



普通高等教育“十五”国家级规划教材

制革化学与工艺学 (下册)

(第二版)

主 编 单志华

副主编 陈 慧 罗建勋 周建飞



科学出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

制革化学与工艺学(下册)

(第二版)

主 编 单志华

副主编 陈 慧 罗建勋 周建飞

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是我国高等学校轻化工程专业皮革方向“十五”国家级规划教材。随着材料、设备的进步以及环境对制革要求的提高,为了适应现代教学方式,本书在第一版的基础上对原有的工艺过程及理论介绍进行了较多的修正改进,尤其是对典型工艺一章进行了重编。主要内容有染整前准备、复鞣、皮革的染色、坯革的加脂、坯革的干燥与整理、坯革的涂饰、典型制革产品染整工艺。书中包含了制革铬鞣的基本理论、主干流程及操作基础,突出工艺中需要掌握的理论、操作原理,注入当前国内外制革过程中关键的工艺流程、技术操作、材料特征、设备功能的表达。

本书可作为高等学校轻化工程专业制革方向的本科教学用书,或者从事制革方向研究的专业人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

制革化学与工艺学·下册 / 单志华主编. —2版. —北京: 科学出版社, 2017.3

普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-052385-3

I. ①制… II. ①单… III. ①制革化学-高等学校-教材 ②制革-工艺学-高等学校-教材 IV. ①T55

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第054706号

责任编辑: 赵晓霞 / 责任校对: 何艳萍
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年5月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2017年3月第 二 版 印张: 21

2017年3月第五次印刷 字数: 515 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

第二版前言

皮革工业是自然可再生资源利用的行业之一，皮革商品是与人们生活很近的物品，发展至今的皮革也已成为天天被使用和穿着但又不时被批评和限制的状况。因此，高品质、高效益及清洁化已成为皮革行业可持续发展的唯一途径。自“六五”以来，我国完成了大量的科技攻关与开发项目；建立了多个国家部省及地方研发平台；运行多个轻工技术与工程、皮革化学与工程、生物质化学与工程博士点、硕士点，培养了大批专业技术人员并获得了大量国内外先进技术成果。然而，千百年来从不间断的传统工业要进行革命性的改造并非易事。要解决制革工业可持续发展的命题，需要与时俱进地进行探索。

制革工艺是多学科知识的融合和应用。20世纪80年代后，先进的材料及皮革制造技术的引进与开发，推动了制革技术及工业生产迅速发展。制革理论与技术也随之从实践进入了课堂，成为在课堂上进行教授、培养制革工艺师重要的方式。

皮革的染整是皮革制造的后半段，鉴于铬鞣坏革的特征，需要在完成鞣制后的基础上进行复鞣、染色、加脂、干整理、涂饰等一系列处理，使坏革变成具有理想的感官特征、物理机械性能及特定使用价值的成革。染整工艺过程教学涉及理论知识及操作方式的表达。因此，学习皮革染整化学及工艺学需要将物理化学知识、工艺过程操作相结合，身临其境才能获得良好的认知。

本书以近年来现代制革理论认识、先进材料、设备及技术操作为基础，对2005年版《制革化学与工艺学(下册)》进行了必要的修正。本书以铬鞣坏革后加工工艺流程为主，从坏革染整各工序前状态、染整的材料及操作条件参数三个层面进行表述。本书保持了“皮革染整”课程教学的独立性，也保持了“皮革准备与鞣制”的连贯性。

本书共分为7章，由单志华教授担任主编，陈慧、罗建勋、周建飞三位副教授(博士)为副主编。前言、绪言、第1章、第2章、第5章由单志华编著；第3章由陈慧改编；第4章由周建飞改编；第6章由嘉兴学院罗建勋改编；第7章由朗盛公司、德美亭江公司、德赛尔公司、徐州鸿丰公司提供，编写人员包括汪纪力、晏南、丁学兵、曾少余、陈治军、张碧仙、邓鹏、陆春山、杨欣、王剑、范贵军、邝勇等工程师。全书由单志华统稿，陈慧审校。

随着清洁技术及产品市场准入要求的提高，新材料与新工艺不胜枚举，教材编写与教学要求必然难以完全吻合，不足之处必然存在，内容需要在实践中不断修正补充。

编者

2016年12月9日于四川大学生物质与皮革工程系

第一版前言

皮革行业是一个可再生资源利用的行业，是长存的、可持续的行业。皮革产品发展至今，已成为天天被使用或穿着的随身商品、少量的军工品和部分其他工业的必需品。然而，因为排污量大，皮革工业发展处于不时地被批评和受限制的状态。高品质、高效益及清洁化已成为进行皮革行业区域性转移的动力还是促进皮革行业技术进步的动力的两选其一的命题。事实上，目前在我国皮革行业作为轻工业支柱产业(尤其是农牧山区)之一，其发展与技术进步是必然的。国家自“六五”以来进行了大量的科技攻关和“863”计划的实施，以及各省部相应的重大、重点技术项目的投入。国家皮革化学与工程重点学科、国家皮革工程专业实验室、教育部皮革化学与工程重点实验室、博士点及博士后流动站等的建立，都是为了皮革行业科技进步的目的。规划建制革生产区、贸易区，采用集约化生产、集中治理的手段也正是为了促进皮革行业的生产发展。学好制革基本理论、掌握现代制革方法，是最终用高新技术改造古老传统制革产业的必要途径。

