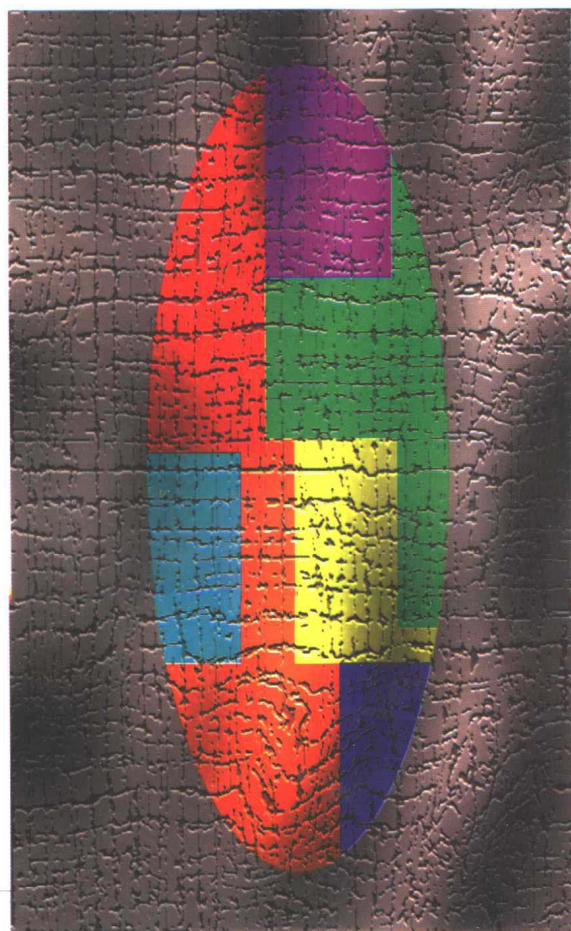


高等院校选用教材系列

皮革染整基础

张廷有 主编



科学出版社

内 容 简 介

本书是四川大学皮革工程系为深化教学改革而编写的教材。全书共分五章,着重介绍皮革染整所包含的皮革染料和染色、皮革加脂、皮革的复鞣填充、皮革的干燥及皮革的涂饰等方面的基础理论和知识,极力突出材料和革的物理化学反应、材料的基本性质和存在状态、对革的性能影响等,并有适当举例帮助理解和学习。

本书可作为高等院校皮革、染料及相关专业本科学生的教材,也可供研究生及广大皮革研究和技术人员参考学习。

图书在版编目(CIP)数据

皮革染整基础/张廷有主编.-北京:科学出版社,1999.8
(高等院校选用教材系列)

ISBN 7-03-007215-4

I. 皮… II. 张… III. 皮革-染整-高等学校-教材 N. TS544

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1998) 第 40630 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

新蕾印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年8月第一版 开本:787×1092 1/16

1999年8月第一次印刷 印张:13

印数:1-2 300 字数:296 000

定价:20.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

本书是四川大学皮革工程系根据深化教学改革精神,进行教材重组,将过去的一本《制革化学及工艺学》改为《实用蛋白质化学和组织学》、《鞣制化学》、《皮革染整基础》和《制革工艺学》四本,本教材为其中之一。

本书重点放在皮革染整所包含的皮革染料和染色、皮革加脂、皮革的复鞣填充、皮革的干燥,以及皮革的涂饰诸方面的相关基础知识和理论方面并尽可能突出材料和革的物理化学反应、材料的基本性质和存在状态、对革的性能影响等,而具体工艺和操作技术则留给其它教材,本书附有少量举例,以帮助理解和掌握知识。

在阐述相关基础理论时,力求和制革实际紧密结合,但因受制于现有研究工作和资料,这种结合的程度在各章节是不平衡的。即便如此,在无法做到更直接地表达现实情况的部分,所阐述的一些基础理论也有一定的指导作用。譬如,在阐述涂饰剂的性能时,有的场合较多地引用了溶剂性涂饰剂和油漆的性能,对目前用得最多的水乳性涂饰剂却较少提及。

本书的读者对象主要是具有相关理论基础的大学本科生和研究生。本书不仅赋予他们自如理解和制定各种制革工艺的基础,同时也使他们具备进行科学研究的能力。对其他相关的科技工作者也有很大的参考价值。

本书第一章由丁克毅编写,第二章和第三章由张廷有编写,第四章由杨淑娟编写,第五章由辛中印编写,张廷有任主编。

由于编者水平有限,书中难免有缺点和错误,敬请广大读者批评指正,以便再版时修订。

作 者

1998年10月

目 录

第一章 染料及皮革染色	(1)
第一节 光与颜色.....	(1)
一、颜色的成因.....	(2)
二、色度学的基本概念.....	(3)
三、颜色的性质及其表示方法.....	(4)
四、颜色的测量及色差.....	(7)
五、颜色的人工拼配.....	(8)
第二节 染料.....	(9)
一、染料的颜色与其分子结构的关系.....	(10)
二、染料的分类、命名及质量评价.....	(12)
三、皮革常用染料及性质.....	(15)
四、皮革专用染料的现状及发展趋势.....	(36)
第三节 染色理论.....	(37)
一、染料在染浴中的聚集状态.....	(37)
二、革的等电点和表面电荷对染色的影响.....	(39)
三、染料与革的结合方式.....	(39)
第四节 皮革的计算机配色.....	(41)
一、计算机配色的三种方式.....	(41)
二、基本光学原理.....	(42)
三、基本算法原理.....	(43)
四、计算机配色.....	(47)
参考文献.....	(50)
第二章 皮革加脂	(51)
第一节 皮革加脂物质的特点和性能.....	(51)
一、油脂的结构特点及表征方法.....	(52)
二、油脂的改性方法.....	(56)
第二节 天然动植物油脂的改性.....	(58)
一、硫酸酯化.....	(58)
二、磺化.....	(59)
三、天然油脂和醇胺及二元羧酸反应.....	(60)
四、氧乙烯基化反应.....	(60)
五、天然油脂的氯磺化.....	(61)
六、磷酸化反应.....	(61)
七、天然油脂的氧化.....	(62)

