

〔苏〕Л.И.恰茨基 著
陈 兰 芬 译

毛皮染整工艺



中国轻工业出版社

毛皮染整工艺

〔苏〕 П. И. 恰茨基 著

陈兰芬 译

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

内 容 简 介

本书阐述了毛皮染色的基础理论,介绍了毛皮专用染料的结构、性能、染色效应和各种染料的染色工艺,以及有色毛的光学还原漂白工艺和毛的整饰工艺。书中反映了苏联及世界各国在毛皮染整方面所取得的科研新成果和毛皮染整工艺的发展方向,可供毛皮专业工程技术人员和教学参考。

Чацкий Петр Иппович
ТЕХНОЛОГИЯ КРАШЕНИЯ МЕХА
И ШУБНОЙ ОВЧИНЫ

М., Легкая индустрия 1980.—190с., ил
Издательство «Легкая индустрия», 103031. Москва,
К-31, Кузнецкий мост, 22

毛皮染整工艺

〔苏〕П.И.恰茨基 著

陈兰芬 译

中国轻工业出版社出版

北京东长安街6号

新城县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32印张, 6 20/32字数, 144千字

1986年4月 第1版第1次印刷

1993年1月 第1版第3次印刷

印数, 6200-10200 定价, 5.50元

ISBN7-5019-0348-4/TS·0224

译者的话

毛皮是我国传统出口创汇产品。近年来，随着人民生活水平的提高，国内市场需求量也大大增加。但在毛皮生产中尚存在一些问题，影响了我国毛皮制品在国际市场上的竞争力。

为使我国毛皮制品的生产赶上世界先进水平，必须加强专用化工材料的开发，重视后整理工艺，提倡使用助剂和高效鞣剂，重点发展毛皮染整技术，强化脱脂和加脂工艺，研究和推广毛皮褪色、染色、增色等新工艺、新技术。

本书译自苏联П.И. ЧАЦКИЙ所著《ТЕХНОЛОГИЯ КРАШЕНИЯ МЕХА И ШУБНОЙ ОВЧИНЫ》一书。书中较系统地介绍了毛皮染色方面的基础理论，染料结构及染色方法。主要介绍了毛革两用绒面毛皮（书中简称绒面毛皮）和皮袄羊皮的染色方法。书中反映了苏联和世界各国近年来在毛皮染整方面的科研新成果及毛皮染整工艺的发展方向。该书理论与实践相结合，可供从事毛皮专业的工程技术人员和教学参考。

本书在翻译过程中得到施萃善工程师、哈笃寅工程师的大力帮助，特此表示感谢。由于译者水平有限，书中可能存在不当或错误之处，希望读者批评指正。

译者

责任编辑：赵振环 安 娜

封面设计：宝克孝

ISBN 7-5019-0348-4/TS·0224

02-142 定价：5.50元

目 录

第一章 染料	(1)
一、氧化染料.....	(9)
二、偶氮染料.....	(17)
(一) 酸性染料.....	(20)
(二) 媒染染料.....	(23)
(三) 含金属染料.....	(29)
(四) 直接偶氮染料.....	(33)
(五) 分散染料.....	(35)
三、活性染料.....	(37)
四、酸性蒽醌染料.....	(40)
五、瓮染料.....	(41)
六、醌类染料和硫醌染料.....	(42)
七、多环瓮染料.....	(47)
八、染色合成鞣剂.....	(48)
九、荧光(光学)增白剂.....	(50)
第二章 表面活性剂和助染剂(载体)	(52)
一、表面活性剂.....	(52)
二、助染剂.....	(58)
第三章 毛皮染色工艺	(61)
一、染色的理化实质.....	(61)
二、染前的准备过程.....	(63)
三、氧化染料的染色.....	(65)
(一) 中和.....	(65)

