

制革实用技术问答——准备工段(Ⅱ)

Practical technology discussion of leather manufacture: Beamhouse processes(Ⅱ)

内容来源于徐洪营、李彦春、于志淼、靳丽强编写的《制革实用技术问答与经验分享》一书
本栏目由山东黎宁科技新材料有限公司特约支持

问题 1:对于前工段牛灰皮肉渣各工厂是如何处理的?因对外加工的原皮产量大,产生的废渣多,有什么好的变废为宝的方法?

观点 1:我们厂是用大的电炉将其熬化,液态部分流入污水系统,泥浆部分进入污泥浓缩池随脱泥机一起脱出,这样处理环保部门可以接受。

观点 2:达威公司有一种分解酶,很多厂家都是将分解酶化成液体混入废水一起处理的。

观点 3:达威公司的肉渣分解酶 FJ 的活力不是很高,建议用分解酶 JS 和分解酶 SK 搭配使用,都是特供的分解酶,可以分解灰渣,还可以减轻臭味。

观点 4:处理这个灰渣,酶活力越高越好,最好用 50 000 U 的,成本低,处理时间短。

观点 5:为了减轻污水处理带来的压力,现在一般工厂都不进行生皮去肉,而是选择灰皮去肉,只是这样浸灰会受影响。

观点 6:灰皮不去肉有三大影响,一是皮的脖纹打不开,二是皮的均匀度不好,三是影响剖皮操作。

追问:气味如何解决?

观点 1:用酶处理不会产生特殊异味。

观点 2:灰渣及时处理了就没有什么气味了。

问题 2:对浸水过度大家有什么看法?

观点 1:两次浸水就是要使原皮充分浸水。所谓过度就是在原皮浸水过程中皮质(胶原蛋白)流失过多,导致蓝湿革后肌窝和边腹空松,严重的甚至导致蓝湿革整体空松,无弹性,皮身扁薄。实际上可以采取多种方法来减少皮质的过多流失。

观点 2:浸水过度有几个意思,第一是皮板过度充水;第二就是所谓的皮质流失了,一方面是细菌的溶蚀作用,另一方面则是助剂对蛋白质的过度作用,容易加大部位差,这点一般发生在主浸水的时候,脱脂剂、回湿剂甚至于纯碱和其他少量的灰碱,营造了一个偏碱性的环境,这个环境对脖头和边腹等部位的脂肪和蛋白质的溶解作用很强,对这些疏松部位的纤维破坏较大,从而增加了部位差。有些时候去肉故意保留边腹部油膜,就是为了不加大部位差。

一个偏碱性的环境,这个环境对脖头和边腹等部位的脂肪和蛋白质的溶解作用很强,对这些疏松部位的纤维破坏较大,从而增加了部位差。有些时候去肉故意保留边腹部油膜,就是为了不加大部位差。

浸水工序作为制革生产的第一关,还是要根据生皮的状态,制定合理的工艺流程,严格控制生产过程。充水是不会过度,但浸水会有过度的情况,所以一定要把握好浸水的程度,以防止皮质严重流失。

观点 3:从充水来讲浸水不要担心会过度,恰恰相反,经常要担心的是浸水不足。之所以有“浸水过度”的感觉,是因为其之后的浸灰导致裸皮灰膨胀过度了。浸水充足的皮,浸灰时,灰膨胀的效率会大大提高,可能此时 1% 的灰能起到 2% 的灰之功效,所以对于特别容易浸水的皮,要很小心地控制浸灰。我曾经仅用 1.8% 的灰,就已经有很满意的浸灰效果了。

观点 4:浸水的目的是使不同品种、不同保存方法的生皮充分回鲜,使以水为介质的化工助剂得到很好的渗透。一般整张皮要想都达到 100% 的均匀浸水程度还是不易的。当然浸水过度,成革确实存在回弹性低、部位差大、革身骨松、粒面无光泽等问题。由于后续工段还有脱毛、浸灰、脱灰、软化脱脂、浸酸等处理来分散皮纤维,所以浸水也不要太要求充足,有个说法叫宁欠勿过,关键是看做什么品种风格的革。单就浸水而言,最好是在最短的时间里达到最佳的浸水状态,尤其是紧实的背脊部也要浸水良好。选择好的浸水助剂至关重要,只有配合合理的浸水工艺才能做出好的浸水效果。没有好的浸水助剂,延长浸水时间只能使皮空松的部位充水过度,紧实的背脊部皮心浸水不足,造成部位差突出。还要注意杀菌,防止烂毛孔等菌伤粒面,做到整张皮(皮内)的均匀浸水,才是关键。依我的经验,灰皮的柔软度和坯革摔软后的柔软度之间有一定的关系,要靠经验总结。

