

耐摔型黄牛纳帕革湿态染整关键技术研发

牛 泽

(兴业皮革科技股份有限公司,福建 晋江 362261)

摘 要:为改善皮革的耐摔性能,提高松面蓝湿革的使用性能与价值,设计了包含二次中和、二次复鞣(填充)的黄牛蓝湿革湿态染整工艺技术,即回湿→中和 I→铬复鞣 I→中和 II→复鞣 II(含染色)→固定→加脂。通过选用合适的皮革化工材料,经试验工艺处理后的坯革,按传统整饰工艺处理后,可以有效改善蓝湿革的松面问题,生产出较为紧实、耐摔、性能优良的纳帕革。

关 键 词:纳帕革;湿态染整;耐摔性能

中图分类号 TS 55 文献标志码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2022-001-003

Key Post-Tanning Process Technology of Fall-Resistant Cattle Nappa Leather

NIU Ze

(Xingye Leather Technology Co., Ltd., Jinjiang 362261, China)

Abstract: In order to improve milling-resistance of the cattle nappa leather and to improve the value of the loose wet blue, the post-tanning technology of cattle wet blue based on twice neutralization and twice re-tanning (filling) was designed as follows Rewetting → Neutralization I → Chrome re-tanning I → Neutralization II → Re-tanning II (including dyeing) → Fixation → Fatliquoring. After treated by the process with selecting leather chemicals, the loose surface of wetblue can be effectively improved, and after the traditional finishing process, relatively tight, milling-resistant, and excellent performance cattle nappa leather can be obtained.

Key words: Nappa; post-tanning technology; fall-resistant performance

引 言

目前的皮革市场,不管是牛皮鞋面革、包装袋革,还是平面沙发革,都走向一个风格:柔软、丰满、紧实,也就是纳帕型的皮革,纳帕是软革的总称^[1]。最近几年,由于国外牛生长周期短(基本上少于 1.5 年),导致牛皮纤维空松^[2];还有由于原料皮腌制不到位,导致皮纤维腐败,粒面烂面^[3];故对紧实型皮革的生产造成了很大的难度。

本文以美国常规重磅阉牛皮为原料,按传统鞋面革生产工艺制成的蓝湿革(削匀厚度:1.20~1.25 mm)为研究对象,经回湿、中和、铬复鞣、填充、染色、固定、

加脂等工序,设计二次中和、二次复鞣(填充)工序,可以有效改善蓝湿革松面状况,生产出耐摔、紧实、性能优良的纳帕革。需要说明的是,生产平面纳帕革,原料皮要用鞋面革工艺生产的蓝湿革,而自然摔、常规沙发类蓝湿革,是不能生产平面纳帕革的,故试验也是基于鞋面用蓝湿革,且选择存在松面的皮源,以提升其使用价值。

1 回湿

回湿工艺见表 1。在所用化工材料中,SAF 是 TFL 的浸水助剂,可以促进皮坯回湿,并可以乳化分

散油脂;MPC 是 SEATON 的多功能助剂,可以使蓝湿革回软,并且皮心绵软;80PA 是克罗姆公司的含酶脱脂剂,用于蓝湿革的回湿,可以溶解纤维间质蛋白质,成革丰满柔软,得革率高。

表 1 耐摔型黄牛纳帕革回湿工艺

工序	化工材料	用量/%	温度/°C	时间/min	pH	备注
回湿	水	300	40			
	SAF	0.3				
	MPC	0.5				
	80PA	1		120	3.3	
水洗	水	200	常温	10		排水

回湿时间视蓝湿革状况进行调整。如果选用蓝湿革较新鲜,可以缩短回湿时间;如果蓝湿革放置较久的,革内水分较低的,可以延长或增加化料用量。以蓝湿革回软达到效果为宜。蓝湿革回湿的目的是回湿到湿皮的状态。具体的检查因人而异,大部分人会把蓝湿革抓一个气球状,然后用力挤压,如果有水汽从毛孔里冒出来,说明回湿到位。关于蓝湿革的回湿,有人倾向于多加酸性酶长时间重回湿^[4],笔者认为适度回湿对皮革的紧实度有益。

