

# 超临界 CO<sub>2</sub> 染色技术研究

## Study on Technology of Dyeing in Supercritical CO<sub>2</sub>

郑来久/ZHENG Lai-jiu, 刘志伟/LIU Zhi-wei

大连轻工业学院纺织工程系, 辽宁大连 116034

Textile Engineering Department, DaLian Institute of Light Industry, DaLian 116034, Liaoning Province, China

**[摘要]** 研究了纤维织物超临界 CO<sub>2</sub> 状态下用分散染料染色的操作方法和工艺技术,对超临界状态下溶解度、染色牢度、匀染性、织物强力、染色机理进行分析探讨,确定了影响染色效果的主要因素。经实验验证超临界 CO<sub>2</sub> 是可行的,对于我国纺织染整行业从源头上节约水资源和清洁化生产具有重要意义、

**[关键词]** 纤维织物, 超临界 CO<sub>2</sub>, 无水染色

**[中图分类号]** TS190.5, T190.645

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1000-7857(2005)12-0052-03

**Abstract:** In this paper, the dyeing operation process and technological parameter of disperse dyes for fabric under the condition of supercritical CO<sub>2</sub> are studied. The fabrics are treated with surface-active agent and cellulose enzyme in pretreatment. The solubility, dye fastness, level-dyeing property, fabric strength and dyeing mechanism are analyzed based on the experimental results in supercritical carbon dioxide. The experimental result indicates that the flux of CO<sub>2</sub> fluid has important influence on dyeing.

**Key Words:** fabric, supercritical CO<sub>2</sub>, waterless dyeing

**CLC Numbers:** TS190.5, T190.645

**Document Code:** A

**Article ID:** 1000-7857(2005)12-0052-03

### 1 前言

随着社会需求的发展,全球水资源环境问题日益尖锐。水资源问题是人类社会进入 21 世纪寻求可持续发展所面临的根本性、战略性问题,水资源环境领域的科学研究已经倍受国际社会和各国政府的重视<sup>[1-2]</sup>。我国是严重缺水的国家,水污染使资源短缺问题变得更为突出,工业污染是造成水环境污染的主要污染源之一。纺织行业的印染废水处理不当,对环境的污染相当严重,经初步计算每 100 m 布,印染用水 2.7 t,1 个日产量为 10×10<sup>5</sup> m 布的印染企业,1 天用水达 2 700 t。目前企业虽然采用了相应的污水处理方法,但印染污水处理的实际效果仍然不够理想,严重污染了水环境,危害到人们的生命健康。为解决这一难题,国内外诸多学者相继研究无水介质的染色方法,即超临界 CO<sub>2</sub> 流体染色,他们致力于开发这项无污染、低能耗、绿色的染色生产工艺。目前国外在合成纤维方面研究已取得了一定成效,但因纤维素纤维极性特点<sup>[3]</sup>,超临界 CO<sub>2</sub> 不能使纤维素纤维氢键断开,成为该项染色技术的难题,纺织染整工作者一直为此而努力<sup>[4]</sup>,但在这方面的研究报道甚少。本文对纤维素织物在超临界 CO<sub>2</sub> 流体中染色的可能性,并可以通过对纤维素织物改性,提高染色效果<sup>[5]</sup>。

### 2 超临界 CO<sub>2</sub> 流体性质

对于一般物质,当液相和气相在常压下呈平衡时,两相的物理性质如粘度、密度、导电度和介电常数等相差很显著。当压力提高时,这种差别逐渐缩小,当达到某一温度和压力时,两相密度相

