

皮革工艺学的 物理化学原理

〔苏〕A·H·米哈依洛夫 著

张孝传 吕绪庸 译

中国财政经济出版社

А. Н. МИХАЙЛОВ
ЗИНО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ
Λ О Ж И

本書根据苏联国家輕工业出版社莫斯科1949年版譯出

皮革工艺学的物理化学原理

[苏] А. Н. 米哈依洛夫 著
张 孝 传 緒 庸 譯

*

中国財政經濟出版社出版
(北京永安路18号)

北京市書刊出版业营业許可証出字第111号

中国財政經濟出版社印刷厂印刷

新华書店北京发行所发行

各地新华書店經售

*

850 × 1168毫米^{1/32} • 11¹⁸/₃₂印张 • 294千字

1963年11月第1版

1963年11月北京第1次印刷

印数: 1 ~ 1,200 定价: (10) 1.80元

統一書号: 15166·134

7854
3590

皮革工艺学的物理化学原理

[苏] A·H·米哈依洛夫 著

张孝传 吕绪庸 译

中国财政经济出版社

1963年·北京

內 容 介 紹

本書的內容是闡述皮革工艺学的理論根据。文中引述了关于动物皮层蛋白質的构成和結構，蛋白質与水、酸、浸酸液和碱的相互作用，詳細探討了由于加热的結果，以及在吸附非电解質和中性盐时，胶原結構中分子間相互作用的变化。書中專門用了一章，就上述問題联系实际地去探討鞣制前的皮革生产操作，以及皮层蛋白質随之发生的一系列变化。

因为生皮变成成为皮革的过程是以蛋白質的变化为基础的，故为闡明这些过程的实质，有意識地控制和改进制革生产过程，就必须通晓在本書中所論述的皮革蛋白質化学的現代知識以及有关內容。書的作者 A·H·米哈依洛夫教授为苏联制革理論化学权威之一，担任苏联中央皮革研究所物理化学研究室主任，自1928年起即系統地从事書中闡述問題的研究，本書總結了其二十多年来的部分科学工作。

本書經苏联高等教育部审定为輕工业大学学习参考書。出版后受到国际制革界的好評，近年已譯为匈牙利和羅馬尼亚等文出版。可供輕工业大学学生和研究生以及制革化学工作者和工程技术人員学习参考用。

目 录

作者的话	(7)
緒言	(9)
第一章 关于胶原结构的一般概念	(11)
1. 胶原是真皮最重要的蛋白质	(11)
2. 胶原的元素和氨基酸组成	(12)
3. 胶原的分子(小)链	(19)
4. 胶原水解的中间产物	(24)
5. 胶原和其他蛋白质水解物的氨基酸组成的比较	(29)
小结	(31)
第一章参考文献	(32)
第二章 胶原的结构	(35)
1. 鉴定蛋白质细微结构的方法	(35)
2. 使用电子显微镜和偏光显微镜研究胶原	(36)
3. 伸直的蛋白质(小)链及其基团的结构	(39)
4. 分子链的相互作用和它们之间的距离	(42)
5. 用 X 射线结构分析所得资料来鉴别胶原和 其他纤维式肽的结构	(50)
6. 胶原和明胶结构中存在有疏水段的证明	(60)
7. 真皮的显微结构	(61)
小结	(66)
第二章参考文献	(69)
第三章 真皮胶原与纯水的相互作用	(74)
1. 概论真皮层的充水性	(74)
2. 胶原中的水合水	(75)
3. 水合作用是蛋白质结构中极性基吸附水的作用	(82)
4. 胶原中的膨胀水	(88)

