

山东轻工业学院

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

(答案一律写在答题纸上, 答在试题上无效, 试题附在答卷内交回)

考试科目: 制革化学

试题适用专业: 皮革化学与工程

A 卷共 1 页

一、名词解释 (每小题 3 分, 共 24 分)

- 1、多肽 2、蛋白质的变性 3、酶的活性中心 4、胶原的耐湿热稳定性
5、氧配聚作用 6、管皱 7、革的透水汽性 8、颜色的浓淡

二、问答题 (共 126 分)

- 1、简述胶原结构的特点, 说明鞣前准备各工序对胶原的影响。(15 分)
- 2、猪皮组织构造有何特点? 如何改善其缺点? (15 分)
- 3、说明脱毛浸灰时如何减少污染? (10 分)
- 4、如何提高铬的吸收率和减少铬的污染? (10 分)
- 5、说明快速植鞣前为什么要进行预鞣和调节? 鞣制后为什么要进行退鞣和漂洗?
(10 分)
- 6、用以下复鞣剂复鞣牛皮软鞋面革, 要求强度好、粒面细致、革身柔软、不松面、染透染黑, 对每种复鞣剂的特点、适用性加以说明, 并对加入顺序进行说明 (中间可插入必要工序)。
铬鞣剂, 植物鞣剂, 合成鞣剂, 丙烯酸树脂鞣剂, 氨基树脂鞣剂, 戊二醛鞣剂。
(15 分)
- 7、为什么铝鞣革不耐水洗、铁鞣革不耐储存? (10 分)
- 8、解释加脂皮革出现“白霜”的原因。(10 分)
- 9、铬鞣革染色之前为什么必须要进行适当的中和? 鞋面革和服装革中和有何不同? 如何检查中和程度? (15 分)
- 10、聚氨酯和丙烯酸树脂成膜剂的主要特点是什么? 丙烯酸树脂热粘冷脆的原因及解决的方法? 乳液型成膜剂和水溶型成膜剂的成膜过程有何异同点? (16 分)

山东轻工业学院

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

(答案一律写在答题纸上, 答在试题上无效, 试题附在答卷内交回)

考试科目: 制革化学

试题适用专业: 皮革化学与工程

B 卷共 1 页

一、名词解释 (每小题 3 分, 共 24 分)

- 1、肽键 2、纤维织角 3、辅基 4、半胶体 5、非鞣质
6、松面 7、散光 8、颜色的浅色效应

二、问答题 (共 126 分)

- 1、比较胶原蛋白、角蛋白、弹性蛋白的氨基酸组成及特性。(15 分)
- 2、山羊皮组织构造有何特点? 生产中容易出现的问题及如何改善。(15 分)
- 3、保毛浸灰碱脱毛有何优点? 举例说明其工艺过程。(10 分)
- 4、为什么铬鞣革耐水洗且有很高的耐湿热稳定性而铝鞣革不是? (10 分)
- 5、鞣质微粒的结构怎样? 为什么它具有稳定性? (10 分)
- 6、为什么要进行复鞣、中和? 现用铬鞣剂 KMC (碱度 38%) 4%、植物鞣剂 Mimosa 2%、丙烯酸树脂鞣剂 RE 2%、氨基树脂鞣剂 Relugan D 2%复鞣铬鞣革, 用 PAK 3%、 NaHCO_3 3%中和, 染料 4%染色, 写出复鞣、中和、染色加料顺序并加以说明 (15 分)。
- 7、合成鞣剂分哪两类? 各类的特点? 在植鞣上有何应用? (10 分)
- 8、为什么未经加油的皮革干后僵硬, 而加油后皮革柔软耐折? (10 分)
- 9、铬鞣革用酸性染料染色时, 为什么前期加碱而后加酸? (15 分)
- 10、丙烯酸树脂和酪素成膜的主要特点? 溶剂型成膜剂和水溶性成膜剂的成膜过程有何不同? 为什么水溶性成膜剂在涂饰之前应检查皮革的吸收能力和润湿能力? (16 分)

山东轻工业学院

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

A 卷参考答案

考试科目：制革化学

试题适用专业：皮革化学与工程

一、名词解释（每小题 3 分，共 24 分）

- 1、多肽：多个氨基酸通过肽键形成的大分子。
- 2、蛋白质的变性：是指由于物理、化学等原因导致的蛋白质构象的变化。
- 3、酶的活性中心：酶分子中与其催化作用有关的部分。
- 4、胶原的耐湿热稳定性：既收缩温度，胶原纤维在水中受热到一定温度就要自行收缩，这种产生变形的温度称为收缩温度。
- 5、氧配聚作用：配聚铬配合物在长期加热和静置过程中，一部分配聚羟基失去氢原子，配聚羟基变为配聚氧基，这种作用叫氧配聚作用。
- 6、管皱：是革的粒面层与网状层的连接严重削弱，甚至分离的现象，也可以说是严重的松面。
- 7、革的透水汽性：指水汽由湿度大的空气中透过皮革到湿度较少的空气中的能力。
- 8、颜色的浓淡：指物质吸收某一波长的量的多少。

二、问答题（共 126 分）

1、简述胶原结构的特点，说明鞣前准备各工序对胶原的影响。（15 分）

答：胶原分子是一个长 3000A，直径 15A，分子量约 30 万的细长棒状结构（3 分），它由三条等长左手螺旋多肽链组成，三条肽链同时向一共同轴盘绕成一细长超螺旋体（2 分），分子内每三个氨基酸残基中有一个甘氨酸，特殊顺序为甘-脯-Y，与高比例的极性基相隔，分子末端各包含两个赖氨酸衍生醛定位（2 分），棒状大分子聚集、错列四分之一重叠而成初原纤维（2 分）。

浸水

胶原纤维充水，（1 分）

浸灰碱、脱毛

膨胀、分散纤维，肽链之间交联键打断，释放出

氨基酸 (3分)
软化 分解胶原, 分散纤维 (1分)
浸酸 分散纤维, 改变电荷 (1分)

2、猪皮组织构造有何特点? 如何改善其缺点? (15分)

答: (1) 粒面粗糙 (2分)

毛三根一组品字排列, 粒面乳头突起明显

改善: 充分分散纤维, 温度、pH 缓慢变化, 缓和中和、复鞣等 (1分)

(2) 部位差大 (2分)

厚度、编织、粒面差异大

改善: 加强局部处理, 如局部涂酶、碱, 片臀部, 削臀部, 臀部涂油等
(1分)

(3) 脂肪含量高 (2分)

皮下组织发达, 游离脂肪细胞多

改善: 加强去肉和化学脱脂 (1分)

(4) 肌肉组织和弹性纤维发达 (2分)

改善: 加强软化 (1分)