皮革的染整是皮革制造的后半段工艺，是在完成鞣制后坯革的基础上进行复鞣、染色、加脂、干燥与整理、涂饰等一系列处理，使坯革变成具有理想的感官特征、化学性质、物理机械性能及特定使用价值的成革。染整过程涉及多学科的知识以及皮革化学与工程特有的工程化理论与技术原理。学习皮革染整化学及工艺学是学习如何将物理化学理论知识、精湛的操作技巧和新颖的艺术观念三者有机、自然地相结合的过程，也是学习从事皮革工业科研及生产必备的专业基础知识的过程。

本书继《制革化学与工艺学》(上册)的内容，以完成铬鞣后坯革的后加工主干工艺流程为主，从皮革染整的物理化学原理及技术操作的层面进行介绍。鉴于现代企业制革生产的特征，本书保持了与《制革化学与工艺学》(上册)在工艺流程上的连贯性进行全课程教学，同时也能够单独进行“皮革染整化学与工艺学”课程教学。本书共分7章，由四川大学生物质与皮革工程系、教育部皮革化学与工程重点实验室(四川大学)的单志华任主编，但卫华为副主编，彭必雨、辛中印为委员。前言，第1章，第2章，第5章第2节，第6章第8节部分内容、第10节由单志华编著；第3章，第4章由彭必雨编著；第5章第1、3节，第7章由但卫华编著；第6章1~7节、第8节部分内容、第9节由辛中印编著。第1~5章，第6章部分由单志华审校；第7章由彭必雨审校；第6章第10节由汪纪力审校。

本书可作为轻化工程专业本科教学参考书，也可作为从事制革工业工程技术人员的参考书。

单志华

2005年3月

目 录

第二版前言

第一版前言

绪言	1
第 1 章 染整前准备	2
1.1 坯革的物理化学特征	2
1.1.1 坯革的收缩温度	2
1.1.2 坯革的回弹性	3
1.1.3 坯革的强度	4
1.1.4 坯革的吸水性	5
1.1.5 坯革受酸、碱、盐、酶作用	5
1.1.6 坯革的化学反应性	6
1.2 铬鞣坯革的准备	6
1.2.1 坯革的组批	7
1.2.2 坯革的存放	7
1.2.3 挤水、片皮、削匀、磨革、称量	8
1.2.4 回软与漂洗	10
1.2.5 常见回软漂洗工艺	11
1.3 中和	12
1.3.1 铬鞣后坯革中的酸及盐	12
1.3.2 中和的作用	13
1.3.3 中和材料的选用	13
1.3.4 铬坯革中和后的特征	15
1.3.5 中和操作	15
1.4 本章参考资料阅读	17
第 2 章 复鞣	18
2.1 复鞣的基本特征	18
2.2 复鞣与填充	18
2.3 矿物鞣剂复鞣	19
2.3.1 铬盐复鞣	19
2.3.2 非铬金属盐复鞣	21
2.4 栲胶(植物鞣剂)的复鞣	21
2.4.1 栲胶复鞣特征	21
2.4.2 栲胶复鞣方法	23
2.5 合成鞣剂及其复鞣	24

2.5.1	合成鞣剂分类	24
2.5.2	芳族合成鞣剂	25
2.6	脂族树脂鞣剂及复鞣	30
2.6.1	丙烯酸类树脂鞣剂	30
2.6.2	马来酸酐共聚树脂鞣剂	33
2.6.3	氨基树脂鞣剂	33
2.6.4	其他树脂鞣剂	36
2.7	醛鞣剂及其复鞣	36
2.7.1	戊二醛与皮胶原反应	37
2.7.2	戊二醛鞣制特征	38
2.7.3	改性戊二醛鞣剂	38
2.8	噁唑烷鞣剂	40
2.9	四羟甲基磷盐鞣剂	40
2.10	填充	41
2.11	复鞣过程的控制	43
2.11.1	复鞣过程基础	43
2.11.2	复鞣举例	49
2.12	本章参考资料阅读	56
第3章	皮革的染色	58
3.1	颜色和颜色调配	58
3.1.1	光和颜色关系的基本概念	59
3.1.2	颜色的测量	62
3.1.3	颜色的调配	66
3.2	染料简介及皮革常用染料	69
3.2.1	染料的分类、命名和基本特性	69
3.2.2	皮革染色常用的染料性质特征	75
3.2.3	禁用染料及其代用品	85
3.3	皮革染色的基本原理	88
3.3.1	染料在水溶液中的状态	88
3.3.2	皮革纤维的染色特征	90
3.3.3	皮革上染机制	93
3.4	皮革染色实践	97
3.4.1	染色前的准备	97
3.4.2	影响皮革染色的因素	101
3.4.3	染色方法	106
3.4.4	染色工艺举例	107
3.4.5	部分染色常见缺陷分析	111
3.5	本章参考资料阅读	112
第4章	皮革的加脂	113
4.1	加脂材料	114

