....(102)

第三节 铝盐与其他鞣剂的结合鞣法.....(103)

第四节	甲醛与其他鞣剂的结合鞣法·····	(104)
第五节	铬盐与其他鞣剂的结合鞣法·····	(106)
第六节	硫磺与铬、植结合鞣法·····	(108)
第五章	染色前的湿态整理·····	(111)
第一节	水洗和退鞣·····	(112)
第二节	脱脂·····	(114)
第三节	漂洗或漂白·····	(114)
第四节	厚度调整和肉面加工·····	(117)
第五节	复鞣·····	(120)
第六章	湿态整理常用材料·····	(124)
第一节	油脂、加油助剂和加脂剂·····	(124)
第二节	染料和颜料·····	(134)
第三节	其他化工材料·····	(146)
第七章	染色·····	(149)
第一节	鞣制对染色的影响·····	(149)
第二节	染色实践·····	(154)
第八章	加油和填充·····	(181)
第一节	重革的加油或加脂·····	(183)
第二节	轻革的加油·····	(187)
第三节	油脂的吸收、结合与变化·····	(193)
第四节	加油和填充的影响·····	(197)

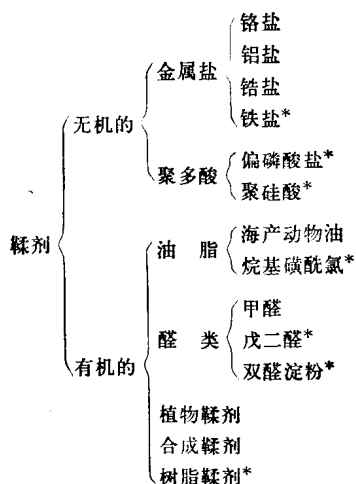
序 言

“鞣制”是制革的关键工序，对成革的性质和质量有决定性的影响。

经过准备工段的加工，生皮成分变得较纯，几乎是完全由胶原构成的纤维网。这时胶原纤维结构中原有的键有的被破坏了，皮变得富有反应性，但结构反而被削弱了。

要使这样成分变纯、但结构变弱的裸皮再获得皮原有的一些特性，并能适应不同的使用要求，不得不先加强它的结构，赋之以耐水、耐热、抵抗微生物作用等性能，而后润滑其纤维，使纤维束间的能动性得到恢复或加强，并使革具有一定的柔软性、弹性和延伸性。前一目标是用一种或数种鞣质鞣制裸皮达到的，后一目标则是通过“加油”“染色”“填充”等湿态整理和“刮软”“滚压”“熨平”等干态整理达到的。

用来鞣皮的材料叫做鞣剂，其中能真正和皮结合的成分是鞣质，其余是水分和不纯物。不纯物即非鞣质，能间接地影响成革质量和鞣制过程。下表示出鞣剂的类别，其中带有*号的较少使用。



鞣制是以鞣剂与皮的反应基结合，形成化学键的过程，但广义地也包括只起物理作用的加工方法，如在胶原纤维间沉积胶体硫的硫磺鞣和用油脂分离胶原纤维的生揉革的加工。本书着重介绍铬鞣、植鞣和一些重要的结合鞣法，其它只做简略介绍。

第一章 铬鞣法

1884年铬鞣二浴法问世后，在1893年又出现了一浴法。本世纪以来铬鞣法几乎用于所有轻革的生产，目前它的重要性已超过了植鞣。

铬鞣是用铬的化合物加工裸皮，使之转变成革的加工过程。使用的铬化合物有重铬酸盐（红矾）、铬明矾和碱式硫酸铬。氯化铬的鞣制性能差，实际鞣革不使用。

重铬酸盐的分子式是 $M_2Cr_2O_7$ ，其中 M 代表一价碱金属钾或钠。其中铬的化合价是六，六价铬无鞣制作用，需把它还原成三价的铬，而后才有鞣制能力。用三价铬的化合物直接鞣皮的方法称做一浴法；把透入皮内的六价的铬化合物用还原剂（如用硫代硫酸钠，即海波）还原成三价的化合物，使之与皮结合的加工方式叫做二浴法。铬明矾含有的硫酸铬中的铬是三价的，用不着还原。碱式硫酸铬多半是以重铬酸盐为氧化剂的化学工业的副产物。

