

· 高等学校专业教材 ·

革制品材料学

· 丁绍兰 编著 ·



2
8

 中国轻工业出版社

高等学校专业教材

革制品材料学

丁绍兰 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

革制品材料学/丁绍兰编著. —北京: 中国轻工业出版社,
2001.9

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-3313-8

I. 革… II. 丁… III. 皮革制品-原料-高等学校-
教材 IV. TS52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 049695 号

责任编辑: 李建华

策划编辑: 李建华 责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔 云

版式设计: 王培燕 责任校对: 燕 杰 责任监印: 胡 兵

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 北京文通印务实业公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001 年 9 月第 1 版 2001 年 9 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 12.75

字 数: 295 千字 印数: 1-3 000

书 号: ISBN 7-5019-3313-8/TS·1990

定 价: 25.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

随着人们生活水平的提高,人们对皮鞋、皮革服装、皮箱包等革制品的需求量越来越大,要求也越来越高。革制品集牢固耐用、高雅舒适、卫生性能好为一体,深受广大消费者的青睐。就像人们所说的,革制品已经不是原来意义上的简单日用品,而是一种高档的功能型的艺术品。为了适应新形势的发展,1985年在西北轻工业学院皮革工程系成立了革制品专业。实践证明,这种开创性的尝试,推进了我国革制品行业的发展。经过十几年的艰辛创业、探索,革制品专业由大专二年制改为大专三年制,进而很快升为四年制本科。编者作为《革制品材料学》的教学任务承担者之一,和本专业一样,走过了风风雨雨的十几年。《革制品材料学》讲义,经过多年的试用、充实、修改,终于编纂成书。

本书为高等院校革制品专业的主要教材之一。主要讲述皮鞋、皮革服装、皮箱包等革制品所用材料的来源、制造、性能、用途等。革制品所用材料比较多,但由于学时所限,本书只讲述主要的材料,如天然皮革、代用革、橡胶、塑料、橡塑材料及胶粘剂等。与皮革服装、皮箱包相比,皮鞋在革制品行业中占的比重更大,所用的材料品种更多,组合更复杂,所以本教材中皮鞋所用材料的讲述占绝大篇幅。

本书在编写过程中,西北轻工业学院常新华教授、李景梅教授提供了大量的资料,并得到西北轻工业学院弓太生副教授、万蓬勃老师、周永香老师以及西北轻工业学院皮革工程系领导的大力支持和帮助,借本书出版之际,一并表示深深的感谢。

由于革制品材料所涉及的面较广,加上编者水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

编者 于西北轻工业学院皮革工程系
2001年5月

目 录

绪论	1
第一章 天然皮革	5
第一节 生皮的组织构造	6
第二节 生皮的化学成分	10
第三节 制革常用原料皮的分类及特征	17
第四节 皮革简要制作过程	26
第五节 天然皮革的命名及分类	36
第六节 皮革的缺陷、部位划分及纤维走向	44
第二章 代用革	50
第一节 人造革与合成革的分类	50
第二节 聚氯乙烯人造革	52
第三节 合成革	55
第四节 再生革	62
第五节 人造内底革	66
第三章 橡胶材料	70
第一节 天然橡胶	70
第二节 丁苯橡胶	76
第三节 顺丁橡胶	78
第四节 聚异戊二烯橡胶	79
第五节 氯丁橡胶	80
第六节 丁腈橡胶	82
第七节 聚氨酯橡胶	84
第八节 热塑性橡胶	87
第九节 再生胶	88
第四章 塑料材料	91
第一节 塑料概述	91
第二节 聚乙烯	94
第三节 聚丙烯	96
第四节 聚苯乙烯	98
第五节 聚氯乙烯	100
第六节 乙烯共聚树脂	103
第七节 高苯乙烯树脂	105
第五章 橡胶和塑料工业用助剂	110
第一节 聚合物助剂的作用与选用原则	110

第二节	硫化体系·····	111
第三节	防护体系·····	118
第四节	增塑剂·····	122
第五节	补强填充体系·····	126
第六节	发泡剂与着色剂·····	127
第六章	橡塑并用材料·····	130
第一节	概述·····	130
第二节	橡塑共混基本理论·····	132
第三节	聚乙烯共混改性·····	137
第四节	聚氯乙烯共混改性·····	139
第五节	聚丙烯-橡胶共混体系·····	146
第六节	聚苯乙烯-橡胶共混体系·····	148
第七节	橡塑共混型热塑性弹性体·····	150
第七章	胶粘剂·····	155
第一节	胶粘剂的组成和分类·····	155
第二节	胶粘剂的粘接机理·····	158
第三节	制鞋生产中常用的胶粘剂·····	164
第八章	纤维与织物材料·····	176
第一节	纤维材料·····	176
第二节	织物材料·····	184
第三节	鞋用纤维材料·····	187
附录	常用符号及名称·····	193
主要参考文献 ·····		197