4.1.1	天然的脂质物结构与基本功能	115
4.1.2	矿物油结构与基本功能	117
4.2	皮革加脂剂	119
4.2.1	加脂剂分类	119
4.2.2	常用制革加脂剂种类	120
4.3	乳液加脂的基本原理	124
4.3.1	加脂乳液	124
4.3.2	乳液加脂历程	126
4.3.3	加脂剂在革内的分布	128
4.3.4	加脂对皮革性能的影响	129
4.4	影响乳液加脂的因素	133
4.4.1	加脂坯革的性质	134
4.4.2	加脂剂的种类选择	135
4.4.3	加脂条件	137
4.5	皮革加脂方法	139
4.5.1	铬鞣革的乳液加脂	139
4.5.2	乳液加脂实例	141
4.6	加脂中常见的问题	145
4.6.1	加脂过程中容易出现的问题	145
4.6.2	加脂不良引起坯革的缺陷	146
4.6.3	皮革的防水加脂	147
4.6.4	皮革的防霉	149
4.7	本章参考资料阅读	150
第5章	坯革的干燥与整理	151
5.1	坯革的干燥	151
5.1.1	坯革干燥的作用	151
5.1.2	坯革的含水	152
5.1.3	坯革的干燥过程	154
5.1.4	坯革的干燥方法	157
5.1.5	坯革在干燥中的变化	164
5.2	坯革的干态整理	168
5.2.1	坯革整理的目的	169
5.2.2	做软整理的方法	169
5.2.3	平展整理的方法	173
5.2.4	磨革的方法	175
5.2.5	打光操作	177
5.2.6	抛光操作	177
5.2.7	熨平和压花	178
5.2.8	修边	180
5.2.9	净面与封里	180

5.2.10	起绒	181
5.2.11	干燥、整理工艺示例	181
5.3	本章参考资料阅读	186
第6章	坯革的涂饰	187
6.1	涂饰剂的基本组成及其性能	188
6.1.1	成膜剂及其特征	188
6.1.2	着色剂及其特征	192
6.1.3	溶剂及其特征	194
6.1.4	助剂及其特征	196
6.2	成膜剂的成膜	199
6.2.1	溶剂型成膜剂的成膜	199
6.2.2	乳液型成膜剂的成膜	200
6.3	皮革的涂层	202
6.3.1	皮革涂层的结构	202
6.3.2	皮革涂层的特征	204
6.4	涂饰前坯革的特征	210
6.4.1	坯革的特征测评与分析	210
6.4.2	涂饰坯革表面处理	212
6.5	皮革涂饰的种类	213
6.5.1	苯胺涂饰	213
6.5.2	半苯胺涂饰	213
6.5.3	仿苯胺涂饰	214
6.5.4	颜料涂饰	214
6.5.5	发泡涂饰	214
6.5.6	移膜涂饰	215
6.5.7	效应涂饰	215
6.6	皮革的涂饰方法	218
6.6.1	涂饰设备及操作	218
6.6.2	涂饰操作控制	224
6.6.3	涂饰操作中的其他关联性操作	225
6.7	皮革涂层常见的缺陷	228
6.8	本章参考资料阅读	229
第7章	典型制革产品染整工艺	230
7.1	服装革生产工艺	230
7.1.1	猪正面服装革生产工艺	230
7.1.2	猪反绒服装革生产工艺	234
7.1.3	绵羊正面服装革生产工艺	238
7.1.4	绵羊服装革工艺	241
7.1.5	绵羊服装革生产工艺	243
7.2	鞋面革生产工艺	246

