

皮革与橡胶 制品的塗染

[苏] A. B. 柯 干 著
刘 廷 沛 武 殿 勳 譯
蒲 敏 功 袁 协 心 校

輕 工 業 出 版 社

內 容 介 紹

本書介紹塗染皮革與橡膠制品的過程和方法，並說明漆和塗料所含成分及其特性，薄膜形成剂的性質以及它們相互之間的關係。對於皮鞋、革制服裝、膠鞋、皮球的塗飾和染色，敘述較詳。最後一章介紹漆、塗料的材料檢驗方法。本書可供皮革和橡膠廠工程技術人員參考。

А. Б. КОГАН

ОКРАСКА КОЖАНЫХ

И РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

РОСГИЗМЕСТПРОМ, МОСКВА, 1953.

根据俄罗斯地方工業出版社一九五三年版譯出

皮革与橡膠制品的塗染

[苏] А. Б. 柯 干 著

刘 廷 沛 武 殿 勳 譯

蒲 敏 功 袁 协 心 校

*

輕工業出版社出版

(北京西單區皮庫胡同52号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第062号

建筑工程出版社印刷廠印刷

新 華 書 店 發 行

*

統一書号:15042•橡10•(58)•850×1168 耗 1/32•6¹¹/₁₆印張•160 千字

一九五六年五月北京第一版

一九五六年五月北京第一次印刷

印數:1—3,065

定價:(土)1.42 元

51/65/3

皮革与橡胶 制品的塗染

[苏] A. B. 柯 干 著
刘 廷 沛 武 殿 勳 譯
蒲 敏 功 袁 协 心 校

輕 工 業 出 版 社

內 容 介 紹

本書介紹塗染皮革與橡膠制品的過程和方法，並說明漆和塗料所含成分及其特性，薄膜形成剂的性質以及它們相互之間的關係。對於皮鞋、革制服裝、膠鞋、皮球的塗飾和染色，敘述較詳。最後一章介紹漆、塗料的材料檢驗方法。本書可供皮革和橡膠廠工程技術人員參考。

А. Б. КОГАН

ОКРАСКА КОЖАНЫХ

И РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

РОСГИЗМЕСТПРОМ, МОСКВА, 1953.

根据俄罗斯地方工業出版社一九五三年版譯出

皮革与橡膠制品的塗染

[苏] А. Б. 柯 干 著

刘 廷 沛 武 殿 勳 譯

蒲 敏 功 袁 协 心 校

*

輕工業出版社出版

(北京西單區皮庫胡同52号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第062号

建筑工程出版社印刷廠印刷

新 華 書 店 發 行

*

統一書号:15042•橡10•(58)•850×1168 耗 1/32•6¹¹/₁₆印張•160 千字

一九五六年五月北京第一版

一九五六年五月北京第一次印刷

印數:1—3,065

定價:(土)1.42 元

50165/3

提2世科学院技第12

TS544

2154

0524

395

目 錄

序	5
---------	---

第 一 章

一般概念	6
形成薄膜的物質的性質	9
塗料和漆的成分及其特性	13
硝化纖維的塗料和漆	13
樹脂	39
水（酪朊）塗料	46
丙烯塗料	47
油清漆	49
油顏料	59
生膠顏料	61

第 二 章

皮革制品上塗料的方法	65
以噴塗法塗染皮革制品	65
用筆刷手工塗染皮革制品	91

第 三 章

皮鞋面的塗染	93
皮鞋塗染的准备工作	93
皮鞋的塗染	106
絨面革制成的鞋的塗染	109
塗染絨面革皮鞋的准备工作	109
染色	113
用油清漆塗皮鞋面	116
鞋的初步加工的准备	116
在鞋面上塗底漆和漆	125
塗漆的鞋的干燥	126
木制鞋跟的塗漆	127
革制服裝的塗染	133