(5) 粒面层和网状层无明显分界, 毛贯穿始终, 纤维编织较紧密 (2分)

改善: 加强作软, 充分分散纤维 (1分)

3、说明脱毛浸灰时如何减少污染? (10分)

答: (1) 采取清洁化脱毛工艺, 如涂灰碱脱毛、硫化钠保毛脱毛、酶法脱毛等 (2分)。

涂灰碱脱毛即将灰碱配成一定浓度糊状液涂于皮的肉面, 使碱液透入毛根底部和表皮下层与角蛋白作用, 待毛和表皮松动后, 推去, 接着浸灰碱除去剩余的毛和表皮。此法可减少硫化物和毛降解产物对环境的影响。

保毛法脱毛如色诺法和碱免疫法, 由于毛不溶解, 减少了由于毛的溶解产生的有机物, 而灰和碱都循环使用。

酶法脱毛即利用酶制剂破坏毛根底部表皮生发层和毛根鞘的粘蛋白和类粘蛋白, 削弱毛、表皮和真皮粒面层的联系而脱毛的方法。酶是无毒无害的, 所以无污染。(4分)

(2) 浸灰脱毛液的循环使用 (2分)

将脱毛浸灰废液收集、过滤、调节后重新用于脱毛浸灰,可大大减少硫化物污染。(2分)

4、如何提高铬的吸收率和减少铬的污染? (10分)

答:(1)提高铬的吸收率可采取高吸收铬鞣法即在鞣制后期加入二羧酸交联剂或多羧络合剂,或用含有二羧酸或多羧交联剂的高吸收铬粉在鞣制后期加入的方法(3分)。还可用高pH鞣制的方法,使铬鞣剂分子变大,增加多点结合,提高铬的吸收率。(3分)

(2)减少铬的污染可通过提高铬吸收和少铬、无铬鞣实现(4分)

5、说明快速植鞣前为什么要进行预鞣和调节?鞣制后为什么要进行退鞣和漂洗? (10分)

答:快速植鞣多采用粉状栲胶直接加入,如果皮纤维未充分分散好,当鞣质微粒大于皮纤维间孔隙时,产生渗透压,皮脱水,发生表面过鞣或死鞣,所以要预鞣和调节(3分),目的是使胶原纤维进一步分散和初步定型,以增大纤维间空隙,使鞣质渗透道路畅通,利于渗透(3分)。

皮内和表面如果有过多的未结合鞣质,干燥过程中温度过高或速度过快会迁移到革表面产生裂面和反拷,还会氧化变黑(2分)。退鞣和漂洗一是除去表面过多的鞣质,防止成革裂面和反拷,二是使革颜色均匀、浅淡明亮(2分)。

6、用以下复鞣剂复鞣牛皮软鞋面革,要求强度好、粒面细致、革身柔软、不松面、染透染黑,对每种复鞣剂的特点、适用性加以说明,并对加入顺序进行说明(中间可插入必要工序)。

铬鞣剂,植物鞣剂,合成鞣剂,丙烯酸树脂鞣剂,氨基树脂鞣剂,戊二醛鞣剂。(15分)

答:铬鞣剂收缩温度高;各种物化性能好;增加正电荷、提高阴离子复鞣剂、染料、加脂剂结合;提高铬结合均匀性;丰满柔软弹性好等特点,可作为一主要复鞣材料(2分)。

植物鞣可增加丰满紧实度,具有填充作用,可减少松面,但用量多皮变硬,用少量(2分)。

合成鞣剂复鞣粒面细致，革身柔软，可促进其他材料分散和渗透，可用少量（2分）。

丙烯酸树脂鞣剂结合力强，具有填充和增厚性，但粒面易变粗，用量不宜过大（2分）。

氨基树脂鞣剂选择填充性好，可减少松面，低的收敛性，粒面细致，不降低柔软度，不影响染色，选用适量（2分）

戊二醛复鞣具有柔软、耐水洗特点，且不影响染色，用适量（2分）。

加入顺序：铬→戊二醛→氨基树脂、植物鞣剂、合成鞣剂→染色→丙烯酸树脂鞣剂（3分）

7、为什么铝鞣革不耐水洗、铁鞣革不耐储存？（10分）

答：铝配合物形成外轨型配位，能量高，不稳定，结合力基本上是静电引力，所以结合不牢（3分）；另外配合物分子小，多在四个核以下，交联少；三级水解常数接近，难配成高碱度鞣液；有机酸对其蒙固作用小，所以铝鞣革不耐水洗（3分）。

与胶原结合的铁盐在储存过程中在革中水分作用下慢慢水解产生酸，酸使胶原蛋白水解使革变脆（2分）；皮中结合的三价铁在储存过程中受到油脂等有机物的作用慢慢还原成无鞣性的二价铁，二价铁又在空气中氧的作用下变成三价铁，这种自发的氧化还原反应在革纤维上不断进行，使革纤维变脆，所以铁鞣革不耐储存（2分）。

8、解释加脂皮革出现“白霜”的原因。（共10分，每条2分）

答：（1）采用饱和脂肪酸化合物加油时，易于出现“白霜”，因它不与纤维结合，故能移到皮革表面，形成“白霜”。

（2）加脂剂组分中如果中性油多，乳化剂量少，则流动性强的中性油渗透到皮革表面形成“白霜”。

（3）与皮纤维结合力弱的加脂剂易于渗透到皮革表面形成“白霜”。

（4）皮革在贮存过程中，因乳化剂进一步与皮革结合，使被乳化了油脂脱离乳化剂游离出来而在皮革表面形成“白霜”。

（5）湿热的皮革在堆放时，易使油脂分解而引起“白霜”，同时潮湿的坯革被微生物侵蚀，也可能以“白霜”的形式出现。

9、铬鞣革染色之前为什么必须要进行适当的中和？鞋面革和服装革中和有何不同？如何检查中和程度？（15分）

1) 铬鞣革染色之前为什么必须要进行适当的中和？（5分）

因为铬鞣革的表面带正电荷，而酸性染料和直接性染料都带负电荷。（2分）铬鞣革正电荷越多，与染料吸附和结合越剧烈，很容易染花，特别是当各部位的酸度不一致时，更易造成染色不匀。而且，由于表面结合剧烈，往往达不到所要求的染色深度。因此，必须进行中和。（2分）但中和过度，直接性染料和酸性染料又难于着色，所以中和必须适度。（1分）

