

分散染料在超临界 CO₂ 中上染涤纶的研究

侯爱芹 戴瑾瑾

(东华大学国家染整工程技术研究中心,上海,200051)

摘 要:通过对分散蓝 79 在超临界 CO₂ 体系中上染涤纶的动力学研究,得出染料在该体系中不同温度条件下对涤纶纤维的扩散系数及染料在纤维中扩散的表现活化能。

关键词:分散蓝 79 超临界 CO₂ 染色动力学 扩散系数 表现活化能

中图分类号:TS 193.638 文献标识码:A 文章编号:0253-9721(2004)05-0017-03

染料上染纤维的过程是一种分子运动,在上染过程中,染料随着流体的流动到达扩散边界层后,依靠这种分子运动通过扩散边界层,在纤维表面发生吸附,进而向纤维内部扩散^[1-3]。染料在纤维内部的扩散比较缓慢,染色过程中的控制步骤,对上染速率往往起决定性的作用。尽管超临界 CO₂ 体系具有扩散系数大、粘度小、易于传质的优点,但理论分析和实验^[4-6]都证明将一种物质通过超临界 CO₂ 流体传输到另一固体中,控制步骤仍然是溶质在固体里的扩散速率,超临界 CO₂ 流体的传质阻力与染料在纤维中的扩散速率相比,可以忽略不计。事实上超临界 CO₂ 流体对纤维结构也会有一定影响,从而影响染料的扩散,因此,研究染料在超临界 CO₂ 流体中的染色动力学,对研究染色过程具有重要指导意义。

1 实 验

1.1 材 料

1.1.1 涤纶机织物 经纬丝规格为 11.1 tex (100 D),经纬纱密度皆为 280~370 根/10 cm,面密度为 60 g/m²,经前处理加工。

1.1.2 染 料 分散蓝 79,纯染料。

1.1.3 化学试剂 丙酮(分析纯),氯苯(化学纯),苯酚(分析纯)。

2.2 设 备

超临界 CO₂ 流体染色设备,由东华大学国家染整工程技术研究中心研制。

2.3 方 法

取布样 16 g 左右,缠绕在不锈钢的芯轴上,将芯轴装在染色釜内,把染色釜密封好。称取一定量的染料放在染料釜内并密封,再打开电源进行染色。

实验条件:压力为 20 MPa;温度为 80、90、100、110、120、130 ℃。分别在 5、10、15、20、25、30、35、40、

45、60、90 min 等时间内对涤纶织物进行超临界 CO₂ 染色,染色后测定纤维上的染料量。

2 结果与讨论

2.1 染料的上染速率曲线

分散蓝 79 在 20 MPa 不同温度条件下染色一定时间,得到染料不同温度条件下的上染情况,见图 1。

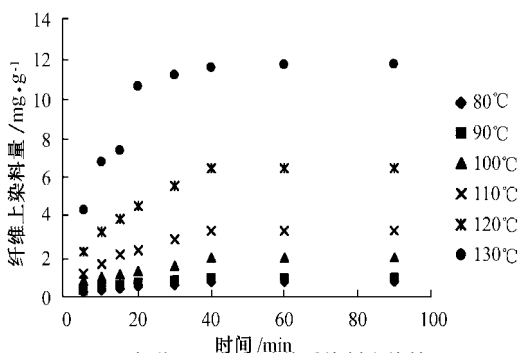


图 1 超临界二氧化碳体系染料上染情况

由图 1 看出,在染色初期,随着染色时间的延长,纤维上的染料量逐渐增加。但 60 min 后,继续延长染色时间,纤维上的染料量基本上保持不变,即上染达到平衡。

在以超临界 CO₂ 为介质染色时,在 80 ℃的条件下染料就可以上染涤纶织物。因为 CO₂ 流体对涤纶纤维的增塑作用比水对涤纶纤维的增塑作用大^[7-10]。当改变染色温度时,在超临界 CO₂ 介质中,染料的上染量随温度的上升而提高,温度在 110 ℃以上,上染量增加较快。

2.2 染料在纤维中的扩散性能

染料的扩散系数是描述染料上染性能的一个重要参数,是染色动力学研究的重要内容。由于研究体系使用的染料大大过量,超临界 CO₂ 流体连续循

环,因此,染浴近似无限染浴,染料从周围扩散进纤维内部,染料扩散的微分方程^[1,11]为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{z}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (1)$$

式(1)中 D 为染料在纤维中的扩散系数, c 为染料在纤维中的浓度, r 为纤维半径, t 为染色时间。

Crank 解菲克方程(1)得到 t 时间内上染在纤维上的染料浓度 c_t 和平衡上染浓度 c_∞ 、扩散系数 D 的关系为:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left[-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2 t}{r^2} \right] \quad (2)$$

式(2)中 c_t 为染色时间 t 时上染到纤维上的染料浓度, c_∞ 为染色平衡时纤维上的染料浓度, m 为正整数。

按照假设,染色时间为较短,如处于染色初期,染料还未大量向纤维内部扩散,则式(2)可简化为:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3)$$