八、氢化	(62)
第三节 矿物油及合成加脂剂	(62)
第四节 油脂在革内的分布及与皮革的相互作用	(64)
一、油脂在革内的分布	(64)
二、油脂与革的相互作用	(74)
第五节 加脂对皮革性能的影响	(75)
一、润滑性	(76)
二、滋润性	(77)
三、丰满性	(78)
四、粒面牢度和疏松度	(78)
五、机械强度和伸长率	(78)
六、卫生性	(78)
七、雾化性	(79)
八、油斑	(79)
九、皮革防水性	(79)
参考文献	(83)
第三章 皮革的复鞣和填充	(84)
第一节 用于皮革复鞣和填充的材料	(85)
一、无机类复鞣和填充材料	(86)
二、有机类复鞣和填充材料	(87)
第二节 复鞣填充方法	(96)
一、用单体或聚合物中间体浸渍后在皮内聚合	(97)
二、用聚、缩合物水分散体处理皮革	(97)
三、用水溶性聚合物和树脂处理皮革	(98)
第三节 复鞣填充材料的吸收和在革内的分布	(101)
第四节 复鞣和填充对革的物理机械性能的影响	(109)
一、复鞣填充对革的抗水性的影响	(110)
二、复鞣填充对皮革卫生性能的影响	(111)
三、复鞣和填充对革的机械性能的影响	(113)
参考文献	(116)
第四章 皮革干燥	(118)
第一节 皮革干燥机理	(118)
一、湿革中水分结合形式	(118)
二、平衡水分率	(119)
三、皮革干燥过程	(123)
四、干燥时间的计算	(127)
第二节 湿革在干燥过程中的状态变化	(129)
一、皮革内部热量和水分的传递	(129)
二、物理化学变化现象	(129)

第三节 皮革干燥方法	(132)
一、概述	(132)
二、对流干燥	(135)
三、热泵干燥	(137)
四、真空干燥	(139)
五、贴板干燥	(142)
六、远红外线干燥	(145)
七、高频干燥	(146)
八、微波干燥	(147)
九、升华干燥	(147)
第四节 皮革的润湿	(147)
一、皮革润湿原理及作用	(147)
二、润湿的方法	(148)
参考文献	(150)
第五章 皮革涂饰	(151)
第一节 皮革涂饰剂的组成	(151)
一、颜料和染料	(151)
二、渗透剂	(152)
三、手感剂	(152)
四、交联剂	(152)
五、流变剂、流平剂和成膜助剂	(154)
第二节 皮革涂饰粘合剂的结构与性能	(154)
一、丙烯酸酯类粘合剂	(154)
二、聚氨基甲酸酯	(163)
三、蛋白粘合剂	(173)
四、硝化纤维涂饰剂	(174)
第三节 皮革涂饰的流变性	(176)
一、牛顿流体和非牛顿流体	(177)
二、涂料的流动方程	(178)
三、涂料的流平和流挂	(180)
第四节 涂饰配方的基本原则	(181)
一、颜料体积浓度	(181)
二、乳液涂饰剂临界颜料体积浓度	(187)
第五节 皮革涂膜的形成机理	(188)
一、溶剂型成膜剂的成膜机理	(188)
二、乳液型成膜剂的成膜过程	(190)
第六节 皮革的涂饰	(191)
一、天然皮革的特征	(191)
二、皮革涂饰对皮坯的基本要求	(193)

三、皮革的涂层构造.....	(195)
四、皮革涂饰原则.....	(198)
参考文献.....	(199)

第一章 染料与皮革染色

作为一种有色物质,染料可使纤维或其它基质着色,这是它的属性,也是其最主要的功能。人类应用染料的历史是比较悠久的,譬如皮革的染色与皮革的生产就具有同样长的历史。五千多年前,古印度人就能用植物的枝或叶将生皮变成革(即大家所熟知的植鞣),同时使皮革着色。一些文献资料表明,早在 7000 年前,埃及人就已能够利用来自植物、动物或矿物等的天然染料将皮革染成红色、紫红色或紫色。

19 世纪中期,由于合成染料的发展,以及后来铬鞣革的出现,皮革染色开始进入了一个新的阶段。这主要表现在使用的染料、染色工艺及染色革的品种等方面都有了很大的发展和提高。近 10 多年来,由于消费者对皮革产品提出了一些更高更新的要求,特别是服装革、沙发革以及能保持“天然皮革”特性的苯胺革需求量的增长,促进了皮革染色工艺的不断改进,同时对所用的染料也提出了更高的要求。当前,皮革专用染料的研制、以及减轻对环境的污染、避免和控制致癌性物质的使用等等,是染料和皮革染整行业重点研究的课题。

目前,由于合成高分子材料的发展,底革和工业革的需求已大大减少,轻革的生产在制革业中已占据了绝对的主导地位,而绝大多数轻革都需要进行染色,以改善外观,提高使用价值,满足消费者不同的需求。因此,染色已成为制革生产中的一道非常重要的工序,是进行好皮精加工,次皮深加工,从而提高革制品附加值的重要手段之一。