塗染的技術	136
皮革制品的塗染	143
手提箱、皮包和女提包的塗染	145
對於塗染小型革制品的車間的要求	148

第 四 章

新膠鞋的塗漆	153
膠鞋用漆的配制	153
膠鞋的塗漆	164
穿過的膠鞋的塗漆	176
玩具和球類的塗染	179
玩具的塗染	180
球類的塗染	181

第 五 章

漆塗料材料的檢驗方法	191
材料粘度的測定	191
顏料磨細程度的測定	193
油瓷漆塗料覆蓋能力的測定	193
硝化纖維塗料覆蓋能力的測定	194
漆塗料層彈性的測定	195
橡膠面上漆薄膜彈性的測定	195
薄膜硬度的測定	197
薄膜光澤的測定	198
熔點的測定	200
防火措施	200
防火安全規則	201
技術安全措施	202

附 錄

潔淨和保持皮鞋面的材料	203
松節油鞋油	203
水蜡鞋油	207
混合鞋油	209
鞋油的生產組織	209
參考文獻	214

序

苏联共产党第十九次代表大会決議制定了國民經濟繼續增長和發展的大規模計劃。一九五一年～一九五五年苏联發展國民經濟的第五个五年計劃規定要大大增加日用品以及進一步改善工業品的質量和品种。

在地方工業和工業合作社中規定在五年內增加工業品的生產約百分之六十，首先是增加日用品和家庭与家常用品的生產，並大大改善產品質量。此外，並規定改進地方工業工廠和供应居民日常生活用品的工業合作社的工作。

在各种日用品中，祖國工業以不斷增長的產量所生產的皮革和橡膠制品，以及地方工業和工業合作社按照其磨損程度所修復的这种制品，都有極重要的意义。从这方面看來，在技術上延長已穿过的皮革和橡膠制品使用期限的塗染和修飾的过程是具有極大的意义的。

因此工程技術人員不僅应当通曉塗染皮革和橡膠制品的实际过程和方法，並且也应当熟悉覆盖塗料內所含有的物質（形成薄膜的物質等）的性質，和它們相互的联系以及它們对制品上制成的塗料薄膜質量的影响，这是非常重要的。

著者認為本書可以作为生活用品工業合作工廠和地方工業工廠工程技術人員的实用参考書。

本書第一章是 A. E. 薩比罗(A. E. Шапиро)所寫的。

第一章

一般概念

在塗飾皮革和橡膠制品時，使用漆和塗料的基本意義是使制品具有美麗的外觀；並且防護它受外來作用的影響。因此在配制塗料和漆時，以及在塗色和塗飾時，都需要考慮到它对皮革制品的美麗外觀的影響。這是具有重大意義的。此外，皮革制品如皮鞋，是不同於橡膠制品的，當其在使用時，保持其合乎衛生的性質（例如，透氣及透水）方面的問題是具有頭等重要意義的。因此正確地選擇塗漆和上色方法都會起很大的作用。

同時也需要顧到皮革同橡膠的區別。皮革是具有纖維結構而多孔的，因此為了使它與塗層固結，就需要用特殊成分的塗料，和特殊的上色、塗飾方法。

對於橡膠的塗漆和上色，需要用同類物質或能與其相混合的物質（例如生膠膜），這些物質在一定程度上容易滿足所提出的要求，同時並不減低覆蓋層的強力、光澤和耐水性。關於這些，我們以後再詳述。塗在皮革上的塗料，通常只是機械地與皮革結合，這是不同於有機染料的。有機染料是和皮革纖維緊密地相結合的。有機染料在水中染色時產生物理化學過程，因此特別牢固。

塗佈的塗料在皮革上形成了薄膜（薄層）。此薄膜經強力摩擦或刮削，以及藉助於能溶解組成塗料的粘合材料的物質，就很容易從皮革上脫落。此膜在所塗的皮革表面，愈厚而愈壞（在這種情形下，它就變成了漆布類型的物質），因此在塗染皮

革方面，專家們的基本任務就在於得到最薄的、能辨別皮革表皮自然紋條（所謂粒面）的薄膜，目的是需要保全皮革固有的自然柔軟感覺。此外，還需要考慮到皮革及其制品在皮革工廠（壓光、壓花），和在制鞋工廠（彎折、拉長、緊縮）生產過程中所經過的手工和機械操作的強烈機械作用。在穿鞋時，受到長期的多次的作用（在皮革曲折處壓擠或伸展）；革制服裝在穿用時，受到伸展和摩擦，因此也必須注意到革本身的特性：其伸展性和彈性（有幾種制成的革伸長率能達到50%）。因而薄膜不僅應該很好的黏合於革的表面（或者如通常所說的有高度的黏附性質），也應具有能抵抗上述各種作用而不脫離革表面且不發生裂痕的能力，也就是固結的能力。同時它應使皮革具有必需的光澤和耐水性。

