

增訂化學工業大全

(25)

皮 革 工 業

清水誠原著
阮覺施原譯
呂克明補譯修訂

商務印書館出版



增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間澈底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

目 次

第一章 緒言	1
第二章 鞣皮之目的及其意義(附皮革之利用表)	5
第三章 製革原料皮之貯藏法	7
第一節 鮮皮之處理法	8
第二節 乾皮之處理法	8
1. 無鹽乾皮	8
2. 加鹽乾皮	8
第三節 其他貯藏法	9
1. 浸酸法	9
2. 蠟醛液法	9
3. 食鹽昇華物法	9
4. 食鹽氟化鈉法	9
第四章 原料皮之損傷	11
第五章 皮之組織	14
1. 四肢動物皮之截面數例	14
2. 魚皮之截面	15
3. 粒面之花紋	15
4. 皮之各部位之名稱	19
第六章 皮之化學的組成	21
第一節 清蛋白質及血球蛋白質	28
第二節 黏液質	29
第三節 體表色素蛋白	31
第四節 角質蛋白	32

第五節 彈性蛋白	34
第六節 網素組織	36
第七節 粒面外表之蛋白質	37
第八節 生膠質	37
第九節 脂肪成分	41
第十節 無機物	43
第七章 生膠質之等電位點	45
第一節 等電位點之意義	45
第二節 生膠質粉末之製造	46
第三節 等電位點之決定	47
第八章 單寧(鞣質)之化學	53
第一節 單寧之生成及單寧原料數例	53
第二節 單寧之有機化學	55
第三節 天然單寧之分類	58
第四節 合成單寧之分類	63
第五節 兒茶酚或兒茶素之分類	66
第六節 單寧之物理化學	67
1. 單寧溶液之電位差	68
2. 單寧之等電值點	70
3. 單寧溶液之沈澱	70
第九章 單寧之提出	75
第一節 循環式提出法	75
第二節 真空式提出機	76
第三節 單寧提出量與溫度之關係	77
第十章 皮革工業用水	82
第十一章 鞣皮	84

第十二章 皮之浸水	86
第一節 生皮之浸水	88
第二節 鹽皮之浸水	90
1. 鹽生皮之浸水	90
2. 鹽乾皮之浸水	90
第三節 乾皮之浸水	91
1. 使用鹼之膨脹法	92
2. 使用酸之膨脹法	95
3. 酵素法	96
第十三章 浸灰及脫毛	97
第十四章 削肉及伸展裸皮	104
第十五章 脫灰	107
1. 胰酵素所引起之彈性蛋白纖維之水解與 pH 值之關係	109
2. 時間之影響	110
3. 濃度之影響	110
4. 氯化銨之影響	111
5. 生膠質纖維之消化	111
6. 蛋白分解酵素作用前後之生皮組織之比較	113
第十六章 磨面	114
第十七章 酸膨化及浸酸	115
第十八章 單寧鞣革法	121
第一節 單寧鞣革法之理論	121
第二節 單寧革暗色化之理論	122
第三節 單寧鞣法	123
1. 靴面革及袋料革之製造	124
2. 多脂牛革之製造	126
3. 皮帶革製造	127
4. 底革之製造	129
第十九章 鉻鞣革法	137

第一節 鉻鞣法之沿革	137
第二節 鉻鞣皮之理論	138
第三節 鉻鞣法	139
1. 一浴法	139
2. 二浴法	143
3. 魚白色鉻革之鞣法	144
第四節 鉻鞣工程中所發生之諸障礙	146
第五節 鉻鞣革之中和度對於加脂工程之影響	148
第六節 鉻鞣革廢屑之利用法	149
第七節 鉻鞣法與單寧鞣法之比較	149
第八節 一浴法所用鉻液之製造法	151
1. 由硫酸與硫代硫酸鈉之作用所得重鉻酸鉀之還原	151
2. 由糖蜜作用所得重鉻酸鉀之還原	152
第九節 單鉻鞣液之計算	154
第十節 單鉻鞣液之鹼度	155
第十一節 鉻之定量法	156
1. 在鹼溶液中用溴水以行氧化而用硫氰化鉀以除去過剩之亞溴酸法	157
2. 沈澱數	158
第十二節 鉻鹽之諸性質	158
第十三節 鉻鹽之鹼度及吸着量	172
第十四節 溫度對於皮質吸鉻之影響	173
第十五節 氫氧基酸鹽在鉻鞣中之影響	174
第十六節 鉻吸着量與時間之關係	175
第十七節 鉻液濃度對於鉻吸着之影響	178
第十八節 中性鹽對於皮質吸着鉻鹽之影響	181
第二十章 乾燥及整理工程	185
第二十一章 削革之目的及修裏機	191

