

〔苏〕B. H. 叶丽谢也娃 著

皮革涂饰的理论基础 与实用方法

轻工业出版社

皮革涂飾的理論基礎 与实用方法

[苏] B. H. 叶丽謝也娃 著

輕工业部科学研究設計院皮革所 譯

輕工业出版社

1961 • 北 京

內 容 介 紹

本书就皮革涂饰的化学和工艺学方面的问题作了理论与实践并重的全面阐述。重点在介绍皮革涂饰剂的基础——粘着材料，因为它的选择和运用能决定涂饰剂的使用性质，对于目前皮革常用的丙烯酸、酯类和硝化纤维这几种主要的涂饰剂都分别作了专章阐述；对于油漆革、涂饰用颜料、皮革上涂层的性质及其检验方法等也有详尽介绍。此外，作者还专门论述了使用涂饰剂修饰皮革的一些实用意见，联系到有关的制革过程，使内容更加完善。

本书中具有学术价值的研究试验数据，以及生产实用的先进经验都极为丰富，它反映出了皮革涂饰科学技术的现代水平。

我国目前大力利用猪皮制革，而猪革的涂饰美化问题又是扩大猪革利用的主要途径，本书的出版，对美化猪革，促进我国皮革工业的发展是有积极意义的。

本书适合制革和制鞋工程技术人员、轻工业院校师生及研究工作者参考。

本书系吕緒庸同志校閱的，特此說明。

本书根据1954年苏联国立轻工业科技出版社出版的
“ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И
ПРАКТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОКРЫВНОГО
КРАШЕНИЯ И ЛАКИРОВАНИЯ КОЖ”一书
譯出。

皮革涂饰的理論基础与实用方法

(苏) В. И. 叶丽謝也娃 著

輕工业部科学研究設計院皮革所 譯

輕工业出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行

各地新华书店經銷

787×1092毫米1/32。9^{3/32}印张。210,000字。

1961年1月 第1版

1961年1月 北京第1次印刷

印 数: 1—2,100 定 价: (10) 1.60元

統一書号: 15042·1113

目 录

序 言	6
第一章 粘着材料的一般特性	9
1. 高分子化合物粘着材料的特性	9
2. 粘着材料的分类	12
3. 薄膜形成过程	14
4. 高分子物质的内部可动性及其薄膜的增塑	29
5. 高聚物的弹性塑性	35
6. 聚合物的老化	38
第二章 皮革上涂层的性质	42
1. 涂层的延伸性	45
2. 涂层的弹性塑性	54
3. 涂层的粘着强度	70
4. 皮革上涂层的厚度及其测定法	91
5. 皮革用涂饰剂修饰后的卫生性能	95
第三章 皮革上涂层的检验方法	101
1. 自由薄膜机械性质的测定	101
2. 皮革上涂层对多次弯曲稳定性的测定	104
3. 在干、湿皮革上涂层耐磨性的测定	106
4. 涂层耐热性的测定	108

5. 涂层厚度的测定	109
6. 丙烯酸与硝化纤维涂层对干、湿皮革粘着力测定	110
7. 修饰革透气性的测定	111
8. 修饰革透水汽性的测定	112
9. 薄膜抗老化性能的测定	113
第四章 丙烯酸涂饰剂	116
1. 丙烯酸树脂的性能	116
2. 丙烯酸酯的乳液聚合法	118
3. 丙烯酸酯的溶液聚合法	128
4. 丙烯酸乳状液薄膜的性质	129
5. 丙烯酸薄膜的性质与温度的关系	143
6. 用丙烯酸涂饰剂修饰皮革	151
第五章 酪素涂饰剂	154
1. 酪素	154
2. 酪素涂饰剂的其他粘着成份	172
3. 改性材料对酪素涂层性质的影响	180
4. 用酪素涂饰剂修饰皮革	182
第六章 硝化纤维涂饰剂	186
1. 硝化纤维	186
2. 硝化纤维涂饰剂的成份	190
3. 硝化纤维薄膜的性质	202
4. 用硝化纤维涂饰剂修饰皮革	206
第七章 皮革的漆饰	209
1. 底层	209
2. 油漆	216
3. 皮革涂漆	237
4. 皮革上油漆涂层质量的测定	239
5. 皮革涂漆前的准备	241
第八章 颜料	245

