

皮革工業生產技術

第一輯

輕工業出版社編

T55
2278

輕工業出版社

T85
2378

皮革工業生產技術

第一輯

輕工業出版社編

輕工業出版社

1958年·北京

皮革工業生产技術

第一輯

輕工业出版社編

*

輕工业出版社出版

(北京懷安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 000 号

輕工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

*

787×1092 公厘 $\frac{1}{32}$ / $32^{\circ} \times 1 \frac{20}{32}$ 印張 328,000字

1956 年 10 月第 1 版

1956 年 10 月北京第 1 次印刷

印數 1—5,700 定價 (02) 1.65元

統一書号: 15042.500

目 录

前 言	(4)
皮革涂飾剂近況介紹	石祥麟 (5)
聚丙烯酸酯皮革涂飾剂試制报告 (一)	
.....	陆慰萱、吳平、陈秀梅、陈永泰 (26)
100% 国产植物鞣料試制底革的体驗	祝安德 (41)

前 言

在全国工农业生产大跃进的形势下，皮革、毛皮、皮鞋工业也在加速赶上和超过国际科学水平，为了有系统地总结、推广、介绍各省、市、县、地区有关皮革工业的创造发明、科学成就、先进的技术经验，同时为了学习苏联和各社会主义国家在皮革、毛皮、皮鞋工业方面的先进经验，并批判地吸收资本主义国家在皮革、毛皮、皮鞋工业方面的科学成就，特出版“皮革工业生产技术”（第一辑），今后还将继续出版，希望从事皮革、毛皮、皮鞋工业的广大工人、工程技术人员、研究人员、院校师生、训练班同学等，就稿源、编辑内容和形式，多多给予支持和协助，使它能茁壮地成长。

这一辑“皮革生产技术”汇编了三篇，皮革涂饰剂近况介绍是石祥麟工程师在参加苏联莫斯科召开的社会主义国家第三届国际皮革专业会议返国后，我们邀请他写的，因为这一届的国际皮革专业会议专门讨论并介绍了各社会主义国家的涂饰剂的研究、应用和将来发展的方向，因此这篇文章的发表对我国提高皮革的质量，重视涂饰剂的工业会有一定的促进作用。另外两篇是通过伟大的整风运动，在鼓足干劲、力争上游、多快好省地建设社会主义的总路线光辉照耀下，在技术革新上的新成就，对皮革工业技术革新是有参考价值的。

本书为了迎接即将召开的皮革会议，仓促付印，错误在所难免，希望读者多多提出批评与指正。

轻工业局

皮革塗飾劑近況介紹

石 祥 麟

皮革在染色干燥后所經歷的一系列整飾工序是細致繁复的工作，我国目前在很大程度上还要依靠手工操作来輔助和經驗来控制。苏联捷克等先進工业国家十余年来主要由于改善塗飾劑質量不断地得到新的成就，所以已为簡化操作工序和提高机械化程度提供了条件。目前在他們国家里，皮革塗飾工程的机械化程度已經是很高的，而且全部为自动化的实现准备条件。关于皮革塗飾劑的近況，此次在党和政府的培养与教育下，我曾十分荣幸的参加了在苏联莫斯科召开的第三屆社会主义国家国际皮革會議，就我的領會拟作下述的报导，以供我們从事皮革工作者，在促進皮革工业生产大跃进中技术革新的参考。

皮革塗飾劑和其他涂料一样具有双重的功效：即修飾性的和保护性的。用适当的塗飾劑来塗飾皮革和采取一系列整飾措施来赋予皮革应有的美艺特性是必需的，而且这样做还可以大大提高生皮的利用率。鉴于近年在全世界生皮原料的增长速度远赶不上皮鞋的增产速度和相应的面革需要量增长的速度，所以原来不能用来作面革的原料皮也都設法用来制造面革了。有关的主要措施就是通过磨面来制造所謂“修正面革”。对于“修正面革”來說，修飾劑的塗抹取代了天然的粒面层，所以我們对于这种涂层的質量要求必需是很高的。这个涂层要求具有保証卫生条件的透气性、透水汽性、