绪 论

一、革制品材料的地位与作用

1. 我国皮鞋等革制品的产生与发展

在我国,制鞋等材料先是以草、棉布、牛羊毛、原始的烟熏皮革、油鞣皮革、植鞣皮革等各种皮革和天然纤维织物材料为主,以手工制成草鞋、布鞋、毡靴及皮底布面鞋等。19 世纪末,现代化的制革技术传入中国,皮鞋也传入。以前皮鞋仅供军需和少数城市居民穿用,能穿皮鞋者一般为上层人物,皮鞋在中国不为一般劳动人民穿用。随着我国国民经济的发展和人民生活水平的提高,以皮革为原料的皮鞋不仅成为军需和城市人民的生活日用必需品,工业劳保鞋需求量也很大,而且皮鞋具有许多其它鞋类所不能及的优点。随着科学技术的发展,制鞋工业广泛采用了天然和高分子合成材料,由于采用原材料的不同,在我国目前分为布鞋、胶鞋、皮鞋和塑料鞋四种鞋类。这四种鞋类都形成了工业生产,皮鞋在四类鞋中居于高档消费品地位。

随着人们生活水平的提高,尤其是改革开放以来,制革行业更是有了长足的进步,各种新品种日新月异,变色革、毛革两用、油变革、擦色革、漆革、磨砂革、梦幻革等品种也使皮鞋的品种随之更新增加。加之制革技术的提高,皮革服装、皮箱包、皮沙发等也成为普通消费者的消费品,使革制品成为一个包括皮鞋、皮革服装、皮箱包及家具在内的广阔的工业领域。尤其在一片回归大自然的呼声中,人们越来越青睐于皮革制品。我们可以毫不夸张地说,现代社会生活中人类几乎离不开皮革制品。也可以这样认为,社会越发达,皮革制品越高贵,对皮革制品的需求量就越大。

2. 我国革制品材料的发展

从皮鞋材料的发展来看:20 世纪 50 年代,我国皮鞋工业工艺中,三大部分即制楦、制帮和制底都是天然材料作为原料,以木制楦,以皮革、棉布制帮,以皮革制底,也有用废旧轮胎和成型橡胶底代替皮革制底者。所用各种辅助材料如线材不外丝、麻、棉。手工或机制皮鞋制底有用木、铁、铜等各种钉。粘合剂为糯米、小麦面粉制成水溶性浆糊。由于原材料及设备限制,当时工艺局限于手工和机械缝制。60 年代以后随着科学技术的发展,高分子聚合材料进入皮鞋生产领域,推动着皮鞋生产技术的不断发展。全世界皮鞋生产每年递增 4%,在这新形势之下,皮鞋不仅用皮革及天然材料制作,鞋楦不仅用木材制作,而铝合金及高分子材料塑料鞋楦也不断出现,天津、上海先后成功研制合成底、面革。目前我国生产的合成革已经源源不断地代替天然皮革应用于皮鞋、皮革服装等。大量的合成革的出现扩大了皮鞋、皮革服装材料的范围,解决了有限的天然皮革资源不能满足日益增长的皮鞋发展需要的问题,并且由于合成材料在整双皮鞋材料中的所占比重日益增大,使皮鞋结构和工艺都发生了很大的变化。新材料、新工艺、新设备、新品种不断出现,为皮鞋工业的发展开辟了广阔的道路。例如合成高分子聚合物的各种胶粘剂应用于制鞋工业以来,起了显著的变化。使用聚乙烯醇缩甲醛代替粮食制备的浆糊用于制帮;氯丁橡胶使制底由线缝进入粘合的工

艺革命。胶粘工艺设备简单,劳动强度低,劳动生产率高,皮鞋美观轻便。因此促使皮鞋生产技术得到了长足的发展。据有关资料统计,全世界胶粘鞋产量已达到 40 亿~50 亿双,占皮鞋产量的 80% 以上。20 世纪 70 年代出现了热熔胶,由于热熔胶无毒、粘结速度快等优点,因而逐渐被采用,但在我国由于设备等限制目前采用还不十分广泛,由捷克引进热熔胶流水生产线天津制鞋厂应用较好,生产正常,改善了车间卫生,提高了效率。我国 80 年代又引进了热熔胶制帮设备。

由于皮革材料的特殊性,使得皮革服装具有御寒、舒适、高雅等特点,深受消费者特别是年轻消费者的青睐。随着人们生活水平的不断提高,使我国的皮革服装有了广阔的销售市场。过去穿不了的,现在能穿了,而且越穿越讲究,越穿越高档,据有关调查,现在皮革服装在大中城市的拥有率已达到 20%。近几年,皮革服装改变了以往颜色和款式都单一的局面,走向时装化、个性化。不仅皮革品种增加,如毛革两用、鸵鸟皮革、布纹革、印染革等,而且也增加花色品种,有多姿多彩的单一彩色皮革,也有各种各样的色彩组合以及与其它颜色的搭配。如宁静而漂亮的前卫派色彩反射出不同的紫色和淡紫色,光与影交错,面料细嫩、摩登,金属和玻璃纤维的纱线具有涂层和闪光效果,在运动中会产生千变万化的反光效果;略闪微光的金属灰色,柔和、精美,可以单独使用,也可以在纱线和编织上混色,产生丰富的变化效果,半透明、轻薄的、质地仿佛飘渺的烟雾、云彩、蒸汽;白色精神饱满,巧克力色和墨蓝色有浓郁的现代气息;丰富的色彩用于传统的装饰时装或现代派的、运动装感的时装,展现一族新颖的表演型面料;舒适、深沉、锃亮的金色和自然的绿色含着陶瓷和树木天然、丰满的特色,用于纹理清晰的高档皮革面料,具有丝绸般的手感,色彩风格摩登,加上极精美的图案和斑纹产生柔和、淳朴的效果。