等,气相和液相间无明显的界限,而且仅只有一相,称为临界状态。物质有其固有的临界温度  $T_c$  和临界压力  $P_c$ 。若温度  $T > T_c$ , 压力  $P > P_c$ ,物质便处于超临界状态。在这种状态下,它既不完全与一般的气体相同,又不是液体,称为超临界流体状态。物质在临界点状态下,气液界面消失,体系性质均一,不再分为气体和液体,相对应的温度和压力称为临界温度和临界压力。物质有固定的临界点 ( $T_c=31.06\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c=7.39\text{ MPa}$ ),超临界流体对溶质的溶解度取决于其密度。不同密度 CO<sub>2</sub> 流体密度随压力、温度的变化规律有如下两个特点。① 在超临界区域,CO<sub>2</sub> 流体密度可以在很宽的范围变化(从 150 g/L 增加到 900 g/L 之间),也就是说适当控制流体压力和温度可以使溶剂密度变化达到 3 倍以上。② 在临界点附近,压力和温度微小变化,可以大幅度改变流体的密度。密度越高,溶解度越大。当改变其压力和温度时,密度即发生变化,从而导致溶解度发生变化。超临界流体既有与气体相当的高渗透力和低的粘度,又兼有与液体相近的密度和对物质优良的溶解能力,还具有比液体分子大得多的能量和作用力。利用超临界流体的这些特性发展起来的染色方法叫超临界流体染色技术<sup>[6]</sup>。

### 3 实验

#### 3.1 实验材料

1) 织物 亚麻织物 24 CN×24 CN (哈尔滨亚麻纺织厂),麻纤维(朝阳天马企业集团)。

2) 主要染料及药品 分散蓝 2BLN100% 蒽醌类<sup>[3-5]</sup>、NaOH (分析纯)、冰醋酸、纤维素酶、FK-ST08 高效渗透剂。

收稿日期: 2005-09-19

基金项目: 辽宁省科技厅攻关项目(2004223002)、辽宁省教育厅攻关项目(2004D053)、中国纺织工业协会项目(2004012)

作者简介: 郑来久,男,大连市甘井子区轻工苑 1 号大连轻工业学院纺织系,教授,主要从事超临界流体的染色和天然纤维的综合利用;

E-mail: qytxxy@dlili.edu.cn

3) 实验仪器 超临界 CO<sub>2</sub> 染色装置(染色釜 5 L,课题组改制)、RJ-1180 型高温高压染样机(上海染料化工厂)、TC-P2 色差计(日本东京电气会社)、BZGY908 标准光源箱 D65 灯(常州第二纺织仪器厂)、Y57W 纺织品摩擦色牢度仪(山东省莱州市电子仪器厂)、TG605 电子织物强力实验仪(山东省莱州市电子仪器厂)。

### 3.2 改性实验

1) 纤维素酶改性<sup>[7]</sup> 调 pH=4.5~5.0,用量为 3 g/L,配置水溶液,浴比 1:20,水浴温度 55 ℃,40 min 后取样,水洗,烘干。

2) CTA-705 改性 CTA-705 用量为 150 g/L,CTA-706 用量为 75 g/L,调节 pH=2.5~3.0,二浸二轧,作用时间为 15 min,轧余率 70%,预烘温度 80 ℃×5 min,焙烘温度 180 ℃×1.5 min,水洗,烘干。

### 3.3 超临界 CO<sub>2</sub> 染色实验

1) 染色工艺参数 压力 20~30 MPa,温度 120 ℃,时间 30~60 min,动程 4~7 mm。

2) 染色工艺流程 纤维制品改性(酶、等离子体)→高压罐染色(优化染色温度、压力、动程、流量、染料、溶解度工艺参数)→释压→CO<sub>2</sub> 回收→染料回收→取产品→检验入库。染色工艺流程如图 1 所示。

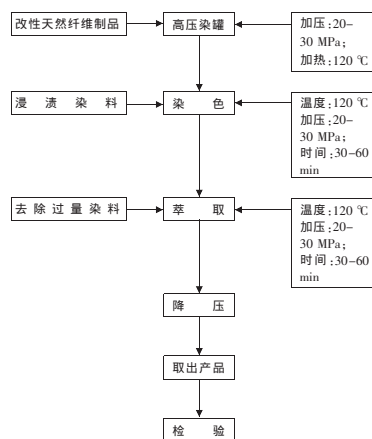


图 1 超临界染色流程图

## 4 影响因素分析

### 4.1 超临界 CO<sub>2</sub> 流体染色影响因素

#### 4.1.1 预处理因素的影响

纤维素纤维是亲水性纤维,纤维分子链中具有大量的羟基。纤维素纤维超临界 CO<sub>2</sub> 染色的难题系 CO<sub>2</sub> 不能断开纤维中足够量的氢键所致,染料不能向含有高度氢键交联的纤维内部扩散,而且,由于分散染料与棉纤维之间无亲和力,染料很难上染棉纤维,致使染色牢度差。因此,染色前必须用助剂对织物进行改性处理,使其纤维溶胀,以利于染料分子的渗透;另一方面也增加纤维素纤维的疏水性,提高分散染料的亲和性,从而达到可用分散染料染纤维素纤维的目的。色差为未改性织物的 2~3 倍<sup>[7]</sup>。