良好的彈性、耐磨性、耐熱性、耐凍性和抗水性；最後這個塗層還不能在革面上形成所謂“漆革”或人造革的觀感。

根據上述物理性能的要求，擬訂出單基物的配方，通過化學合成的方法來製造新的符合要求的高分子成膜物質；或者利用化學方法來改天然蛋白質的化學組成和提高成膜物理性能；或者利用某些天然成膜物質使加入于原有蛋白質塗飾劑中並測定成膜物理性能改進後的数据；這些正是我們塗飾劑改進工作的主要方面。

如根據皮革塗飾劑的化學成份來區別，則它們可以被分為：

- (一) 以酪朊為主的蛋白質塗飾劑；
- (二) 內烯樹脂—酪朊的混合塗飾劑；
- (三) 硝化纖維漆塗飾劑；

(四) 其他天然或合成樹脂類塗飾劑包括改性聚酰胺類、改性蛋白質類、丁二烯衍生物類以及用作漆革塗料的聚胺脂類。

其中改性聚酰胺類塗飾劑還可以用來作為絨面革的塗飾。

今分述如下：

(一) 以酪朊為主的蛋白質塗飾劑

酪朊塗飾劑是最老的一種塗飾劑。第一次世界大戰前酪朊塗飾劑中只含有染料而不含顏料，稱為“安尼林”（苯胺染料）塗飾劑，大戰時由於德國染料供應中斷，制革家開始在塗飾劑中摻入顏料來代替染料，結果是增加了塗料的遮蓋能力和提高了質量。目前不含顏料的“安尼林”塗飾劑主要祇限於用來塗飾不磨面的黑色鞋面革。

含有顏料的酪朊塗飾劑——揩光漿——對於粒面完善的革仍有使用的價值，因為塗層具有很好的透氣性、透水汽性、抗丙酮性和在固定後足夠的抗水性，此外這種塗層還具有美觀上的特點，即光澤和順而沒有漆革的感覺。但酪朊塗層也有一個主要的缺點，就是缺乏延伸性；當塗層厚度增加時，這個缺點的突出可以使其他優點全部抵消，因為塗層可能開裂或剝落；抗水性的問題也開始出現，甲醛的浮面固定作用對於厚的酪朊塗層是不夠的，多用甲醛可以使塗層的延伸性更加降低而更易開裂或剝落。

粒面完善的革一般僅占總的面革產量的15~20%左右；對於粒面缺陷較多的革酪朊塗飾劑不能適用，因為這種革需要較厚的塗層來掩蔽一部分粒面上的缺陷。對於修正粒面革酪朊塗飾劑也同樣不能適用，由於它還要把面絨毛膠結成為一層延伸性較小的塗層而與底層分離造成松面或起亮。在酪朊塗飾劑中增加增塑劑用量如磺化油，僅能在程度上得到改善，而且磺化油有逐漸向粒面滲入的作用而不能經耐老化。

鑑於目前我國酪朊塗飾劑還是唯一的大量使用的塗飾劑，所以尚有改進質量以求達到擴大適用範圍的必要。改進質量主要是在如何設法使塗層薄一些方面來考慮，如是則許多由於塗層厚而引起的缺點可以得到解決。其次提高塗層的抗水性和延伸性也是很重要的。目前我們對於單位面積面革上揩光漿的耗用量也即是塗層的厚度，還缺乏詳盡的統計，可能廠與廠之間，批與批之間的差別很大。要使塗層薄，首先要從改進染色方面着手。必需改進染色的工藝和配方，以求達到革在染色乾燥後其顏色基本上與成品顏色一致。關於染料的品種和供應方面的問題，也還需要與有關工業和商業部門

進一步加強聯系的必要。

要求革面上可以少塗一些揩光漿的第二步工作是設法提高揩光漿的遮蓋力。影響塗料遮蓋力的主要因素有二：第一是顏料的分散程度和顆粒大小；適當提高顏料的細度（不應小於光波長的一半即 $0.5 \sim 1.0$ 微米）可以提高塗層的遮蓋力；第二是顏料折光指數與顏料分散介質折光指數二者間的差距，差距愈大，遮蓋力也愈大；如改變成膜劑的配方可以增加二者間的差距，但對於這方面的研究我們還沒有系統地展開（注1）。

