

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018040320106

貂皮超临界 CO₂ 无水染色性能研究

张 炜^{1,2} 张 娟^{1,3} 高世会^{1,3} 郑环达¹ 郑来久¹

(1.大连工业大学 全国超临界流体无水染色技术研发中心 辽宁 大连 116034; 2.新疆大学 纺织与服装学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; 3.辽宁轻工职业学院 辽宁 大连 116100)

摘 要: 为了丰富貂皮的绿色染色技术,利用数控超临界 CO₂ 无水染色装置,在不同压力、温度和时间条件下,用分散蓝 79 染料对貂皮进行染色。结果表明:随着染色压力、温度和时间增加,皮被和毛被的染色 *K/S* 值均有大幅度增加,手感柔滑,色泽均匀,皂洗色牢度和耐摩擦色牢度也逐渐提升,硬挺度有小幅度增加的趋势。相同染色工艺条件下,貂皮的皮被 *K/S* 值高于毛被,在 22 MPa、100 °C 和 60 min 的最佳染色工艺条件下,貂皮的染色效果能满足要求,其 *K/S* 值可达到 3.4 以上,耐日晒色牢度能达到 3 级,但含水率有轻微下降。

关键词:貂皮;超临界 CO₂;染色;染色性能

中图分类号:TS 193.65 文献标志码:A

Study on an supercritical CO₂ dyeing properties of mink skin

ZHANG Wei^{1,2}, ZHANG Juan^{1,3}, GAO Shihui^{1,3}, ZHENG Huanda¹, ZHENG Laijiu¹

(1. National Supercritical Fluid Dyeing Technology Research Center, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China; 2. College of Textiles and Colthing, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China; 3. Liaoning Vocational College Light Industry, Dalian, Liaoning 116100, China)

Abstract: In order to enrich the green dyeing technology of mink, computerized numerical control supercritical CO₂ dyeing device were used for mink dyeing in different pressure, temperature and time with disperse blue 79# dye. The results showed that with the increase of pressure, temperature and time, the dyeing *K/S* values of skin and hair increased significantly, the handle, color uniformity, color fastness to washing and rubbing fastness improved gradually, while stiffness increased a little. Under same dyeing conditions, *K/S* value of mink skin is higher than that of hair, under the optimum dyeing conditions of 22 MPa, 60min and 100 °C, the color can fulfill the requirements, the *K/S* value can reach above 3.4, light fastness can reach level 3, but the moisture content decreased slightly..

Keywords: mink; supercritical CO₂; dyeing; dye ability

传统的印染工艺主要是以水为媒介的浸染技术^[1],耗水、耗能、耗时,且污染环境,这就使传统印染技术的缺点被暴露出来。针对传统印染技术的缺点,1989 年德国 E Schollmeyer 等发明了超临界流体染色(SFD)^[2],一种新的染色技术应运而生。

作为近二三十年迅速发展起来的一项全新的绿色染色技术,超临界 CO₂ 无水染色技术已受到国内

外学者的广泛关注。CO₂ 流体在超临界状态下对染料具有极高的溶解性和亲和性^[3],利用这些特性,超临界 CO₂ 无水染色技术将 CO₂ 作为媒介,携带染料对织物进行染色,之后对 CO₂ 气体和未上染染料回收,节约了资源的同时也极大地提高了染色效率。利用超临界 CO₂ 无水染色技术对貂皮染色的实验鲜有报道,若对貂皮浸染不当,有将皮革表面的油脂保护层破坏,导致皮革柔化而破损的风险^[4-5],超临界 CO₂ 无水染色技术能较为有效地改善这些缺陷。本文利用数控超临界 CO₂ 无水染色装置,研究不同的染色压力、温度和时间条件下貂皮的各项染色性能,同时探究貂皮超临界 CO₂ 无水染色的最佳染色

收稿日期:2018-04-26

基金项目:辽宁省协同创新群体专项(2016J003)