2) 鞋面革和服装革中和有何不同？（5分）

鞋面革：表面染色，中和程度要小，且有助于成革丰满、有弹性。pH值一般控制在：革表面为5.0，革内少于4.5。（3分）

服装革：染色要透，中和也要求深透，这也有利于提高成革的柔软性。一般皮革切口的pH值应控制在5.0-5.5的范围内。（2分）

3) 如何检查中和程度？（5分）

中和程度可用指示剂溴甲酚绿或甲基红滴在皮革的切口上来确定。（3分）

溴甲酚绿：3.8（黄）-5.4（绿）（1分）

甲基红：4.4（红）-6.2（黄）（1分）

10、聚氨酯和丙烯酸树脂成膜剂的主要特点是什么？丙烯酸树脂热粘冷脆的原因及解决的方法？乳液型成膜剂和水溶型成膜剂的成膜过程有何异同点（16分）

1) 聚氨酯和丙烯酸树脂成膜剂的主要特点是什么？（5分）

聚氨酯成膜剂的特点是涂层光亮、平滑、耐水、耐摩擦、耐热、耐寒、耐曲折，但卫生性能差。（2分）

丙烯酸树脂成膜的主要特点是综合性能好。包括粘着力强、成膜柔软性、延伸性、光泽、耐光、耐老化性能等都较好，但它属于热塑性树脂，冷脆热粘，不能打光。（3分）

2) 丙烯酸树脂热粘冷脆的原因及解决的方法？（5分）

丙烯酸树脂热粘冷脆的原因是由丙烯酸树脂的结构决定的。它是由很多链状分子构成的线形结构的聚集物。当温度高时，分子活化能增大，当温度升高到分子的热运动足以克服分子间的作用力时，分子链就开始相互滑动，而发生粘性流动，这时树脂变软发粘。相反，当外界温度下降到分子链不能运动时，树脂就失去了弹性一弯就断。（3分）

用交联剂（如 N-羟甲基丙烯酰胺）使线形分子链之间相互连接起来形成网状结构，各个分子链就不能自由运动而只能作一些相对运动。（2 分）

3) 乳液型成膜剂和水溶型成膜剂的成膜过程有何异同点（6 分）

乳液型成膜剂和水溶性成膜剂的成膜过程的相同点是，都有水分的蒸发、水与皮纤维结合。（2 分）

不同的是：当水溶性成膜剂涂于皮革表面时，一方面，成膜剂与纤维上的活性基团发生化学作用，结果使成膜剂沉积或凝聚在革纤维表面上，与此同时，水进一步向革纤维内部渗入。另一方面，由于革纤维和水迅速发生水合作用，使水溶液成膜剂溶液中的水减少，因此提高了革纤维之间成膜剂溶液的浓度和粘度，阻碍了成膜剂的进一步的渗透。（2 分）

而乳液型的成膜不是由于升高粘度引起的，而是由于水分离开分散体系，使聚合物乳液的浓度提高，而大部分聚合物乳液在固含量浓度达到 66%时会凝聚，迅速的凝聚及颗粒的挤压变形，互相连接形成连续均匀的薄膜。（2 分）

山东轻工业学院

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

B 卷参考答案

考试科目：制革化学

试题适用专业：皮革化学与工程

一、名词解释（每小题 3 分，共 24 分）

- 1、肽键：一个氨基酸的羧基与另一个氨基酸的氨基脱去一分子水生成的酰胺键
- 2、纤维织角：生皮纵切面上纤维束与水平面所夹的角的大小
- 3、辅基：结合酶中辅助因子如果与酶蛋白结合很牢不易分离的叫辅基
- 4、半胶体：低浓度具有真溶液性而高浓度有胶体性质，这样的溶液叫半胶体
- 5、非鞣质：水溶物中不具有鞣性的物质
- 6、松面：革的粒面层纤维松弛（密度降低）或粒面层与网状层的连接被削弱甚至两层轻微分离的现象。
- 7、散光：将革拉伸，引起涂层颜色变浅的现象。
- 8、颜色的浅色效应：分子结构不同，它们的激化能也不相同，即被吸收的光的波长也不同，从而表现出各种颜色。当分子的激化能由小变大时，吸收光的波长由长波向短波的方向移动，则成为颜色的浅色效应。

二、问答题（共 126 分）

- 1、比较胶原蛋白、角蛋白、弹性蛋白的氨基酸组成及特性。（15 分）

答：胶原蛋白氨基酸组成大部分为非极性氨基酸，甘氨酸占三分之一，脯氨酸、羟脯氨酸较多，极性氨基酸占四分之一（2 分）。胶原为白色、透明、无分支的原纤维，周围有粘多糖及其他蛋白组成的基质，胶原不溶于水，在酸碱中能结合酸碱产生膨胀、胶解或水解；盐可以使胶原脱水或膨胀；天然胶原对酶有很强的抵抗力，只有胶原酶才能水解胶原；胶原有一定耐湿热稳定性，在水中加热到 60 度左右发生收缩（4 分）。

角蛋白含较多胱氨酸，结构因含较多双硫键而显示出较高稳定性（2 分）。角蛋白不溶于水，在沸水中也仅微胀，可吸水，热水中毛可拉长，外力除去后，

可复原或出现超缩现象。耐酸作用强，耐碱作用差，对酶有一定抵抗力。可被还原剂、氧化剂、角蛋白酶水解（3分）。

弹性蛋白中非极性氨基酸占95%，其中甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、赖氨酸较多，所以反应能力差（2分）。弹性蛋白有弹性，分子呈无定型排列，受拉伸时变成定向排列；润湿时柔软有弹性，失水后变硬脆；耐湿热稳定性大，水煮不成胶；在酸碱中不分解、不膨胀，易被弹性蛋白酶水解；纤维细小不成束，但可以互相交联成树枝状。（2分）

2、山羊皮组织构造有何特点？生产中容易出现的问题及如何改善。（15分）

答：构造特点：（1）粒面较细，有特殊花纹，粒面基本无皱折；（2）两层分界明显，两层联系比绵羊皮紧，纤维束较绵羊皮粗壮紧实，纤维多呈水平波浪型；（3）脂肪含量少（4）部位差较大，颈背部毛孔、粒纹粗，厚度大（每条2分）。

生产中易出现的问题及改善（1）由于纤维走向平行于背脊线，易出现皮形变长和竖条纹。生产中避免长时间转动，加强横向伸展（2分）。

（2）易出现背脊部厚、背脊线明显、部位差大的问题。生产中用两种浓度灰碱液涂灰，背脊部涂高浓度的；片、削背脊部，减小部位差（2分）。

（3）另外易出现粒面粗糙、革身丰满性差等问题。生产中加强纤维分散，加强复鞣填充，增加革丰满性；温度 pH 缓慢变化，缓和浸酸，低碱度铬鞣，低收敛性复鞣剂复鞣，整理中采用真空干燥、机械平展、打光、抛光、熨平等措施，使粒面细致（3分）。

