

[苏] M·X·基拉戈西扬茨 著

铝盐鞣革

周正明 译

轻工业出版社出版

TP543
1548

铝 盐 鞣 革

[苏] M. X. 基拉戈西扬茨著

周 正 明 译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书根据苏联轻工业出版社 1978 年出版 М. Х. Кира-
косьянц 著的 «Применение солей алюминия при дубле-
нии»译出,删去了原书引言部分。

书内叙述了制备铝盐的方法,及其在鞣革方面的应用。
指出了铝盐的理化性质,以及蛋白质与金属络合的性能。

本书可供制革工业广大技术人员、技术工人、科研工作
者、鞣剂生产者和大专院校师生参考。

М. Х. Киракосьянц

Применение солей алюминия при дублении

Москва «Легкая индустрия», 1978.

(本书根据苏联莫斯科轻工业出版社 1978 年版译出)

铝 盐 鞣 革

[苏] М. Х. 基拉戈西扬茨著

周正明 译

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路 3 号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/16 印张: 3 1/2 字数: 68 千字

1982 年 3 月第一版第一次印刷

印数: 1—2,100 定价: 0.33 元

统一书号: 15042·1658

译者的话

要使科学技术研究工作得到最好效果，只有理论与实践相结合，把研究成果应用到社会主义生产中去，一方面创造物质财富，一方面使研究成果得到检验，促使进一步发展完善。

铝鞣有数千年的历史^[1~4]。很早以前，在我国和欧洲，铝明矾一直是裘皮、白色羊皮、手套革的鞣剂，称为“白鞣”。铝明矾也曾是著名的莱比锡毛皮整理法中的浸酸剂和鞣剂。铝盐来源广泛、丰富，价格便宜，污染问题很小。但因为铝金属原子结构的特点，铝明矾和硫酸铝的作用更适于做浸酸材料，它与皮胶原的结合极不稳定，遇水易被洗出，使革恢复为生皮，而干后变硬或脆裂^[1]，所以未能得到广泛应用。与之相反，铬盐能以羟聚作用形成多核鞣盐，能以多点作用和胶原羧基配位，“逢合”胶原分子中的游离羧基，并因配位键是较强的键，使胶原结构得到加固，而有突出的耐温和耐湿性能^[1,5]。

从铬鞣的理论出发，如能使铝盐形成与铬盐性能近似的金属络合物的盐类，就可以减少对于铬盐的依赖，解决我国铬资源缺乏、铬盐污染问题以及改善皮革的性能，同时也能满足对于皮革性能和品种日益增长的要求。

从研究铝盐的结果得知：它的一些络合物可以作为良好鞣剂和胶原氨基酸反应，形成较牢固而不易水解的键^[3]。络合剂^[6]在化学上称为掩蔽剂(皮革工业上称作蒙固剂)。对其选择和用法，是形成有使用价值的铝络合物的关键，如果铝

盐全部形成络合物，它的性质必然和铬盐的性质相近，而不致在调节碱度时发生沉淀，一旦与胶原结合后，就不易被水洗出。本书的目的，就是提供有关铝鞣液的理论、成分、性质、研究方法、配制方法和鞣制方法。书内研究了如下若干问题：

1. 鞣制对象——胶原的若干性质；
2. 有鞣制效应的铝化合物的性质；
3. 典型的铝络合物和蛋白质的相互作用；
4. 铝鞣的理论；
5. 稳定的铝络合物鞣制实例。