1. 顏料的一般性質.....	246
2. 顏料的分散方法与形态学的性質.....	251
3. 顏料与粘着剂的关系.....	255
4. 修飾皮革用的顏料.....	257
第九章 关于用涂飾剂修飾皮革的一些实用意見.....	268
1. 脫脂.....	268
2. 用丹宁加工鉻鞣革.....	270
3. 用表面活性剂加工皮革.....	271
4. 轉鼓染色与加脂.....	272
5. 皮革在主要干燥前的打底.....	273
6. 皮革的修整与人造粒面的涂飾.....	277
参考文献.....	283

序 言

提高皮革及皮鞋等日用品的修飾质量，乃是苏联共产党和政府向輕工业部門提出的重要任务之一。

因此，應該尽快地使現有的皮革涂飾方法具有理論上的根据，并探寻新的、最合理的皮革涂飾法；因为皮鞋和其他皮革制品的修飾质量主要决定于涂飾过程，而且截至最近在这方面的研究工作还作得很少。涂飾法应用在皮革修飾中是本世紀二十年代才开始的。从前只用有机染料溶液使皮革表面染色，然后用无色修飾剂修飾，使皮革具有光澤。由于皮革各部位的不均匀性，其表面上又或多或少地存在着不同程度的缺陷，因而这种沒有补充涂飾的方法仍然不能使皮革顏色均匀，它只有在生产黑色皮革及少数有色皮革时才能采用。在上述情况下，制造有色皮革时須挑选部位性质最相似而且又沒有粒面损伤的、质量最好的皮作为原料；用这种原料皮制成的革，在染液中或多或少能染得比較均匀。

早在1678年，就曾在皮革表面上試涂顏料以遮飾皮革上不均匀的顏色〔1〕。但所得結果不能令人滿意。此后二百多年間，表面涂飾方法一直沒有得到应用。直到本世紀16~18年代中才

重新开始应用，以后，由于有色皮革的大量生产而得到普遍推广；因为当时居民需要有色皮鞋，因而使制造有色皮革和黑色皮革的工艺操作都成为必要。

涂饰的应用为制革工艺中的一项重大改进，使皮革的质量得到了提高。

涂饰能使皮革的颜色均匀，可遮饰其粒面上细小的表面缺陷；它能赋予皮革以光泽和美丽的外观，并改善某些使用性能；如使皮革不易受到污染，容易清除污垢；提高其抗水性和耐磨性。

应用涂饰，可以在表面有缺陷的皮革上制作人造粒面，因而大大扩充了制造上等面革的原料皮的来源。

不进行涂饰，就不能使“粒面”革的修饰达到优良的质量，并且在裁成制品部件时也不能充分利用皮革的面积。

由于居民对各种有色皮鞋及其他有色皮革制品日益增长的需要，近几年来容许用各种各级的原料皮来制造有色皮革；同时对于制品质量的要求也大大提高。这就需要从根本上来改善旧的和应用新的皮革修饰法；因而在实践中还有必要制订检验皮革涂层质量的客观方法。

最近在漆皮皮鞋的需要方面也有急剧增涨，漆皮可制成普通皮鞋。但还需要很好地改进漆皮鞋的质量和漆皮的生产技术。

本书介绍了作者在皮革涂饰方面的研究工作和生产经验。在书中作者力图科学地对待拟定皮革涂饰过程的问题，并且根据规定的涂层质量的客观指标来适当选择涂饰材料。这些指标应与苏联中央皮革皮鞋工业科学研究所1943至1953年间所进行的皮鞋穿着试验数据相符。

本书的主要内容在于叙述粘着材料，因为粘着材料的选择和应用能决定涂饰剂的性质。

至于顏料，則在参考文献〔2，3，4〕中已有十分詳細的研究和說明；本书仅簡短地描述涂飾皮革用顏料的性質，以及这些顏料对于涂层性质的影响。

第一章

粘着材料的一般特性

一切遮飾涂层的基础是顏料和粘着剂。

顏料的功用是着色和遮盖表面，粘着剂或者成膜剂的功用是将顏料固定于表面。光澤剂中不含顏料，只由成膜材料組成。

皮革涂飾剂中，不同的粘着剂，可以采用同一种顏料。只有一些个别的顏料除外，因为它会与某些粘着材料发生特殊的作用，例如，硝化纖維涂飾剂中使用的不耐碱的顏料，不能用于酪素涂飾剂中，因为酪素涂飾剂是碱性的。

