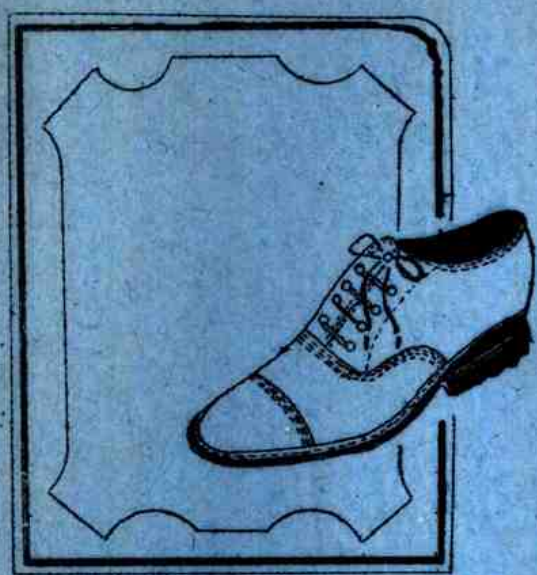




皮鞋材料学

PIXIE CAILIAO XUE

(初稿) 上

中国人民解放军总后工厂管理部教材编写组

1982 · 西安

目 录

第一章 皮鞋用革

第一节	生皮的组织结构及化学成分	2
第二节	原料皮的分类及特征	20
第三节	皮革简要制作过程	26
第四节	皮革的化学组成及物理—机械性质	36
第五节	成革的命名和鞋用革的种类	55
第六节	皮革各部位的划分、纤维走向及计男	64
第七节	皮革的缺陷及质量评定	71
第八节	皮革的保管	85

第二章 鞋用人造皮革

第一节	人造皮革的分类及发展	88
第二节	聚氯乙烯人造革的制作过程	96
第三节	合成革的制作过程	105
第四节	人造皮革的保养	116
第五节	再生革	118

第三章 鞋用橡胶制品

第一节	橡胶	128
第二节	配合剂	151
第三节	橡胶配方技术	186
第四节	鞋用橡胶制品制造工艺	199
第五节	鞋用橡胶—塑料并用制品	211
第六节	鞋用橡胶制品的质量鉴定	224
第七节	鞋用橡胶制品的保管常识	230

第一章 皮鞋用革

皮革，是动物身上剥下来的皮（即生皮）经过一系列物理机械的和化学的处理后，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，即固化的不易腐烂，不易损坏的物质。简称为革。

皮革的用途变得难以尽数，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，促进了皮革工业的发展和皮鞋质量的提高。皮鞋是鞋类中的佼佼者，它的造型美观、花色众多、经久耐穿，是人们接触最多的革制品。

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、内包头及内底也有采用合成材料。但为了保持皮鞋的特性，鞋面材料基本上使用天然皮革。较高档的皮鞋其各部件仍全部使用天然皮革。所以，皮革是皮鞋工业的主要原料材料。

皮革用于制鞋具有很多的优越性。它具有吸汗、透气、使人们穿着舒适、柔软的优良性能；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好材料。所以能够这样说，是因为当动物生存时，皮中

所有各种腺管都在作排泄和分泌作用。例如：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，似与呼吸作用一样。这样的自然通气性能就继承给予皮革制品。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象纺织品那样直通的，所以遇到大风就不能直接通过皮革而与皮肤接触。动物皮主要是由天然蛋白质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，对于穿孔和撕裂的阻力也较大。

皮革在外观及性能上有很大的差别，主要由于两个因素：一是所采用的原料皮；二是制造时的工艺过程。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，会给皮鞋的设计和制造工艺带来一定的影响。因此，制鞋工作者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、各种鞣制的原理和成革独特的物理性能，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质因导致的制鞋工艺上的质劣问题。

第一节 生皮的组织结构及化学成分

一、生皮的组织结构

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、重量等方面因动物种类不同而有显著的差别，但除了鱼类和爬虫类、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。毛被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，仅作为副产品回收而用于其它部门。

