

772881

526

2674

制革工艺

吴兴赤 编著



四川科学技术出版社

制 · 革 · 工 · 艺

吴兴赤 编著

四川科学技术出版社

一九八五年成都

责任编辑：洪荣泽

封面设计：陈加伟

版面设计：李明德

制 革 工 艺

吴兴赤

出版：四川科学技术出版社

印刷：成都科技大学印刷厂

发行：四川省新华书店

开本：787×1092毫米 1/32

印张：13 插页：1张

字数：274千字

印数：1—8500

版次：1985年11月第一版

印次：1985年11月第一次印刷

书号：15298·179

定价：2.00元

前 言

把动物皮加工成革，是至今未完全阐明的化工过程。它不仅工序繁多，单张和成批、干和湿加工交错进行，用的化工辅料的种类和数量也非常多：从无机到有机、低分子到高分子、动物内脏到生化制品、粗加工的矿石到精细化工产品应有尽有；而且最奇的是在制品的检验多不用仪器、凭人的视觉和触觉来判断，判断在制品是否达到要求的微妙之处、在于它是长期积累的经验 and 若干失败的教训而得。也就是说，制革工艺的制订和修改，是凭人的实践经验来左右的，这就是目前制革的现状。改变这种现状，大幅度地提高生产率则是制革工作者的光荣任务。

制革虽然繁琐，脏臭累，但对于社会却象生物体的器官之一那样重要。因此，恒古至今，制革工业却经久不衰。上溯三千余年至今，无数学者、制革工作者、为揭开制革的奥秘而辛勤劳动，奉献出毕生精力，积累的资料虽在人类知识宝库中只占一角，却也汗牛充栋、精深浩淼，洋洋数百万言。编者以管窥豹之见，从自身的阅历出发、选择其中一砖片瓦掇成本书，这就必然挂一漏万，但确是制革工艺的脉络。

本书从原料皮至制革全过程结束，以工艺平衡为指针，基础理论为前导，生产流程为顺序，等电点和pH变化为杠杆，关键问题为对象，优质产品为目标。同时兼顾新材料和

新工艺来铺叙章节，共分九章。

本书文句力求简要，寓意于图或表的则不再加以说明，因此希读者注意。

本书鉴于篇幅，未能写出亟待解决的污水处理问题，敬希读者原谅！倘有机会当另补足。

本书在编纂过程中承蒙制革厂、皮化厂提供工艺和产品说明书。又承蒙张铭让、刘世杰、周万新、蒋昌立、廖隆理、孙喜泰、刘洪沛、刘伯玲、蔡亚、王南、彭自力、唐一果、喻成华等同志提供资料、大力协助，在此鸣谢！

限于编者水平，不妥之处甚多，恳请读者指正。

编 者

1984年12月

目 录

第一章 原料皮的性质

1-1 生皮的组分	1
1-2 生皮的组织构造	9
1-3 猪皮的特征, 猪种及等级标准	14
1-4 牛羊皮及杂皮的特征	20
1-5 生皮的防腐和疫检	44

第二章 制革的准备

2-1 浸水和脱脂	50
2-2 酶制剂	63
2-3 脱毛与浸灰碱	73
2-4 脱碱(灰)与软化	85
2-5 准备中的主要机器及设备	90

第三章 革的鞣制

3-1 裸皮的浸酸	99
3-2 铬鞣液的性质	104
3-3 铬鞣液的配制	114
3-4 铬鞣的影响因素	123
3-5 浸酸及铬鞣操作	132
3-6 最近铬鞣及废鞣液的处理	138

第四章 植物鞣制

- 4-1 植物鞣剂的来源及其分类.....143
- 4-2 植物鞣剂的性质.....156
- 4-3 植物鞣质与裸皮的结合及植物鞣的影响因素.....164
- 4-4 植物鞣.....170

第五章 复鞣剂和复鞣

- 5-1 复鞣剂的分类.....176
- 5-2 树脂鞣剂.....183
- 5-3 复鞣剂的性质.....211
- 5-4 复鞣剂对成品革性质的影响.....222
- 5-5 中和复鞣举例.....231

