

制革工艺学

下 册

(试用教材·校内使用)

上海红光制革厂技工学校 编

一九七五年四月

毛 主 席 语 录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

我们的教育方针，应该使受教育者在德育、智育、体育几方面都得到发展，成为有社会主义觉悟的有文化的劳动者。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

(下册)

第七章	革的染色	1
第一节	概 述	1
第二节	皮革染料化学	3
第三节	革的染色机理	30
第四节	革的染色方法	39
第五节	影响革染色的因素	41
第八章	革的加油、防霉与填充	49
第一节	概 述	49
第二节	油脂化学简要	50
第三节	皮革加脂材料	55
第四节	革的加脂机理	79
第五节	革的加油方法及其控制	82
第六节	革的防霉	86
第七节	革的填充	91
第九章	革的干燥与整理	93
第一节	概 述	93
第二节	革的干燥与回湿	94
第三节	革的整理	98
第四节	革的美化	104
第十章	革的涂饰	110
第一节	概 述	110
第二节	涂饰剂的组成和分类	113
第三节	皮革涂饰材料	116

第四节	常用皮革涂饰剂.....	137
第五节	革的涂饰方法及其控制.....	143
第十一章	成品革的质量评定.....	147
第一节	革的一般特性.....	147
第二节	影响皮革质量的主要缺陷.....	150
第三节	评定皮革质量的方法.....	152
后记		164

第七章 革的染色

第一节 概述

“人民群众有无限的创造力。”远在二千多年以前，我国劳动人民对于染料的提取和应用，已经掌握了极为丰富的知识。从长沙马王堆发掘的出土文物和西汉女尸的衣饰，就是其中一例。

古代的染料主要是天然产物，就是从各种植物、动物或矿物中提取的天然染料。例如，蓝色染料是从植物靛青的叶提炼出来的；黄色染料是从槐树及姜根中取得的；黑色染料是由苏木及五倍子等加工制成的；红色染料则是由茜草或胭脂虫提炼出来的。

直到十九世纪中叶，人们发现从煤焦油中提炼出的某些化学原料（如：苯、萘、蒽等基本有机化合物），可以制取各种色泽鲜艳的染料，从而开辟了合成染料的道路。目前，通过化学合成，能够制成数以千计的万紫千红的染料品种，其性能和染色牢度远远超过天然染料。因此，天然染料在工业上应用逐渐被合成染料所取代，故目前“染料”一词实际上已成为合成染料的简称了。

合成染料可按染料的化学结构来分类，也可按染料的应用性质来分类。就皮革染色而言，其所涉及的主要是染料的应用性质。由于某些化学结构迥然不同的染料在应用性质上往往表现为相同或相近，因此，对于制革工作者来说，了解染料的应用性质较之了解染料的化学结构更为重要。

按染料的应用性质划分的各类染料，其性质颇有区别。有的类属可以直接溶解于水进行染色；有的必须将被染物以媒染剂进行处理；有的要经过还原方能溶解；有的则系在被染纤维上形成染料。“任何运动形式，其内部都包含着本身特殊的矛盾。”鉴于各类染料在应用性质上的特殊性，加之皮革本身的性质及其表面电荷诸因素所致，决定了染料在皮革染色中的应用必须有所选择。

制革的目的，不仅要使生皮鞣制成革，而且要将坯革进一步加工，使之成为带有工艺品特点并具有使用意义的成品革。因此，在完

成鞣制后的革，还要经过染色、加脂、干燥、整饰等整理工程的加工操作，而革的染色就是其中的一个重要工序。

染色后的革，不仅呈现各种颜色，鲜艳美观，使革制品丰富多采；而且具有颜色的革能防污、防垢，增加使用价值。此外，不同颜色的革具有不同的光学意义，因而通过染色可使革制品更适应气候条件。例如，黑色（或深色）具有吸收光线的性能，因而利于保暖，适宜冬令；而白色（或淡色）对光线有反射性能，则利于散热，尤宜夏季。