(二) 媒染·····	(71)
(三) 漂白·····	(86)
(四) 毛的化学处理和热机械处理·····	(96)
(五) 氧化染色·····	(104)
(六) 在有机介质中的浸渍法氧化染色·····	(124)
(七) 苯胺黑染色·····	(132)
四、偶氮染料染色·····	(141)
(一) 用酸性 (普通) 染料染色·····	(141)
(二) 用混合酸性染料染色·····	(143)
(三) 用媒染染料染色·····	(148)
(四) 用1:1的含金属染料染色 ·····	(151)
(五) 用1:2的含金属染料染色 ·····	(153)
(六) 用1:2的含金属分散染料染色 ·····	(156)
五、活性染料染色·····	(161)
六、瓮染料染色·····	(163)
第四章 绒面毛皮和皮袄羊皮染色工艺·····	(172)
一、染色前的预处理·····	(175)
(一) 磨面·····	(175)
(二) 中和·····	(175)
二、偶氮染料染色·····	(177)
三、活性染料染色·····	(186)
四、染色合成鞣剂染色·····	(190)
第五章 最后的工艺方法·····	(194)
参考文献·····	(196)

第一章 染料

染料，或称染色剂，是能赋予其他物质以颜色（深透着色）的有机化合物。能够通过染色过程中的氧化作用而生成有色化合物的原本无色的有机化合物和淡色的有机化合物（中间体）也属染料之列。这类有机中间体称为氧化染料。

染料能够吸收光谱能见区域的光能。染料也能使被染物具有这种特性。

染料中有带荧光的无色化合物或淡色化合物。这种染料也称为荧光剂或增白剂。它们将被吸收的部分紫外线光能转换成热能，并传给周围介质。被吸收的其余部分光能，则以能被人眼接受的长波光线的形式放出。

不能在水或其它溶剂中溶解的染色剂称为颜料。由有机或无机染色化合物和粘合剂（如干性油、清漆、胶、增稠剂等）混合制成的染色剂称为涂料。它们用于木制品、金属制品、纸张的表面着色，也可用于纤维材料和纸张的印刷^[2~4]。

染料与动植物纤维，以及合成纤维相互作用的结果，形成不同的分子间键。每种分子间键的结合分率因染料的化学结构而异。有以下几种分子间键^[5]：

离子键（有极键）。由染料和被染纤维的带有相反电荷的离子互相吸引而形成。离子的电荷数取决于原子及其离子的特性，取决于复杂分子中相邻原子的性质。离子型分子键在水中不稳定，其结合牢度随着水分从纤维中蒸发的程度而逐步加强。

极性非离子型键可以在离子和偶极分子之间，或在偶极分子相互之间形成。这种键为离子键和非极性键之间的过渡键（如 SO_2 ， SO_3 ， CH_3 ， CCl 等）。

氢键。在带有负电荷的原子之间形成，其中只要有一个原子有游离电子对即可，如 F，Cl，N，O，S。由于氢键的存在，染料与纤维的结合或多或少地更加牢固。

共价键（无极键）。由原子间共有一对电子对而形成。染料与纤维间的化学键很牢固，因而保证着色的耐干擦和耐湿擦性良好。

配位键（给体受体键）。由相互作用的组分之一的电子对所形成。在配位键中常可看到极性力和非极性力的结合。配位键的键能与共价键的键能相同，因此，染料和被染纤维之间形成的配位键很牢固，从而使纤维着色的耐干擦和耐湿擦性也高。

范德华力很弱，但数量很大，因而能增加染料和纤维之间键的牢固性。

选择染料或其组成时，必须考虑下列主要性能：耐光性、耐干擦性、相容性、稳定性、吸附性和在一定染色条件（pH、温度等）下的匀染能力。

在光和日照作用下，染料发生光解——褪色（老化）^[6]。用氧化染料染得的制品，褪色时毛的颜色发生变化，泛现紫红色光。发生上述现象的原因是因为氧化染色过程中生成的中间产物被氧化了。

染料的光解分两步进行：染料分子的初次激发，激发分子与化学活性物质反应，首先与空气中的氧反应，含水介质促进了化学反应的激烈程度。被照射物表面上光解现象较严重，其速度因染料的光谱特性，染料浓度和化学结构而不

同。染料分子中结合力弱，而具有反应能力的氢原子促进氧化过程。染料的耐光性因 NH_2 和 OH 基的存在而减弱，但分子中的磺基和羧基则提高染料的耐光性^[7]。

染生皮毛所用的染料，特别在熨毛（ $170\sim 200^\circ\text{C}$ ）时；应能耐有机或无机酸、甲醛和其他还原剂的水溶液，并能耐有机溶剂的作用。