第一节 光与颜色

人们感觉到某一物体有颜色,必须具备三个条件。首先是光源,在黑暗中,即使物体具有颜色,也无法辨别;同一物体在阳光下和荧光灯下,常常会呈现出不同的色泽。第二是物体对光的选择吸收性质,对可见光的不同波段的吸收,才赋予了物体不同的颜色。第三是人眼,不同的人对颜色的辨别能力一般是不同的。比如同样是红色的物体,患有赤绿色盲的人,就不能辨认出其正确的色泽。可见,色觉是光、物体、人眼相互作用的共同结果。

光是电磁波谱中一段很窄的波段,其波长为 400~780nm。波长低于 400nm 或高于 780nm 的电磁波,在 200~400nm 范围的称为近紫外射线,略高于 780nm 的为近红外射线。光具有波、粒二象性。波动学说认为光具有电磁波的特性,它由相互垂直的电场和磁场组成,其振幅以波动方式随时间和距离而变化,波阵面在真空中的传播速度为 $3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。微粒说认为,光可以看作一束不连续的有能量的微粒或光子流。事实上,这两种学说是互相补充的。按照波动说:

$$c = \nu \lambda \quad (1-1)$$

式中 c 为光速, ν 为频率, λ 为波长。

微粒说中普朗克(Planck)方程式表达了光的能量和频率的关系:

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

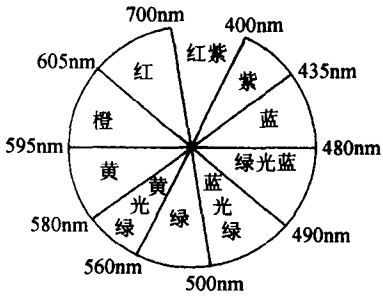
式中 E 为能量, h 为普朗克常数, 其值为 $6.625 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

由式 1-1 和 1-2, 可得出一定波长的光所具有的能量与其波长的关系为:

$$E = hc/\lambda \tag{1-3}$$

据此推算, 波长为 $400 \sim 700 \text{nm}$ 的光线, 相应的光子能量大致在 $300 \sim 170 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。

波长在 $400 \sim 700 \text{nm}$ 范围内的光线, 通过棱镜或光栅分解, 可以得到一组红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的连续有色光谱。图 1-1 中的色环大体上表示出了各色光的波长范围。色环中画出了九个扇形区域, 每个扇面表示出主色调, 其顶端相对的扇面是其补色。从理论上讲, 各种光(包括白光)都可由红、绿、蓝三种互相独立的原色光(即三者中任何一种色光都不能由另外两种色光配得)按适当比例混合配制出来, 因此这三种色光称为加色混合三原色。国际电工委员会(IEC)规定, 加色混合三原色为特定波长的光, 其波长分别为: 红色 $\lambda = 700.0 \text{nm}$, 绿色 $\lambda = 546.1 \text{nm}$, 蓝色 $\lambda = 435.8 \text{nm}$ 。



在图 1-1 中, 除了九块扇面外, 另一块标着红紫色的扇面是开口的, 表示在红色和紫色间没有单一的红紫色光谱色。实际上, 波长在 400nm 以下或 700nm 以上的射线是无色的, 但紫红色光却可用红光和紫光混合得到。这种红紫色光与绿光混合可得到白光, 说明绿色和红紫色是互为补色的。

一、颜色的成因

在入射的光线中, 如果物体选择吸收其中某一段波长的光线, 其余部分反射或透射到人的眼帘中, 则人们所观察到的颜色是被吸收的这段波长的色光的补色。从图 1-1 中可以看出, 如果物体吸收的是 $580 \sim 595 \text{nm}$ 波段的光(黄色光), 则人们会感觉到该物体是蓝色的(黄光的补色)。这种由射入的白光中除去某部分光线而感到彩色的过程称为减色混合。染料之所以有色, 是由于它从射入的光线中有选择地吸收部分波长的光线, 即因减色混合原理而引起的。这样, 染料的最大吸收波长(λ_{max})与其颜色的对应关系大致如下:

吸收波长(λ_{max})(nm)	400	440	480	490	510	530	550	580	610	650	670
颜 色	黄	金黄	橙	红	品红	红紫	紫	蓝	绿蓝	蓝绿	

需要指出的是, 单一吸收的绿色染料是不存在的。比如绿色染料孔雀绿(C. I. 42000), 在绿光蓝区和黄区有两个最高吸收峰, 因而呈现绿色。黑色从理论上讲, 是由于在可见区内全面均匀吸收的结果。不过实际上大多数黑色染料在可见区内的吸收强度并不均匀, 这就造成黑色染料乌黑度不够, 而偏向于某种色光(如红光黑、绿光黑等)。

人之所以能感觉到物体的颜色, 是因为人眼的视网膜能将接收到的光能转变成电能, 由神经系统传送到瞳孔深处的光感受器上。光感受器上有两类细胞, 分别以其形态命名。视杆细胞产生暗视觉, 分辨黑、白、灰三种色觉, 视锥细胞产生亮视觉, 是彩色的感受器。

二、色度学的基本概念

如前所述,物体的颜色取决于三个因素:照明光的光谱组成,物体的光谱反射特性及观察者对反射光刺激的反应特性。由国际电工委员会制定的基本色度学,对照明条件和观察者分别作了规定,称为“标准施照态”和“标准观察者”。此外,还对光谱反射率的测定条件也作了一些推荐。

