

社会主义國家第三屆國際皮革 專業會議塗飾剂論文彙編

出席社會主義國家第三屆
國際皮革專業會議中國代表團
輕工業部輕工業科學研究院 譯

輕工業出版社

TS529
3681

社会主义國家第三屆國際皮革 專業會議涂飾剂論文汇编

出席社會主義國家皮
革會議中國代表團 譯
輕工業科學研究院



輕工業出版社

1958年·北京

42477
475.1 135
(二)

內 容 介 紹

本書是社会主义国家的皮革专家們在1958年6月在苏联莫斯科召开的社会主义国家第三届国际皮革专业會議上,有关涂飾剂的专题报告,共計10篇。包括八个社会主义国家。它介紹并敘述了目前世界各国对涂飾剂的研究、使用和生产概况,指出了未来发展的方向,介紹了本国涂飾剂試驗研究的最新成就,提出了研究和制造的科学方法和檢驗規格标准,同时也介紹了使用各种涂飾剂的实际經驗。这些在学术上极有价值的报告,将对我国工业大跃进的今日,对皮革工业的跃进会起到一定促进作用的。本書适合皮革工厂、涂飾剂工厂工程技术人员、皮革研究人員、皮革院校师生的参考。

社会主义国家第三届国际皮革專業會議涂飾剂論文汇编

出席社会主义国家皮
革會議中国代表团 譯
輕工业科学研究院

輕工业出版社出版
(北京广安門內白广路)

北京市日用出版业登記出庫字第019号

建筑工程出版社印刷二厂印刷

新华書店发行

*
287×1092公厘1/32, 4 $\frac{22}{32}$ 印张, 100,000字

1958年9月第1版

1958年8月北京第1次印刷

印数: 1—5,000 定价: (10)0.08元

统一书号: 15013·388

20894

目 录

序 言.....	3
苏联皮革表面涂飾的理論和实践.....	
..... 苏联叶丽賽也娃副博士	5
各国皮革整飾工艺概況	捷克斯洛伐克拉奇工程师28
中国皮革涂飾剂生产、应用和研究的概況.....	
..... 中国四川成都工学院张銓教授	45
保加利亚皮革整飾概況.....	保加利亚林可夫工程师53
德意志民主共和国皮革整飾概況.....	民主德国許达德教授67
匈牙利应用聚合物粘合剂修整大牛皮鞋面革的方法...	
..... 匈牙利凡衣达工程师	74
波兰皮革整飾近況	波兰华若所长93
罗马尼亚制造鉻鞣革的新整飾方法.....	
..... 罗马尼亚明古列斯古工程师	103
捷克斯洛伐克的皮革整飾	捷克拉奇工程师124
匈牙利的皮革修飾方法	匈牙利費尔博士140

序 言

1958年6月，在苏联莫斯科召开第三屆社会主义国际皮革會議。在會議期間，有八个国家提出了10篇專題报告。这些报告都是用俄、德两国文字編写的。我国出席會議的代表团返国后，获得中央輕工业部的领导同志和輕工业科学院从事皮革专业和熟練外文的同志們的大力支持与协助，在短期內，全部譯成中文并汇编成冊。但限于技术水平和外文基础，譯文中錯誤在所难免，希望讀者提出批評。

本书內容包括各国报告10篇，都是社会主义国家的皮革专家們在这次會議上的專題发言。它介紹并叙述了目前世界各国对涂飾剂的研究、使用和生产概况；指出了未来发展的方向，介紹了本国涂飾剂試驗研究的最新成就，提出了研究和制造的科学方法和檢驗规格标准，也介紹了使用各国涂飾剂的实际經驗。这些在学术上极有价值的报告，将对我們社会主义各国皮革工业的发展起到一定促进作用的。

我国皮革工作者对涂飾剂的試驗，研究和生产实践，既缺乏理論又比較缺乏实际的經驗；例如我国的猪皮資源非常丰富，但由于天然麻紋粗面的缺陷，因而就限制了猪皮的利用，阻碍了猪皮制革的迅速推广。此外我国生产面革的原料皮质量較差，皮面残伤較多，也迫切需要加以改善，扩大国内外市场的暢銷。这些都由于缺乏质量較高的现代涂飾剂制成“修正粒面”的面革，致使生产部門限制了面革的生产，浪費了原皮。现在这本书的問世，将会丰富我們在涂飾剂方面的理論知識，也将会充实我們在这方面的生产实践上的經驗，