修補靴鞋時，塗染的條件更複雜，因為對成品操作比對半成品難。此外，修理的靴鞋表層已被磨傷，要塗飾的表面，一般總是很污濁的。為此就需要使用特別的清除方式和方法來塗飾靴鞋上層表面的缺點。

不僅要知道塗料中揮發部分揮發後在制品上所形成的那個薄膜的性質，而且也要懂得所需要的質量。為此，必需有塗料和漆的成分的性質的知識，薄膜形成的過程以及薄膜本身性質的知識。

薄膜的基本性質，首先決定於形成薄膜的物質的性質^①。硝化纖維、蛋白質（主要是酪朊）、樹脂、生膠等都可用作形成薄膜的物質。

雖然從上述物質中所得出的薄膜各有顯著的區別，但它們的性質以及對它們的要求方面，有許多共同之點。薄膜的機械

① 形成薄膜的物質，或粘合劑的作用是在於能夠較久地保持色素的微粒懸浮態以及阻止它們在塗料的溶液中沉淀，而當塗料或漆的溶劑蒸發以後，則可使它們成為薄膜（薄層狀），此層同塗料所有的成分並同被塗制品的表面牢固地結合在一起。

性質，基本上是由其下層物質的性質，例如皮革的性質（大的伸張力、較小的變硬性和扯斷強度），來決定的。其耐水性、熱塑性、和抵抗各種不同的外來因素（光、熱、冷等等）作用的能力，即是抗老化作用的能力。

上面列舉的薄膜形成劑都是高分子的有機化合物，此化合物應該理解為由許多大分子——長分子——所組成的天然的和合成的有機物質。

大分子是由很多化學組成和立體構造相同的根或原子團所構成的。它們一個接一個地互相連接起來，成為一個長的綫狀的鏈，大分子的長度超過普通分子的長度約一萬倍。分子的大小和它的形狀，對薄膜的化學性質，特別是對其物理結構的性質具有很大的意義。大分子由於天然所產生的化學作用的影響，由近乎圓球狀（生膠）的弧形形態可以改變成像被拉直的棒狀（硝化纖維）。薄膜形成劑由於分子成長鏈狀，具有大的強力、柔軟性以及彈性。分子中根或原子團和鏈的數目，視聚合的程度或聚合係數（以字母 P 來表示）不同，可以達到數萬個。

這樣構造的有機物質就是高分子化合物的基本原子團，並且叫做高分子物質或高聚物。不僅這些物質的某些化學性質，決定於有機物質的聚合程度，同時薄膜的許多重要物理性質如強力、柔軟性和彈性等，也主要由聚合程度來決定。

物質的聚合程度和它的分子重量相應的增大，就會改變物質的外形及其物理機械性質和物理化學性質。聚合程度很高且分子成綫條狀的高分子化合物，在大多數情況下，都可以用纖維結構來表示。

實際上有兩種反應類型：聚合和多次縮合，由於這兩種反應，可以從低分子化合物（單聚體）得出高分子化合物（聚合物）。

聚合作用——是在聚合以前，經元素分析具有相同的百分組成的單體分子，互相結合成為一個或長或短的長鏈產品的過

程。在聚合時可以產生化合物：甲、同種單體分子的化合物；乙、兩個或兩個以上不同單體分子的化合物。後者的過程叫做共聚合作用，其聚合物叫做共聚合物。在現代技術中共聚合作用的應用愈來愈廣了。

多次縮合作用——最初的組成與制成成品後的組成間所發生的變化過程叫做多次縮合作用，並在縮合過程中得出反應的副產物。

此種高分子化合物即薄膜形成物質：硝化纖維、酚醛、生膠及某些樹脂，形成了由於溶劑蒸發所得的薄膜。薄膜本身是溶解在適當的溶劑中的。

用特別方法（氧化的、聚合的、硫化的）制成的干性油屬於薄膜形成物質，這類物質，在加熱影響下形成薄膜的過程中，或在常溫下同空氣中的氧化合的過程中，就轉變為高分子化合物，這樣的薄膜就全部地或部分地失去了在適當的溶劑中溶解的能力。

