

革 製

孟心如編



中國科學圖書儀器公司印行

上 海

革 製

孟心如編

中國科學圖書儀器公司發行

上 海

目 次

第一章 歷史概要	3
第二章 鞣皮之原理	5
第三章 製革之原料	7
甲・動物皮	7
乙・鞣皮質	22
(一) 植物鞣皮法所用之鞣皮質	22
(二) 礦物鞣皮法所用之鞣皮質	36
(三) 油鞣皮法所用之鞣皮質	37
丙・輔助劑	37
第四章 前處理手續	41
甲・浸濕及軟化	41
乙・鬆弛及去毛	43
丙・削肉	51
丁・清潔處理	52
第五章 鞣製及調理	60
(壹) 植物鞣皮法	60
(一) 鞋底革	65
(二) 半鞋底革, 內底革	71
(三) 機器引帶革	76
(四) 車具革	78

目 次

(五) 車蓋革及家具革	79
(六) 表革	82
(七) 漆革	91
(八) 沙非安革, 摩洛哥革, 西班牙革	93
(九) 特種革類, 俄國革	95
(貳) 礦物鞣皮法	97
甲·鉻鞣皮法	97
乙·白鞣法(或明礬鞣皮法)	105
丙·鐵鞣皮法	113
(叁) 油鞣皮法	114
(肆) 特種革類之鞣製法	117
第六章 革之保藏	120
第七章 革之檢驗	122
甲·植物鞣製革	122
乙·鉻鞣革	128
索引	131

製 革

製革之目的，在使具易腐爛性之動物生皮，經過適當的處理，而能對於外界影響具強大抵抗能力，同時併藉以獲得種種適合於應用方面之優良性質。使生皮轉化成革之工作，名曰製革或鞣皮工業，其原理係取多種互相異殊之物質，所謂鞣皮質者 (Gerbstoff, tanning matter)，使生皮收納而可達到目的。適用之鞣皮質種類極多，例如植物性鞣皮質，又如若干種無機物質如礬，鉻鹽類又如脂肪等等。當生皮遇濕易生霉爛，和水受煮能化成膠，於乾燥時變呈角狀及透光狀者，至於革則呈明顯的纖維狀不透光之組織體，既可具適當的柔軟及光滑性 (白鞣革 Weissgarbleder, tawed leather; 油鞣革 Samisch-leder; chamois leather; 表革 Oberleder, vamp)，又可使其具堅硬及固韌性 (鞋底革 Sohlleder sole leather)，雖經長時間之潮濕，尙具強大之抵抗腐爛能力，和水煮理則各按其所受鞣煉物質之種類，或須經久長時間之煮理方能化膠，且亦有根本不復能化膠者。按此可知使生皮轉變成革，其主要性質，實係一種保藏作用 (Konservierung, conservation)。

根據鞣皮質之種類計可將製革術區分為次述之四大類：

(一)植物鞣皮法 (Rot-oder Lohgerberei) 係應用多種產自植物界之鞣皮質為原料。藉此可自多種動物及毛皮製成種種不同

之革，如鞋底革，牛革(Vacheleder)，引帶革(Riemenleder)，馬具革(Zeugleder)，表革，摩洛哥革(Saffian, (morocco))，西班牙革(Korduane)等物。

(二)礦物鞣皮法(Mineralgerberi)係用無機化合物如明礬，食鹽，鉻鹽類，鐵鹽類等物，與動物皮相處理，使其轉變成革。而本類鞣皮法中之最主要者，現時以鉻鞣皮法最為推廣，此外則以食鹽及明礬在白鞣法中獲得極重要之應用。另有兩種鞣皮法名曰手套皮鞣法(Glaccégerberei)，及羔皮鞣法(Kidgerberei)亦屬於本類，惟除上述兩種鞣皮質以外，更加用麵粉及蛋黃為輔助劑。

(三)油鞣皮法(Sämischgerberei)屬於本類之革，係用產自動物界之鞣皮質及動物脂，例如魚油類相處理所得。

(四)特種革類之鞣製法種類繁多，其製法係摻合上列三法，或更用他種鞣皮質相處理所得。最主要之製品如脂鞣革(Fettgarleder)，紡織機革(Crownleder)，透明革(Transparentleder)，皮紙革(Pergamentleder)，及鼓革(Trommelleder)，此外更有甲醛鞣皮法(Formaldehydgerberei)及醌鞣皮法(Chinonösbung)等。