在染色过程中，染料在纤维内部的局部沉积，蛋白质官能团与染料分子官能团之间的化学结合是十分重要的。在真溶液中染色时，染料易向纤维内部渗透，纤维从染色液中吸附染料良好，并且染料在纤维中分布均匀。因此，染料在水中的溶解度是染料的重要性质，磺基、羟基和羧基都有利于提高染料在水中的溶解度。

水中的中性盐含量、pH值、水的硬度和水温对染料的溶解度也有影响。很多染料在低pH时，能很好地溶解，也有一些染料，可能在pH值低于4的溶液中完全转变为不溶解性化合物，因而必须用碱性溶液溶解。多数染料在溶液中进行聚集。染料离子可能含两个、三个或更多的分子。聚集体的形成与染料分子结构有关，当升高温度或稀释溶液时，聚集体有可能减少，染料的溶解度随着温度的升高而显著增大。

有的染料（还原染料等）不溶于水。这些染料须预先变为可溶状态。也有一些染料（分散染料）在溶解时不能形成真溶液，其水溶液为多分散性物系。

除工艺因素外，染料对纤维的亲合力也影响着色的均匀性。如果染料对纤维的亲合力大，则相互接触时，染料立刻被吸附，并与纤维相结合，这对染料在纤维中的渗透和均匀分布不利，结果着色不匀。

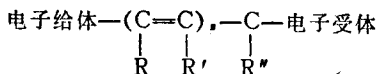
难溶于水的染料（憎水染料）多数为均染性差的染料。这种染料缺乏促进溶解的官能团。在憎水染料溶液中添加专门的均染剂，才能使着色均匀。易溶性染料（亲水染料）的特点是对纤维的亲合力差，难被蛋白质纤维吸收。这种染料可在纤维中自由渗透，容易分散，因此着色均匀。染料被纤维吸收得越少，说明染料分子中促进溶解的官能团越多。

目前生产有数千种染料，还在不断合成新型染料，因此必需对染料进行分类。现在有染料的化学分类法和技术分类法两种分类法。

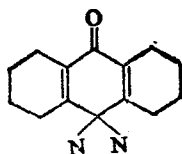
化学分类法^[2, 8]根据染料中化学基团特性的化学结构或根据其制取方法和化学性能来将染料分类。

根据建立在现代的化学键性质和分子结构概念基础上，以有机化合物的颜色理论为基本论点，可以建立有机染料的新的化学分类法，依照这种分类法，染料按发色体系的共性特征来分类。分类的顺序取决于发色体系复杂程度的顺序。这些体系中的最简单的代表是由若干碳-碳共轭双键组成的开链或闭链。

以开链碳-碳共轭体系为基础的发色体系中，最简单者是聚次甲基染料类。其特点为含有共轭双键小链，此链含有若干游离的次甲基—CH—或若干被取代的次甲基，它们的链端有电子给体和电子受体取代基：

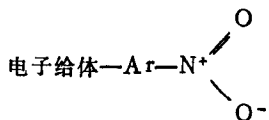


复杂程度略大一些的发色体系是多环的醌类，其中包括多环醌类（蒽酮类）染料——蒽酮衍生物。

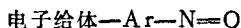


这些发色体系的特点为含有若干闭链的共轭双键，这个闭链由许多稠密芳香环所组成，此芳香环各带有两个由双键的共轭链连接起来的电子受体取代基（羰基）。

再复杂一些的是硝基染料和亚硝基染料，其发色体系的特点是含有共轭双键的闭链（芳香环），连接有电子给体取代基和作为电子受体取代基的硝基或亚硝基：

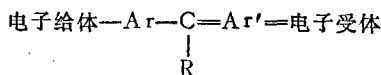


硝基染料



亚硝基染料

更复杂一些的芳甲基型染料的发色共轭体系的特点为：共轭双键链端有电子给体和电子受体取代基。它含有两个芳基和将它们连接起来的中心碳原子：



式中 Ar' —— 醌型芳基。

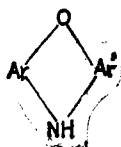
下面，发色体系因共轭链中含有杂原子更加复杂。芳胺基型染料发色体系的特点为：在电子给体和电子受体取代基之间形成共轭双键链。此链由两个芳基和将它们连接起来的