第六章 皮革的染色

- 6-1 颜色.....233
- 6-2 染料简介.....243
- 6-3 皮革染色的理论浅析.....260
- 6-4 染色.....266

第七章 油剂和皮革的加油

- 7-1 油脂.....273
- 7-2 表面活性剂的基本概念和分类.....283
- 7-3 表面活性剂的作用.....299
- 7-4 亲水亲油平衡值及其应用.....302
- 7-5 皮革加脂剂.....303
- 7-6 皮革O/W型乳液加油理论浅析.....314
- 7-7 轻革的染色加油和底革的填充加油.....324

第八章 皮革的干燥和整理

- 8-1 干燥操作.....333

8-2 革的后整理.....	342
----------------	-----

第九章 涂饰剂及涂饰

9-1 高分子化合物的基础知识.....	353
9-2 皮革对涂层的要求.....	358
9-3 成膜质物.....	366
9-4 着色物和其他添加剂.....	380
9-5 涂饰.....	386
9-6 消除涂饰缺陷.....	397

第一章 原 料 皮

从动物尸体上剥下来的皮叫鲜皮或血皮。因为鲜皮易受细菌作用而腐败，故对剥下的皮须立即进行防腐处理，这种经防腐处理的皮，可以贮藏，长途运输。鲜皮或经防腐处理的皮都是制革原料，又统称原料皮。为与经过加工的熟革区别，原料皮也称生皮。

原料皮的绝大部分来自家畜，以猪、牛、羊为最多，其次是马、骡、骆驼等皮张；海兽皮，爬行动物皮，两栖类动物及野生动物皮所占比例很小。

制革厂赚钱或蚀本，很大程度取决于原料皮的质量。

1—1 生皮的组分

表1-1 生皮物质组成表

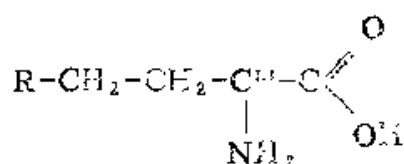
组 份	含 量 (%)
水 分	65~75
蛋 白 质	30~35
脂 类	2.5~3.0
矿 物 质	0.3~0.5
碳水化合物	<2

鲜牛皮的物质组成如表1-1。从表中可以看出，生皮中主要的固体成分是蛋白质，其次是脂类。矿物质和碳水化合物的含量很少。

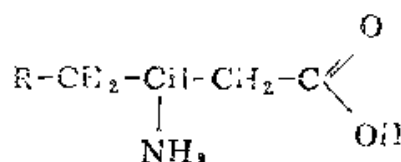
一、蛋白质和氨基酸

蛋白质是普遍存在于自然界的物质之一。凡有生命的地方就有蛋白质，蛋白质主要由

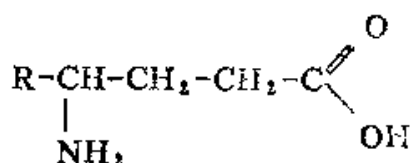
氨基酸组成。所谓氨基酸，是指含有氨基或亚氨基的羧酸。下列结构表示的物质都是氨基酸：