1. 标准施照态和标准光源

照明光所含各单色光的成分如果发生变化,即照明光本身的颜色发生变化时,被照明物体的颜色也将发生变化。要实现颜色的客观测量,将照明光标准化是必要的。由式(1-3)可知,照明光的成分,可用其所含各单色光的能量分布来表示。由于色度学上绝对能量不及相对能量重要,所以常以某一波长单色光(如 560nm 的光)所含的能量为参比基准,而将其它波长的单色光所含的能量都折算成它的分数。这样得到的相对能量分布,就是“施照态”。

IEC 规定了 A、B、C、D₆₅ 四种标准施照态(图 1-2)表示出 A、B、C 三种施照态。凡实际光源所发出的光与标准施照态相符的便是相应的标准光源。

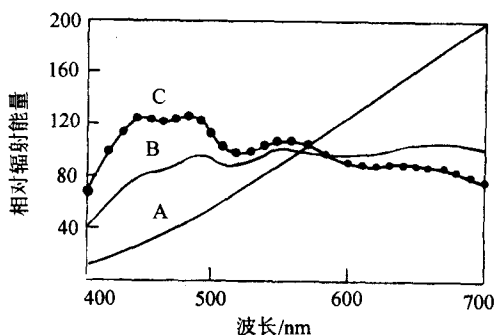


图 1-2 标准施照态 A、B、C

2. 标准色度观察者

颜色是人的一种感觉,人与人之间是有差异的。因此对颜色进行客观度量,必须以公认的标准观察者为准。所谓标准观察者,实际上是一组波长的函数,叫做单位能量光谱配色函数。它是由许多实验人员分别实验得出后,再经过一定的数学处理而得到的。

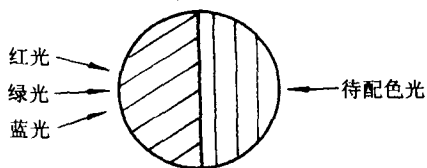


图 1-3 目视色度计三原色配色示意图

人眼的色觉有一个特点,就是对于复合的色光只能感觉到一种颜色。如红光和绿光混合后,人只能感觉到黄色。这种黄色也许跟另一波长的单色黄光相同。这就是说,被人眼感觉到是同一颜色的光,在内涵成分上可能是不同的。IEC 利用这一特点,选择了高纯的红、绿、蓝三种单色光作为原色(即前面叙述的加色混合三原色),在专门的目视色度计中对各波长的光谱色依次配色,图 1-3 为色度计视野屏面上配色的示意图。

如图所示,把待配的光通量为 1 单位的单色光投在屏面右侧,而将红、绿、蓝三原色光重叠投于屏面左侧,由实验者调节三原色光的强弱比例,直到他认为两侧等色为止。显然,人们可利用此时所用三原色的数量,来定量表示所配的光谱色。若规定红、绿、蓝三原色各自的单位量为 $[X]$ 、 $[Y]$ 、 $[Z]$,如果配色时所用三原色的数量分别为 $\bar{x}[X]$ 、 $\bar{y}[Y]$ 、 $\bar{z}[Z]$,那么, $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ 、 $\bar{z}$ 就是该单位能量的单色光所具颜色的三刺激值。各种波长的单色光的三刺激值随其波长的分布函数,以符号 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 表示,反映了该实验观察者的色觉特性。IEC 取许多人实验结果的平均值作为“标准观察者”(图 1-4)。根据实验时目视色度计的视

野角度, $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 的数据有两组: 一组是 1931 年制定的 2° 视野数据, 另一组是 1964 年补充的 10° 视野数据。

还必须指出的是, 实验时用的三原色并非上述 $[X]$ 、 $[Y]$ 、 $[Z]$, 而是如前所述的由 IEC 规定的加色混合三原色: 红 $[R]$ 、绿 $[G]$ 、蓝 $[B]$ 。它们的波长分别为 700.0nm、546.1nm、435.8nm。由于三原色存在缺点, 才改成虚拟的 $[X]$ 、 $[Y]$ 、 $[Z]$ 系统。在作出虚拟的同时, IEC 还指定其中的 $[X]$ 、 $[Z]$ 两个原色都没有亮度, 而将三个原色的亮度集中由 $[Y]$ 处理, 故 $Y\%$ 值为物体的亮度反射系数。

3. 反射率和反射光谱

照明光投射于染色物上, 除少量未经吸收即从表面反射而使物体产生色泽的部分以外, 大部分光线将渗入织物中, 被其中的染料有选择地吸收, 剩余不吸收的部分则形成漫反射。

反射光能量与入射光能量的比值, 叫做反射率, 用字母 R 表示。 R 和波长 λ 构成反射光谱, 它反映了染色织物, 主要是其中所含的染料对光的吸收特点。正是由于对光的选择吸收, 物体才呈现出颜色。图 1-5 是各种典型的反射光谱曲线。