顏料对涂层性质的影响很大，但由于粘着剂涂层中的連續介质，故涂层的性质最后还是为粘着剂所决定。

1. 高分子化合物粘着材料的特性

用作粘着材料的高分子物质，它与相同元素組成和化学結構的低分子物质的性质不同，这些性质的差异决定于分子的大小。

高分子有机化合物的分子是由千百个原子組成的，这些原子以主价鍵相互結合，高分子物质的每一个分子都有巨大的、数以万計或数十万計的分子量。

高分子化合物的巨大的分子常称为大分子，高分子物质的性质不仅为大分子的大小所决定，而且也为其形状所决定。

根据几何学的观点，高分子化合物的分子結構可以是直鏈状、支鏈状、縫合鏈状、平面网状和三度結構等。这些几何結

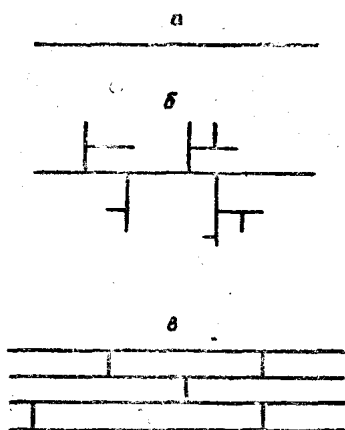
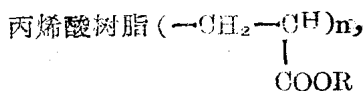


图1 大分子几何结构图
(a)直鏈 (b)支鏈 (c)縫合鏈

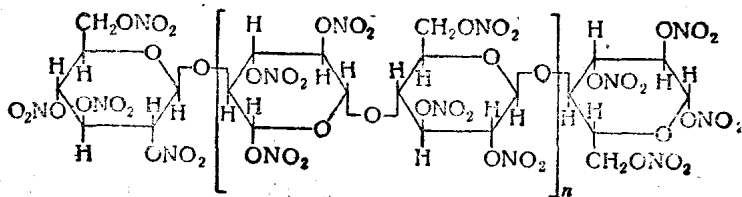
构图形如图1和图2。

大部分高分子化合物都是由长鏈或者支鏈状的大分子組成。大部分这种高分子化合物結構的基本特征是在分子内部具有多次重复的环节。这种化合物常常称为高聚物。

高聚物的例子有：



硝化纖維 (三硝酸酯)：



高聚物的合成方法主要有两种即：聚合反应和縮聚反应。例如，使丙烯酸酯聚合能制得丙烯酸树脂；甘油和鄰苯二甲酸通常还加入油脂(亚麻仁油、蓖麻油)或其脂肪酸的縮聚产物是甘油邻苯二甲酐树脂。

聚合物大分子中各相同环节的数量，称为聚合系数。

在形成高分子物质的过程中，总是形成大小不一、环节数不等的分子混合物。这种混合物可以分成分子大小比較一致的部分，例如，利用各种不同溶剂进行分离。

但是用这种方法分离成完全一致的产物是不可能的，因为

分子的大小愈一致，其物理性质（特别是溶解度）的差别也愈小。因此在研究高分子物质的性质时，应当经常考虑到高分子物质是由大小不同的分子混合组成的，它们和低分子化合物不同，低分子化合物不仅分子的结构相同，而且分子量也相同。这种情形使高分子物质没有确切的常数——熔点和凝固点，而只有一个大小不定的温度范围，在这个范围内，高分子物质可由固态变成液态。

高分子化合物分子的大小，是决定其性质的基本特征。这里所指的只是分子的平均大小，因为高分子物质是由大小不同的分子混合组成的。高分子化合物的硬度、弹性、抗张强度、溶解度、熔点等性质都与分子的大小有关。高分子化合物的重要特性是它的溶液具有高的粘度。

根据大分子的几何结构，高分子物质可分为两类：具有线状分子的线状聚合物（图 1 a, б）和具有支链并在空间缝合的分子的三度聚合物（图 2）。

线状高聚物的特性是它的溶解度和热塑性。也就是改变聚集状态的性能，即随着温度的变化而熔化或者凝結。与此相反，三度聚合物不溶解于溶剂，加热时不能熔化而转变成液态；它的硬度比线状聚合物要大。

在少量化学试剂的作用下，线状聚合物可能变成三度聚合物，因为这些化学试剂能使线状分子间形成空间“缝合”。橡胶的硫化是链间发生缝合反应的典型例子，橡胶硫化就是使硫原子和邻近的橡胶分子化合而形成网状结构，硫化能使产品的硬度和抗张强度增加，溶解度降低。