第一作者简介:张炜,硕士生,主要研究方向为纺织化学与染整。通信作者:郑来久,教授,E-mail:ztrwx@dlpu.edu.cn。

工艺条件。

1 实验

1.1 实验材料

鞣制白色水貂皮、分散蓝 79#染料、CO₂(纯度 99.9%)。

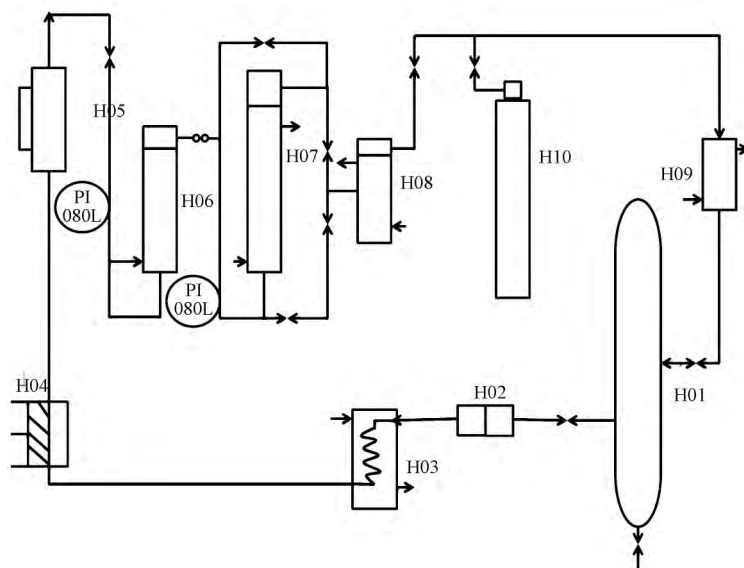
1.2 实验仪器

FA/JA 电子天平(上海方瑞仪器有限公司)、数控超临界 CO₂ 无水染色装置(大连工业大学自制)、TSG001-Color i5 电脑测色配色仪(泰仕特仪器(中国)有限公司)、YGO22D 全自动硬挺度仪(温州际高检测仪器有限公司)、SW-12 A II 型耐洗牢度试验机(温州际高检测仪器有限公司)、CM-5 型摩擦色牢度

测试仪(上海鼎徽仪器仪表设备有限公司)、SW-8 A 耐水洗色牢度仪(常州第一纺织设备有限公司)、KH-35 A 型电子烘箱(惠州市宏业仪器有限公司)。

1.3 超临界 CO₂ 无水染色工艺

图 1 为自制数控超临界 CO₂ 无水染色装置工艺流程简图。开启装置,将貂皮放入染色釜中,加入用量为 3%(owf)的染料。储罐中浓缩的 CO₂ 经过制冷后,经过预热器加温,再经加热系统,进入非气非液的超临界流体状态。之后,超临界 CO₂ 流体在染料釜中溶解染料,进而携带染料对染色釜中的貂皮进行染色。染色完成后,CO₂ 流体通过降压后再经过分离,完成了 CO₂ 气体和未上染染料的分离,即形成循环的染色过程。



H01—贮罐; H02—过滤器; H03—预热器; H04—CO₂ 泵; H05—换热器; H06—染料釜;
H07—染色釜; H08—分离器; H09—冷凝器; H10—CO₂ 钢瓶。

图 1 数控超临界 CO₂ 无水染色装置工艺流程简图

1.4 染色 K/S 值测试

染色后的貂皮,在测色配色仪上测试皮被和毛被的 K/S 值,计算公式为:

$$K/S = \frac{(1 - R_{\min})^2}{2R_{\min}}$$

式中:K 为貂皮的吸收系数;S 为貂皮的散射系数;R_{min} 为光的反射率。K/S 值越大,染色越深。

1.5 手感感官性评价

对染色后的貂皮,目测色泽,感受手感,观察匀整性。

1.6 硬挺度测试

染色后的貂皮,在 YGO22D 全自动硬挺度仪上参照 ZB W04003—1987《织物硬挺度试验方法 斜面悬臂法》,分别测试 6 次皮被和毛被的硬挺度,取其平均值,硬挺度值越大,貂皮越硬挺。

1.7 耐皂洗色牢度测试

染色后的貂皮按照 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验 耐皂洗色牢度》测试其耐皂洗色牢度。

1.8 耐摩擦色牢度测试

染色后的貂皮按照 GB/T 3920—1997《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试耐摩擦色牢度。