本书承赵顺生工程师、哈笃寅工程师、陈兰芬同志校阅，在此一併致以谢意！书中可能还有缺点和错误，望读者批评指正。

一九八〇年八月

目 录

第一章	作为交联对象的蛋白质的某些性质	(1)
一、	蛋白质的成分和性质.....	(1)
二、	蛋白质内的化学键.....	(2)
三、	真皮主要蛋白质——胶原的性质.....	(6)
第二章	符合交联和鞣制要求的铝络合物的性质	(15)
一、	铝化合物概述.....	(15)
二、	铝鞣时最常用的铝化合物.....	(16)
三、	铝的络合物.....	(17)
第三章	有机物对铝盐鞣制作用的影响	(25)
一、	与铝盐溶液生成络合物的低分子有机物.....	(25)
二、	铝鞣时用的聚合物.....	(28)
三、	以己撑二胺四醋酸铝和醋酸铵或醋酸钠， 草酸钠和水杨酸钠为基础的铝鞣.....	(29)
第四章	铝鞣剂与胶原和合成聚合物相互作用的性质	(34)
一、	交联或用金属离子鞣制的典型鞣制方法.....	(34)
二、	鞣制机理.....	(38)
三、	在鞣制过程中鞣性铝络合物和胶原的相互作用.....	(43)
第五章	制备和研究稳定的铝络合物鞣液性能的方法	(50)
一、	稳定的硫酸铝络合物的制备.....	(50)
二、	合成聚合物母液的制备.....	(52)

三、从稳定的硫酸铝络合物与明胶的相互作用， 研究其鞣制作用·····	(57)
第六章 水溶性合成聚合物对铝鞣剂在皮革中结 合的影响 ·····	(64)
一、对胶原材料进行鞣制的方法·····	(64)
二、用铝络合物鞣制和皮革体积成形率·····	(83)
三、在动态条件下，用周期变形法研究铝鞣 革的机械性能·····	(85)
参考文献 ·····	(91)

第一章 作为交联对象的 蛋白质的某些性质

一、蛋白质的成分和性质

为了正确理解交联机理，必须了解蛋白质的性质。

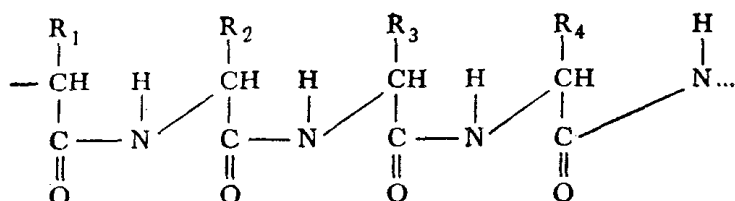
蛋白质是一种高分子化合物，含有特定的多肽组分，并由肽键相互结合的氨基酸所组成。蛋白质的最大特点是在适当的外部作用下，能既不改变成分，也不分裂分子中的肽键而使理化性质发生重大改变。

蛋白质的成分、结构和功能是很复杂的，以致即使在现代生物化学、生物物理以及其它科学发展的水平上，也难以提出有关蛋白质的完整、明确的概念。

现在已分离并研究了约 300 种性质与成分各不相同的蛋白质。尽管它们各有不同点，但仍然可以发现这类化合物具有一系列的共同特征：(1) 元素组成比较接近；(2) 分子量相当大（从几千到几百万）；(3) 溶于水的蛋白质溶液有胶体特性；(4) 蛋白质的主要成分氨基酸，也是蛋白质的最后水解物；(5) 许多特性反应具有共同性；(6) 总的结构和生物化学性质相近。

蛋白质的单体组分的最大特征是有一定比率的氮（约为总固体重的 15~18%），而且都知道这个数的差别很大（例如鲸鱼的蛋白质约含 30% 的氮）。现在已研究了五十多种蛋白质的氨基酸成分，并能分离出不同数目的蛋白质特定成分的氨基酸。同时蛋白质的必不可少的和特有的组分是多肽。