第二十二章	刮革之目的及刮革機	194
第二十三章	厄波式磨裏及刷革機	197
第二十四章	撐張塗光澤劑及研光工程	198
第二十五章	水壓式壓花及熨燙精製機	202
第二十六章	革之平面積測定機	205
第二十七章	市售革之分析結果	207
第二十八章	革之物理性質	212
第二十九章	毛皮製造法	215
第一節	鞣毛皮法	215
第二節	毛皮染色前之工程	216
第三節	毛皮之媒染	217
第四節	毛皮肉面之染色	219
第五節	毛皮染料(Ursol)與酸性或鹼性染料並用時之情形	220
第六節	萊布暨希地方之毛皮工廠	221
第三十章	充革(人造革)	223
第一節	充革工業上所用硝化纖維素之溶劑	223
第二節	充革所用之硝化纖維素柔軟劑	225
第三節	充革製造工程	225
第四節	硝化纖維素溶劑之收回	230
第五節	對於充革之物理的試驗	231

皮革工業

第一章 緒言

現代吾人之生活狀態，不過爲原人生活形態之延長而已。獸皮製之衣服及床褥、容器、武具等之大部分，乃原人之生活必需品，而爲今日吾人所仍在使用者也。其不同點，要不過在製革術、生產方法等之優劣，而其目的之所在，今固猶昔也。今日之革(leather, Leder)，雖因漆料之進步，所得製品有與自然之革相距甚遠之感，其滋味之日見減退，其與各種人造革之互相日趨接近，此固爲好新驚奇之時代所要求。然自有史以來，迄於今日之鞣製術，雖因各民族而有多少之出入，然就大體而言，則其製造工程，要皆有一貫之處，而其所用之方法亦頗近似，不過其一則用原始的手工操作方法，其他則於利用現代的機械力之外，尚採用化學的最新方法耳。

換言之，吾人今日在鞣製甫畢之後，爲謀長期保有革之柔軟性起見，雖尚施以加脂之手續，然今日加脂之應用膠體化學之學理，而謀油之乳化，則非原始方法所能夢見，此卽科學方法與原始方法大相逕庭之一例。雖然，時至今日，亦尚有因皮革之種類不同，而仍舊使用天然油脂無須乳化者，此則饒有興味之問題也。吾人今欲知鞣皮工業發達之跡，雖可由古墳墓之發掘物，古寺院之壁畫，及其他聖經等書籍中，而察知其一部分，而同時因在今日與原人生活營近似生活樣式之民族間，尚留存有原始鞣皮法，故吾人藉此亦得而觀察其一般也。

今日日本北海道之土人，尙用特殊之方法，使鮭魚之皮變爲柔軟之物，以供日常生活之用。基利亞克族擅於製造馴鹿毛皮之技術，以此製袋而以毛部爲裏，伏於其中以作安眠之具，愛斯基摩族 (Eskimos) 在鞣製毛皮之時，輒以齒嚼皮，利用口中所存之酵素等作用而得革。在中國北部，或利用明礬以製毛皮，或利用乾草之煙，藉其中所含有之蛋白凝固物質以製革。在南美印地安族之間，則盛行利用動物性脂肪及腦漿之簡單鞣法，此法在日本今日亦尙爲鞣製鹿皮之一方法，吾人從其性質上而言，可稱之爲脂肪蛋白鞣法也。

