



制革工艺学小丛书

植 物 鞣 革

上海市轻工业学校

張 西 林
金 宗 党 編
方 水 根

43
74

植 物 鞣 革

上海植物学研究所

植 物 鞣 革
植 物 鞣 革
植 物 鞣 革



制革工艺学小丛书

植 物 鞣 革

张西林
上海市轻工业学校 金宗党 編
方水根

轻工业出版社

1960年·北京

內 容 介 紹

这本小册子是上海市輕工业学校“制革工艺”这一課程的教材中的一章。为了便利讀者，整理后分成十册出版，作为一套丛书——“制革工艺学小丛书”。这一套丛书已經出版九册，这是最后付印的一册，这样出版便于讀者可以成套購買，也可以選購。

本书內容专讲植物鞣革，分別介紹鞣质含量的測定，鞣质和鞣液的性质和加工，植物鞣制的机理，还介紹了快速植物鞣制和影响鞣制的因素等。

本书可供中等皮革专业学校、皮革訓練班、制革厂紅专学校等作教材及皮革技术人員学习之用。

制革工艺学小丛书

植 物 鞣 革

上海市輕工业学校

張西林 金宗党 方水根編

輕工业出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第099号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华書店科技发行所发行

各地新华書店經銷

*

787×1092毫米 $1\frac{1}{32}$ × $1\frac{23}{32}$ 印張·35,000字

1960年4月第1版

1960年4月北京第1次印刷

印数：1—3,200 定价：(10)0.26元

統一書号：15042·1065

目 录

一、前言	4
二、鞣质	5
三、非鞣质	13
四、不溶物	15
五、鞣质含量的测定	17
六、鞣质和鞣液的物理化学性质	20
七、植物鞣料	28
八、植物鞣料的加工	35
九、植物鞣制的机理	39
十、植物鞣制工艺	41
十一、快速植物鞣制	45
十二、影响植物鞣制的因素	51

一、前 言

植物鞣革是个古老的鞣制方法，就是以植物为鞣质为鞣革材料使鞣质和原料皮起作用转变为革。据历史記載这方法已经有几千年的历史了；但是，相传至今，仍然不失为现代生产中重要的鞣制方法之一。这是因为它有一定的特点，尚不能为其他方法所代替；加之近一、二百年来，许多科学家，对于这一方法的生产經驗，加以科学分析与改进，使它在原始的基础上提高与改进，逐渐形成了当前制革工业的一个主要生产方法。

植物鞣革的特点主要反映在成品上，若与另一主要生产方法(鉻盐鞣革)相比，以植物鞣法鞣成的皮革确可显示一定的优点。植物鞣革的得革率，无论是按重量計或是按面积計都較鉻盐鞣革为大。植物鞣革組織紧密、坚实飽滿、延伸性小、不易变形、抗水性也較强，所以植物鞣革这种生产方法是生产重革所必需的。

植物鞣革的缺点是成品的抗热性較鉻盐鞣成的革为低，抗张强度和耐磨性也較弱。而其主要问题是生产周期较长，有的竟达半年甚至一年，一般也要两三个月之久。但这个问题經制革家們的努力現在已經在开始改变了。

我国解放以后，生产突飞猛进，全国各大城市，都有植物鞣革的工厂，由此可知，这一方法，在我国制革工业中也是具有广泛的基础的。目前全国各地都在研究如何縮短植物鞣革的鞣制時間問題，并且已經获得了初步的成就，这都說明：植物鞣革在我国的发展也是飞快的。

由于解放以前，反动政府不重視工业生产的发展，关于植物

鞣革的研究工作做得不多，技术基础还很薄弱；今后的任务是在丰富的生产实践的基础上，如何提高理論的学习和研究，使理論密切結合实际，进一步改进生产，这是十分必要的。

二、鞣 質

世界上有許多植物，在它們的根、皮、莖、叶、以及果实里面都含有一种有机物，可以被水浸提出来，利用它和动物皮作用，就能把皮变成革，这种有机化合物，我們称之为鞣质。普通也叫做“丹寧”。