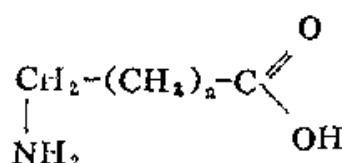
α -氨基酸



β -氨基酸



γ -氨基酸

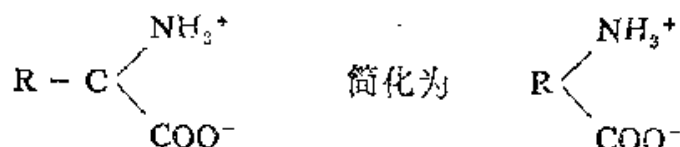


ω -氨基酸

式中：R为烷基或其它基团

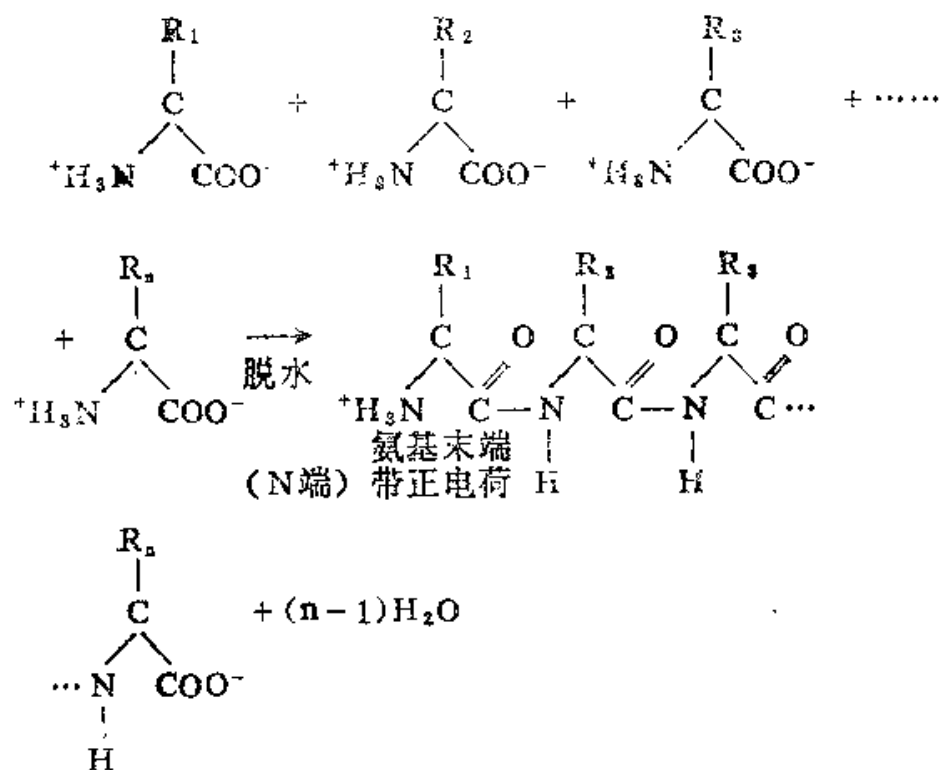
氨基接在与羧基相邻的碳原子上的氨基酸叫 α -氨基酸，接在第二个碳原子上的叫 β -氨基酸，余类推；叫 $\gamma \cdots \omega$ 氨基酸。

组成蛋白质的氨基酸都是 α -氨基酸。氨基酸除羧基和氨基以外，在另外的碳原子上，也可以还带有羧基、氨基、亚氨基、羟基、酰胺基、吡咯环等结构。可将 α -氨基酸用通式表示：



常见的氨基酸有20余种。

氨基酸在生物酶的作用下，氨基与另一个氨基酸上的羧基失去一个水分子连接起来：



羧基末端 (C端)

带负电荷

式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_n 分别叫肽链的侧链或侧链。氨基酸之间的连接键，有机化学中叫酰胺键，蛋白质化学中叫肽键 ($-\text{CO}-\text{NH}-$)。这样上百个氨基酸结合的长链叫肽链，它是蛋白质大分子中的骨架。

肽链不是象乱麻丝那样搅做一团，而是严格按一定的次序，一定的空间结构组成一个左手螺旋，每三条左螺旋再组成更粗大的右手螺旋，并首尾相接形成初原纤维，若干根初

原纤维平行排列起来形成原纤维，很多原纤维又组成微纤维，众多的微纤维又组成纤维，再由纤维（直径在 $1\sim 10\mu\text{m}$ ）合并成直径大小不同的纤维束（直径在 $20\sim 150\mu\text{m}$ ）。这些纤维束看不见头尾，而是以特殊的编织形式，不断地合而又分、分而又合、纵横交错、盘根错节、形成立体的网络。这种纤维叫胶原纤维；胶原即明胶来源的意思。