国内迄今使用的是重铬酸钠 ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)，由各厂自配成碱式硫酸铬母液。最常用的还原剂是糖类（葡萄糖、蔗糖、糖蜜），较少使用二氧化硫、亚硫酸盐和海波。现在国产粉状碱式硫酸铬的量还很少，但从集中生产管理具有成本低、质量较统一稳定、能集中解决污染问题，以及粉状铬鞣剂使用方便几方面来看，它最后必将取代重铬酸盐。

第一节 铬 盐 的 化 学

铬的化学符号是 Cr，原子量52。

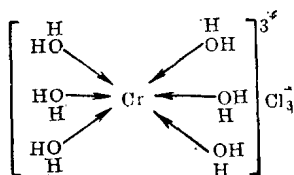
铬和铁一样，原子内的电子构型甚为特殊。铬的最外层的价电子只有一个，而不是两个，再往里的次外层的电子也只有 5 个，没有达到相对稳定结构所需的10个电子。因此，铬原子有先收容由别的元素原子提供的电子，来填满这一空隙的特性。铬的次外层的电子有时也可起价电子的作用，而形成不同价的化合物。其中和我们有关的是比较稳定的三价和六价的化合物。

由于这种特殊的电子构型，铬原子能收容别的分子或基提供的 6 个电子对，和这些分子或基以一种和共价键相似的“配价键”结合，并使自身结构变得稳定。6 是铬原子的配位数，表示它能容纳的分子或基的数目。和铬配位结合的分子或基叫做“配位体”或“配位基”，形成的化合物叫“络合物”。例如氯化铬，它不是有三个正电荷的铬离子和三个带有单位负电荷的氯离子间的简单的电价结合物；铬离子先和 6 个水分子配位结合成复杂的络阳离子，而后才和 3 个氯离子以电价结合。

H
:
O
:
:

水分子的电子构型可大略表示为 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:$ ，其中氧拿出两个电子和每个氢原子的一个电子形成两个电子对而共同享有，氧和氢原子的电子构型都变得较为稳定。这种共享电子对的结合叫做共价键。但水分子中还有两个孤立的电子对，所以它能提供电子对与铬离子络合。这时电子对的两个电子都是水分子中的氧供出的，这和共价键的由双方各提供一个

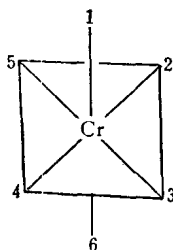
电子，组成共同享有的电子对是不同的。



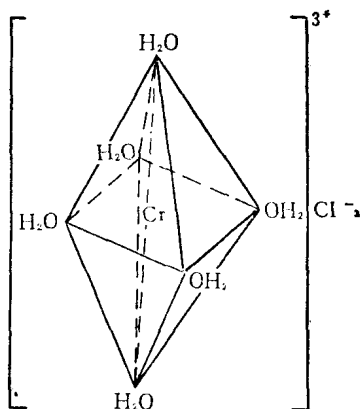
三氯化六水络铬

水分子的氧原子供出一对电子与中心铬离子络合，于是它的总的电子数减少而呈正电反应，接受其电子对的铬离子则相反地带有负电荷了。所以配价键是有极性的，也是有方向性的；三氯化六水络铬分子式内的箭头示出电子对是由氧供给的，向着中心的铬离子配位。

铬络离子的空间构型有如一个正八面体，六个配位体各占一角，铬离子占着中心位置如图 1。



正八面体构型的简化

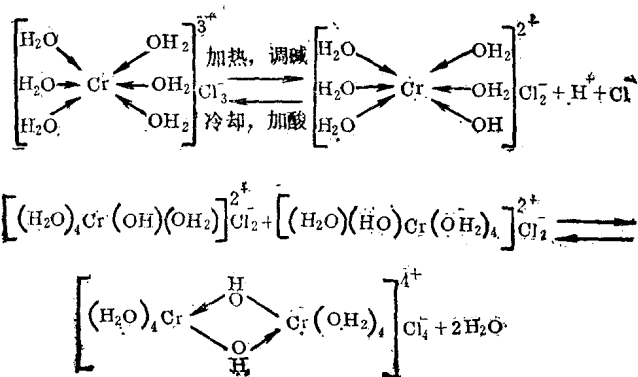


正八面体

图 1 铬络离子的空间构型

凡能提供成对电子的分子或基，如果空间没有阻碍，便可和中心金属离子配位络合，但它们的配位倾向很不同，如按递增的配位倾向把与铬鞣有关的分子或基排列，这就是 $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{蚁酸根} < \text{亚硫酸根} < \text{醋酸根} < \text{磺基邻苯二酸根} < \text{邻苯二酸根} < \text{草酸根} < \text{OH}^-$ 。

