



制革工艺学小丛书

皮革的涂饰

上海市轻工业学校 張西林編著

轻工业部
轻工业科学研究所
图书馆

輕工業出版社

TS541
4076

制革工藝學小叢書

皮革的塗飾

上海市輕工業學校 張西林編著

輕工業出版社

1959年·北京

目 录

一、皮革塗飾的目的和要求.....	(4)
二、皮革塗飾剂的組成和分类.....	(6)
三、蛋白質塗飾.....	(10)
四、合成树脂塗飾.....	(15)
五、漆塗飾.....	(21)
六、其它成膜物質.....	(22)
七、顏料.....	(23)
八、塗飾剂的制备.....	(29)
九、皮革塗飾方法.....	(33)
十、影响塗飾的因素.....	(39)

編 者 的 話

上海市輕工业学校为了培养制革工业的技术干部，設立了皮革专业。为了教学上的需要，同时因为目前可供中等技术学校学生和皮革工厂普遍办学校初級教材，以及一般皮革工业从业人員閱讀的讀物还很少，我們在党的領導和支持下，正在編写一本“制革工艺”的专科用書。这一本書也希望能够作为技术工人的讀物，所以文字力求通俗，說理尽量淺显易懂，并注意結合实际。

为了使这本书早日和讀者見面，我們准备分章出版，定名为“皮革工艺学小丛书”，并将先整理出来的一章——“皮革的塗飾”——先行出版。这本小册子虽經過試教，但內容不够完善或錯誤之处一定不少，希望讀者批評指正。

編 者

1958. 12.

一、皮革塗飾的目的和要求

皮革經過鞣制染色、加油、推平、干燥和縫軟等工序以後，基本上已接近于全部完工，但是为了更好的表現皮革的質量，還須進行一次塗飾。這個工序對於具有粒面的皮革，如鞋面革和服裝革尤為不可缺少，對於假面革的製造也是一個非常重要的環節。近年來更將塗飾施行於絨面革以增強其光澤、美觀，可見皮革塗飾已成為皮革工藝中極重要的工序之一。

皮革塗飾是利用塗飾劑——可視為塗料的一種——塗蓋于皮革表面，使革面形成美觀而具有光澤的保護膜，這種塗飾劑因皮革的類別不同而差異，它的製備涉及的問題很廣，再由於對於皮革質量的要求日益提高，皮革塗飾已成為制革家和化學家的一項專門的課題。

皮革塗飾的目的可以分下列三點來說明：

1. 改善皮革的外觀

皮革經染色後往往不能滿足消費者的要求。具有粒面的皮革則更是如此。例如染色後深淺不均勻，皮革暗而無光等缺點，都要依靠塗飾來予以改善。經過塗飾的皮革顏色，均勻一致，光澤美觀，提高了產品的價值。

2. 掩飾皮革表面的缺點

皮革的表面，由於牲畜生前病傷的影響，往往帶有殘傷，這些殘傷大小不一，但都或多或少地影響產品的質量。據統計，革面完全完整無缺的僅占15~20%，大部分都帶有殘傷，或粒面過分粗糙。在這種情況之下，只有用塗飾的方法，可以改

正。有时則將粒面用細砂紙進行輕微的磨面，將殘傷及粗糙部分磨去，然後再進行塗飾，這樣完成的革和完整無缺的革無異。

至於在剖層革上制成假面，就更要運用塗飾劑來塗飾，使原有的毛面可以完全掩飾起來。

若干年以前，個別國家曾認為掩飾皮革表面的缺點是一種欺騙行為，為法律所不許。但後來証實了塗飾的優點，這一看法就不攻自破了。

3. 對皮革起保護作用

皮革經塗飾後在皮革表面上形成了雖然很薄，但是具有保護作用的保護膜，如此就避免了皮革表面直接受到有害氣體、液體的腐蝕、磨擦損傷以及氧化等作用的影響。以所說，保護皮革也是皮革塗飾的一個目的。

皮革塗飾的目的已如上述，與達到皮革塗飾目的的同時，還有若干對於塗飾的要求，必須在充分符合這些要求的基礎上來達到塗飾的目的，才是出色地完成了塗飾工作。對於皮革塗飾的要求是很高的，這也說明了皮革塗飾是一門複雜細緻的專門科學。