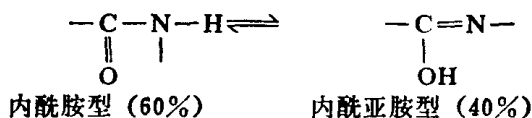
它一般由几十个甚至几百个氨基酸组成。多肽链可用下式表示：



式中 R——代表氨基酸侧链。

蛋白质的独特性质，不仅由氨基酸的数量来决定，而且由它们在多肽链中的排列次序所决定。这些是蛋白质的初级结构。蛋白质共有四级结构。

在初级结构中出现共价键，这是由氨基酸的羧基和氨基相互作用而产生的。这些键沿多肽键呈球状排列。作者证实^[7]，C—N 键有 40%，而在羧基上有 60% 的键，由于键与键之间共振的结果而具有双键特征（电子通过碳原子由氮迁移到氧）：

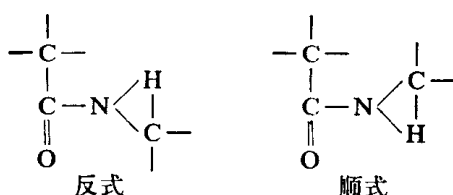


在研究中，我们常常会遇到蛋白质与金属（铝）络合物的相互作用，而蛋白质的初级结构在相互作用中最为重要，因为部分初级结构和蛋白质官能基在金属络合物的内球发生配位。

二、蛋白质内的化学键

既然部分 C—N 键带有双键的特征，则可以设想，酰胺

基具有平面的构型。肽结构的研究^[7]表明：该结构呈平面，当使之偏离共同平面 10~20% 时，其移位能相当于 4.2~14.7 千焦耳/摩尔（但肽键结合能为 14.5~12.6 千焦耳/摩尔，变动范围上限为 16.92 千焦耳/摩尔，下限为 4.63 千焦耳/摩尔）。蛋白质的酰胺键是反式构型，这是因为式中 α -碳原子连接在键的两侧的缘故。



对上述形式的偶极矩的研究资料证明：反式比较稳定。可以看到，在酰胺基上出现 N 和 H 之间的键合，这样可以保证形成氢键。肽基的结构表明：这些基中的每一个基都可以和其他基形成两个氢键。氢键的形成可以用静电作用和共价作用来解释。蛋白质中的氢键具有一系列的特点，首先氢原子离氮原子的距离比氧近，键能不大（5.88 千焦耳/摩尔），键长约为 28×10^{-10} 米（2.8 埃）。由于其极性，这种键的全部原子应该位于一条直线上（也就是在同一直线上），尽管有一些偏离这是允许的（按照波林格的意见允许在 20° 以内）。

可以在各个多肽链之间和在一个链的链节之间形成氢键。既然氢键结合能为 5.88 千焦耳/摩尔，那么在分子内这种键生成得越多键能就越低，键的热稳定性也就越高。

这就导致多肽链尽量生成有尽可能多的氢键的有秩序的刚性螺旋。这种由分子内氢键引起的秩序井然的多肽链螺旋结构，被称为蛋白质的二级结构。

我们指出了蛋白质细微结构的构造和特性的要点。因为这些要点对胶原和鞣剂相互作用过程有具体的关系。

胶原的初级结构的特点是氨基酸基在多肽链上有特定的顺序。这些链聚集成交替的嵌段，其侧链中含有不同数量的氧原子和氮原子。嵌段是亲水的。碳氢侧链集中在疏水的嵌段上，每个嵌段由约 5~10 个彼此相互结合的氨基酸末端基构成。每个胶原的多肽链上平均含有约 1000 个氨基酸末端基，由此构成 100~200 个肽链嵌段^[5]。

各种氨基酸末端基不规则地分布在整个多肽链上。如研究中指明^[5]的那样，只有甘氨酸末端基才根据其在胶原中的含量而均匀地分布在整个多肽链上（胶原中甘氨酸约为所有氨基酸总数的 1/3）。这时可以发现：沿着胶原多肽链全长上有规律地交替出现（基本上由脯氨酸、羟基脯氨酸和甘氨酸以及若干其它没有极性的氨基酸末端基形成的极性较小的肽嵌段）。许多二羧酸、二氨基酸和脂族羟酸酸根组成的极性肽嵌段的排列也与此相似。