水分子和铬离子络合后，它的氧原子带有多余的正电，于是容易排挤出与它共价结合的一个质子，只留下 OH^- 与铬络合；同时以铬为中心的络离子则因放出了一个质子而总的正电荷减少一个单位，周围溶液的 pH 值则因释出的质子而下降。加热或调碱都促进这一过程，陈化中这一化合物将



转变成更为稳定的多核物。如上式所示，由 2 或 3 个羟基把铬离子连结起来，形成多核络合物的过程叫做“羟聚”或“配聚”，形成的络合物称做碱式铬盐。

配聚是金属盐鞣剂的一个重要特性。铁、铝、钴盐也能形成类似的多核络合物，但没有铬盐的稳定。此外，铬离子和胶原羧基的配价键是相当牢固的，所以铬盐有最优越的鞣制能力。

上述的配聚形成的多核铬盐在陈化中或加热后，能进一步放出 H^+ ，溶液的酸性因而增大，形成更稳定的、由氧桥把铬离子连起来的“氧络”化合物。配聚物的 OH^- 基已相当能抵抗酸的作用，不能被酸迅速中和，至于氧桥就更耐酸了。

三价铬盐溶液内加入羟离子时（调碱），分子不断增大，形成多核络合物，最后终因亲水基的相对减少、分子变大，而变得不溶了。分子增大，同时保持溶解，鞣制能力也增强，但渗透到皮内部的速率也相应下降，而会引起铬盐分布的不均匀。

铬盐分子内铬的化合价被羟基占用的百分率叫做它的碱度，这对铬鞣有十分重要的意义。例如中性的硫酸铬分子内没有羟基，碱度是 0%，分子式 $[Cr(OH_2)_6]^{3+}_2(SO_4)^{-2}_3$ 。碱度 33.3% 的碱式硫酸铬的铬的三个化合价只有一个与羟基结合，分子式 $[(H_2O)_6Cr(OH)]^{2+}SO^{-2}_4$ 。如果铬的化合价全被羟基占用了，就形成不溶的氢氧化铬，碱度是 100%。生产中要控制铬盐的碱度及其变化，所以很重要。

在两核的，即络离子内有两个铬离子的络合物内，如果铬离子由两个羟基连在一起，在其立体构型内便形成一个由两个铬离子和两个氧原子构成的、在一个平面内的四节环，如图 2。之后，双官能的配位基，如硫酸根和羧基，能在 1、1' 或和 6、6' 之间架桥，形成更加稳定的六节环，如图 2 的右方二式。

一般铬鞣常用的碱度 $\leq 50\%$ 的碱式硫酸铬液内，约 90% 是铬的络阳离子，其余的络离子是中性的，即不带电的。每分子铬盐的络离子内有 2 ~ 4 个铬离子，平均 3 个。

加碱到硫酸铬液内时，羟基将和铬离子络合，并因受羟基

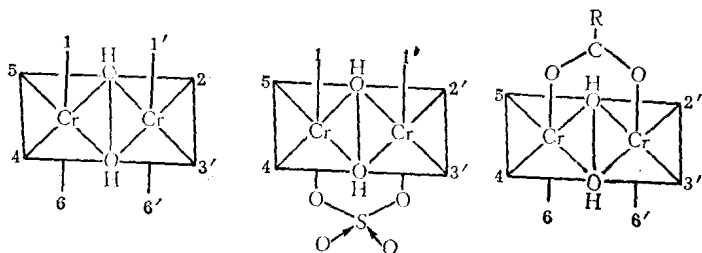
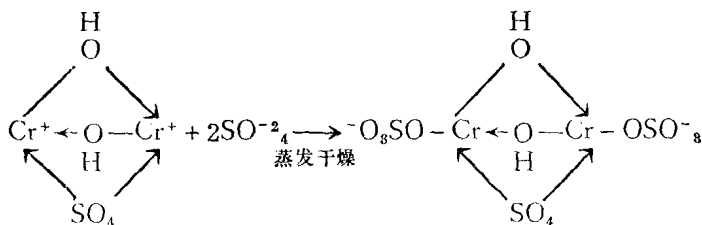