若把皮层放在显微镜下观察它的纵切面，便可清楚地看到，生皮可分为三层：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，除了这三层之外，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，成品革中只保留真皮层。

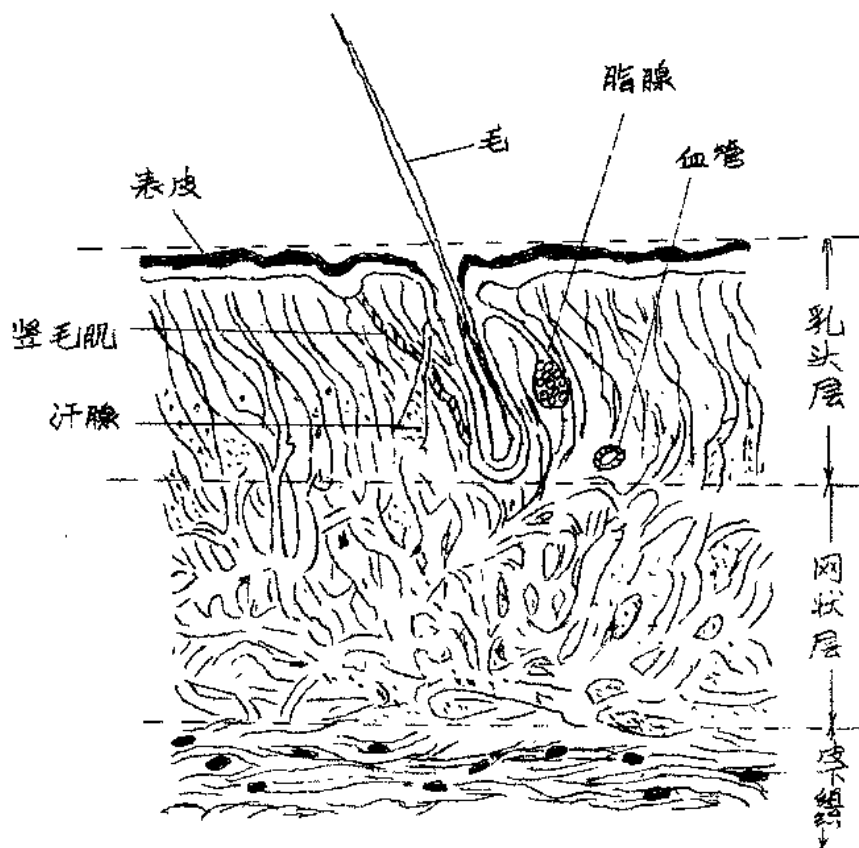
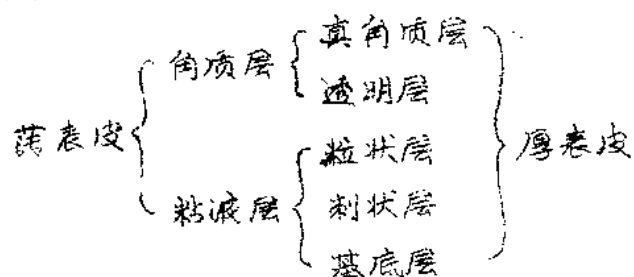


图1-1 皮肤的垂直切面示意图

(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。

表皮根据其发达的程度，可以分为2~5层。薄的表皮只能区分出二层：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五层，由内向外分别叫做：1. 基底层，2. 刺状层，3. 粒状层，4.

