

人造皮革的制造

吳國貞編

上海科学技术出版社

內 容 提 要

聚氯乙烯人造皮革有着許多兽皮皮革所沒有的优点。由于国家工业的迅速发展,聚氯乙烯的需要量也日益增長着。

本書簡單扼要地敘述了聚氯乙烯人造皮革及其原料的整个生产过程,并对它們的性能也作了介紹和比較。本書最后还附有生产聚氯乙烯人造皮革的机器設備、厂房和配方的設計和估价。可供專業工人、技术員和其他有关人員和單位参考。

人 造 皮 革 的 制 造

吳 國 貞 編

*

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路 2004 号)

上海市書刊出版業營業許可証出 093 号

上海市印刷三厂印刷 新华書店上海发行所总經售

*

开本787×1092 1/32 • 印張1 9/16 • 字數34,000

1959年4月第1版 1959年4月第1次印刷

印数 1—5,000

統一書号: 15119·1224

定价: (九) 0.16元

PDF

13852

目 录

第一章: 緒論

1. 聚氯乙稀人造皮革的性能..... 1
2. 聚氯乙稀人造皮革的用途..... 2
3. 聚氯乙稀人造皮革的制造方法概述..... 2

第二章: 聚氯乙稀人造皮革的制造原料..... 4

1. 聚氯乙稀樹脂..... 4
2. 聚氯乙稀樹脂加工所用的配合劑..... 6
 - 一、增塑剂..... 7
 - 二、安定剂..... 11
 - 三、填充剂..... 13
 - 四、顏 料..... 15
3. 各种原材料的主要檢定指标和檢驗方法..... 18

第三章: 机器設備..... 25

1. 涂布設備..... 25
2. 热处理設備..... 26
3. 軋紋設備..... 29
4. 涂料配軋設備..... 29
5. 底布前处理設備..... 31

第四章: 人造皮革的制造工艺..... 31

1. 涂布工艺..... 32
2. 热处理工艺..... 33

3. 軋紋工藝·····	36
4. 配軋料工藝·····	36
5. 製造工藝中可能發生的疵病及其消除法·····	38
附：凝膠快速檢定法·····	40
第五章：人造皮革塗料的配方和製備·····	40
1. 配方的設計·····	40
2. 色漿的組成及配比·····	42
3. 填充料漿和安定劑漿的製備·····	43
4. 塗料的組成和配比·····	44
5. 配方的計算·····	45
6. 當前配方設計中存在的問題·····	46
第六章：人造皮革工業的建廠條件及技術經濟指標·····	47
1. 建廠條件·····	47
2. 主要技術經濟指標·····	48

第一章 緒 論

由于聚氯乙炔树脂具有較优良的物理及化学性能，因此聚氯乙炔塑料加工工业已經广泛地在全国各地发展着。而聚氯乙炔制品又可以代替橡膠、皮革及建筑材料等，具有重要的經濟价值，所以发展这种加工工业在我国来說是迫切需要的。

我国过去只有桐油漆布、硝酸纖維素漆布的生产，但是从質量上来說它是不能与皮革相比拟的。1956年7月，天津首先試制成功了使用高分子化合物——聚氯乙炔树脂制成的人造皮革，从此我国开始了人造皮革的生产。这也是大量使用聚氯乙炔树脂进行塑料加工的开始。

1. 聚氯乙炔人造皮革的性能

聚氯乙炔树脂加工制成的人造皮革不仅具有皮革的优良性能，而且在某些方面已經超过了天然皮革。从下面的比較可以充分說明：

- (1) 聚氯乙炔人造皮革是把涂料涂于棉織物上制成的，因此在裁剪上非常方便，牛皮則不可比拟；
- (2) 人造皮革沒有气味，牛皮則有臭味；
- (3) 人造皮革厚薄均匀，牛皮則厚薄不匀；
- (4) 人造皮革具有不燃燒性，而牛皮易燃；
- (5) 人造皮革几乎不吸水，而牛皮則吸水膨脹；