通过纤维素酶改性,酶首先和棉纤维发生专一性结合,形成络合物。因此,酶分子应能够非常接近纤维并吸附在棉纤维表面,再发生配位络合,形成中间络合物,然后酶分子的活性部位发生专一性的催化,促进纤维分子链的苷键水解,使纤维素分子切断<sup>[8]</sup>。纤维素分子间的无定型区变大,使得染料更容易进入到纤维中,故染色的效果也要高于未改性织物,但是染色效果不如用 CTA-705 改性的织物。通过对断裂强力的分析,经改性的织物其断裂强力损失较为显著,而超临界染色对织物断裂强力的损伤不大。所以,在选用合适的改性剂的同时还要注意改性工艺的优化。

#### 4.1.2 压力和温度对染料溶解度的影响

超临界 CO<sub>2</sub> 流体的密度和介电常数较大<sup>[9]</sup>,对物质的溶解度

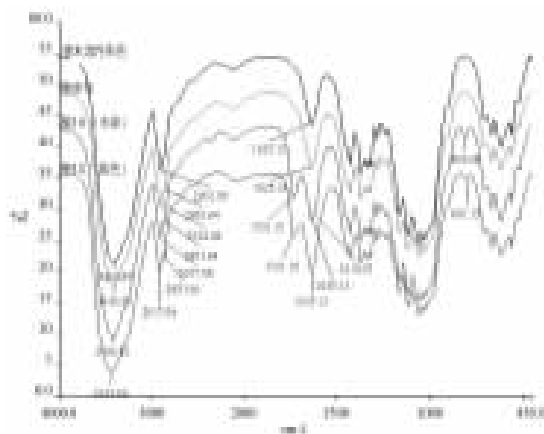


图 2 织物改性前的外光谱图

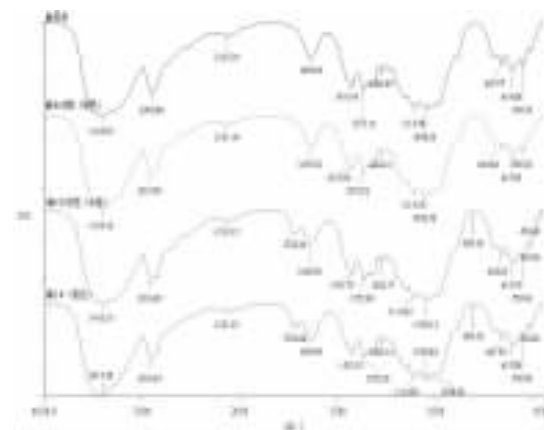


图 3 织物改性后的红外光谱图

也较大,并且随着温度和压力的变化急剧变化。压力大小是影响 CO<sub>2</sub> 流体溶解能力关键因素之一。尽管不同化合物溶解度存在差异,但随着 CO<sub>2</sub> 流体压力增加,化合物溶解度都呈现急剧上升现象,特别是在临界压力,各化合物溶解度参数增加达到 2 个数量级以上。同时,CO<sub>2</sub> 流体溶解能力与其压力的关系,可用 CO<sub>2</sub> 流体的密度表示。超临界流体的溶解能力一般随密度增加而增加。至于超临界流体的密度则取决于压力和温度。增加压力将提高 CO<sub>2</sub> 流体的密度,因而具有增加其溶解能力的效应,并以 CO<sub>2</sub> 临界点附近的效果最为明显。超过这一范围 CO<sub>2</sub> 压力对密度增加的影响变缓,相应溶解度增加效应也变缓。同时,压力要受到设备、安全及生产成本的限制。因而,实际生产中,也不能仅为提高产率而无限地升高压力,应考虑产品资源和操作整体参数等综合指标。