形成薄膜的物質的性質

下面所引述的形成薄膜的物質的性質，在技術上有很大的意義：

粘度和濃度

形成薄膜的物質在液體形態下，它的粘度和濃度對覆蓋的表面有很大影響。液體的粘度和濃度對液體在物體表面上的流動能力和形成薄而均勻的薄層的能力有決定性的作用。

塗料或漆制成的使用溶液的粘度，根據它的成分、溶劑的特性、溶劑的配比及其配合的方法（形成薄膜物質的濃度）、溶劑揮發的成分以及被塗飾的表面性質來決定。

上塗料的各种方法，需要各种不同粘度的溶液。若是以浸

入法上塗料到成品上，就需要更多的溶液，在手工（刷子）塗染的情形下，需要較大的粘度，在噴塗的情形下，就需要較小的粘度。用粘度較小的漆或塗料溶液塗染時在表面上散佈得較好。

塗料和漆的粘度大小，是由其被塗飾的表面的特性來決定的，因此對於具有特別松散結構的和有較大孔隙的豬革來說，必須比具有緊密結構的犢牛革所用的漆和塗料粘度還要大些。

塗料和漆的粘度也由形成薄膜的物質的粘度和濃度以及溶劑的配合來決定。對油清漆來說：在應用聚合過的油的時候，根據加熱時間和溫度，可得到各種粘度的制品。薄膜的物理機械和光學上的性質，在許多方面是決定於薄膜形成劑和顏料濃度間的關係的。

干 燥

干燥——這是由形成薄膜的液體物質形成固體薄膜的過程。過程的速度由溶劑蒸發的速度（例如使用硝化纖維塗料時）或由那些在熱和光的影響下變成薄膜的化學變化的速度（例如使用油漆時）來決定。無論在那一種情況下，干燥過程速度，對於薄膜質量都有很大影響。薄膜形成的過程，就是從塗料干燥時起，發生外觀特徵成直綫凝結的收縮是應有的。溶劑在薄膜形成劑內逗留的時間愈長則收縮愈厲害。薄膜形成劑的分子量大小、粘度、濃度和其他因素，都可以影響其收縮的大小。薄膜形成劑的粘度愈大，滯留在薄膜內的固結液體就愈多，那麼它的干燥過程也就進行得愈慢。

干性油內薄膜的形成是很複雜的，並且不限於溶劑的蒸發。在這種情況下，由於發生化學過程（氧化作用，聚合作用），漆層變成稠化和固結。這些過程受溫度、光、濕度和所含觸媒——催干劑作用的影響而加速。

粘附性質

薄膜形成劑和被塗面相黏結的能力，或所謂對被塗面貼附的能力，叫做粘附力。塗層與主要材料附着的強力決定於被塗液體的潤濕程度，以及被表面吸收的程度。也可能決定於其他原因，例如：甲、造成薄膜形成流暢的過程（正確挑選塗料揮發部分），可以保證更好的噴漆液體同固體接觸，就是保證其潤濕得更完全；乙、由於液體在表面——被塗面——上的張力；丙、薄膜厚度：塗層愈薄則塗層與表面的結合也愈牢固；丁、被塗面的本性和特性，以及它的預先加工方法等等。當在非常清潔的情況下（去髒污、油膩等）表面潤濕可能是完全的和均勻的。

薄膜機械性質

抗扯裂強度、彈性、延伸性和硬度的指數都是屬於薄膜的機械性質。前三個指數對於皮革這樣的材料的塗層具有很大意義。這些以數字來表示的薄膜指數，不應該小於皮革本身這類的指數。皮革的彈性和延伸性都是以它的伸長來確定的：伸長後剩餘的指數愈大（在引起應變力停止以後），那麼薄膜的延伸性亦愈大；彈性指數愈高，也就是引起應變力停止後恢復原狀的能力愈大，則薄膜的延伸性也愈大。應用各種類型的物質（塑化劑、樹脂等）或應用物質的結構（對於生膠——它的硫化作用），可以調劑這些指數。油清漆和丙烯酸塗料薄膜的本身，已够柔軟，且富有彈力和延伸性，因此不需要應用塑化劑。