那么，哪些革需要染色呢？一般来说，除底革和某些工业用革外，几乎所有的革都要染色。即使底革和某些工业用革不进行染色，但由于具有色质的植物鞣剂或铬鞣剂，实际上已使它们在鞣制过程中染上了颜色。

鉴于革的品种繁多，则染色的要求亦各不相同。例如，对于绒面革来说，染色的结果就决定产品的最终面貌。因此，染色的要求比较严格。对于具有粒面的所谓正面革，除其中轻涂饰或不涂饰的要求与绒面革相似较为严格外，因染色后还要进行表面涂饰，则染色的要求相对降低。

对于革的染色要求，大致可归纳如下：

1. 要求色泽鲜艳、清晰、美观，无浑浊的感觉。
2. 要求颜色均匀一致，无花斑、条纹。
3. 要求具有较好的坚牢度，不易变色和褪色。

目前，常用的皮革染料几乎都是合成染料，它们是为较为复杂的有机化合物，大都能溶于水，并能解离成带电荷的离子。染料分子与胶原或革具有亲和力，并能与胶原或革的极性基以不同形式结合，从而赋予它们各种各样的颜色。由于各种鞣法的革的性质及其表面电荷不同，又因染料类属不一，性质各异，因而造成染浴系统的复杂性。同时，影响染色过程的因素甚多，所以，染色实施是整理工程中一个复杂而重要的环节。

第二节 皮革染料化学

一、光和色的基本概念

1. 光和色：

列宁指出：“如果颜色只有依存于眼网膜时才是感觉（如自然科学逼迫你们承认的那样），那末，就是说，落到眼网膜上的光线才引起颜色的感觉。这就是说，在我们之外，不依存于我们和我们的意识，存在着物质的运动，例如，一定长度和一定速度的光波运动，它们作用在眼网膜上，就在人里面引起这种或那种颜色的感觉。”（《唯物主义和经验批判主义》）

日光由各种不同波长的光波组成，用三棱镜分光器来分析日光，由于不同光波的折射率不同，分成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种颜色，形成可见光谱。如图 3—1 所示。

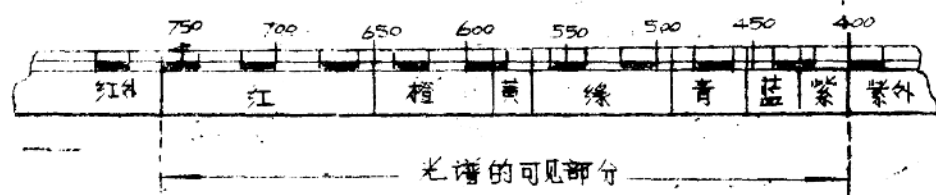


图 3—1 光线在光谱中的分布情况示意图

物体的颜色，是由于光线照射而产生的。光线照射在物体上面所引起的反射、折射和吸收等作用各不相同，肉眼的感觉也不同，因而形成不同的颜色。如果照射在物体上的光线全部被吸收，这物体就是黑色的；如果光线全部被物体所反射，则该物体是白色的；倘若光线全部通过透明的物体，则该物体是无色的；如若光线的所有组成部分都以同样的程度被物体所吸收，但不完全时，则物体呈现灰色，吸收愈强，物体愈接近于黑色。当物体选择性地吸收可见光谱中某些光波，反射出其余光波时，则呈现出各种不同的颜色。因此，物体颜色的产生是由于选择吸收可见光谱中部分波段的结果，或者说，选择吸收就是造成物体颜色的原因。