透明层。5. 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生、繁殖，新生细胞逐渐取代老细胞的位置而向上推动。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，就形成了表皮形态和性质不同的各层（见图1-2）。

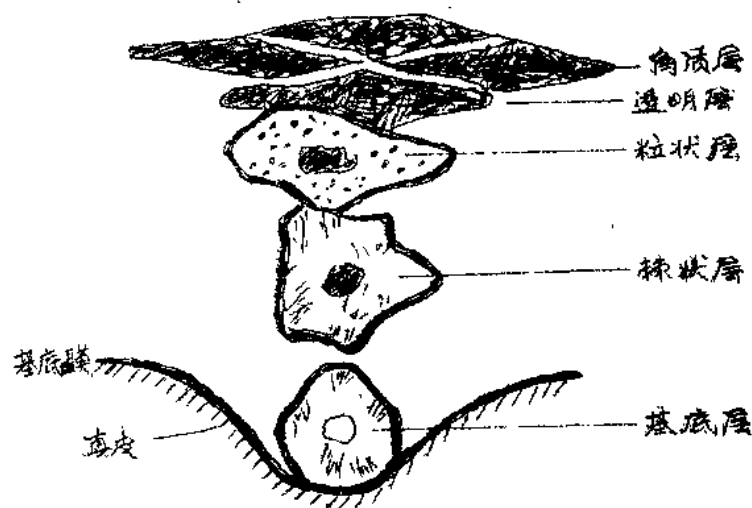


图1-2 表皮各层细胞演变示意图

(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。真皮的重叠或厚度均占生皮的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99%，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，真皮还可以分为两层：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，分子降价，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“胶之未流”。

胶原纤维的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12—17埃），然后逐级形成的纤维束（直径20—150微米）。

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，不知起迄地编织成一种特殊的立体网状结构。使得生皮及其制品（成革）具

有很高的机械强度。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，仅为皮重的0.1—1%，弹性纤维很细，直径不超过8.0微米，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，有点象没有树叶的树枝。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（乳头层）、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某种支撑和骨架作用，很象建筑物内的钢筋，支撑着皮内各种组织，如竖毛肌、脂腺、汗腺、毛囊、血管、神经等，使它们的位置保持固定。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和真皮交界的地方，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（白朊、球蛋白、粘朊和类粘朊等）和粉类物质所组成。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，纤维间质失去水分而变硬，把皮纤维紧紧地粘接起来，使皮板变得非常坚硬。在制革准备过程中，因为其阻碍着鞣剂和其它化学药剂向皮内渗透，所以，大部分被除去。

(2) 汗腺：汗腺（见图1-3）是能分泌汗液的组织，是简单的不分枝的管状腺。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。

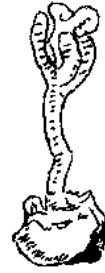


图1-3 汗腺示意图

(3) 脂腺：是一种象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。（图1-4）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有的多达2-5个不等。脂腺的发达程度也随动物品种而异。

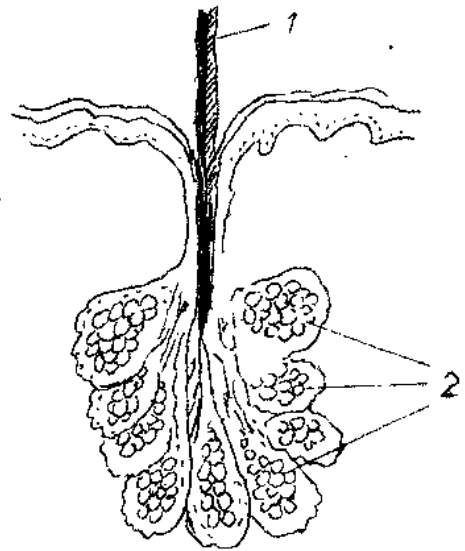


图1-4 脂腺示意图

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，占住不少空间，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。

(4) 脂肪细胞：真皮内的脂肪细胞大多为圆形或椭圆形，细胞内充满

1——在毛根鞘中的毛
2——皮脂腺的油束

脂肪，把核挤在一边。脂肪细胞多集中在皮下组织层，但也有少数分散在真皮的胶原纤维束之间和毛囊周围。

(5) 肌肉组织：真皮中含有少量的肌肉组织，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，这样就会改变毛囊的角度，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) 毛囊和毛：毛囊分为两层：外层叫毛袋，由胶原纤维和弹性纤维构成；内层叫毛根鞘，它是表皮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。毛根位于毛囊其中。毛的发生和成长都在毛囊内进行。毛可沿其长度分为三部分：露在皮外面的称为毛干；位于皮内毛囊中的称为毛根，毛根底部膨大部分象葱头称为毛球（见图1-5）。

