

皮革工业生产技术

第二輯

輕工業部 輕工業局 合編
輕工業科學研究院 皮革研究所



輕工業出版社

內 容 介 紹

在全國蓬勃开展的技術革命运动中，皮革工業和全國其他工業生产一样，也出現了許多新的成就。本書介紹的上海益民制革廠在破除迷信，思想解放的基礎上，大膽地提出了“純植物速鞣”法，試驗獲得成功，从原來需要82天鞣制期，現在11天即可鞣制成革，縮短鞣期71天。這一成就可供各廠生产上的參考。

“双酶淀粉”是一項有广泛發展前途的新鞣料，有鑒于我國農業生产大丰收，薯类的产量空前提高，淀粉的綜合利用成为我們迫切需要解决的新課題。利用淀粉作鞣料，可望解决我國鞣料完全自給和制革工業遍地開花的問題。本文系綜合資本主義國家几篇最新文献翻譯而成，以供同志們研究參考。

另外浦敏功同志的“兩性化植物鞣料的介紹”，成都植物鞣料研究室1958年完成的“四川几種丹宁植物的研究”和“四川几種植物鞣料鞣革性能試驗”報告都很有參考價值，故一并汇集在这里，以供皮革工厂和橡胶工厂广大職工們的參考。

皮革工業生產技術

第二輯

輕工業部輕工業局 合編
輕工業科學研究院皮革研究所

*

輕工業出版社出版

(北京市東安門內白雲路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第000号

輕工業出版社印刷厂印刷

新华書店發行

*

327X1092公厘 1/32 • 2 $\frac{20}{32}$ 印張 • 47,000字

1959年1月第1版

1959年1月北京第1次印刷

開本：1—8,300 定價：(10)0.88元

統一書号：15042 • 504

T35

2280

皮革工業生產技術

第二輯

輕工業部 輕工業局 合編
輕工業科學研究院皮革研究所

輕工業出版社

1959年·北京

目 录

純植物速鞣法.....	上海益民制鞋厂(3)
双醛淀粉.....	謝念泰(9)
两性化植物鞣料的介紹.....	蒲敏功(26)
四川几种丹宁植物的研究.....	成都植物鞣料研究室(31)
四川几种植物鞣料的鞣革性能試驗.....	
.....	成都植物鞣料研究室(60)

純植物速鞣法

上海益民制革廠

怎樣縮短植物鞣底革的鞣制週期是制革上迫切需要解決的問題。銘植結合鞣底革給底革速鞣开辟了新的途徑，但以我國目前具體情況，結合鞣底革終究不同於純植物鞣，所以銘植結合鞣法也還未能投入生產。如果能用純植物鞣的辦法縮短生產週期，則制成的成品對市場和用戶的習慣，應不致有不良影響，所以純植速鞣是目前皮革工業中多快好省的方法之一。

我們這次的試驗，是在偉大的整風運動之後，是黨總支的教育與鼓勵下進行的工作。

在大躍進的高潮中，我廠黨總支一方面發動全廠職工大搞技術革命，使技術人員在思想上得到了解放，破除了迷信，大胆地提出了純植物速鞣的方案。當時對這一方法的把握是不大的，但黨總支對這一建議卻極為重視，認為不論成功與失敗，一定堅持試驗下去，並且給予極大的鼓勵和支持。這就更增加了我們對這一試驗的信心，再加上試驗同志們的干劲，使這一工作能在最短時間內很快地開展起來。

過去我廠植物鞣底革的時間是82天，其中懸鞣7天，醃鞣60天，熟鞣15天。我們的試驗仍根據這三個階段，予以適當的改變，將時間縮短，濃度提高，pH降低，脫灰脫淨，以達到速鞣的目的。

以3天懸鞣代替原來的7天懸鞣及一部分醃鞣，濃度從20Bk至60Bk，懸鞣結束後要等於舊法醃鞣的第三行程（第三行程為50Bk）。然後鼓鞣3天，鼓鞣時在鞣液中加入一部份固體栲膠以補充鞣液濃度的降低，並代替過去的層醃。