第一章 歷史概要

製革術無疑係屬一種極老之工藝。上古之人類捕得獸類，目的多在於獸肉之可食，而鮮注意皮之應用，蓋剝得之生皮不經製煉極易腐爛，不適於用故也。漸因需要，乃發明如何可使生皮保藏不變之方法，且其成功，起源極早，所製之革用製衣服，鋪飾其居室，裝置船隻及修飾兵器等。各地所行之製革法，其所應用之鞣皮質至相異殊，足以測知各處人民如何利用其附近所產各種原料，以試驗鞣皮之情形。最初之方法大致應用脂肪質，與生皮或生毛皮浸擦，而是項脂肪類，大多即由於該已剝皮動物體部所獲得者，再如腦漿，魚油，牛脂，乳等物用為鞣皮質。當是項操作之際，同時又使革受種種機械處理，俾得具適當的柔軟性。上述數種鞣皮質，迄今在非洲，美洲，亞洲及北極地帶諸未開化之處，尚有應用者。至於文化進步之區，雖亦有用脂肪類為鞣皮質者，然均加以特殊的製煉，以增優其效率。由於本項鞣皮法乃漸進展成羚羊革，油鞣革及紡織機革之製造。再有一種在多數國家採用之方法，是為烟熏法，利用烟熏之防腐作用，使皮革獲得保藏之功效。現時對於烟熏法，尚多用以處理一部份生皮，使其在運輸及貯藏時，得具充份的耐久不腐性。應用明礬執行白鞣法亦屬一種極老之發明，至少在羅馬時代，除堅厚之革(corium)以外，即已製成一種軟滑光緻之革，名之

曰 aluta, 是即鞣革 (Alaunleder) 之意也。鞣皮業中最主要之方法, 實爲植物鞣皮法, 係取適當植物之皮, 果, 木幹, 葉及根等部份, 其含有一種所謂植物鞣皮質者, 用以執行鞣皮處理, 自近代化學進步以來, 更發現鉅數物質, 可以用作鞣皮質, 及賴以製成多種新式革類。屬於此者例如用鉻鹽類以製鉻革, 實爲近年來製革工業界最重要之一種製革法。

第二章 鞣皮之原理

直至18世紀末葉，皆認為植物鞣皮質所具之收斂性味，與其收斂及鞣皮作用具密切關係，首由Sèguin氏於1797年始將鞣皮現象，用純化學觀念以求解釋。Sèguin氏視為膠鞣素沉澱 (Leimgerbstofffällung) 與皮鞣素鞣皮 (Hautgerbstoffgerbung) 作用，具有類似之性質，二者皆由於純粹之鹽長成所致。是項觀念至19世紀中，更為各方面所公認，至1858年乃有 Knapp 氏發表其研究結果，而另創一種新的理解。Knapp 氏之主要觀察點，認為鞣皮並非化學現象，而係屬一種表面作用，因各種具鞣皮作用之物質，皆呈膠質性，又如各種鞣皮結果之缺少化學量的比例，而覺是說之頗具充份理由。Knapp 氏更作若干試驗，以求證實其所創之物理性鞣皮說，其解釋生皮之轉化成革，謂可用任何種能阻止纖維素於乾燥時發生粘合作用之物質相處理，而達到目的。雖有多數化學家傾向於 Knapp 氏之假說，然同時亦有衆多專家，仍擁護純化學假說者。至最近，乃又有若干著名專家如 Fahrion 及 Stiasny 氏提倡一種折衷理論。按 Stiasny 氏之學說，可將 Knapp 氏之解釋與新觀念綜合如次述之要旨：當植物性鞣皮處理之第一要點，是為已溶解鞣皮質之被吸着，此際最關重要者，為鞣皮質之滲入能力，其速率及受皮之吸着程度。與此連續產生之現象，大致為氧化，解除水份及聚