除了皮鞋和皮服装以外,还有迅速发展的皮箱包,尤其是高贵、优雅的安装。高档的真皮材料如鳄鱼皮、柔软的皮革和牛脊背部皮革普遍被用于不同款式的包袋产品中。质地上乘、做工精细的经典包袋在经历了数不清的服饰风潮的“洗礼”之后,仍以稳健地步伐迈进了新时代,用料的范围更为广阔。如除了高档的鳄鱼皮、蜥蜴皮、蛇皮、小马毛皮、珍珠鱼皮外,还有各色精纺棉、麻布和塑料,再配上金属饰扣,使包袋显得富贵而又高雅。

3. 革制品材料的地位

革制品材料学是研究革制品所用各类材料使用价值的一门科学。要正确合理的使用各种原材料,开辟新的原料,必须首先研究和掌握各种原材料的特性和有关的知识,特别是高分子化学材料知识。革制品材料学、革制品设备与工艺学紧密联系。众所周知,有了胶粘剂的出现,才有了帮底结合胶粘鞋工艺,才生产出胶粘皮鞋;有了模压机、注塑机、硫化设备,才有了不用成型底的模压、注塑皮鞋、硫化皮鞋;有了高频发生器、鞋橡胶印压模具及各类型合成材料,才有高频鞋的诞生;有了发泡剂和橡胶、塑料的发泡工艺,才有可能生产轻软皮鞋。由此可见,皮鞋不再是 20 世纪 50 年代帮底的缝合体,而是高分子材料的组合体,结束了皮鞋局限于以木制楦,以皮革、棉布制帮的时代,在皮鞋材料结构方面发生了根本的变化。皮鞋帮面除了采用天然动物皮革之外,使用合成革日益增多。很多国家利用合成革而达制鞋材料的 50%,日本达 80% 左右。至于鞋里材料,使用皮革的更少,大部分使用合成革代用材料,用泡沫塑料层与织物层结合而成的合成革以及涂覆织物材料和无涂覆织物材料。皮鞋外底料很少用真正的皮革,90% 以上用橡胶及其它高分子合成材料,如各种合成橡胶、天然橡胶、聚氨酯材料的实体或微孔外底,聚氯乙烯、尼龙、乙烯醋酸乙烯共聚物、乙烯丙烯二烯

系共聚物,橡塑结合物等。中底和内底用天然皮革较外底为多,但用各种化学纤维制成的合成材料代用革也日益增多。胶粘剂目前制帮多用聚乙烯醇缩甲醛,帮底结合使用胶粘剂有氯丁橡胶、异氰酸酯和聚氨基甲酸酯、丁腈胶及热熔型聚酯、聚氨酯、聚酰胺等。新型的皮鞋工业除涉及各种机械设备以外,主要涉及皮鞋产品质量的是皮鞋用材料。皮鞋是人民生活的必需品,不仅要穿着舒适,而且要美观、典雅大方。有的还要求医治足病。所以皮鞋近年来种类繁多。皮鞋的品种、款式随年龄、性别、职业、穿用方式、爱好而异。因而对皮鞋材料的要求也因鞋而异。

近年来有人提出皮鞋生产化学化,这种说法虽不全面,却说明了皮鞋在当今是一个高分子化学材料的组合体。这更加阐明制鞋材料在皮鞋工业中的重要地位。

同样,新的材料的出现,加上设计的巧妙构思,才有了皮革时装和千变万化的包袋。所以革制品的材料直接影响着革制品工业的发展,在革制品工业中占有重要的地位。

4. 革制品材料的格局

虽然天然皮革有着比合成革等材料所不可比拟的优越性,但由于其原料来源的局限,因此天然革的存在曾不断的受到挑战,特别是 20 世纪以来更是如此。但合成材料由于其致命的弱点——卫生性能差而败下阵来,天然皮革以其优异的卫生性能而立于不败之地。特别是随着社会的不断发展,人类生活水平的不断提高,天然皮革的优越性越为人们所接受。不可避免的是由于世界人口的急剧膨胀,天然平衡的不断破坏,天然皮张的来源受到严重的挑战,人类需求量又加大,加上合成材料也有着它自身的优点,因此,当今世界在革制品行业的广泛领域内,已经形成了以天然皮革为主,合成材料占相当比重的综合性材料市场。特别是近 30 年,合成材料发展很快,除了箱包已大部分为合成材料所取代外,在皮鞋部件、辅助材料中占有很大比重。可见,革制品所需材料,仅天然皮革已不能满足革制品行业的需求。而且合成材料由于取材广泛,价格便宜,适于自动化、连续化生产,因此,天然皮张与合成材料已形成一个相辅相成的局面,能互补不足,为革制品工业提供了丰富的原料基础。

二、革制品材料学研究的内容

革制品材料学主要研究皮鞋、皮革服装、皮箱包、家具用皮革、人造皮革、橡胶、塑料、橡塑材料及其制品、织物和纤维性材料、金属材料、胶粘剂、修饰材料等革制品材料。因其性质、特征直接影响制品的性能,材料的选择与制品设计、工艺加工、设备等生产条件密切相关,因此研究各类材料的化学组成、结构特征、理化性质、穿用性能,直接与革制品生产相关,而且为实现革制品工业现代化,进一步发展革制品工业起着重要的作用。

革制品材料的种类繁多,本教材选择主要的材料分章叙述。对其生产方法、理化性质、特征、产品名称、系列、规格、型号、包装、保管、运输用途、使用方法等予以介绍。革制品材料学与高分子化学紧密关联,并应用数理化、人体结构、生理卫生、美术等综合科学规律来进行研究。