然后再進行熱鞣3天，濃度120 Bk。為了使鞣質固定，可在鼓鞣後放置兩天。這樣就以9天的鞣期代替了原來82天的鞣期，加上兩天放置也才11天，總計縮短71天鞣期。

因為時間短，脫灰必需脫淨，使皮更接近鞣制時的pH。如果脫灰不淨，則裸皮本身的pH太高，不適合鞣制要求，結果在鞣制時要消耗鞣質，對時間、材料都不經濟，當然更達不到速鞣的目的了。

為了促進鞣質與皮質的結合，pH必須適當地調整，我們採用的體系是：懸鞣pH3.8~4，鼓鞣pH3.4~3.6，熱鞣pH3~3.2。

熱鞣時溫度為40°C

濃度：懸鞣第1天20Bk

第2天40Bk

第3天60Bk

鼓鞣 60Bk，另按裸皮重補充40%固體栲膠。

熱鞣 120Bk

所有pH的調節一律使用上海出品重草助劑。

試驗1

1. 取灰皮2片，在池中脫灰，過夜，共24小時。脫灰用硫酸銨，脫灰脫盡。

2. 水洗，在轉鼓中流水洗1小時，以除去脫灰時所產生的鹽類。轉洗後稱重15.8公斤。

3. 池鞣 第一天 濃度18Bk pH3.8

第二天 46Bk pH3.98

第三天 62Bk pH3.9

4. 鼓鞣 濃度60Bk, pH3.45，另加固體栲膠40%。

每天轉动两次，每次3~4小时。

本來預計鼓鞣3天，因皮較薄，两天即結束鼓鞣。

5. 放置 2天

6. 热鞣 濃度117 Bk, pH3.5

溫度38~40°C

時間3天

7. 整理 同正常产品

試驗2

1. 取灰皮2片，脫灰，水洗同試驗。

2. 池鞣 第1天 34Bk pH3.4

第2天 50Bk pH3.4

第3天 70Bk pH3.4

3. 鼓鞣 濃度 59Bk pH3.05

另加固体栲胶40%

每天上下午各轉动3小时。共3天，第三天

另补充20%固体栲胶。

4. 放置 2天

5. 热鞣 濃度125Bk, pH3.1

溫度 40°C左右

時間 3天

6. 整理 同正常产品

分析結果:

		試驗1	試驗2
水份	%	18.12	17.74
油脂	%	2.58	1.74
水溶物	%	14.05	14.4
水不溶灰分	%	0.11	0.071
皮質	%	39.26	40.29
結合鞣質	%	25.94	25.487

鞣制系数	%	66.07	63.26
革質	%	65.1	65.99
制获率		255	247
抗拉强度公斤/公厘 ²		2.3	2.21
耐磨指数轉/克		507.23	448
延長率	%	12.2	11.0
吸水性 2 小时	%	23.85	23.75
24 小时	%	26.92	27.5
收縮溫度	°C	89	87
密度		1.1396	1.1741
厚度	公厘	3.0	3.3

从以上理化測定結果，可知質量是合格的，而且各种指标比較全面，化学性能都好，物理性能中耐磨較好，抗拉与延長則較差。吸水性也較正常产品略高。

感官方面，厚度較薄，可能与鞣制初期 pH 較高，裸皮 pH 亦較高，皮未能在鞣制初期得到很好的脹膨有关。同时鼓鞣时系采用試驗小轉鼓，皮在鼓內絞成一团，故腹綫部分析軟、有粗紋。

总的說，这次試驗是成功的，过去認為純植物鞣最低不能低於40~50天，而这一試驗証明，在方法上改变很少，只是 pH 降低，濃度提高，脫灰脫淨这三点上予以改动。時間即能大大縮短。由於改变少，成品的質量亦和正常的植物鞣底革質量相接近。