薄膜的耐水性（吸潮性）

薄膜耐水性決定於所應用的薄膜形成劑的類型。通常硝化纖維、丙烯酸樹脂、純生膠和油都具有微滲水的薄膜；酪朊具有高度的吸潮性，因此需要專門處理（例如：用甲醛）；由乳膠制成的生膠薄膜，在一定程度內是吸潮的等等^[1]。

光学性質

薄膜和薄膜內的顏料的折光率的差別，對於薄膜遮蓋力具有很大的意義。形成薄膜的物質和顏料折光係數的差別愈大，則顏料透明愈小，遮蓋力愈大。當薄膜形成劑和顏料折光係數相同（或者幾乎相同）時，薄膜是透明的。

光澤

從固体表面反射的光線是由各方面所反射的平行光和分散光所組成。平面反射的光和分散的光之間的關係，說明光澤的特徵。表面愈粗糙，則光的分散愈大，而光澤則愈弱。薄膜的光澤是由它的均勻性來決定的：薄膜愈均勻則它表面愈光滑，平行光線的反射則愈大，因而它就愈亮。反之，則薄膜就越暗淡、越朦朧不清。顏料的分散度、薄膜形成的條件、被塗面修飾的方法等都能影響薄膜平滑程度。樹脂能使塗層具有最好的光澤。亞麻油漆的塗層比硝化纖維的塗層亮。

老化

塗層有效時期，就是它的耐久性，是它的基本特性。人們知道，在薄膜自發改變其性質的時候，一般是由於薄膜老化過程所引起的。這種改變的加速，主要是由於外來因素的作用（光、熱、水份等），並表現為收縮干枯，失去抗扯裂的效能，減低延伸性和彈性，且變色，呈現脆弱，結果使薄膜破裂。換句話說，使形成薄膜的物質發生解聚。因此，也就是薄膜的性質在老化期間發生改變。這些性質影響到薄膜操作的过程中，從薄膜內漸漸地蒸發出遺留的較難揮發的溶劑（到5~10%），並排出塑化劑，這就是薄膜開始老化。

使薄膜中發生的變化而引起上面所說的結果的，有兩個原因：

1. 由於薄膜中揮發部分的蒸發，以及下層的多孔性而引

起的物理变化过程（收縮、減低延伸性），使塑化剂从薄膜中移往多孔的下層。剩餘的溶剂和塑化剂在温度升高或气压降低的影响下，則从薄膜中濾出，因此使薄膜变得很脆弱。

2. 由於形成薄膜的物質漸漸分解而引起的化学变化过程，例如：在塑化剂中由於含有不良的各种各样的攪合物的影响下，和在空气中的氧的作用下（特别是對於油的橡膠的塗層）；由於温度的提高和大气的濕度；在光的作用，特别是在紫外綫的作用下。含有催干剂的油塗層老化時，损坏更快。並且催干剂愈多，則损坏得愈厲害。在老化時，薄膜同時也改变了它的結構。

保証薄膜形成最適宜的条件和塗料或漆成分的正确配合，可以延緩薄膜老化，可以較久地耐用。应用顏料能使薄膜增大耐光性；应用防止膠凝的塑化剂主要是減低薄膜的收縮，促進保護薄膜的延伸性；应用高分子的塑化剂，可以阻止它們移入到皮革裏；使用硝基乳濁液可以增加薄膜粘附力；应用防老剂延緩油和生膠氧化作用；用含有多蜡的鞋油定期擦鞋，減低硝化纖維和酪朊塗層的老化速度，这是由於蜡对紫外綫有特别的抵抗力。在亞麻油的塗層中，主要是聚合过的油塗層，对老化有很好的抵抗力。