1.9 耐日晒色牢度

最佳染色工艺条件下染色后的貂皮按照 GB/T 8426—1998《纺织品色牢度试验 耐光色牢度:日光》测试其耐日晒色牢度。

1.10 含水率测试

对最佳工艺条件下染色后貂皮的含水率 M 进行测试,计算公式为:

$$M = \frac{G - G_0}{G} \times 100\%$$

式中: G 为貂皮的湿质量 g ; G_0 为貂皮的干质量 g 。

2 结果与分析

2.1 染色温度对貂皮性能的影响

设定染色压力为 20 MPa, 染色时间为 50 min, 在 80~120 °C 范围内改变貂皮的染色温度, 测得超临界 CO₂ 无水染色后貂皮的各项性能, 如图 2、3、表 1、2 所示。

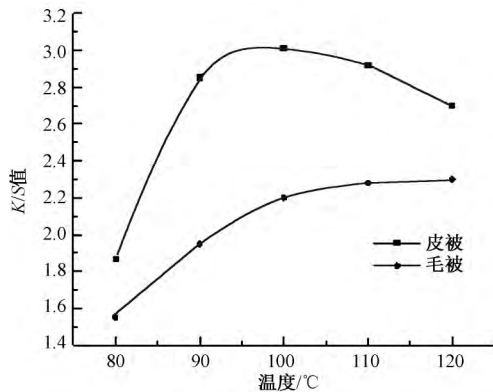
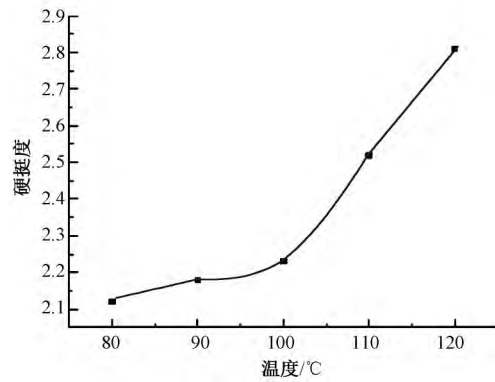


图 2 染色温度对貂皮染色 K/S 值的影响



注: 未经染色貂皮原样的硬挺度为 2.05。

图 3 染色温度对貂皮硬挺度的影响

表 1 染色温度对貂皮色泽和手感的影响

温度/°C	皮被		毛被	
	色泽均匀性	手感	色泽均匀性	手感
80	不匀	柔软	不匀	柔顺
90	均匀	柔软	不匀	柔顺
100	均匀	柔软	均匀	顺滑
110	匀整	粗糙	均匀	顺滑
120	不匀	糙杂	均匀	糙杂

表 2 染色温度对貂皮色牢度的影响

温度/°C	皮被					毛被					级
	耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度		耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度		
	棉沾色	毛沾色	褪色	干摩擦	湿摩擦	棉沾色	毛沾色	褪色	干摩擦	湿摩擦	
80	2	2	2~3	2	2	1~2	1	2	1~2	1~2	
90	2	2~3	2~3	2	2	2	2	2	2	1~2	
100	2~3	3	3	2~3	2	2~3	2	2~3	2	2	
110	2~3	3	3	2	2~3	3	3	2~3	2	2	
120	3	2~3	3	2	2~3	3	2	3	2	2	

由图 2 可知, 相同温度下染色后的貂皮, 皮被的 K/S 值高于毛被。在 100 °C 范围内, 皮被染色 K/S 值随温度的增加而迅速增大, 在 100 °C 之后, 皮被 K/S 值缓慢减小; 在 100~120 °C 范围内, 毛被 K/S 值则缓慢增大。由图 3 可知, 随温度的增加, 貂皮的硬挺度有所增加, 尤其在 100 °C 以后, 貂皮硬挺度急剧增加。表 1、2 显示, 皮被和毛被的手感及染色均匀度在 100 °C 之内良好, 但在高温条件下(100 °C 以后) 则较为糙杂。皮被和毛被的色牢度随温度的增加都有提高的趋势, 在 100 °C 之后都能达到 2 级或 2 级以上, 因此 100 °C 可作为染色温度的最佳工艺。

温度改变了貂皮蛋白质大分子结构。皮被层是皮革半制品, 其纤维主要是由胶原蛋白组成^[6-7]。这些蛋白分子之间的孔隙远远大于毛质, 使染料更易上染, 因而皮被 K/S 值高于毛被。在温度增加的

