

制革实用技术问答——中和

Practical technology discussion of leather manufacture: Neutralizing

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: 中和剂和中和单宁有什么区别?

观点 1: 中和剂是统称,传统意义上指的是起中和作用的碱性盐,中和单宁是中和剂的一类,大都以萘磺酸类合成材料为主复配的,具有弱填充及中和的作用。这几年有新型的中和材料出现,比如 BASF 公司最近几年推出的多功能环保聚合物中和剂 XNL, XNL 在去甲醛和去六价铬方面有不错的效果,还有提高撕裂强度的作用,同时有柔软但不松面的效果,且不影响防水性。富国公司生产的革撕裂强度都很好,因为用了 4% 的 XNL,其对撕裂强度的提升相当于用了 2% 的抗撕裂加脂剂。大部分液态中和剂较纯,都含有少量稳定剂和漂白剂,用量大时容易引起松面,粉状中和剂比较常规,多以复配为主,相比液态中和材料做出来的革紧实,因为粉状材料里会有较多的无机盐。

观点 2: 这样说液体中和剂的含量还要高点,作用力度大点? 一直以为液体中和剂的含量低一些。

问题 2: 甲酸钠和醋酸钠的特点是什么? 哪个效果好?

观点 1: 几种常用中和材料碱性强弱顺序为小苏打(碳酸氢钠)> 乙酸钠(醋酸钠)> 甲酸钠(蚁酸钠),所以乙酸钠比甲酸钠碱性更强一些,两者 pH 相差不大。

观点 2: 两者均可使中和 pH 值达到 5 以下,并使革的内外层 pH 接近一致,有利于阴离子复鞣剂、染料和加脂剂的渗透并均匀分布,无过度中和的危险,其具有较强的缓冲作用,中和缓慢温和,两者中和深度差不多,甲酸钠比醋酸钠渗透略快。

观点 3: 甲酸钠和乙酸钠都具有蒙圈作用,其阴离子与铬配合物具有较强的配位能力,能取代配位体中的水分子,使革的正电性降低,因此他们不是单纯

靠提高 pH 来达到中和的目的。但此类具有蒙圈作用的材料用量过大会影响阴离子复鞣剂、染料和加脂剂与革的结合,做深色革时用量不宜太大。

问题 3: 随着环保要求越来越高,很多地方都不让使用碳酸氢铵了,有些工程师就用碱性更强、pH 更高的纯碱来代替碳酸氢铵,请阐述一下纯碱的中和原理,另外纯碱中和后革面一般染黑不黑、染彩色不艳,请解释一下原因及解决的方法。

观点 1: 使用碳酸氢铵的确会增加废水中的氨氮,增加废水处理难度。

观点 2: 常用的中和剂有三类,一类是小苏打(碳酸氢钠)与碳酸氢铵,第二类是甲酸钠和醋酸钠,第三类是中和合成鞣剂。第二类具有缓冲和蒙圈性,中和 pH 不会太高,第一类价格低廉,碱性明显高于另外两类,中和能力强,应缓慢加入。碳酸氢铵相对小苏打来说碱性略弱一点,作用相对缓和些,做软革比较好用。纯碱表面中和作用太强,一般不用,可以用小苏打代替。纯碱(碳酸钠)中和主要是发生了水解反应,碳酸根变成碳酸氢根和氢氧根,氢氧根中和皮里的酸,另外会取代铬配合物分子中的阴离子,使铬配聚能力加强,加料过多过快会引起碱度过高,革 pH 过高电负性过强,与阴离子染料结合性变差而造成染黑不黑、染彩色不艳的现象,还会使粒面变粗。

观点 3: 近两年市场流行小摔纹革,常规的处理解决不了问题,所以就用纯碱处理,问题就是染色不深不艳。加纯碱的副作用还有高 pH 下易产生六价铬。如果加纯碱中和,铬复鞣前考虑加一些脂肪醛或者亚硫酸钠,这样保证铬粉表面结合少,