对我国皮革工业的发展会起到应有的鼓舞和促进作用的。

最后应该说明的，本书目录的排列，是按照社会主义国家国际第三届皮革专业会议期间发言的次序。

应补充说明的匈牙利第二篇报告，按国际皮革专业会议发言程序，原应列在第七篇，因为校订误时，又急于付印此书，因此这篇报告就只有列在最后面了。

出席第三届社会主义国家国际皮革专业会议中国代表团

1958.8.10

苏联皮革表面涂飾的理論和實踐

緒 言

苏联各皮革厂应用涂飾剂整理皮革的工艺，主要是根据皮革科学研究所和生产試驗室的研究情况制訂的。

表面涂飾就是在革面上构成一涂飾层，它的各种性质均应符合一定的要求；这些要求首先取决于涂飾的目的。

一种情况是利用涂飾来使在轉鼓中染色不均匀的皮革得到修整，表面具有光泽；另一种情况是修整粒面缺陷并且在革上制造人工粒面；第三种情况是要求革的表面具有鏡子一般的光亮。但在任何情况下，皮革上的涂飾层应当具有耐磨性，而且在最大程度上保持天然革的宝贵性能，如弹性、特有的触(感觉)、透气性、以及革粒面的天然花紋。

在苏联，測定皮革涂飾层耐磨性能的方法主要是，观察皮鞋試穿情况，尤其是皮革皮鞋研究所专门进行的試驗室穿着試驗。这样就肯定了：穿用时涂飾层的好坏主要决定于它的附着和机械性能，这些性能在老化时会多少发生一些較大的变化。

革在变形时，涂飾层根据本身的机械性能，而产生不同的变化：在保持薄膜不裂断的情况下，涂飾层的弹性变形要与革的变形相适应。薄膜断裂是涂飾层的缺陷；而另一种不同情况是在革面的个别地方，呈现与革底色相同的薄膜，厚度不大又不显著的折紋，这不能認為是涂飾层的缺点。

涂飾层优劣的差别取决于粘合剂的性能，这种差别是原

則性的，它可以依據塗飾層的分級來決定。

可以利用增塑的硝化棉漆，丙烯酸樹脂和油漆的彈性薄膜形成物作為第一次底層粘合劑。這些物質的延伸率可達百分之幾十和幾百。因此這種塗飾層的特徵是要有彈性的，或稱為薄膜性的。

蛋白質是第二次打底塗飾層的粘合劑。它們不具有大的變形能力，因此，該塗飾層稱為非彈性的，或者蛋白質的。

純蛋白質塗飾層的特性和用途

試驗證明，通常用於塗飾皮革的蛋白質（乳酪素、蛋白質）的特點是其大分子外形的耐彎程度，在附加力的作用下變化程度極小。蛋白質薄膜耐變形的強度相當小，實踐的結果證明是如此。用作蛋白質塗飾劑的增塑劑（甘油、聚乙二醇），以及某些科學研究人員所介紹的用以溶合蛋白質大分子的潤濕劑（茜素油等），僅當有水分存在的時候才能提高酪素薄膜的彈性，該水分能溶合蛋白質極性基，干燥了的塑性酪素薄膜沒有抗張能力，這在表1的數據中可以看出。

一般使用於酪素薄膜的吸水的增塑劑，不能達到穩定的效果，增塑劑不與乳酪素牢固結合而且逐漸與薄膜脫離。這在將來還會引起薄膜面積的收縮和脆裂。在甘油增塑的酪素薄膜的實例中便說明了這一點（圖1）。

經過固定的酪素薄膜，能降低溶解度和提高硬度。

從以上所指出的蛋白質的機械性能中，可以推斷怎樣有限制地使用純蛋白質塗飾劑才合理。必須要在這樣的情形下使用純蛋白質塗飾劑：即需要利用乳酪素的高粘合性能而又不要求在革的表面上形成彈性薄膜的時候，實際上，這樣的情況，在整飾無粒面傷殘的緊密皮革的時候是有的。

表 1

乳酪素薄膜的机械性能

酪素薄膜中的润湿剂含量	薄膜的固定方法	薄膜含水量	薄膜伸长率
		%	%
1. 甘油50%	—	0	0
		13.1	12.9
		13.5	25.0
2. 甘油50% 润湿剂MK10%	—	8.8	11.1
		10.3	40.0
		16.8	68.7
3. 同 上	浸在10%的 甲醛溶液内	0	0
		8	17.5
		19.1	64.2
4. 同 上	加0.19%的 甲醛	0	0
		9.8	9.1
		12.8	6.6
5. 润湿剂MK10%	同 上	0	0
		8.6	10.0
		9.3	18.7
6. 甘油50%	同 上	0	0
		13.4	42.5
		14.4	57.0
7. 甘油50% 润湿剂MK50%	同 上	0	0
		9.2	19.4
		11.8	68.0
		17.9	90.3
8. 酪素油10%	浸在10%的 甲醛溶液内	0	0
		10	17.7
		13.2	18.7
		24.0	69.0