如前所述，每个亲水的和疏水的肽链嵌段各由 5~10 个氨基酸组成。就是说，胶原是典型的天然的嵌段共聚物。它与合成嵌段共聚物的不同点是：在同一化合物中，胶原分子链的长度不同，相应地某些物理机械特征也不相同。

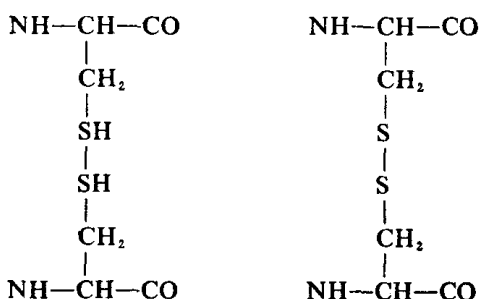
胶原的上述性质对说明鞣制机理极为重要。由于蛋白质结构的复杂和特殊，研究鞣制所用金属络合物和胶原的相互作用是有困难的^[5,8]。

例如，用铬盐鞣制胶原时，对鞣剂在胶原中分布的研究表明：鞣剂在细微结构中的分布很不均匀。这时保留了其分子不与鞣剂起反应的多肽链区域。

借助 X 射线结构分析法，对胶原纤维定向程度分析

后^[5,9]表明：根据胶原 X 射线图上斑点位置而测出的结构间的距离，在胶原和鞣剂相互作用时，实际上是不变的。由此可以得出结论，鞣剂不和胶原的结晶部分作用，而和胶原结构的无秩序部分作用，后者的热稳定性和熵更有利于鞣质胶原体系的稳定。鞣制导致胶原多肽链结构秩序的破坏^[5, 10, 11]，熵的增长证明了这一点。熵值随着鞣剂透入胶原细微结构的强度而增长。同时，体系的能量降低（放热）。

这样的结构也称为分子内结晶作用。除了这种构形以外，还有一种拉长了的多肽链，其分子间以氢键彼此结合的构型。在蛋白质结构中，也有由两个半胱氨酸末端基氧化而生成的双硫键：



这种双硫键可以使一些孤立的多肽链连接在一起，或者加固一个链的个别点。在双硫键所在的地方产生一种削弱氢键的力。

碳氢原子团的复杂作用，也和双硫桥键的形成一样，对多肽链形成刚性螺旋的倾向起相反作用，而导致大分子无定形部分的形成。在这些位置上的多肽链，具有足够的柔韧性。因此侧基间的相互作用，和—S—S—键的形成，导致球体上形成螺旋部分和无定形部分。这样由螺旋部分和无定形部分交替地立体排列在对称球体上，而构成蛋白质的三级结构。

由上所述可以看出，配（二价）价键（多数非极性键基——烃类的相互作用）直接参与蛋白质三级结构的形成，并使之稳定。而最后由于不少大分子缔合成一个单一的复合球体而生成蛋白质的四级结构。分布在蛋白质球体表面上的各个基之间的相互作用力，也参与形成四级结构。不同电荷基相互间的静电作用，氨基酸侧链基相互作用的范德华力，就是这样的力。研究胶原四级（超分子）结构的主要方法是电子显微术。它能显示出原纤维的横纹——直径为 $3000^{-10} \sim 50000^{-10}$ 米（300~5000 埃）^[5,12] 的最细的蛋白质丝。

胶原制剂的X射线图显出：沿着胶原纤维轴，有规律地重复出现结构单元，其长度约为 6400^{-10} 米（640 埃），这是四级结构的特征。鞣制后，X射线图和显微图就不同了。这时发现^[5]结构间的间隙在鞣制前为 6800^{-10} 米（680 埃），鞣制后减到 6250^{-10} 米（625 埃）。这说明，由于鞣制的结果，在四级结构中理化性能起了重大的变化。蛋白质和金属络合物的作用活性是由蛋白质全部四种组织的程度所决定的，与天然蛋白质官能团活性相类似。