鞣质分布在各种植物里面，有的在根里較多；有的莖里較多；有的叶子里較多，有的則在果实里較多，分布情况是不一致的，有的植物含得多些，有的含得少些，情况也是不一样的。

我們如果得到一种植物的浸提液，要知道它含不含鞣质，一般可用下列两种方法来檢驗它。

(一) 与明胶液作用 如果含鞣质，就有沉淀发生。

明胶液的配法 取明胶少許，切成小块，称重以后，放在一部分冷水中浸10~15分鐘，然后加热到摄氏40~50度，使明胶完全溶解，另取10倍于明胶重量的食盐，先溶解于另一部分水中，两者混合以后，再加水稀释到含有1%明胶及10%食盐的浓度即成。

測定液的浓度，一般不宜太浓，为了便于观察，應該稀释到透明，然后取約5毫升，放一試管中，加入明胶液数滴，搖动之，則能看出結果。

这个檢驗方法，虽然除去鞣质以外，还有少数含羟基的芳香族化合物（如水楊酸）也能有此反应，但是用它来檢驗鞣

质，都是很实用而且很灵敏的。在十万份水中含有一份鞣质，也能检验得出来。

(二) 和三价铁盐溶液作用，如果有鞣质，则发生青黑或绿黑色。

具体作法，一般都采用1%的铁矾溶液，在测定液中，加入几滴，就有颜色反应发生。

鞣质除去有以上两种反应，可以用来作为检验的依据以外，尚具有下列一般性质：

(一) 它溶解于水以外，还能溶解于酒精、丙酮、乙酸、乙酸乙酯，但不溶解于苯、三氯甲烷、石油醚等。

(二) 在水溶液中能离解出一部分氢离子，使溶液显弱酸性，而本身成为带负电荷的离子。

(三) 鞣质的水溶液都具有一定程度的涩味。

(四) 在碱性溶液中，容易吸收空气中的氧气，使鞣质氧化变为深黑色。

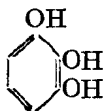
(五) 和钙、钡、铝、铅等金属离子作用，能生成相应的金属盐。

前面已经提到，鞣质是一种有机化合物，但不是一种单纯的有机化合物，它是一类性质相似，具有共同点，但不完全相同的物质。譬如说：它们都能和动物皮作用，使皮变成革，这是它们最大的共同点。又如在化学结构上，它们都具有不同数目的芳香族核，核上并带有不同数目的羟基，因此鞣质也可以被認為是一种多元酚的衍生物，在化学组成上，都是碳、氢、氧三个元素所组成，这都是它们的共同之处；但是，每一种鞣质，它所具有的芳香族核、酚羟基、以及其他化学基的数目，结合的方式和位置都不相同；因此影响到每一种鞣质的其他性质。如颗粒的大小，分子量的大小和动物皮结合的程度、速度，

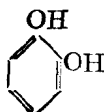
水溶液中的酸度等等都不相同。所以說，鞣质与鞣质之間，既有相同之处，也有不同之处，根据它們这种大同小异的特点，我們可以进行分类。經常采用的分类方法有两种：

(一) 按鞣质在摄氏180~200度条件下，干馏分解所得的产品来分类，可以分成两大类：

1. 沒食类 凡干馏所得的产品中，含有焦性沒食子酸者，属于此类。焦性沒食子酸的結構式为：



2. 儿茶类 凡干馏所得的产品中有焦性儿茶酸者属此类。焦性儿茶酸結構式：

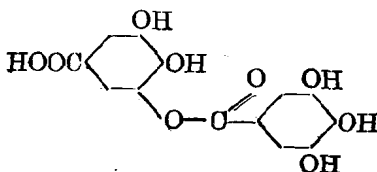


这种分类方法，简单，实用，一般都采用它，缺点是缺少理論根据。

(二) 按鞣质結構的特点来分类，可以分为：

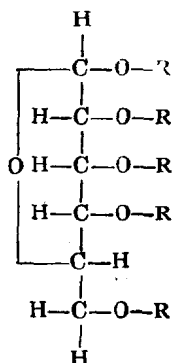
1. 水解类 是指鞣质結構中含有酯键($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—C—}$)或配糖键($\text{—}\text{C—O—C—}$)的鞣质。其中又可分成三个副类，即：

