

文章编号:0253-9721(2007)10-0059-05

超临界 CO₂ 在 PLA 纤维染色中的应用

杨文芳,王雷

(天津工业大学,天津 300160)

摘要 针对织物染色加工耗水量、排污量大的问题,探讨采用无水染色技术——超临界 CO₂ 对 PLA 纤维进行染色的可行性。通过试验探讨了温度、时间、压力对纤维染色效果和力学性能的影响;采用正交试验法确定了最佳染色工艺。结果表明:以超临界 CO₂ 流体为介质染 PLA 纤维比相同温度下水介质中得色深;随着温度的升高,纤维 K/S 值明显提高;染色压力升高或时间延长, K/S 值有一个最大值,并非压力越高、时间越长,得色越深。最佳染色工艺为染色温度 100 °C、时间 40 min、压力 20 MPa。

关键词 PLA 纤维;超临界 CO₂ 流体;分散染料;染色

中图分类号:TS190.8;TS193.638 文献标识码:A

Application of supercritical CO₂ in dyeing polyactic acid fiber

YANG Wenfang, WANG Lei

(Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract The feasibility of dyeing polyactic acid fiber with supercritical CO₂ fluid is studied for solving the problems of larger amount of water consumption and effluent discharge from dyeing of fabrics. This paper studied the effect of temperature, time and pressure on dyeing and mechanical properties of fibers. The optimal technological conditions were determined by orthogonal experiments. The results showed that deeper shade could be achieved in supercritical CO₂ medium than in water at the same temperature; The K/S value of PLA fiber was better with the increasing of temperature; K/S had a biggest value when the pressure increased or time prolonged; color yield not always depends on the increasing of pressure or time. The best processing conditions were: dyeing temperature 100 °C, time 40 min, pressure 20 MPa.

Key words polyactic acid fiber; supercritical CO₂ fluid; disperse dye; dyeing

用超临界 CO₂ 流体作为染色介质被认为是 21 世纪最具影响的无水染色技术,该技术在涤纶纤维染色中的应用的报道最多^[1-3]。随着对超临界 CO₂ 流体用于涤纶染色研究的不断深入,人们开始将这一技术应用于丙纶、锦纶、腈纶及天然纤维的染色研究^[4-5]。超临界 CO₂ 流体是非极性的,它对非极性的分散染料有较强的溶解能力,对疏水性的涤纶纤维有较强的溶胀能力^[6]。因此,超临界 CO₂ 流体非常适合于极性低的分散染料染疏水性纤维。PLA 纤维是脂肪族聚酯纤维,其极性虽较涤纶纤维大,但仍属于疏水性纤维^[7]。从理论上讲,应用超临界 CO₂ 作为介质,以分散染料染 PLA 纤维具有可行性。本

文通过测试在不同压力、温度、时间等条件下染色后纤维的 K/S 值、色牢度和力学性能,发现这些因素对染色效果和纤维力学性能的影响规律,并以此结果为依据设计正交试验的水平,确定最适宜的染色工艺,以期超临界 CO₂ 在纤维染色中的进一步应用提供参考数据。

1 试验部分

1.1 材料

PLA 纤维,线密度 1.4 dtex,长度 38 mm,山东德州棉纺厂提供;分散棕黄 SE-2GL (天津)。

1.2 设备与仪器

FY120-50-01 型超临界二氧化碳染色机(南通市飞宇石油科技开发有限公司), SF600 Plus 电脑测色仪(美国 Datacolor 公司), SW12 型耐洗色牢度试验机(无锡), YG605 型熨烫仪(山东安丘), YG065 电子单纤维强力仪(山东莱州)。

1.3 测试方法

纤维染色深度以表观深度 K/S 表示。测试条件为 D_{65} 光源, 10° 视角。

耐洗色牢度参照 GB/T 3921.3—1997, 试验 3 的方法进行测定; 耐热压色牢度参照 GB/T 6152—1997 的方法进行测定, 110°C 干热压; 纤维单丝断裂强力参照 GB/T 9997—1988 的方法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 温度对染色的影响