合等作用，蓋屬被吸着鞣皮質發生化學性變化，轉變呈不溶解性，故不能復生逆向的退化平衡矣。是種變化，呈緩徐之進行性，當革於貯藏時，漸漸減少其可洗出物質之含量，而達到最後之成熟度。鞣皮質在適當條件下，雖不與皮接觸，其本身亦能發生同樣的變化，例如紅粉(Phlobaphene)，鞣花酸 Ellagsäure (ellagic acid) 及他種難或不溶解性物質，能自多種植物鞣皮質之抽出液中分泌沉澱。當鉻鞣皮處理時，第一步先有鹼性鉻鹽之被吸着，而其第二步變化之進行，遠較迅速，一方面水懸膠體 (Hydrosol) 轉化成水乳膠體 (Hydrogele)，另一方面則因加水分解所生酸類之除去，又長成不溶解性之鹼性鉻鹽，此即鉻革 (Chromleder) 對於熱水具強大抵抗能力，而具不發生退化作用之原理也。關於用明礬鞣成之白鞣革，其所以具不一致性質之解釋，係由鉻鹽類之微弱加水分解度，及其鹼性鹽具強大溶解性所致。執行油鞣皮法，先有魚油之被吸着，繼之以魚油之氧化，及大致亦生水份解除與聚合作用，乃產生不溶解性物質，此亦即羚羊革對於醚、醇及碱溶液之作用，具強大抵抗能力及不發生退化(俗稱走硝)之解釋也。魚油酸類當受灼熱於較高溫度(100—110°)，雖不與皮接觸亦能產生同樣的現象。過氧化魚油酸類已當空氣溫度漸漸失却過氧化性，及轉變成具強弱不等，不溶解性之暗色物體。按此則於鞣皮質受第一步物理性吸着後，所生第二步化學性變化，殊並不需要其與皮質長成何種化學化合物。

第三章 製革之原料

屬於此者計爲動物皮，鞣皮質以及適當的助劑，一部份用作溶劑，另一部份用作革之後處理劑。

甲. 動物皮

一. 皮之組織學性質 皮係由三種易自區別之皮層組織所成，自外向內言之計爲表皮 (Oberhaut Epidermis)，真皮 (Lederhaut, corium, cutis) 及裏皮或名脂皮 (Unterhaut, Fetthaut, subcutis)。

此三種層之不同性，不僅能由顯微鏡測視而加區別，且其對於化學試藥之性質，亦各相異，再其長成之情形亦各異殊。表皮 (第一圖中A) 按其厚度僅佔皮之一小部份，祇於魚類，蛇類，及爬蟲類則具較厚之表皮，且每亦可供製革之用。表皮之本體又由兩個不同層組織所成，是爲角層 (Hornschicht) 及黏液層 (Schleimschicht)。角層係由完全死亡，乾燥，角狀扁平之細胞所組成，能自不絕呈鱗狀剝落。黏液層位於角層之下，係由長形有生命之細胞所組成，當其生長時，漸頂向角層而被壓迫徐徐變呈扁平形，併漸自死亡乃成角層之構造基礎。真皮 (第一圖B) 實爲製革之最主要原料，於除去表皮及裏皮後，以供製革之用。真皮又可區分爲三層，一爲晶膜

(hyaline Schicht) 係在真皮與表皮隔界處之極薄然具強抵抗性之皮層，二爲中間真皮 (intermediäre Lederhaut) (或名乳層頭 pars papillaris) 及三爲真正真皮 (或名網層 Pars reticularis) 中間真皮係由極精細之皮纖維組成之緻密組織體。其長成則賴下部較粗之纖維束組織體 (結締組織纖維 Bindegewebe fasern 或名結締組織質) 漸漸解散纖維束發展所成。晶膜及中間真皮合併之，在鞣皮術上名之曰粒層 (Narbe, grain)。真正真皮係由纖維束所組織成，併自互相組合成精粗不等之組織部份，與濕海綿相似，吸含有鉅量水份。新鮮皮之所以具特殊之柔軟及可撓曲性，即由於此。



第一圖 真皮之下連着裏皮

在是項水份中溶含一種粘液素 (mucin) 狀物質 (內細胞質 Intercellularsubstanz 或名皮粘質 Coriin)，當皮乾燥時，乃生粘着結締組織纖維之作用。已乾之皮，因此不復柔軟，而變呈堅硬及不易撓曲性，同時又微呈透光狀。皮粘質能溶於稀鹼金物溶液，當鞣皮之際，受是項溶液之處理，至少必有一部份除去，因而使皮發生鬆弛作用。在真皮之下連着裏皮 (第

一圖C),此物係由極鬆之細胞組織所組成,併爲皮與肉之隔界層。裏皮層內,包含鉅多脂肪細胞以及汗腺,併賴特殊連綫道,將排洩之汗輸至表皮之表面。表皮上佈有特殊的角狀物體,各按其性質可以分別名之曰毛髮,獸毛或鬃毛。是項物體深插入真皮,甚而至於有深入由表皮達到裏皮之腺管中者,故當表皮除離之際,同時亦將是種物體除去。毛又可區分爲圓筒形之毛幹(Haarschaft),及球形擴展之毛球(Haarzwiebel),毛球併受鉅多毛腔(Haarscheide)所包圍。毛球之下端並不包沒,故毛乳嘴(或名毛母 Haarpapille)能自此伸侵入真皮層。毛乳嘴中具有脈管(Blutgefäss)藉使毛獲得適當的營養。