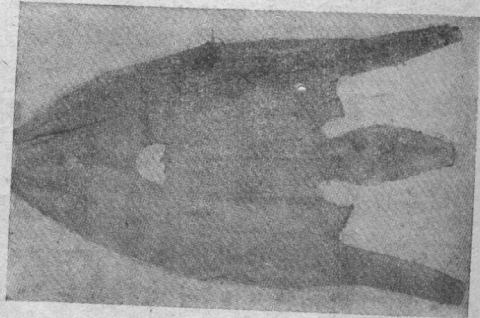
至於蒙古地方所特有之乳汁鞣法 (Milchgerbung)，著者以爲須稱之爲乳酸法 (Milchsäure Pickel)，方爲適切；此與今日銘鞣法中所用之浸酸法 (Pickel)，同屬一理。因酸敗之乳汁中，存有多量之乳酸，故此種乳酸，結果使皮組織發生膨脹作用 (Quellung)，再加以防膨化劑 (Entquellungsmittel)，皮則變薄，然後揉之，遂軟化矣。

日本所謂姬路白靱者，此乃極其幼稚之方法，其法乃將菜油作爲鞣皮工程中之軟化劑，不用手揉而代以足揉輓之，然後時時曝於日光之下，使其充分氧化而得所謂白色之白靱革。此種製法，竟知利用太陽光線中之紫外線之作用，以今日之學理而言，實令吾人不得不嘆服人智之偉大也。

著者昔日旅行上拜遏龍及智羅爾地方之時，曾見該地之住民經營半遊牧之生活，將其自己狩獵所獲之羚羊皮，用油鞣製法，製成若輩所特有之短袴及上衣，以供一般服飾之用。夙負盛名之所謂俄羅斯革者，乃俄國所發明之特殊革，其法係用從密生小松樹皮所提出之單寧以鞣皮成革，然後以從白樺所得之漆油處理之者，其防水性之大，著者亦驚嘆不置者也。次於油鞣法者，當爲植物鞣法。此乃以樹木之葉、果皮、樹皮、樹根等所含有之單寧以鞣製之方法，是則利用單寧酸對於蛋白之凝

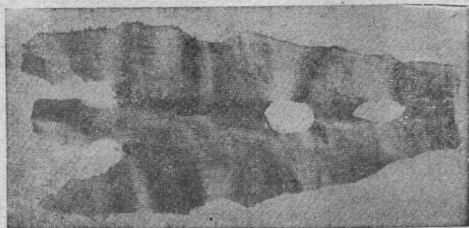
固性者也。

至若植物鞣法中所使用之單寧，亦因地方之關係而各有不同，如在熱帶地方，則用檳榔膏 (gambier) 等，在意大利地方，則用鹽膚木 (sumach)，在德國則用柏樹皮 (Eichenrinde)，在南美則用 quebracho，此皆得而推知之事也。脂肪鞣法 (Fettgerbung) 與植物鞣法 (Pflanzliche Gerbung)，似皆為相當遠古以來所用之方法，乃數千年以後之今日，尙仍舊貫而襲用之，此則殊堪驚歎之事也。爾後尙有所謂明礬鞣法 (Alaungerbung) (De la Lande, L'art du tanneur, Descriptions des Arts et Métiers, 1764) 者，說者謂係由 Sarazenen 輸入於西班牙之方法，并謂此種方法，後更由西班牙而擴張至全歐洲。在中國則尙有自古沿用之所謂礬硝鞣法，此乃利用硫酸鈉及澱粉，或含有硫酸鈉之泥土以鞣革者，而此種泥土之成分，似無妨認定含有明礬在其中也。是以東方與西方，孰為礦物鞣法之先驅，尙有疑問？然而此種鞣法，在歐洲之起源於十七世紀末葉，則似為確定之事實。

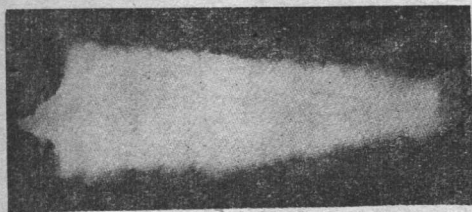


第1圖 青礬革(單寧鞣)