5. 真皮脱水作用的可逆性与胶原干样品的制备·····	(93)
小结·····	(95)
第三章参考文献·····	(97)
第四章 胶原是一种两性电解质·····	(101)
1. 胶原与酸和碱相互作用的基本反应及其研究方法·····	(101)
2. 胶原与酸和碱相互作用时的副反应·····	(104)
3. 胶原的酸容量和碱容量·····	(109)
4. 氨基酸和蛋白质的电势滴定曲线·····	(112)
5. 在滴定不溶性蛋白质时离子的分布·····	(119)
6. 降低真皮与其周围溶液之间离子分布的 不平衡性的方法·····	(125)
7. 胶原的电势滴定曲线·····	(129)
8. 胶原的等电点·····	(131)
9. 反离子对纤维式肽与酸和碱的平衡的影响·····	(134)
小结·····	(137)
第四章参考文献·····	(138)
第五章 真皮在酸性和碱性介质中其充水度的变化·····	(141)
1. 真皮在酸性和碱性介质中的补加膨胀·····	(141)
2. 真皮膨胀的原因·····	(145)
3. 导致酸膨胀变化的各种原因·····	(153)
4. 浸酸·····	(157)
5. 真皮的碱膨胀·····	(161)
小结·····	(164)
第五章参考文献·····	(165)
第六章 胶原的热变化和溶解·····	(167)
1. 在熔化、溶解和膨胀时胶原分子间键的破坏·····	(167)
2. 胶原的蜷缩·····	(168)
3. 膨胀对胶原蜷缩温度的影响·····	(178)
4. 胶原在水介质中的胶态溶解·····	(182)

5. 胶原在有机液体中的溶解和收缩作用·····	(186)
6. 胶原、其他纖維式肽和聚酰胺之间的相似处·····	(189)
7. 胶原的蜷缩和球式肽的变性·····	(193)
8. 胶原在干态加热时所发生的变化·····	(197)
小结·····	(198)
第六章参考文献·····	(200)
第七章 真皮与非电解质和盐类的吸附作用 ·····	(205)
1. 真皮与非电解质和盐类的水溶液进行 可逆作用时的变化·····	(205)
2. 胶原与非电解质在水介质中的相互作用·····	(210)
3. 胶原与不溶于水的有机物质的相互作用·····	(220)
4. 胶原与磺酸盐类的相互作用·····	(222)
5. 胶原与不含磺基的有机盐类的相互作用·····	(228)
6. 蛋白质及其有关化合物与无机盐和硫代氰酸盐 的离子的相互作用·····	(232)
7. 参加与中性盐类起反应的蛋白质结构基·····	(239)
8. 凝胶离子(顺)序·····	(244)
9. 真皮在电解质混合物中的变化·····	(250)
10. 在盐析作用—脱水作用时,已膨胀真皮的变化·····	(253)
11. “柔软的”毛细多孔体在干燥时体积减小的原因·····	(259)
12. 真皮体积成型的特征·····	(260)
13. 伪鞣·····	(262)
小结·····	(266)
第七章参考文献·····	(270)
第八章 鞣制前制革生产操作中真皮的变化 ·····	(278)
1. 鞣制前制革生产操作中真皮变化的分类·····	(278)
2. 腐败·····	(278)
3. 制革原料皮的防腐和浸水·····	(282)
4. 用化学处理削弱真皮与毛和表皮的关系·····	(289)

5. 用浸灰液从半制品中提出的含氮物质的特性·····	(298)
6. 胶原在浸灰时的化学变化·····	(304)
7. 中和(脱灰)前所发现的真皮在浸灰过程中的变化·····	(308)
8. 浸灰后真皮的中和·····	(312)
9. 真皮在浸灰过程中, 由于其纤维间质被溶解 所造成的不可逆变化·····	(319)
10. 真皮由于其皮束的“松结”(松散)所造成的 不可逆变化·····	(323)
11. 解脲酶在鞣制前的皮革生产操作中的作用 ·····	(332)
小结·····	(344)
第八章参考文献·····	(349)
索引·····	(357)

作 者 的 話

由于苏联在国民经济中具有实现科学和技术最新成就的广泛可能，在几个斯大林五年计划执行期间，苏联皮革工业就得到了在科学基础上的改造。

因而，苏联的皮革工艺学专家，以及研究这个课题的大学生和研究生，应当特别熟练地掌握动物皮层蛋白质的结构、蛋白质的性质和它们在制革生产过程中的变化的最新资料。

这些问题乃是皮革工艺学的科学基础。欲理解现代皮革生产过程的实质并主动的控制生产过程，就必须通晓它们。

在本书中，作者力图把苏联研究者在所探讨的领域内已作的工作加以阐述；把现有的资料加以概括总结，以及指出皮革工艺学的理论问题，与蛋白质和其他高分子化合物的一般学理问题之间的联系。