3、保毛浸灰碱脱毛有何优点？举例说明其工艺过程。（10分）

答：主要优点是减少了由于毛的降解导致的废液 COD、BOD、总氮量、总固体、悬浮固体量，大大降低了污染（4分）。

如色诺法：先浸 NaHS；再洗去毛和皮表面的 NaHS；再漂洗，用漂白粉氧化除去毛上残留的 NaHS；加石灰粉使皮内 pH 达 12 以上，增加 NaHS 还原性，破坏毛根、毛根鞘，松动毛，转动毛，转动下毛脱落

或碱免疫法（Blair Hair 法）：（1）石灰对毛进行免疫（2）加 NaHS 松动毛根（3）水洗除毛（4）浸灰碱除去残留小毛（6分）

4、为什么铬鞣革耐水洗且有很高的耐湿热稳定性而铝鞣革不是？（10分）

答： 铬鞣革

 铝鞣革

（1）铬形成内轨型共价配位，结合牢固（2分）；

铝配合物形成外轨型配位，能量高，不稳定结合力基本上是静电引力，所以结合不牢（2分）；

（2）配合物分子大，4-8个铬较多，交联多（1分）；

配合物分子小，多在四个核以下，交联少（1分）；

（3）三级水解以一级为主，碱度易提高（1分）；

三级水解常数接近，难配成高碱度鞣液；（1分）

（4）有机酸对其蒙圈作用大（1分）

有机酸对其蒙圈作用小（1分）

5、鞣质微粒的结构怎样？为什么它具有稳定性？（10分）

答：结构： $\{[TH]m.nT^{(a+n-k)H^+}\}kH^+ aR^-$

or 画出示意图（4分）

稳定性原因：（1）水合作用，极性基与水形成氢键，鞣质微粒周围形成一水合层，使其分散水中（3分）。

（2）微粒带电，同种电荷排斥，阻止了鞣质微粒的相互结合（3分）。

6、为什么要进行复鞣、中和？现用铬鞣剂 KMC（碱度 38%）4%、植物鞣剂 Mimosa 2%、丙烯酸树脂鞣剂 RE 2%、氨基树脂鞣剂 Relugan D 2%复鞣铬鞣革，用 PAK 3%、 $NaHCO_3$ 3%中和，染料 4%染色，写出复鞣、中和、染色加料顺序并加以说明（15分）。

答：单独的鞣剂鞣革都不能满足需要，复鞣是对主鞣的补充和加强或赋予成革某些特殊性能。复鞣的作用（1）提高革的化学稳定性（2）改善身骨和粒面（3）有利于后续操作（4）弥补坯革缺陷（5）赋予革某些特殊性能。（5分）

中和的目的是（1）去掉革中的游离酸，使革耐储存。（2）降低革的表面正电荷，减缓后续操作中阴离子材料对革的结合。（2分）

工艺：KMC 4% → PAK 3% → $NaHCO_3$ 3% → Relugan D 2%、Mimosa 2% → 染料 4% → RE 2%（4分）

铬鞣革带正电，先用带正电的铬鞣剂复鞣，再用碱性缓和的合成鞣剂 PAK 中

和，再用 NaHCO_3 中和，再用带负电的氨基树脂鞣剂和植物鞣剂复鞣，丙烯酸树脂鞣剂因为有败色作用，先染色再用它复鞣。（4分）

7、合成鞣剂分哪两类？各类的特点？在植鞣上有何应用？（10分）

答：分代替型和辅助型，代替型分子中酚羟基比较多，磺酸基比较少，分子量较大，pH 较高（3.1-3.8），鞣性较好，能与胶原大量结合（3分）。辅助型本身无鞣性，不能单独鞣革，分子量小，亲水性好，分子中磺酸基较多，酚羟基较少，pH 较低（1.5-2.4），与胶原结合力弱（3分）。

在植鞣上的应用：（1）预鞣，可降低植鞣剂对皮表面的亲和力，防止死鞣，使鞣制均匀，粒面细致、紧实，颜色浅淡。（2）复鞣，能除去表面植物鞣剂，防止氧化发黑，使成革丰满、手感好，颜色浅淡。（3）漂洗，使颜色浅淡，增加耐光性。（4）作为鞣液添加剂，减少沉淀，降低收敛性。（各1分）

8、为什么未经加油的皮革干后僵硬，而加油后皮革柔软耐折？（10分）

- （1）因为干燥在脱去革内多余水分的同时，会引起纤维脱水，使纤维大分子间距减少，纤维分子上活性基团之间的相互作用，使纤维与纤维相互粘结；（4分）
- （2）另外，皮内鞣剂、染料的活性基团进一步与纤维的结合，产生的附加力的共同作用的结果，降低了纤维之间的可移动性，即相对滑动性能差，所以未经加油的皮革干后僵硬。（4分）
- （3）而经过加油后，各个纤维被有润滑作用的油脂包围起来，减少了纤维间的相互作用，增加了纤维之间的可移动性，从而使皮革变得柔软耐折。（2分）

9、铬鞣革用酸性染料染色时，为什么前期加碱而后加酸？（15分）

（1）铬鞣革带正电荷，而酸性染料在水溶液中水解生成带负电荷的色素阴离子（ D-SO_3^{2-} ）。因而染料和皮胶原之间存在较强的静电引力，再加上氢键和范德华力的作用，使二者吸附、结合速度较快，易于造成染色不匀。（5分）

用酸性染料染色前期加碱有利于渗透。因为加碱有利于 D-SO_3^{2-} 的生成，而 D-SO_3^{2-} 扩散度高，不呈聚集态，有利于渗透、匀染性好；（2分）

另外加碱可以减少胶原纤维上的正电荷的数量，使静电引力减少，有利于渗透。（3分）

后期加酸有利于染料与纤维的结合。因为加酸可使纤维表面的正电荷增加，促

使染料与纤维的结合；(2分)同时， $D-SO_3^{2-}$ 在酸的作用下，形成色素酸($D-SO_3^2H$)，而 $D-SO_3^2H$ 具有聚集倾向，有利于上染。(3分)

所以，用酸性染料染色前期加碱有利于染料向皮内渗透，后期加酸有利于染料与纤维的结合。

10、丙烯酸树脂和酪素成膜的主要特点？溶剂性型成膜剂和水溶性成膜剂的成膜过程有何不同？为什么水溶性成膜剂在涂饰之前应检查皮革的吸收能力和润湿能力？(16分)

(1) 丙烯酸树脂和酪素成膜的主要特点？(5分)

丙烯酸树脂成膜主要特点是丙烯酸树脂综合性能好。包括粘着力强、成膜柔软性、延伸性、光泽、耐光、耐老化性能等都较好，但它属于热塑性树脂，冷脆热粘，不能打光。(3分)

酪素形成的膜粘合力强，光泽好，耐压、耐高温，可以熨烫、打光，具有优良的卫生性能。但成膜硬脆，延伸性小。(2分)