其後鉻鞣法 (Chromgerbung) 及鐵鞣法 (Eisengerbung) 之研究，盛極一時，鉻鞣法遂成為現代礦物鞣法之代表方法。而日新月異，後又有蟻醛鞣法 (Formaldehydgerbung)，醌鞣法 (Quinone Gerbung) 等之研究，迨至一九一一年，斯梯阿斯尼 (Prof. E. Stiasny) 氏又發明所謂合成單寧 (Neradol D) 者，於是此方面之研究，爾後遂益趨旺盛矣。



第2圖 鱷革(鉸鞣)

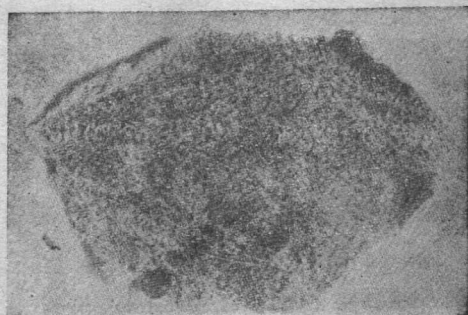


第3圖 水禽類毛皮(油鞣)

吾人如欲將鞣皮工業就時代而分類之，似可將自太古時代至十七世紀末葉為止之期間作為第一期，而將爾後迄至現在之期間作為第二期。關於鞣皮理論雖尚多未

明之事實，然因膠體化學等日有進步，故余信此種疑難，今後當可逐漸得其解決也。

今日尚有夥多之皮類，可用以為製革之主要原料，而卻為人所放棄，未得有相當之利用者，水產魚皮，水禽類羽毛皮，以及動物之胃等，即其例也。至若中國興安嶺山脈、陰山山脈、天山山脈附近之處所產之受蟲害侵犯之劣等牛馬皮，亦殊當研究其有效之利用法者也(參觀第1圖～第4圖)。

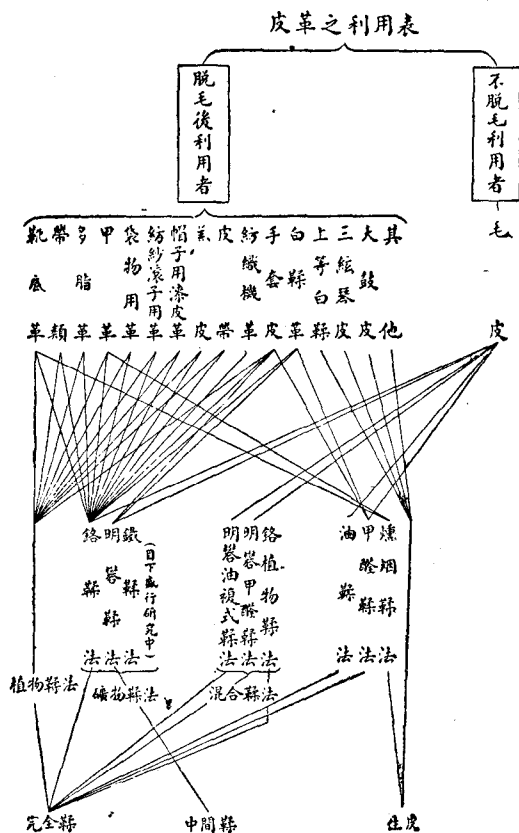


第4圖 牛胃之內面(鉸鞣)

第二章 鞣皮之目的及其意義(附皮革之利用表)

鞣皮 (dressing, tanning, Gerbung) 之目的，在將生皮施以理化學之作用，而除去其組織中所含有之大部分之水分，令其在微生物最易發育之條件下，再行吸收濕氣，亦無腐敗之虞；縱充分乾燥之，亦不似普通生皮在充分乾燥時有硬化之虞；且令其因各種用途之不同，而保有柔軟性、硬彈性、強韌性、通氣性及防水性等之一部，而使之變化為富於耐久力之物質，即所謂革也。換言之，所謂鞣皮者，乃使生皮變化，而為不腐敗之物之謂也。