✱

表皮與真皮之連着,受弱鹼性溶液如石灰乳,燒碱滷,氨及類似物質之處理,而生互相鬆散之作用,故表皮及其連附之毛,頗易應用外部處理法,使其與真皮相脫離。鞣皮工作上所應用之除毛方法,即基於是種原理。製革所用之原料,僅祇真皮能供應用,故諸生皮於鞣製之前,必須先將表皮連同附着之毛,髮或鬃毛以及裏皮除去。惟於鞣製毛皮時,因求毛之存在爲唯一要義,故不使行除毛處理。已除去表皮及裏皮之真皮層名之曰裸皮或粹(Blösse)無論生皮或裸皮以及已成之革,對於原來附毛之一面皆名之曰毛面(Haarseite)或粒層面(Narbenseite),另一面則名之曰肉面(Fleischseite或Aasseite)。

二. 真皮之化學組織 真皮除水,礦物質及脂肪以外,尙含皮質爲其主要成份,而是項皮質係由多種不同具蛋白質性之物質組

織所成。關於此有 Schroeder 及 Paessler 二氏曾加精密之研究 (Dingler 287, 258, 283, 300[1893])。按此則由於各種不同獸類之皮,其含水量變化至鉅。普通以裸皮愈弱,及其結構愈呈海綿狀者,含水量必愈高。再則對於執行除毛處理所用之方法,例如用蒸汗法 (Schwitzverfahren, Sweating) 抑或用灰浸法 (Äscherverfahren, liming,) 亦生重大影響。薄牛鞣之含水量,較多於厚牛鞣,小牛鞣較多於牛鞣,而羊鞣則又較多於小牛鞣。灰浸所得裸皮之含水量,則皆較多於蒸汗法所得者。再於同一張裸皮上,亦能察見同樣的現象,例如具海綿狀及較薄之腹部,其含水量必較多於背部鞣。根據 Schroeder 及 Paessler 二氏之試驗結果,計約得次列之含水量:

蒸汗法牛裸皮(即牛鞣)	69—72%	小牛裸皮	79—83%
灰浸法牛裸皮	73—79%	山羊裸皮	約 82%
馬裸皮	77—79%	綿羊裸皮	約 88%

真皮之礦物質含量,多極微小,由蒸汗法所得裸皮中僅含 0.2—0.5% 之譜 (按無水物計算所得值),在灰浸裸皮中則稍較高,約得 1—2%。關於脂肪含量則按皮之產源至相異殊。普通以牛,小牛及馬裸皮之含脂肪量較小 (按乾燥物計算平均約得 0.6%),至於山羊,豬及綿羊裸皮則皆含較多之脂肪量,然亦具鉅大之變化 (按無水物計算,計變動於 2—30% 之間)。牛裸皮偶亦有含較高脂肪量者,則必係餵以豐富之滋養飼料所致。凡遇此種情形,則大量脂肪必蓄集於裸皮之背部。除去水,礦物質及脂肪之皮質,其主體係由

生膠質(Kollagen, Collagen)及粘液素類(如 Glykoproteiden)所組成。生膠質(結締組織質, 膠產生質, 皮纖維質 Haut fibroin)是為結締組織纖維之主體, 故實為真皮之基幹, 此物不溶於水, 稀酸類及鹽溶液, 遇稀鹼金物溶液, 亦祇生緩徐的被侵蝕作用。稀酸類及鹼金物, 能使真皮發生腫脹, 而諸強酸溶液, 植物鞣皮質, 鹼性鉍及鐵鹽類, 則相反的具收斂性。和水或稀酸類及鹼金物煮理, 則生膠質發生加水分解作用而轉化為膠質(Glutin 或動物膠 Leim glue)。皮之粘液素類, 按 Reimer 之研究認為內細胞質或名皮粘質, 由其他專家又名之曰黏膠質(Zement substanz), 能溶於稀鹼金物, 土鹼金物及10%濃度之食鹽溶液中, 然不溶於較濃或較稀之食鹽溶液及水。裸皮於乾燥時, 粘液素即將結締組織纖維膠固, 呈脆硬, 角狀及透光性, 故是項乾燥之皮, 亦有名之曰角革(Hornleder)者。當將裸皮與石灰水經重覆繼續處理時, 必有新數量皮粘之獲得, 故 Reimer 氏視為係屬一種由結締組織質所長成之物質, 併將結締組織質予以次列之符號 $C_{15}H_{22}N_5O_6$ 及將皮粘質定為 $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$ 之符號。按 Körner 氏(10 Jahresber. d. Deutsch. Gerberschule, S. 4)則認為結締組織質及內細胞質係屬一種化學單純之物質, 僅由其受不同的物理性環境而生形態的區別。結締組織質當任何熱度與水接觸能自溶解成液, 而長成呈膨脹狀態之內細胞質。再在粘液層中, 亦有粘液素之存在。其對於鹼金物及土鹼金屬稀溶液之溶解性, 實與以後敘述之灰侵法其密切關係, 蓋當用石灰乳處理時, 粘液層中之粘液素即自溶解, 因此乃使表皮