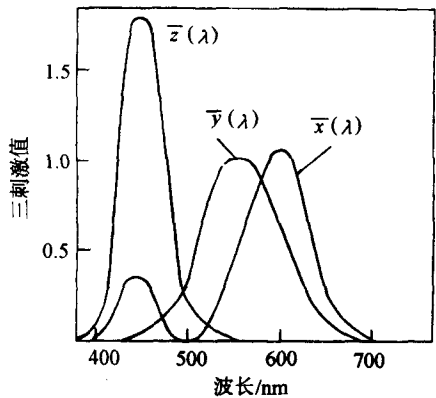


图 1-4 IEC 1931 光谱三刺激值

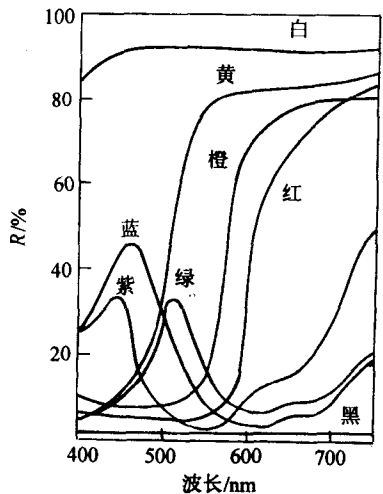


图 1-5 各种典型的反射光谱

三、颜色的性质及其表示方法

1. 颜色的三属性

颜色视觉有三个基本属性, 即色调、纯度和亮度。

色调(又称为色相、色位、色的深浅)是颜色最基本的属性, 用以区别各种颜色, 例如红、黄、蓝等, 它大致相当于某一种主原色。如果射入人眼的光为单色光, 则颜色的色调完全取决于单色光的波长; 若为混合光, 则颜色与各单色光的波长及相对含量有关。因此, 可以认为有色物质的色调大致由其最大吸收波长 λ_{max} 所决定。 λ_{max} 越大, 则物质所显示的色调就越深。

颜色的纯度(又称为饱和度)表示该颜色中某光谱色的含量。如果白光照射到某一物体上, 被吸收去 435~480nm 的蓝光后反射入人眼, 则可看到该物体呈很纯的黄色。黑色、

白色和灰色等消色(又称中性色),其纯度为零。如果颜色中消色的成分增多,则纯度降低。同色调的红色中,如果渗入了白色消光成分,就成为粉红色,此色可以看成纯度较低的红色。纯度可用颜色中彩色成分与消色成分之比来表示。

亮度(又称为明度)是物体单位面积上所反射或透射的光线对人眼视觉产生的刺激的强弱程度。物体反射(或透射)入人眼的光量越多,视神经所受到的刺激越大,则亮度也越大。消色没有色调,其纯度为零,而亮度却各不相同。白色物体反射最大量的光,其亮度最大;绝对黑色物体对光线完全吸收,其亮度为零。亮度可用物体表面对光的反射率来表示。

2. 颜色的表示方法

(1) 习惯命名法

颜色的表示方法,最初是以动物、植物和矿物的名称来命名的,以后又扩展到用地名等来命名。这种命名方法称为习惯命名法。

(2) 系统命名法

习惯命名法不能满足科学发展的需要,因此又出现了系统化的颜色名称命名法。它是根据颜色的三属性来分类,将色调、纯度和亮度用数字和符号来表达的。这样,颜色与其名称之间的关系,位置都比较明确,使用起来也较方便。在众多的系统命名法中,孟塞尔(Munsell)颜色立体图(图 1-6)是其中有代表性,也是应用得较普遍的一种,简介如下。

孟塞尔颜色立体图的中心轴代表消色系列的亮度变化,白色亮度最高,在轴的顶端,其值规定为 10,黑色亮度最低,在轴的底部,其值规定为 0,0~10 之间就是各种灰色。这根轴包括全部的消色。

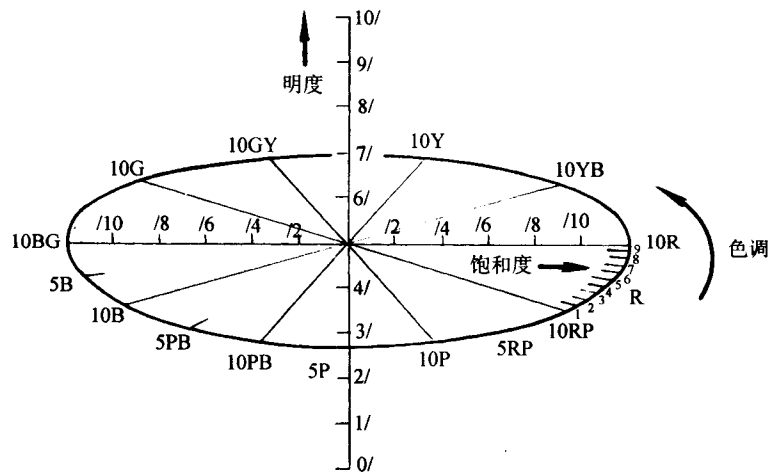


图 1-6 孟塞尔颜色立体图

围绕中心轴的圆周上的各点,分别代表不同的色调,整个圆均分为五种色调:红(R)、黄(Y)、绿(G)、蓝(B)、紫(P)。为精确起见,又在它们之间取五种色调:黄红(YR)、绿黄(GY)、蓝绿(BG)、紫蓝(PB)、红紫(RP)。为对色调作更细的划分,每种色调之间又划出 10 个色调变动的级差,即将圆周划分为 100 个不同的色调。每个色调沿中心轴向上,就得

到色调相同,亮度值不同的色。

离开中心轴的水平距离的远近代表纯度的变化。距中心轴越远的色,纯度越高。需要指出的是,在孟塞尔颜色系统中,各种彩色的最高纯度值规定得不一样,个别彩色的纯度值可达 20。

这样,将颜色与数字和符号联系起来,便于制出标准色卡(孟塞尔系统中约有 1500 种色卡)。孟塞尔系统的两个显著特点是效率高,应用面广。首先,它与人眼的视觉是一致的;其次,它的标志方法与所用样品无关,或者说不受样品限制。任何一种设想出来的颜色,不管这种颜色能不能用现有的着色剂产生,都可以用这种系统标定。