图2 两核的铬络合物

的影响,硫酸根也将进入以铬离子为中心的内球,成为硫酸根络碱式铬盐。如果液内加入硫酸钠使硫酸根的浓度相当增大,将形成的主要是中性的络合物 $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^0$; 另外也

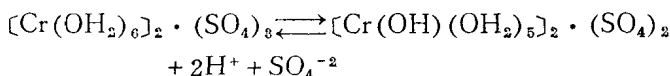
有阳络离子的和阴络离子的铬盐出现, $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cr} \end{array} \begin{array}{c} \text{SO}_4 \end{array} \right]^{2+}$,

$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ 。制造铬鞣剂时,因为要经过浓缩与干燥的过程,硫酸根便络合到内球,起着蒙固作用。喷雾干燥时间短,主要生成中性的络合物和阳离子络合物,如采用滚筒干燥法,因干燥时间稍长,硫酸根有机会进入络合离子内球,主要生成中性络合物和少量阴离子络合物。



铬明矾的分子式是 $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 含

氧化铬15.2%，所以使用它不经济。溶到水内，分解成六水络硫酸铬和硫酸钾，前者将发生配聚作用，溶液的酸性增大。



因此以铬明矾鞣制，须要加入食盐防肿，并常在使用前或鞣制中，加入计算量的纯碱，提高碱度，促进配聚，增进鞣性。要把每100公斤铬明矾调到碱度40%，需要13公斤纯碱。

第二节 铬鞣的准备

一、铬鞣母液的配制

每100公斤重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 按下式算出配制需要的纯硫酸的公斤数：

$$\text{纯硫酸公斤数} = 132 - (\text{碱度} \times 100)$$

配制碱度33%的铬液，每100斤红矾钠应使用 $132 - 33 = 99$ 公斤的纯硫酸。碱度50%的则需用 $132 - 50 = 82$ 公斤纯硫酸。

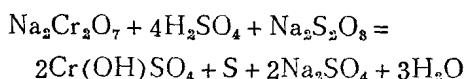
还原时葡萄糖并不能完全被氧化成 CO_2 和水，也被氧化形成一些蚁酸和草酸，所以糖的实际用量超过计算量，一般纯度75%的葡萄糖用量约为铬盐重量的30%。由于生成蚁酸和草酸，配出的铬液的碱度也常比计算值低2~4%，由于这些酸的蒙固作用，使得铬液的鞣性趋向缓和。糖生成的有机酸的量与氧化的缓急及糖量的大小有关。氧化得越温和，用糖比例越大，生成的有蒙固作用的酸的量越大。所以，不但配制的分量要固定下来，加糖的速率和氧化的过

程，都要掌握均匀一定。一般用2倍温水把重铬酸钠溶化，慢慢地注入硫酸，而后加葡萄糖液。初时加得稍快些，待沸腾猛烈后，就要稍慢些，保持平稳的沸腾状态，但不要溢出。接近还原终点时，液的颜色已由深棕色经过橄榄色变成暗绿色，液面平稳只起碎泡时，可把其余糖液尽快加入并不断搅拌。如把几次配成的铬液混合后存放备用，铬液的碱度和鞣性就比较稳定而变化少了。

还原是否完全可用二苯卡巴腓检查。也可取几滴配好的铬液加到5~10毫升水内，加氨水使呈稍强的氨味。这时三价铬全以灰绿色的氢氧化物沉淀。用滤纸过滤，如果滤液呈黄色或橙黄色，证明还有六价铬存在。一般通过加热或者再加入少量还原剂，可以补充还原。