温度是 CO_2 形成超临界状态的必要条件, 如 CO_2 临界温度为 31.1°C , 临界压力为 7.39 MPa , 只有当工作温度和压力均高于临界点时 CO_2 才能形成超临界状态, 温度还影响纤维的微结构和染料的溶解度, 直接影响纤维的上染。试验证明, 温度升高, K/S 值增加。图 1 显示了当压力 (20 MPa)、时间 (20 min) 恒定, 不断改变温度条件的试验结果。

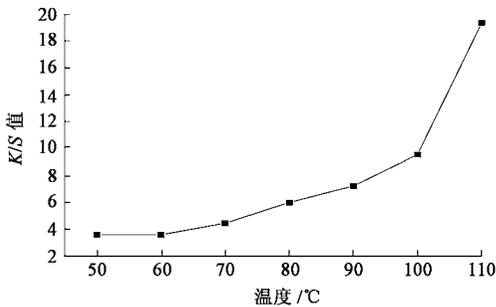


图 1 温度对纤维染色的影响

Fig.1 Effects of temperature on fiber dyeing

图 1 表明, 随着温度的提高, 纤维的 K/S 值增加。而温度在 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 区间, 曲线变化平缓, K/S 值较低; 大于 70°C 之后, K/S 值增加显著, 110°C 时则获得了很高的表观深度; 温度升至 120°C , 纤维熔融结块。温度对 PLA 纤维染色深度的影响与纤维的玻璃化温度 (57°C) 有关, 在 $50, 60^\circ\text{C}$ 时 PLA 纤维大分子链段处于“冻结”状态, 染料分子很难向纤维内部扩散, 因此 K/S 值较低; 当染色温度高于玻璃

化温度达到 60°C 时, 纤维大分子链段开始发生相对运动, 使染料不断向纤维内部扩散上染。温度越高, 大分子链段的运动越剧烈, 越利于染料上染。根据这一点推断, 温度对 PLA 纤维在超临界 CO_2 介质和在水介质中的染色行为的影响有相似之处。当温度升至 110°C 时 K/S 值达到较高值。因此, 从染色实验结果看, 温度以 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 为宜。

由于水和超临界 CO_2 流体在理化性能上有很大差别, 导致 PLA 纤维在 2 种介质中的上染率不同, 测试结果如表 1 所示。

表 1 不同介质中染色纤维的 K/S 值
Tab.1 K/S value of dyeing in different medium

温度 / °C	K/S 值	
	超临界 CO_2 介质	水介质
50	3.60	0.86
60	3.59	1.05
70	4.45	1.85
80	5.99	2.93
90	7.23	4.10
100	9.54	8.31
110	19.35	17.94

水介质的染色工艺为 40°C 入染 $\rightarrow 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温 $\rightarrow 50\sim 110^\circ\text{C}$ 保温 30 min \rightarrow 降温 ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow 40^\circ\text{C}$, 染料用量 2% (o. w. f), 冰醋酸 1 g/L , 浴比 $1:30$ 。表 1 数据表明, 在染色温度相同时, PLA 纤维在超临界 CO_2 介质中比在水中染色的得色深, 温度越低, 差值越大。这一结果与超临界 CO_2 流体的特性有直接关系。由于超临界 CO_2 是非极性的, 它对极性低的分散染料的溶解能力高于水, 且对极性低的 PLA 纤维有较强的亲和力; 同时它的黏度低, 对纤维的渗透性强, 易于携带染料在介质中和纤维内扩散, 从而提高了上染速率和透染、匀染程度; 此外, 超临界 CO_2 流体对纤维有较强的增塑作用, 使纤维在超临界 CO_2 中的玻璃化温度比在水中低。因此, 分散染料在超临界 CO_2 介质中较在水介质中更易于上染 PLA 纤维。

PLA 纤维的耐热性能不及涤纶纤维, 在水介质和热空气中高温处理均会使纤维的力学性能受到损伤。不同温度下, 经超临界 CO_2 处理后纤维的断裂强度和断裂伸长率如表 2 所示。数据表明, 温度对纤维的力学性能有很大影响。总的趋势是随着染色温度升高, 纤维的断裂强度和断裂伸长率逐渐下降, 表明纤维有热损伤。 50°C 时纤维的断裂强度和断裂伸长均较低, 可能是纤维内部存在的内应力所致。