在可见光谱中，除去被物体选择吸收的部分外，其余的光线（即被反射的光线），综合起来，就是我们视觉所感到的物体的颜色，则我们称这种颜色为该物体吸收的光谱色的补色。例如：看来是黄色的物体，能从射在它上面的日光中优先吸收蓝色的光，以致在反射光中只含有少量的蓝色光，而物体就呈现黄色，则我们说黄色是蓝色的补色，或黄色与蓝色互为补色。换言之，当我们将物体所反射出去的光线和所吸收的光线混合起来时，应当重新生成白色光线，则反射出来的和被吸收的光线互相补充，并因此而称为互补光线，或简称为互为补色。所以，凡能在混合时成为白色的单色或复色都叫做补色。

互为补色的光谱颜色见〔表 3—1〕及〔图 3—2〕。

〔表 3—1〕 光谱色与补色

波长（毫微米）	光 谱 色	补 色
4 0 0 ~ 4 2 4	紫	黄 绿
4 2 4 ~ 4 5 5	蓝	黄
4 5 5 ~ 4 9 2	青（天蓝）	橙
4 9 2 ~ 5 6 5	绿	紫 红
5 6 5 ~ 5 8 5	黄	蓝
5 8 5 ~ 6 4 7	橙	青 蓝
6 4 7 ~ 7 6 0	红	绿

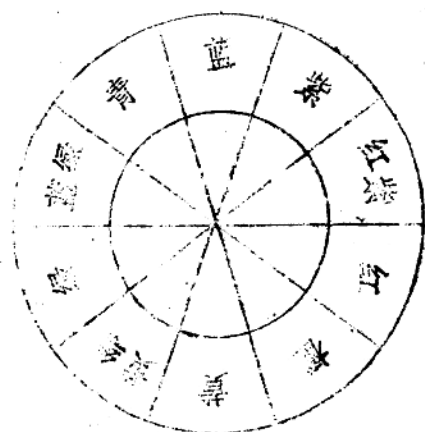


图 3—2
补 色 图

在(图3—2)图形上,光谱的各个颜色是沿着圆圈而分布的,同时,各补色是分别位于圆圈的相对位置上的。

2. 颜色的混合:

在讨论“颜色的混合”时,必须区别有色光线的混合与有色物体的混合这两个不同概念。

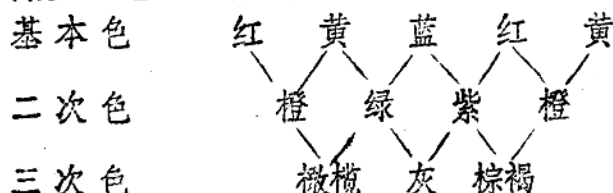
有色光线的混合,主要是涉及补色的概念。如前所述,全部光谱色的混合色是白色。若将全部光谱色分成两组,并分别混合,结果就得到两种颜色;再将这两种颜色混合时,显然应该得到白色,那么这两种颜色互为补色。

有色物体的混合是配色的基础原理。由于有色物体能不同程度地吸收或反射各种不同长度的光波,因此,有色物体混合的颜色,就由混合物各组分所反射的混合光波决定。通常,光谱颜色越接近于物体的色调,则该物体对光谱颜色的吸收越弱。反之,光谱颜色距离物体的色调越远,则该物体对它的吸收越强。例如,黄色和蓝色颜料混合产生绿色。原因是黄色颜料,除反射黄色光线外,只微微地吸收绿色和橙色光线,并强烈地吸收所有剩余的光线。而蓝色颜料,除反射蓝色光线外,只微微地吸收绿色和青色光线,而强烈地吸收所有剩余的光线。因此,在混合物中,只有绿色光线被吸收很微,其余均被黄色颜料及蓝色颜料分别强烈吸收,所以混合物的颜色,呈现绿色。假如把红色颜料加于混合物中,由于红色颜料轻微地吸收红色和紫色光线,而强烈地吸收其余光线,则所得混合物变为黑色。

3. 配色原理:

颜色的混合是配色的基本原理。

用红、黄、蓝三种颜色可以配成各种颜色,因此红、黄、蓝三色叫做基本色。用任何两种基本色配合而成的颜色叫做二次色。二次色配成的颜色叫做三次色。它们的关系如下:



配色也可利用图 3—3。如将红、蓝两色染料混合，则发生紫色；黄、蓝两色相混合，则发生绿色；红、黄两色相混合则发生橙色。

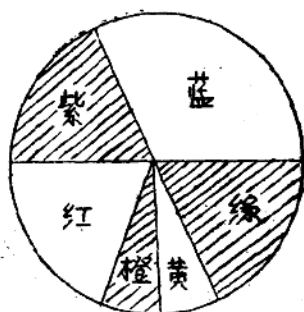


图 3—3 配色图

用一种染料不能染得需要的颜色时，可以用几种染料配合染色。

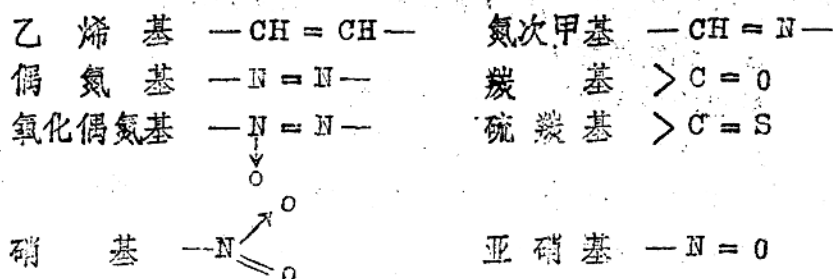
例如，染黑色时，如色光太红，可酌加少许绿色。色光太蓝，可酌加橙色或黄色使其变为乌黑。由于染料种类繁多，皮革染色要求各不相同，用一种染料染成的颜色往往不能满足需要，所以，配色工作在染色中颇为重要。

由于染浴中影响因素繁多，所以想通过混合染料溶解后色谱的颜色的测定，来决定不同颜色的染色配方是不容易的。因此，一般工厂是选择性质相似的染料同时考虑到渗透情况，上染快慢，色光强度等等因素，通过试染而得出大生产的配方。

4. 发色团和助色团：
发色团又称生色团。是具有吸收一定可见波长光线能力的某些不饱和基团。据认为，有机化合物要有不饱和的基团存在时，才能显出颜色，所以称为发色团。常见的发色团如下：

4. 发色团和助色团：

发色团又称生色团。是具有吸收一定可见波长光线能力的某些不饱和基团。据认为，有机化合物要有不饱和的基团存在时，才能显出颜色，所以称为发色团。常见的发色团如下：

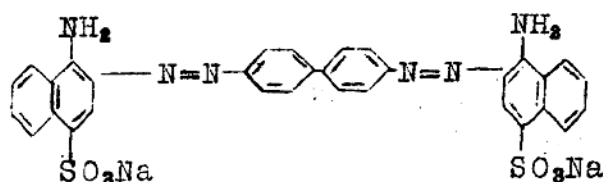


具有发色团的有机化合物称为发色体。在发色体上引入另外一些基团，能使颜色加深、加浓并对纤维具有亲和力。这些基团称为助色团。如： $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 等。此外，如： $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等

基团虽对颜色无显著影响，但可使染料的酸性、水溶性和对纤维亲和力有所增强，则列为特殊助色团。

绝大部分染料都可按此理分析其结构中的发色团、助色团和发色体。例如，直接大红 4B

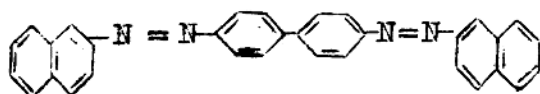
结构式：



发色团： $-\text{N}=\text{N}-$

助色团： $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{NH}_2$

发色体：



染料产生颜色与其结构有关，近代研究的理论甚多，上述发色团与助色团的理论仅系一种。但这种理论并不完全正确，因为很多含有硝基、亚硝基、偶氮基等发色团的化合物，并不产生颜色。

二、染料的名称和特性：

1. 染料的名称：

染料的命名目前尚无一个固定、统一的法则。为了便于认识染料，将各种染料名称加以综合，可概括为三个部分，依次为冠称、色名和符号。

① 冠称：冠称通常用来表示染料所属的类别。例如“直接”、“酸性”、“碱性”、“活性”、“金属络合”等等都可列为冠称。

冠称也可用来表示染料的化学构成，生产染料的厂名和其它，也有的染料并没有冠称。

② 色名：色名是用来说明染料于染色后所呈现的颜色。例如：红、橙、黄、绿、青、蓝、紫、棕、黑等。由于颜色的种类很多，往往还在色名前另加一些词以示区别。例如：大红、天蓝、深棕、淡黄、玫瑰红等等。

③ 符号：符号通常用来表示染料的色光、形态、用途、性质以

及强度等等。符号多为外文字母，也有一些是数字。

染料中常见的符号如〔表3—2〕所示。

〔表3—2〕 染料名称常用的符号

符 号	说 明	备 注
B	带蓝光或适于染棉	
C	适于染棉	
D	适于印花	
E	表示有匀染力或表示浓	
Ex	表示浓	
F	表示染色坚牢或表示细	
G	带绿光或黄光	
H	适于染织物	
K	可冷染或带红光	
L	表示耐光	
P	表示浆状、粉状或适于印花、染纸	
R	表示带红光	
S	表示溶解性好或可染丝	
V	带紫光	
W	可染羊毛或温液染色	
Y	带黄光	
%	表示染料的强度	

染料名称的分析如下例：

例一	直接	墨 绿	B 100%
	冠 称	色 名	符 号
例二	酸 性	嫩 黄	G 125%
	冠 称	色 名	符 号

2. 染料特性：

(1) 外形：外形主要是指染料的颜色和形态。染料的颜色大都和它染色后被染物所呈现的颜色相近、较深或极深，也有的并不相同。染料有粉状、粒状、块状或浆状等多种形态。

(2) 溶解度：溶解度通常系指溶解于水的性质。染料的溶解度可分为五级，其10%溶液呈完全溶解者最好，其顺序如下：

- | | |
|---|-----------|
| 5 | 10%溶液完全溶解 |
| 4 | 5%溶液完全溶解 |
| 3 | 3%溶液完全溶解 |
| 2 | 1%溶液完全溶解 |
| 1 | 1%溶液未完全溶解 |

试验方法，可将染料调入蒸馏水，煮沸1分钟，再继续在水浴上维持50℃2小时，观察其溶解情况。

(3) 强度：强度是指染色力，往往称为浓度或成分。染料的强度是决定染料品质的主要指标之一，也代表染料规格的主要项目。

染料的强度并没有一个绝对标准，而是用实际染色的试验比较出来的，通常以%表示，例如：50%、100%、150%、200%等等。其百分比并不表示任何化学成分。染料的强度愈大，染色时需用量就愈小。

(4) 色光：色光主要是指染料通过被染物质显示主色外所呈现的副色。例如：黑色带有红光，绿色带有黄光等等。有的色光比较显著易于辨认，有的则不易察觉。

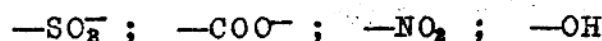
(5) 坚牢度：坚牢度可以理解为染料与被染物质坚牢结合，不易褪色的程度。

染料的坚牢度由于受不同客观条件的影响可分为若干种，如耐光、耐晒坚牢度、耐水洗坚牢度及耐酸、耐碱、耐汗、耐摩擦、耐熨烫等坚牢度。对皮革来说，耐摩擦、耐光、耐水坚牢度尤其重要。当耐光坚牢度差时，革制品的颜色在日光曝晒下会变色，有的变深暗，有的会反白，也有的色调改变了。对于不涂饰的服装手套革、绒面革等