顏料的其他性能例如着色力、耐晒度、耐熱度等對於揩光漿質量的影響也是很大的；國產揩光漿習慣於應用一般無機顏料而近年來得到發展的有機顏料則更具有顆粒細膩、色澤鮮艷的優點，國營上海染料廠出品的有機顏料規格如下：

着色力耐光 吸油量 耐熱 耐酸鹼 細度						
甲苯紅	95—100%	8級	40—50%	$130^{\circ}—150^{\circ}\text{C}$	良好	40級 100%通過90%通過
甲苯紅	95—100%	8級	35—45%	$120^{\circ}—150^{\circ}\text{C}$	良好	同上
紅	95—105%	8級	25%	$160^{\circ}—180^{\circ}\text{C}$	特好	同上
主紫紅	95—105%	6—7級	30—40%	$140^{\circ}—150^{\circ}\text{C}$	一般	同上
主紫紅	95—105%	5—6級	45—55%	120°C	中等	同上
耐晒紅	95—105%	8級	35—45%	$130^{\circ}—150^{\circ}\text{C}$	良好	同上

（注1）如果膜內顏料的折光率等於成膜質的折光率，那末溶液在膜內顯得是透明的，這種顏料被稱為透明的。如果顏料的折光率大於成膜質的折光率，則顏料在膜內顯得是不透明的，稱為遮蓋性的。因之同一種顏料顯然可以在一種塗層中是透明的而在另一種塗層中卻是遮蓋性的。例如油內白堊遮蓋力很差，因為白堊折光率是1.6而油的折光率是1.479，差額只有0.121；但在膠質水溶液中，塗層干燥前顯得遮蓋力不好，干燥後却遮蓋力很好；這是因為膠質水溶液的折光率是1.35，與白堊差額0.25并不大；但干燥後塗層中水分蒸發，膜中造成了許多空隙，充滿着空氣，空氣的折光率是1，因之差額凡 $1.6-1=0.6$ ，所以白堊就具有很好的遮蓋作用。

上海現正進行应用有机顏料无机顏料配合制造新品种揩光漿的試驗；在应用有机顏料后揩光漿中防腐剂的用量需要增加；对氯間甲酚具有高的防腐能力且毒性最小因而是最适用的。

根据捷克专家的報導，他們試制成功了一种新型顏料，这是將酸性染料沉淀到阳电性的胺基树脂（酚或邻甲酚与硫化銨与甲醛的縮合物）上而制得的。

揩光漿涂层仅在甲醛固定后方具有抗水性；固定的方法一般是將10%甲醛溶液噴射到革面上。此項工作目前尚存有噴用量不固定，边部噴射不够周到的缺点，因此也影响到涂层的抗水性。如果在10%甲醛溶液中加入5克/升的路括，再用有机酸調整 pH 值至5后应用，效果最好（一般甲醛溶液中含有蟻酸故已为酸性），如果用乙二醛（注2）代替甲醛，則可免除甲醛的刺激臭味，且固定后薄膜的韌性較好。羅馬尼亞专家介紹了应用气态甲醛的固定方法，可以解决車間卫生和甲醛用量一致的問題。方法是將革悬挂于密閉的小室中2小时，室中保持气态甲醛的濃度为10克/立方米。此外，匈牙利专家介紹了从双胍胺衍生物制得的固色剂，当与涂层中的增塑剂—磺化油作用后，可以使后者变为非水溶性而增强涂层的抗水性。

在揩光漿中加入其他天然的成膜物質也是改進質量的一个方法。在上海曾進行过揩光漿中加入桐油的試驗（每斤揩光漿加入1~2两桐油，桐油可先用濃的肥皂液在60°C时進行乳化），結果是涂层的抗水性和延伸性得到提高，但对薄膜的各种物理性能未曾進行系統的測定。捷克专家提出在揩光漿中加入用热空气氧化了的亚麻仁油是个合理的改進方法。