虽然目前合成材料、人造革充斥国际市场,但在革制品领域天然皮革仍占主导地位,因此我们的革制品材料学研究的重点首先是天然皮革。为了对天然皮革的性能理解得比较透彻,以便更好地合理使用天然皮革,我们将对构成生皮的蛋白质进行较为系统的介绍。诸如蛋白质的构成、性质等。同时对革的化学成分、组织结构、革的分类等加以详细介绍。

前以述及,在天然皮革资源不足的情况下,尽量利用一些合成材料,诸如再生革、合成

革、人造革等。不仅能弥补天然皮革资源上的不足,同时能够改变制品的一些性能,降低制品的成本,延长制品的使用寿命。因此要求我们具备它们的基本知识,包括所用原料、制造方法以及性能等。

在革制品中处于主导地位的是皮鞋,与皮衣等制品比较,皮鞋所用的材料更为复杂,品种更多,而且这些材料的性能直接影响着皮鞋的性能、档次和质量,所以本教材利用了较大的篇幅讲述除鞋面革以外的其它制鞋材料。如果鞋面革主要是皮革,那么鞋底则主要是橡胶、塑料及橡塑材料。故此,我们将学习天然橡胶、合成橡胶的性能、种类及加工等。随着高分子科学的不断发展,新的鞋底材料层出不穷,它的更新速度甚至超过鞋面革,尤其是橡塑材料更是日新月异。以天然橡胶和丁苯橡胶为主的黑大底已不再多用,取而代之的是轻便舒适、品种繁多的橡塑鞋底。黑一色的局面已经成为历史,呈现在人们眼前的是五彩缤纷的世界,彩色、透明鞋底多种多样。为了适应新的发展,在本教材中对橡塑材料做了较为详细的讲述。塑料鞋底对于皮鞋本不相宜,一定篇幅的讲述主要为了较好地学习橡塑材料。

随着化学结合方法的采用,胶粘剂在制鞋中的作用越来越显得重要,我们将专章学习革制品生产中常用胶粘剂的种类、性能以及胶粘剂的结合机理和胶粘剂的使用等知识。

三、学习本课程的方法

革制品所涉及的材料种类很多,范围很广,也有一定的知识深度,这就要求学生能够在掌握有关基础知识(尤其是有机化学、高分子化学)的基础上,更进一步学好本门课程。

该课程属于专业基础课。要求学生能够在老师系统讲授的基础上,全面了解革制品生产所涉及的主要材料的性能及使用方法。对一些主要材料还要求掌握制造工艺过程。

观念的转变非常重要。高分子材料进入古老的制鞋传统领域,给制鞋工业带来新的生机,为了能够适应这种变化,我们应该加强化学系统课程的学习,使学生具备坚实的化学基础知识,从而能适应工作的需要,为发展我国的革制品工业做出自己的贡献。

第一章 天然皮革

皮革,是动物身上剥下来的皮(即生皮)经过一系列物理机械和化学的处理后,变成耐化学作用(即耐酸、碱、盐、溶剂等)、耐细菌作用、耐一定的机械作用,即固定的、不易腐烂、不易损坏的物质,简称为革。

皮革的用途难以尽数,总的分为国防用革、工业用革和民用革。其中最主要的用途是制鞋。

皮革用于制鞋的历史悠久。早在远古时期,人类的祖先就曾用兽皮裹足,以保护足部皮肤在劳动中不受伤害,使得人类的活动更加敏捷和自由。随着人类的发展,制革技术的逐步完善,皮革制品质量的提高,促进了革制品(尤其是皮鞋)工业的发展和质量的提高。皮鞋是鞋类中的佼佼者,它的造型美,花色多,经久耐穿,是人们接触最早、最多的革制品。

最近几十年,由于皮革原料皮供应的增长速度远远赶不上皮鞋需要的趋势,再加之新工艺和新材料的出现,皮鞋的部件有的已被其它材料所代替。如外底已多采用橡胶底及其它合成材料。主跟、内包头及内底也有的采用了合成材料。但为了保持皮鞋的特性,鞋面材料基本上使用天然皮革。较高档的皮鞋其它部件仍全部使用天然皮革。所以,皮革是皮鞋工业的主要原材料。

皮革用于做鞋和制衣,具有很多的优越性。它具有吸汗、透气、柔软、舒适的优良性能;而且坚韧,能保护足部皮肤免受外界接触的伤害;同时也是抵御寒冷大风的比较理想的材料。能够这样说,是因为当动物生存时,皮中所有各种腺管都具有排泄和分泌作用,例如将汗、油脂、碳酸气排泄到体外,同时,也有一部分氧气被吸收到体内来,似乎与呼吸作用一样。由于皮革的多孔性,所以皮革就能吸收汗水,而同时也可将已吸收的水分很快地蒸发出去。虽然皮革具有多孔性能,但由于这些孔道不是像纺织品那样直通的,所以大风就不能直接穿过皮革与皮肤接触,因而皮革具有防寒性。动物皮主要是由天然蛋白纤维所编织而形成的。它的编织形式并没有一定的经纬纵横配合,而是非常错综复杂,繁乱的编织所形成的。因此,经过加工鞣制而成的皮革产品,就继承了这些固有性能:坚固、耐穿,除具有较高的抗张强度外,针眼的撕裂强度也较大。