但在 60~70 °C 纤维力学性能最好,可能是在玻璃化温度附近,纤维调整了其内应力的结果。

表 2 温度对纤维力学性能的影响

Tab.2 Effects of temperature on mechanical properties

温度/ °C	断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率/ %
50	1.99	32.54
60	2.35	58.54
70	2.28	40.13
80	2.00	38.12
90	1.40	25.13
100	1.46	38.92
110	1.30	34.51

已经证明,温度对纤维染色深度影响很大,染色牢度是决定纺织品品质的重要指标。温度对染色牢度的影响结果如表 3 所示。

表 3 温度对纤维色牢度的影响

Tab.3 Effects of temperature on color fastness

温度/ °C	熨烫牢度/级		水洗牢度/级		
	变色	棉沾色	变色	棉沾色	涤沾色
50	4~5	3~4	4	4~5	3
60	4	3~4	4	4~5	3~4
70	4~5	3~4	4~5	4~5	3~4
80	4	3~4	4~5	4~5	3
90	4~5	3~4	4	4	2~3
100	4~5	3~4	4~5	4~5	2~3
110	4~5	2~3	4~5	4~5	2~3

表 3 表明,纤维的熨烫变色牢度较好,而高温染色的试样棉沾色值较低,可能是高温染色后得色深,表面浮色多的缘故。水洗牢度以棉沾色牢度较高,涤沾色牢度低,但若纤维染色后进行水洗再测试牢度,沾色等级平均升高 0.5~1 级。

2.2 时间对染色的影响

图 2 显示了在恒定压力(20 MPa)和恒定温度(80 °C)下,染色时间对 K/S 值的影响。可以看出,在一定的压力和温度下,纤维的 K/S 值并不是一直随着时间的延长而增加。当染色时间为 20 min 时,织物 K/S 值最大,得色最深,随着染色时间的延长, K/S 值有减小的趋势。这可能是因为染料在超临界 CO₂ 中有较高的溶解度,在染色过程中,溶解在超临界 CO₂ 中的染料随着流体在纤维以及支撑织物的铸铁砂心部件中循环,染料不断上染。在此体系中,溶解在流体中的染料与过剩的固体染料形成平衡。染色时间短,染液与纤维接触时间短,纤维上染不充分,故得色比较浅;染色时间增加,染液有较充分的时间接触纤维,促使染料不断上染,同时也为染料向纤维内部扩散提供了足够的时间,因此,在一定的染

色时间内得到一个最高的上染率;而染色时间过长, K/S 值反而变小,这可能是因为 PLA 纤维在染色性能上是一种易进易出型的纤维,即染料容易容易向纤维内部扩散,但同时已染着在纤维内部的染料在一定条件下也容易扩散出来。所以,纤维达到较高的染色深度后,染色的平衡状态表现为,染料不再以向纤维内部扩散为主,而已经染着到纤维内部的染料又被流体带出纤维,使纤维的染色深度有所下降。可见,在超临界 CO₂ 染色体系中,PLA 纤维的染色并不是时间越长得色越深。

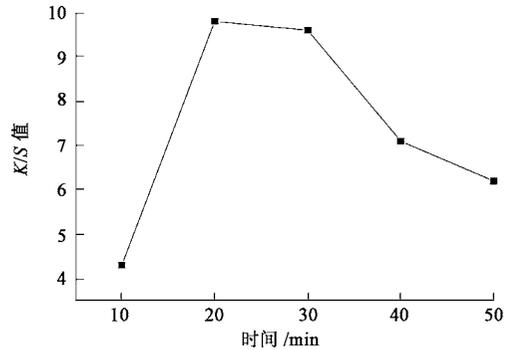


图 2 染色时间对 K/S 值的影响

Fig.2 Effects of time on K/S value

染色时间对纤维力学性能和色牢度的影响结果如表 4 所示。

表 4 染色时间对纤维力学性能和染色牢度的影响

Tab.4 Effects of time on mechanical properties and color fastness of fiber

时间/ min	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸 长率/ %	熨烫牢度/级		水洗牢度/级		
			变色	棉沾色	变色	棉沾色	涤沾色
10	1.52	28.53	4	3~4	4	4~5	3~4
20	1.67	30.28	4~5	3	4	4	3
30	1.79	33.09	4~5	3	4~5	3~4	3
40	1.91	33.73	4~5	3	4~5	4	3
50	2.12	31.76	4~5	3	4	4	3