塗料和漆的成分及其特性

硝化纖維的塗料和漆

硝化纖維漆是膠体無色的硝化纖維溶液。此种溶液在空气中消失揮發部分以後，形成相当硬而光亮的薄膜。硝化纖維薄膜的特點是有抗水性，因此主要应用在服裝、服飾雜貨、家具和書皮的皮革上。現在硝化纖維漆多半用來塗染國營企業出產的大部分靴鞋，特别是对光亮而色彩鮮艷的靴鞋。这种薄膜的

优越性就是它具有高度的机械强力，而它的缺点是稍厚，（这种厚度足以使皮革表面的触感变坏），以及要使用高價易燃和有毒的有机溶剂。通常可以藉助於硝基乳濁液來消除其中許多缺點。硝基乳濁液能提高粘附性，減低老化速度和薄膜的可燃性，而且同時也降低了它的成本。

硝化纖維漆內含有塗染的顏料，則叫做硝化纖維塗料或硝化棉瓷漆。

硝化纖維塗料含有以下成分：

1. 形成薄膜的物質是複雜的硝化纖維和樹脂；
2. 揮發的部分是有机液体，藉助於該有机液体，可以將薄膜形成物質轉變成工業上应用的溶液；
3. 塑化剂或軟化剂是固态的或液态的有机化合物，这种有机化合物能使薄膜具有較大的延伸性，減低它的变硬性，並防止它变脆；
4. 顏料是自然的或人造的色質，这种色質在一般工業用溶剂中和形成薄膜的溶剂（油、醚、纖維素等）中实际上是不溶解的，它們在漆中組成懸浮体。当把塗料塗在物質表面時，它們給予該物質以自己的色彩，这是因为它們具有較大的遮盖力。

纖維素和纖維素酯。纖維素或纖維組織——植物組織基本的組成部分（棉花的、木料的等）——是制造纖維素酯的主要材料。

硝化纖維素——本書內所講述的硝酸纖維素酯是制造皮革用的硝化塗料和漆的主要粘合剂，是用硝酸和硫酸的混合物酯化纖維素而產生的。硝化纖維素由於含氮量的不同可以分成幾種類型；其中用來制造硝化棉瓷漆的是含有 11.8~12.3% 的氮，並且在酯中、和在酒精与醚的混合物中可溶解的。这种硝化纖維素叫做硝化棉（КОЛЛОКСИЛИН）。

硝化纖維素最重要的質量指标是它的粘度；根据它的粘度^①，可以確定它在各方面的用途。漆薄膜如含有粘度較大的硝化棉，則具有較高的延伸性和弯曲强度，並比含有較低粘度的硝化棉的薄膜老化得慢。

但增高硝化棉的粘度是有限制的，因为高粘度的硝化棉溶液不能使用噴霧器來噴射，此外並且要用價格高昂的溶剂來稀釋它。

制造皮革用的硝化纖維塗料所应用的硝化棉，在濃度为8~10%時，应当在溶剂中完全溶解，且能用非溶剂（稀釋剂）很好地加以稀釋，在水中膨胀很少，具有对温度和光的抵抗能力，並且所含灰份不超过0.15%。同時，灰份的成分和它在有机溶剂（在其中能溶解30%的灰份）中的溶解度是具有很大的作用的，因为灰份內所含有的物質，能够对硝化纖維溶液中的行为起巨大的影响。所以要將溶解度99.5%含灰量0.18%的甲种漆用硝化棉和溶解度98.5%、含灰量0.3%的乙种漆用硝化棉區別開來。

在保存硝化棉時，为了避免爆炸危險，一般都注入28~35%的濃度88°的酒精。

纖維素溶液的揮發成分

溶剂、稀釋剂和溶解能力的混合剂。

揮發的液体的有机化合物称为溶剂，薄膜形成剂藉助此化合物轉变为溶液，同時不改变化学性質。

为了便於將纖維素酯塗到固体的表面，就要使用溶剂。而溶剂应当由漆塗層中完全地、並且很快地蒸發出去。

加到塗料內的揮發性的有机液体有三种，可按照它們溶解

① 在苏联，硝化纖維的精度是以含硝化纖維2%的丙酮溶液於20°時流動的速度來測定的，以恩格利尔（Энгелер）的度數來表示。一般使用恩格利尔粘度1.9~2.3°的硝化纖維。