

吴锦枫 编
张西林 校

TS5
0605

制革脱毛

浅说

zhigetumao
qianshuo

轻工业出版社

制革脱毛浅说

吴 锦 枫 编

张 西 林 校

轻工业出版社

制革脱毛浅说

吴锦枫 编

张西林 校

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张: 3 ⁴/₃₂ 字数: 66千字

1982年4月 第一版第一次印刷

印数: 1—5,000 定价0.31元

统一书号: 15042·1688

前 言

制革脱毛是整个制革生产的重要工序之一。脱毛工艺掌握是否适当，对成革质量影响极大。

近年来，通过广大制革工作者的共同努力，皮革的生产技术发展很快，脱毛工艺也有很大进展。传统的脱毛工艺是灰碱法，最近几年酶法脱毛工艺经过试验和生产实践，已逐渐普及推广到猪皮的各个不同的品种。氧化脱毛工艺投产至今，在牛面革质量上也有它的独特之处。各地在进行制革脱毛工艺的试验和生产上，创造了很多经验。为了把这些有益的经验收集起来，便于共同研究，进一步提高制革脱毛工艺的技术水平，为实现皮革工业现代化作出贡献，故编写了本书。

本书分为两章，第一章叙述了与脱毛有关的生皮组织结构及其化学组成。第二章除了一般介绍沿用已久的灰碱法工艺外，主要讨论酶法脱毛和氧化脱毛工艺。

由于编者对制革脱毛实践经验不足以及水平有限，因此书中难免有不少缺点和错误，希望广大读者予以批评指正。

吴锦枫

1981年1月

目 录

第一章 生皮的组织结构及其化学组成	(1)
第一节 生皮的组织结构	(1)
一、表皮层.....	(2)
二、真皮层.....	(3)
三、皮下组织层.....	(5)
四、毛的构造.....	(6)
第二节 皮的化学	(8)
一、生皮的化学组成.....	(8)
二、生皮蛋白质的组成.....	(8)
第二章 制革脱毛	(18)
第一节 碱法脱毛	(18)
一、碱法脱毛的目的及作用原理.....	(18)
二、碱法脱毛的影响因素.....	(20)
三、碱法脱毛的实际操作举例.....	(24)
第二节 酶法脱毛	(29)
一、酶.....	(29)
二、酶制剂的制备和使用.....	(40)
三、酶法脱毛工艺的优缺点和作用原理.....	(52)
四、影响酶脱毛的一些因素.....	(53)
五、酶法脱毛的操作实例.....	(66)
第三节 氧化脱毛	(70)
一、氧化脱毛的原理及优缺点.....	(70)

二、氧化剂亚氯酸钠的制备.....	(71)
三、氧化脱毛的控制因素.....	(87)
四、黄牛面革氧化脱毛的操作实例.....	(89)
第四节 关于脱毛工艺问题的探讨.....	(91)

第一章 生皮的组织结构 及其化学组成

由原料皮加工制成革，是一个复杂的物理、化学作用过程。制革脱毛也是一个物理、化学作用的过程，而且主要是化学处理过程。其中涉及到原料皮的组织结构和蛋白质化学，所以讨论制革脱毛，除了叙述脱毛工艺外，还应该简单的阐述一下生皮的组织结构和生皮的化学组成。

第一节 生皮的组织结构

从动物身上剥下的皮，称为生皮。因为它是制革的基本原料，所以又称为原料皮。

制革的原料皮除了极少量的鱼类及爬虫类的皮以外，主要是哺乳类动物皮。哺乳类动物皮的组织结构虽然各种皮在构造上各具特点，制成的革也各有其特性。在同一张皮上，因部位不同，制成的革质量上也有明显的差异，但总的说来，其组织构造基本上是一致的。

哺乳类动物皮的组织结构可分为两部分：覆盖在动物体的最外面的毛层部分称为毛被；毛被下面的部分称为皮层。皮层又可分为表皮、真皮和皮下组织三层。

一、表皮层

表皮在毛被的下面，真皮的上面，主要由上皮细胞组成。表皮的厚度随动物种类而差异。一般黄牛皮的表皮厚度约占全皮厚度的1~1.5%、猪皮约占2~5%、山羊皮约占2~3%、一般绵羊皮约占1.8~2.5%。在同一动物皮上，毛少的部位以及经常摩擦或承压的部位，例如耕牛的颈肩及脚掌的表皮，一般比其它部位的表皮相对的要厚一些。