對於皮革塗飾的要求如下：

(1) 色調美觀、具有光澤。

(2) 所形成的薄膜必須具有很高的粘着性，使與皮革堅牢膠合，不易脫落。

(3) 皮革經塗飾後仍應辨認出皮革粒面的天然花紋，不應完全遮蓋而失其美觀。

(4) 所形成的薄膜應具有與皮革相同的韌性，其彈性、延伸性、皆應與皮革符合。

(5) 所形成的薄膜应不妨碍皮革的透水性和透气性。

(6) 所形成的薄膜，应不受温度变化的影响，温度上升不应有粘着的感觉，温度下降不应有脆硬现象。

(7) 所形成的薄膜应具有一定的物理强度，涂饰后经打光、熨烫、压花、拉伸、弯折等操作不脱落亦无裂纹。

(8) 所形成的薄膜应具有抗水性，不能遇水而脱落，有些革制品，如皮鞋或皮衣遇雨天就会严重脱色，这种情况就是涂饰不好。

(9) 所形成薄膜应耐陈化，长久搁置以后，皮革的表面应和新制品无异。

(10) 经涂饰后的皮革，其表面应具有防霉作用，如此则便于皮革的仓储。

(11) 操作便利安全。

从以上几点来看，对于皮革涂饰的要求是很高的，现在一般的皮革产品还不能达到上述要求，例如皮革遇水后就显着脱色或者将皮革揉搓涂饰层就脱落下来。也有时将皮革拉伸而皮革表面上的涂饰层不能随之延伸，因而出现龟裂。也有的色采光泽还不符合要求，这都说明皮革涂饰具有一定的技术性，其中可以钻研的问题还有不少，即使是先进的工业国，皮革涂饰也还没有登峰造极，因此也仍是研究课题之一。

二、皮革涂饰剂的组成和分类

什么叫作皮革涂饰剂？简单的说：皮革涂饰剂就是用来实现涂饰皮革目的的一种用剂，或者说是一种涂饰皮革的材料。在南方一般称之为揩光浆；在北方称之为刷光浆，这说明这种用剂是浆状物，揩或是刷在皮革上就可以产生光亮的效果。也

有的塗飾劑是粉狀的——如匈牙利的產品——用時再用水調溶。

皮革塗飾劑雖是一種用劑，它的組成也相當複雜，它是許多成份混合而成的，每一種成份都有一定的功效。這些成份是：

1. 成膜物質

成膜物質是皮革塗飾劑的主體，它是天然或者化學合成的膠分子物質。皮革塗刷劑主要依靠成膜物質在皮革表面上形成薄膜，這種薄膜，不但自身可以和皮革堅牢的粘固，並且也將皮革塗飾中其它成份同時固着，所以成膜物質也稱之為膠合劑。成膜物質是無定形的，不結晶的，具有彈性和光澤，並有一定的物理強度。

屬於成膜物質常用的如乳酪素，是一種動物蛋白。有些植物來源的膠體也具有成膜性質，如洋菜、雞腳菜等皆是，但其應用效果不一定都合乎要求。近世則趨向於研究以化學合成方法製成成膜物質，具體內容於另題中再行討論。

各種成膜物質的性能有所不同，這種情況就由我們在塗飾劑中加入其它成份來調整，使它符合要求。

2. 着色劑

着色劑系用以使塗飾劑顯示各種顏色的。如果沒有着色劑，皮革塗飾劑就只能形成一層無色透明的薄膜，這樣對於不需要加強着色效果的皮革也是可行的。但是對於絕大多數皮革來說，皮革塗飾劑中的着色劑是不能缺少的。

着色劑主要是各色顏料，也加入一些染料。顏料是不溶於水的有色物質，借遮蓋的能力使皮革着色，因此顏料是皮革塗飾

剂中的主要着色剂。染料在皮革塗飾剂中起一些輔助作用，有的皮革塗飾剂中并没有染料。对于完整无缺的粒面，如果染色效果很好，为了毫不影响粒面的天然花紋并尽量使塗飾薄膜薄到最低限度，則在皮革塗飾剂中不使用顏料，仅加一些染料使塗飾剂色澤与染色后的皮革一致，这样塗飾的作法叫作“无顏料塗飾”。施行“无顏料塗飾”应选择染色效果極好，粒面細致完整无殘伤的皮革。

3. 光澤剂

光澤剂是增加光澤的物質，有些物質具有光澤的作用，但也同时是成膜物質，例如动物血和蛋清蛋白加入于皮革塗飾剂中，可以增强塗飾后皮革的光澤效果。但动物血和蛋清蛋白也同时是成膜物質，虽然成膜的效果并不理想。

