

(17) 309-312

聚丙烯纤维的超临界流体染色[†]

柯 杰 闫海科 韩布兴

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

T0620.4

摘 要 以超临界二氧化碳为介质研究了分散染料在聚丙烯及混纺织物上的染色能力。结果表明, 选用合适的分散染料可使织物在较短时间内染色, 而且产品颜色十分均匀。在 16~26 MPa 和 80~120°C 范围内, 染料在织物上的着色量较高且随温度和压力变化不大。

关键词 超临界流体, 二氧化碳, 聚丙烯, 分散染料, 染色

中图分类号 TQ620.4

聚丙烯纤维

1 前 言

传统的染色工业以水作为介质, 在生产过程中产生大量废水, 造成环境污染。从根本上解决染色工业污染问题的方法是采用宜循环利用且对环境无害的非水溶剂。在诸多物质中, 二氧化碳作为染色溶剂最有工业应用前景。超临界 CO₂ 具备溶解低挥发有机化合物的能力, 通过调节温度和压力可以控制染料在超临界 CO₂ 中的溶解度, 使得 CO₂ 可以很方便地循环利用。体系的压力降低时, CO₂ 会以气体的形式完全挥发, 可避免染色后的干燥过程。超临界流体的粘度与气体的粘度相近, 它的扩散系数也比传统的液体溶剂大一个数量级^[1], 其优良的传质性能将大大缩短染色时间和提高织物上颜色的均匀性。疏水性合成纤维在水溶液中进行染色比较困难, 通常需要加入大量表面活性剂, 而 CO₂ 为非极性分子, 与疏水性合成纤维有很好的配伍性, 因此对于有些合成纤维, 此方法比传统染色方法效果更好。

90 年代以来, 德国科学家率先开始研究超临界流体染色工艺, 并且成功地在超临界 CO₂ 中对聚酯等合成纤维进行了染色^[2], 其研究工作主要集中在工艺条件的选择和工艺过程的设计, 为超临界流体中进行染色的可能性提供了有力的证明。美国、意大利等国也有这方面的报道, 但基本尚属初始阶段。

聚丙烯纤维的价格低廉且性能优良, 但是它的结晶度很高, 结构紧密, 疏水性很强, 纤维分子中没有极性基团存在, 缺乏染色位置, 所以未经改性的聚丙烯纤维难以染色。本工作以聚丙烯纤维为主要研究对象, 其目的不仅在于研究未经改性的聚丙烯纤维的染色方法, 更重要的是为了将超临界流体技术用于染色工业, 以消除它给环境带来的污染。

2 实 验

2.1 实验装置和实验步骤

图 1 为超临界流体染色的实验装置。将固体染料和织物放入高压釜中, 当高压釜的温度达

[†] 国家攀登项目资助 — 高分子凝聚态物理基本问题研究

收稿日期: 1999-02-01, 修回日期: 1999-03-25

柯杰, 男, 30 岁, 硕士, 助研, 物理化学专业

到预定的温度后,向高压釜内加入二氧化碳.达到设定压力后,保持体系的温度和压力,用外部磁铁带动高压釜内的磁子进行搅拌,染色过程约持续 2 h. 染色结束后,用微调阀控制放气速度,放气过程持续 1 h. 放气结束后,将高压釜从油浴中取出,快速冷却后取出织物.

2.2 实验材料

CO₂, 北京分析仪器厂提供,纯度为 99.95%. 聚丙烯织物、涤 / 丙混纺、丝 / 丙混纺和棉 / 丙混纺织物均由中科院化学所提供. 两种染料分别为商品分散红 E-4B 和分散黄 E-3RL, 内含大量添加剂,使用前用重结晶法除去添加剂.