7.2.1	鞋面革基本性能要求	247
7.2.2	黄牛鞋革的工艺过程	248
7.2.3	黄牛软(正面)鞋面革的生产工艺	250
7.2.4	黄牛修饰鞋面革的生产工艺	252
7.2.5	黄牛擦色鞋面革的生产工艺	254
7.2.6	黄牛变色鞋面革的生产工艺	257
7.2.7	美国黄牛皮纳帕鞋面革	259
7.2.8	山羊油蜡光苯胺软鞋面革生产工艺	261
7.2.9	山羊仿打光鞋面革生产工艺	264
7.2.10	山羊鞋面革	266
7.2.11	山羊反绒鞋面革生产工艺	268
7.2.12	绵羊鞋面革生产工艺	271
7.2.13	牛皮二层面革的制造	272
7.3	装饰家具革	279
7.3.1	装饰家具革分类	279
7.3.2	普通沙发革特征	280
7.3.3	铬鞣水牛皮沙发革的生产工艺	281
7.3.4	铬鞣黄牛头层沙发革的生产工艺	284
7.3.5	苯胺沙发革的涂饰生产工艺	290
7.3.6	重修重压沙发革的涂饰生产工艺	291
7.3.7	双色效应沙发革的涂饰生产工艺	293
7.3.8	澳洲黄牛皮修面小荔枝家具革	294
7.3.9	自然摔黄牛沙发革干整理及涂饰生产工艺	297
7.3.10	黄牛全粒面汽车坐垫革生产工艺	298
7.4	牛皮包袋革	304
7.4.1	牛皮包袋革基本特征	304
7.4.2	黄牛包袋革的生产工艺	304
7.4.3	国产黄牛皮半植鞣水晶包袋革工艺	308
7.5	其他皮革	311
7.5.1	鱼皮革生产工艺及点评	311
7.5.2	毛革两用生产工艺	313
7.6	本章参考资料阅读	321

绪 言

在皮革工业发展的历史长河中，能够在世界范围内统一认可且规范流程的皮革制造技术归因于铬鞣的发明及应用是无可厚非的。无论从皮革制造的科学与工程技术上，还是在皮革工业生产及产品发展的规模上，都被集中浓缩在铬鞣制革出现的 100 多年间。铬鞣发明后迅速在世界范围内推广，一个多世纪以来在世界范围内占有绝对的优势。铬鞣革的稳定性、可继续加工性、产品使用性及皮革商品普适性的最大化已被作为技术经济整体一个不可分割的部分。铬鞣革制造中主干工艺流程及加工原理造就了一系列相关化学材料的开发与应用，如专用加工机械的制造与操作，皮革商品设计与裁制的工业化科学与技术领域的形成，丰富与补充了人们的生活和社会发展需求，形形色色的铬鞣皮革商品无处不在，见图 0-1。



图 0-1 铬鞣皮革商品

随着世界工业的发展，产品制作的精细化与商品的高档化成为社会发展的必然。皮革产品制造已从原料至最终的商品被分为若干皮革制造及商品制造过程，其中，皮革制造中较为明显的、独立的过程有原皮保存、准备过程、鞣制过程、染整过程和涂饰过程。

本书以铬鞣坯革为原料制的坯革为起点，将坯革的后继加工并最终实现成品的过程分为三个阶段共 6 章进行描述。

湿态染整：主要包括坯革的机械修饰后进入水溶液中化学处理工艺流程，如回湿、复鞣、中和、染色、加脂等，描述这些工序中染整材料应用与坯革的理化变化的理论与技术范畴。

干态染整：主要包括湿态整理后坯革的脱水并在干态或半干态下的加工工艺流程，如干燥、做软、平整、增尺、修面等，描述这些工序的作用和坯革形态转变的技术范畴。

涂饰整理：主要包括坯革进行表面遮盖与表现形态整理的工艺流程，如涂饰、出纹、出光、定型等，描述工序中涂饰材料应用与坯革的遮盖美化整饰、成革品质确定的技术范畴。

第 1 章 染整前准备

(PREPARATION OF CRUST LEATHER)

制革从原料皮投入生产开始就向着最终产品的感官及预定的理化指标进行设计安排、操作加工。经过准备工段、鞣制工段处理后，完成了由生皮至革的转变，成为坯革。铬鞣坯革称为蓝湿革、蓝坯革(wet blue, crust leather)。在进入染整工段前，了解被加工的坯革特征，做一些必要的准备，对产品染整加工的顺利完成及保障最终质量起着至关重要的作用。无论是自制还是外购的坯革原料，制革生产厂家都应对坯革品质的了解及染整前准备加以重视。由此，染整前准备工作可以分为：①了解坯革的来源及特征，根据最终成革品质要求做出相关的评价；②设计适应坯革性状的工艺方案，使坯革品质特征转变为成革要求；③综合企业的技术水平、化工材料、设备条件等，定量组织生产。