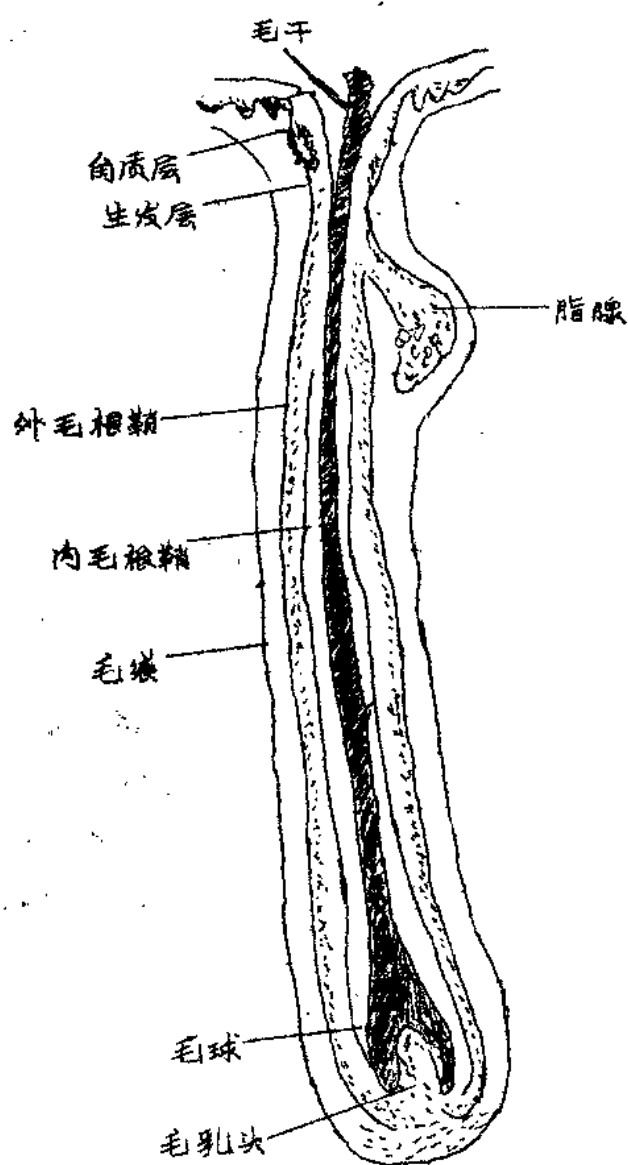


图1-5 毛纵切面及毛囊示意图

毛和毛根都由逐渐角质变化了的不能繁殖的细胞构成，而毛球的基底部则由能繁殖的活的表皮细胞组成。这层活细胞在繁殖、衍变过程中逐渐形成以上的毛根和毛干。毛的横截面为圆形、椭圆形或大圆形，可分为三层：外层为鳞片层；中层为皮层；内心为毛髓。

(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，其功能是将动物全身

各部分输送营养物质。生皮中还含有大管的淋巴管，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. 真皮中的乳头层和网状层：前言曾经讲到，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：即乳头层和网状层。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。

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，乳头层又成为革的粒面层。

各种生皮乳头层的厚度，以占全皮厚的百分率表示：牛皮为25—35%；马皮约40%；山羊皮约40—65%；绵羊皮约为50—70%；猪皮因为毛囊贯穿整个真皮层，难以明确区分出乳头层和网状层，但通常仍以粒面以下纤维细小部分作为乳头层。