同时, 皮革内部三维空间中的纤维孔隙逐渐增大有利于临界态 CO₂ 携带染料分子进入皮被内部, 使得 K/S 值增加, 色泽变得均匀。染料分子在内部填充, 部分染料与皮被胶原蛋白分子结合形成化学键, 使貂皮的硬挺度增加, 色牢度增加。皮被的收缩温度在 100 °C 左右, 当超过其收缩温度后, 皮被内部胶原蛋白受损, 其孔隙收缩使染料不易进入皮被内部, 胶原蛋白继续变形, 因此皮被染色 K/S 值不升反降, 硬挺度急剧增大, 手感粗糙。毛被属于天然蛋白纤维, 随着温度的增加, 毛被内部的肽键断裂, 染料容易和毛被内部的氨基酸结合, 染色 K/S 值逐渐增加。染料不仅在毛体内部结合, 也在表面吸附, 使硬挺度增加, 色牢度提高。

2.2 染色压力对貂皮性能的影响

貂皮的染色温度为 100 °C, 染色时间为 50 min, 在 18~26 MPa 范围内改变貂皮的染色压力, 测得超

临界 CO₂ 无水染色后貂皮的各项性能如图 4、5、表 3、4 所示。

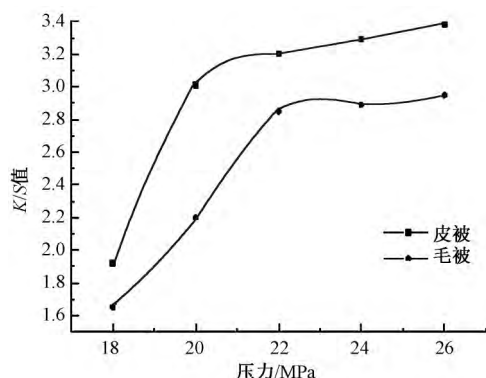


图 4 染色压力对貂皮染色 K/S 值的影响

由图 4 可知,在相同压力条件下,皮被的 K/S 值高于毛被。压力对貂皮的染色 K/S 值影响很大,在压力增加的同时,皮被和毛被染色 K/S 值也在增加,压力在 22 MPa 以内,毛被和皮被的 K/S 值增率较大,在 22 MPa 以后,皮被和毛被 K/S 值增率较小,即 K/S 值增加较为平缓。由图 5 可知,随着压力的增加,貂皮的硬挺度在 2.1~2.8 范围内小幅增加。表 3、4 显示,随着压力的增加,除了高压(26 MPa)外,皮被和毛被的手感基本不受压力影

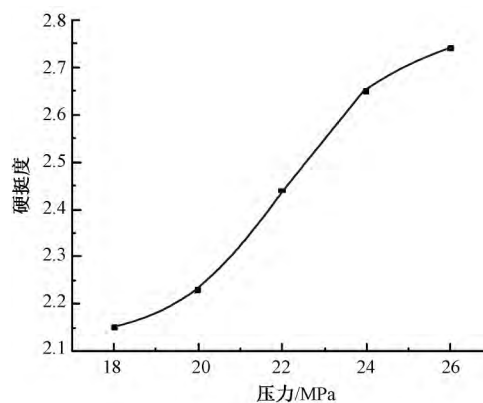


图 5 染色压力对貂皮硬挺度的影响

表 3 染色压力对貂皮色泽和手感的影响

压力/MPa	皮被		毛被	
	色泽均匀性	手感	色泽均匀性	手感
18	不匀	柔软	不匀	顺滑
20	均匀	柔软	均匀	顺滑
22	均匀	柔软	匀整	柔滑
24	均匀	柔软	匀整	柔滑
26	均匀	粗糙	均匀	顺滑

响,色泽均匀性都有好转。在压力增加的同时,皮被和毛被色牢度均有明显的提高,等级基本在 2~4 级之间。

表 4 染色压力对貂皮色牢度的影响

压力/MPa	皮被					毛被				
	耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度		耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度	
	棉沾色	毛沾色	褪色	干摩擦	湿摩擦	棉沾色	毛沾色	褪色	干摩擦	湿摩擦
18	2	2	2	2~3	1~2	2~3	2	2	2	2
20	2~3	3	3	2~3	2	2~3	2	2~3	2	2
22	3	3	3~4	3	3	3	3	3	3	2~3
24	3	3~4	3~4	3	3	3	3	3~4	3	2~3
26	3	3~4	3~4	4	2~3	2~3	3	3	3	3