1.1 坯革的物理化学特征

坯革是由生皮制成的，是具有革的一般性质的被加工物。生皮通过鞣制作用后其物理化学特征发生了变化，这种变化称为鞣制效应。鞣制效应的最典型的表征是使坯革具有较生皮更高的耐湿热稳定能力。不同的鞣剂鞣法过程会出现不同程度的结果，鞣制效应除了使皮耐湿热稳定能力增加外，还应该兼有以下共性特征：①相对于生皮，坯革的浸水、浸酸(或浸碱)膨胀度减小，干燥后收缩减少；②湿态下耐酶、抗菌作用能力加强；③黏滞性下降，可机械加工性提高(片、削、磨等操作)；④通透性增加，水及化学物质在坯革内的可迁移能力增强。

上述共性特征通常用来鉴别鞣剂鞣性强弱或鞣制的程度。同时，也是研究与考察鞣剂良莠的简单方法。

1.1.1 坯革的收缩温度

生皮经鞣剂鞣制后，耐湿热稳定性显著提高，这是由于鞣剂对胶原纤维组织进行了化学物理改性后使之抵抗外界作用的能力增强。一种简单的表示是鞣制后的革耐水煮能力增强，见表 1-1。未经鞣制的生皮煮沸 10h 后仅存<10%的残留皮质，而经铬鞣后则仅溶解掉 1%~2%的皮质。可见一种良好的鞣剂可使生皮完全改变耐湿热性能。当然在实际的科研及生产中，最准确的方法是通过 T_s 来表示鞣后革的耐湿热稳定性。这种坯革的 T_s 测试也可用于表征各种鞣剂在特定条件下的鞣制能力，见表 1-2。

表 1-1 鞣制作用与煮沸 10h 后的不溶皮质

样品	不溶皮质/%	样品	不溶皮质/%
裸皮	0~10	铬鞣革	98~99
植鞣革	60~92	油鞣革	80
醛鞣革	80~85		

表 1-2 一些鞣剂鞣制后的 T_s 变化

革样所用鞣剂	T_s 升高/ $^{\circ}\text{C}$	革样所用鞣剂	T_s 升高/ $^{\circ}\text{C}$
碱式硫酸铬	>35	硫酸铝	0~10
碱式氯化铬	>35	碱式硫酸铝	10~20
二浴法铬鞣	>35	芳族合成鞣剂	0~22
植物鞣剂	>24	脂族树脂鞣剂	0~30
甲醛	>20	聚偏磷酸钠	0~5
硫酸锆	>25	不饱和鱼油	2~5

革的收缩是一个复杂的物理化学过程。当革受热收缩后，在微观上，胶原纤维束及胶原分子链间的化学键及它们的结构在空间相对位置发生改变(构型与构象转变)；在宏观上，表现为革的体积发生了收缩及其在物理机械性、感官上发生改变。值得指出的是，在实际测试中，我们得到宏观的 T_s 是一个值，而从微观的角度看，胶原结构局部的非均性及鞣剂分布结合的非均性导致真正的收缩温度是一个范围，即从开始收缩到完成是一个温度区间。以加热生皮为例，加热的温度未达到胶原的 T_s 时，生皮的外观保持不变，实际内部结构已经开始变化。从图 1-1 看出，中性裸皮的 T_s 虽为 65°C ，但在准备过程中不允许将它们加热到 40°C 以上，因为这样会使裸皮的质量受到一定的损害。同样，尽管铬鞣革的收缩温度为 110°C 以上，但当加热至 100°C 时，内应力已开始发生变化。只有当加热温度达到 T_s 后，胶原突然发生宏观的剧烈收缩，证明这时支撑组织结构的力已被大量破坏，皮纤维蛋白质的理化性质发生突变。发生收缩后，皮的物理力学性能、化学反应性能难以恢复到变性前的性状。从胶原纤维在水中加热时应力的变化也能了解到这一点。

另外，受热变性的温度范围还受作用时间影响。一种 T_s 为 100°C 以上的铬鞣革，当在 50°C 下受湿热 6 天后，其 T_s 尽管下降 $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，但其强度已有大幅度下降，表示革内的结构已明显发生变化。植鞣革的 T_s 在 80°C 以上，当长时间在 50°C 湿热下存放，也会使强度及其他品质受到损坏导致其失去价值。其他鞣剂鞣得的革也是如此，如有机醛植结合鞣，完成鞣制后的 T_s 为 90°C ，在 50°C 下存放 30 天， T_s 可下降 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，强度也降低 20%。

坯革 T_s 的高低与后继可加工性有密切的关系。在磨削工序中，较低的 T_s 会使坯革因刀/沙与革面接触摩擦生热而收缩变性。这种情况在磨革过程中当坯革水分含量较高，砂纸(布)用久、进刀量大及供料速度慢时尤为明显。

在较高温度的贴板、真空干燥过程，坯革在复鞣、加脂染色等加工中受多种材料及 pH 影响，造成革面或局部受损。虽然轻微的变性并不能影响主要感官，但在后继的整饰加工、制品的制造中可能造成难以挽回的损失。