(2) 溶剂性型成膜剂和水溶性成膜剂的成膜过程有何不同？(6分)

溶剂型成膜过程是液体中的挥发成分(有机溶剂和稀释剂)的蒸发、膜结构的形成两个平行而且互相联系的过程。当成膜剂涂于皮革表面时，液态中大量的溶剂和稀释剂迅速挥发，成膜剂在薄膜表面上的浓度迅速增大，同时薄膜内部的溶剂向上扩散，在薄膜表面形成了一层溶剂的饱和蒸汽。成膜剂表面的薄膜先是粘性凝胶，而后是干性凝胶，此层凝胶随着挥发成分的减少而逐渐增加，使溶剂的蒸发除了要克服薄膜的扩散阻力外，还要克服凝固薄膜表面的阻力。最后是与成膜剂结合紧密的溶剂的挥发。(3分)

而水溶性的成膜过程是当成膜剂涂于皮革表面时，水分蒸发同时又被革表面吸收。因革纤维具有许多亲水基团，能与水发生水合作用，当水溶性成膜剂溶液渗入革内时，一方面，成膜剂可能与这些活性基团发生化学作用，结果使成膜剂沉积或凝聚在革纤维表面上，与此同时，水进一步向革纤维内部渗入。另一方面，由于革纤维和水迅速发生水合作用，使水溶液成膜剂溶液中的水减少，因此提高了革纤维之间成膜剂溶液的浓度和粘度，阻碍了成膜剂的进一步的渗透。(3分)

(3) 为什么水溶性成膜剂在涂饰之前应检查皮革的吸收能力和润湿能力？

因水溶性的成膜剂涂于皮革表面时，成膜剂会随着水一起进入革内，如果成膜剂进入革内过多，在皮革表面剩下很少，结果会使薄膜无光泽。所以革的吸收能力

和润湿能力对皮革表面上的成膜非常重要，因而，水溶性成膜剂在涂饰之前应检查皮革的吸收能力和润湿能力。（5分）

山东轻工业学院

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

A 卷评分标准

考试科目：制革化学

试题适用专业：皮革化学与工程

一、名词解释（每小题 3 分，共 24 分）

- 1、多肽：多个氨基酸通过肽键形成的大分子。
- 2、蛋白质的变性：是指由于物理、化学等原因导致的蛋白质构象的变化。
- 3、酶的活性中心：酶分子中与其催化作用有关的部分。
- 4、胶原的耐湿热稳定性：既收缩温度，胶原纤维在水中受热到一定温度就要自行收缩，这种产生变形的温度称为收缩温度。
- 7、氧配聚作用：配聚铬配合物在长期加热和静置过程中，一部分配聚羟基失去氢原子，配聚羟基变为配聚氧基，这种作用叫氧配聚作用。
- 8、管皱：是革的粒面层与网状层的连接严重削弱，甚至分离的现象，也可以说是严重的松面。
- 9、革的透水汽性：指水汽由湿度大的空气中透过皮革到湿度较少的空气中的能力。
- 10、颜色的浓淡：指物质吸收某一波长的量的多少。

二、问答题（共 126 分）

1、简述胶原结构的特点，说明鞣前准备各工序对胶原的影响。（15 分）

答：胶原分子是一个长 3000A，直径 15A，分子量约 30 万的细长棒状结构（3 分），它由三条等长左手螺旋多肽链组成，三条肽链同时向一共同轴盘绕成一细长超螺旋体（2 分），分子内每三个氨基酸残基中有一个甘氨酸，特殊顺序为甘-脯-Y，与高比例的极性基相隔，分子末端各包含两个赖氨酸衍生醛定位（2 分），棒状大分子聚集、错列四分之一重叠而成初原纤维（2 分）。

浸水

胶原纤维充水，（1 分）

浸灰碱、脱毛

膨胀、分散纤维，肽链之间交联键打断，释放出

	氨基酸 (3分)
软化	分解胶原, 分散纤维 (1分)
浸酸	分散纤维, 改变电荷 (1分)

2、猪皮组织构造有何特点? 如何改善其缺点? (15分)

答: (1) 粒面粗糙 (2分)

毛三根一组品字排列, 粒面乳头突起明显

改善: 充分分散纤维, 温度、pH 缓慢变化, 缓和中和、复鞣等 (1分)

(2) 部位差大 (2分)

厚度、编织、粒面差异大

改善: 加强局部处理, 如局部涂酶、碱, 片臀部, 削臀部, 臀部涂油等 (1分)

(3) 脂肪含量高 (2分)

皮下组织发达, 游离脂肪细胞多

改善: 加强去肉和化学脱脂 (1分)

(4) 肌肉组织和弹性纤维发达 (2分)

改善: 加强软化 (1分)

(5) 粒面层和网状层无明显分界, 毛贯穿始终, 纤维编织较紧密 (2分)

改善: 加强作软, 充分分散纤维 (1分)

3、说明脱毛浸灰时如何减少污染? (10分)

答: (1) 采取清洁化脱毛工艺, 如涂灰碱脱毛、硫化钠保毛脱毛、酶法脱毛等 (2分)。

涂灰碱脱毛即将灰碱配成一定浓度糊状液涂于皮的肉面, 使碱液透入毛根底部和表皮下层与角蛋白作用, 待毛和表皮松动后, 推去, 接着浸灰碱除去剩余的毛和表皮。此法可减少硫化物和毛降解产物对环境的影响。

保毛法脱毛如色诺法和碱免疫法, 由于毛不溶解, 减少了由于毛的溶解产生的有机物, 而灰和碱都循环使用。

酶法脱毛即利用酶制剂破坏毛根底部表皮生发层和毛根鞘的粘蛋白和类粘蛋白, 削弱毛、表皮和真皮粒面层的联系而脱毛的方法。酶是无毒无害的, 所以无污染。(4分)

(2) 浸灰脱毛液的循环使用 (2分)

将脱毛浸灰废液收集、过滤、调节后重新用于脱毛浸灰,可大大减少硫化物污染。(2分)

4、如何提高铬的吸收率和减少铬的污染? (10分)

答:(1)提高铬的吸收率可采取高吸收铬鞣法即在鞣制后期加入二羧酸交联剂或多羧络合剂,或用含有二羧酸或多羧交联剂的高吸收铬粉在鞣制后期加入的方法(3分)。还可用高pH鞣制的方法,使铬鞣剂分子变大,增加多点结合,提高铬的吸收率。(3分)

减少铬的污染可通过提高铬吸收和少铬、无铬鞣实现(4分)

5、说明快速植鞣前为什么要进行预鞣和调节?鞣制后为什么要进行退鞣和漂洗? (10分)