皮革在外观及性能上有很大的差别,主要是由于以下两个因素:一是所采用的原料皮;二是制革时的工艺过程。不同的原料皮采用相同的工艺过程所得到的产品性质各异,同一种原料皮经过不同的工艺过程,所得到的产品也具有不同的特性。由于皮革的外观及性能上的差别,会给皮鞋及皮件的设计和制造工艺带来一定的影响。因此,必须从本质上了解各种皮革原材料的组织结构和特性、制革的简要工艺过程、各种鞣制的原理和皮革独特的物理性能,才能根据各种皮革的特性,合理地使用皮革,设计能够达到预期效果的品种,才能制订合理的工艺过程和管理措施;才能正确地解决由于皮革材料的原因导致的皮革制品工艺上的质量问题。

第一节 生皮的组织构造

生皮是一种很复杂的生物组织,在动物生活时期,起着保护机体、调节体温、排泄分泌物

和感觉的作用。尽管各种生皮在外貌、大小、质量等方面因动物种类不同而有显著的差别,但除了鱼类、爬虫类和飞禽类的皮外,哺乳动物皮的组织结构基本上是一样的。

生皮在外观上可分为毛层(毛被)和皮层(皮板)两大部分。毛皮生产用的生皮首先注意毛被的质量,其次是皮层的质量,而制革生产用的生皮则主要注意皮层的质量。因为毛在生产过程中要被除掉。

若把皮层放在显微镜下观察它的纵切面,便可清楚地看到,生皮可分为3层:上层最薄,叫做表皮层;中层最厚、最紧密,叫真皮层;下层最松软,叫皮下组织层。

在切片上,除了这3层之外,还可看见附属于皮的一些其它组织,如毛、毛囊、竖毛肌、脂腺、汗腺等(见图1-1)。在制革过程中,表皮、毛和皮下组织层都被除去,成品革中只

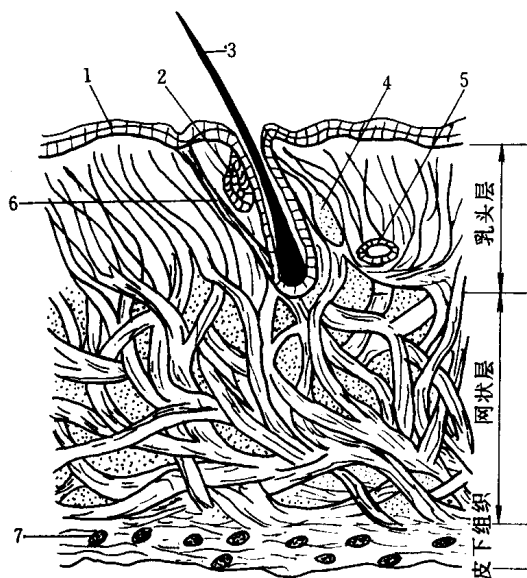


图 1-1 生皮的垂直切面示意图

1—表皮 2—脂腺 3—毛 4—汗腺
5—血管 6—脂肪细胞 7—竖毛肌

保留真皮层。

一、表 皮

表皮位于毛被之下,紧贴于真皮层的上面。表皮的厚度随动物种类和部位的不同而异。毛被发达稠密的动物或不经常承重、受摩擦的部位,如腹部,表皮较薄;毛被不发达的动物或经常承重、受摩擦的部位,如背部,表皮就厚些。猪皮的表皮较厚,一般占皮厚度的2%~5%;绵羊皮和山羊皮表皮占皮厚度的2%~3%;而牛皮最薄表皮,占皮厚度的0.5%~1.5%。

表皮根据其发达程度,可以分为2~5层。薄的表皮只能区分出2层:上层叫做角质层,下层叫做粘液层(又称生发层、马尔基比氏层)。厚的表皮可以区分出5层:由内向外分别叫做基底层、棘状层、粒状层、透明层、真角质层。

表皮是由不同形状的细胞排列而成。事实上,各层的细胞是根据同一类细胞由于新陈代谢的不同阶段——分裂、成长、衰老及死亡所表现出来的形态改变来区分的。

紧贴于真皮层的基底层细胞可以通过微血管和淋巴腺获取营养和水分,细胞发育健壮,具有繁殖力,这些细胞以分裂法不停地分裂、繁殖,新生细胞逐渐取代老细胞的位置而向上推进。随着基底层细胞距离结缔组织越远,细胞则因接受营养困难而其形态越趋平片状。并因逐渐失去水分而干燥,导致最上层的逐渐角质化,直至最上面的真角质层,则变成了一种完全硬化了的片状细胞层。这层细胞继续向上推移,失去联系,就形成了皮屑而脱落(见图1-2)。

角质层对于酶、酸、碱等化学药品的侵蚀有一定的抵抗能力,所以,尽管表皮比较薄,在制革过程中又要和毛一起被除去,但它还是很重要的,因为生皮在生产之前若是表皮受了损伤,细菌就容易渗入真皮,引起脱毛,甚至造成生皮腐烂,从而影响皮革及制品的质量。所以,无论在动物生存期间或者在生皮初步加工、贮存及运输过程中都必须注意保护表皮。