1.1.2 坯革的回弹性

坯革的回弹性与坯革的可加工性相关。虽然 T_s 可以考证一种鞣剂鞣革的能力，还可判断生

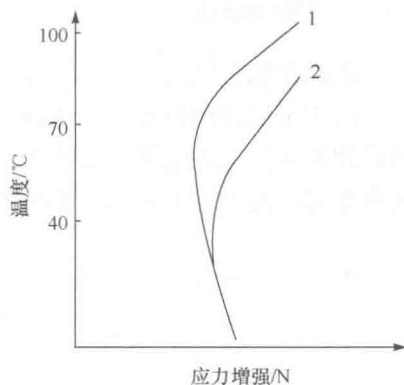


图 1-1 胶原纤维加热时的应力变化
1. 生皮；2. 碱皮、软化、浸酸皮

皮变成“熟革”的程度，但是坏革的回弹性也是判断坏革加工可行性的另一类重要指标，表现为坏革的压缩变形、伸缩恢复能力。

鞣制效应反映在坏革的物性上的重要指标是坏革抵抗外力压缩变形后的回弹能力。当坏革受到高强度的挤压后，如机械加工的挤水、片皮、削匀，转鼓加工中多种受力，坏革发生形变。这种形变的特征与不同鞣剂鞣制有关。坏革受挤压后的脱水性及胶原纤维束之间的黏合力与压缩变形及恢复能力直接相关。这种恢复能力又可分无水时恢复及回水后恢复，坏革恢复能力的差别会造成工艺加工及产品质量的变化。对 3 种鞣剂鞣制的坏革进行测试，结果见表 1-3。表中的样品均是通过正常鞣剂鞣法完成后存放 24h，进行相同压力下的压缩变形测试，压缩后 24h 考察自然恢复，以及再投入水中 2h 后考察恢复。

表 1-3 鞣后湿皮的挤压变形(相对比较)

样品	可压缩变形	恢复回弹
酸裸皮	大	差
20%栲胶鞣革	小	较差
5%甲醛鞣革	较小	较好
6%铬粉鞣革	较大	好

表 1-3 中表明裸皮经压缩后形变最大，存放 24h 后浸水的可恢复性好，醛鞣革浸水的可恢复性也好。这证明它们在挤压后纤维的黏结影响小。植鞣革及铬鞣革抗挤压后自然恢复形变力强，这些坏革在挤压后承受片削加工时厚度易控，转鼓加工效果好。

1.1.3 坏革的强度

坏革的物理力学强度是其可加工性及成革品质的重要指标。表达成革的强度项目很多，通常按成品皮革的使用性能设定项目类别及相应的指标值。作为在加工过程中的坏革，没有定量的物理力学性能的表现。事实上，坏革作为生产线上的在制品，其物理力学性能与成品革之间存在较大的不定因素，但这些指标能够作为后继加工方式方法及最终成品质量的重要参考。

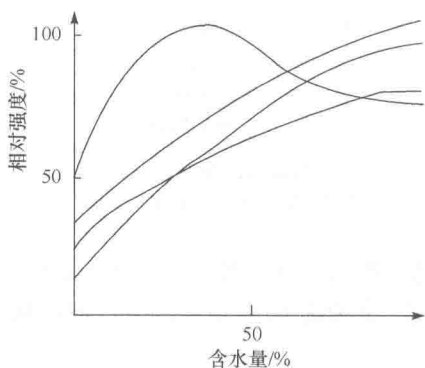


图 1-2 含水量与裸皮及革的强度

1. 生皮; 2. 铬鞣革; 3. 植鞣革; 4. 醛鞣革

就抗张强度(用 MPa 表示)及撕裂强度(用 N/mm 表示)而言，两种强度关联紧密。本节将从撕裂强度来讨论制造中坏革的强度意义所在。

制革中皮与革的强度随加工工序的延续而降低。就制革中的化学处理而言，准备工段使强度迅速降低，经鞣制后的坏革虽仍低于生皮强度，但有所增加，这种由鞣制引起的强度变化又因鞣剂的品种、用量及坏革的含水量不同而异，一种定性实验研究表明，生皮经鞣制后坏革的强度变化见图 1-2。由图可见，在干态时，未鞣生皮强度最大，生皮与鞣后强度次序为：生皮>醛鞣革>铬鞣革>植鞣革；湿态时有：醛鞣革>植鞣革>铬鞣革>生皮。

抗张强度大小与单位面积胶原纤维束数量直接

相关,干态时生皮与醛鞣的纤维间距离最短,强度大,湿态充水生皮内缺乏交联使强度最低。由此,也可得到一个重要的信息,不同的坯革或不同的含水量需要考虑机械操作中的加工力度。