表 4 数据表明,在温度、压力一定时,随着染色时间的延长,纤维的断裂强度和断裂伸长率有所增加。这可能是因为处理时间延长,纤维的大分子链得以充分调整,消除了内应力所致。由色牢度结果可知,纤维的熨烫棉沾色和皂洗涤沾色仅为 3 级,牢度较低,而延长染色时间牢度并未升高,可见时间对纤维染色牢度的影响不是很大,如果要提高染色牢度还需从其他方面考虑。

2.3 压力对染色的影响

超临界 CO₂ 流体的密度是压力和温度的函数,温度一定,提高压力,流体的密度增大,对溶质的溶

解能力提高,所以提高压力有利于提高超临界 CO₂ 流体对染料的溶解能力,从而影响染料的上染。当染色温度(80 ℃)和时间(20 min)一定时,压力对 K/S 值的影响如图 3 所示。

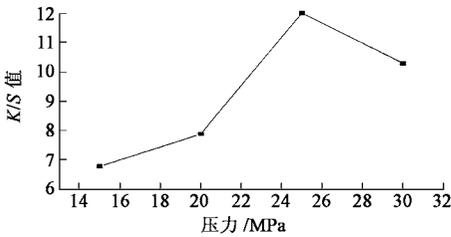


图 3 压力对 K/S 值的影响

Fig.3 Effects of pressure on K/S value

图 3 表明,当染色温度和时间一定,加压初期压力提高, K/S 值亦提高,当压力在 25 MPa 时, K/S 达到最大值,继续升高压力, K/S 值减小。在超临界 CO₂ 体系中,温度一定,压力较低时,对应的流体密度较低,流体对染料的溶解能力小,不利于染料分子向纤维内部扩散。因此,在压力较低,纤维的 K/S 值小,随着压力的提高,流体密度逐渐增大,染料在流体中的溶解度随之提高,有利于上染^[8]。但达到一定的压力后,再提高压力,流体的密度进一步提高,染料在流体中的溶解度也进一步提高,此时,一方面有利于促进染料的上染,另一方面,由于上染过程是一个染料在介质和纤维中的分配过程,染料在流体中溶解度过高,不利于染料在纤维中的分配^[9]。综合两方面的作用,在温度恒定的情况下, K/S 值不能与压力的提高相对应,压力过高, K/S 值反而下降。同时,过高的压力也会导致设备运行成本的提高。因此,对于这种染料染色,压力选择在 20 ~ 25 MPa 为宜。

由于压力对介质密度的影响很大,而介质对纤维的增塑作用和对染料的溶解作用会影响到纤维的力学性能和染色牢度,具体结果如表 5 所示。可以看出,随着染色压力的增加,纤维的断裂强力和断裂伸长率逐渐增加,这可能是因为压力增加,流体密度增大,对纤维的增塑作用加强,有利于分子链段调整之故;而水洗牢度随压力的增加总的趋势是下降的,对比图 3 的 K/S 值发现,随着 K/S 值的增加,水洗牢度降低,如 25 MPa 比 15 MPa 染样深,牢度却低,30 MPa 染样的染色牢度最低,可能与表面着色有关。综合压力对染色和纤维力学性能的影响,认为压力以 20 ~ 25 MPa 为宜。