与压力相比,温度对 CO<sub>2</sub> 流体中溶质溶解度的影响要复杂得多<sup>[10-11]</sup>。一般温度增加,物质在 CO<sub>2</sub> 流体中溶解度变化往往出现最低值。温度对物质在 CO<sub>2</sub> 流体中的溶解度有两方面的影响。一是温度对 CO<sub>2</sub> 流体密度的影响,随温度的升高,CO<sub>2</sub> 流体密度降低,导致 CO<sub>2</sub> 流体的溶剂效应下降,使物质在其中的溶解度下降。二是温度对物质蒸汽压的影响,随温度升高,物质的蒸汽压增大,使物质在 CO<sub>2</sub> 流体中的溶解度增大。这两种相反的影响导致一定压力下,溶解度等压线出现最低点。在最低点温度以下,前者占主导地位,导致溶解度曲线呈下降趋势;在最低点温度以上,后者占主要地位,溶解度曲线呈上升趋势。

#### 4.1.3 CO<sub>2</sub> 流量、反应时间对染色的影响

CO<sub>2</sub> 流量可以明显地影响超临界 CO<sub>2</sub> 流体染色动力学过程,在较低的 CO<sub>2</sub> 流速下,可以达到平衡溶解度,但由于粘度一定时

传质系数的限制,故染色颜色不深;而当 CO<sub>2</sub> 流量增加时,CO<sub>2</sub> 流体通过织物层的速度加快,与织物中纤维的接触作用增强,传质系数和接触面积都相应增加,促进 CO<sub>2</sub> 流体的溶解能力,同时可以相对缩短染色时间。但是流量过大时,CO<sub>2</sub> 流体在染杯中的停留时间相对减少,使溶解在 CO<sub>2</sub> 的染料与织物纤维来不及充分作用,织物上染率的提高受到制约,导致 CO<sub>2</sub> 耗用量增加,提高生产成本。所以,在实际处理过程中,必须综合考虑,通过一系列实验选择合适的流量。本实验的结果表明,当动程为 5 mm 时,染色色差值大。一般情况下,流量一定时,染色开始初,由于 CO<sub>2</sub> 流体与织物未达到良好的接触,上染量少,随着染色时间的延长,传质达到良好的状态,单位时间的上染量增大,直至达到其最大值,对应的染色时间为染色的极限时间。此后,由于染色织物中可与染料结合的化学键减少而上染率逐渐下降。通过实验可以看出,上染率随染色时间的增加而增加,在 45 min 以后,单位时间内上染率变化趋于平缓。应当注意:当静态浸提时间过长时,有限的 CO<sub>2</sub> 随着溶解的染料增加,提携物质的能力降低,在相同的染色时间内,影响上染率。

## 5 结论与展望

1) 通过大量超临界无水染色实验,未改性的麻织物和经过 CTA-705 改性织物的红外光谱图对比可以看出,改性麻织物在波长为 1 723.88 cm<sup>-1</sup> 处出现了明显的波峰变化。此处表明,用此改性剂改性的织物,在织物中引进了 C=O 基。引进的这一基团,使得染料和纤维间的亲和力增加,染料更容易向纤维内部扩散,故染料上染率要高于未改性织物,并且染色牢度也得到了改善。改性处理的织物所得染色色差值明显增加,可取得良好的染色效果,所以超临界无水染色是可行的。

2) 21 世纪绿色产品将主导世界纺织品和服饰消费的新潮流,无公害、功能型纺织服装正逐步成为时尚消费潮流。随着我国加入 WTO,贸易环境的逐步改善,欧美市场对纺织品的进口限制将逐步减少,加之人们对“绿色纺织品”、“生态纺织品”的需求日益增加,这些都为我国纺织染整发展提供了良好的机遇。我国是纺织、染整和服装生产大国,如果用超临界 CO<sub>2</sub> 高新技术改造现