(1) 縮酯类 指酚羧酸与酚羧酸縮合的产物。如双沒食子酸。

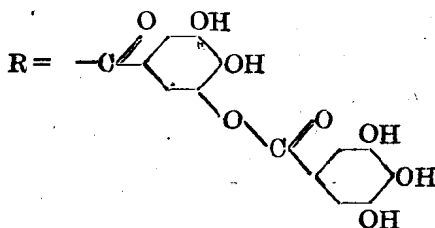


实际上，这样的鞣质是没有的，只是某种鞣质的组成部分而已。

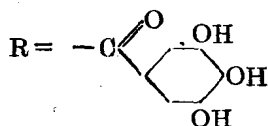
(2) 鞣酸类 是指酯化了的多元醇和糖。如鞣酸：



其中R可以是间位双没食子酰，即：



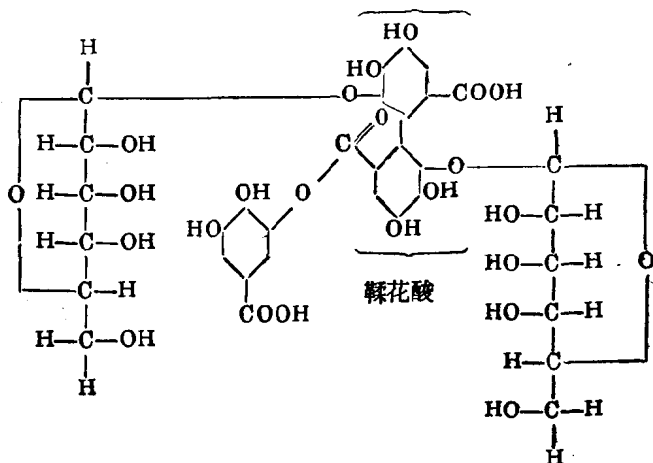
也可以是没食子酰



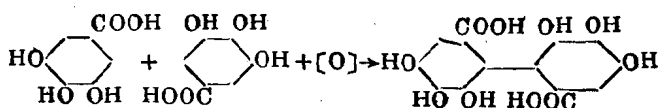
前者为中国鞣酸，是五倍子鞣料中的主要成份；后者为土耳其鞣酸。

(3) 配糖类或鞣花酸类 此类鞣质中，除含葡萄糖及没

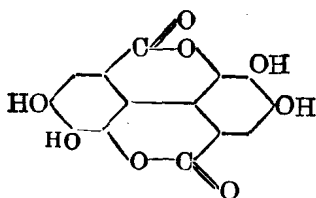
食子酸外，尚含有鞣花酸以配糖键和葡萄糖相结合。如苏方莢中所含鞣质，则属此类。



其中鞣花酸是由两个没食子酸氧化而成的：



鞣花酸可以失去两个分子水，转为含有内酯结构的形式。



它是这一副类中的主要组成部分，普遍存在于这类鞣质中。

以上三个副类，归为一大类，其共同特点是在酸和酶的作用

用下，很容易在酯鍵和配糖鍵的地方发生水解，鞣质的結構被破坏，分解成沒食子酸，双沒食子酸，或鞣花酸等不具鞣性的简单产物，因而鞣质受到損失。

鞣花酸是不溶解于水的，在水中成为黃色沉淀，普通所謂黃粉，即指此物，因此在实际工作中，如遇有黃粉发生，則可知系水解类或鞣花酸类的产物。

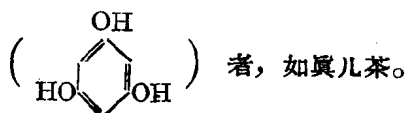
2. 凝聚类 这类鞣质，它的結構和水解类完全不同，它不具有酯鍵或配糖鍵，所有芳香族核均以碳鍵 (>C-C<)

相連，因此它不会为酸与酶所水解。相反在强酸和强氧化剂的作用下，分子与分子之間可以凝聚起来，分子变大，而发生紅色沉淀，普通所謂紅粉，就是指的这一类鞣质所特有的沉淀物。因此亦可以此現象作为凝聚类存在的特征。