表皮可分为四层，由上至下依次为角质层、透明层、颗粒层和生发层。

（一）角质层

角质层是表皮层的最上面一层。由于这层细胞距离真皮层最远，得不到营养和水分，所以这层细胞是衰亡的，没有生活力，最后变干角质化了。死亡了的角质化细胞再继续向上推移与皮层失去连接，就形成鳞片状的皮屑从皮上脱落。角质化了的细胞，其质干而硬，增强了对水、酸、碱、酶等化学物品的抵抗能力，因而对动物体起着保护作用。

（二）透明层和颗粒层

透明层和颗粒层依次在角质层之下，但这两层不似角质层、生发层分层明显，故不易区分。透明层细胞排列紧密，因其有许多光泽而透明的角质粒故名透明层。颗粒层则因其原生质干缩成为颗粒状故称颗粒层。

（三）生发层

生发层是表皮层的最下面的一层，由圆形细胞构成，其中含有色素和糖蛋白等物质。因为这层紧靠着真皮层，可以从真皮中吸取营养和水分，所以这层细胞生活力很强。由于生发层的细胞分裂繁殖，新细胞不断产生，老细胞逐渐向上

推移，故形成以上各层。

表皮虽然很薄不能制革，在准备工段中又必须将它除去，但它还是生皮的重要组成部分。当表皮受损伤时，细菌容易透入而造成掉毛、皮质腐烂。据报导，在酶脱毛时猪皮表皮具有很好的保护作用。凡是表皮完整的地方，由于它的抗酶作用，使酶开始时只能从肉面透入。这样，酶对粒面浅层接触时间较短，对这里胶原纤维的袭击作用不大，从而避免了这里可能出现的松面现象。所以不论在动物生活时期、屠宰开剥、加工干燥、运输储藏的过程中，都必须注意做到保护好表皮，不使其受损伤。

二、真皮层

真皮在表皮的下面，占全皮厚度80%以上。因为成革是由真皮制成的，所以它是制革的加工对象，是原料皮的最主要部分。

真皮是由编织起来的结缔组织组成的，主要是胶原纤维，还有一部分弹性纤维和网络纤维。其中胶原纤维约占98%，是组成真皮的基本物质。另外，真皮中还含有汗腺、脂腺、血管、淋巴、神经、毛囊、色素、纤维间质和矿物质等。

胶原纤维是由极细的初原纤维形成很细的微纤维组成，而逐步形成粗壮的纤维束。纤维束中分出的纤维束又与其它纤维束组合，这样彼此交错编织在一起，形成特殊的纤维结构，使成革有较高的强度。

弹性纤维不成束而成分枝状，因它具有较高的弹性和延伸性，故名弹性纤维。弹性纤维在真皮中所占比率较小，仅为真皮总量的0.1~1%。它们在真皮中的分布情况随动物种类不同而不同。在牛皮中，弹性纤维主要分布在乳头层和接

近皮下组织处；而在猪皮中，则分布在真皮层中。它们的一个共同之处，就是在毛囊附近竖毛肌中特别多，另外在血管和皮腺的周围也有一部分。一般认为在制革过程中应使弹性纤维适当分解，因为弹性纤维对毛囊组织有加固作用。

网络纤维在真皮中数量很少，它不象胶原纤维那样形成纤维束，而是分支并联合，以细网状包围捆扎胶原纤维束，对胶原纤维的松散起限制作用。

在真皮纤维结构的空隙里，还有一些胶液状物质，称为纤维间质。这种物质主要是白蛋白、球蛋白、粘蛋白和类粘蛋白。另外还附有一些脂肪组织等。当生皮干燥后，纤维间质就凝固，当干燥温度较高时，这些物质变得难溶或不溶。一般认为这可能是干皮浸水回软比较困难的原因之一。所以在制革过程中，应将纤维间质和脂肪除去，以保证胶原纤维得到适度的松散，使成革丰满柔软而有弹性。

在真皮层中的胶原纤维束的粗细并不是一致的，靠近表面的胶原纤维束细而疏松。在真皮的内部，纤维束就比较粗壮、紧密。但靠近皮下组织处的胶原纤维束又变得比较疏松。

一般把真皮层分为两层。上面一层称乳头层；下面一层称网状层（见图1）。它们的分界以毛囊来确定，毛囊的下面为网状层。但猪皮是例外，因猪皮的毛贯穿整个真皮层，所以它的真皮层不再分为两层。

（一）乳头层（恒温层、粒面层）

乳头层中由于含有汗腺、脂腺等组织，能调节体温，故又称恒温层。乳头层与表皮之间的界面不是平滑的，表皮的生发层与乳头层的表面相互嵌入。所以在除去表皮后，真皮表面就略现凹凸不平状，这种不平滑的表面与毛孔一起构成