表 5 压力对纤维力学性能和染色牢度的影响

Tab.5 Effects of pressure on mechanical properties and color fastness

压力/ MPa	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸 长率/%	熨烫牢度/级		水洗牢度/级		
			变色	棉沾色	变色	棉沾色	涤纶沾色
15	1.29	24.62	4~5	3~4	4~5	3~4	3~4
20	1.40	25.13	4~5	3~4	4	3	2~3
25	1.59	24.97	4~5	3~4	4~5	3	3
30	1.60	31.45	4~5	3	4	2	2~3

3 正交试验结果分析

采用 L₉(3⁴) 正交试验表设计试验,分析综合因素对染色性能的影响,并确定最佳染色工艺。正交试验结果见表 6。

表 6 正交试验结果

Tab.6 Orthogonal experiment table

试验号	时间/min	压力/MPa	温度/℃	K/S 值
1 #	20	20	80	8.84
2 #	20	24	90	12.40
3 #	20	28	100	熔融
4 #	30	20	90	9.65
5 #	30	24	100	熔融
6 #	30	28	80	9.01
7 #	40	20	100	19.52
8 #	40	24	80	10.97
9 #	40	28	90	16.02
均值 1	7.08	12.67	9.61	
均值 2	6.22	7.79	12.70	
均值 3	15.50	8.34	6.51	
极差	9.28	4.90	6.18	

从正交试验的结果看,以 2 #、7 #、9 # 的 K/S 值较好。在 3 #、5 # 染色条件下,PLA 纤维已熔融成薄片状,当温度和压力都较高时,PLA 纤维容易熔融。从极差的数值来看,时间的影响最大,其次是温度,压力的影响最小。综合上述试验结果,确定最佳染色条件:时间 40 min 压力 20 MPa 温度 100 ℃。

4 结 论

- 1) 采用超临界 CO₂ 做染色介质,用分散染料染 PLA 纤维比相同温度下水介质染色得色深,且低温下 K/S 值相差更大。
- 2) 温度对上染性能有显著的影响。压力、时间一定时, K/S 值随着温度的升高明显提高,温度超过 100 ℃,上染率迅速提高,但高温下纤维的损伤较大。
- 3) 在温度和压力一定的条件下,并非染色时间

越长,纤维得色越深,纤维的 K/S 值随时间变化有一个最大值,超过此染色时间, K/S 值反而降低。

4) 温度、时间一定,压力升高, K/S 值也有一个最大值,本文为25 MPa。

5) 用染料分散棕黄 SE-2GL 在超临界 CO₂ 体系中染色的最佳工艺为:染色温度100 °C、时间40 min、压力20 MPa。 FZXB

参考文献:

- [1] Rita M, De Giorgi . Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂ [J] . *Dyes and Pigments* , 2000 , 45 : 75 - 79 .
- [2] 张珍 , 于志成 , 林鹤鸣 . 超临界二氧化碳对涤纶纤维结构和性能的影响 [J] . *丝绸* , 2004 (3) : 34 - 36 .
- [3] 余志成 , 林鹤鸣 , 张珍 . 涤纶织物在超临界二氧化碳中的染色性能研究 [J] . *纺织学报* , 2004 , 25 (4) : 18 - 20 .
- [4] 韩凤山 . 合成纤维产业现状和未来发展方向 [J] . *合成纤维工业* , 2006 , 29 (6) : 32 - 35 .
- [5] 林春绵 , 宋赛赛 , 周红艺 , 等 . 锦纶在超临界二氧化碳中的染色研究 [J] . *印染* , 2006 (7) : 1 - 3 .
- [6] 宋心远 , 沈煜如 . 新型染整技术 [M] . 北京 : 中国纺织出版社 , 1999 : 251 - 256 .
- [7] 钱红飞 , 张芳 . 聚乳酸纤维分散染料染色性能的研究 [J] . *纺织学报* , 2005 , 26 (1) : 13 - 16 .
- [8] 陆同庆 , 龙家杰 , 程安康 , 等 . 超临界二氧化碳流体中分散染料的溶解性研究 [J] . *印染* , 2005 (10) : 21 - 24 .
- [9] Saus W , Knittel D , SchoUmeyer E . Dyeing of textile in supercritical carbon dioxide [J] . *TRJ* , 1993 , 63 (3) : 135 .