二、真 皮

真皮位于表皮之下,介于表皮与皮下组织之间,是生皮的主要部分。成品革就是由真皮加工制成的。

成品革的许多特征都是由这层的结构决定的。真皮的质量或厚度均占生皮的 90% 以上。

真皮主要由胶原纤维、弹性纤维和网状纤维编织而成,称为纤维成分。其中胶原纤维占 95%~98%,是组成真皮的基本物质。真皮中还含有血管、汗腺、脂腺、毛囊、肌肉、淋巴管、神经、纤维间质和脂肪细胞等非纤维型成分,此外,真皮还可以分为乳头层和网状层,其纤维编织情况也各不相同。

1. 纤维成分

(1) 胶原纤维

胶原纤维是真皮中主要的纤维,是由胶原(生胶蛋白质)所组成。这种纤维在水中长期熬煮后,分子降解,生成一种胶状物(即皮胶或明胶),所以称为胶原纤维,意思就是“胶之来源”。

胶原纤维通常概念是指胶原纤维束而言,它是由胶原的分子链(肽链)形成的极微小的初原纤维(直径 1.2~1.7nm),然后逐级形成的纤维束(直径 20~150 μ m)。

根据微观研究的结果,可将胶原纤维的细致结构作如下排列:肽链→初原纤维→纤维丝→原纤维→微纤维→纤维→纤维束。

胶原纤维束在真皮中相互穿插,交织成不同形式的编织物。较粗的纤维束有时分成几股较细的纤维束,这些较细的纤维束有时又和其它的纤维束合并成另一较大的纤维束。如此不断地分而又合,合而又分,纵横交错,不知起讫地编制成一种特殊的立体网状结构。使得生皮及其成品革具有很高的力学强度。胶原纤维能够形成束这是它的特性之一。

(2) 弹性纤维

这种纤维在真皮中很少,仅为皮质量的 0.1%~1%,弹性纤维很细,直径不超过 8.0 μ m,是由弹性硬蛋白构成。在形态上,弹性纤维与胶原纤维不同之处在于弹性纤维要分枝而不形成纤维束,有点像没有树叶的树枝。在性质上的区别在于弹性纤维有很大的弹性。

弹性纤维主要分布在真皮上层——粒面层(乳头层),位于毛囊、脂腺、汗腺、血管和竖毛肌的周围,弹性纤维在真皮中起着支撑和骨架作用,很像建筑物内的钢筋,支撑着皮内各种组织,如竖毛肌、脂腺、汗腺、毛囊、血管、神经等,使它们的地位保持固定。因而,普遍认为它对成革的柔软度有一定的影响。

(3) 网状纤维

这种纤维分布在表皮与真皮交界的地方,形成非常稠密的网膜。并且还在胶原纤维束

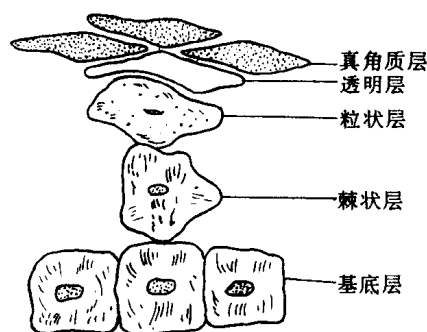


图 1-2 表皮各层细胞演变示意图

的表面形成一个疏松的网套,把纤维束套住,并把它们保护起来。

在形态上,网状纤维要分枝并联合,但它在性质上有许多地方和胶原纤维很相似,故有人认为网状纤维是一种“变异”的胶原纤维。

2. 非纤维成分

(1) 纤维间质

在真皮的纤维之间,填充着一种凝胶状物质,称为纤维间质。它主要由许多带粘性的蛋白质(白蛋白、球蛋白、粘蛋白和类粘蛋白等)和糖类物质所组成。纤维间质具有将皮中各个构造成分彼此粘结在一起和润滑作用。生皮干燥后,纤维间质失水而变硬。在制革准备工段中大部分被除去,以免阻碍鞣剂和其它化学药剂向皮内渗透。

(2) 汗腺

汗腺是能分泌汗液的组织,是简单的不分枝管状腺,分为分泌部分和排出部分(导管部分)。其导管穿过真皮和表皮,伸至皮面形成汗腺出口,排泄汗液。

(3) 脂腺

脂腺是一种像一簇葡萄状的小泡腺,紧贴在毛囊上,以一个细管与毛囊相通(见图1-3)。脂腺能分泌出一种类脂物质,先储藏在脂腺内,然后沿着导管流入毛囊,并从那里流到皮的表面,润滑毛干和表皮。

一个毛囊周围的脂腺多少不等,有的多达2~5个。脂腺的发达程度也随动物品种而异。

脂腺和汗腺的发达程度对成革质量的影响较大,由于它们多分布在乳头层,占据不少空间,因此当它们在加工过程中被除去之后,乳头层与网状层之间的联系就变得松弛,容易产生成革的“松面”现象。但它也有正面影响,腺体越发达,成革孔率也就越大,能够提高革的卫生性能。

(4) 脂肪细胞

真皮内的脂肪细胞大多数为圆形或椭圆形,细胞内充满脂肪,把核挤在一边。脂肪细胞多集中在皮下组织层,但也有少量分散在真皮的胶原纤维束之间和毛囊周围。

(5) 肌肉组织

真皮中含有少量肌肉组织,这就是竖毛肌。它位于脂腺之下,是一条狭长的平滑肌纤维束。它的一端附着于毛囊,另一端终止在真皮的乳头层处。当动物受到突然的刺激,如骤冷和惊恐时,它们就要收缩,这样会改变毛囊的角度,使毛竖立,而在皮肤上呈现“鸡皮疙瘩”,故称竖毛肌。竖毛肌的收缩程度,直接影响粒面的粗细度。