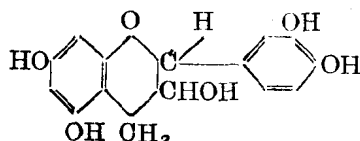
此类鞣质的沉淀，如以强碱处理之，其中碳鍵可以破裂，沉淀物复溶解，轉为酚羧酸。

根据切尔諾夫在他所編皮革工艺学中的意見，此类鞣质亦可分为两个副类，即：

(1) 儿茶类 指与碱熔化时的分解产物中含有間苯三酚

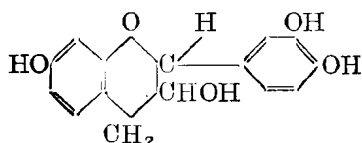


眞儿茶中的主要組成部分，其結構如下：

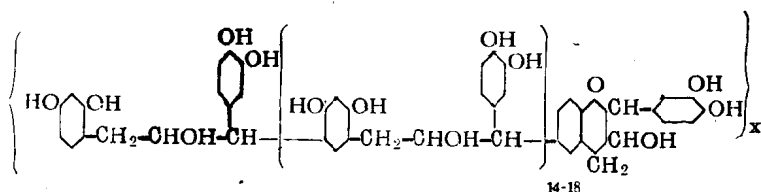


真儿茶鞣质则以此成份凝聚起来的分子所组成。

又如坚木鞣料中的鞣质，也属此类。其主要组成为：



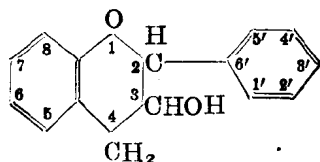
而凝聚起来的分子为：



其中 x 所代表的凝聚数可高达20，由此可知，这类鞣质的分子是很大的。

(2) 结构不详的凝聚类鞣质——即与碱熔化时分解物中无间苯三酚者，均属此类。

以上两个副类统称为凝聚类。凝聚类的特点是所有鞣质均



为3-羟基黄酮这样一个结构的衍生物。

鞣质的分类，虽有以上两种不同的分法，但是，实际上，大部分水解类的鞣质都具有没食类的特性，而凝聚类的性质基本上与儿茶类相似，因此，分法的原则性虽然不同，而其结果基本上是一致的。

此外，尚有一部分鞣质，既有沒食类又有儿茶类的性质，制革科学家，就把它們列为第三类，称之为混合类。还有一些性质不詳的鞣质，归作第四类，这样，就更加完善了。

上面所說的都是理論上鞣质分类的原則，現在，如果我們有一种鞣质或鞣料，需要了解它属于那一类，則有許多其他的办法，可以用来鑑定，經常采用的有以下几种：

(一) 与鉄盐作用 即在被測定的試液中，加入几滴1%的鉄矾溶液，如果溶液显藍黑色，則說明是水解类鞣质；如果是綠黑色，則說明是凝聚类鞣质。

(二) 与溴水作用 在酸性的試液中，加入0.5%浓度的溴水，如果有沉淀发生，为凝聚类鞣质。沒有沉淀发生，为水解类鞣质。

(三) 与甲醛和盐酸作用 在試液中加甲醛和盐酸，加热，如果沉淀完全，滤液中以鉄矾溶液检查也无顏色时，說明是凝聚类。否則不沉淀或沉淀不完全，檢驗滤液时，还有藍黑色者，均为水解类。

(四) 与醋酸和醋酸鉛作用 在試液中加醋酸和醋酸鉛以后，如果有沉淀发生，說明是水解类鞣质；如果沒有沉淀則为凝聚类鞣质。

(五) 与稀硫酸作用 在試液中加稀硫酸共煮，如果沒有沉淀发生，說明是水解类鞣质；如果有沉淀发生，須將沉淀以热水或冷酒精处理之，加以区别；如果沉淀溶解，說明是凝聚类，如果沉淀不溶解，还是水解类。

以上这些鑑別的方法，叫做鞣质的定性檢驗，可以用一种，也可以同时用数种，互相驗證，这样，鞣质的类别是不难判定的。

三、非 鞣 質

鞣质之外，还有非鞣质，这是因为我們从植物鞣料中浸提鞣质的时候，有許多不具鞣性的物质，也隨伴着鞣质一起进入了水中，这些物质在鞣制时，虽然也能透入皮內，暂时与皮质結合，但是很容易为鞣质所代替，同时也很容易被水洗出，它們基本上是不能与皮結合的，最多只能当作填充之用，这些物质和鞣质是有原則区别的，因此叫做非鞣质。

非鞣质都包括那些物质呢？有糖（最多的是葡萄糖，此外也有蔗糖、戊糖、多縮戊糖）有机酸（包括醋酸、草酸、乳酸）植物蛋白，简单的酚、木质素、树脂、色素、无机盐等。这些物质的种类和数量，均因鞣料而不同，有的多，有的少，一般在10~25%之間。

这些物质既然不具鞣性，为什么不从鞣液中除去呢？原因是：非鞣质的存在，有一定的坏处；但也带来一定的好处，一般讲来，好处还多于坏处，加上要想从鞣液中把非鞣质清除干淨，并不是一件輕而易举的事情，所以一般是不除去的。