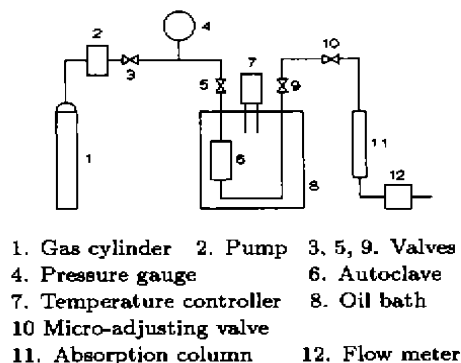


图 1 超临界流体染色实验装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

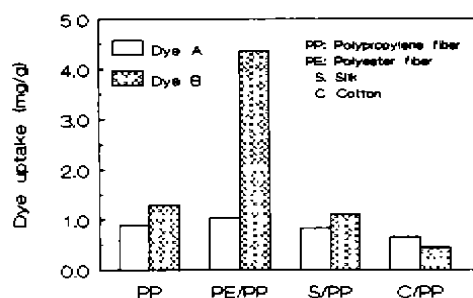


图 2 分散染料 A、B 在聚丙烯及混纺织物上的着色量

Fig.2 Dye uptake of different materials at 120°C and 26 MPa

3 结果和讨论

3.1 分散染料在聚丙烯织物及混纺织物上的染色

实验了两种分散染料在聚丙烯织物及涤 / 丙、丝 / 丙、棉 / 丙三种混纺织物上的染色能力. 分散红 E-4B(以下称分散染料 A) 可将聚丙烯织物染成均匀的浅粉红色, 分散黄 E-3RL(以下称分散染料 B) 可将聚丙烯织物染成明亮的黄色. 对于丝 / 丙和棉 / 丙两种织物, 织物两面的颜色十分接近. 对于涤 / 丙织物, 聚丙烯一面的颜色较浅, 涤纶一面的颜色较深, 分散染料 A 可将涤纶一面染成紫红色, 分散染料 B 可将涤纶一面染成黄绿色, 说明这两种染料与涤纶的亲合力要大于聚丙烯, 这是因为涤纶含有酯基, 可以与染料形成分子间氢键. 对于棉等天然纤维, 由于其自身含有大量分子内氢键, 阻碍了与染料分子形成分子间氢键, 通常需要加入氢键断裂剂提高它们与分散染料的结合力. 本实验未使用氢键断裂剂, 但仍可以得到满意的效果.

分散染料 A、B 在聚丙烯及混纺织物上的着色量见图 2. 实验温度和压力分别为 120°C 和 26 MPa. 四种织物中, 涤 / 丙的着色量均为最高值, 与肉眼观察的结果一致. 聚丙烯的颜色较浅, 但着色量大于丝 / 丙和棉 / 丙织物, 这是由于聚丙烯的密度较小, 使得单位面积织物获得的染料质量较低.

3.2 压力对聚丙烯织物着色量的影响

用分散染料 B 在不同压力下进行染色, 实验温度为 120°C. 除压力外, 其它实验条件保持不变, 压力为 11.3 MPa 时得到的样品颜色不均匀, 其余 4 个压力下, 样品的颜色十分均匀. 着色

量测定前, 用乙醇洗去附着在织物表面的染料, 实验结果见图 3. 压力在 14~16 MPa 之间时, 着色量迅速上升; 压力超过 16 MPa 时, 着色量增加的速率变慢. 压力对着色量的影响可从两个方面分析, 一方面, 在相同温度下, 升高压力将使更多的二氧化碳分子进入聚合物, 促进聚合物的进一步溶胀, 从而有利于染料分子进入聚合物; 另一方面, 升高压力将提高染料在超临界二氧化碳中的溶解度, 必将使更多的染料进入聚合物中. 综合上述两个因素, 表现为着色量随着压力的升高而升高, 在上述两个因素中, 溶解度的影响是主要的.