(下转第 49 页)

09014782. 2009;1-5.
- [17] Wojdyr M. Fityk: A general - purpose peak fitting program [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2010, 43(5-1): 1 126-1 128.
- [18] Zhang Y, Mansel B W, Naffa R, et al. Revealing molecular level indicators of collagen stability: Minimizing chrome usage in leather processing[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 7 096-7 104.
- [19] Zhang Y, Snow T, Smith A J, et al. A guide to high-efficiency chromium (III) - collagen cross - linking: Synchrotron SAXS and DSC study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 126: 123-129.
- [20] Zhang Y, Ingham B, Cheong S, et al. Real-time synchrotron small-angle X-ray scattering studies of collagen structure during leather processing[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(1): 63-69.
- [21] Rao J R, Chandrababu N, Muralidharan C, et al. Recouping the wastewater: A way forward for cleaner leather processing [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2003, 11(5): 591-599.
- [22] Maxwell C A, Smiechowski K, Zarlok J, et al. X-ray studies of a collagen material for leather production treated with chromium salt[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2006, 101(1): 9-17.
- [23] Maxwell C A, Wess T J, Kennedy C J. X-ray diffraction study into the effects of liming on the structure of collagen[J]. *Bio-macromolecules*, 2006, 7(8): 2 321-2 326.
- [24] Er Rafik M, Doucet J, Briki F. The intermediate filament architecture as determined by X-ray diffraction modeling of hard α -keratin [J]. *Biophysical Journal*, 2004, 86(6): 3 893-3 904.
- [25] Rafik M E, Briki F, Burghammer M, et al. In vivo formation steps of the hard α -keratin intermediate filament along a hair follicle: Evidence for structural polymorphism[J]. *Journal of Structural Biology*, 2006, 154(1): 79-88.
- [26] Soomro A, Alsop R J, Negishi A, et al. Giant axonal neuropathy alters the structure of keratin intermediate filaments in human hair[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2017, 14(129): 20170123.
- [27] Yang F C, Zhang Y, Rheinstädter M C. The structure of people's hair[J]. *PeerJ*, 2014;2:e619.
- [28] Stanić V, Bettini J, Montoro F E, et al. Local structure of human hair spatially resolved by sub-micron X-ray beam[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 17 347.
- [29] Fraser RDB, MacRae T P, Rogers G E, et al. Lipids in keratinized tissues[J]. *Journal of Molecular Biology*, 1963, 7(1): 90, IN9-91, IN10.
- [30] Wojciechowska E, Rom M, Włochowicz A, et al. The use of Fourier transform-infrared (FTIR) and Raman spectroscopy (FTR) for the investigation of structural changes in wool fibre keratin after enzymatic treatment [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 704(1-3): 315-321.
- [31] Petruska J A, Hodge A J. A subunit model for the tropocollagen macromolecule[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1964, 51(5): 871-876.
- [32] Zhang Y, Buchanan J K, Holmes G, et al. Collagen structure changes during chrome tanning in propylene carbonate [J]. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2019, 1(1): 8.
- [33] Zhang Y, Cremer P S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2006, 10(6): 658-663.
- [34] Wu B, Mu C, Zhang G, et al. Effects of Cr^{3+} on the structure of collagen fiber [J]. *Langmuir*, 2009, 25(19): 11 905-11 910.

(上接第 41 页)

后期加纯碱不出任何问题。紧实的皮做小摔纹革可用两次中和,前面回湿后就开始用 2% 纯碱中和。有的外购蓝湿革加纯碱处理效果会更好,一般纯碱用量

控制在 0.5% ~ 1.0%。用纯碱中和,铬复鞣 pH 就要低一点,少加一点铬粉,防止表面过鞣。做小摔纹革其实对身骨和丰满度的要求跟纳帕革差不多,只是稍微绵一点,所以,用纯碱打开表面效果比较明显。