观点 5:浸水、浸灰的程度都要综合考虑最终做什么风格的革,比如做超薄、超柔软的革,浸水过一点没问题。

观点 6:觉得浸水过了,浸灰就收一点;浸水欠了,浸灰及后面弥补一点,越早平衡越好。

观点 7:宁过勿欠,宁欠勿过,刚刚好,这3种观点,我取第一个。刚刚好,太难控制了。只要平衡好,都能做好皮,每个人的做法不同,习惯而已。前期过一点,只要后期觉得能调整回来就好,不管是生皮还是蓝湿革只要能在自己调整回来的程度内都是合理的。

观点 8:浸水到位当然是有标准的,只是部分指标需要靠个人的经验去判断,有些过程是可逆的,有些过程是不可逆的。浸水不够,浸灰前还可以继续处理;浸水过了靠浸灰来弥补恐怕未必能够达到同样的效果。而浸灰如果不够,到下一道工序就不能弥补了。

问题 3:在浸灰、脱灰或者软化中加过加脂剂的,请谈谈看法。

观点 1:乳化性强的加脂剂可以加,脱脂出来的脂肪需要进一步被乳化。这时候加加脂剂应该就是用的脱脂效果。

观点 2:脱灰软化时加油,也是比较奇异的想法。前期是以脱脂为主,即使加一点加脂剂,也会被脱脂剂乳化洗涤掉了。肯定是不含生油的加脂剂,完全改性的就是脱脂剂,估计是乳化油。

观点 3:软化脱脂后加适合的加脂剂,然后进行不浸酸无铬鞣制。这样加脂是可以的。非离子加脂剂和阴离子加脂剂都可以的。

实践 1:以前生产山羊手套革在浸灰脱灰时都加过加脂剂,因为当时灰皮出来时沿着脊背线对折,加了点蓖麻油就解决了,浸灰后期加的。做出来的蓝湿鞣软、均匀,不叠脊。

实践 2:对于绵羊皮曾经在脱灰时加过亚硫酸化羊毛脂防止磨面和裸皮绞缠。出来的蓝湿革粒面平细度好,颜色纯正,手感丰满度好些,磨面情况基本没有,是上海老师傅当年的做法。软化加油做法在南通一个厂用过,酸皮洁白、绵滑,当时的产品是出口日本的。

问题 4:蒙古羔羊蓝湿革,里松面不松(见图1),什么原因?怎么解决?这种情况占15%。

观点:蒙古羔羊皮一般做鞋面革较多,蓝湿革处理得不是很重,不怎么显松里的。做柔软丰满的革,前期处理得重时,就会出现里外不一致,从而导致蓝湿革松里不松面。如果是这种情况最好是削酸皮,缓和铬鞣就好。削酸皮时主要是削肉膜,铬鞣前加0.5%阳离子



图 1

油,铬鞣时铬粉与甲酸钠比例为4:1,后边分次提碱,pH值达到3.8~3.9,然后升温到35℃就好了。具体看做什么产品的蓝湿革,选择合适的工艺就好。

问题 5:遇到过浸灰不膨胀的情况吗?是什么原因?如何解决?在蓝湿革处理时有什么好方法?

观点 1:可能有很多因素:(1)浸水不够;(2)盐分过多;(3)pH不够;(4)纤维已充分松散;(5)起抑制作用的浸灰助剂使用太多;(6)补水不足;(7)碱渗透不到位;(8)当地水质有问题。

观点 2:关于不膨胀或者膨胀不够,个人认为主要是3个方面的因素造成。其一,浸水结束水洗不够,皮板含盐量高,皮身充水度不够。其二是浸灰开始加的浸灰助剂类材料用量大,抑制了膨胀的发生。其三是硫化钠和硫化钠用量太大,造成纤维过分松散,皮身塌陷没有膨胀的空间,这个跟复鞣时革坯处理得太空松而显得扁薄是一个道理。至于说浸水不够,我觉得有些牵强,浸水不够只是后期膨胀缓慢,表面膨胀大,纹路重,膨胀不均匀而已。

绝大多数情况下,判断膨胀都是以增厚作为主要指标的,其实横向的皮板面积变大、纹路舒展也是膨胀的表象。

观点 3:原皮到蓝湿革应追求蓝湿革中性,以适合开发比较多的品种。现在很多工厂各工段各自为政,都做得比较保守,有些不是灰皮不膨胀,而是不让灰皮膨胀,做出来的蓝湿革看上去可以,但染色很难包容几个品种。

观点 4:灰皮不膨胀,纤维分散不好,造成后续铬结合不好,复鞣材料与加脂就会结合不好。

(下转第56页)