氮原子组成：

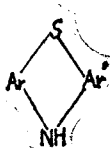
电子给体—Ar—N=Ar'—电子受体

式中Ar'——醌型芳基。

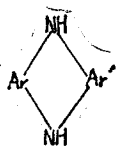
芳胺基型染料按照结构的不同，分为基本芳胺基（醌亚胺）型染料、二芳胺基Ar—NH—Ar'衍生物型染料、噁嗪染料。噁嗪染料与芳胺基型染料的区别，在于含有氧桥，将两个与中心氮原子成邻位关系的芳基连接在一起：



噁嗪染料含有硫原子桥：

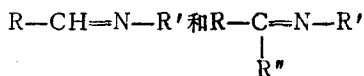


二噁嗪染料含有氮原子桥（亚氨基形式的）：



偶氮次甲基染料和偶氮染料含有又复杂一些的发色体

系。偶氮次甲基染料发色体系的特点为含有共轭双键链，链中包括一个偶氮次甲基：



偶氮染料发色体系的特点为含有共轭双键链，链中包括一个或数个偶氮基：



更加复杂的染料，是含有数种不同杂环的发色体系。

蒽醌染料应位于共轭链中含有杂原子的染料之前（介乎芳甲基染料和芳胺基染料之间）。

荧光（光学）增白剂是此分类法原则的一个例外。其发光能力与任何一种发色体系都没关系。

如上所述，采用下列染料化学分类法：聚次甲基染料、多环醌（蒽醌）染料、硝基和亚硝基染料、芳甲基染料、蒽醌染料、芳胺基染料、偶氮次甲基染料、偶氮染料、酞类染料、噻唑染料、蒽醌吡咯染料、蒽醌吡啶酮染料、蒽醌吡啶染料和蒽醌二氢吡啶染料、重氮皮啉酮染料、蒽吡啶酮染料、吡啶蒽酮染料、别利农染料（Периноновый）、大分子杂环染料、荧光（光学）增白剂。

技术分类法兼顾染料的用法和使用范围、化学特性、溶解度及其与各种性质的纤维之间的关系。这种分类法在实际中更为可取。

按照技术分类法，最重要的染料类别有：酸性染料——有机酸类（主要是磺酸，其次是羧酸）的水溶性盐类，有时是酚盐类；碱性染料——有机碱类的水溶性盐类；媒染料——溶于水（或碱水溶液）中的染料，含有能与金属生成络合物的取代基；直接染料——有机磺酸的水溶性盐类；活性

染料——有机酸或碱的水溶性盐类，含有活性原子或基团。活性染料在染色过程中与纤维中的—OH，—NH₂及其他基团起反应；瓮染料——水不溶性染料（颜料），能被连二亚硫酸钠还原生成衍生物而溶于碱性介质中；硫化染料——不溶于水，用法与瓮染料相似，不同之处在于用硫化钠溶液将它还原为可溶性衍生物；分散染料——不溶于水或略溶于水；溶于有机介质的染料——油性染料，溶于酒精、丙酮的染料等；特种颜料——水不溶性染料或漆——可溶性染料的不溶性衍生物；不溶性染料的可溶性衍生物；溶性蒽系还原染料——瓮染料的可溶性衍生物，噻唑——硫化染料的可溶性衍生物，靛醛——酞花青染料的可溶性衍生物；不溶性染料，在被染物上形成，以中间产品形式出售，这类产品在染色时合成为染料，其中也包括冷染染料：酞花青染料、别利农染料、某些瓮染料、毛皮用氧化染料^[2, 3]。