从许多蛋白质中，我们研究了属于胶原类（硬蛋白质类）的原纤维状蛋白质。

三、真皮主要蛋白质——胶原 的性质

胶原是自然界中分布最广的高分子化合物之一。在各种动物体中，胶原含量达蛋白质重量的 30%。世界上工业用胶原的原料资源很多。由胶原制成的各种贵重物品品种繁多。在某些动物组织中，胶原是最常见的有机物^[8]。例如，

在哺乳动物皮的真皮层中，胶原占总固体的 60~80%；在骨质中，除了水之外，占有机物和无机物总量的 17.5~26%，占骨质有机成分的 95%；在脱水的软骨中为 46~62%，在跟腱中占 86% 等^[9~11]。

表 1 列举了胶原的单体成分^[12]

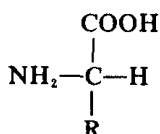
表 1 胶 原 的 单 体 成 分

元 素	蛋白质重量的%	原子总数的%
氮	17.65	9.8
碳	50.53	32.8
氧	25.43	12.4
氢	5.8	45
硫	0.1	0.02

表 2 列举了作为金属络合物和蛋白质相互作用的研究对象的胶原氨基酸成分。

对胶原氨基酸成分的研究，只能采用明胶进行。

这时发现，作为胶原组成成分的所有氨基酸都属于 α -氨基酸，亦即它们的氨基是和羧基连接在同一碳原子上的：



式中 R——原子团。

只有含一个以上的羧基或氨基的氨基酸时是例外。既然大多数氨基酸具有不对称的碳原子，它们便可以两种旋光体存在。尽管它们的旋转方向可能不同，胶原中含有的所有氨基酸都是 L-构型。胶原中所含有的主要氨基酸是一氨基酸，

表 2

胶 原 氨 基 酸

基 团, 分 子 式	相对 分子量	100 克 蛋白质中 的克 数	100 克 蛋白质中 的摩 尔数	氨基酸末端 基数量的% (平均)
甘氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	75	27.51	367	33.4
丙氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	89	10.34	117	10.7
白氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \qquad \qquad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	131	3.99	30	2.8
异白氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	131	1.96	15	1.4
缬氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	117	3.1	26	2.4
苯丙氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \qquad \qquad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \qquad \qquad \text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH} \\ \qquad \qquad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad \qquad \text{CH}=\text{CH} \end{array}$	165	2.66	14	1.3

续表

基 团, 分子式	相对 分子量	100 克 蛋白质中的克 数	100 克 蛋白质中的摩 尔数	氨基酸末端 基数量的% (平均)
酪氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} - \text{CH} \\ \searrow \text{OH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	181	0.8	1	0.4
丝氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	105	3.7	35	3.2
苏氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	119	2.51	21	1.9
蛋氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	149	1.23	8.4	0.7
天冬氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	133	7.15	54	4.9
谷氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	147	12.11	82	7.5

续表

基 团, 分子式	相对 分子量	100 克 蛋白质中 的克 数	100 克 蛋白质中 的摩 尔数	氨基酸末端 基数量的% (平均)
脯氨酸 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$	115	16.58	144	13.2
羟基脯氨酸 $\begin{array}{c} (\text{OH})\text{HC}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$	131	11.97	91	8.3
精氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \qquad \qquad \text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2-\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	174	9.59	55	5
赖氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	146	4.42	30	2.8
羟基赖氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	162	1.07	7	0.6
组氨酸 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH} \\ \qquad \qquad \diagup \quad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{N} \quad \text{NH} \\ \qquad \qquad \diagdown \quad / \\ \qquad \qquad \text{CH} \end{array}$	155	1.02	7	0.6
酰胺基 总计 (不包括NH ₃)	17 —	0.7 1055	39 —	3.6 —