由于 CO₂ 临界流体携带染料进入皮被和毛被内部进行结合,当压力在一定范围(22 MPa)内,随着压力的增加,CO₂ 分子进入貂皮内部的流速增加,反应速度加快,使得皮被和毛被的 K/S 值迅速增大,色泽逐渐均匀,色牢度逐步提升。压力在 22 MPa 以后继续增加,CO₂ 对貂皮结构的冲击力持续增大,于是皮被和毛被纤维内部发生弯曲、扭转^[8],使得染料的上染百分率降低,皮被和毛被的 K/S 值增加相对平缓,色牢度提升缓慢,甚至降低。高压会使貂皮的内部结构发生扭曲等变化,这是貂皮在压强增加条件下硬挺度也逐渐增加的一个主要原因。综合考虑,22 MPa 可作为貂皮染色的最佳压力。

2.3 染色时间对貂皮性能的影响

貂皮的染色温度为 100 °C,染色压力为 22 MPa,在 40~80 min 范围内改变貂皮的染色时间,测得超临界 CO₂ 无水染色后貂皮的各项性能如图 6、7、表 5、6 所示。

由图 6 可知,在 60 min 以内,皮被和毛被的染色 K/S 值迅速增加,60 min 以后皮被和毛被的 K/S 值基本不变,同时在相同的时间条件下,皮被的 K/S 值高于毛被。由图 7 可知,貂皮的硬挺度随时间的增加逐渐增大。由表 5、6 可知,貂皮在 50~70 min 范围内,皮被和毛被的色泽较均匀,手感也较好,随着时间的增加,皮被和毛被的色牢度先缓慢增加,70 min 以后有降低的趋势。

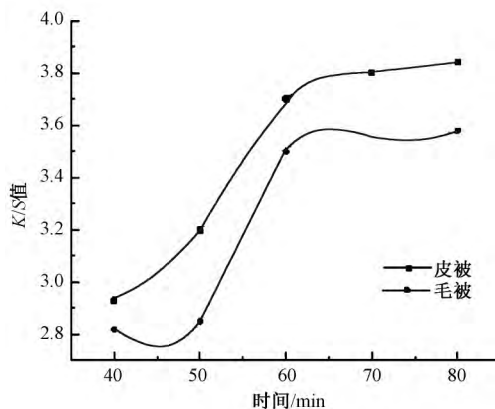


图 6 染色时间对貂皮染色 K/S 值的影响

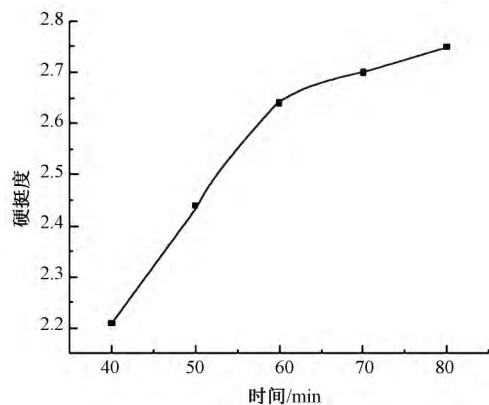


图 7 染色时间对貂皮硬挺度的影响

表 5 染色时间对貂皮色泽和手感的影响

时间/min	皮被		毛被	
	色泽均匀性	手感	色泽均匀性	手感
40	不匀	柔软	均匀	柔滑
50	均匀	柔软	匀整	柔滑
60	均匀	柔顺	匀整	顺滑
70	均匀	柔顺	匀整	柔顺
80	不匀	粗糙	均匀	糙杂

这是因为超临界 CO₂ 流体具有良好的扩散性,它对纤维比水分子更有亲和性^[9-11]。随着时间的增加,越来越多的 CO₂ 流体分子携带染料进入貂皮内部,染料与貂皮内部的蛋白质大分子结合,于是呈现出 60 min 内皮被和毛被的 K/S 值急剧增加、色牢度提高、硬挺度增大的现象。在 60 min 以后,纤维内部的上染百分率达到饱和,貂皮没有更多的蛋白分子与染料结合,此时的染料大分子主要依靠表面张力吸附在皮被和毛被的表面,于是染色 K/S 值的增加相当缓慢,手感也略为粗糙。经过洗涤,貂皮表面的染料大分子被清除,皮被和毛被的色牢度反而有所下降。由此,60 min 可作为超临界 CO₂ 貂皮染色的最佳时间工艺。

