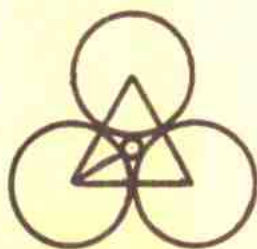


【苏】И.П.斯特拉霍夫 等著 张廷有 王照临 译



Отделка кож

皮革的染整

成都科技大学出版社

皮革的染整

(苏) И. П. 斯特拉霍夫等著

张廷有 译
王照临

成都科技大学出版社

本书从染料和染色开始，讲述皮革的染整过程，包括材料和工艺。它反映了最新成就，阐述了染整过程的综合规律和机械操作，及其对革的质量、面积得率和外观的影响。描述了近代装备。

本书既有理论，又有实际。经苏联高等和中等专业教育部审定作为《皮革和毛皮工艺学》专业大学生的教学参考书，亦可供皮革工艺和皮革化工方面的工程技术人员参考。

全书共七章，前言、第一、二、三、四章和第六章第一至第十一节由张廷有译，第五章、第七章和第六章第十二至第十五节由王照临译。

Отделка Кож

ИЗДАНИЕ 2-е, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ, 1983

皮革的染整

〔苏〕И. П. 斯特拉霍夫 等著

张廷有 译
王照临

成都科技大学出版社出版、发行

四川省郫县印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 13

1989年11月第1版 1990年3月第1次印刷

印数 1—2800 字数 281 千字

ISBN 7—5616—0550—1/TQ·43

定价 5.00元

前 言

整饰操作在皮革生产中占有相当重要的位置，对革的质量和面积得率有明显的影响。

通常把鞣制后的加工过程叫整饰。从广义上讲，皮革的整饰包括染色、填充、加脂、干燥、回湿、磨革、上底浆、着色涂饰和一系列的机械操作：平展、刮软、滚压、压花、修边和量尺。

所有以上加工过程可以分成两类：

- 1) 以物理-化学和化学现象为基础的加工过程；
- 2) 机械加工过程。

属于第一类的有：染色、加脂、填充、干燥和回湿、上底浆、着色涂饰；属于第二类的有平展、刮软、磨革、滚压、压花、修边和量尺。

皮革的整饰质量几乎完全取决于是否正确执行上述过程，因此，必须研究这些过程彼此间的密切联系。

并非在浸水、浸灰、鞣制和其它过程中，任何时候产生的任何缺陷都可以通过整饰得到克服。例如，生皮浸水时充水不够，半成品发硬，就不能获得质量好的皮革。

利用20~35公斤级牛皮二层和猪皮生产鞋面革，需要改善工艺和创立新的整饰材料，因为这些革的百分之九十有粒面缺陷。可以对其表面特殊处理加以消除。在整饰前，用分散性聚合物或各种氨基树脂复鞣和填充。用栲胶复鞣和填

充，使革的手感变硬，粒纹变粗，强度、弹性和延伸降低，失去了皮革的优良性能。此外，拷胶复鞣不能提高颈部和腹部的厚度。用双氰胺树脂填充在革的纤维结构中，则能消除空松和管皱，提高密度和强度，改善磨革性能，得到细的、均匀的皮革绒毛，其表面对底料和涂料吸收良好。

加工鞋面革时，对有大量各种各样粒面缺陷的重磅牛皮需深磨，这些革，除了黑色外，通常不是在转鼓中用合成染料染色，而是用颜料涂饰着色。

但是，不能说转鼓染色失去了自己的意义，相反，由于对肉面整饰（反绒革）、磨面整饰（正绒革）革，以及没有粒面缺陷的苯胺革的需求的增长，转鼓染色起着十分重要的作用。苯胺鞋面意味着有天然粒面的鞋面，在溶液中染色。通常生产的半苯胺革是轻磨和适度的涂饰着色。保证染色的均匀和牢度是特别重要的，这取决于染料的性质、半成品的结构、助剂、干燥参数（干燥后染色），皮革加工的所有前过程对染色都有影响，因为它们造成了原皮、裸皮、半成品的结构变化，从而影响染料的渗透和结合。有天然粒纹的革染整时，洗涤也是重要的，洗涤不够将导致盐沉积在革面。