虫胶（即洋干漆、或称漆片）也是光澤剂的一种。其酒精溶液常被用来在革面上進行最后的修飾，以增加美觀的光澤。

此外，合成树脂中也有可以选用为光澤剂的。

4. 增塑剂

增塑剂的效应在于增加塗飾薄膜的塑性，使之符合于皮革的柔軟性及延伸性。因之也可称之为軟化剂。成膜物質所形成的薄膜往往由于性質脆硬不能与具有延伸性的皮革胶合坚牢，必須用增塑剂来調整。

常用的增塑剂有甘油，太古油（即土耳其紅油或称硫化油）、橄欖油、皂等。妇女梳头用的刨花也可用为增塑剂。

5. 防腐剂

常用皮革塗飾剂系动物蛋白为基料，必須加入防腐剂以防

止敗坏，防腐剂中以苯酚、乙萘酚为最常用。

6. 固着剂

为了提高皮革塗飾剂所形成薄膜的抗水作用，皮革塗飾应作固着处理。最常用的是甲醛，因为甲醛有固定蛋白質的作用。应用时可以将甲醛加入于皮革塗飾剂中，也可以将甲醛噴射在塗飾后的皮革上，也可以将塗飾后的皮革悬于密封設備中，然后将甲醛蒸气導入。

7. 介質

介質是水或是有机溶剂

皮革塗飾多以水为介質，取其应用便利，价格便宜。首先使成膜物質溶解于水，其它成份陸續調入，若成膜物質不溶于水則設法使之成为在水中的乳濁液。至于有机溶剂，則非必要不予以采用，不但价格較昂，且操作上也有发生火警的可能。

以上几种組成中最基本的是成膜物質，所以皮革塗飾可以按成膜物質的不同而划分为若干类别，也可以說成膜物質有以下几类：

皮革塗飾	{	蛋白質塗飾
		合成树脂塗飾
		漆塗飾
		其它

分类的内容在以下各节中討論。

三、蛋白質塗飾

用蛋白質作為皮革塗飾的基本材料已有几十年的歷史，最适用的蛋白質是乳酪素，其效果至今還沒有其它物質可与之抗衡。現將各種蛋白質類的成膜物質分別加以說明：

1. 乳 酪 素

乳酪素又稱干酪素，化學名稱爲酪朊。乳酪素普遍存在於動物乳中，牛乳中約含3%，它是一種高分子磷蛋白質，其化學構成尚未確知。

乳酪素主要來源是由脫脂牛乳製成。將脫脂牛乳保持在35°C時加入稀鹽酸或稀硫酸，調節酸鹼值至4.6左右，則乳酪素可以完全沉淀，另一方法系採用胃酶爲沉淀劑。一般应用的乳酪素系加酸沉淀製成的。沉淀後壓去水份，進行烘乾，磨成粉狀，即爲工業用乳酪素。

粉狀乳酪素系淡黃色，在水中可使膨脹，但不能溶解。在酸鹼值3以下及6以上的溶液，其中溶解度大大增加。应用時一般皆用鹼性溶液（硼砂、氨水）使之溶解，其溶解後所得溶液粘度很大，乾後成膜。

粉狀乳酪素含水份8~10%，灰分爲2~3%，脂肪含量在2%以下。

乳酪素除制革工業需要以外，其用途很廣。塑料工業用以製造乳酪素塑料，并在其它工業中廣用爲膠合劑。我國乳酪素的生產有時還不能滿足需要，僅以上海一地計，皮革塗飾的生產每月即需乳酪素6~8噸。