1.1.4 坯革的吸水性

坯革的吸水性是染整加工的必要基础。裸皮与革的区别在于革内已结合大量的鞣剂,因此它们应有不同的吸水特征,在平衡湿度与相同蒸气压下对比看,革的吸水能力略低于裸皮的吸水能力,见图 1-3。如果将未鞣裸皮、铬鞣革及植鞣革放入水中,先以相同的干重计,可以得到最大吸水度为(22℃):鞣前软化皮 100%;铬鞣坯革 80%;植鞣坯革 60%。

坯革与裸皮之间的吸水差异并非全由膨胀造成。鞣剂本身结合水的能力均低于胶原纤维,鞣剂的进入减弱了皮胶原与水的亲和力,或者说是“封闭”了部分胶原对水的亲和基团。当坯革逐渐失去水分,革内鞣剂与胶原纤维结合增加,原来分散的微细纤维之间也黏合成一体,难以分开,使水的渗透膨胀及结合力均下降,坯革的吸水性大大降低。这种失水胶原纤维束不能均匀或理想地与后继加入的材料进行作用,使坯革理化性的改善产生困难,并最终导致产品质量下降。

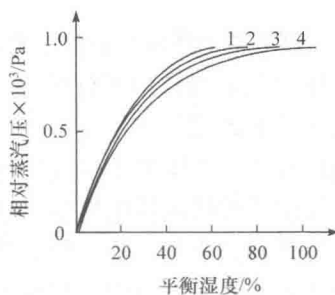


图 1-3 皮革对水分的吸着

1. 植鞣; 2. 铬鞣; 3. 铁鞣; 4. 裸皮

1.1.5 坯革受酸、碱、盐、酶作用

鞣制后的革抗膨胀能力大大加强。从生皮胶原的化学性质可知,当生皮在水中受一定浓度的酸(盐酸、硫酸、甲酸等)、碱(氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等)、某些膨胀盐(如硫氰化钾或氯化钡等)作用后会膨胀充水。作为革的特征之一,与生皮的明显区别是鞣制后的坯革对酸、碱、盐溶液作用膨胀度大大减小。简单的定性实验结果见表 1-4。

表 1-4 干坯革化酸、碱、盐溶液中的增量

溶液(22℃, 24h)	裸皮/%	Δw (植鞣革)/%	Δw (铬鞣革)/%	Δw (醛鞣革)/%	Δw (油鞣革)/%
0.1mol/L HCl	100	<25	<15	<25	<25
0.1mol/L NaOH	100	<35	<20	<15	<15
1mol/L KSCN	100	<25	<15	<25	<35

可以看到,在静态下,鞣制后的革相对裸皮膨胀均不超过 35%。当然要定量表示还应与鞣剂的用量、鞣法及坯革的厚度相关。对不同鞣剂鞣制的坯革而言,抵抗酸、碱、盐的膨胀取决于鞣剂本身的抵抗能力。植鞣革的耐酸碱能力均较弱,相对易膨胀。铬鞣革的耐碱能力较弱。醛鞣革的耐酸与膨胀盐的能力较弱。值得注意的是,当坯革在酸、碱、盐的溶液内长期放置或升温时,这种抵抗力还会因胶原纤维本身的变性而进一步减弱。

鞣制革的耐酶及霉能力取决于鞣剂的种类。研究发现,在湿态、40℃、pH 5.9、40min,裸

皮与坯革抵抗胰酶的能力有以下顺序：铬鞣坯革>醛鞣坯革>植鞣坯革>裸皮，各自的抵抗能力随鞣剂的用量增加而增加。不过，这种顺序对霉菌作用而言就有所不同。裸皮自然最弱，其次是植鞣坯革，再者是铬鞣坯革。抵抗霉菌能力最强的是醛鞣坯革。在温度适合时，植鞣坯革、铬鞣坯革受霉菌作用先在革面上产生霉斑，造成色花，然后强度降低。成品革使用时，汗液及霉菌同时作用，则铬鞣坯革最先损坏，其次是植鞣坯革，而醛鞣坯革却显示出特有的优点。

1.1.6 坯革的化学反应性

鞣制的革仍然保留着胶原蛋白的两性特征。制革的鞣剂鞣法的根基是建立在胶原纤维的两性电解质及其与鞣剂进行交联结合的基础上。尽管鞣剂进入皮胶原纤维之间使裸皮的理化性质发生质的改变形成了革，但仍不能改变以胶原纤维为基础所构成的两性特征。因此，等电点(pI)的概念及其在鞣后的湿态加工过程中反映出的特点仍是技术控制的重点，即裸皮是具有特定反应活性的两性电解质，坯革同样也是具有特定反应活性的两性电解质。

近代研究表明，铬(Ⅲ)、铁(Ⅲ)、铝(Ⅲ)鞣剂与胶原纤维结合的官能团相似，即以羧基结合为主，在皮胶原内，鞣剂以3种主要形式存在：①以聚合物或单离子形式多点结合在皮胶原纤维间；②以聚合物或单离子形式单点结合在皮胶原纤维间；③以聚合物或单离子形式游离或沉积在皮胶原纤维间。