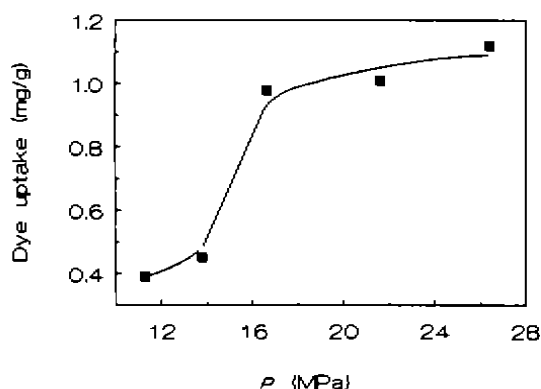


图 3 不同压力下分散染料 B 在聚丙烯织物上的着色量

Fig.3 Uptake of dye B on polypropylene fiber at different pressures

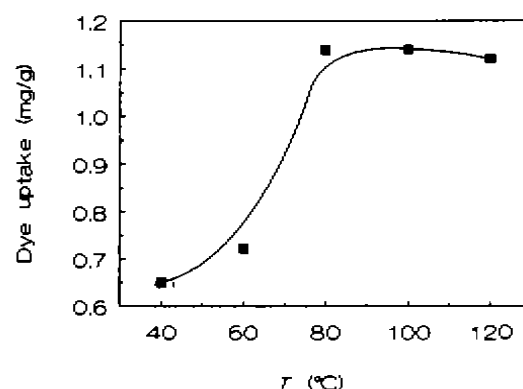


图 4 不同温度下分散染料 B 在聚丙烯织物上的着色量

Fig.4 Uptake of dye B on polypropylene fiber at different temperatures

3.3 温度对聚丙烯织物着色量的影响

用分散染料 B 在 40~120°C 的范围内对聚丙烯织物进行染色实验, 实验压力为 26 MPa. 除温度外, 其它条件保持恒定. 5 个温度下得到的样品颜色十分均匀. 当温度由 40°C 升高到 120°C 时, 着色量在 0.65~1.14 mg/g 范围内变化 (见图 4). 可以发现, 温度在 40~80°C 的范围内, 着色量随温度升高逐渐升高. 这一现象可能是由于分散染料 B 的溶解度在此温度区间内上升较快, 从而引起着色量的增加.

3.4 褪色性能

对于上述织物, 用水洗涤后不发生褪色现象.

4 结 论

以超临界 CO₂ 为溶剂, 可以成功地对聚丙烯及其混纺织物进行染色, 染色过程无需使用任何添加剂, 染色时间短, 染色的均匀性好, 不使用有毒的有机溶剂且无污染环境的废水产生.

超临界流体染色使用的染料需要在超临界 CO₂ 中有足够的溶解度. 实验表明, 分散染料 A 和 B 是两种可以在超临界 CO₂ 中使用的染料, 其中分散染料 B 与聚丙烯的亲性强, 更适合用于聚丙烯的染色.

对于丝 / 丙和棉 / 丙两种混纺织物, 超临界流体染色得到的产品两面的颜色比较接近; 对于涤 / 丙混纺织物, 涤纶一面的颜色远深于聚丙烯一面的颜色, 表明分散染料 A 和 B 对涤纶有更好的染色能力.

120°C 下, 分散染料 B 在聚丙烯上的着色量随压力的增加而增加, 当压力超过 16 MPa 时, 着色量增加的趋势变缓.

26 MPa 下, 40°C 时分散染料 B 在聚丙烯上的着色量可达 0.65 mg/g; 在 40~80°C 的范围, 着色量随温度的升高而升高; 温度超过 80°C 后, 着色量基本与温度无关.

参 考 文 献

- 1 McHugh M., Krukonis V. Supercritical Fluid Extraction, 2nd Ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994
- 2 Knittel D., Saus W., Schollmeyer E. Nonaqueous Dyeing of Synthetic-fibers in Compressed Carbon Dioxide. Chem. Ind. Tech., 1994, 66(5): 683-686
- 3 De Giorgi M.R., Cadoni E., Poma G. In: Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids. Nice, France, 1998. 393-396

SUPERCritical FLUID DYEING OF POLYPROPYLENE FIBERS

KE Jie YAN Haike HAN Buxing

(Inst. Chem., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

ABSTRACT Dyeing of polypropylene fibers using supercritical fluid technique was performed under 16~26 MPa and 80~120°C. The results show that the fibers can be dyed uniformly in a shorter period of time.

KEY WORDS Supercritical fluid, CO₂, Polypropylene, Dispersing dye, Dyeing