在一定温度下,特定染料平衡上染浓度 c_∞ 为一常数,即:

$$c_t = D\sqrt{t} \quad (4)$$

式(4)中 D 为表观扩散系数。以 c_t 对 $t^{1/2}$ 作图得一直线,斜率为表观扩散系数。图2为超临界二氧化碳体系染料的上染量与 $t^{1/2}$ 的关系,由图2得出超临界 CO_2 介质中进行染色时不同温度下的表观扩散系数见表1。

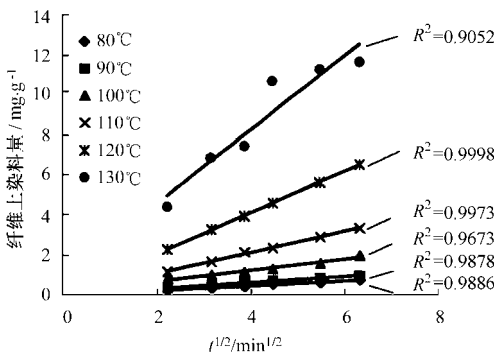


图2 超临界二氧化碳体系染料的上染量与 $t^{1/2}$ 的关系

表1 超临界 CO_2 体系中染色染料在纤维中的表观扩散系数

温度(°C)	表观扩散系数 D
80	0.1222
90	0.1433
100	0.2716
110	0.5232
120	1.0190
130	1.8385

从表1看出,在超临界 CO_2 介质中从 80°C 到 130°C ,染料在纤维中的表观扩散系数随着温度的升高逐渐增大。

2.3 染料扩散表观活化能

染料扩散进入纤维,需要有足够的能量,即扩散活化能。因此,扩散活化能的高低极大地影响染料向纤维内扩散的难易程度。根据 Arrhenius 方程,扩散系数和扩散活化能的关系^[11,12]为:

$$\ln D_t = -\frac{E}{RT} + \ln D_0 \quad (5)$$

式中 D_t 为温度 T 时的扩散系数, D_0 为常数, E 为扩散活化能,即染料扩散的能阻。以 $\ln D_t$ 对 $1/T$ 作图,其斜率为 $-E/R$ 。图3中表示超临界 CO_2 介质中 $\ln D_t$ 与 $1/T$ 的关系。

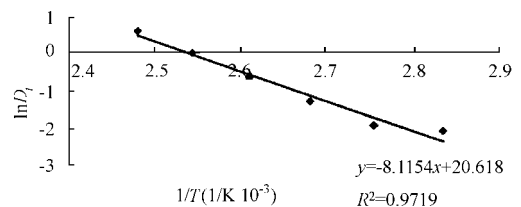


图3 超临界二氧化碳介质中 $\ln D_t$ 与 $1/T$ 的关系

从图3可知 $-E/R = -8.1154$,求得 $E = 67.4714$ 。说明超临界 CO_2 介质中分散蓝79在涤纶纤维中扩散的表观活化能为 67.47 J/mol 。

3 结论

通过对分散蓝79在超临界 CO_2 流体中上染涤纶的动力学研究,得出染料在该体系中不同温度条件下对涤纶纤维的扩散系数。根据 Arrhenius 方程求得分散染料在超临界 CO_2 体系中扩散的表观活化能为 67.47 J/mol 。

参考文献

- 王菊生等.染整工艺原理(第三册).北京:纺织工业出版社,1984.
- Ander P. et al. Principles of Chemistry Macmillan Co., N. Y. 1965: 633.
- 高敬标译.染色和印花过程中的吸附和扩散.北京:纺织工业出版社,1985.
- J von Schnitzler et al. Mass Transfer in Polymers in a Supercritical CO_2 - Atmosphere. J. Supercrit. Fluids, 1999(16): 81.
- Isao Tabata et al. Relationship Between the Solubility of Disperse Dyes and the Equilibrium Dye Adsorption in Supercritical Fluid Dyeing. Coloration Technology, 2001(117): 346.
- Alan Johnson. The Theory of Colouration of Textile, 2nd. Bradford, Society of Dyers and Colourists, 1995.
- W Saus et al. Dyeing of Textile in Supercritical Carbon Dioxide. Text.

- Res .J . ,1993(3) :135 .
- 8 D Knittel et al . Angew . Makromol . Chem . ,1994(218) :69 .
- 9 M J Drews et al . An Investigation of the Effects of Temperature and Pressure Ramping on Shade in the Stock Dyeing of PET with Supercritical CO₂ ,Part I :Dyeing at Constant T&P . Book of Papers , AATCC Int . Conf . Exhib . , Nashville , USA ,1996 :360 .
- 10 P L Beltrame et al . Morphological Changes and Dye Uptake of Poly(ethylene terephthalate) and 2 ,5- cellulose Diacetate Immersed in Supercritical Carbon Dioxide . Dyes and Pigment ,1998(1) :35 .
- 11 陈水林译 .染色理论化学(上册) .北京 :纺织工业出版社 ,1981 .
- 12 张壮余等 .染料应用 .北京 :化学工业出版社 ,1991 .