用 SO_2 还原时，不使用硫酸，这时 SO_2 被氧化成硫酸，总配得碱度33.3%的铬液。

用海波做还原剂，大体发生如下总的反应，析出胶体的硫，和比其它还原剂倍量的硫酸钠。



用海波或者亚硫酸盐还原，都是利用在酸的存在下放出的 SO_2 的还原作用。

配好的铬液陈化后要分析其含铬量和碱度。必要时可加硫酸或纯碱调整碱度。每降低或提高碱度1%，需用的纯硫酸量为含铬量(Cr_2O_3)的1.94%或纯碱2.1%。加纯碱液时要在搅拌下慢慢地加，防止产生不可逆的沉淀。

六价铬比三价铬毒性大，操作时不仅要注意不要与皮肤接触，更不要吸入和流失，避免刺激生病和污染环境。

二、浸 酸

铬鞣几乎全用一浴法，较少用二浴法。先后或者同时用三价的及六价的铬盐加工裸皮的方法称做变型二浴法。二浴法和变型二浴法主要用于光面山羊鞋面革和小羔皮的手套革的鞣制，以便增加厚度、改善手感和粒面细度。

一浴铬鞣前，常先用酸和盐的溶液处理裸皮，使皮内 $-\text{COO}^-$ 放电，使之适于铬鞣的要求。这一工序叫“浸酸”。以金属盐鞣制时，一般先浸酸，直接植鞣的重革多数不浸酸。

（一）浸酸的目的

1. 继续脱灰（如果脱灰不完全的话）；
2. 皮的pH值降到2~4，鞣制时裸皮不由鞣液中吸取酸，反而从皮放出酸到鞣液内，皮内羧基放电成为 $-\text{COOH}$ ，和铬盐配位的倾向变小，利于鞣制初期作用缓和、透入皮内快、分布均匀、粒面细而不出龟纹；
3. 酸的水解作用使胶原纤维进一步松散，给革以较大的柔软度、透气性和延伸性；
4. 盐的脱水作用有助于铬盐的渗透，同时因为皮被脱水，胶原多肽链间的距离变小，有助于铬盐同时被不同多肽链上的羧基配位，因交联而被加固。

（二）浸酸的方法

先注入必要量的冷水和食盐，在转鼓内处理裸皮8~12分钟，使盐溶化并先渗入皮内，而后把酸分二、三次，用10~15倍凉水稀释，在一、二十分钟内由轴孔加入，到时候检查浸酸程度和浸酸液的pH值。用溴甲酚绿或甲基橙为指示剂，滴到裸皮厚实部位的截面，判断浸酸程度。加酸前用

比重计检查用盐量，经过一定时间(30或60分钟)的浸酸后，测量浸酸液的 pH 值，进行浸酸的控制。

浸酸，常使用硫酸，较少使用盐酸、有机酸。加食盐或芒硝为了防止皮的酸膨胀。酸的种类和用量、浸酸后裸皮内外要达到的 pH 值，要看皮的脱灰程度、鞣制的液比和温度、铬液用量和碱度、蒙圈剂的有无和用量、成革性质的要求等具体掌握。

一般浸酸液比0.5~1.5，水温18~22°C。用硫酸浸酸时，因是强酸，不管液比如何，酸的绝大部分被皮吸收。以较弱的有机酸浸酸，皮吸收的酸较少，浸酸液的 pH 值也较高，但渗透的较深，皮内外层的 pH 值也变化的缓和。使用一部分有机酸浸酸，或者加有机酸的盐浸酸，成革粒面较细，身骨也较柔软。裸皮吸收的盐量则与食盐的浓度成比例，所以要防止酸膨胀，浸酸液内食盐的绝对浓度至少应不低于6%。

小液比铬鞣时铬盐浓度较大，水解较小，用低碱度的或蒙圈了的铬液鞣制，皮的 pH 值在4以上也不致发生表皮过鞣，引起粗面。

厚皮和组织紧密的皮，自然浸酸需用较多的酸和较长的时间。

浸酸时使用约1%明矾，能使皮的表面被轻微鞣制，能使蛋白质的水解停止，成革较为粒面细致、身骨坚实，但稍趋板薄。这是因为硫酸铝的碱度还没有调到相当程度便将发生沉淀，而且它的鞣制固定作用影响以后高碱度铬盐的充实作用。使用铬明矾、一般三价铬盐或甲醛，都能在浸酸初期起到保护皮质的作用，而能减轻松面现象，故对松软皮的浸酸或炎热时的浸酸，是很有助益的。