（注2）乙二醛（ $\text{OCH}\cdot\text{CHO}$ ），淡黃色結晶，熔点15°C，沸点51°C。

应用苦光浆时，往往根据使用着的經驗加入其它物質来調整其性能，这些物質是卵蛋白、血蛋白、虫胶、明胶、乳化蜡、糊精、土芋粉、甲基羧基纖維素等等，而它們的作用也是錯綜复杂的，植物胶如糊精、土芋等类可以增加涂层的遮盖力，但同时降低其抗水性；在打底层的涂料中可以掺入适量的植物胶。卵蛋白、血蛋白及虫胶可以增加成膜的光澤和抗水性，但同时降低成膜的延伸性；在表面层光亮剂中可以应用。乳化蜡可以增加涂层的遮盖力、延伸性及光澤，但多用了涂层在曲折时折紋发白而且干摩擦时容易掉色。用作黑色面革涂飾剂的“牛血光”中可以加入大量的乳化蜡，蜡与牛血有填塞粒面使涂层平整光滑的效果。

溶剂酞酐时如果溶液的碱性太强，可以使酞酐分子水解而降低其粘合力。捷克資料提出用有机鎗三（癸乙基）胺效果最好。

（二）丙稀樹脂—酞酐涂飾剂

目前在国外应用最广泛的涂飾剂就是丙稀树脂——酞酐塗飾剂。尤其在修正面革和綿羊革的生产中，使用这种塗飾剂可以解决不少整飾中的困难問題。它們的优点是：成膜具有适当的透气性、透水汽性和抗水性、良好的粘合性、彈性和經耐老化的性能；干燥过程中凝聚了的树脂可以部分填塞粒面上的缺陷，在熨压时由于树脂具有相应的热塑性，故而成膜可以被熨压得很平滑。但上述的热塑性也引起了成膜不耐高溫的缺点（它的耐溫度是80—110°C，但在制鞋时胶底如用热硫化法成型，則溫度高达140—150°C），还有一个缺点就是成膜不能經受丙酮的作用（注3）。

（注3）根据捷克資料，用放射性鑽60射照膜面后，可具有抗丙酮的性能。

所謂丙烯酸樹脂就是丙烯酸 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) 和 α -甲基丙烯酸 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$] 的各種衍生物的聚合物和互聚物。實際上被用來製造丙烯酸樹脂的主要是上述酸和脂肪族醇所成的脂類。聚合所成樹脂的特性決定於所用酯的性質，某些脂類的性質如下：

單基物	粘性	軟硬性	抗張強度	延伸率	吸水性	脆性
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	不粘	相當硬	高	低	微量	高
丙烯酸甲酯 (MA)	幾乎不粘	相當軟	相當高	相當高	相當高	相當高
丙烯酸乙酯 (EA)	粘軟而有塑性	低	低	很高	微量	低
丙烯酸丁酯 (BA)	很粘	很軟有塑性	很低	非常高	極微	非常低

如果選用不同種類的酯類以不同的比例來進行“共聚”，則聚合所得的樹脂可以具有適合我們要求的各種性能。

丙烯酸樹脂的共聚，一般用較新的乳液聚合法——就是用水為分散介質使單基物與乳化劑首先依靠機械攪拌作用分散於水中，然後由於引發劑的促進使單基物在水中進行共聚；結果得到的“膠乳”是一個膠體系統，其中聚合物的粒子是分散相，水是分散介質。

這個方法有許多好處：首先是根除了因為應用有機溶劑所引起的各種缺點，其次還便於共聚時條件的控制。

上海與武漢曾進行了丙烯酸樹脂製備的研究。上海的工作可以分為二個方面：（1）單基物的製備，（2）乳液共聚的試驗。目前正進行中型生產的準備工作。

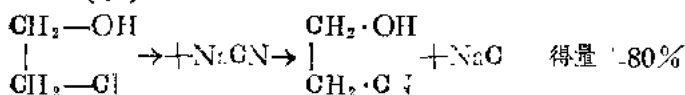
上海所採用的合成路線簡述如下：

（甲）單基物方面：應用的單基物有甲基丙烯酸丁酯（BMA），丙烯酸乙酯（EA），丙烯酸丁酯（BA）和丙烯酸。BMA 是利用甲基丙烯酸甲酯（有機玻璃的原料）與丁醇的作用轉酯而得到的。得量可以達到 83% 左右。反應時務需加入對甲苯磺酸為催化劑及對苯二酚為阻聚劑。