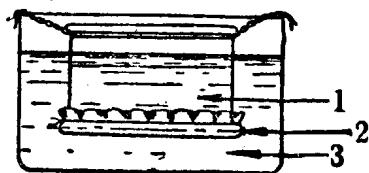


图1 渗析器

1—鞣液 2—半透膜 3—蒸餾水

有人做过这样的实验：把鞣液放在渗析器里，渗析器的装置如图1：

如图1的装置，使之保持一定的温度，静置一定的时间以后，发现原来渗析器中很清晰的鞣液，这时突然变得浑浊起来了。也就是说，鞣质开始

发生沉淀了。解释这种现象的原因，主要是由于非鞣质的分子微粒比鞣质的要小得多，非鞣质能自由地透过半透膜，扩散到半透膜外面的水里去，而鞣质不能，这样就造成非鞣质对鞣质的比例相对地减少了，所以发生这种现象。因此说，非鞣质中一定有部分组成物，它们具有阻止鞣质沉降的能力，有使鞣质更稳定地保存于鞣液之中，换句话说，它们起了稳定剂的作用。这些物质，经过其他实验证明，主要是糖、有机酸等有机物质。

非鞣质的分子比鞣质的分子小得多，因此，在鞣制过程中，非鞣质也最先透入到皮的内部，和皮质起了一种暂时的结合，而使鞣质不至于在皮的外层结合得过多过快，能够比较均匀地透到皮内部的深处去，以避免表面过鞣的现象。以上两点都说明了非鞣质的好处。

非鞣质中的有机酸是弱酸，它们和中性盐又形成相应的弱酸盐，所以非鞣质的存在，就使鞣液具有一定的缓冲作用，为了了解某种鞣液缓冲作用的大小，可以缓冲指数来表示，所谓缓冲指数，是指100毫升20°Bkr的鞣液改变一个pH单位，所需用1N盐酸或1N氢氧化钠的毫升数（°Bkr 是测量鞣液浓度的一种单位，第五节中有解释）。

平常把中性盐，加到澄清的鞣液中去，加到一定的程度，鞣液中就有沉淀发生，这种因为中性盐的加入，而析出鞣质的现象，叫做盐析。一种鞣液是否容易被盐析，要看加入中性盐的数量来对比，各种鞣液，或一种鞣液在不同的条件之下，它的被盐析出性是不同的。如果鞣液中非鞣质所含的无机盐量很多，就会增加这种鞣液的被盐析出性，这是不利的。

非鞣质中所含糖量的多少，对鞣液的酸碱值关系很大，这是由于糖在鞣液中，经过各种酶的作用，转变成各种有机酸，

因而就能降低鞣液的酸碱值。許多工厂在鞣制过程中，常掺用一部分含糖量較高的鞣质，以降低鞣液的酸碱值，但是在各种酶活化的过程中，一部分鞣质也将容易被另一种酶催化而分解，所以这种办法并非完全合理的，因此一种鞣料的含糖量高并不一定好。

由于以上情况可知：非鞣质的存在，它的种类和数量如何，对鞣料的性质，以及鞣制时的影响，关系都很大，因此，我們要了解鞣质的性质，同时也要了解非鞣质的性质。

平常对非鞣质带来的缺点，主要是通过很好选择鞣料的性质，采用数种鞣料混合使用的办法来弥补的。譬如将一种含糖量較高的鞣料，适当掺入到含糖量較低的鞣料中去，这样，影响就不大了。

四、不 溶 物

平常在任何一种鞣液中，都会发现或多或少地存在一些沉淀的物质，叫做不溶物。这些不溶物在鞣液中的沉降速度一般是很慢的。沉降速度的快慢又决定于沉淀粒子的大小：有的粒子較大的，比較快地就沉降下来；有些較小的粒子，就要經過很長的时间，甚至于几个晝夜，才能沉降下来；已經澄清了的鞣液，經過更長的时间，还会有沉淀物繼續发生。

这些現象都說明鞣液中鞣质微粒的大小是非常不均一的。各种尺寸大小的微粒，在鞣液中具有不同的分散度，因此，鞣液是一个多分散的体系。

为了划清溶解物与不溶物之間的界限，有人主张在1个微米（即千分之一毫米）以上的微粒为不溶物，而平常我們所获