根据指定的用途，蛋白质涂层的厚度应当最小（以微米为计算单位）。在这种情况下，得到了高的附着力，这种附着力随着涂饰层厚度的增大而降底，在革变形时所引起的涂

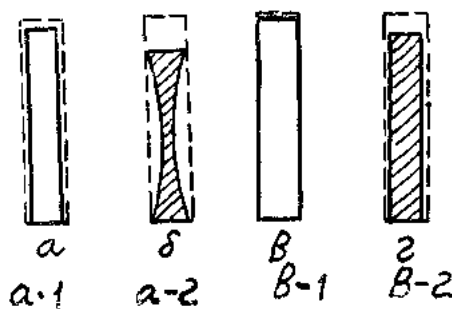


图 1 不同成分的酪素薄膜的面积变化

- a—不含甘油，用甲醛固定的，收缩13.6%；
 b—含100%甘油，用甲醛固定的，收缩41.2%；
 r—不含甘油，不固定的，收缩2%；
 z—含100%甘油，不固定的，收缩28%。

饰层个别部位的分层，并不致妨害革的外观。

蛋白质涂饰剂的优点是它对天然皮革可贵的性能，如革的触感、弹性、透气性等、影响较小。

只有在蛋白质的分子发生化学变化时，比如在它和相当的合成产品的柔软的聚合分子结合时，才能更广泛地使用纯蛋白涂饰，使在皮面上形成弹性薄膜。

涂饰剂弹性薄膜的机械性质

用于此类涂饰剂的薄膜形成物的化学结构

构成薄膜涂饰层的弹性薄膜形成物是一种大分子。弹性薄膜形成物的可弯曲性则取决于它们的耐高弹性变形的能力，或取决于分子本身和加入增塑剂的结果。现在是广泛应用合成产品作为此种薄膜形成物。

原料皮的状态和对皮革整理的新要求，对此类涂饰剂关

系很大。

用不同的薄膜涂饰剂修饰的革做的皮鞋，经试穿证明这些涂饰剂的主要缺点是：纹裂、磨损与革表面脱离，一般称为“掉浆”。这种鞋面革和其它制品用革的试验证明，这些缺点的产生很可能是由于鞋的变形使涂饰层脱落，以及由于在热处理时摩擦或失去光泽。

根据所指出的情况，薄膜涂饰剂的主要质量指标如下：

1. 耐弯曲强度，
2. 变形强度(硬度)，
3. 总的和余存的延伸率(指滞后现象)，
4. 抗热性，
5. 同革的结合力

涂饰剂的机械性能——耐弯曲强度、变形强度，总的和余存的延伸率应当在不同温度条件下行进测定，而且要适合于使用革制品地区所处的温度范围。例如在苏联，是在平均气候地区 $+20^{\circ}$ 和 -20° 之下测定试穿皮鞋涂饰层的情况的。这些性能在图2、3、4、5所示各仪器上测定。