本书中叙述的有关制革研究工作中所积累起来的科学实验资料，对于科学地解决类似问题，和在化学和化学工艺学的许多相近的方面都是有用的。

材料的编排和叙述，注意到了尽量使已学完胶体化学和物理化学课程，而刚开始研究皮革工艺学，但还不十分熟悉制革过程细节和专门术语的大学生容易理解。

未来的皮革工艺专家，尤其是工程技术人员和制革化学家，不但应该善于利用只包括少部分现有资料的专门手册或教学参考书；而且还要会利用足以说明各有关问题的不同观点的原始材料。因此，在阐述的同时援引了文献来源。

为便于理解本书内容，在每一章的最后，概括所探讨材料的重要结论作了小结。

有关鞣制理论的这类问题，作者拟列入本书的续著中去探讨。

作者从1928年起就在中央皮革工业科学研究所从事书中所探讨问题的研究。自1942年，在莫斯科轻工业学院的皮革、毛皮和鞣皮剂工学教研室工作时，同样是从事这些问题的研究。

感谢所在工作单位领导同志的支持，使作者有写出此书的可能性。由于和两院（所）的科学工作者，特别是和作者所领导的中央皮革皮鞋工业科学研究所物理化学实验室的同事们，以及莫斯科轻工业学院皮革、毛皮和鞣皮剂工学教研室的朋友们的多年共同工作和经常交换意见，才促使作者形成在本书中所阐明的见解。

作者从校阅者——П·А·列宾吉尔院士和H·B·切尔诺夫教授，以及Г·А·阿尔布佐夫教授，С·И·索科洛夫教授和中央皮革皮鞋工业科学研究所的高级科学工作者B·Г·巴巴肯娜那里得到过宝贵的意见，他们看过原稿的各部分。

作者对曾帮助本书的同志们表示深深的谢意。

緒 言

皮革生产的任务就是除去动物皮层的表皮、毛和皮下组织，并将其余部分（一般称为真皮）制成皮革——用它可以制成各种皮革用品。

皮革生产过程中，真皮的纖維结构将完善地保存着，但此结构的物理和化学性质，则发生极大变化。这些变化的本质及其意义，只有根据动物皮层蛋白质的化学结构和性质的论据来解释。

只有在这种论据的基础上，皮革生产过程才可能有科学的根据。

在研究皮革工艺学时，不难了解，原料皮的防腐主要是用盐腌或晾干的办法来进行的。而为了把送到工厂中的原料皮的防腐效应消除，就须把它放在水中浸软，此后，通常用碱处理，破坏真皮与毛和表皮的联系；使用的碱也应由真皮中除去等等。

但很难科学地说明，为什么某种方法比其它可能的加工方法更为优越，以及原料皮和半制品在不同的加工阶段中产生了一些什么样的变化。

在皮革生产的任一工序中都会涉及到各种本质现象，例如，科学地研究原料皮的防腐时，就不能不讨论关于皮层的蛋白质结构；它们与水 and 盐的作用；它们在干燥时的不可逆变化等问题。在准备工段中用碱处理皮革半制品时（即在浸灰时）进行着许多不同的过程。这些过程的理论，只有根据蛋白质的结构、在酸性和碱性介质中的补加膨胀现象、在不同处理影响下真皮纖維结构中分子间相互作用强度的变化等资料，才能够被研究透彻。

真皮在酸溶液中会产生极剧烈的补加膨胀，但当此酸溶液中加入足够量的盐时，不仅不产生补加膨胀，而且还会观测到蛋白质的部分脱水——这是为皮革工艺学专家们所熟知的。这些现象只有根据蛋白质电化学的资料，并深入分析补加的酸式或碱式膨胀现象才能说明。

制革生产的温度规程是完全决定于真皮蛋白质对加热的感受性。因此，真皮的耐热性和它在加热时所发生变化的问题，就具有重大意义。

在皮革生产各工序中，对真皮所进行的化学作用，会影响到它的物理性质——强度，延伸性等。而特别重要的是，对其体积成型的影响，真皮的体积成型，亦即在干燥时抗收缩的程度。只有根据表面现象的学说和毛细现象的理论，才能说明真皮体积成型的机理。

真皮蛋白质结构和性质的一般问题，对解释制革生产过程的实质的意义，还可用于许多别的例子来说明。只有在这个基础上，才能有意识地控制生产过程，创造新的和改进现有的制革方法。