毛皮染色中最常用的染料是氧化染料*。

由于氧化染料颜色的耐光性不好（着色深透度基本上是中等的和不高的），有毒，并且在毛上生成氧化的中间产物，所以正在研究用其他类型的染料来代替它。毛皮染色时还使用瓮染料、酸性染料（其中包括含金属的染料）、媒染料、组成为1:2的分散性含金属染料等等。在皮袄羊皮和绒面毛皮染色方面使用直接染料和酸性含金属染料。目前在绒面毛皮和皮袄羊皮的皮板染色时也使用新型染色化合物：染色合成鞣剂。

* 按照外国公司的命名法，氧化染料名称如下：乌苏尔（民主德国比特费尔德化学联合公司；联邦德国巴斯夫公司；意大利AKNA公司）；哪考（联邦德国赫司特公司）；富拉明（法国弗朗科洛公司）；宾佐富尔（捷克斯洛伐克）；富特拉明（波兰）。

一、氧化染料

氧化染料与有色的有机化合物（成品染料）不同，是无色的或淡色的有机化合物——不能直接染色的中间体。由这些化合物组成的染色剂，只有当它在兽毛上被过氧化氢（有时是重铬酸盐）氧化时（介质的温度为 30°C ， $\text{pH}=8\sim 8.5$ ）才能形成。使用氧化染料，可以使毛皮的毛获得天然色所特有的颜色，也可染得很深的黑色、棕色和黄色。

氧化染料，就其实质说是芳香族的有机中间体，主要是苯或萘的衍生物：胺类、酚类（萘酚类）和氨基酚类（氨基萘酚类）。胺类、酚类和氨基酚类的硝基衍生物也属此类。它们的分子量都不大，容易溶于热水。其中个别的染料，如毛皮氨酚黄、毛皮氨苯灰、1-萘酚要求先溶于乙醇中。氧化染料在溶解状态中容易渗入毛中。虽然其化学结构是各式各样的，但这些染料的共同点是易氧化性，即使在室温下也可氧化。氧化的结果生成大分子量的有色化合物，不溶于水、酒精及其他有机溶剂中。氧化染料具有指示剂的性质，氧化时氧化产物的颜色随介质的 pH 值而变化。

A. M. 雅科勃松（Якобсон）的研究^[8]，证明了氧化染料分子的同分异构现象和取代基团对它在毛上形成染色剂的影响。

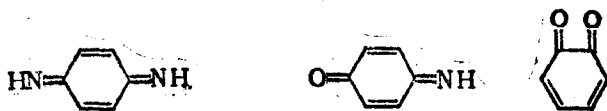
氧化染料分子中含有氨基，是染出深透颜色的充分特征。在分子中增加取代芳香环（苯环或萘环）中氢原子的氨基数量，能促进和加速中间体的氧化和有色化合物的生成，但不一定都是染出深色。着色的深透度随着羟基数量的增加而减弱，这是由于氨基减少的缘故（焦倍酸）。

芳族胺和氨基羟基化合物氧化时，如果其氨基或羟基相互处于对位（对苯二胺，对氨基酚），则可获得最深的颜色。氧化产物着色的深度，随着上述基团移至间位和邻位而减弱。

羟基衍生物、邻苯二酚和间苯二酚在氧化时着色微弱。它们的实际意义在于它们能在氧化时与其他芳香族化合物，主要是芳族胺相结合，于是就生成深色的氧化产物。

半成品芳香核中的硝基，特别是当存在氨基或羟基时（相当毛皮硝基黄和毛皮氨酚黄）可染出黄色。氯与氨基或羟基成对位时，能提高染料着色的深透度；邻位或间位的氯则使着色的深透度减退。染料（毛皮二氨灰）芳香核中的甲氧基 OCH_3 和萘核（1-萘酚，1,5-氨基萘酚等）能提高着色的深透度，并略微提高其耐光性。染料分子中含有磺基，能削弱其染色能力，降低着色的深透度（巴斯夫公司的乌苏尔DS）。羧基和其他酸性基团一样，给染料的氧化增加困难，并阻碍在毛上染出深色。无论如何，只要氧化染色是在预先将毛皮用重铬酸钠、重铬酸钾或硫酸铜（Ⅱ）媒染过以后进行的，就能提高着色的深透度和耐光性。

中间体氧化的第一步生成有色的，化学性不稳定的醌型化合物：



它们能还原成原来的化合物，或者氧化后形成更复杂的