用新类型的染料，主要是金属络合染料和活性染料染色，可以得到耐磨擦，耐光和对汗稳定的有色革。染色稳定性是由于染料和皮纤维间形成了共价键。金属络合染料最重要的优点之一是染色均匀，且与鞣制类型无关。它们可以用于喷染，着色牢固。常法染色时，为了获得均匀颜色，可先低温，后高温，加匀染剂。

为了增强染料和皮纤维蛋白的亲合力和提高染色牢度，同样可应用具有染色性能，能赋予革更鲜艳，更浓的颜色的

合成鞣剂。利用这些物质鞣制和染色是极其诱人的，因为它可并几个技术过程于一起，缩短生产周期。

以苯酚和鱼油为基础的有加脂作用的新的合成鞣剂可以同时实现鞣制和加脂。目前，正在研制不仅可进行鞣制和加脂，而且可进行鞣制、加脂和染色的材料。

猪皮是皮革生产原料资源的重要组成部分，用以生产鞋革和衣服革，但是，天然形态的猪皮很少用来作制件。鞋革应该有良好、平滑、美观的粒面。目前生产的低质量的猪革，一方面是由于原皮结构（颈部和腹部结构疏松，背脊部，特别是臂部结构紧实），另一方面，由于紧眼，不得不采用多层复盖涂饰和用硝化薄膜固定，结果导致革变硬。用猪皮生产平滑的，细粒纹的革是十分重要和必须的。猪皮组织结构的特点，要求工艺过程从浸水开始，特别是整饰要采取一系列的不同措施。例如，在片皮时，应力图使片得的皮的毛孔尽可能小。仔细磨革以消除所有粒面缺陷，其后上底浆，填实疏松结构和减小紧眼。

同样地，整饰内面制造猪皮反绒革。人们对用它们做的衣服有很大的需求。这些革应该美观，对光和作为化学清洗剂的有机溶剂稳定。

皮革整饰中，复盖质量起着重要作用。在涂饰中引入的成膜物质——聚丙烯酸树脂——属于热塑性树脂，其薄膜仅在一定的温度范围内才有弹性：低温时，薄膜的弹性急剧下降，高温时膜变软、发粘。皮革工业的工作经验证明，由于热稳定性不够，对有机溶剂的稳定性低，在制革时，以聚丙烯酸树脂成膜剂为基础的涂饰常常被破坏。通过引入少量能在链间形成交联的活性官能团，改变聚丙烯酸树脂线型结

构，以增加变性温度范围的办法，不能解决上述问题，研究了新的，没有上述缺陷的有网状结构的成膜物质。网状结构是在化合物的分子链间形成共价键。网状结构的成膜剂对有机溶剂是稳定的，是热稳定性的。聚氨基甲酸酯是获得网状结构的薄膜的化学基础。它们可以获得有任何程度的弹性和其它珍贵的理化性质的薄膜。这些膜对各种介质都是很稳定的。用它们涂饰的革对干、湿擦有高的稳定性，好的擦光性，对潮汽、苯和其它有机溶剂的吸收低。这些薄膜大大地改善多次弯折稳定性、干摩擦性和涂饰的粘结能力，在加热压制和高温制鞋时，不至污染绷夹机。

干燥对革的质量有特殊的影响。在干燥过程中，由于放出水分，导致革纤维结构的进一步定型。早期的和现今仅用于一些类型的皮革中的，在竹竿上或框架上的对流干燥方法，逐步被更先进的方法代替，例如贴板干燥和真空干燥。后者特别被推荐于未磨面的革。

贴板干燥的主要优点是：增加革的面积，改善各部位的差别和提高质量。和自由干燥比较，贴板干燥的铬鞣革的面积得率可增加约4~5%，而结合鞣的软革是2~3%。真空干燥更加有效。这些干燥方法能使单位面积的原皮消耗降低1%，以整个苏联皮革工业计，就能增产约100万米²的鞋面革，35万米²底革和13万米²的软革。降低原皮的单位消耗是提高社会生产的经济效益的基本任务之一。

在旨在提高皮革质量的机械整饰操作的作用下，给予革以漂亮的外观，在革中发生了实质性的物理-化学变化：改变了张力强度、伸长、密度、塑性、柔软度等。革的面积得率的增加有特别的意义。试验证明，施以正确的机械操作，