乳酪素的產地爲海拉爾、溫州等地，來源不足時則用一部

分進口貨。常用的有匈牙利等国的产品。为了解决乳酪素的自給，一方面須設法扩大乳酪素的生产，另一方面則应研究乳酪素的代用問題。

乳酪素应用于皮革塗飾剂已有数十年的历史，它具有一定的优点，但也有一些缺点，現将其优缺点归納分別說明：

（1）乳酪素塗飾的优点

A. 乳酪素形成的薄膜与皮革的胶合力較强，不容易因磨擦而脫落。

B. 乳酪素形成的薄膜比較耐溫，塗飾后的皮革可以用机器打光，也可以熨燙。

C. 塗飾层具有透气性和透水性，符合皮革的性質。

D. 塗飾层不受有机溶剂的侵蝕。

E. 塗飾系以水为介質，操作方便。

（2）乳酪素塗飾的缺点

A. 乳酪素形成的薄膜較脆硬，延伸性小。仅当有水分存在时才能提高乳酪素薄膜的彈性，克服的方法就是加增塑剂，例如調入甘油可以使之改善。有的皮革品种不需要有很大的延伸性，这种情形，使用乳酪素就有極大的优点了。

B. 乳酪素形成的薄膜抗水性能不强。制成的革制品，易因遇水而脫色。对于乳酪素这一缺点有几个补救的方法。上面已經介紹过采用甲醛固定的方法。加入鉻鞣液也可以提高薄膜的抗水性。每20毫升塗飾剂，加入2毫升含三氧化二鉻15克/升的鉻鞣液即可。或者在塗飾剂中混入合成树脂、乳化蜡、桐油等防水性物質，另外，塗飾以后在革面上用虫胶酒精揩塗或者用硝化纖維处理。

綜合以上所述各点，乳酪素用为塗飾剂的成膜物質优点很多，缺点虽有，但可以采用各种方法予以克服，所以到目前为

止，世界各国的皮革工业还都习惯的采用乳酪素。

2. 蚕蛹蛋白

蚕蛹在繅絲以后，以往即弃之作为飼料，也可以用之于肥田，解放以后，发现其中所含油脂極有利用价值，就大量用有机溶剂浸出法提制蚕蛹油。提取蚕蛹油以后的蚕蛹，仍可用为飼料或肥料。1957年初由于乳酪素供应量不足，皮革工业曾經研究了以蚕蛹蛋白代用的可能性。根据試驗結果，証明了其成膜性、胶合性以及光澤等，皆可符合要求。

蚕蛹的主要成份可参考下列数据：

	干 蛹	脱脂蚕蛹
水 份	7.18%	5.49%
脂 肪	29.57%	0.47%
蛋 白 質	48.98%	72.28%
灰 份	2.19%	3.27%

从上表可知，脱脂后的蚕蛹其蛋白質含量竟高达72.28%，查其类属也是磷蛋白質，在我国苏杭一带蚕絲业中，蚕蛹为数極巨，实为不可多得之宝貴原料。

1958年，社会主义国家国际皮革专业会議在莫斯科举行會議，討論皮革塗飾問題，成都工学院張銓教授在会上报告我国塗飾情况时談到了关于研究蚕蛹蛋白質的利用問題。这問題引起了兄弟国家的兴趣和重視，原因是乳酪素系由牛乳制成，牛奶是食品，而工业上的原材料以不用食品为最理想。

由蚕蛹提取蛋白質的方法并不困难，蚕蛹蛋白質能溶解于鹼性溶液中，故可用鹼性溶液浸漬蚕蛹，将蛋白質溶出，然后再加酸，使之沉淀。浸提时用0.5N氫氧化鈉溶液，用量为脱脂蚕蛹重量的15倍。浸提时使溫度保持在60°C，約二小时可以将

蛋白質溶出。浸提后濾去殘渣加硫酸于浸出液內使酸鹼值達到4.25，則蚕蛹蛋白質可以完全沉淀。沉淀的蚕蛹蛋白質呈淡黃色，濾出后用水洗去附着的酸即可應用。若進行烘干，則不如濕狀易于溶解。

蚕蛹蛋白質应用于皮革塗飾的方法完全和乳酪素相同。根據編者的試驗，其效果完全正常。所应注意者是蚕蛹蛋白質容易敗坏，須多加入防腐劑。此外，蚕蛹蛋白質在沉淀之后，应充分水洗，否則在加鹼溶解时与附带的酸形成鹽类，減低了塗飾后皮革的抗水性，或者也会在皮革表面上形成白霜。

3. 动物血

动物血是由血清、血球和血纖維所組成，蛋白質总量約在百分之七左右。在鹼性溶液中，动物血可以形成具有相当粘性的胶漿体，这个胶漿体可以用于配制皮革塗飾劑。或者直接以动物血加入于塗飾劑中作为光澤劑。

动物血中，由于血纖維的存在很容易凝結，所以应将血纖維預先除去。一般方法用攪拌棒在动物血中攪拌，血纖維即可附着于攪拌棒上而去除；如不用此法，則可以加入抗凝固劑（如檸檬酸鈉）来防止凝固。若前者称之为土法，后者則可为洋法了。

在集中屠宰牲畜的城市，动物血的数量很大，据悉每一头猪就有猪血六斤。动物血可供肥田，也可供塗染魚网。上海市皮革工业公司曾試以猪血代替乳酪素作为成膜物質，試驗結果，粘着力尚好，惟必須經過打光方現光澤，若不進行打光，則革面暗濁无光。另一情况是猪血原为深紅色，用于淡色，尚須研究除去色質。