2 中和-铬复鞣(I)

在实际制革生产中,尤其是生产软革类的产品,一般都要进行铬复鞣操作^[5]。本次试验工艺要点是,在铬复鞣前,先进行中和操作,并且先填充部分复鞣剂,然后再通过加甲酸降 pH 值,最后才加铬粉进行铬复鞣。工艺流程见表 2。

在中和工序中,PF 是司马公司的脂肪醛,它可使皮革具有平滑细致的粒面,可提高皮革的紧密度,增大皮革的面积;OSL 是汤普勒公司的特殊的含有磷脂、软化剂等的高浓度油脂,可以帮助回湿,软化蓝湿革;PAK-S 是朗盛公司的中和剂,具有很强的缓冲性能,有很好的中和效果;甲酸钠、小苏打等碱性材料可以中和酸,提高 pH,使中和 pH 高于 4.5,这对阴离子材料的渗透有帮助。

在铬复鞣工序中,Q-307 是 EXCL 公司聚合物复鞣剂,具有较好的选择填充性,从而使粒面紧实、细致,手感饱满、圆润;X-HL 是 BASF 公司的复合型复

表 2 耐摔型黄牛纳帕革第 1 次中和-铬复鞣工艺

工序	化工材料	用量/%	温度/°C	时间/min	pH	备注
中和 I	水	100	30			
	PF	1.5				
	OSL	0.5		20		
	PAK-S	1.5				
	甲酸钠	2		30	4.5 左右	
	碳酸氢钠	0.5		40	5.0	查切口 ϕ *
	Q-307	3				
	94-S1			60		
	X-HL2					
	BL	3				
铬复鞣 I	M-AR	2			5.6 左右	
	甲酸	2		20+20	3.4~3.5	分 2 次加
	铬粉	3				
	X-R	2				
	B ₁	1		60		
	甲酸钠	1.5		20	3.6 左右	
	碳酸氢钠	0.4		60	4.0 左右	停鼓过夜
				20		排水
	水洗	200%	水	常温	20	排水

注:标 * 处在转 40 min 左右查看切口 ϕ ,用溴甲酚氯检测呈现蓝绿色,此时为中和完成。

鞣剂,具有很强的填充性能,特别是填充结构疏松的部位,且不会使皮革变硬;BL 是百思腾公司的芳香族磺酸的合成鞣剂,可分散植物鞣剂、树脂鞣剂,可提高皮革的均匀度和丰满性;M-AR 是 FGL 公司的饱满鞣剂,可使皮革饱满紧实、耐压耐水。复鞣填充结束,加甲酸降 pH<3.5,利于铬粉的渗透吸收;X-R 是朗盛公司的不含甲醛的两性生物聚合物,可提高丰满性,具有选择填充性;B₁ 是汤普勒公司的浸酸油,可帮助铬粉的渗透,增加软度。关于铬复鞣中铬粉用量的问题,笔者认为不宜多,如果铬粉用量太多,革坏会太丰满,造成不耐甩;反之,铬粉太少或不加,革坏会扁硬。

3 中和(II)

为达到理想的耐摔效果,设计了 2 次中和工艺,

并选用合适的皮化材料,利用其协同效应,改善松面,提高其耐摔性能。工艺流程见表 3。

表 3 耐摔型黄牛纳帕革第 2 次中和工艺

工序	化工材料	用量/%	温度/℃	时间/min	pH	备注
中和 II	水	150	30			
	FBV	1.5				
	甲酸钠	2		30	4.0 左右	
	碳酸氢钠	1		30	4.8 左右	
	B ₄	2				
	505	1		60		排水
水洗	水	200	25	10		排水

在中和工序 II 中,FBV 是 ATC 公司的脱酸中和剂,对于生产紧实型皮革很有帮助;B₄ 是 UNITEK 公司的丙烯酸复鞣剂,具有很好的填充性。

要生产紧实的软平面革,中和比较关键^[6],如果中和 pH 太高(pH>5.5),会过度中和,皮纤维会过度松散,不容易紧实,一般纳帕类中和 pH 在 4.8~5.2 合适。中和过程加 B₄ 丙烯酸,会深入到皮心,对紧实度有帮助。