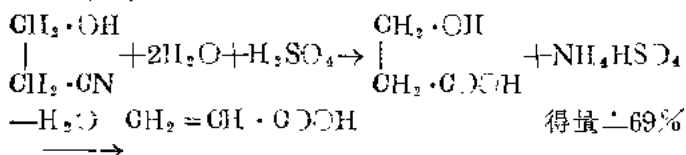
其他丙烯酸酯類是利用氯乙醇為原料通過下列幾個反應

而得到的。

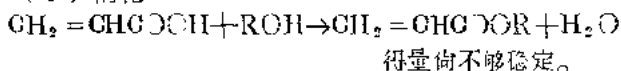
(1) 氯化



(2) 水解、脱水



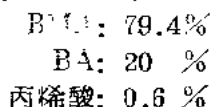
(3) 酯化



必須指出，上面介紹的不是唯一的合成路線，可以根据原料的供应情况和技術条件来选择合成方法。苏联专家雅丽賽娃的意見是采用直接酯化法来制备丙烯酸丁酯，得量不易控制，因而她应用了丙烯酸甲酯与丁醇的反应来制备丙烯酸丁酯。

在進行制备上述单基物的試驗时，还必須注意劳动保护問題。在制备氯乙醇的过程中，可能逸出一部分氯乙酸气体。当濃度在 300 P.P.M. 时，即可对人几分鐘内致死。故而試驗应在良好的排风橱內進行，并可用麻雀作动物示性反应。人在中毒初期可以注射硫代硫酸鈉救护。过滤氯化鈉殘渣中含有氯化鈉，必須先用水大量稀釋后方能排弃。其他原料和单基物也都具有一定的毒性，需要注意。

(乙) 共聚方面：共聚时单基物的配方，上海基本上参考了捷克的配方，即是以 BMA 为单基物的主体。捷克的配方是：



上海進行共聚試驗時單基配方的變化大致是：

BMA: 60%以上

EA+BA: 40%以下

丙烯酸: $\pm 2\%$

根據雅麗賽娃所介紹的蘇聯配方是：

MA: 58%

BA: 40%

丙烯酸或丙烯酸(烷基代)胺($\text{CH}_2=\text{CHC}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NHR} \end{smallmatrix}$): 2%

她的意見是以BMA為主體的聚合物薄膜在耐寒和抗熱性方面不及以MA為主體的聚合物，加入丙烯酸胺的作用是提高耐寒抗熱性。

聚合反應的本質是屬於連鎖反應，而其歷程是比較複雜的；一般可將全部反應分為下列幾個基本反應：

(I) 鏈的開始: $\text{M} \rightarrow \text{M}^*$

(II) 鏈的增長: $\text{M}^* + \text{M} \rightarrow \text{M}_2^* + \text{M} \rightarrow \dots \text{M}_n^*$

(III) 鏈的終止: $\text{M}_n^* \rightarrow \text{M}$

M^* 表示活化了的分子，分子為了轉變成活性狀態需要獲得能量，此項能量在一般方法中可借使用引發劑而獲得。

乳液聚合的一般組成如下：

(1) 基本相：水——約60%

(2) 單基物：丙烯酸脂類——約30%

(3) 乳化劑：十二烷基磺酸鈉、烷基苯磺酸鈉等約0.2—2.0%

(4) 穩定劑：保持膠體，動物膠等約2—5%

(5) 表面張力調節劑：0.1—0.5%（通常為脂肪醇類；它的存在可以控制單基物顆粒大小與引發劑接觸程度）

(6) 引发剂: 过硫酸铵等約 0.1—1.0%

(7) 調節剂: 2—5 % (CCl_4 等用以減少聚合物鏈的支化作用)

(8) 緩冲剂: 2—4 % (碳酸盐、醋酸盐等, 保持穩定的 pH 值)

影响乳液聚合結果的因素很多, 例如乳化剂的种类和用量, 单基物和加入的次序与速度、溫度、攪拌速度、pH 值、時間等等。雅丽賽娃介紹以 MA 为主体的乳液聚合条件是:

先将乳化液加入水中攪拌, 然后将混合的单基物由漏斗緩緩滴入。

溫 度	78°—82°C
pH 值	3.5—4.5
攪拌速度	120—150轉/分
時 間	2—3小时

关于拟訂丙烯酸树脂—酪朊涂飾剂操作溶液配方时要注意的是:

1. 打底层、中层和面层的涂飾剂的操作溶液配方不能相同。

2. 打底层涂料中应含有較多量的渗透性的丙烯酸树脂乳液 (聚合度=200, 顆粒大小 0.15—0.2 微米), 以便涂料透入較深而生成粘性較强的底层。如果加入較多量的顏料則將降低涂层的延伸性, 一般可加優質染料以加强着色力 (如染料中含有較多摻杂物如糊精、元明粉之类, 則將降低涂层的抗水性), 为了适应某种不需要涂飾剂透入很深的革, 則可以在操作溶液中加入少量阳电性增塑剂。下列配方可供参考。

顏料	22—25份	} 以干質重量計算，顏料先在磺化油及酪朊溶液中研磨分散，操作溶液應稀釋至6—7%干質含量後應用。
樹脂	65—75份	
磺化油	25份	
酪朊	8—10份	

3. 中層塗料中樹脂乳濁液應為成膜性的（聚合度=400，顆粒大小0.25—0.3微米），用量酌減少，蛋白質用量相應地增加。為了便於展平，可以酌加乳化劑。如將樹脂加入普通揩光漿中使用，則有抗水性不強的缺點，其原因是普通揩光漿含有較多量的磺化油（幾與乳酪素重量相等），而磺化油是親水性的。最好是將顏料與少量其它表面活性劑和水研磨，或者將少量丙烯酸樹脂乳濁液加鹼中和，然後加入顏料一起研磨。塗飾後干燥的溫度與塗層的抗水性有關，如果提高干燥溫度至90°C，使親水性，增塑劑從成膜結構上分離，則可以大大增強塗層的抗水性，如下表：

用濕織物摩擦革面直至塗層穿透為止所需的轉數

室溫干燥後的塗膜	90°C溫度干燥後的塗膜
200	4500
300	5300
200	4700
200	4200
200	5000
200	5500

4. 上層塗料中可不加入樹脂而由卵蛋白、虫膠、乳化蠟、酪朊等組成。

5. 不磨面的黑色面革用“牛血光”塗飾可得滿意結果，不必加入丙烯酸樹脂乳濁液。

(三) 硝 化 纤 维 漆

全部应用硝化纤维来涂饰革的方法已经很少在工厂中应用，现在唯一的用途是当要求皮革涂层具有较高的耐热性和绝对的抗水性时，则可以在丙烯酸树脂—酪朊涂层上喷一薄层作为“光亮剂”。例如浅色的绵羊革、大衣革、家具用革等。

硝化纤维主要的缺点是不耐老化。根据雅丽赛娃所作硝化纤维薄膜与丙烯酸树脂膜物理性能的比较试验，摘录部分数据如下：

	20°C时延伸率 (拉断时)	弹性系数 克/毫米 ²	多次曲折强度 (次数)	
增塑硝化纤维漆			+20°C - 15°C	
老化前	40	2000	787	141
老化后	1.3	11500	200	25
1号丙烯酸树脂乳液				
老化前	1030	640	十万以上	57
老化后	1000	850	十万以上	60

(注：弹性系数是指产生单位应变所需应力，弹性系数大即缺乏弹性)

硝化纤维漆溶剂与稀释剂的选择和配比是很重要的，最好溶剂与稀释剂能与水生成共沸液，则革面凝聚的水分可与有机溶剂一同蒸发，否则当空气湿度较高时，一部分水汽可能因溶剂挥发时的吸热作用而引起凝聚。如水汽凝聚于革面及硝化纤维漆中间，则涂层发白而不光亮，且粘附力大为降低。

漆膜对于革面的粘附力有属于化学性的及机械固定性的二种。如将漆膜涂擦于不光滑的表面上，则漆膜陷入涂面生产机械的固定作用，粘附力得以增加，因此涂饰方式也影响硝化纤维漆的粘附力。