- [4] 瞿金清,陈伟,涂伟萍,等.皮革涂饰剂的研究进展[J].精细化工,2000(4):232-236.
Qu J Q, Chen W, Tu W P, et al. Research progress of leather finishing agent[J]. Fine Chemical, 2000(4):232-236.
- [5] Schmob J M, Jeannette T, Wustmann U. Advanced waterborne polyisocyanates for polyurethane coatings [J]. European Coatings Journal, 1999(7):40-47.
- [6] Yuan Y, Wang Q, Ouyang C F, et al. The latest research progress of non-isocyanate polyurethane [J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(1):5-8.
- [7] Liu H J, Liu S, Liu L B. Handbook on polyurethane elastomers [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [8] 强涛涛,唐华,任龙芳.含氟水性聚氨酯的制备及性能研究[J].功能材料,2016,47(9):9 128-9 131,9 137.
Qiang T T, Tang H, Ren L F. Preparation and properties of waterborne polyurethane containing fluorine[J]. Functional Materials, 2016, 47(9):9 128-9 131, 9 137.
- [9] Yang D Y, Han L, Zhang H Q, et al. Monocomponent waterborne polyurethane adhesives: Influence of the crosslinking agent on their properties[J]. J Macromol Sci Part A-Pure Appl Chem, 2011, 48(4):277-283.
- [10] Vanesa G P, Victor C, Manuel C, et al. Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol in-tended for use as coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(2):136-146.
- [11] 赖小娟,李小瑞,王磊.环氧改性水性聚氨酯乳液的制备及其膜性能[J].高分子学报,2009(11):1 107-1 112.
Lai X J, Li X R, Wang L. Preparation and membrane properties of epoxy modified waterborne polyurethane emulsion [J]. Journal of Polymer, 2009(11):1 107-1 112.
- [12] 马端人.丙烯酸酯类、环氧树脂对聚氨酯胶黏剂性能影响的研究[D].青岛:青岛科技大学,2016.
Ma D R. Effects of acrylate and epoxy resin on properties of polyurethane adhesives [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016.
- [13] 刘敏,沈一丁,赖小娟.氨基硅氧烷改性水性聚氨酯及其乳胶漆膜的性能[J].石油化工,2009,38(10):1116-1121.
Liu M, Shen Y D, Lai X J. Properties of aminosiloxane modified waterborne polyurethane and its emulsion film[J]. Petroleum & Chemical Industry, 2009, 38(10):1 116-1 121.
- [14] 冯军芳.聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合乳液的制备及性能[D].西安:陕西科技大学,2015.
Feng J F. Preparation and properties of polyacrylate/nanometer ZnO composite emulsion [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2015.
- [15] 葛震.PTMG-g-HFP 及含氟聚氨酯的合成、表征与性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2006.
Ge Z. Synthesis, characterization and properties of PTMG-G-HFP and fluorine-containing polyurethane [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2006.

(上接第 50 页)

观点 5:灰皮不膨胀,后期蓝湿革即使长时间的软化都不能达到所需要的丰满度。这应该是皮胶原纤维没有释放出来官能团,限制了新的活性基团形成更立体的结合,因而革的丰满度受影响。

观点 6:以前科莱恩公司有个助剂叫 Feliderm CS,据说可以增加活性基,增强铬粉以及其他金属鞣剂的吸收与结合。这是一个含羧基的醛类,和铬粉有一定的结合性,增加胶原纤维的交联度,1% Feliderm CS 能增加大约 1% 铬的结合,对改善浸灰不膨胀的裸皮的鞣制有帮助。

观点 7:浸灰不膨胀的裸皮鞣制蓝湿革时要想办法把铬的结合量大幅提升上去,这样铬鞣的丰满度最好,且有了铬以后才会强化复鞣剂的吸收与结合。浸灰膨胀一方面是松散纤维,另一方面是释放出大量的活性基团,经过浸酸后活性基团与铬粉结合,所以需

要增加活性基团的助剂。

观点 8:只有打开革的纤维才有吸收化工材料的空间,酶软化、两次中和,甚至于湿绷蓝湿革等,方法很多,当然,选择与工艺相匹配的材料也是很重要的。

对于太紧实的蓝湿革,为了后续材料能够渗透进去,并且有位置能够结合,分散纤维是必须的。蓝湿革处理均匀,鞣剂分布合理,当然是理想的状态,但是相对松和紧两个方向,当然还是蓝湿革紧实更好。偏紧实的蓝湿革,想办法可以处理松散纤维;偏松的蓝湿革,再填充到紧实的状态是比较困难的。

观点 9:工艺处理和选择适合的产品相结合最好了,不建议强制处理,特别是蓝湿革退鞣、复灰。没有膨胀好、偏紧实的蓝湿革可以采取酶软化以及复鞣前后的两次中和进行处理。