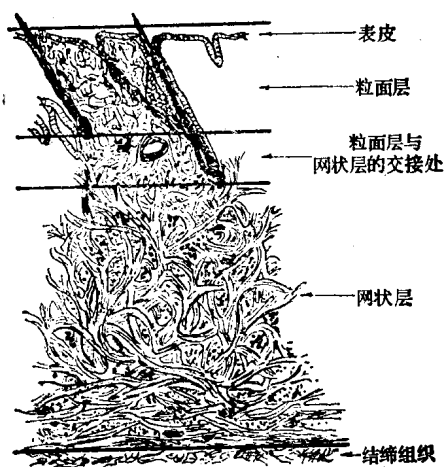


图 1 牛皮横截面图解

了成革的粒面天然花纹，故制革上又称为粒面层。

乳头层中胶原纤维比较纤细，编织也较疏松。而且有毛囊、血管、汗腺、脂腺和竖毛肌等，所以强度比网状层差。在制革过程中，很容易造成松面。故必须采取适当措施，以提高其紧密度。

（二）网状层

这层胶原纤维比乳头层粗壮；编织更紧密，形似网状故称为网状层。除猪皮外在网状层中一般没有脂腺、汗腺和毛囊，极少细胞成分和弹性纤维。故网状层越发达的原料皮，成革越显得紧密、坚实，物理强度也较高。

三、皮下组织层

皮下组织层在真皮层下面，属于疏松的结缔组织，俗称肉层。皮下组织的主要成分是肉和大量脂肪。此外，还有一

部分血管、神经、淋巴等。在皮下组织中的一部分纤维结构，主要由编织疏松的胶原纤维和部分弹性纤维所组成。皮下组织把真皮与动物体连接起来，但不很牢固，因此屠宰后剥皮比较容易。因为皮下组织中含有大量脂肪和肉，特别在猪皮中更多，故在腌皮中会阻碍盐的渗入，生皮干燥时，还可能阻碍皮中水分的蒸发。故猪皮在盐腌时，应尽量把它们除去。又因为皮下组织不能制革，所以在准备工段开始时，应将它们除去。

四、毛的构造

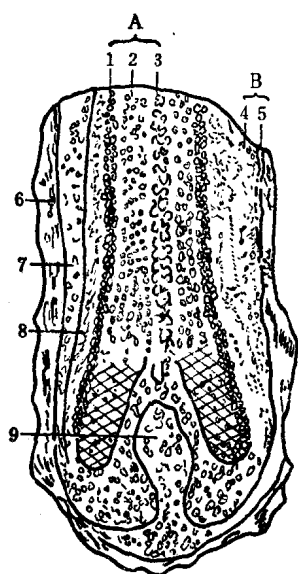


图2 毛囊和毛的纵切面图

- A—毛 1—鳞片层 2—毛质层
3—毛髓 B—毛囊 4—表皮
5—毛球 6—纤维 7—外毛鞘
8—内毛鞘 9—毛乳头

毛是表皮的衍生物。露在皮外面的部分称为毛干，埋在生皮里面的部分称为毛根，毛干和毛根由角化了的细胞组成。毛根下方呈球形部分称为毛球。毛球下方中间凹处与真皮形成的毛乳头相连，取得营养和水分。毛球的基本部分由活的表皮细胞组成，表皮细胞在繁殖的过程中逐渐形成毛根和毛干。

毛可以分为三层。外层为鳞片层，中层为毛质层(又名皮质层)，内层为毛髓(见图2)。

鳞片层：是由硬化了的鳞片状细胞彼此重叠而组成，是一层很薄的外膜。鳞片层虽然很薄，但不透水，对化学物品

和微生物有抵抗力。它保护毛的内层，使之不受损害。

毛质层（皮质层）：是由菱形细胞组成。这部分细胞重叠很紧密，因此使毛有较高的强度和弹性。毛质层细胞中含有色素颗粒，使毛呈现各种颜色。

毛髓：是毛的中心部分。由一些多角形细胞组成，其组织松软，有充斥着空气的空隙。一般毛髓发达的粗毛有保暖作用，但毛的强度则较差。

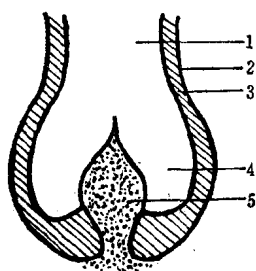


图3 毛囊下部图解

1—毛干 2—毛袋 3—毛根鞘
4—毛球 5—毛乳头



图4 猪皮毛囊的毛根鞘和毛袋图

1—毛干 2—毛根鞘 3—胶原纤维
4—毛袋 5—脂肪

毛囊是由表皮凹入真皮内所形成，形如袋口，把毛根包起来。毛囊由两层组成，外层称为毛袋，内层称为毛根鞘。在毛囊下部（见图3），真皮结缔组织突入毛球，形成乳头状，称为毛乳头，而毛根鞘与毛根则在毛乳头的附近汇合在一起。