- (6) 人造皮革耐污性良好, 不怕髒, 髒后可以用水清洗;
- (7) 耐热可以达到 70°C ;
- (8) 耐寒可至零下 60°C ;
- (9) 具有耐油性能, 耐各种油类;
- (10) 具有耐酸硷性能, 50% 硫酸溶液、50% 氢氧化鈉溶液浸沉均不发生变化;
- (11) 人造皮革可以耐 250,000 次撓曲能力;
- (12) 人造皮革可以制成各种顏色而不脫色。

2. 聚氯乙烯人造皮革的用途

聚氯乙烯人造皮革由于具有較优的性能, 因此它的用途是广泛的。它可作为:

- (1) 石油工业上作为輸油管路、容器;
- (2) 国防工业上代替皮革和橡膠制品;
- (3) 交通運輸工业上作为飞机、汽車、火車、輪船的裝飾材料及座垫靠背等材料;
- (4) 建筑工业上作为地板布及裝飾材料;
- (5) 日用品工业上可以节约皮革制作皮衣、皮鞋、皮包、皮箱等日用品。

3. 聚氯乙烯人造皮革的制造方法概述

为了便于各地兴办人造皮革工业, 这里概述三种制造方法作为参考。

(1) 涂刮法人造革

它是把聚氯乙烯树脂, 增塑剂、安定剂、填充料、顏料等混成糊狀物涂刮在棉麻織物上, 制成厚度 $0.3\sim 2.5$ 毫米

的人造革或地板布。这种方法的特点是：

甲、涂料为糊状物，在常温搅拌不需加温；

乙、制造方法简单，便于控制；

丙、投资少，设备简单；

丁、由于加入较多的增塑剂，因此成品耐寒性能较优，适于低温地带使用。

(2) 滚压法制人造革

它是把聚氯乙烯树脂(悬浮法)、增韧剂、安定剂、填充料、颜料等在捏合机内进行加热、搅拌，然后经过多次轧延，轧成薄膜，贴附在棉织物上制成人造革。这种方法的特点在于：

甲、适于制作平面人造革；

乙、橡胶机械便于改装；

丙、成品耐寒性较差，电气绝缘性和机械性能较高，并且吸水率低；

丁、与涂刮法比较，消耗定额较大，这是因为需把涂料轧入布纹内。

(3) 浸渍法制人造革

此法是用乳液法聚氯乙烯树脂与其他配合剂制成较稀的浸渍液，然后将布通过导辊导入浸渍槽中经过浸渍，再加热处理制成的。用这种方法生产的人造皮革的特点是：

甲、可以制较薄的人造革和双面涂漆的人造皮革；

乙、投资少，设备简单；

丙、制造中，在厚薄的掌握上较为困难；

丁、成品耐寒性能虽好，但强度不够，易发粘。

从以上三种制造方法来看，以第一种方法较优。但是如果将橡胶工业的机械设备加以改装利用，就必需采用辊压方

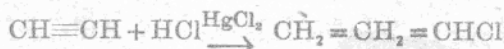
法。总之，技术路线的选择应该根据具体条件而定。

第二章 聚氯乙烯人造革的制造原料

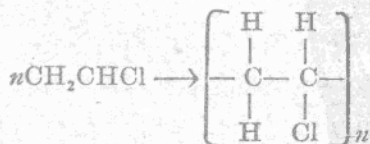
1. 聚氯乙烯树脂

聚氯乙烯树脂是一种白色的粉末，具有很多优点，对各种油类、化学药品均有耐腐蚀性，耐磨性、介电性能、耐老化性能也都很优良，加工也很容易。用它制成人造皮革、玻璃布、薄膜硬管、电缆料等制品。聚氯乙烯树脂具有以下特性：它的聚合度大小决定着成品的机械强度高低，粘度较高的聚氯乙烯聚合度则较大；它的抗水性良好，浸在25℃的水中24小时几乎不吸水，一般只达到0.05~0.1%。用它制成的产品可以为透明状，也可以不透明。由于它具有许多优良性能，因此是一种物美价廉的优质塑料。

聚氯乙烯树脂系氯乙烯($\text{CH}_2=\text{CHCl}$)的聚合产物。工业上制造氯乙烯单体的方法是使用电石气与氯化氢(HCl)通入反应器中，并用氯化亚汞溶液浸润过的干燥颗粒状活性炭作为触媒。



氯乙烯含有不饱和价键和不对称结构的单体。在光和热的作用下很容易聚合，这种聚合是一种发热反应。



氯乙烯聚合有许多方法，这里介绍一下乳液聚合法和悬

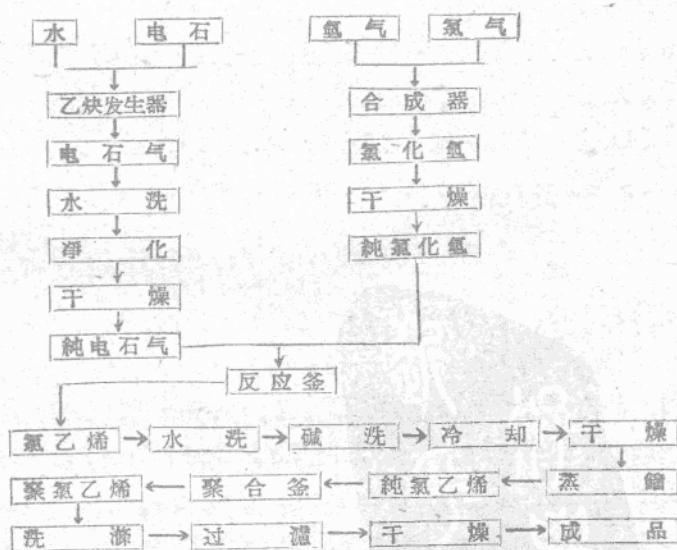
浮聚合法。

(1) 乳液聚合法:

用这种方法制成的树脂适于制作人造革。它的特点是常温下可以制成糊状物，颗粒非常细小。它是以皂片液为乳化剂，加以水溶性激发剂过氧化氢进行聚合。聚合过程中，过氧化氢分子受热活化，分解为活性游离基。此项游离基与氯乙烯互相撞击而达到聚合。我国生产的M型树脂就是用乳液法聚合而成。

(2) 悬浮聚合法

此法是使用白明胶作为分散剂，偶氮二异丁腈作激发剂，使氯乙烯达到聚合。我国所产 $\Pi\Phi$ 型即用此法制成。其流程如下：



悬浮法树脂与乳液法树脂，在聚合时的条件和所用的激

发剂和分散剂均不同，因此成品也具备不同的性能。通过以下比较，可以明晰看出两种树脂的区别：

(1) 悬浮法制成的聚氯乙烯树脂颗粒较大，约 $20 \sim 200 \mu$ ，而乳液法树脂颗粒小，约 $0.2 \sim 2 \mu$ ；

(2) 颗粒的形状构造不同，乳液法树脂成球状，表面非常光滑，内部充实，悬浮法树脂表面为凹凸形，是不规则的；

(3) 乳液法树脂可以在常温下加入增塑剂混成糊状，而悬浮法树脂不能构成糊状，有沉底呈沙现象；

(4) 悬浮法树脂粒子形成立方充填时空隙率较大，而乳液法树脂系稠密充填，空隙率较小；

(5) 悬浮法树脂吸水率低，介电性能良好，机械强度高，但乳液法则较差；

(6) 悬浮法树脂质地较纯，乳液法树脂则较差；

(7) 在加工方面，乳液法较易；

(8) 悬浮法树脂在热天稳定性较好；

(9) 乳液法树脂吸水性为悬浮法树脂的 10 倍。

2. 聚氯乙烯树脂加工所用的配合剂

聚氯乙烯树脂在加工过程当中需添加一部分原料来决定产品的性能，其中最主要的为增塑剂。增塑剂的添加可以使塑料的硬度减低，也就是使人造皮革的皮膜软化，增加皮膜的挠曲性，同时在加工方面也比较容易。为了使加工的成品成本降低，并且使聚氯乙烯树脂构成的糊状物便于涂刮和增加绝缘性，因此需加入一些填充剂，亦即粉料。如要求皮膜表面有美丽的色彩，就需加入一定量的颜料来着色。聚氯乙烯

树脂的加工熔融温度接近于热分解温度（即皮膜内形破坏温度），因此必须施放一些藥品来使树脂的热分解温度提高，固着聚氯乙烯树脂析出的氯化氢，这些藥品我們把它叫作安定剂。

配合剂的施量，对于产品质量起着决定性作用，因此用量必须慎重考虑。一般在人造革制品中，增塑剂加入量为树脂的60~80%，填充剂为树脂的10~15%，安定剂为2~5%，顏料为3.5~7.5%。配合剂的用量多少和原料的选择都是影响产品质量很重要的一环。

一、增塑剂

增塑剂是影响聚氯乙烯塑料物理和化学性能最大的配合剂。把增塑剂加入聚氯乙烯树脂内可以使高分子吸引力减小，分子可以转动，增加弹性。加入多，则质地柔软，反之变硬，因此增塑剂是一种决定涂膜质量的主要原料。

增塑剂的技术条件：

- (1) 不吸收水分；
- (2) 耐光的作用稳定；
- (3) 与顏料粉料有良好的混合能力；
- (4) 无色无味；
- (5) 保持中性；
- (6) 有良好的溶解能力；
- (7) 不易燃烧；
- (8) 高温下挥发不大；
- (9) 脆化程度较高；
- (10) 电气绝缘性好；
- (11) 塑化效率高。

增塑剂的类别：增塑剂分为两大类，凡是对树脂具有较大相溶性的叫第一类增塑剂，也叫主增塑剂，如苯二甲酸二丁酯(D.B.P.)、苯二甲酸二辛酯(D.O.P.)等；凡是对树脂相溶性较小的叫第二类增塑剂，也叫辅助增塑剂，加入的目的是减低成本，如蓖酸类、环氧脂肪酸树脂等均是。

常用的主增塑剂有以下几类：

(1) 苯二甲酸酯类

苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate)

简称 D.B.P.

苯二甲酸二辛酯(Dioctyl phthalate)

简称 D.O.P.

(2) 耐寒可塑剂

癸二酸二辛酯(Dioctyl Sebacate)

简称 D.O.S.

己二酸二辛酯(Dioctyl adipate)

简称 D.O.A.

(3) 耐火可塑剂

磷酸三甲酚酯(Tricresyl phosphate)

简称 T.C.P.

磷酸三苯酯(Triphenyl phosphate)

简称 T.P.P.

各种增塑剂优缺点的比较：

(1) 耐寒性

$D.O.S. > D.B.P. > D.O.P. > T.C.P.$

(2) 抗张强度

$T.C.P. > D.O.P. > D.B.P.$

(3) 塑化速度 (快慢为例)

D.B.P. > D.O.P. > D.O.S.

(4) 吸水性

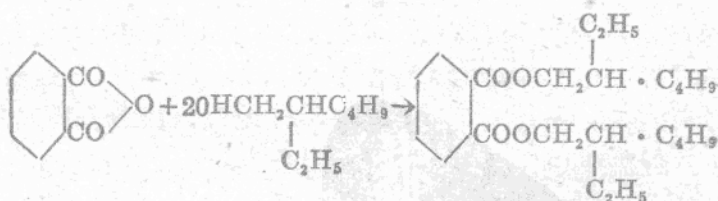
D.B.P. > T.C.P. > D.O.P.

增塑剂对树脂加工制品硬度均有影响, 以 D.O.P. 为例, 列表如下:

聚氯乙烯树脂	100	100	100	100	100
D.O.P.	60	70	80	90	100
硬 度	81A	75A	69A	63A	57A

增塑剂的选择: 根据产品的要求一般都以使用苯二甲酸酯类为宜, 但是在使用苯二甲酸二丁酯时应注意勿使凝胶变稠。防火产品应使用磷酸三甲酚酯作增塑剂, 耐寒的人造革应选用癸二酸二辛酯。现将最常用的几种增塑剂分述于下:

(1) 苯二甲酸二辛酯 (D.O.P.) 是由辛醇与苯二甲酸酐作用而成。

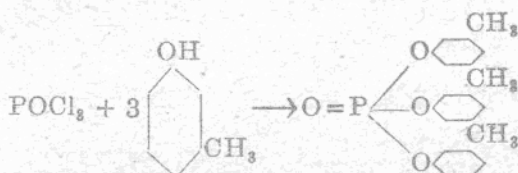
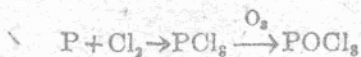


它是无色液体, 比重 0.975 (25°C), 不溶于水, 闪点 202°C, 纯度 99~99.5%。

(2) 苯二甲酸二丁酯 (D.B.P.)

由苯二甲酸酐与丁醇制成, 是无色油状液体。比重 20°C 时为 1.045, 沸点为 315~325°C, 不溶于水, 闪点为 171°C。

(8) 磷酸三甲酚酯 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$, 制法是



比重1.16, 蒸餾範圍 $420 \sim 440^\circ\text{C}$, 閃點 230°C , 无色无味液体, 不易水解, 但具有毒性。

增塑剂在聚氯乙稀糊內施放比例和注意的下述問題: 如果所使用的聚氯乙稀树脂的K值=70, 則一般施放增塑剂70%左右(以聚氯乙稀树脂为100計算)。过多則易发粘, 过少則硬化。增塑剂应以苯二甲酸二辛酯为主, 如果要求耐燃燒性能很高而且要求电絕緣性好, 我們才考虑使用磷酸三甲酚酯, 因为它具有毒性, 一般使用是不相宜的。

在增塑剂使用前要先經過濾, 目的是为了除去一些机械杂质。假如有一块竹屑夾入增塑剂內, 制成人造革后, 某点人造革的挠曲性能会大大减低; 又如果有鉄屑存在, 也要影响树脂的分解而影响到漆膜的性能。

增塑剂的施放量对于产品质量有很大影响, 这里以苯二甲酸二辛酯为例:

- (1) 抗張强度随增塑剂比例提高而减少;
- (2) 增塑剂量愈高伸長率愈大;
- (3) 耐寒性与增塑剂量成正比;
- (4) 增塑剂量大則愈发粘;
- (5) 增塑剂量愈大則硬度增加。

增塑剂对于产量也有較大的影响，如果增塑剂数量較大，則易凝膠塑化。另外，它与安全也有一些关系，凡是揮发率較大的增塑剂使用后其揮发愈大这样就会对安全增加威胁。

二、安定剂

聚氯乙稀树脂加工成型温度与树脂本身的热分解温度相当接近，因此，我們必須添加一些具有稳定作用的藥品，以提高聚氯乙稀树脂对热和光的稳定性，以固着析出的氯化氢。这种物質称为聚氯乙稀树脂的安定剂，又名稳定剂。

聚氯乙稀树脂在 130°C 时就有微量的氯化氢析出，对聚氯乙稀树脂的繼續分解发生接触作用，促使聚合物長鏈分成短鏈，因而影响塑料的脆性。聚氯乙稀树脂分解的表面特征是由白色粉末变为深褐色。加入安定剂后，就会使氯化氢固定。聚氯乙稀树脂分解放出氯化氢属于連鎖反应。分解时形成双鍵，易被氧化，双鍵破坏，生成酮醛或酸，所以使制品呈現褐色，以至逐漸变黑。

聚氯乙稀树脂所用的安定剂应具有以下作用：

1. 有固着氯化氢的能力；
2. 有遮蔽紫外綫的能力；
3. 有抵抗氧化的能力；
4. 能与不飽和鍵起作用。

其中以固着氯化氢为最主要，如果不能固着，則变質速度將因自动和連鎖反应而迅速增加；其次是能够和由于氯化氢从聚氯乙稀树脂分子分裂出来所生成的兩价鍵发生作用。我們知道綏合或氧化都可以使漆膜变色，为了解决此問題，必需添加安定剂。

聚氯乙烯所用安定剂具有下列特性:

1. 加工时对長時間輾延、混煉和光熱均具有安定性;
2. 有很好的溶解能力;
3. 适宜于涂印, 有粘結力;
4. 耐一切油类与化学藥品。

使用聚氯乙烯树脂安定剂时, 我們有如下体会:

1. 两种安定剂共同使用較用一种为佳;
2. 鉛安定剂效果最佳;
3. 安定剂輾得越細, 則表面活性越大;
4. 用量一般为 2~5 %;
5. 安定剂一般均具有毒性;
6. 透明的涂料应以有机錫化合物或硬脂酸鋇与硬脂酸

鎘混合使用。

我們常用的安定剂有以下几种: 鹽基性碳酸鉛、三鹽基性硫酸鉛、有机錫硫醇化合物、硬脂酸鹽类 (如鈣、鎘、鋇、鉛的化合物)。現分別列述于下:

1. 鹽基性碳酸鉛 ($\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{PbCO}_3$), 是在用球磨研磨粉碎的鉛中加入醋酸, 然后通入 CO_2 , 使干燥而制成。鉛白的安定性最好, 但是在較高的温度下易分解而产生 CO_2 , 因此使用鉛白时, 必須很好地控制温度。

2. 三鹽基性硫酸鉛, 制法为: 把醋酸鉛溶于水, 并加热至 65°C 左右, 再慢慢加入氨水, 然后用水洗滌, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀甩干后加水攪拌, 通入蒸汽, 热至 $60 \sim 70^\circ\text{C}$, 慢慢加入固体硫酸鋁, 直到反应中放出大量 NH_3 为止, 經沉淀、甩干、干燥、研磨制成。三鹽基硫酸鉛的效果和鹽基性碳酸鉛差不多, 一般用作生产電纜用人造皮革制品的安定剂。

3. 硬脂酸鈣 ($\text{CaC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$)₂，为白色粉末，以硬脂酸钠与氯化鈣作用，再行过滤制成。热分解温度与安定度均较差，但硬脂酸鈣本身有潤滑作用。

为了提供一些資料，我們把一些安定剂效能比較情况附录在下面。

名 称	施 放 比 例 (聚氯乙炔以100為準)	分 解 温 度	安 定 度
硬 脂 酸 鈣	1%	187°C	25~26分
鹽 基 性 碳 酸 鉛	1%	199°C	30分
硬 脂 酸 鉛	1%	184°C	35~37分
硬 脂 酸 鋁	1%	184°C	26~29分
硬 脂 酸 鈣	4%	196°C	82分
还 氧 树 脂	1%	194~200°C	53~65分

三、填充剂

在聚氯乙炔糊狀物內加填充剂的目的主要是起到降低成本，增加絕緣性能，便于涂刮及增加强度作用。其用量一般为树脂的10~15%。

填充料应具有以下特性：

1. 在热和光下具有安定性；
2. 分散均匀；
3. 耐水并耐化学藥品；
4. 研磨較易；
5. 不影响漆膜发裂；
6. 吸液量較小。

当前采用的填充料以陶土粉为佳，有时采用硫酸鋇或碳