乳头层中的胶原纤维束细小，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。

网状层：这层较乳头层厚，是皮革的主体。网状层中胶原纤维束比较粗大，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。成革的物理机械强度，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。网状层愈发达，编织越紧密的生皮，物理机械性能愈好。例如：牛皮的物理机械性能就比羊皮好；猪皮也由于它的纤维束编织特别紧密，其

耐磨性能往往胜过牛皮。

4. 真皮内胶原纤维的构型：与纺织品比较而言，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等概念范围内，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、少，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^①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，最终就形成致密的皮革粒面部分。

网状层中胶原纤维束粗壮、多，编织虽无规则，但纤维束之间的倾角大（有的接近 90° 角，呈“+”字状）编织均匀、紧密，纤维束分支结合，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，赋予成革物理机械强度。各种常用原料皮的网状层，具有大致相近的网状构型。

注释

①. 织角：生皮纵向切片上，纤维束与水平面所夹的角称为“织角”或“倾斜角”，它是判断生皮质量的一个指标。织角代表大多数胶原纤维束的主要方向，凡是纤维束编织紧密而织角高的生皮，其物理机械性能一般都比较好。

不同的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、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。

腹股部中胶原纤维束纤细、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，腹股部组织疏松，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股部之间。

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。

二、生皮的化学成分

生皮的组分很复杂，主要的组成物是蛋白质，其它还有水分、脂类、矿物质和碳水化合物等。在下表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

组 分	含 量
蛋白质	30-35%
水 分	60-75%
脂 类	2.5-3.0%
矿物质	0.3-0.5%
碳水化合物	< 2%

(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。

1. 蛋白质的元素组成：蛋白质是一种非常复杂的高分子含氮化合物。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%

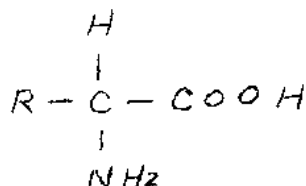
氮 N 15-19%

硫 S 0.23-2.4%

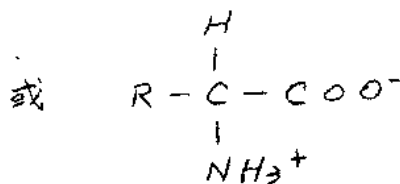
磷 P 仅存在于某些蛋白质中

2. 蛋白质的分子量：蛋白质的分子量非常大，最低分子量为12000-18000，稍高的分子量达到 15×10^6 ，甚至更大。

3. 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：



[电中性态]



[两性游离态]

氨基酸几乎都是无色晶体，熔点高（约 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ），加热至熔点则分解成胺，放出 CO_2 气体。大多数氨基酸溶于水而难溶于无水乙醇、醚等有机溶剂。α-氨基酸一般具有甜味。

氨基酸是两性离子化合物，能形成两性游离状态。它不仅与酸或碱作用生成盐，而且同一个分子内的氨基与羧基之间也能形成“内盐”。

常见的氨基酸有二十余种，其彼此之间的区别在于侧链尺基团不一样。这二十余种氨基酸构成了各种各样的蛋白质。但并不是各种蛋白质都包含着这二十几种氨基酸，而是有的含的多些，有的含的少些；有的缺这几种，有的缺那几种。同样的氨基酸如果它们的排列次序稍稍不同，则构成的蛋白质及其性质也不一样。总之，蛋白质之所以表现为各种各样形式，其主要原因在于：

- (1) 它所含的氨基酸不同；
- (2) 氨基酸的排列次序不同；
- (3) 空间结构形态不同。

(4) 蛋白质的分类：化学上，按蛋白质构成来划分，把构成中只含氨基酸的蛋白质列为一类，称为简单蛋白质（简单肽）；把构成中除蛋白质外，还有非蛋白质成分（辅基）的列为另一类，称为复杂蛋白质（缀合肽）

生理学上，按照蛋白质在动物体内的生理功能，可划分为纤维结构蛋白质和非纤维结构蛋白质。前者在动物体内起着支柱和保护作用，后者是动物胚胎发育以及皮肤纤维结构再生的基础物质。