(6) 毛囊

表皮层沿着真皮凹凸不平的表面在有毛生长的地方陷入真皮内形成的一个管状鞘囊。毛囊倾斜地长在皮内,与真皮表面形成一定的角度。毛根位于毛囊之中,毛根底部膨大部分像葱头称为毛球。

(7) 血管和淋巴管

生皮内有许多枝状血管。真皮内的血管是动物血液循环的分支,其功能是向动物全身

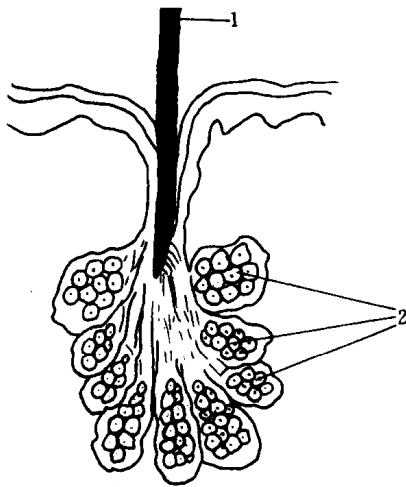


图 1-3 脂腺示意图

1—在毛根鞘中的毛 2—皮脂腺的油囊

各个部分输送营养物质。生皮中还含有大量的淋巴管,在乳头层中构成扁平的稠密网,并从那里向深处延伸,及至真皮和皮下组织之间,形成更大的淋巴网。

3. 真皮的乳头层和网状层

真皮主要由胶原纤维编织而成,其编织方式随生皮的层次和部位不同而异。根据纤维的编织形式,可将真皮分为上下两层:乳头层和网状层。两层以毛球和汗腺所在的水平面为分界线(但这种分界不适用于猪皮,猪毛是贯穿整个真皮的)。由于原料皮种类不同,毛根和汗腺透入真皮的深度也不同。所以,不同的原料皮,这两层的相对厚度是不相同的。

(1) 乳头层

这层的表面与表皮的下层相互嵌合,表皮除去后,乳头层的表面便出现乳头状的突起,所以叫乳头层。又因这层中含有汗腺、脂腺、竖毛肌等能调节动物的体温,又称为恒温层。制成革后,乳头层又是成革的粒面层。

各种生皮乳头层的厚度,以占全皮厚的比例表示:牛皮为25%~35%,马皮约为40%,山羊皮为40%~65%,绵羊皮为50%~70%。猪皮因为毛囊贯穿整个真皮层,难以明确区分粒面层和网状层,但通常仍以粒面下纤维细小部分作为粒面层。

乳头层中胶原纤维束比较细小,而且编织疏松,这种疏松的程度又由于有毛囊及各种腺管的存在而加剧。因此,这层结构比较脆弱,容易受到伤害。

(2) 网状层

这层较乳头层厚,是皮革的主要部分。网状层中胶原纤维束比较粗壮,编织比较紧密,有如网状,因此得名为网状层。这层的弹性纤维和脂肪细胞很少,一般不含汗腺和脂腺、毛囊等组织。故这层是真皮中最紧密和最结实的一层。皮革的物理力学强度,除决定于生产方法外,也决定于这层的发达程度及其胶原纤维的编织情况。网状层越发达、编织越紧密的生皮,物理力学性能越好。例如:牛皮的物理力学性能就比羊皮好;猪皮也由于它的纤维束编织特别紧密,编织的角度较大,其耐磨性往往胜过牛皮。

4. 真皮内胶原纤维的构型

胶原纤维构成真皮的编织形态是无规律的,并因动物皮的种类、部位和结构层次的不同而异。但是,这并不意味着在生皮组织学概念范围内,各类皮的组织结构不存在共性。通常,真皮内胶原纤维的构型在相应层次和部位上呈现明显的共性。

(1) 乳头层与网状层中胶原纤维的构型

乳头层中,胶原纤维束纤细、量小,编织无定型,纤维束之间的倾角小,且交错,纠缠在一起。愈靠近表皮层,则纤维束愈纤细,织角愈小,逐渐与水平方向平行,但纤维束间的紧密度却由疏松趋于紧密,最终就形成了致密的皮革粒面部分。

网状层中胶原纤维束粗壮、量多,编织虽无规则,但纤维束之间的倾角大(有的接近90°,呈“+”字状),编织均匀、紧密,纤维束分枝结合,纵横交错,相互扭结,形成不知起迄而又浑然一体的特殊立体网。在网状层中,又以它中间的纤维束最粗大,编织最紧密、最结实,有一定的织型。而它的上层纤维束(与乳头层紧连)和下层纤维束(与皮下组织紧连)逐渐变得细小起来。

胶原纤维这种特殊立体网的构型,赋予成革物理力学强度;各种常用原料皮的网状层,具有大致相近的网状构型。不同的是胶原纤维束的粗壮程度,编织的紧密度存在差别。

(2) 背臀部与腹股部中胶原纤维的构型

背臀部中胶原纤维束粗壮、量多,编织紧密、均匀。纤维束的走向很陡,趋向于直角交错。因此,背臀部组织紧密,手感坚实。

腹臀部中胶原纤维束纤细、量少,编织疏松、不均匀,纤维束的织角小,趋向于同水平方向平行。因此,腹臀部组织疏松,手感松软。

颈肩部中胶原纤维束及其构型,一般介于背臀部与腹臀部之间。

胶原纤维在生皮不同部位的基本构型是常用原料皮所共有的特征。其中,尤以猪皮最为突出。在制革过程中,虽然采取一定措施进行弥补,以减小部位间的差别,但成革仍或多或少地存在部位差。