4 复鞣 II

复鞣工艺流程见表 4。

表 4 耐摔型黄牛纳帕革第 2 次复鞣工艺

工序	化工材料	用量/%	温度/℃	时间/min	pH	备注
复鞣 II	水	50	30			
	Q-307	3				
	TP-340	2				
	94-S	1		60		
	608/C	4				
	VW	2				
	BL	2				
	2235	2				
	14468	3				
	XHL	3				
	CK	1				
	Tamol-M	0.5				
	染料	X		60		e*
	R83	2				
	HF	2		40		

在复鞣 II 中,分 3 步完成,首先加入 Q-307、TP-340,其中 TP-340 是阿帕公司的中小分子丙烯酸,具有优异的填充性;其次加入树脂鞣剂、栲胶、酚类鞣剂等,其中 608/C 是科凯公司不含苯酚、不含甲醛的耐光的生态复合树脂,VW 是斯塔公司的白栲胶,2235 是德美公司的塔拉栲胶,具有耐光、紧实、颜色均匀的效果;14468 是巴克曼公司的酚类合成鞣剂,对阴离子树脂鞣剂、栲胶具有分散作用,可产生丰满柔软的效果;CK 是 UNITEK 公司的硫酸化牛蹄油与鲸脑油的复合油,赋予皮革紧实柔软的手感,并具有光亮的效果;最后,为增强其耐摔性能,特意加入了具有柔软、丰满、紧实效果的聚合物,其中 R83 是汤普勒公司的两性丙烯酸,具有柔软、丰满、紧实的效果;HF 是巴斯夫的特殊聚合物,对皮革的柔软、紧实、丰满很有帮助。在材料选择方面,丙烯酸以中小分子为主,生产的皮坯紧实度好。树脂鞣剂比例多,对于解决腹股部位松面有好处,但革坯丰满性,舒展度差;酚(矾)类合成鞣剂比例多,革坯舒展、耐压而紧实度略差^[7]。

5 固定

利用甲酸来固定阴离子复鞣剂,使皮革更紧实,对后续的油脂吸收更有益;并通过加入系列加脂剂,使皮革具有较好的柔软度和丰满度。工艺流程见表 5。

表 5 耐摔型黄牛纳帕革固定工艺

工序	化工材料	用量/%	温度/℃	时间/min	pH	备注
固定	水	100	50			内温
	甲酸	1		30	4.2 左右	排水

6 加脂

在加脂工序中,FB 是德赛尔公司的蛋白填料,具有填充腹股部的作用;94-S 是司马公司的含有乳化剂、软化剂的合成加脂剂,可以使皮革轻而柔软,可乳化分散其他天然油脂;505 是科凯公司的合成酯,它可以使皮革蓬松、丰满,并有滋润的表面手感;MK 是 TFL 公司的软革加脂剂,它具有柔软舒适的手感;LC-13 是科凯公司的活性卵磷脂加脂剂,它有极佳的柔软度和丰满度。油脂类一般以合成油、硫酸化牛体、油磷脂为主。材料选择尽量考虑选用不含甲醛、偶

氮、OPP 等环保材料,同时考虑材料的耐光、耐热等因素。总之,一个满意的成品革风格工艺,其设计要有合理的思路与合适的化工材料,以及正确的整理操作,才能完成^[8]。具体工艺流程见表 6。

表 6 耐摔型黄牛纳帕革加脂工艺

工序	化工材料	用量/%	温度/℃	时间/min	pH	备注
加脂	FB	2		20		
	94-S	3				
	505	2				
	CK	3				
	MK	2				
	LC-13	3				
	甲酸	1.5		20+20	3.3~3.5	排水
水洗	水	200	25	10		排水