革的面积得率增加6~8%。

机械操作是单张的加工，所以特别费劳动力。皮革生产的所有机械操作的综合机械化和自动化问题是极其迫切的，首先是采用通过式机器。

有了高生产率的机器和装备，运用先进的技术，提供优质的整饰材料，就可以提高劳动生产率和改善皮革质量。

本书由苏联轻工业技术学院皮革和毛皮工艺教研室教师编写。И.П.Страхов教授编前言，第一章和第二章，并担任该书的总校阅，Д.А.Куциди教授编第三和第四章，Л.Б.Санкин副教授编第五章，А.А.Головтеева副教授编第六章，第七章由Л.А.Куциди教授、А.А.Головтеева副教授、Л.Б.Санкин副教授共同编写，并有А.Блажеь教授参加。

目 录

第一章 皮革染色及染料	1
§1 有机化合物的颜色理论.....	2
§2 染料的分类.....	6
§3 染料的命名.....	28
§4 染料质量的评价.....	29
§5 染料溶液的性质.....	32
§6 染料和革的相互作用.....	36
§7 皮革染色用水.....	57
第二章 染色的实际操作	59
§1 铬鞣革的染色.....	59
§2 铬鞣革的染色.....	65
§3 铬铝鞣革的染色.....	67
§4 用植物鞣剂和合成鞣剂复鞣的革的染色.....	68
§5 牛皮鞋面革的染色.....	69
§6 铬鞣亮面绵羊革(绵羊软革)、京羊皮和山羊革的染色.....	70
§7 绒面革的染色.....	74
§8 鹿皮的染色.....	79
§9 手套革的染色.....	80
§10 用染色合成鞣剂进行皮革染色.....	82
§11 染色和鞣制同时进行.....	83
§12 皮革染色用设备.....	85
第三章 皮革加脂	88

§ 1	加脂的物理化学基础	88
§ 2	加脂物质的特点和性能	89
§ 3	加脂剂和皮革相互作用的机理	100
§ 4	油脂在革内的分布	106
§ 5	加脂对皮革性能的影响	110
§ 6	乳液加脂	114
§ 7	提高革的抗水性	134
第四章	皮革的复鞣和填充	144
§ 1	总论	144
§ 2	用无机化合物复鞣	146
§ 3	用有机化合物复鞣和填充	150
第五章	皮革的干燥和润湿	174
§ 1	干燥和润湿过程的机理	174
§ 2	半成品革在干燥过程中的变化	181
§ 3	对流干燥	188
§ 4	接触干燥	213
§ 5	接触-真空干燥	214
§ 6	半成品革在透汽带之间的接触干燥	235
§ 7	辐射干燥	239
§ 8	高频电流干燥	245
§ 9	升华干燥	249
§ 10	半成品革的润湿	251
第六章	皮革的涂饰	259
§ 1	对涂饰质量的要求	259
§ 2	涂饰的分类	260
§ 3	聚合物成膜剂	262
§ 4	硝化纤维	277
§ 5	聚氨基甲酸酯	280

§6	蛋白成膜剂·····	306
§7	颜料和颜料膏·····	308
§8	辅助材料·····	315
§9	分散体的成膜·····	319
§10	涂饰的粘附力·····	325
§11	对涂饰前半成品的要求·····	329
§12	革上涂膜成型的图式·····	334
§13	修饰型皮革的着色涂饰原则·····	347
§14	名色涂饰的现代趋势·····	350
§15	涂饰设备·····	361
第七章	整理皮革的机械操作·····	374
§1	机械脱水·····	375
§2	平展·····	377
§3	刮软·····	382
§4	熨平和压花·····	386
§5	滚压·····	390
§6	磨革·····	393
§7	修边·····	397
§8	皮革面积和厚度的测量·····	397
§9	输送和其它辅助操作工序·····	398

第一章 皮革染色及染料

染色的目的是给予物品一定的颜色。颜色是许多赋予皮革时髦感的质量特点之一，并且对用于生产女鞋、衣服和手套的革，颜色对其时髦感有最大影响。

皮革染色有如皮革生产一样长的历史。五千年前，在印度就已用植物的叶和枝变生皮为革，即大家熟知的植鞣，同时使革着上了颜色。现在仍称单宁鞣革叫红鞣，因为鞣制物质赋予革红褐色。一些文献资料证明，七千年前，在埃及已利用来自植物和动物的相应色淀广泛地将皮革染成红色，红紫色和紫色。埃及人已认识了明矾的鞣制作用。始于远古时代，苏联人民已掌握了染色手工艺。在古代，俄罗斯人已懂得皮革生产、染色和将革制成各种制品：九世纪，在基耶夫侯国已生产了大量的革和鞋。从十四世纪开始，莫斯科输出了大量的革到立陶宛和土耳其〔1〕。