答:快速植鞣多采用粉状栲胶直接加入,如果皮纤维未充分分散好,当鞣质微粒大于皮纤维间孔隙时,产生渗透压,皮脱水,发生表面过鞣或死鞣,所以要预鞣和调节(3分),目的是使胶原纤维进一步分散和初步定型,以增大纤维间空隙,使鞣质渗透道路畅通,利于渗透(3分)。

皮内和表面如果有过多的未结合鞣质,干燥过程中温度过高或速度过快会迁移到革表面产生裂面和反拷,还会氧化变黑(2分)。退鞣和漂洗一是除去表面过多的鞣质,防止成革裂面和反拷,二是使革颜色均匀、浅淡明亮(2分)。

6、用以下复鞣剂复鞣牛皮软鞋面革,要求强度好、粒面细致、革身柔软、不松面、染透染黑,对每种复鞣剂的特点、适用性加以说明,并对加入顺序进行说明(中间可插入必要工序)。

铬鞣剂,植物鞣剂,合成鞣剂,丙烯酸树脂鞣剂,氨基树脂鞣剂,戊二醛鞣剂。(15分)

答:铬鞣剂收缩温度高;各种物化性能好;增加正电荷、提高阴离子复鞣剂、染料、加脂剂结合;提高铬结合均匀性;丰满柔软弹性好等特点,可作为一主要复鞣材料(2分)。

植物鞣可增加丰满紧实度,具有填充作用,可减少松面,但用量多皮变硬,用少量(2分)。

合成鞣剂复鞣粒面细致，革身柔软，可促进其他材料分散和渗透，可用少量（2分）。

丙烯酸树脂鞣剂结合力强，具有填充和增厚性，但粒面易变粗，用量不宜过大（2分）。

氨基树脂鞣剂选择填充性好，可减少松面，低的收敛性，粒面细致，不降低柔软度，不影响染色，选用适量（2分）

戊二醛复鞣具有柔软、耐水洗特点，且不影响染色，用适量（2分）。

加入顺序：铬→戊二醛→氨基树脂、植物鞣剂、合成鞣剂→染色→丙烯酸树脂鞣剂（3分）

7、为什么铝鞣革不耐水洗、铁鞣革不耐储存？（10分）

答：铝配合物形成外轨型配位，能量高，不稳定，结合力基本上是静电引力，所以结合不牢（3分）；另外配合物分子小，多在四个核以下，交联少；三级水解常数接近，难配成高碱度鞣液；有机酸对其蒙固作用小，所以铝鞣革不耐水洗（3分）。

与胶原结合的铁盐在储存过程中在革中水分作用下慢慢水解产生酸，酸使胶原蛋白水解使革变脆（2分）；皮中结合的三价铁在储存过程中受到油脂等有机物的作用慢慢还原成无鞣性的二价铁，二价铁又在空气中氧的作用下变成三价铁，这种自发的氧化还原反应在革纤维上不断进行，使革纤维变脆，所以铁鞣革不耐储存（2分）。

8、解释加脂皮革出现“白霜”的原因。（共10分，每条2分）

答：（1）采用饱和脂肪酸化合物加油时，易于出现“白霜”，因它不与纤维结合，故能移到皮革表面，形成“白霜”。

（2）加脂剂组分中如果中性油多，乳化剂量少，则流动性强的中性油渗透到皮革表面形成“白霜”。

（3）与皮纤维结合力弱的加脂剂易于渗透到皮革表面形成“白霜”。

（4）皮革在贮存过程中，因乳化剂进一步与皮革结合，使被乳化了油脂脱离乳化剂游离出来而在皮革表面形成“白霜”。

（5）湿热的皮革在堆放时，易使油脂分解而引起“白霜”，同时潮湿的坯革被微生物侵蚀，也可能以“白霜”的形式出现。

9、铬鞣革染色之前为什么必须要进行适当的中和？鞋面革和服装革中和有何不同？如何检查中和程度？（15分）

1) 铬鞣革染色之前为什么必须要进行适当的中和？（5分）

因为铬鞣革的表面带正电荷，而酸性染料和直接性染料都带负电荷。（2分）铬鞣革正电荷越多，与染料吸附和结合越剧烈，很容易染花，特别是当各部位的酸度不一致时，更易造成染色不匀。而且，由于表面结合剧烈，往往达不到所要求的染色深度。因此，必须进行中和。（2分）但中和过度，直接性染料和酸性染料又难于着色，所以中和必须适度。（1分）

2) 鞋面革和服装革中和有何不同？（5分）

鞋面革：表面染色，中和程度要小，且有助于成革丰满、有弹性。pH值一般控制在：革表面为5.0，革内少于4.5。（3分）

服装革：染色要透，中和也要求深透，这也有利于提高成革的柔软性。一般皮革切口的pH值应控制在5.0-5.5的范围内。（2分）

3) 如何检查中和程度？（5分）

中和程度可用指示剂溴甲酚绿或甲基红滴在皮革的切口上来确定。（3分）

溴甲酚绿：3.8（黄）-5.4（绿）（1分）

甲基红：4.4（红）-6.2（黄）（1分）

10、聚氨酯和丙烯酸树脂成膜剂的主要特点是什么？丙烯酸树脂热粘冷脆的原因及解决的方法？乳液型成膜剂和水溶型成膜剂的成膜过程有何异同点（16分）

1) 聚氨酯和丙烯酸树脂成膜剂的主要特点是什么？（5分）

聚氨酯成膜剂的特点是涂层光亮、平滑、耐水、耐摩擦、耐热、耐寒、耐曲折，但卫生性能差。（2分）

丙烯酸树脂成膜的主要特点是综合性能好。包括粘着力强、成膜柔软性、延伸性、光泽、耐光、耐老化性能等都较好，但它属于热塑性树脂，冷脆热粘，不能打光。（3分）

2) 丙烯酸树脂热粘冷脆的原因及解决的方法？（5分）

丙烯酸树脂热粘冷脆的原因是由丙烯酸树脂的结构决定的。它是由很多链状分子构成的线形结构的聚集物。当温度高时，分子活化能增大，当温度升高到分子的热运动足以克服分子间的作用力时，分子链就开始相互滑动，而发生粘性流动，这时树脂变软发粘。相反，当外界温度下降到分子链不能运动时，树脂就失去了弹性一弯就断。（3分）

用交联剂（如 N-羟甲基丙烯酰胺）使线形分子链之间相互连接起来形成网状结构，各个分子链就不能自由运动而只能作一些相对运动。（2 分）

3) 乳液型成膜剂和水溶型成膜剂的成膜过程有何异同点（6 分）

乳液型成膜剂和水溶性成膜剂的成膜过程的相同点是，都有水分的蒸发、水与皮纤维结合。（2 分）

不同的是：当水溶性成膜剂涂于皮革表面时，一方面，成膜剂与纤维上的活性基团发生化学作用，结果使成膜剂沉积或凝聚在革纤维表面上，与此同时，水进一步向革纤维内部渗入。另一方面，由于革纤维和水迅速发生水合作用，使水溶液成膜剂溶液中的水减少，因此提高了革纤维之间成膜剂溶液的浓度和粘度，阻碍了成膜剂的进一步的渗透。（2 分）