二、皮蛋白质在生皮中的形态

生皮蛋白质在皮中以如下方式存在：

生皮蛋白质	{	纤维型蛋白	{	胶原蛋白	弹性蛋白
			{	网硬蛋白	角蛋白
		非纤维型蛋白		球蛋白	白蛋白 复合蛋白

1. 胶原蛋白 是组成胶原纤维的蛋白质，它在生皮的蛋白质组份中占80%以上，主要分布在真皮层中。它不溶于水，也不溶于稀酸、稀碱、稀盐溶液中，耐某些酶的作用。比重1.4，在 20°C 时的热容量为 0.32Kcal/g 。

胶原浸在酸液中时，它的带正电的氨基（碱性基）要和酸根反应生成盐，所以胶原要吸收酸。从实验知道，1克干胶原要吸收 $0.82\sim 0.92$ 毫克当量的酸。同样道理，胶原浸在碱液中时，它的羧基（酸性基）要和碱反应，因此要吸收碱。从实验知道1克干胶原要吸收 $0.4\sim 0.5$ 毫克当量的碱。显然，胶原中的碱性基要略多于酸性基。

胶原蛋白组成的胶原纤维，在慢慢加热至一定温度时，要发生不可逆收缩。这个温度叫收缩温度。例如牛皮在水中加热至 65°C 左右时，就要收缩，继续熬煮后形成明胶。

2. 弹性蛋白质及网硬蛋白 弹性蛋白又叫弹性硬朊，它

组成的纤维具有很强的弹性，所以叫弹性蛋白，弹性纤维在生皮中所占比例很小约1%。它分布在毛囊、脂腺、汗腺、血管等周围，不形成纤维束，而由直径很少超过 $8.0\mu\text{m}$ 的纤维缠绕而成，象树枝那样分枝。弹性纤维有一定耐酸、耐碱，耐熬煮的能力，煮后不形成明胶。

弹性纤维对皮中的各种腺体具有保护的作用。一般学者认为，弹性纤维对成品革的手感和柔软度有一定影响。在制革过程中，弹性纤维要受到不同程度的破坏。

网硬蛋白又叫网硬朊。它的氨基酸成分、电子显微镜图象或X-射线衍射图谱均与胶原相似。网状纤维与胶原纤维不同之点在于：在形态上不成束，但分枝；在化学性质上网状纤维吸附银盐呈黑色。网状纤维分布在表皮和真皮的交界部位，胶原纤维束的表面，形成致密的网络将胶原纤维套起来。一般把它视为“变异”的胶原纤维。

3. 角质蛋白 又称角朊，是组成毛和表皮的基本蛋白质。它又分为硬角蛋白质和软角蛋白质，硬角蛋白质组成动物的角、蹄、羽毛和毛的皮层；软角蛋白质则组成动物的表皮、毛根鞘、毛髓等。

角蛋白构成的角蛋白纤维，强度高，弹性大，化学性质稳定，耐酸的能力强。究其原因角蛋白组织中含有叫胱氨酸的氨基酸，胱氨酸中含有叫双硫键的结构，它使角蛋白纤维紧密而坚固，在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的水中也不收缩。但是，双硫键不耐碱作用，如0.3当量浓度的氢氧化钠溶液在 65°C 的温度下，经8小时就能将毛溶化。除碱以外，强氧化剂（如亚氯酸钠），还原剂（如硫化钠）也可使角蛋白纤维迅速破坏。

在制革的最初几个工序中，就要将生皮上的毛和表皮全部除去。

4. 非纤维型蛋白 生皮中的非纤维型蛋白质，主指球蛋白（球朊）、白蛋白（白朊）、粘蛋白（粘朊）和类粘蛋白（类粘朊）。这些蛋白质形成凝胶状物质，充塞于纤维间，在动物生活期，是皮纤维的润滑剂，使动物皮肤柔软有弹性。在动物死亡以后，尤其动物皮经干燥以后，这些凝胶状物质就将革纤维粘结起来，使皮板硬、易折断。制革过程中将除去这些纤维间质。