虽然远古时已有了皮革生产，但制革过程的科学原理是仅在最近几十年，随着蛋白质和其他高分子化合物以及物理化学和胶体化学知识的发展，才得以建立起来。

由于研究了皮革工艺学的科学原理，曾在千百年漫长岁月中传统不变地被使用的制革方法，才得到迅速改观并不断地完善。

从科学的基础上来改造制革工业，在苏联具有特别巨大的可能性。

由于伟大的十月社会主义革命的成功，革命前俄国的制革工业变成了强大的工业部门，并使用了为苏联化学家和制革工程师所创立的最先进的生产方法。

研究皮革工艺学科学原理的工作，在苏联已得到了广阔的发展。当第一个斯大林五年计划开始时，就创建了中央皮革皮鞋工业科学研究所〔ЦНИКП〕，它是世界上最强大的皮革和皮鞋工艺学的科学研究机构。除了中央皮革皮鞋工业科学研究所以外，在其他许多研究所的实验室里、高等学校和制革工厂中也进行着皮革工艺学的科学研究工作。

在社会主义经济条件下，皮革工艺学领域内科学研究的成果，变成了整个工业的财富，并促进了皮革工业的广阔发展。工业的发展也有利于苏联皮革科学的发展，并证实了科学的效验。

第一章 关于胶原结构的一般概念

1. 胶原是真皮最重要的蛋白质

在动物皮层变为革的过程中，水份、毛、表皮、油脂、球朊等会完全或大部分被除去。半制品中引入其他物质，而首先是鞣剂，即得具有实际使用性能的皮革。

制革时，皮层唯有一个组份在所有加工工序中都被保存于半制品内，并在变化以后成为皮革的基本物质——这就是真皮的纤维状蛋白质。该纤维状蛋白质的98%是由胶原组成的。

这种情况，就确定了关于胶原的结构和性质的资料，对于皮革工艺学具有重大的意义。

正如名称本身(按希腊文 Колла是胶，Геннао是发源之意)所表明的；术语“胶原”(Коллаген)是包括着可用来制胶的一类蛋白质的意思。除了哺乳动物，蛇和鱼类的皮层的基本蛋白质外，动物的结缔组织的“白色”纤维，韧带，腱及其机体的一些其他部分，都是由这类蛋白质组成的。按照化学组成和结构，并按胶原构成的纤维结构来说，胶原与许多其他动物性和植物性的物质一样，并不是一种绝对一致的物质。为了着重指出胶原的不一致性，有时使用“胶原类”(Коллагены)的术语^[1]。但这未必能认为妥当，因为，如果考虑到各种动物和植物性的物质的不完全一致性，随着就用复数来标示这些物质的术语，则必须说“纤维素类”，“木质素类”，“淀粉类”等等。但这些，现时都是不通用的，并且也不一定适当。

十分明显，在研究有关制革问题时，哺乳动物皮层的胶原样品的结构资料，有着特别重要的意义。

最近几十年来，对蛋白质问题进行了大量研究工作，苏联在这方面获得特别巨大的成果。

如果不涉及蛋白质在生活着的有机体中的功用，则研究时产生的问题可分为三类，第一类中包括的问题，是关于蛋白质各个分子的。这类问题有：元素组成；分子巨大的蛋白质的单个链节的本性，及这些链节互相间是以何种形式连接起来的。这里也联系到蛋白分子中最普通的链节的数目，以及它们相互交替的排列次序。

Д. Л. 塔姆德^[2]提议用蛋白质的“结构”这术语，来命名上面所提出的问题。

蛋白质的特性不同于较简单的化合物，它不仅要由其分子结构的特性，还要由这些分子在空间内如何分布及相互的关系，它们的构型和相互间的距离等来决定。有关蛋白质分子“几何学”范围的这些问题，就组成了第二类问题。这类问题可统称为蛋白质的“细微结构” (Тонкая структура)。

只有在研究构成生物有机体各个组织的、不溶于水的蛋白质时，才产生第三类问题。组织起来的蛋白质，其许多性质不仅决定于蛋白质分子和这些分子最简单组合的特性，而且还决定于更大的构造基体的特性。

这些构造可用组织学中使用的，大部分都要运用显微镜的方法来研究。此类问题统称为蛋白质的“显微结构”。

在探讨有关胶原的资料时，将再叙述以上三类问题的现况。

2. 胶原的元素和氨基酸组成

分析元素组成是研究任何化合物结构的出发点。对胶原来说，这种分析已进行了不止一次。所有分析结果，其彼此间的区别是很小的，但略不同于普通大部分蛋白质的数据，这首先体现在其含氮量较高的事实上。