而乳液型的成膜不是由于升高粘度引起的，而是由于水分离开分散体系，使聚合物乳液的浓度提高，而大部分聚合物乳液在固含量浓度达到 66%时会凝聚，迅速的凝聚及颗粒的挤压变形，互相连接形成连续均匀的薄膜。（2 分）

山东轻工业学院

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

B 卷评分标准

考试科目：制革化学

试题适用专业：皮革化学与工程

一、名词解释（每小题 3 分，共 24 分）

- 1、肽键：一个氨基酸的羧基与另一个氨基酸的氨基脱去一分子水生成的酰胺键
- 2、纤维织角：生皮纵切面上纤维束与水平面所夹的角的大小
- 3、辅基：结合酶中辅助因子如果与酶蛋白结合很牢不易分离的叫辅基
- 4、半胶体：低浓度具有真溶液性而高浓度有胶体性质，这样的溶液叫半胶体
- 5、非鞣质：水溶物中不具有鞣性的物质
- 6、松面：革的粒面层纤维松弛（密度降低）或粒面层与网状层的连接被削弱甚至两层轻微分离的现象。
- 7、散光：将革拉伸，引起涂层颜色变浅的现象。
- 8、颜色的浅色效应：分子结构不同，它们的激化能也不相同，即被吸收的光的波长也不同，从而表现出各种颜色。当分子的激化能由小变大时，吸收光的波长由长波向短波的方向移动，则成为颜色的浅色效应。

二、问答题（共 126 分）

- 1、比较胶原蛋白、角蛋白、弹性蛋白的氨基酸组成及特性。（15 分）

答：胶原蛋白氨基酸组成大部分为非极性氨基酸，甘氨酸占三分之一，脯氨酸、羟脯氨酸较多，极性氨基酸占四分之一（2 分）。胶原为白色、透明、无分支的原纤维，周围有粘多糖及其他蛋白组成的基质，胶原不溶于水，在酸碱中能结合酸碱产生膨胀、胶解或水解；盐可以使胶原脱水或膨胀；天然胶原对酶有很强的抵抗力，只有胶原酶才能水解胶原；胶原有一定耐湿热稳定性，在水中加热到 60 度左右发生收缩（4 分）。

角蛋白含较多胱氨酸，结构因含较多双硫键而显示出较高稳定性（2 分）。角蛋白不溶于水，在沸水中也仅微胀，可吸水，热水中毛可拉长，外力除去后，

可复原或出现超缩现象。耐酸作用强，耐碱作用差，对酶有一定抵抗力。可被还原剂、氧化剂、角蛋白酶水解（3分）。

弹性蛋白中非极性氨基酸占95%，其中甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、赖氨酸较多，所以反应能力差（2分）。弹性蛋白有弹性，分子呈无定型排列，受拉伸时变成定向排列；润湿时柔软有弹性，失水后变硬脆；耐湿热稳定性大，水煮不成胶；在酸碱中不分解、不膨胀，易被弹性蛋白酶水解；纤维细小不成束，但可以互相交联成树枝状。（2分）

2、山羊皮组织构造有何特点？生产中容易出现的问题及如何改善。（15分）

答：构造特点：（1）粒面较细，有特殊花纹，粒面基本无皱折；（2）两层分界明显，两层联系比绵羊皮紧，纤维束较绵羊皮粗壮紧实，纤维多呈水平波浪型；（3）脂肪含量少（4）部位差较大，颈背部毛孔、粒纹粗，厚度大（每条2分）。

生产中易出现的问题及改善（1）由于纤维走向平行于背脊线，易出现皮形变长和竖条纹。生产中避免长时间转动，加强横向伸展（2分）。

（2）易出现背脊部厚、背脊线明显、部位差大的问题。生产中用两种浓度灰碱液涂灰，背脊部涂高浓度的；片、削背脊部，减小部位差（2分）。

（3）另外易出现粒面粗糙、革身丰满性差等问题。生产中加强纤维分散，加强复鞣填充，增加革丰满性；温度 pH 缓慢变化，缓和浸酸，低碱度铬鞣，低收敛性复鞣剂复鞣，整理中采用真空干燥、机械平展、打光、抛光、熨平等措施，使粒面细致（3分）。

3、保毛浸灰碱脱毛有何优点？举例说明其工艺过程。（10分）

答：主要优点是减少了由于毛的降解导致的废液 COD、BOD、总氮量、总固体、悬浮固体量，大大降低了污染（4分）。

如色诺法：先浸 NaHS；再洗去毛和皮表面的 NaHS；再漂洗，用漂白粉氧化除去毛上残留的 NaHS；加石灰粉使皮内 pH 达 12 以上，增加 NaHS 还原性，破坏毛根、毛根鞘，松动毛，转动毛，转动下毛脱落

或碱免疫法（Blair Hair 法）：（1）石灰对毛进行免疫（2）加 NaHS 松动毛根（3）水洗除毛（4）浸灰碱除去残留小毛（6分）

4、为什么铬鞣革耐水洗且有很高的耐湿热稳定性而铝鞣革不是？（10分）

答： 铬鞣革

 铝鞣革

（1）铬形成内轨型共价配位，结合牢固（2分）；

铝配合物形成外轨型配位，能量高，不稳定结合力基本上是静电引力，所以结合不牢（2分）；

（2）配合物分子大，4-8个铬较多，交联多（1分）；

配合物分子小，多在四个核以下，交联少（1分）；

（3）三级水解以一级为主，碱度易提高（1分）；

三级水解常数接近，难配成高碱度鞣液；（1分）

（4）有机酸对其蒙圈作用大（1分）

有机酸对其蒙圈作用小（1分）

5、鞣质微粒的结构怎样？为什么它具有稳定性？（10分）

答：结构： $\{[TH]m.nT^{(a+n-k)H^+}\}kH^+ aR^-$

or 画出示意图（4分）

稳定性原因：（1）水合作用，极性基与水形成氢键，鞣质微粒周围形成一水合层，使其分散水中（3分）。

（2）微粒带电，同种电荷排斥，阻止了鞣质微粒的相互结合（3分）。

6、为什么要进行复鞣、中和？现用铬鞣剂 KMC（碱度 38%）4%、植物鞣剂 Mimosa 2%、丙烯酸树脂鞣剂 RE 2%、氨基树脂鞣剂 Relugan D 2%复鞣铬鞣革，用 PAK 3%、 $NaHCO_3$ 3%中和，染料 4%染色，写出复鞣、中和、染色加料顺序并加以说明（15分）。