有的传统印染企业,可实现清洁化生产。国家已将该项技术列为《未来 10 年中国经济发展关键技术》、《国家技术创新工程项目》以及《当前优先发展的高新技术产业化重点领域》。根据《中华人民共和国清洁生产促进法》、《棉印染产品取水定额》和 ISO4000 环境管理体系认证等政策和规定,国家已大力推广清洁生产,提高能源利用率、节能节水,采用低废无废工艺和高效设备,对印染废水(年耗 92×10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>)的防治,从末端治理向源头预防转变,开发绿色纺织品,走资源消耗低、经济发展和环境协调统一的新型工业化道路。

## 参考文献(References)

- [1] ELKE BACH 著. 谢峥译. 超临界流体染色技术的过去、现在和将来(一)[J]. 印染,2003,29(3):42-45.
- [2] ELKE BACH 著. 谢峥译. 超临界流体染色技术的过去、现在和将来(二)[J]. 印染,2003,29(4):37-453.
- [3] B GEBET, et al. Dyeing natura lfibers with disperse dyes in supercritical carbon dioxide[J]. Textile Reaseach Journal, 1994, (7): 371-375.
- [4] WOLFGANG SAUS, et al. Dyeing of textiles in supercritical carbon dioxide[J]. Textile Research Journal, 1993,63(3): 135-142.
- [5] 郑来久,等. 纤维素纤维超临界 CO<sub>2</sub> 染色机理研究 [J]. 纺织学报, 2004,2:15-17.
- [6] 朱世林. 纤维素纤维制品的染整 [M]. 北京: 中国纺织出版社,2002: 293-396.
- [7] 宋心远,等. 新型染整技术[M]. 北京: 中国纺织出版社,1999: 92-112,251-256.
- [8] 陈维祖. 超临界流体萃取的原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 75-100.
- [9] 滕新荣,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 技术在染色上的应用 [J]. 上海纺织科技, 2000,12(6):38-40.
- [10] 吴明华,等. 超临界二氧化碳染色技术[J]. 丝绸,2001,10:23-25.
- [11] SFILIGOJ SMOLEN, et al.Effect of heat treatment on the structure of PET fibers. part 12 dyeing in supercritical CO<sub>2</sub> and crystallinity[J]. Tekst- ilec,1999,42(11-12): 357-362.

(责任编辑 肖庆山)

## ·科技智力游戏·

### 好玩的数学——奇妙的循环数

有些循环小数非常特别,比如把  $\frac{1}{7}$  分别乘以 1、2、3、4、5、6,可得:

$$1 \times \frac{1}{7} = 0.142857 \quad 2 \times \frac{1}{7} = 0.285714$$

$$3 \times \frac{1}{7} = 0.428571 \quad 4 \times \frac{1}{7} = 0.571428$$

$$5 \times \frac{1}{7} = 0.714285 \quad 6 \times \frac{1}{7} = 0.857142$$

我们看到,其乘积中出现的数字是完全一样的,只是次序不同而已。这样的数叫“循环数”(cyclic number),142857 只是其中之一。

把循环数 142857 乘以 7 以上的数字时会出现什么情况呢? 我们看: 142857×12=1714284

如果把乘积首位的 1 取下来加到末尾的 4 上去, 结果是 714285,相当于 142857×5!

取 142857 的平方:

$$142857^2 = 20408122449$$

把结果分成前 5 位和后 6 位再相加:

$$20408 + 122449 = 142857$$

结果竟然重新变成了原来的循环数!

你看,循环数多么奇妙和有趣!

现在我们给出一个有关循环数的有趣数学问题: 求一个最小的整数,把这个整数最左边的高位移到最右边去以后,新的数恰好是原数的 1 倍半。这该怎么去解决呢? 答案请见下期。

#### 上期“棋盘上的数学”答案

这个问题目前的最佳答案是英国的娱乐数学大师杜德尼 (H. E. Dudeney, 1857-1930) 在其传世名著“Amusements in Mathematics”中给出的, 见右图。在这种布局下, 棋盘上有 11 个自由空格, 在图中用灰点标出。读者如能找到有 11 个以上自由空格的 8 皇后布局, 将创造一项新的世界纪录。



(供稿 吴鹤龄 责任编辑 黄永明)