十七世纪后半期的档案文件，证明了俄罗斯皮革工人的高超技术。在这个期间，俄罗斯皮革制造质量已超过了国外，而有些品种，例如靴用软革，其应用已为世界熟知。在那遥远的年代，得按照代代相传的方案进行皮革染色的〔1〕。

采用无机物（金属氧化物）和有机来源的物质进行皮革染色。例如，在印度，用发酵法由植物 ИНДИГОФЕР 的茎和叶生产靛蓝染料，用发酵和酸碱处理由茜草提取茜素红

染料。应用由昆虫得到的大红染料洋红取得了很大的成就〔2〕。

由植物和动物来源的染料，在一个很长的时期内完全满足了社会的需要，但十分昂贵。

从十八世纪开始，工业的发展，首先是纺织工业的发展需要急骤增加染料的生产，因而需要用便宜的和更易得到的染料代替昂贵的天然染料。自从一八四二年，H·H·瑞尼雷依发明了芳香族硝基化合物还原成氨基化合物的方法后，合成染料的生产有了可能。在短短的期间获得了几百种染料，有各种各样的颜色、色调和性能。生产方法的完善和合成染料的相对便宜，决定了它们完全可以代替天然染料。

能赋予各种类型材料以颜色强烈着色的有机化合物叫做染料或染色物质。从现代科学概念看，染料是能强烈吸收和转化可见光、近紫外、近红外光区的光能的有机化合物和有这种能力的其它物质。

因此，染料的基本性能是能强烈地吸收和转化在一定光谱区的电磁辐射（光能）〔2〕。所以，有机化合物的颜色，其理论本质是有机化合物吸收可见光、近紫外、近红外光区的光线。

用于染动、植物纤维以及合成纤维和人造纤维的染料用途最大。作为染纤维材料，主要是应用水溶性的和能牢固地固定在被染材料上的染料。

§1 有机化合物的颜色理论

我们周围物体的颜色决定于它们的化学结构和落在它们

上的光线的特色〔2〕。如果落在任何物体上的白色光完全被它们散射，那么，我们的眼睛看到是无色的。如果物体吸收照射在它上面的光线，那物体就成了黑色的。如果物体吸收一部分光线，反射一部分光线，那么，这个物体看起来就是有色的。由于物体的颜色，我们才看到它们。因此，物体的颜色是因为它们吸收一定波长的光线，或一定能量的光子。相应于反射和发射光线的光谱组分的一定的观察感觉便是颜色。选择颜色时，首先考虑的是它的美感。每一种颜色都有一定的感情色彩（例如，黄色和红色是活性的，刺激的，绿色和蓝色活性较小，是安慰的，弱刺激性的）。染色材料的表面结构，它的要素对颜色感觉有很大影响，因为每一个表面都有一定的光学效果。表面可以是光滑的、粗糙的、多绒毛的，可能有凸起和凹陷。协调的颜色决定于材料的性能和表面结构。

通过混合各种颜色，可以获得很多色调的颜色。应用颜色的拼混规律，可以很快地和恰当地得到任何颜色。

根据现代颜色理论，它们是有机化合物分子有特别电子状态，它们应有足够长的共轭双键链，并且有电子给予和电子接受取代基。从而，这些有机化合物有吸收光的能力。这里，在发色团之间价电子的位移和电子云密度的重新分配起了很大作用。

分子吸收紫外和可见光谱时分子内层电子激发，物质分子发射出光能，然后它们再激化。无色物体仅吸收有很高能量的短波紫外线，而可见光的能量不足以激发无色物体分子较不活泼的内层电子。有色物质可以吸收更长的可见光线，因为它们的分子内层电子活性大。活性的增加是因为在染料

分子中存在芳香核的杂环。

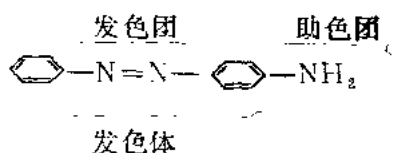
除了内层电子外，产生共振和旋转运动的原子和分子部分也与光的吸收有关。光的吸收是内层电子、原子和分子与光离子（光子）综合作用的结果。光子的能量应等于分子激化能，且一定波长的一个光子的吸收相应于一个分子的激化。