三度聚合物也可以用聚合低分子化合物的方法制取，此低分子化合物的分子须含有可能形成空间结构的某些官能团，干性油在聚合或氧化时即形成空间结构。

在实际利用高聚物时，必须考虑高聚物被破坏的特性，即在各种试剂的作用下分子变小，而使高聚物的性质发生显著变化。

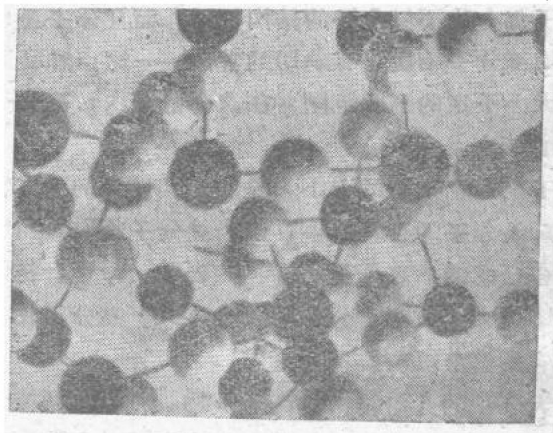


图2 三度结构分子图

白球为二官能团，黑球为三官能团

2. 粘着材料的分类

成膜过程可以分为物理的和化学的两类：根据成膜过程的性质，所有的涂层类型也可以相应地分为两类〔6，7〕。

由化学过程形成的涂层，在成膜剂干燥过程中会缝合或转变成三度聚合物；这些成膜剂在防护涂层的技术上有着重大的意义。属于这类成膜剂的有干性油、用油脂变性的缩合树脂、酚树脂、尿素树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂等。在干燥以前，这些物质可能是单体状态(例如干性油)，或是分子量较低的增稠物状态(如聚合油和氧化油)，也可以是高分子链状聚合物状态(例如在以后加工时将被“缝合”的丙烯酸树

脂)。

这些成膜材料或粘着材料的典型例子是油清漆和被固定了的酪素涂层。油清漆在干燥过程中,转变成三度聚合物,酪素涂层在用甲醛溶液或者多价金属盐溶液处理以后,转变成三度聚合物。属于这一类涂层的还有“丙烯酸盐的”涂饰剂,这种涂饰剂的主要成分为部分皂化了的聚合物并用能与它形成络合物的铝盐加工固定。

由物理过程形成的涂层薄膜中,成膜剂在形成薄膜时并不发生化学变化。A.Я.德林别尔格〔6〕认为属于这类薄膜的有分子量较低的基本上是单体的产物,如天然树脂(松香、虫胶);另外,有缩聚程度低的物质,如酚醛清漆(邻苯二甲酸乙二醇酯),最后还有聚合程度很高的高分子链状聚合物。在修饰皮革时用作成膜剂并由于物理过程的结果而制得涂层的高分子链状聚合物,其典型例子就是硝化纤维和丙烯酸树脂。能形成三度分子结构的成膜剂,在干燥过程中常需升高温度或以高温来干燥,因此不宜经常用于皮革,有时甚至不能采用。

聚合物溶液或分散体的干燥,一般在正常的温度下进行。其主要优点是能形成皮革涂饰所必需的延长率大和弹性高的薄膜。

按其分子化学结构进行的成膜材料的分类,对了解成膜过程和由某种材料制成的涂层可以获得的性能是适当的。

为了实际研究皮革涂层的性能,我们认为宜将所有粘着剂分为自身成膜和胶着材料两类,后者实质上没有成膜性能。

这里所谓成膜材料我们可以理解为能形成自由的(不固定在表面上的)、弹性很高的薄膜的材料;而胶着材料则将理解为不具有这种特性的材料,因为它的分子结构特性不是长链状的(例如球脞)。

这样的分类法在实际上之所以适宜，是因为用不同种类的粘着剂制得的皮革涂层，其用途也各不相同。由胶着剂（酪素一类的物质制成的涂饰剂）不能形成与皮革同样伸长的涂层，因为这种涂层的弹性不大，在皮革伸长时，它就会破裂。因此用这种材料制成的涂饰剂只能少量地涂在皮革上，使在皮革表面上形成很薄的一层。这样皮革延伸时才不致在涂层上出现裂纹，而涂层太厚时会使它脱落，并影响到皮革的外观。