将按上述工艺加工的坯革出鼓后静置 10 h 以上,然后按挤水伸展→真空(38 ℃,360 s)→挂晾干(水分 14%~16%)→烘干(水分 8%~10%)→回湿→(背面喷水),静置 4 h 以上→打软→鼓软进行整饰处理。试验结果表明,比较松的蓝湿革,通过试验工艺,即回湿后初次中和,填充部分复鞣剂,再铬复鞣过夜,二次中和,再填充,加脂,固酸,革坯经摔软后紧实度

达到满意的效果。

7 结论

通过设计的二次中和、二次复鞣(填充)工艺,完全可以使松面蓝湿革加工成较为紧实、耐摔、性能优良的纳帕革。

(衷心感谢中国皮革制鞋研究院丁志文博士和四川大学温会涛博士对此文的悉心指导!)

参考文献:

- [1] 冯岱.饱满紧实型黄牛纳帕鞋面革复鞣工艺技术要点[J].中国皮革,2020,49(7):63-64.
- [2] 袁兵.蓝湿革回湿浅论[J].中国皮革,2020,49(4):51-52.
- [3] 宗岩燕,葵勇.电子束辐射对鲜皮、盐腌皮及兰革的微生物控制及物理性能的影响[J].西部皮革,1989(3):22-25,29.
- [4] 温会涛,但晔,常赛,等.蓝湿革酶回软工艺设计及其效果研究[J].皮革与化工,2020,37(6):1-11.
- [5] 李奇军,余跃,王亚楠,等.铬复鞣对 TWLZ 鞣制白湿革染色性能的影响[J].皮革科学与工程,2021,31(4):1-5.
- [6] 高孝忠.鞣后湿加工对成革性能的影响[J].北京皮革,2020(5):40-44.
- [7] 谈敦旭,戚玉良,白涛,等.复鞣剂和加脂剂在白湿革复鞣中对皮革性能的影响[J].中国皮革,2019,48(10):13-17,23.
- [8] 李汉彬.皮革加脂技术的应用研究[J].西部皮革,2016,38(2):1.
- [9] 宋寒冰,李会芳,罗建勋.一种无盐免浸酸少铬鞣技术的研究[J].西部皮革,2016,38(19):34-38.
- [10] 夏福明,黄陈璘,虞德胜,等.一种无盐浸酸剂的合成及其在无盐高 pH 值铬鞣中的应用[J].皮革科学与工程,2018,28(3):5-10.
- [11] 夏福明,刘晋明,张春晓,等.基于芳香族磺酸的无盐浸酸和高 pH 值铬鞣技术研究简[J].皮革科学与工程,2018(1):11-18.
- [12] 张彪,苗青,金勇.铬鞣高吸收助剂的研究进展[J].皮革科学与工程,2009,19(6):28-34.
- [13] 张磊,兰云军.非线型共聚物高吸收铬鞣助剂的制备及应用[J].精细化工,2012,29(4):369-373,405.
- [14] 袁绪政,王学川.高吸收清洁化铬鞣技术[J].皮革与化工,2009(1):20-23.
- [15] 王康建,李峰,但卫华,等.铬-铝-钛鞣黄牛鞋面革的制备及性能表征(IV)—生态和感官性能表征[J].中国皮革,2015,44(1):18-23.
- [16] 黄秦,杨义清,但年华,等.不同预鞣方案对铬-铝-钛配合鞣剂少铬鞣工艺的影响[J].中国皮革,2016,45(7):1-7.
- [17] 杜光伟,彭章义.有机鞣剂及其进展[J].皮革与化工,2000,29(4):3-5.
- [18] 佚名.黄牛箱包革无铬鞣生产工艺研发[J].皮革与化工,2017,34(5):33-37.
- [19] 王伟杰,王亚楠,张文华,等.绿茶副茶中茶多酚的提取及其在鞣制中的应用[J].中国皮革,2014,43(1):11-14.
- [20] 陈宗良,李闻欣.金属配合物鞣剂与有机鞣剂结合鞣的研究进展[J].皮革与化工,2008,25(3):13-18.

(上接第 13 页)