动物血的防腐，亦为应注意的問題，上海曾試以动物血調

成血粉以避免动物血的迅速败坏。

4. 动物胶

动物胶系动物的皮、骨等部分的加工制品，其中以牛皮胶为最重要。牛皮胶系以制革厂准备工程各工序中废弃渣屑制成，依制品之优劣各具有不同的名称。纯者称为明胶或白明胶，一般产品则称之为牛皮胶。

牛皮胶系由制革厂废弃渣屑制成，故可视为制革厂之副产品。但一般制革厂皆不设制胶部分而系将制胶的原料售予制胶厂。实则制胶并非难事，制革亦可自行处理。

制胶过程系生胶质经加热水解的反应。生胶质水解后所得的胶质溶液，经蒸浓以后再行干燥即得牛皮胶，其流程简如下示：

生皮屑→中和→水洗→煮胶(水解)→蒸发→烘干→牛皮胶
用为胶合剂的牛皮胶，亦用于食品工业和医药工业。把牛皮胶作为皮革涂饰剂中主要的成膜物质以代替乳酪素的研究最初是由轻工业部科学研究院皮革研究所进行的。据该所研究的結果，尚不能完全用牛皮胶代替乳酪素，最多祇能代替其40%。

动物胶除牛皮胶以外，还有一些其它品种，上海市轻工业学校的学生曾建议用黄鱼胶代替乳酪素用于涂饰，试验的结果证明其胶合力很强，但容易结冻，影响涂饰工作，须加入食盐以防其结冻。

5. 蛋清蛋白

蛋清蛋白即白蛋白，其主要成份为卵白蛋白，占75%。蛋

清蛋白易溶于水，具有很好的光澤性，故在塗飾劑中用为光澤劑。因其成膜脆硬，不能单独用为成膜物質。

蛋清蛋白加热后易于凝結，用时应予以注意。

以上有選擇地介紹了几种蛋白質类的成膜物質。其中以乳酪素效果最佳，故广为国内外所采用。其它各种与乳酪素摻合使用是可以的，若单独代替乳酪素，則以蚕蛹蛋白質的可能性为最大。

四、合成树脂塗飾

合成树脂是化学合成的具有可塑性的高分子物質，由于近代化学技术的進步，合成树脂的种类日益增多，其用途也更趋广泛。近年来皮革工业利用合成树脂来進行塗飾，也有了增加。

合成树脂也常被称为塑料或塑胶。如此称谓亦无不可。实则合成树脂是塑料的原料，合成树脂与其它成份混合后便成为可塑的材料，这种可塑的材料經過塑制成形就是塑料成品了。皮革塗飾采用合成树脂是選擇其中某些品种主要作为成膜物質与其它成份相混再進行塗飾。

合成树脂因溫度的变化而軟化或固結。有的合成树脂固結成形后，如溫度升高，則又呈可塑性。有的合成树脂其成形是由于化学反应的結果，加热不能使之軟化。利用这两种性質合成树脂就划分为两大类，前者为热塑性合成树脂，后者为热固性合成树脂。每一类里都包括了許多种，現举其主要者例举如下：

1. 热塑性合成树脂

硝酸纖維	醋酸纖維
甲基纖維	乙基纖維
丙烯酸树脂	甲基丙烯酸树脂
聚苯乙烯树脂	聚醋酸乙烯树脂
聚氯乙烯树脂 (人造皮革)	聚乙烯树脂
聚酰胺树脂 (尼龙)	

2. 热固性树脂

酚醛树脂	脲醛树脂
糖醛树脂	醇酸树脂
三聚氢胺树脂	

合成树脂中有的可以用于皮革塗飾，有的不适用，也有的可以在皮革塗飾剂中掺用少許以改進成薄的性質。現在較广泛利用的合成树脂是硝酸纖維和丙烯酸树脂。这两者都系热塑性类，以下分別說明两者的梗概：

1. 硝 酸 纖 維

硝酸纖維是纖維和硝酸的酯。一般称之硝化棉或称硝酸棉花，也称火棉或无烟火药。

硝酸纖維是由植物纖維（棉絮）經硝化作用生成的，首先除去纖維的夹杂物，除去的方法是以氢氧化鈉溶液煮炼，硝酸纖維的質量和所用纖維的优劣有关。

進行硝化时，采用硝酸和硫酸的混合酸，由于比例不同以及操作条件不同所生成的硝酸纖維也有所不同。硝化过程可用下列三个不同的反应式說明：