而為謀達到此種目的起見，自須施行種種工程，如從生皮中除去其不能作為革用之成分。反之，又須賦與鞣製所不可或缺之鞣劑，皆此種工程中之事，此即所謂鞣皮法者是也。雖然，亦有施以一時的防腐，使之一見似革，而實則不能稱之為真革者。如將皮浸漬於硫酸與食鹽之混合水溶液中，而使之充分乾燥者，即其例也。若吾人將在該種溶液中所處理之皮，長時間浸漬於水中，使之再還原而為生皮之狀態，而在適溫適濕之下，受有一定時間之微生物或酵素作用時，此種貌似之革，遂發生腐敗之現象或起水解之作用。然苟果能鞣皮成革，則無此事矣。換言之，苟將生皮用植物性單寧或鉻鹽等處理之時，則能得真正之鞣皮。生皮所含有之水分約為 72%，鞣製之革所含有之水分約不過 14% 而已。故由一種見地而言，鞣皮實可視為伴有脫水 (dehydration) 之作用，遂有主張脫水說者。又就膠體化學的見地考察之時，則因構成皮者為蛋白，故為兩性體。因是皮與植物性單寧即陰性膠體之間，發生電的中和現象，而蛋白即行沈澱，其產物即革是也。此時皮與陽性膠體鉻鞣劑之間，雖呈與前者正相反對之現象，然其結果則同，仍能由此而得革，吾人姑稱

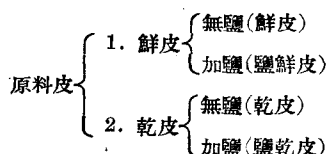


此爲離子(ion)說可也。

此外尚有氧化說。油鞣法及醃鞣法卽其例也。惟此等鞣法，得視鞣劑之種類如何，而有種種之說明，今日尙無定說耳。

第三章 製革原料皮之貯藏法

製革原料，細別之雖有原料皮、用水、鞣劑、油、染料、及光澤劑等多種，然其中尤其是原料皮為該種工業之主要原料，此種主要原料與副原料之用水及鞣劑等，實在該種工業中占極重要之地位。且因原料皮之主要生產地及消費地互相隔絕之故，原料皮之貯藏法(Konservierung der Rohhaut)，遂成為當然發生之問題。為謀對於遠地輸送防止原料皮之腐化起見，從來諸家已發明種種不同之方法，今吾人由經濟的意義及鞣皮化學之見地觀之，實最饒興味之問題也。製革用原料皮之最良者，首當推剝皮後所隨即取來之最新鮮之生皮，此固無待贅言者。唯在遠地輸送之時，則將生皮中所含有約 72~73% 之水分之大部分脫水後，再行包裝發送，乃屬必要之手續。為謀達到此種目的起見，宜在剝皮之後，隨即以削肉機械或以某種可代此用之手工，除去其日後成革時所不必要之肉塊、脂肪塊等，并宜以水洗去血液漿液等，儘量輕減腐敗之根源後，再用最經濟且最簡單之方法脫水而輸送之。此方法有二：其一為鹽藏法，其他為乾燥法。是以如將原料皮列表區別之時，則可得如下之分類：



如上所述，無論在何種情形之中，皆要求原料皮商人之商業道德，認為原料皮商人應在剝皮後除去不必要之物質，并竭力設法斷絕微生物發育之根源，然後售之製革業者。然因皮革之買賣，原係以重量及面

積爲標準，故彼輩貪圖小利之原皮商人，爲恐削肉之結果，招致重量之減輕，及水洗去可溶性蛋白與所附着之污物等之結果，招致重量之減少，遂不唯不施行此等非實行不可之必要的作業，且事實上在許多地方，輒不惜出於奸計，故意塗抹土塊等於原料皮上，以圖增加重量，且隱蔽蟲害、剝傷、火傷等。是以吾人當極力排擊此等無道德之徒，而謀爲製革業者獲得容易鑑定原料皮之方法，斯則可期原料皮之盡爲佳質物也。