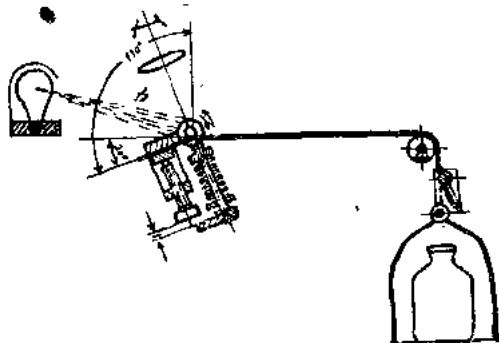


图 2 测定涂饰层耐弯曲强度的仪器

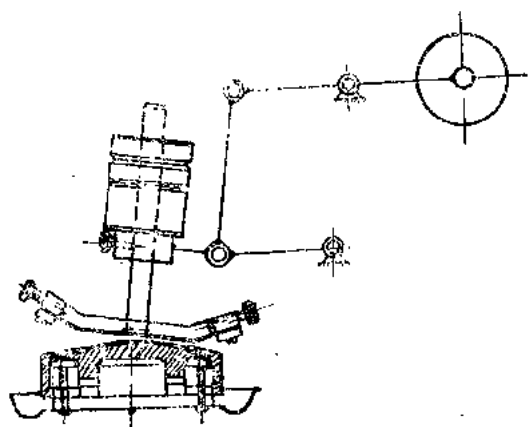


图 3 测定涂饰层耐摩擦性能的仪器

耐弯曲强度以革在呈现裂纹以前所能耐的屈折次数来鉴定。平均误差为6.7%。

耐摩擦性能以圆盘的转数来鉴定，直至涂饰层被磨透。平均误差为10.6%。

抗热性以温度来鉴定，革在热金属工具的作用下移动，使涂饰层断层。平均误差为1.9%。

试样的机械性能以“张力—变形”的应力来鉴定，利用示波器将应力自动记录在照相软片上；在伸长和缩短试样及拉断试样及拉断试样的条件下

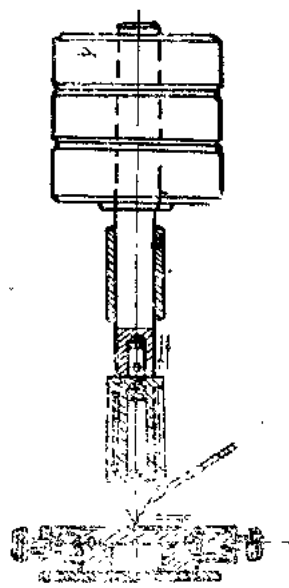


图 4 测定涂饰层抗热性的仪器

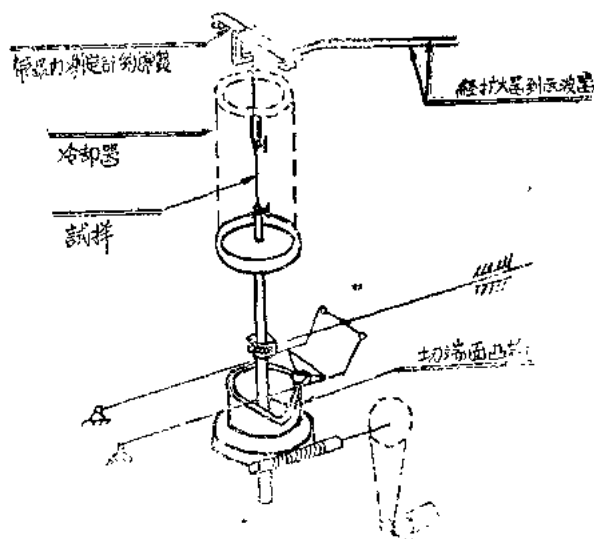


图 5 鉴定薄膜和革的机械性能的仪器

行进记录。

可以设想：耐弯曲强度的评定，是在穿着过程中涂饰层在革上呈现裂纹的稳定程度；耐弯形强度（硬度）是说明涂饰层对革天然弹性的影响和对保持纤维（粘合涂饰层的）自然灵活性的影响，以及可以作为涂饰层耐摩擦强度的指标。总的延伸率和耐热性取决于制鞋过程中，鞋在棚楦和各种热处理时，涂饰层的现象；余存延伸率取决于革在可逆变形时涂饰层的弹性程度。

涂饰剂的各项质量指标同试穿的数据做了如下的比较。

涂饰层磨损的缺陷与相同成分的自由薄膜的弹性系数相对应。这种相应的依据理由是在其它同样条件下，耐摩擦强度应该随着磨擦面之间的接触面而减小，也就是随着涂饰层

变形的减小而增加(它的弹性系数增加)。

涂饰层呈现裂纹的缺陷与多次弯曲强度指标相对应。

涂饰层与革脱离的缺陷应当和他们的粘合强度指标相对应,以及在湿润革上的涂饰层耐磨擦强度相对应。

所有指出的缺陷根据天数从数量上来鉴定。

根据在50%的试验鞋中发现此类缺陷所经过的日数来鉴定指出的一切缺陷。为了测定涂饰层的相对耐磨性,指出的日数要和50%的鞋中发现鞋面穿透时耐磨性所经过的日数相对比。