試驗虽是成功的，但还存在缺点，需要加以改進。

根据以上試驗，虽然理化性能方面表現尚好，但由於裸皮系在回落（脹膨的反面）状态鞣制的，不够丰满。所以又作了如下的改進。

为使成品丰满，可在酸性脹膨状态下進行鞣制，但如果皮在鞣制前即呈脹膨状态，pH 低，表面結合快，阻止渗透作用，故如何使皮能脹膨，又不影响渗透作用是首先

必須解決的。

顯然，通過浸酸，即可達到這一目的。在浸酸時使用10%的工業用鹽，這樣當皮子在第一池鞣制時，由於鹽的抑制作用，及鞣液中鹽/酸比例的增大，而使其擴散作用加大，固定作用減少，而皮在鞣液中，鹽逐漸溶出，在整個鞣池中的鹽/酸比例雖仍然繼續增加，而在皮纖維周圍鹽/酸的比例卻逐漸減少，故鹽的抑制作用逐漸減少，皮亦逐漸膨脹，當自第一池結束，皮中鹽份已大部溶出，再投入第二池鞣制時，鹽量大大減少，皮更形膨脹（在第一池這種膨脹作用即漸漸發展），而達到在酸性膨脹狀態下鞣制的目的。

這次我們採用的pH體系是一律在pH 3左右進行鞣制。

除此之外，其餘一切仍按以上兩個試驗進行，浸酸皮的pH亦在3左右，表面pH約為2.5~2.7。

試驗3

1. 取灰皮 2片重24公斤
2. 水洗30分鐘
3. 脫灰 氯化銨 1%
鹽 酸 0.5%
時 間 2小時
4. 水洗 30分鐘
5. 浸酸 硫酸 1.2%
鹽 10%
轉1 1/2小時，过夜

次晨檢查，覺得浸酸不足，又補加0.03%硫酸，轉動1小時，放置3~4小時，浸酸廢液pH 2.3，皮子pH 2.5~2.7。

6. 池鞣 第1天 20 Bk、pH 3（為了防止在第一池中

过度膨胀，池中另加1.5%工业用盐)。

第2天 40Bk pH3.0

第3天 60Bk pH3.0

皮在第二天即逐渐膨胀，很丰满。

7. 鼓鞣 用上两批试验用过的鞣液，另加40%固体栲胶，
配比同前，pH调整为3。

时间 3天。

(使用前两批的鞣液不如新配鞣液，其中非鞣质较多，
可能影响成品质量。)

8. 放置 2天

9. 热鞣 浓度 125Bk pH3

温度 40°C

时间 3天

在试验中，由于设备关系，皮在第一池内是平放的，四处有余酸积存，该处即形成不吃栲情况，主要 pH 太低（廢浸酸液 pH2.3）（这一情况在以后鞣制时又转变过来），虽然采用吊挂方法或者勤加翻动可以解决，但显然应当再调整一下 pH 才合适。故可以采用弱浸酸法或去酸手续，使 pH 与鞣制的 pH 一致，这样的结果可能更好。所以我们又作了一个弱浸酸，一个去酸的试验。

现在试验的成品都已出来，质量在外观上都比先两个试验的成品质量为优。特别在成品的丰满度上。身骨也比较坚实。一切情况都与我们的预计相符合，实际验证了理论，理论又指导了实际，这就更增加我们对纯植物速鞣法的信心。

试验了以后的成品分析正在进行中。

我们认为纯植物速鞣，是值得大家研究的，其现实意义。

很大，試驗成功即可投入生产，而不需再經长期的試穿試驗。因为其質量基本是与普通慢鞣法属于同一类型的。

希望其他单位也能从事这种試驗，使这一方法能更快的完善起来。

双 醛 淀 粉

謝念东 編譯

一、导 言

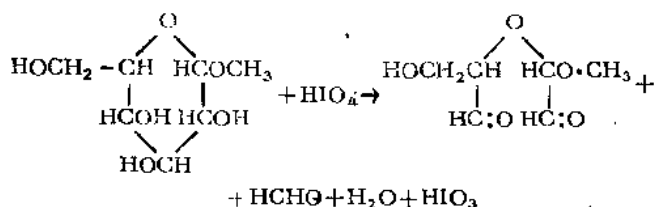
双醛淀粉在工业上还是一种比較新的产品。用作鞣皮試驗，更是最近年来的事。因为双醛淀粉鞣成的革具备路鞋的一切优点，所以在制革工业上对于它的重視也不斷地增高。尤其在我国的农业生产不断地大跃进中，淀粉的来源，可說是遍地皆是，取之不尽。用以代替尚需进口的路盐，更具有經濟上的重大意义。