上述性质决定了这类涂饰剂的用途，即它们只能用于整饰以优良的原料皮制成的、预先经过良好地浸染的皮革，在这种皮革上可以只刷很薄的一层。

用这种涂饰剂整饰表面有缺陷而需要在其表面上制作薄膜的皮革，特别是大多数的猪革，是不适宜的。修饰这种皮革的涂饰剂，必须用具有成膜性能的材料制成。

3. 薄膜形成过程

所谓涂饰剂薄膜就是粘着在表面上的具有一定强度的材料薄层，这种薄层是在由液相变成固相的过程中形成的。高分子物质的成膜性能和它在一定条件下调整位置的能力有关，这是由其分子的大小、它们的相互作用和交联情况所决定的。

已如上所述，薄膜的形成可能是由于物理过程和化学过程的结果。由于物理过程而形成薄膜时，流体状态（溶液、乳状液和熔化状态）的成膜剂中所含的大分子与干燥后薄膜中的大分子相同；由于化学过程而形成薄膜时，薄膜中的大分子是在成膜剂刷到表面上以后形成的。有的成膜过程是在上述两种作用下联合进行的。

物理的成膜过程

如果大分子間只存在着副价作用，这种作用能使分子形成分子团而成为薄膜的结构单位，在这种情况下成膜过程就称为物理成膜过程。分子团增大时可以形成胶粒。

在物理成膜过程中，发生的是胶体性质现象，即成膜材料发生凝聚或者胶化，然后形成完全脱溶剂化作用的干凝胶。

物理的成膜过程的进行规律是各不相同的，决定于所用的涂饰剂是溶液还是乳状液。这两种涂饰剂在实际整饰皮革中都被采用。

由溶液或乳状液所形成的薄膜有两个互相联系着的过程，即液态涂饰剂或清漆中挥发成分的蒸发作用和形成薄膜结构。由于涂饰剂本身呈溶液或乳状液状态，便决定了薄膜不同的形成过程和薄膜的结构。因此，由乳状液和溶液形成的薄膜的性质也不相同。

为了在皮革上形成薄膜的涂层，常用易溶于有机溶剂的高分子物质(例如硝化纤维涂饰剂)。这种溶液的特点是粘度高，因此，为了涂刷时使用的浓度适宜，常用浓度为7~8%的溶液。

所以，使用涂饰剂溶液时，必须用大量的有机溶剂。这在实际应用上有许多不便，例如涂饰剂有毒性，易着火，而且价格昂贵，为了降低涂饰剂的价格，往往可以利用蒸气回收设备，收集和再生有机溶剂，但是这种设备昂贵，操作又复杂，因而它的利用范围很受限制。此外，当蒸气浓度很小时，这种设备只能在溶剂消耗量很大的地方使用，也就是只能在大型工厂中使用。实际上到现在为止，这种设备还没有在皮革生产中使用。

如果不收回有机溶剂，它就会在涂层干燥过程中蒸发掉，而实际上就在生产中损失了。在液体涂饰剂中含有90%以上的有机溶剂，故用这种涂饰剂来修饰皮革的成本很高。

由溶液成膜过程 溶液成膜过程中，薄膜的形成是溶液中挥发成分蒸发的结果。这些挥发成分是比较容易蒸发的液体，主要是有机溶剂。溶解极性成膜剂可使用介电常数高的溶剂，非极性物质较易溶解于介电常数低的液体中。

使用最广的成膜剂的溶剂，按极性增加的顺序可以排列如下：脂肪族烃——芳香族烃——醚和缩醛——氯化烃——酮和酯——醇——水。

同系溶剂的分子量增大时，如果极性基的数目不相应地增大，则其极性就会降低。

实际上使用的挥发性成分有两种：有效溶剂和稀释剂。

有效溶剂能使干的成膜剂变成溶液。不同的溶剂具有不同的溶解性能。

稀释剂是一种液体，它不能溶解成膜剂，但能稀释成膜剂的溶液；在涂饰剂中加入稀释剂，是为了降低涂饰剂的价格和加快干燥过程。

挥发成份最重要的性质是蒸发速度，蒸发速度和挥发成分的蒸气压有关，挥发成分的蒸气压愈大，蒸发愈快。蒸发速度也可以根据液体的沸点来判断。但是对于各类有机化合物来说，这里没有严格的相应关系。

稀释剂的蒸气压应该高于溶剂的蒸气压，使溶剂能最后留在薄膜上。否则成膜剂可能发生凝结。如果稀释剂和一种溶剂形成共沸混合物，则应加入较多的溶剂。在选择溶剂与稀释剂的比例时，必须考虑到它们影响溶液粘度的性能。

由于互相间的引力，溶剂分子附在成膜剂的胶粒或者大分