三、皮下组织层

这一层主要是由与生皮表面平行且编织疏松的胶原纤维和部分弹性纤维所组成。此外,还有血管、淋巴管、神经组织和大量的脂肪组织。皮下组织是动物皮与动物体之间相互联系的疏松组织,皮就是由这一层从动物身上剥下来的。

第二节 生皮的化学成分

生皮的组分很复杂,主要成分是蛋白质,其它还有水分、脂类、矿物质和碳水化合物等。表 1-1 中列出了生皮各组分的含量范围。这些组分的含量随动物的种类、性别、年龄和生活条件的不同而变动。

表 1-1	生皮的组分(新鲜)		单位: %
蛋白质	30~35	无 机 盐	0.3~0.5
水 分	60~75	碳水化合物	<2
脂 类	2.5~3.0		

一、生皮的蛋白质组分

蛋白质是生命的基础,凡是有生命的物质都在不同程度上含有蛋白质。它和水分、类脂物、矿物质等非蛋白质共同组成一切生物细胞的原生质。在自然界中,蛋白质表现出来的形式是多种多样的。动物体上的皮、毛、角、蹄、肉、乳、蛋、血,都是由蛋白质形成的。蛋白质是天然高分子化合物,相对分子质量由几千到几百万,结构复杂,种类很多,每种都有它的特定功能。生物界有 100 亿种结构,人体有 10 万种。皮革、羊毛、蚕丝等都是由蛋白质组成。以它们为原料可以生产皮革制品、丝绸、毛呢、照相用软片、电影胶卷、胶粘剂、医药用材料、化妆品和食品的辅料。

生皮的蛋白质有很多种。表皮和毛主要是有角蛋白组成;真皮的纤维绝大部分是由胶原蛋白构成的胶原纤维,另外还有弹性蛋白、网硬蛋白等;纤维间质中则含有白蛋白、球蛋白、粘蛋白和类粘蛋白等。制革生产中,理论上只留下真皮层中的胶原,其中的纤维间质和角蛋白等,都应通过化学和机械方法除去。

(一) 蛋白质的元素组成

蛋白质是复杂的含氮高分子化合物。它的组成元素及各种元素所占的百分比大致为:

碳(C)	50%~55%	氢(H)	6.5%~7.3%
氧(O)	19%~24%	氮(N)	15%~19%
硫(S)	0.23%~2.4%	磷(P)	仅存在于某些蛋白质中

主要为 C、H、O、N、S 五种元素,某些蛋白质中还含有 P、卤族元素和金属元素(如铁、铜、锌、镉等)。这些元素的组成随着材料的来源不同而差异。成革的化学分析有一项指标是皮质,就是求皮革的蛋白质含量。

(二) 蛋白质的分类

蛋白质的种类很多,结构复杂,大多数结构均没有研究清楚,因此不可能按它们的结构加以分类,当前普遍接受的分类法是按照蛋白质的物理、化学性质(主要是它们的溶解度)将蛋白质分成简单蛋白质和结合蛋白质两大类。

1. 简单蛋白质

简单蛋白质是指蛋白质水解后只产生 α -氨基酸及其衍生物。这类蛋白质又可按其在水或盐溶液中的溶解度分成若干类:

- ① 白蛋白: 存在于动植物细胞内,如卵清、血清、乳清等的蛋白;
- ② 球蛋白: 广泛分布于动植物中,是一大类重要的蛋白质;
- ③ 硬蛋白: 它是一大类重要的蛋白质,分布于动物的胚层和中胚层组织中。

简单蛋白质还有精蛋白、组蛋白、谷蛋白和麦蛋白等类。

2. 结合蛋白质

结合蛋白质系指一简单蛋白质分子与非蛋白质分子(辅基)结合。属于这一类的蛋白质有:

① 磷蛋白: 这类蛋白质很少见,其代表物为酪蛋白与卵磷蛋白,存在于奶类、蛋白类以及某些组织(如肝脏)中。它们含有 1% 的元素磷。胃蛋白酶也是一种磷蛋白。

② 色蛋白: 它们的辅基是很复杂的有色物质,因此而得名。属于这类的蛋白质有血红蛋白、血蓝蛋白、肌红蛋白和色素细胞等。

③ 粘蛋白: 这类蛋白质是由糖和简单蛋白质以共价键结合的结合蛋白质。它们在自然界分布很广,性质与结构差别很大。

④ 核蛋白: 这是一类很重要的蛋白质,是组成细胞核和原生质的主要物质,是细胞不可缺少的部分。

⑤ 脂蛋白: 蛋白质与脂肪以次级键结合而成脂蛋白。

其它还有金属蛋白,是蛋白质直接与金属结合而成。如胰岛素分子上结合了两个锌原子,铁蛋白含 23% 的铁。

(三) 构成蛋白质的基本单位——氨基酸

借助于酸、碱或酶的作用,可使复杂的蛋白质逐渐发生水解,其水解最终产物——蛋白质分子的基本单位是 α -氨基酸。氨基酸的结构是在 α -碳原子上分别结合着一个氨基、一个羧基、一个氢原子和一个侧链 R 基团。其化学式如下:

