第34卷 第17期
2005年9月

中 国 皮 革
CHINA LEATHER

Vol. 34 No. 17
Sep. 2005

高效清洁的皮革染色方法

High efficient and clean leather dyeing method

陈立军* 张心亚 黄洪 沈慧芳 陈焕钦

(华南理工大学化学工程研究所，广州 510640)

Chen Lijun, Zhang Xinya, Huang Hong, Shen Huifang, Chen Huanqin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

摘 要 介绍了超临界染色、超声波染色和电化学染色三种高效、清洁的染色方法在皮革染色中的应用，并指出了今后皮革染色的发展方向。

关键词 皮革染色 超临界染色 超声波染色 电化学染色

中图分类号 TS 59 **文献标识码** A

Abstract Applications of high efficient and clean dyeing method such as supercritical dyeing, ultrasonic dyeing and electrochemical dyeing in the leather dyeing are introduced in detail. In addition, prospect of leather dyeing in future is pointed out.

Keywords leather dyeing supercritical dyeing ultrasonic dyeing electrochemical dyeing

前 言

染色在皮革工业中占有重要地位，它可改善革的外观，使之适应当前的流行风格，提高使用性能，最大限度的增加它们的附加值，适应各种用途的需要。因此，现代皮革染色显得尤为重要。

目前，皮革染色一般采用酸性染料和直接染料等染色。缺点是手感粗糙、色牢度差、染色时间长、操作复杂和劳动强度大，更严重的是排放大量染色废水、污染环境。随着皮革工业的发展，国内外对制革产品提出了更高、更新的要求，促使皮革工艺不断得以改进。如何提高上染率，减少能耗和环境污染，已成为制革业迫切需要解决的问题。

1 皮革染色原理

皮革染色首先是一个复杂的物理、化学过程，其基本历程可分为三个阶段：一是染料由浴液中被吸附在皮革的表面；二是染料由皮革表面不断的向内层扩散(渗入)，扩散打破了表面的吸附平衡，使之从染浴中吸附染料建立新的平衡，如此不断地扩散、吸附，染色过程向前推进；其三是在皮革纤维上固着，这个过程既有物理作用(如分子间的引力)又有化学作用(如氢键、离子键、共价键和配位键的结合)。

不同种类的染料和不同性质的纤维(即经过不同处理的坯革)，甚至不同种类的染料和相同性质的纤维或者同一种染料和不同性质的纤维所发生的相互作用也不同。

在整个染色过程中，吸附、扩散、渗透和固着是相互影响、交替进行的，它是染料对革纤维的渗透与结合，物理作用和化学作用的总效应。其次，革是由蛋白质纤维和鞣剂所构成的复合体，故它们的染色与纯蛋白质纤维的染色有所不同，染料不仅同没有与鞣剂结合的游离氨基或羧基结合(一般指铬鞣革、植鞣革或油鞣革)，而且还要与革内的鞣剂发生作用，这就使皮革染色的过程变得更为复杂[1]。

2 高效、清洁的皮革染色方法

2.1 超临界染色

超临界是物质的一种特殊状态，当环境温度、压力到达物质的临界点时，气液两相的相界面消失，成为均相体系，温度、压力进一步升高时，物质就处于超临界状态。超临界流体具有类似气体的良好流动性，又有远大于气体的密度。超临界流体的临界压力和临界温度因其分子结构而异，分子

* 第一作者简介：陈立军，男，1975年生，博士生

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

极性和分子量越大，临界温度越高而临界压力越低。

CO_2 是最常用的超临界流体，它的临界点为 31.1℃、7.38MPa。在超临界条件下，CO_2 具有非常独特的理化性质：(1) 扩散系数高，传质速率快；(2) 黏度低，混合性能好；(3) 密度高(相对于气体)，介电系数低，能与有机物完全互溶；(4) 对无机物溶解度低，有利于固体分离，而且理化性质容易通过温度和压力的变化来实现连续变化。

Tuma[2] 等以 CO_2、N_2O、$CClF_3$、CHF_3、SF_6 为溶剂研究了蒽醌型分散染料的溶解性。染料在 N_2O、CO_2 中具有较大的溶解度而以 N_2O 最好，但由于 CO_2 的临界点适中，在超临界状态下依然保持很高的惰性，可以通过温度和压力的改变轻易控制染料的溶解度、上染速度和染色的效果，所以超临界 CO_2 是非常理想的超临界染色媒质。上染速度是传统工艺的 5～10 倍，均染和透染性好，可以实现 98% 以上的上染率，染料和 CO_2 可以重复使用且不需要分散剂、均染剂、缓冲剂等化学品，可免去还原清洗和烘烤过程，对某些不易清除的未固定染料粉末可以用 CO_2 在较低温度下进行清洗，使用的 CO_2 没有毒性且不可燃，染色过程中没有有害气体和废水排放，完全是一种无废气、废水和废渣排放的清洁生产工艺。

廖隆理[3] 等对在 CO_2 超临界流体介质中的皮革染色进行研究，并与以水为介质的常规染色进行了比较。通过试验得出了超临界 CO_2 介质中皮革染色的较佳工艺条件为：温度 55℃、压力 15MPa、染料用量 2%、时间 60min。研究结果表明：CO_2 介质中染色的革的耐干、湿擦牢度，耐水洗坚牢度，耐溶剂坚牢度均高于常规染色。这说明：CO_2 代替水作介质使染料在纤维上结合更加牢固，分散更加均匀；超临界 CO_2 介质中染色能明显提高皮革的染色质量，表现在上染率高、革颜色均匀、饱满等。

2.2　超声波染色

超声波是人们听觉无法感知的频率高于 17kHz 的振动波，其与电磁波相似的是可以被反射和聚焦，与电磁波不同的是在传播时需要弹性介质。在这方面超声波区别于其它类型的电磁波辐射，这些辐射波可自由地通过真空，而超声波却不能，在固体和液体介质中超声波的纵波和横波均可传播，在气体和液体介质中只有纵波才可以传播。作为一项促进化学反应及化工过程的高新技术，超声波已在高分子科学、有机合成、化工分离等方面得到应用[4-5]。

20 世纪 40～50 年代以来，人们几乎在所有纤维染色工艺中都进行了声化学的研究工作[6-7]。在天然纤维领域中，主要有棉纤维的直接染料、活性染料和还原染料等超声染色[8]；羊毛纤维的酸性染料、直接染料等的超声染色。在化学纤维领域中，主要有粘胶纤维的直接染料、活性染料等[9]，涤纶纤维的分散染料，锦纶纤维的酸性、分散染料，腈纶纤维的阳离子染料以及醋酯纤维的分散染料等的超声染色[10]。

20 世纪 90 年代以来，将超声波染色技术应用于皮革的染色已经成为研究的热点。Xie[11] 等在研究皮革的超声波染色时发现，超声波染色可以有效缩短染色时间，提高染料的吸收和渗透，并使在室温下进行的染色变得更容易。

Sivakumar[12] 等研究了在超声波染色下，用酸性红染料对完全铬鞣的皮革进行染色，研究结果表明：使用超声波染色可以明显降低染色时间，提高上染率。后来，他们对超声波皮革染色进行了更深入的研究，在有和无超声波条件下染色，染料吸附平衡试验表明：超声波染色提高了皮革染色的上染率。计算出在染色操作初始阶段有和无超声波的表观扩散系数，计算值表明：超声波染色有助于提高用金属络合染料染色皮革的表观扩散系数[13]。

何有节[14] 等以直接耐晒黑 Sella Fast Black B R7 及酸性棕 Lurazol Brown N3G 为对象，研究了不同染浴条件下超声波对皮革染色过程的影响，计算出不同染色温度下平衡上染率及扩散系数。结果表明：超声波有促染作用，可加快上染速度、提高上染率。超声波对染料扩散系数的影响是其产生促染作用的原因之一。此外，他们还研究了不同频率超声波作用于酸性黑 ATT 后对其染色性能的影响，并着重研究了超声波的作用时间、染色温度等对染料上染速度及上染率的影响规律。结果表明：频率为 23.7kHz 的超声波对皮革染色有促染作用，而 17kHz 的超声波则没有；染料溶液经超声波预处理 20～30min，再在较低温度(45℃)下染色，可加快上染速度，提高上染率至 99.24%～99.75%，降低废液中染料的含量，减少污染[15]。

综上所述，同常规染色相比，超声波染色具有以下优点：(1) 可以明显提高染色速度，达到几倍于常规染色的染色速度；(2) 可以明显提高染料的上染率和皮革的颜色饱满度，在相同条件下，超声染色的皮革颜色更浓，也就是说超声波染色可以显著地缩短染色时间，或者是在相同的染色条件下降低染液的染料浓度；(3) 由于超声染色可以不用或少用在常规染色中所使用的各种助剂，因此超声染色还能明显地改善染色废液对环境的污染程度，以及降低化工材料的消耗等。此外，皮革的强度如抗拉强度、耐撕裂强度等因使用超声波染色而受到影响。

2.3　电化学染色法

电化学染色技术始于 20 世纪 90 年代，起初的电化学染色是利用电化

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

学阴极还原代替保险粉还原染色工艺，不但可以保持还原染料的优点，而且染液可重复使用，节约80%的化工材料和大量水，降低了染色成本，也大大降低了染色污水的处理费用。

BASF等公司开发出一种用于纺织品的靛蓝染料和瓮染料的电化学染色法。此技术通过向含Fe^{2+}/Fe^{3+}的溶液通电，将染料还原成其水溶性形态，如此就能减少化学还原剂的使用甚至完全不需使用，从而减轻废水处理的负荷。德国Krantz公司推出了电化学染色机(Electrochemical Reduction Dyeing Equipment)，当采用还原、靛蓝、硫化等染料进行染色时，可以不采用传统工艺所使用的烧碱、保险粉等，而是通过电化学方法，将染浴介质回用，使得上述染料还原。

随后，人们开始研究电化学染色方法在皮革染色中的应用。众所周知，多数皮革染料分子在水中均能电离成正或负离子，当染浴中加以电极通电后，正负离子必将发生定向移动，外加电场的存在能有力地促使染料离子向电荷相反的电极移动，从而强化了染料离子与革纤维之间的作用力，达到利用电化学染色的目的[16]。

从热力学的角度分析，外加电场的存在有可能导致染料在染液中化学位的提高，打破染色平衡，增加染料从液相向固相转移的趋势，从而达到利用电化学染色的目的。这样不但可以实现低温染色，还可以缩短染色时间，具有可观的经济效益和社会效益。

在电化学染色中，染料除了依靠染液的流动以及染料在染浴中和在皮革中的化学位差外，还要借助于电极间的电位差，增强染料离子的穿透能力，降低染料上染活化能，来完成染色，这样无疑会增加染料在皮革表面和皮革内部的浓度差，从而促进染料在皮革内部的扩散，加快上染速度，提高生产效率。电化学染色有以下特点：有助于提高上染率，降低染料用量；缩短染色时间，可在低温染色，降低能耗；减少环境污染。兼有经济与生态效益的电化学染色法虽然可在皮革染色中应用，但目前的研究尚处于起步阶段，对于不同染料、不同革纤维以及如何将电化学染色与一定的机械作用相结合，使之应用于大规模的生产，尚需进一步研究。

3 结束语

高效、清洁的皮革染色，能够极大的提高皮革染色的生产效率，减少皮革染色过程对环境的污染以及降低皮革成品的生产成本，提高染色皮革的性能，是一种引起广泛重视的全新皮革染色技术。

随着人们对超临界流体、超声波化学、电化学认识和研究的进一步深入以及染料制备技术的提高，高效、清洁的皮革染色将获得更快的发展。今后，皮革染色的发展方向是将染色方法和高性能染料有机结合起来，积极发展仿生染色、活性染料（环保型）染色、静电或磁性染色等生态染色技术。

参 考 文 献

[1] 马兴元，国峰. 皮革异步染色法[J]. 皮革科学与工程，2000，10(1)：31－33

[2] Tuma D K，Wagner B，Schneide G M. Comparative solubility investigations of anthraquinone disperse dyes in near－and supercritical fluids[J]. Fluid Phase Equilibria，2001，182：133－143

[3] 廖隆理，冯豫川，陈敏，等. CO_2超临界流体介质中无污染制革技术研究(Ⅲ)：CO_2超临界流体介质中的皮革染色研究[J]. 皮革科学与工程，1999，9(4)：6－12

[4] Contamine F，Faid F，Wilhelm A M，et al. Chemical reactions under ultrasound. Chem. Eng. Sci.，1994，49(24B)：5865

[5] Ando T，Ichihara J，Hanafusa T. Ultrasonic acceleration of solid－liquid two phase organic reactions[J]. Mem. Int. Sci. Res. (Osaka Univ)，1985，42：27

[6] 冯若，李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥：安徽科技出版社，1992

[7] 赵逸云. 声化学应用研究和新进展[J]. 化学通报，1994，(3)：26－28

[8] Thakore K A. Application of ultrasonics in dyeing of cotton fabrics with direct dyes (Part I)：Kinetics of dyeing [J]. Indian J. Text Res.，1988，13：133－139：208－212

[9] Oner E，Baser I，Acar K. Use of ultrasonic energy in reactive dyeing of cellulosic fabrics [J]. J. Soc. Dyers Col.，1995，111：279－281

[10] Wan W Y，Lomas M A. The low－temperature dyeing of polyester fabric using ultrasound [J]. J. Soc. Dyers Col.，1996，112：245－248

[11] Xie J P，Ding J F，Attenburrow G E，et al. Influence of power ultrasound on leather processing (Part I)：Dyeing [J]. J. Am. Leather Chem. Assoc.，1999，94：146－157

[12] Sivakumar V，Rao P G. Use of power ultrasound in leather dyeing. Proceedings of the XXV IULTCS Congress，CLRI，Chennai，1999，146－152

[13] Sivakumar V，Rao P G. Studies on the use of power ultrasound in leather dyeing [J]. Ultrasonics Sonochemistry，2003，10：85－94

[14] 何有节，张兆生，石碧，等. 超声波对皮革染色中染料扩散系数及上染率的影响[J]. 四川大学学报(工程科学版)，2001，33(6)：74－77

[15] 何有节，李国英，石碧，等. 超声波对皮革染色的影响[J]. 中国皮革，2001，30(19)：25－28

[16] 赵欣，曹向禹，冯云生. 皮革的电化学染色初探[J]. 齐齐哈尔大学学报，1998，14(3)：67－71

(收稿日期：2005－03－27)

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net