二、淀粉的氧化

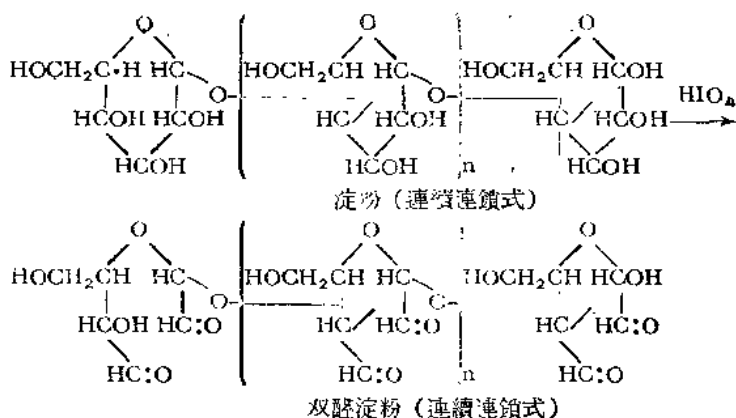
在1928年，Malaroadle⁽²⁰⁾ 研究各种甲基葡萄糖甙的环形結構时，第一个应用过碘酸作为氧化剂。实验的結論是：烷基醛六圓己糖份子經過氧化，每个醛糖单位分出一份子的甲醛而轉变成为双醛。依照下列公式：

* 这篇文稿是自资本主义国家的文献編譯的，在我国尚未經过試驗或生产实践，讀者采用此法进行生产前，必需要經過慎重試驗。

一編者



假使将淀粉用过碘酸(0.58毫升)水溶液在室温度氧化，大約每一葡萄糖单基合一份子当量的过碘酸。这是使淀粉氧化至双醛阶段所需要的理論量。進一步氧化，氧化速率就大大的减小。这說明氧化到双醛阶段已臻完善。反应的公式如下：



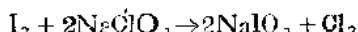
在显微镜下，氧化淀粉与原生淀粉没有什么分别。氧化淀粉只显出没有双折射。双醛淀粉在冷水中不溶化，但在沸水中溶化。与苯肼在25°C起无定形沉淀。在鈉光中20°C，它的旋光率是+9。麦芽淀粉酶不能使它水解。与瓦格納 (wagner) 試剂 (I/KI) 不起反应。它的水溶液能澆制成薄膜。

将双醛淀粉用淡盐酸 (0.1N) 加热水解，溶液的旋光

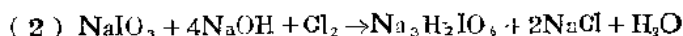
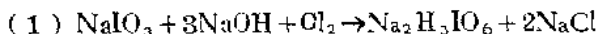
率与赤藓糖（ $-13V + 4$ ）接近。这种旋光性可能是由於赤藓糖余渣所形成的。

三、过碘酸的制备⁽⁶⁾

1. 在5升燒瓶內放置氯酸鈉125克，用500毫升水（45°C）溶化。加入濃硝酸2毫升、碘100克。加热至反应开始（假使酸度适合，溫度約在50°C）。为了防止碘的损失，可用一小燒杯輕复瓶口。假使反应太剧烈，应将燒瓶浸入冷水。碘完全消失，反应即已完善。所需時間，一般是10至15分鐘。

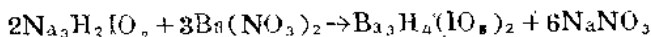


2. 在1.溶液內加入燒碱140克（或先溶化於100~200毫升水），加热至沸。在迅速攪动下通入氯气，至溶液呈中性反应不再吸收氯气为止（10至15分鐘）。加入少量燒碱溶液使成微碱性。冷却，滤出沉淀物，用冷水洗三四次。反应公式如下：



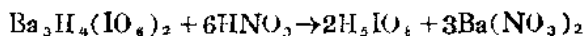
照反应公式（2）的比例配制，得量較高。

3. 将上面制成的过碘酸鈉与1升的沸水混和，加入10毫升濃硝酸（增加过碘酸鈉的溶化度），和325克硝酸鋇（用沸水溶化）。在强烈攪动下沸煮 $1\frac{1}{2}$ 至2小时。放置冷却，过碘酸鋇即結晶析出。分离上层清液。用热水洗濯三四次。在减压下过滤。