答：单独的鞣剂鞣革都不能满足需要，复鞣是对主鞣的补充和加强或赋予成革某些特殊性能。复鞣的作用（1）提高革的化学稳定性（2）改善身骨和粒面（3）有利于后续操作（4）弥补坯革缺陷（5）赋予革某些特殊性能。（5分）

中和的目的是（1）去掉革中的游离酸，使革耐储存。（2）降低革的表面正电荷，减缓后续操作中阴离子材料对革的结合。（2分）

工艺：KMC 4% → PAK 3% → $NaHCO_3$ 3% → Relugan D 2%、Mimosa 2% → 染料 4% → RE 2%（4分）

铬鞣革带正电，先用带正电的铬鞣剂复鞣，再用碱性缓和的合成鞣剂 PAK 中

和，再用 NaHCO_3 中和，再用带负电的氨基树脂鞣剂和植物鞣剂复鞣，丙烯酸树脂鞣剂因为有败色作用，先染色再用它复鞣。（4分）

7、合成鞣剂分哪两类？各类的特点？在植鞣上有何应用？（10分）

答：分代替型和辅助型，代替型分子中酚羟基比较多，磺酸基比较少，分子量较大，pH 较高（3.1-3.8），鞣性较好，能与胶原大量结合（3分）。辅助型本身无鞣性，不能单独鞣革，分子量小，亲水性好，分子中磺酸基较多，酚羟基较少，pH 较低（1.5-2.4），与胶原结合力弱（3分）。

在植鞣上的应用：（1）预鞣，可降低植鞣剂对皮表面的亲和力，防止死鞣，使鞣制均匀，粒面细致、紧实，颜色浅淡。（2）复鞣，能除去表面植物鞣剂，防止氧化发黑，使成革丰满、手感好，颜色浅淡。（3）漂洗，使颜色浅淡，增加耐光性。（4）作为鞣液添加剂，减少沉淀，降低收敛性。（各1分）

8、为什么未经加油的皮革干后僵硬，而加油后皮革柔软耐折？（10分）

（1）因为干燥在脱去革内多余水分的同时，会引起纤维脱水，使纤维大分子间距减少，纤维分子上活性基团之间的相互作用，使纤维与纤维相互粘结；（4分）

（2）另外，皮内鞣剂、染料的活性基团进一步与纤维的结合，产生的附加力的共同作用的结果，降低了纤维之间的可移动性，即相对滑动性能差，所以未经加油的皮革干后僵硬。（4分）

（3）而经过加油后，各个纤维被有润滑作用的油脂包围起来，减少了纤维间的相互作用，增加了纤维之间的可移动性，从而使皮革变得柔软耐折。（2分）

9、铬鞣革用酸性染料染色时，为什么前期加碱而后加酸？（15分）

（1）铬鞣革带正电荷，而酸性染料在水溶液中水解生成带负电荷的色素阴离子（ D-SO_3^{2-} ）。因而染料和皮胶原之间存在较强的静电引力，再加上氢键和范德华力的作用，使二者吸附、结合速度较快，易于造成染色不匀。（5分）

用酸性染料染色前期加碱有利于渗透。因为加碱有利于 D-SO_3^{2-} 的生成，而 D-SO_3^{2-} 扩散度高，不呈聚集态，有利于渗透、匀染性好；（2分）

另外加碱可以减少胶原纤维上的正电荷的数量，使静电引力减少，有利于渗透。（3分）

后期加酸有利于染料与纤维的结合。因为加酸可使纤维表面的正电荷增加，促

使染料与纤维的结合；(2分)同时， $D-SO_3^{2-}$ 在酸的作用下，形成色素酸($D-SO_3^2H$)，而 $D-SO_3^2H$ 具有聚集倾向，有利于上染。(3分)

所以，用酸性染料染色前期加碱有利于染料向皮内渗透，后期加酸有利于染料与纤维的结合。

10、丙烯酸树脂和酪素成膜的主要特点？溶剂性型成膜剂和水溶性成膜剂的成膜过程有何不同？为什么水溶性成膜剂在涂饰之前应检查皮革的吸收能力和润湿能力？(16分)

(3) 丙烯酸树脂和酪素成膜的主要特点？(5分)

丙烯酸树脂成膜主要特点是丙烯酸树脂综合性能好。包括粘着力强、成膜柔软性、延伸性、光泽、耐光、耐老化性能等都较好，但它属于热塑性树脂，冷脆热粘，不能打光。(3分)

酪素形成的膜粘合力强，光泽好，耐压、耐高温，可以熨烫、打光，具有优良的卫生性能。但成膜硬脆，延伸性小。(2分)

(4) 溶剂性型成膜剂和水溶性成膜剂的成膜过程有何不同？(6分)

溶剂型成膜过程是液体中的挥发成分(有机溶剂和稀释剂)的蒸发、膜结构的形成两个平行而且互相联系的过程。当成膜剂涂于皮革表面时，液态中大量的溶剂和稀释剂迅速挥发，成膜剂在薄膜表面上的浓度迅速增大，同时薄膜内部的溶剂向上扩散，在薄膜表面形成了一层溶剂的饱和蒸汽。成膜剂表面的薄膜先是粘性凝胶，而后是干性凝胶，此层凝胶随着挥发成分的减少而逐渐增加，使溶剂的蒸发除了要克服薄膜的扩散阻力外，还要克服凝固薄膜表面的阻力。最后是与成膜剂结合紧密的溶剂的挥发。(3分)

而水溶性的成膜过程是当成膜剂涂于皮革表面时，水分蒸发同时又被革表面吸收。因革纤维具有许多亲水基团，能与水发生水合作用，当水溶性成膜剂溶液渗入革内时，一方面，成膜剂可能与这些活性基团发生化学作用，结果使成膜剂沉积或凝聚在革纤维表面上，与此同时，水进一步向革纤维内部渗入。另一方面，由于革纤维和水迅速发生水合作用，使水溶液成膜剂溶液中的水减少，因此提高了革纤维之间成膜剂溶液的浓度和粘度，阻碍了成膜剂的进一步的渗透。(3分)

(3) 为什么水溶性成膜剂在涂饰之前应检查皮革的吸收能力和润湿能力？

因水溶性的成膜剂涂于皮革表面时，成膜剂会随着水一起进入革内，如果成膜剂进入革内过多，在皮革表面剩下很少，结果会使薄膜无光泽。所以革的吸收能力

和润湿能力对皮革表面上的成膜非常重要，因而，水溶性成膜剂在涂饰之前应检查皮革的吸收能力和润湿能力。（5分）