及真皮間之連着，鬆弛至如此程度，能使表皮連同附着之毛，極易與真皮相脫離。

由於 v. Schroeder 及 Paessler 二氏之試驗，更注意及氮素含量，殊與革之研究，具極重要之價值。試驗之結果測知由同一種動物所得裸皮之含氮素量。（按不含水，礦物質及脂肪之皮質計算值）僅具至微之變異，故可視為一種恆定的數值。根據氮素含量可將鞣皮業中所用最主要之裸皮類（次要者列於括弧中）列為次列 3 股：（一）牛，東印度犢（Kips），小牛，馬及豬裸皮，平均計含氮素 17.8%；（二）山羊（鹿及牝鹿）裸皮，平均計含氮素 17.4%；（三）綿羊（犬及貓）裸皮平均含氮素 17.1%。本項結果與皮革檢驗，實具極重大關係。觀夫以後所述情形，可知在大多數鞣皮處理時，皆以不含氮素之物質能受皮之收納。按此則可依皮革之氮素含量，為計算革內所存皮質量之基礎，且又得用以計算受革收納之鞣皮質量。v. Schroeder 及 Paessler 二氏取數種不含水，礦物質及脂肪之裸皮測得次例之基原組織成份：

	牛，小牛，東印度犢，馬，豬	山羊（鹿，牝鹿）	綿羊（犬）	（貓）
C	50.2%	50.3%	50.2%	51.1%
H	6.4%	6.4%	6.5%	6.5%
N	17.8%	17.4%	17.1%	17.1%
O	25.4%	25.7%	26.0%	25.1%
S	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

雖則大多數動物皮之真皮，皆具相同的解剖學構造，及約相等之化學組織成份，然各按動物之種類，年齡及營養，而生可覺察之變異，尤以真皮之厚度及組織之性質能受到影響。是種區別既能在裸皮，亦能在革上明顯察見，此外則由各種不同皮類，其粒層面之結構亦各不同，此係由其汗管出口位置之組列，以及除毛後所存微孔之異殊所致。是種區別每極顯著，往往可由有經驗之眼，在多數情形下，獲得準確不誤之判斷，測定該項裸皮或革之究屬何種動物，及當何項年齡所採得。

關於皮之化學及物理性質，茲僅舉其最主要者，備述如次。將裸皮和水煮理，能溶解至僅留小量殘餘物。所得溶液於冷卻時，凝成固態硬膠，名曰皮膠，動物精膠或膠質(Hautleim, Gelatin, Glutin)。膠質之基原組織成份，與真正皮質相類似，亦具兩歧性反應，既能與酸類，又能與鹽基類長成化學性化合物，此大概因其同時含有羧基(Carboxyl-)及氨基(Amino-gruppe)所致。皮在鞣皮工作上之一種極重要性質，是為其膨脹能力(Quellungsfähigkeit)。所謂膨脹或名吸入(Imbibition)者。係指液體受一種固體物之收納，而並不發生化學性變化之現象。

根據迄今所作各種試驗，對於裸皮與液體相遇所生之膨脹現象，實與 Körner 氏之研究(可膨脹性物質對於水及其他液體之性質：10. Jahresbericht der deutschen Gerberschule S. 13及14)相吻合。裸皮在純淨冷水中，已能易自膨脹，對於弱酸類及鹼金物溶液，更能強行展脹，然並無皮質之溶解。在濃溶液中，裸皮反不易