4. 将上面带湿的过碘酸鋇放入150克的无色濃硝酸內。在60~70°C不断攪动下保持1小时。冷至30~40°C，用

玻璃棉过滤，用无色浓硝酸洗涤数次，滤液在减压下蒸馏使硝酸分离，即得白色的结晶过碘酸。在50°C或在空气中干燥。



四、双醛淀粉的制备

过碘酸198克(1Mol)，溶成1升的水溶液(pH=1.5)。加入淀粉162克($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 单位)。充分搅和。在室温下放置48小时，当时淀粉只现稍微膨胀，形态不变。用抽空过滤，冷水洗濯至中性反应为止。在低温下干燥。得量：158克，近乎理论产量。

氧化剂在反应中的损耗速率由图1曲线说明如下：⁽¹³⁾

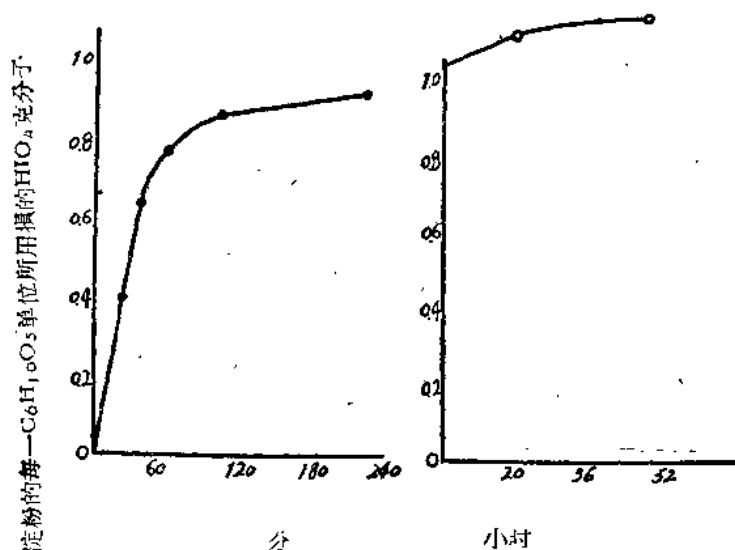


图1 氧化淀粉，用0.533M过碘酸的水溶液，温度21~22°C

五、用电解氧化法制造双醛淀粉⁽²⁶⁾

以上所說的方法是用制成的过碘酸使淀粉氧化。由於用量大 ($1C_6H_{10}O_5$ 单位需用 1 克份子过碘酸)，成本高^(1-5, 11)，對於工业上的生产，已不能加以考虑。电解法能利用少量的过碘酸，使大量的淀粉氧化。制法簡易，是目前工业上制造双醛淀粉的惟一方法。茲将实验的設備、过程、和一切应备的条件詳述如下：

1. 改良隔膜电池

800毫升硼矽酸玻璃杯一只。內放置二只隔膜管，用作分隔阳离子和阴离子。隔膜管的材料最好是用鋼鋁石 (alundum)，因为这种材料不受强酸或强碱的影响。隔膜管里放入淡燒碱溶液，作为阴極电解液。碱液里插耐酸鋼棒一根，深入近乎管底，作为阴極；插玻璃管一根，上接蒸馏水瓶，以便电解时充淡管内碱液；插弯玻璃一根，用作導出电解的游离氢和碱液（見第 2 图）。

用作阳極的是二氧化鉛，效果好而价廉^(10, 22, 23, 27)。方法是將一根长 15 厘米、闊 5.5 厘米、厚 0.3 厘米的鉛片插入 1N 硫酸液內通电。使它鍍上一层二氧化鉛。这阳極鉛片是放置在二个阴極隔膜管的中間。将它长度的一半 (7.6 厘米) 插入电解液中。这样，总的有效面積是 84 平方厘米。在使用之前，通电 30 分鐘。所用的电流是 2 安培。