纤维间质中，球蛋白和白蛋白都溶于稀盐、稀酸和稀碱溶液中，其水溶液加热至一定温度都要析出沉淀。但是白蛋白溶于水而球蛋白却不溶于水。在球蛋白液中，加硫酸铵（电解质）至半饱和则被盐析；而白蛋白液却要加硫酸铵至饱和才能析出。可见球蛋白的分子量要比白蛋白略大。

粘蛋白和类粘蛋白是含糖类物质的蛋白质。它们在水中膨胀而不溶解，但能溶于稀碱液、稀盐液和乙醇中。不溶于食盐和硫酸钠饱和溶液中，加热时也不凝固。

三、生皮的非蛋白质组分

生皮的非蛋白质组份包括：水分、碳水化合物、脂类及无机盐。这些物质在动物的新陈代谢中起着重要的作用，但除脂类而外，其他组分对制革无影响。

鲜皮中含水随动物年龄而异，年龄小的含水多，臀背部比腹部多。总水量的约40%的水与蛋白质结合，叫结合水。其余部分叫吸附水。

碳水化合物主要是指糖类，存在皮中的糖类物质有：粘

多糖、葡萄糖、半乳糖、甘露蜜糖等，含量在2%以下。

无机盐类，以食盐为最多，还有磷酸盐，碳酸盐和硫酸盐等。

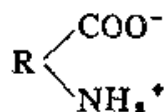
脂类物质的含量随动物种类、动物年龄、饲养条件、动物所在地的气候等条件而变化。猪皮含脂量最高可达48%，绵羊皮次之大约为30%，牛皮为3.5%左右。国外肥育的牛皮含脂量可达30%。

脂类除极少量的蜡、固醇、磷脂以外，绝大部分是甘油和高级脂肪酸生成的酯，即人们常称的动物脂。

油脂对制革过程影响较大必须首先除去。

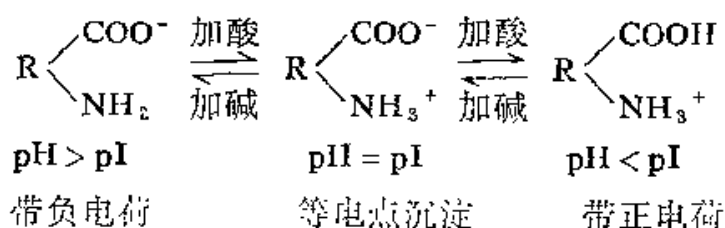
四、生皮蛋白质的主要性质

1. 蛋白质的等电点 有些蛋白质可以溶于水或借助于酸、碱或盐的帮助溶于水。前面讲过，蛋白质是由氨基酸组成的，因此，它总有一端是羧基，另一端是氨基，加上侧链上的氨基或羧基，就形成了一个既带有羧基又带有氨基的物质。在通常条件下，氨基和羧基都是带电状态，因此，可用前面讲过的通式表示蛋白质：



在蛋白质的水溶液中，加入酸或碱来调节蛋白质所带的电荷，一定有一个pH值，此时蛋白质所带的正电荷刚好等于它所带的负电荷。这时的pH值，就叫做该蛋白质的等电点，用符号pI来表示。不同的蛋白质具有不同的等电点，如胶原蛋白等电点的pH值是7.5~7.8，角蛋白质的等电点

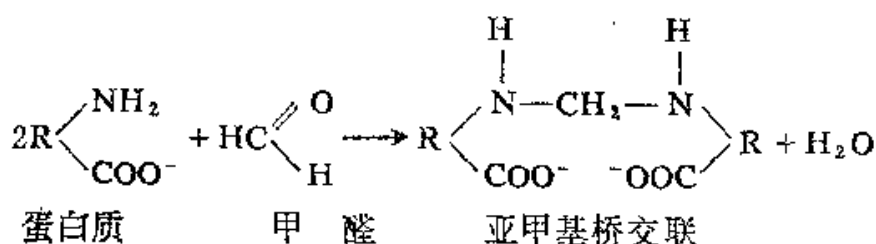
的pH值是5，酪蛋白质的等电点的pH值是4.6等等。蛋白质所带的电荷与等电点的变化关系如下：