表 1-1 列出了九种颜色的习惯名称及其对应的孟塞尔符号。比如 2.5RP 3.87/4.23 这一种数字和符合组合起来,表示色调(红紫色为 2.5RP)、明度(中等深色为 3.87)和饱和度(4.23 表示中等饱和度),后两个数字间用斜线“/”隔开。

表 1-1 习惯名称和对应的孟塞尔符号

习惯名称	孟塞尔符号
西班牙红	5R 4.5/13
鼠 灰	5GY 6/0.5
光谱橙	2YR 6/4
红 紫	3RP8/3
驼 色	6YR 4/4
银 灰	6PB 7/0.5
光谱绿	5G 5.5/8
光谱蓝	2.5 PB4.5/10
黑	N-1.0

(3)三刺激值表色

在求得每单位能量单色光的光谱色三刺激值 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 后,对于含有各单色反射光能量为 $P(\lambda) \cdot R(\lambda)$ 的某色织物,其总的三刺激值 X 、 Y 、 Z 只要按整个反射光谱积分,便可得出。

$$X = k \int_{380}^{780} P(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = k \int_{380}^{780} P(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = k \int_{380}^{780} P(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

(1-4)

其中 $k = 100 / \int_{380}^{780} P(\lambda) \cdot R(\lambda) d\lambda$,是用来使三刺激值归一化的。 $P(\lambda)$ 代表入射照明光的光谱能量分布, $R(\lambda)$ 为样品(如染色革)的光谱反射率。对标准施照态来讲, $P(\lambda)$ 是一定的,代表标准观察者的 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 也是固定的,只有被测样品本身的光谱反射率 $R(\lambda)$ 是待测定的。因此,测色被简化成了测光。

目前测色用的分光光度计,都是每隔 10nm 或 20nm 等波长测一个 R 值,相应计算三刺激值也不用式(1-4),而由各波长加算求和。

除直接用 X 、 Y 、 Z 三刺激值来表示颜色外,有时也用 x 、 y 、 Y 的形式。其中 Y 为三刺激值之一,此处代表亮度, x 、 y 则称为色品坐标,它们与三刺激值的关系如下:

$$x = X / (X + Y + Z)$$

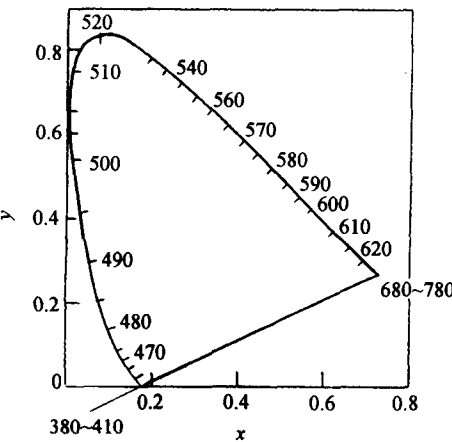


图 1-7 IEC 色品图

$$y = Y/(X + Y + Z) \quad (1-5)$$

由色品坐标构成色品图。光谱色在色品图上的轨迹呈马蹄形,如图 1-7 所示。

将颜色用三刺激值量化表示后,就为计算机测色和配色创造了条件。由于三刺激值表示时,将 X 、 Y 、 Z 三个原色的亮度集中由 Y 处理;而孟塞尔颜色立体图中,其中心轴代表亮度,具最大值为 10,最小值为 0。通过亮度的关系,经过计算机处理,可以实现三刺激值和孟塞尔颜色标号之间的转换。

四、颜色的测量及色差

1. 颜色的测量

传统的测定染色革的颜色色光和深度的方法是目测比较法。这种方法依赖于有经验的操作者对不同染色革之间的相互比较来评定其色光和深度。这种方法简便,有时较正确,但不够严格。另外,目测法受人的主观因素影响较大,有时难以客观地评价一种颜色,因此目前已开始采用仪器来测色。

用仪器测色时,其颜色是用三刺激值表示的。目前使用的测色仪器有三类:分光光度计、筒式分光光度计、三刺激值光电测色仪。一般来说,分光光度计的测色精度最高,价格也最贵;三刺激值光电测色仪的价格较低,但测色精度不及分光光度计。上述三类测色仪一般都带有数据处理装置,可以迅速得到三刺激值等各种数据。

2. 色差

色差是控制染色制品质量的重要指标。如同颜色的测量一样,目前在制革行业测色差仍以目测为主。但目测有个人主观差异,且与观察条件有关。用仪器测定色差,与标准对照后确定染色产品是否合格的方法,近年得到快速发展。这种方法存在的问题主要在色差的计算公式方面。因为仪器法必须先建立由三刺激值计算的色差公式,其计算结果又要与人眼的观察相符合。遗憾的是迄今尚未找到尽如人意的色差计算公式。