来说，耐光坚牢度尤其重要。皮革染色的耐光坚牢度所涉及的因素很多。例如，染料类型、性质，染液的浓度和粒子大小，以及染色的方法，使用的助剂等等，对耐光坚牢度均有影响。此外，皮革在染色前后的状态（包括复鞣、加油）、革制品的曝光条件（如温度、湿度、氧、大气的成分、波长及光量等）对耐光坚牢度也有影响。

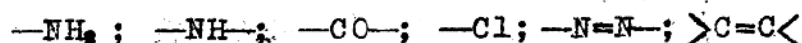
据资料介绍，皮革染色后的耐水洗、耐化学洗涤的坚牢度与染料的化学结构密切相关。凡染料分子中具有链状结构并含大量共轭双键体系的或者具有可置换的氯原子（如活性染料）和有多价配位力的金属原子（如金属络合染料）或者具有有限数量起作用的水溶性和油溶性基团的，均有助于耐洗坚牢度。

附录：染料分子中水溶性和油溶性基团及其耐洗程度：



—————→

水溶性逐渐减弱，耐水洗性逐渐增强。



—————→

油溶性逐渐减弱，耐化学洗涤性逐渐增强。

(6) 渗透度：

皮革与棉、毛织物不同，它具有一定的厚度，如黄牛鞋面革的厚度一般在1—2毫米之间。各种染料对于皮革的渗透度不相同。有的染料不易渗透到皮革内部，染色仅及于表面，如直接染料。

综上所述，染料的上述特性关系到染料质量的优劣，所以，这些特性一般都用符号表示在染料名称的末尾，以便选用时参考。应用染料时应加注意，以提高染色的效果。

三、常用的皮革染料及其性质

如前所述，染料的分类有按染料的化学结构来分的，有按染料的应用性质来分的，皮革染色的常用染料就商品名称而言有如下几种：

常用的皮革染料

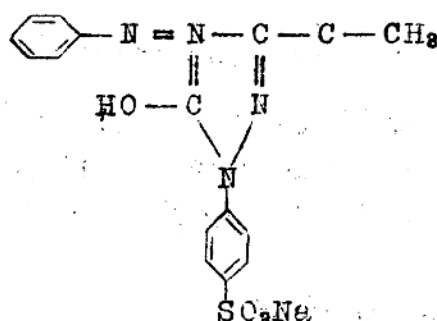
- 酸性染料
- 直接染料
- 碱性染料
- 活性染料
- 金属络合染料
- 其它染料

1. 酸性染料：

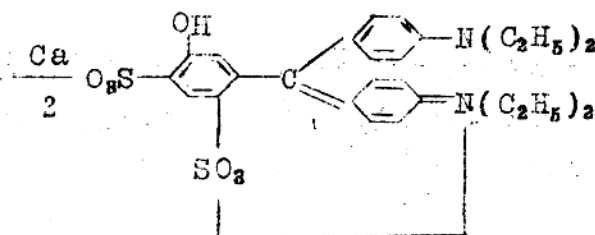
酸性染料系在酸性（或中性）介质中进行染色的染料。

这类染料大都是芳香族磺酸的钠盐，分子中含有磺酸—SO₃H、羧酸—COOH 等基团。其结构包括偶氮、蒽醌、硝基和三芳基甲烷等，种类很多，但其中应用最广的为偶氮类的酸性染料。