革内的鞣剂可以因环境条件继续改变存在形式。上述三种存在形式均可以再进行自行水解、配聚或与外界配体配合作用。铬(Ⅲ)、铁(Ⅲ)、铝(Ⅲ)鞣剂鞣革表现在对多种阴离子水溶物或有机配体有很好的亲和能力。因此，这些坯革不能随意与染料、加脂剂、复鞣剂、栲胶直接接触，以免坯革被污染或改变性质。这些无机鞣剂鞣制的坯革的反应活性随鞣剂含量多少不定，随着存放时间、存放温度及含水量不同而异。

对铬鞣坯革而言，存放时间长，含水量下降，反应能力降低。这种反应能力降低，即表示鞣制趋于“完善”，坯革内铬盐失去活性。这时对后继湿加工会造成两个不利结果：一是坯革对水的吸收回软及材料加入后结合困难；二是一旦铬盐失去反应活性，使纤维定型难以再改变，对调整最终成革的感官指标有影响。这种结果对其他无机鞣剂，如锆(Ⅳ)盐、钛(Ⅳ)盐鞣制也有类似的表现。

植鞣坯革及芳酚合成鞣坯革也具有良好的反应活性，表现在它们与金属阳离子的作用上，尤其是能发生颜色变化的产物反应。弱键鞣制使得这种反应活性不因时间变化而变。只要有水分存在，反应即可进行。因此，这些鞣剂鞣制的坯革在保存及机械加工时，管理要求尤为严格。

醛鞣坯革及油鞣坯革的反应活性主要表现在胶原纤维羧基基团上。当鞣制完成后有大量的羧基被“游离”出来，这类基团对具有鞣性的金属阳离子有很好的亲和力。因此，对一些金属阳离子含量有要求的革制造，要严格控制，如机械加工、放置场地及用水。

1.2 铬鞣坯革的准备

由于经济、环境、技术等诸多因素影响，现代制革工业中将生皮制成坯革、又由坯革制成成革分别由不同企业完成的现象日益增加，因此坯革作为制革厂的“原料”已具有普遍意义，即使同一企业内的生产线设计安排，也会将坯革作为染整等后继加工的原料处理。

1.2.1 坯革的组批

坯革的组批也称为分类,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、表皮及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良状态等,因此许多未能发现的或因前加工产生的缺陷几乎均在坯革上表现出来。当铬鞣坯革作为原料时,还因存放、保存、运输的环境变化而产生新的缺陷,这也必然使其出现批次的差异。

1) 色调深浅

纯铬鞣湿态坯革的色调为均匀的湖蓝色。在实际生产中,下面一些因素将会使坯革色调发生变化:①水质问题;②鞣前处理方式;③鞣制过程非铬材料的加入;④铬鞣提碱速度及最终 pH;⑤铬鞣剂用量。

坯革深浅的不同表现出坯革性质上的差异。深浅不对白色革或浅色革制造有色调的影响;表面过鞣或过高的鞣后 pH 造成色深则对成革的柔软、延伸及粒面强度有一定的影响。这些差异需要在染整前进行判断,并采取合适的组批与操作给予解决。

2) 表面色花

坯革的色花是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,也可以是前加工中产生的。在鞣前加工中出现下列情况将产生色花: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;⑤粒面沾污。即使没有操作的因素,也会因原皮存在的结构部位差导致化工材料作用的差异,最终出现非均质结果。

3) 革身状态

坯革的革身状态是决定染整工艺及影响成革质量的主要因素。坯革的粒面除色泽差异外,还表现在粒面的伤残、粗细、皱折上。这些状态对最终成品的感官影响极大,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。

革身的特征,如松紧、厚薄、强度,使坯革在生产加工和成革利用等级上受到限制。对某些品种而言,坯革的软硬、松紧也会影响其最终的质量。

各种坯革除上述差异外,还存在面积大小、破损情况、鞣透程度等差异。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。

1.2.2 坯革的存放

铬鞣剂缓慢结合使铬鞣后存放(或静置)成为一个重要的操作。铬鞣后坯革的存放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不良结果。这种存放包括两个方面的条件。

(1) 存放时间影响铬鞣效果与皮革质量。坯革在存放过程中,革内铬继续水解使反应活性发生变化。由于存放时间不足,鞣性发挥不够,坯革抗挤压、抗洗能力不够,导致后继湿态工序中流失铬较多。若存放时间过长,随着存放中水分的失去,胶原纤维与铬各自之间或相互之间结合增加而使坯革变硬,难以回软,影响后继材料的吸收质量。即使保持水分,也会因水解平衡导致铬盐“钝化”而失去活性。