颜色可用 XYZ 三刺激值表示,意味着在 XYZ 三维空间中能找到相应的坐标点,两点之间的距离理应代表两色之间的色差。但人眼分辨色差有一个限度(阈值),因此对实际视觉来讲,一个颜色在色空间中并不是一个点,而是以阈值为半径的球。很早就有人发现 XYZ 色空间在视觉上的不均匀性(孟塞尔颜色系统在视觉上是均匀的),因为实验求得的分布在 XYZ 色空间各部位的阈值范围,并不是同等大小的球体,而是大小不等、方向各异的椭球体。在这样的空间中,同等距离自然未必能代表视觉上的同等色差。为了寻求视觉上的均匀的色度空间,前人作了艰苦的努力。目前提出的号称均匀的色度空间和色差公式,已有 20 多个。为了避免应用上的混乱,IEC 于 1976 年作出了自己的推荐,包括 CIELUV 系统和 CIELAB 系统。后者是根据 Adams-Nickerson 的系统经修改简化而成,其后又被国际标准化组织(ISO)强调推荐用于纺织品测色方面。CIELAB 系统计算色差的公式如下:

$$\begin{cases} L^* = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16 \\ a^* = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \\ b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \end{cases} \quad (1-6)$$

在 $Y/Y_0 > 0.008856$ 时,总色差为

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1-7)$$

式中 L^* 为明度, a^* 和 b^* 可称为色品坐标, 其中 a^* 又称为红绿轴, 因为 $+a^*$ 表示红, $-a^*$ 表示绿; b^* 又称为黄蓝轴, $+b^*$ 表示黄, $-b^*$ 表示蓝。 X_0 、 Y_0 、 Z_0 是标准施照态本身的三刺激值, 可在 IEC 提供的表中查得。由于单凭总色差 ΔE 不容易判断产品色泽是否合格, 故又将总色差按颜色三属性分解为各属性上的色差。即色调(色相)差 ΔH^* , 亮度(明度)差 ΔL^* 和纯度(色品)差 ΔC^* 。它们的计算公式为:

$$\begin{cases} \Delta H^* = [(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{\frac{1}{2}} \\ \Delta L^* = L_1^* - L_2^* \\ \Delta C^* = C_1^* - C_2^* \end{cases} \quad (1-8)$$

其中 ΔE 、 L 分别由式(1-7)和式(1-6)规定, C^* 由下式规定:

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1-9)$$

a^* 、 b^* 由式(1-6)规定。

五、颜色的人工拼配

1. 配色的原理

绝大多数皮革成品, 必须由几种染料在染浴中混合进行染色后才能得到所需的色光。在用几种染料混合染色时, 需要考虑两个方面的问题: 首先是颜色的匹配; 另一方面是参与混合染色的各个染料组分对被染革的染色性能, 如上染率、上染速度、在皮纤维内的扩散性能、固着性能及染色牢度等。

习惯上把光谱色红、绿、蓝的补色蓝(红光蓝)、红(蓝光红)、黄定为染料的三原色。理论上用这三种原色可以调配出其它各种颜色来。比较简明的配色方法可利用图 1-8 所示的三角形配色图来进行。

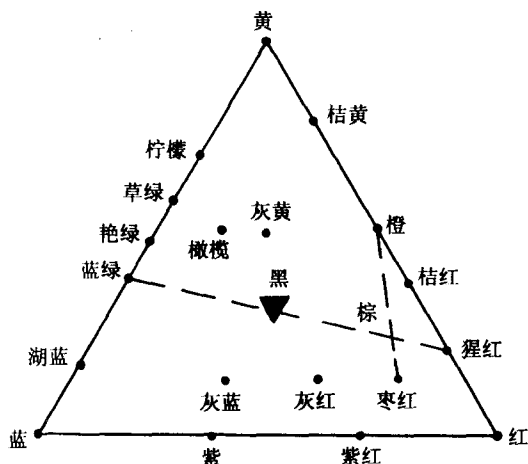


图 1-8 三角形配色图

在配色图中, 三原色位于三角形的三个角上, 三角形三条边上所属的颜色为二次色, 这类颜色可由改变三原色中某两种色的比例而配成。例如, 在黄色和蓝色的夹边上可以构成柠檬、艳绿、湖蓝等一系列二次色。除原色和二次色外, 位于三角形内的颜色叫做三次色, 即三角形内的每一点都具有红、黄、蓝三种原色的色调。在配色图的中心, 有一个倒置的黑三角形, 它所在的位置叫黑色区, 等量的红、黄、蓝三原色即可拼得黑色。此外, 通过黑色区的任何一条直线, 与配色三角形两边相交的两点基本上为互补色, 它们按一定的比例也能

拼成黑色。如猩红色经过三角形的中心(黑色区)到对边为蓝绿色, 即猩红色与蓝绿色互为补色, 它们适当混合可得黑色。

在三角形内的某点所表示的颜色, 一般可以用通过该点的直线的两端所表示的颜色

来拼配。例如对皮革染色非常重要的棕色色调(其对应的位置在配色图的右下方),是由邻近的橙、猩红、枣红、红及黑色色调所包围着,因此可以从具有这些色泽的染料中选择适当的染料来拼配。如果欲用橙色染料染成中等红棕色,由图可知,应与带蓝光的枣红色染料拼配。

2. 影响配色的因素

皮革染色时,摹样配色将受到染料本身的特性和革的性状等因素的影响。例如染料的分(成分)、溶解度、渗透性、染料所带电荷、坯革本身的色调及表面电荷等。因此人工拼色是一项比较复杂而细致的工作,要有丰富的实践经验和敏锐的变色能力,下面是拼色过程中应注意的几个原则:

①所用染料要属于同一种类型,以便用同一种方法进行染色。

②所用染料的染色性能要相似。例如染色温度、染料的亲合力、扩散力、坚牢度等要相似,否则染色后将会产生色光不一,使用后有不同程度的退色现象。

③所用染料种类应尽量少,为了便于控制色光,一般不超过三种。这就要求拼色时要尽量做到以下两点:一是争取“就近出发”,不要“从远出发”。比如要求的色泽为绿色,应从绿出发,必要时,不要用蓝和黄拼色。二是争取“一补两全”,而避免“两补两全”。如果要求的色泽是军草绿,应从绿出发,用暗黄来补充黄色和灰色,而不宜用黄和灰分别补充黄光和灰光。