猪皮的毛以三根为一组，成三角形分布，在腹部也有以二根为一组的。猪皮的毛囊比较粗大，倾斜贯穿于整个真皮（见图4），猪皮毛根鞘的特点是厚度很不均匀，下部特别厚。但在酶脱毛开始后不久，毛根鞘的上下两端就为酶所水解。

第二节 皮的化学

一、生皮的化学组成

黄牛鲜皮除去皮下层后的化学组成如下：

水	分	64%	
蛋	白	质	33%
脂肪和类脂物		2%	
矿	物	质	0.5%
其	它	0.5%	

由上例可见，如除去水分以绝干计算，生皮中最主要的组成是蛋白质。因此，可以说制革过程就是处理蛋白质的过程。

二、生皮蛋白质的组成

生皮中蛋白质组成可分为两类：一类是以纤维结构形态出现的，例如组成胶原纤维的胶原，组成毛的角质蛋白等；另一类是以非纤维结构形态出现的，例如白蛋白、球蛋白、粘蛋白等。它们的组成如表1所示。

表1 皮 蛋 白 质 组 成

蛋 白 质 类 别	蛋白质名称	含 量 (%)
纤维结构型蛋白质	胶 原	29
	弹性硬蛋白	0.3
	角 质 蛋 白	2

续表

蛋 白 质 类 别	蛋白质名称	含 量 (%)
非纤维结构蛋白质	白蛋白 } 球蛋白 }	1
	粘蛋白 } 类粘蛋白 }	0.7

(一) 纤维结构型蛋白质

1. 胶原：胶原是构成真皮胶原纤维的主要蛋白质，也是成革的基本组成。

(1) 胶原的元素一般组成如下：

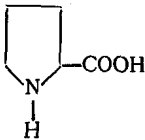
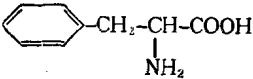
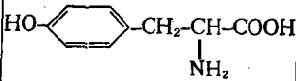
碳	50.2%
氢	6.4%
氧	25.1%
氮	17.8%
硫	0.5%

(2) 胶原的氨基酸：在二十几种常见的氨基酸中，阉牛皮的胶原中含有的氨基酸如表 2 所示。

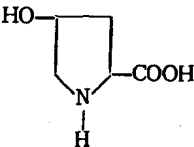
表 2 阉牛皮胶原中氨基酸名称、结构式、数目

氨基酸名称	结 构 式	阉牛皮(胶原)每 1000个氨基酸中 所含氨基酸数目
甘 氨 酸 (氨基乙酸)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	338

续表

氨基酸名称	结 构 式	阔牛皮(胶原)每 1000个氨基酸中 所含氨基酸数目
丙氨酸 (2-氨基丙酸)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	99.6
缬氨酸 (2-氨基3-甲基丁酸)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	27.1
亮(白)氨酸 (2-氨基4-甲基戊酸)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	39.9
脯氨酸 (氮五环甲酸 [2])		122.3
苯基丙氨酸 (2-氨基3-苯基丙酸)		14.1
酪氨酸 (2-氨基3-对羟基苯基丙酸)		5.1
丝氨酸 (2-氨基3-羟基丙酸)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	29.9
苏氨酸 (2-氨基3-羟基丁酸)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	17.9

续表

氨基酸名称	结 构 式	阔牛皮(胶原)每 1000个氨基酸中 所含氨基酸数目
蛋 氨 酸 (2-氨基-4-甲基丁酸)	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	5.0
精 氨 酸 (2-氨基-5-胍基戊酸)	$\begin{array}{c} \text{NH}=\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \\ -\text{COOH} \end{array}$	48.0
组 氨 酸 [2-氨基-3-(5-咪唑)丙酸]	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	4.5
松(赖)氨酸 (2, 6-二氨基己酸)	$\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}_2}}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	28.6
天冬氨酸 (2-氨基丁乙酸 [1, 4])	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	44.0
谷 氨 酸 (2-氨基戊二酸 [1, 5])	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	71.7
羟基脯氨酸 (4-羟基氮五环甲酸 [2])		99.6
羟基松(赖)氨酸 (2, 6-二氨基-5-羟基己酸)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}- \\ -\text{COOH} \end{array}$	6.3