表1中列出了由С. И. 索科洛夫总结的胶原元素组成的数据^[3]。

根据表1的数字，容易计算出各种原子数目与总原子数目的

表 1

胶原的元素組成 (以%計)

元 素	最 小 值	最 大 值	平 均 值
C	49.9	51.8	50.53
H	5.8	6.6	6.41
N	17.0	18.3	17.65
O	23.2	26.3	25.43

百分比值。这个计算表明，碳原子占总原子数目的31.2%，氢为47.7%，氮为9.4%，而氧为11.8%。

胶原中除了氮、氢、氧、碳以外，还含有极少量的其他元素，而它们的测定数据是不可靠的。例如，有人指出，胶原组成中含硫量为0.2~0.5%。

但很可能，它不是含在胶原本身中，而是在伴随胶原的蛋白质中，这些蛋白质是很难完全除去的。例如在网硬胚中就含有大量的硫^[11]。

象蛋白质这样复杂的化合物，它的元素组成数据，并不能直接用来说明这些化合物的构成和结构情况，但作某些计算时它们是必须的。含氮量是常用的数据。

研究高分子化合物最广泛采用的方法之一，是不把它们分裂成原子，而是分裂呈较简单结构的链节，然后作定性和定量检验。在酸、碱或解脲酶的水溶液中对蛋白质作用时，蛋白质分子就会分解(水解)成较简单的化合物。蛋白质水解的最终产物是各种氨基酸。

任何蛋白质经过完全分裂后所得到的水解产物中，总是发现不止一种氨基酸，而是许多种氨基酸，一般都超过十种。从这点上说，蛋白质不同于最熟知的由同一种的、多次重复的结构链节构成的高分子化合物。例如，在纖維素中，葡萄糖正是那样的结构链节。

完全可以肯定的证实：各种蛋白质中总共存在有25种氨基酸。除此以外，还知道有22种氨基酸存在于蛋白质中，但此存在尚有争论^[4]。

为了解答任一蛋白质的结构问题，准确地定性和定量测定在蛋白质水解产物中所含有的氨基酸，是具有首要意义的。

对各种氨基酸的分离和定量测定，确是一个非常困难的任务。为了定量测定氨基酸，曾有人倡议利用各种不同的原理所建立的多种分析方法^[6]，这就使我们可能控制用不同方法测定某些氨基酸的准确性。虽有这种可能性，但在最好的情况下，测定的误差也会达到1%，而常常出现的误差要比此数大几倍^[7]。

大部分有关胶原的氨基酸组成的数据，都带有间接性质，它们是分析由胶原制取的明胶的水解物而得到的。胶原纤维通常在石灰水溶液中经过长时间处理，然后进行中和就可用来制备明胶。为了生成明胶，以这种方法预制的胶原要用热水处理。

在碱和热水的作用下，氨基酸的组成可能发生变化，故若把明胶的氨基酸分析结果当作胶原的分析结果，有时就会出现疑点。

近来发表了一些直接由胶原获得的水解物中的氨基酸组成的分析结果。表2中列出了摘录自最新报告的，胶原和明胶的氨基酸组成的较可靠的数据^[1; 4; 6; 7; 13]。

表2 胶原和明胶水解物的组成（以蛋白质重量的%计）

氨基酸	化 学 式	胶 原	明 胶
氨基乙酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	26.0 ^[7]	26.0 ^[7]
丙氨酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	9.1 ^[7]	9.3 ^[7]

(續表 2)

氨基酸	化 学 式	胶 原 明 胶
白 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	5.6[7] 5.3[7]
巯 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	4.0[7] 2.5[7]
苯 丙 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} - \text{HC} \\ \searrow \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	3.5[7] 2.5[7]
酪 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} - \text{CH} \\ \searrow \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1.0[1] 0.2[6]
絲 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	3.9[7] 3.1[7]
苏 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	2.3[7] 2.2[7]
蛋 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	— 1.7[7]
天門冬氨酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	6.8[18] 6.7[18]
谷 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	11.8[18] 11.8[18]
脯 氨 酸	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} - \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	17.5[18] 17.5[18]