④拼色时要恰当掌握补色原理。互为补色的两种染料混合后能互相消减对方的颜色。比如当红色太重,不符合要求时,就可加入一些红色的补色(即绿色染料)来消减。但是应用补色原理来调整色光,只能作微量调节,如果用量太大,将会影响色泽的深度和鲜艳度。

3. 配色的实际操作

皮革在摹染时,一般由小试、中试再到大试。小试时,在按样品确定基本色调后,把选用的染料各配成1%的溶液1000mL。用吸管分别吸入一定量的染液在锥形瓶中,加助剂、调温、调pH值等使染色条件与大生产一致。染预定时间后,取出试样,水洗、干燥、比较鉴定。若需再添加某种染料时,仍需配成1%的溶液,用吸管加入一定量,如此反复试染,直到配方基本确定为止。然后进行中试、大试而引入生产中。

在审核样品时,应注意以下几点:

①被审核的样品应该事先烘干并冷却。这是因为在潮湿状态下,会产生光的折射误差,同时某些染料容易泛色。

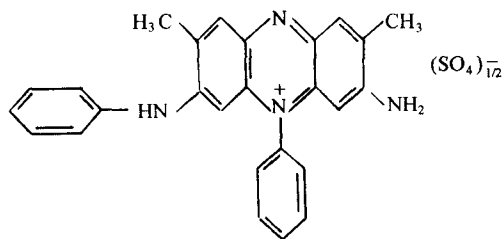
②应在晴天朝北窗的散射光(因为它比较柔和,无耀光影响)或在光谱组成接近日光的人造光源(约相当于3支40W日光灯并列加罩,灯距1m处的照明强度)下进行审核。目光注视样品的时间不宜太长。

第二节 染料

染料是能使纤维或其它基质染成一定颜色的有色物质。根据染料的来源,可分为天然染料和合成染料两种。天然染料取自自然界的动、植物或矿物。例如胭脂虫的雌体含有胭脂红酸,在经过铝盐处理过的蚕丝上可染得红色,木蓝草叶的浸出物含有靛蓝,可将基质染成蓝色,等等。由于天然染料存在色谱不全,使用不便,染色坚牢度差等缺点,因此在19

世纪中叶合成染料出现后,它们就逐渐被淘汰了。目前,合成染料不仅几乎完全取代了天然染料,而且新的品种还在不断地增加。据最新的统计,目前合成染料商品品种已达 7000 多种。

合成染料的工业化生产是从 1856 年英国的珀金(W. H. Perkin)发明苯胺紫开始的,这是一种色泽鲜艳且耐洗耐晒的碱性染料,其结构式为



苯胺紫的发明引起了当时化学界的很大重视,接着便出现了一系列用苯胺及其衍生物合成的碱性染料和酸性染料。1858 年,葛利斯(Peter Griess)发现了芳伯胺的重氮化反应,开创了合成偶氮染料的道路。19 世纪 60 年代,出现了具有偶氮结构的碱性染料,70 年代出现了具有偶氮结构的酸性染料,80 年代出现了具有偶氮结构的直接染料,19 世纪 90 年代,维达尔(R. Vidal)用硫、硫化钠和对氨基苯酚加热制得了黑色的硫化染料。1901 年波恩(R ne Bohn)用 α -氨基蒽醌碱熔的方法制得了具有蒽醌结构、牢度很高的蓝色还原染料。第一次世界大战前夕,已经有人完成了 1:1 型含铬金属配合染料的合成,大战结束后,汽巴(CIBA)公司首先将其应用于羊毛染色,并于 20 年代初制成商品出售。本世纪 50 年代,即珀金首次发明合成染料 100 年之后,活性染料(反应性染料)开始出现。当前,减少染料对环境的污染,避免和控制致癌物质的使用,是染料工业中的重点研究课题之一。比如德国有关政府部门已经颁布法令,禁止制造及出口含有某些偶氮染料的商品;向德国出口含有这类染料的商品也当然是违反该国法令的。因为这类偶氮染料会通过解裂而产生被德国卫生部门限令禁用的致癌胺类物质。这条于 1995 年 1 月 1 日生效的法令中,列出了 4-氨基联苯、联苯胺、2-萘胺等 20 种禁止使用的芳胺。凡含有这些胺类结构的染料都是被禁用的。这就给染料的生产和使用行业提出了新的课题。

一、染料的颜色与其分子结构的关系

1. 染料的发色理论

自从合成染料问世以来,人们就开始对染料的颜色与其分子结构之间的内在联系进行研究。在早期的发色理论中,以维特(O. N. Witt)于 1876 年提出的发色团——助色团理论影响较大。维特认为:有机化合物的颜色是由于分子结构中的发色团造成的。主要的发

色团有: $-N=N-$ 、 $>C=C<$ 、 $-N=O$ 、 $-N\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$ 、 $>C=O$ 等不饱和基团。含有发

色团的分子结构称为发色体。维特还认为,可作为染料的有机化合物分子还应含有助色团,它们能加强发色团的作用,并使染料具有对纤维的染色能力。主要的助色团有: $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-OH$ 等。

现在看来,毋须多加说明便可知道,维特的理论仅仅是一些现象的归纳,而且不全面,