表 6 染色时间对貂皮色牢度的影响

级

时间/min	皮被					毛被				
	耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度		耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度	
	棉沾色	毛沾色	褪色	干摩擦	湿摩擦	棉沾色	毛沾色	褪色	干摩擦	湿摩擦
40	3	3	3	3	2~3	2~3	3	2~3	3	2
50	3	3	3~4	3	3	3	3	3	3	2~3
60	4	4	4	4	3~4	4	4	4	4	3~4
70	4~5	4	3	4	3~4	4	4	3~4	4	3
80	3	3~4	3~4	3~4	3~4	4	3~4	4	3~4	3

2.4 貂皮最佳工艺条件的耐光性和吸水性

对最佳染色工艺条件 (100 °C、22 MPa 和 60 min) 下染色的貂皮进行耐日晒色牢度和含水率测试,结果如表 7 所示。

表 7 最佳工艺下貂皮的耐晒性和吸水性

样本	耐日晒色牢度/级	含水率/%
原样	皮被	—
	毛被	—
染样	皮被	3
	毛被	3

由表 7 可知,在最佳染色工艺条件下,貂皮耐日

晒色牢度可达到 3 级,基本能满足染色的要求。染色后皮被和毛被的含水率相比原样有轻微下降,这可能是因为皮被和毛被中的蛋白质大分子被分散,染料充分覆盖和吸附,使貂皮的亲水性基团活性降低,同时,分散染料中没有亲水基团^[12],水分子与貂皮难以结合,使得染色后貂皮的含水率有所降低。

3 结 论

①超临界 CO₂ 无水染色技术在相同的染色工艺条件下,皮被的染色 K/S 值高于毛被,也反映出毛被比皮被更难染色。

②在温度 100 °C、压力 22 MPa、时间 60 min 的

工艺条件下染色,貂皮的整体性能最佳,因此温度不宜超过 100 ℃,否则对皮革有损害。

③最佳工艺条件下染色的貂皮,皮被的 K/S 值在 3.6 以上,毛被的 K/S 值在 3.4 以上,貂皮的硬挺度在 2.7 以下;貂皮除湿摩擦和耐日晒色牢度在 3~4 级,其他色牢度均可达到 4 级,色泽匀整,手感顺滑,基本能满足染色要求;貂皮的含水率有轻微下降。

参考文献:

- [1] ZHENG Huanda ,XU Yanyan ,ZHANG Juan ,et al. An ecofriendly dyeing of wool with supercritical carbon dioxide fluid [J]. Journal of Cleaner Production , 2017 , 143: 269-277.
- [2] ZHENG Huanda ,ZHANG Juan ,LIU Miao , et al. CO₂ utilization for the dyeing of yak hair: fracture behavior in supercritical state [J]. Journal of CO₂ Utilization , 2017 , 18: 117-124.
- [3] 张晓超,李学敏,王瑛,等.天然纤维超临界二氧化碳无水染色[J].染料与染色,2016,53(4):11-16.
- [4] 汤文杰.皮革印花的表面处理技术[J].网印工业,

2012(2):50-53.

- [5] ZHENG Huanda ,ZHANG Juan ,YAN Jun , et al. An industrial scale multiple supercritical carbon dioxide apparatus and its eco-friendly dyeing production [J]. Journal of CO₂ Utilization , 2016 , 16: 272-281.
- [6] 胡尚勤,刘天贵,刘磊峰.霉菌侵蚀前后的皮革的成分变化[J].中国皮革,2008,37(1):45-47.
- [7] 吴芷琼,叶洁.浅析超纤皮革的差异化应用趋势[J].山东纺织经济,2017(4):39-40.
- [8] 张娟,郑来久,闫俊,等.超临界二氧化碳无水工程化染色中羊毛纤维的力学性能[J].纺织学报,2017,38(2):53-59
- [9] ZHENG Laijiu ,ZHENG Huanda ,DU Bing ,et al. Dyeing procedures of polyester fiber in supercritical carbon dioxide using a special dyeing frame [J]. Journal of Engineered Fabrics & Fibers , 2015(10) : 37-46.
- [10] 张庆富,杨文芳.超临界 CO₂ 的应用技术及发展现状[J].毛纺科技,2011,39(8):48-54.
- [11] 郑环达,郑来久.超临界流体染整技术研究进展[J].纺织学报,2015,36(9):141-148.
- [12] 陈荣圻.新合成纤维与分散染料染色[J].印染助剂,2012,29(6):1-9.