从上式可以看出，任何蛋白质，在大于等电点的pH的溶液中带负电荷；在小于等电点的溶液中带正电荷。例如酪蛋白的等电点pI为4.6，则在pH为7的溶液中，酪蛋白带负电荷；在pH为4的溶液中则带正电荷。因此，等电点只是该蛋白质所带的正电荷和负电荷的值相等时的pH值。而不是pH值等于7的酸碱中性。

等电点的概念，在制革中非常重要。因它是生皮、裸皮、蓝革，植鞣革重要的性质之一。

2. 蛋白质与鞣剂及其它物质的化学反应 蛋白质的化学性质活泼，可与酸、碱，重金属盐、醛类物质反应。只是这种反应不是象无机化学反应那样快，并且不是整个蛋白质分子都参加反应，而是在大蛋白质分子上的某一个或几个基团参加反应。例如蛋白质侧链上的氨基与甲醛反应如下：



铬鞣剂则能与蛋白质的羧基反应。

1—2 生皮的组织构造

尽管各种哺乳动物皮的外貌、大小、厚薄、重量等方面千差万别，但是在组织构造上却基本一致。

生皮用肉眼就明显看出分成两层、浓密的毛所组成的毛被和皮层（又叫皮板）。毛被，对制裘来讲，是十分重要的，对制革则不需要，不作详细介绍。皮板经组织切片、染色，放在显微镜下观查如图1—1，可以明显看到三层：皮的上部一层很薄叫表皮；中间一层占整个皮厚的90%以上叫真皮；下部为含有大量脂肪细胞的皮下组织。

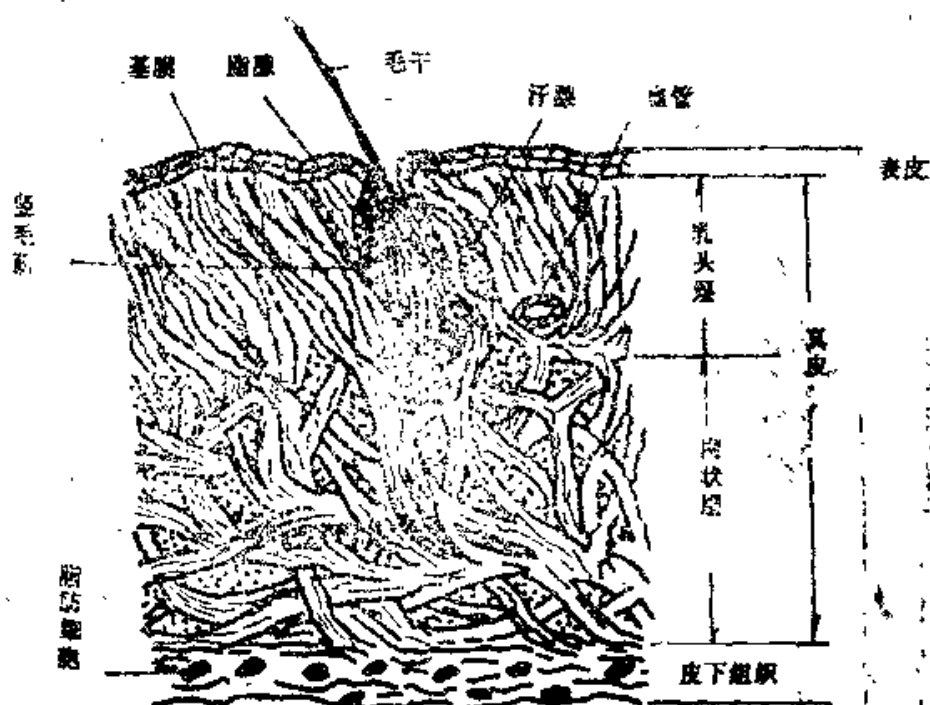


图1-1 牛皮组织结构图