例如，属偶氮结构的酸性嫩黄 G：



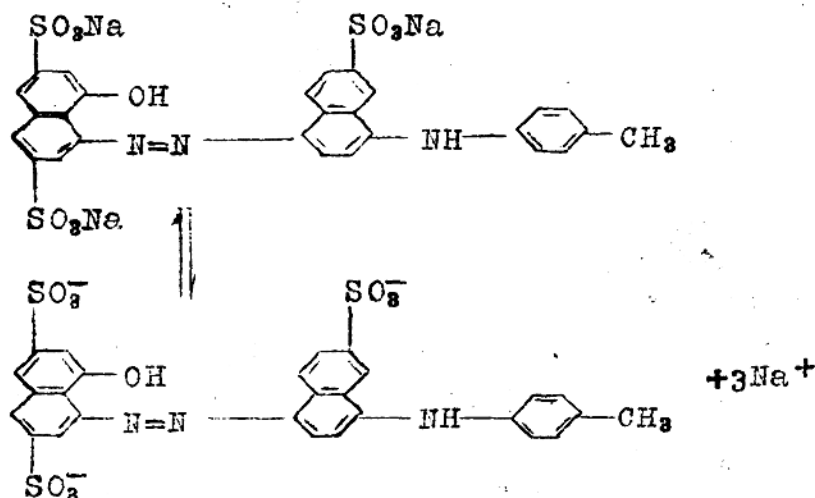
属三芳基甲烷结构的酸性湖蓝 V：



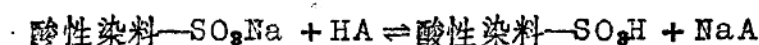
酸性染料的主要性质如下：

(1) 溶解性：

酸性染料易溶于水，在水溶液中能离解成阴离子。如，酸性天蓝：



酸性染料在酸的作用下，会形成色素酸和钠盐，可示意如下式：



由上式可知，加入硫酸钠可使反应向逆方向移动，换言之，在染液中加入硫酸钠，可缓和着色，使染色均匀。其原因是过量的钠盐抑制色素酸的形成，相应减少色素酸的浓度及其与革素和的机会。

(2) 匀染性：

匀染性是指染色过程中着色的均匀性。

由于各种酸性染料的化学结构、分子量、溶解性差别很大，因此其匀染性也各不相同。通常可分为高度匀染、中度匀染和低度匀染三种。

一般来说，高度匀染的分子量小，溶解性好但耐洗坚牢度差，而低度匀染的分子量大，溶解性差，耐洗坚牢度大。所以，前者需在酸性介质中染色，后者则宜在中性介质中染色。

(3) 坚牢度：

酸性染料色谱广泛，颜色也鲜明，尤其渗透性好，能渗透皮革，但其耐水洗、耐日晒坚牢度较差。

(4) 化学反应：

酸性染料的染液遇 Ca^{++} 会成色素酸钙沉淀，但在染浴中加酸仍能离解，所以，一定硬度的水对它影响不大。

酸性染料与钼、铅、锡等金属酸类可形成颜料。

大部分酸性染料用还原剂处理后，颜色消失，成为隐色体，再以氧化剂处理又能恢复原色。但其中偶氮结构的因被还原成氨基的化合物，即使氧化也不能恢复原色。

事物总是一分为二的，酸性染料的分子小，分子中的亲水基多，水溶液呈阴离子等性质决定它对皮革染色的两重性。分子小、渗透力强；亲水基多，则溶解性好，在水中易于分散，因此利于染透皮革并且着色均匀，这是有利的一面；但分子小，亲水基多，则亲和力较弱，不利固色，降低了耐水洗牢度，这却是不利的一面。同样，酸性染料的电荷性质决定它适宜于染表面带阳电荷的铬鞣革，而对表面带阴电荷的植鞣革不具亲和力。

实践证明，使用酸性染料染色的后期，可以适当加入少量的有机酸。其作用有二：(1)有机酸可进一步使革纤维中剩余的羧基离子成为羧酸，相应地释放出更多的游离氨基，从而增加与染料的结合量；(2)有机酸能使染料阴离子转为色素酸，使分子缔合变大，因而促进固色，同时由于分子大，显现的色彩也更鲜明。

2 直接染料：

直接染料主要是指能直接染上纤维素纤维的染料。“直接”二字就表示不需借助任何助剂即可达到染色效果的意思。

直接染料基本上是属于酸性染料范畴的。它与酸性染料结构相似，性质相近，大都是芳香族磺酸钠盐，含有磺酸或羧酸等水溶性基团。按其化学结构，绝大多数为偶氮染料。

例如，直接深棕 M