玻璃杯里的阳極电解液是 300 毫升的碘酸水溶液（用碘酸鈉加当量的硫酸）和 52 克硫酸鈉。將淀粉放入后，接通电流。在氧化完全过程中不断攪拌。

电解液的温度可由外面的水浴加以控制。电源利用整流器轉变成直流电通入电解池。所用的整流器的电流范围是

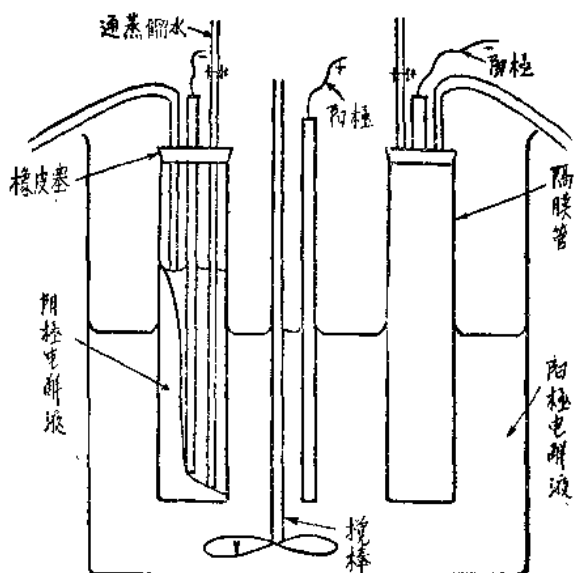


图2 氧化淀粉的电解装置

0~15安培、电压是0~30伏特。当电解时并通过安培计和电压表，以测定所通过的正确电量。

进行电解时的程序：每只隔膜管里放入5%的烧碱液25毫升。将阴极棒、导水管、和弯管穿过隔膜管上的橡皮塞插入液内如图1。将淀粉182克（含水份10.80%）、碘酸17.6克（0.1克份子）、硫酸钠52克的水溶液300毫升，放进玻璃杯。开动搅拌器，在快速搅动下将电极接上整流器。在电解的全程中使电流控制在2安培、电压5伏特左右。在阳极电解液内可以滴入一些辛醇减少泡沫。48小时后，停止通电。将阳极电解液从电池倾出。在室温度下继续搅拌十余小时，使存在的过碘酸继续进行氧化。然后用抽空漏斗过滤。用250

毫升蒸餾水洗滌約七次。將此純白色的制成品在40°C、12小時內干燥。得量98%，合理論的100%。

分析方法：氧化淀粉里含有的羰基和氧化的程度可在電解進行中，間時取出小樣用標準鹼液滴定，計算出其中含有的氧化單基⁽¹¹⁾。在電解完成后羰基的測定，是用硼氫化鈉 (NaBH_4)⁽²⁶⁾ 將雙份樣品還原后再按照林特白 (Lindberg) 與齊特 (Theader)⁽³⁰⁾ 的氧化纖維測定法進行。過碘酸的測定是依照弗拉利 (Fleury) 和朗哥 (Lange)^(9,10) 的方法。過碘酸和碘酸混合在一起的測定法是將1毫升的乙二醇在15毫升的蒸餾水溶液里使過碘酸還原為碘酸。放置至少15分鐘。加入3毫升0.5N的硫酸和2毫升20%的碘化鉀溶液。游离的碘用0.1N的硫代硫酸鈉、淀粉作指示劑、加以滴定。這種方法也可以將完成后的陽極電解液、洗滌第一次應用的隔膜管的水，測定氧化劑由於移殖和吸附所造成的損耗。

2. 條件變動的影響

(1) 電流的密度：在氧化進行之前，電流密度對於過碘酸構成的情況，在陽極電解液中加以測定的結果，如圖3所示。

陽極電解液里含有0.075克份子的碘酸和0.36克份子的硫酸鈉，溶化成300毫升的水溶液。電流密度高，碘酸就迅速地變成過碘酸。這種轉變率達到80~90%的時候，速度就顯著地下降，同時電流也失去效應。用較低的電流密度能獲得較高的電流效率。但是密度太低了就要增長氧化的時間，這是不實際的。當淀粉加入之前，應當先接通電流使碘酸氧化成為過碘酸，才能確保它最高的氧化速率。所以，保持電流密度的平衡、氧化劑的濃度和淀粉的濃度是必要的。在300毫升的陽極電解液中、分布着一克份子淀粉、17.6克碘酸（每淀粉的 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 單位用0.1克份子）、和52克硫酸