第一節 鮮皮之處理法

將鮮皮 (green hide, Grünhäut) 用流水洗滌數小時，而除去其血液污物等，然後施以打椿作業，而除去其肉塊脂肪塊等。於是遂將皮張於清潔之底板 (木板或水泥製) 上，將其肉面充分施加食鹽，而行脫水操作，此之謂頭次鹽。隨後又施以二次鹽，且於必要時，并施以三次鹽。然後將皮折疊堆積而貯藏於暗、冷、乾燥之室。此時各種可溶物質，遂溶解而去；所謂鹽藏皮者即此也。

第二節 乾皮之處理法

1. 無鹽乾皮 (Das Trocknen, dry hide and skin) 在南美、印度、爪哇、及中國等，便於乾燥之熱帶地方或其隣接地方，輒將生皮曝於日光之下，而行無鹽乾皮法。此種無鹽乾皮法，雖可節省食鹽及輸送費等，然亦有伴在乾燥中發生腐敗或生出焦皮等缺點。且在製革工程最初所當行之水漬作業之中，不特使其復歸於鮮皮 (green hide) 之狀態時，發生極大之困難，且在夏期濕度甚高之地，黴菌極易發育，貯藏中每易因此以招損害，此種損害，復益以因昆蟲所蒙之損失，實爲一可懼之事。

2. 加鹽乾皮 (Das Salzen, drysalted hide and skin) 凡皮之先行加鹽而貯藏，然後脫除水分而乾燥之者，謂之鹽乾皮。朝鮮所產之牛

皮屬於此種，是乃優良之原料皮也。此外印度所產之牛皮中，亦有屬於此類者，唯因所使用者為下等之鹽，故其牛皮亦視朝鮮牛皮有遜色。而尙有一極可憾者，即在旅行該地之時，輒見牛體之全身施有裝飾之烙印是也，此等牛皮作為原料皮時之價值如何，固不俟論而彰彰明甚。

第三節 其他貯藏法

1. 浸酸法 (Das Pickeln, pickling) 此乃脫毛皮之貯藏所用之方法。其法係將裸皮用硫酸或鹽酸與食鹽之混合溶液處理之，如使用 $1\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\% \text{NaCl}$ 之溶液，即此種處理法之一例也。此種方法於貯藏綿羊裸皮時多賞用之，此法能使原料皮易於鑑別，唯購入者之預知在脫毛等等工程之上，曾經施行何種事前處理一事，對於該皮購入後之鞣皮工程上，實有重大之關係，是以販賣者關於此事實有載明之必要。

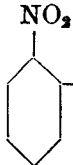
2. 蟻醛液法 (Konservieren mit Formaldehyd) 以此處理鮮皮時，皮質蛋白發生凝固現象，於是遂施行所謂蟻醛液鞣法，其鞣皮程度之如何，乃與蟻醛用量之增加成正比例。故凡用此種方法處理之皮，雖施以石灰漬法或石灰還原作用，亦不能使皮還原而為鮮皮之狀態，故其為不足推許之方法，已屬甚明。然南美所產之牛皮，有使用此種極稀薄之溶液者，則又無可否定之事實也。考製革業者對於脾脫疽菌 (Bac. anthracis) 所招致之脾脫疽 (Milzbrand)，最為恐懼，是則蟻醛液法當可作此種防疫之一助耳。

3. 食鹽昇華物法 (mit Kochsalz und Sublimat) 此乃將鹽藏皮更施以鉍 (Bismut) 處理之方法，其使用量為 $1 \text{ kg. Sb}/2500 \text{ kg. Häute}$ 。

4. 食鹽氟化鈉法 (mit Kochsalz und Natriumfluorid) 此為羅馬那及巴爾德拉哥 (C. Romana and G. Baldracco) 兩氏研究之所得，

由 15% NaCl + 1% NaF 而成。

5. 其他如食鹽 (NaCl) 與二氧化硫 (SO₂) 溶液, Cu ((NH₃)₄SO₄),

HgI₄K₂, HgOHCHN,  O·HgOH, 苯酚 (Phenol), 甲酚 (Kresol),

來蘇爾 (Lysol, Kresol Seifenlösung), 次氯酸鈉, 砷酸等, 亦爲人所利用。