根据指出的对应情况,涂饰层薄膜的耐磨性的数据列于表2。从表2中看出,采用的指标同涂饰剂的耐磨性具有一

表 2 薄膜涂饰剂的耐磨性

指 标	涂 饰 剂 种 类			
	硝化棉 涂饰剂	聚丙烯酸甲脂涂饰剂		
		有硝化 棉的涂 饰剂	无硝化 棉的涂 饰剂	含丙烯酸 树脂乳液 的底浆 的涂饰剂
涂饰剂耐弯曲强度, 弯曲次数:				
新配制的	780	9330	—	—
经老化后	250	5400	—	—
在-12°温度下	—	20	—	—
直到破裂的相对耐磨性(以%计):				
春秋夏季	33.8	81	—	—
春秋冬季	—	42.2	—	—
同湿革的粘着力, 克/毫米 ²	60—80	40—80	—	140—200
在湿润革上的耐磨擦性, 以圆盘的转动 次数计:	—	150	—	650
相对耐磨擦性, 直至“掉浆”	34.8	35.7	—	68
弹性系数, 以克/毫米 ² 计	2000	2000	400	—
相对耐磨性, 至磨损	62.9	60.2	33.8	—

定的关系。

根据应用的指标，用主要薄膜形成物配制的涂饰剂的性质列于表3。

表 3 用不同薄膜形成物配制的涂饰剂的性质

薄膜形成物	性质	在 +20° 条件下的延伸率(%)		弹性系数(克/毫米 ²)		耐热性(度)	多次弯曲强度(以弯曲次数计)	
		拉断时	余存的	+20° 时	0° 时		+20° 时	-15° 时
增塑的硝化棉	老化前	40	15	2000	9500	150	787	141
同上	老化后	18	6	11500	21000	—	200	25
一号丙烯酸乳液	老化前	1030	0	680	7000	80	100000以上	57
同上	老化后	1000	0	850	—	—	—	60
Корпальгруд	老化前	2000	—	91	—	100	100000以上	300
О	同上	1075	—	390	—	75	100000以上	200
Эйканольбз—ндер L	同上	1340	—	231	—	73	100000以上	200
Эйканольбз—ндер W	同上	48	0	200	520	150 (分解)	41200	70
油漆	同上	35	0	950	—	<	100	200
聚酰胺 —669 (溶于酒精的)	老化前	145	135	13800	19800	120	5030	2000

这样，从表3的数据可以看出，用不同看薄膜形成物配制的涂饰剂不能满足必需的要求。这样就产生了如何寻求具有必要性质的新合成薄膜形成物的选择原则的任务。如果把涂饰剂的质量同高分子薄膜形成物的机械性能结合起来，这个问题是可能解决的。然后，利用目前所确定的高分子化合物的机械性能同化学结构之间的关系，选定合成薄膜形成物，所假定的薄膜形成物的分子结构要能够保证涂饰剂的必要性质。

为此，有必要把薄膜形成物的机械性能予以复杂化和确定新的鉴定薄膜形成物的指标。在这种情况下，最大的特征是：花费在不太固定的循环的伸长缩短变形当中的工作值和在薄膜变形时记录的余存强度。

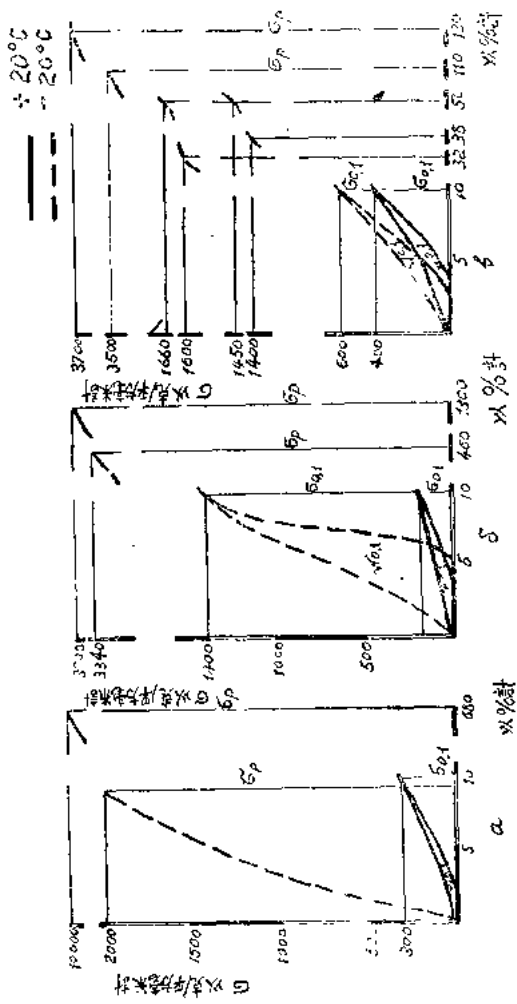


图 6 依据仪器的数据，单和薄膜的机械性能列于本图内