电子和原子核的联系越弱，就越容易改变自己的运动形式，即越容易被光激化，就是说，激化这些电子所需的能量越少。染料分子中，除了碳原子外，还有氮原子、硫原子、氧原子，它们有未和其它原子化学结合的电子对。这能引起染料分子中电子的位移，从而提高电子的激化度和颜色深度。

因此，有机化合物对光的吸收与共轭键系统中参与位移过程的电子激发状态有关，这些电子的整个变化决定了物质的颜色〔2〕。

早先的染色理论表明了有机化合物分子的化学结构和它们选择吸收光线之间的关系。1864年，A.M.布特列洛夫首先提出了这个原则。他确定了有色物质分子的不饱和性这个事实。1876年，俄罗斯学者П.П.亚列克谢夫发展了这个观点，他指出，作为强染色化合物，分子中除了有硝基— NO_2 ，亚硝基— NO ，羰基 $>\text{C}=\text{O}$ ，乙烯基— $\text{CH}=\text{CH}$ —等不饱和和取代基外，还必须有羟基— OH ，氨基— NH_2 。这样一些取代基。1976年，法国学者O.布特将这些观念用简明扼要的生色团-助色团理论统一起来。根据这个理论，有机化合物的颜色是因为它们的分子中有上述不饱和的基团。这些基团叫发色团——颜色的携带者（来自希腊单词 Chroma——颜

色，和Phoros——携带的)，含生色团的染色化合物叫发色体，但它们还不是染料，因为染色强度很小，对纤维没有亲合力。为了变发色体为染料，它的分子中必须要有助色团——颜色的加强剂（来自希腊单词auxano——增加。属于助色团的基团有：氨基— NH_2 ，羟基— OH ，硫氢基— SH ，磺酸基— SO_3H 等。染料分子可图示如下：



发色团-助色团颜色理论对化学染料的发展起了很大的推动作用，使有可能将染料系统化和分类。在颜色理论进一步发展时，试图确定分子中键的变化和光吸收之间的关系。

颜色的现代理论是，有机化合物有吸收光的能力是因为其分子中特别的电子状态，这种状态的出现是由于有足够长的共轭双键链，并在链上连结有供电子取代基，接受电子或亲电取代基。

所以，必须考虑到，染色时不是单一的起颜色携带作用或颜色加强作用的基团，而是包括所有元素的整个系统在起作用，它们相互作用形成了能够吸收可见光区光线的必要条件。

在颜色理论的发展中，量子理论起了重要作用，使有可能足够近似地计算染料分子波长。借助量子理论，确定了波长和分子中双键数目之间的线型关系。

§2 染料分类

没有它们的化学分类而要研究为数很多的，各种各样的合成染料将是困难的。根据结构，有无发色团，化学性质和制造方法等因素使有可能将所有的合成染料分成很多类。下面列举在皮革工业中有这样或那样用途的染料：

- 1) 硝基染料，其特点是结构中有硝基发色团；
- 2) 亚硝基染料，其发色团是亚硝基；
- 3) 偶氮染料，其分子中有偶氮基发色团。按发色团的数目，偶氮染料可分成单偶氮染料，双偶氮染料和叁偶氮染料：

4) 芳基甲烷染料，它们是甲烷的衍生物，甲烷的中心碳原子包含在发色团系统的统一的共轭链中。按其结构，芳基甲烷染料可分成很多类：三芳基甲烷染料、氧蒽染料、氮蒽染料和二芳基甲烷染料：

5) 醌亚氨基染料，是芳香族取代基取代亚氨基上的氢原子后所得到的醌亚胺或醌二亚胺的衍生物。噁嗪染料、噻嗪染料和吡嗪染料属于这一类：

6) 蒽醌染料，是蒽醌的衍生物；

7) 还原多环染料，在共轭双键系统彼此间至少连有两个羰基：

8) 靛蓝和靛蓝染料，其实就是靛蓝和结构类似于靛蓝的染料：

9) 硫化染料，其结构不清楚，其特征是它们的制法和化学性质的共同性。通过硫化钠溶液的作用还原成可溶解的衍生物：