

文章编号 : 0253-9721 (2006) 06-0047-04

# 分散蓝 79 在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解特性及染色行为

余志成, 林鹤鸣

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

**摘 要** 设计了一种测定超临界 CO<sub>2</sub> 中分散染料溶解度的新方法, 并对分散蓝 79 的溶解度进行了测定; 分析了系统温度、压力对溶解度的影响以及与染色  $K/S$  值的关系。实验结果表明, 分散蓝 79 在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度随系统温度的提高而下降, 随系统压力的提高而增加; 聚酯织物的  $K/S$  值在实验范围内随系统温度、压力的提高而增加, 而与染料溶解度的相对大小无关; 分散蓝 79 在 130 °C、22 MPa、循环速率较低的超临界 CO<sub>2</sub> 流体中, 易发生部分熔融现象, 原因是高压降低了分散染料的熔点。

**关键词** 超临界 CO<sub>2</sub>; 溶解度; 分散蓝; 聚酯织物;  $K/S$  值

中图分类号: TS193.21 文献标识码: A

## Solubility and dyeing performance of disperse blue 79 in supercritical carbon dioxide

YU Zhi-cheng, LIN He-ming

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education,  
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** A new method of measurement for solubility of disperse dyes in supercritical carbon dioxide was designed and the solubility of disperse blue 79 was measured. The effect of temperature and pressure of supercritical carbon dioxide on the solubility of the dye and the relationship between solubility and  $K/S$  value has been also investigated. The results of experiments indicate the solubility of C.I. disperse blue 79 decreases with increasing of the temperature and increases when increasing pressure. The  $K/S$  value of the polyester fabrics increases when increasing the temperature or the pressure, which have nothing to do with the solubility of the dye. It was observed that C.I. disperse blue 79 partially melted in the condition of 130 °C, 22 MPa and slowly circulation due to high pressure, which lowers the melting point.

**Key words** supercritical CO<sub>2</sub>; solubility; disperse blue; polyester fabric;  $K/S$  value

超临界流体中分散染料的溶解度可采用静态法和动态法进行测定。文献[1~3]指出当染料未能形成良好的循环时, 静态法测试难以判断染料是否真正处于平衡状态。而动态法测试时由于流体处于动态, 准确性相对较高。文献[4]认为分散染料在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度约为  $10^{-4} \sim 10^{-7}$  mol 染料/mol CO<sub>2</sub>, 与水浴基本相当。本文设计了一种在超临界 CO<sub>2</sub> 中测定分散染料溶解度的新方法, 对分散蓝 79 在 60~130 °C、1.4~22 MPa 条件下的溶解度进行了测试,

并对上述条件下聚酯织物染色的  $K/S$  值进行了分析探讨, 取得了一些有意义的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

聚酯平纹织物 (62.89 g/m<sup>2</sup>)、液态 CO<sub>2</sub> (99.9%)、分散蓝 79、丙酮 (AR)。

收稿日期: 2004-12-20 修回日期: 2005-08-22

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (200071)

作者简介: 余志成 (1964-), 男, 汉, 教授。主要研究领域为纺织材料染整新技术。

## 1.2 仪器

超临界流体试验仪、S22PC 分光光度计、SF600 PLUS 计算机测色配色仪、JEOL JEM 5610LV 型扫描电镜。

## 1.3 方法

### 1.3.1 溶解度测试装置及方法

超临界流体染色实验装置见文献[5],溶解度测试装置如图 1 所示。将过量染料放入染料釜内,织物置于染色釜中,开启或关闭相应的阀门,使  $\text{CO}_2$  流体在相应的回路中循环,循环泵频率为 13 Hz,平衡时间为 180 min。当染料达到溶解平衡后,关闭相应的阀门 g (连接染色釜) 和 h (连接循环泵)。将溶解度泵的手柄向前推进,  $\text{CO}_2$  流体及溶解其中的染料随之流入锥形瓶(内装丙酮溶液),并用丙酮清洗、回收截留在回压阀及出口细管内的染料,定容,在分光光度计上测量其吸光度,在标准曲线上读出染料的浓度。排出的  $\text{CO}_2$  体积可从溶解度泵上读出,即可计算出分散染料的溶解度。

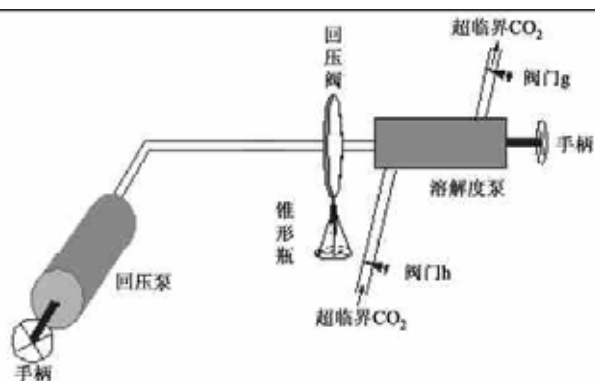


图 1 分散染料溶解度测量示意图

### 1.3.2 织物表观染色深度 $K/S$ 值的测定

在测色配色仪上测试织物的  $K/S$  值,采用 D65 光源,观察角  $10^\circ$ ,其大小用 Kubelka-Munk 公式来计算,即  $K/S = (1 - R)^2 / 2R$ ,  $R$  为最大吸收波长处的反射率。

### 1.3.3 扫描电镜观察

染料用 Pt 作表面涂层喷射,置于扫描电镜可旋转的样品台上,在 20 kV 的加速电压下进行扫描,观察染料的状态,并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解度测量原理

超临界状态下染料溶解度测量的关键技术是保

持测量过程中容器内部压力的恒定以及降压过程中染料的截留。因此,在溶解度泵外设置了一个回压装置,如图 1 所示。回压阀中装有一个耐高压聚合物膜片,膜片的两侧分别承受来自回压泵和溶解度泵的压力。当回压泵压力大于溶解度泵压力时,膜片被挤压在溶解度泵的出口上,不会有  $\text{CO}_2$  流体流出。当溶解度泵压力大于回压泵压力时,膜片被压向回压泵一侧,在膜片和溶解度泵出口之间形成空隙,  $\text{CO}_2$  流体经回压阀下面的细管流入装有丙酮溶液的锥形瓶中,染料溶解在丙酮溶液中。排出的  $\text{CO}_2$  流体体积可从溶解度泵上读出,截留在回压阀及出口细管内的染料用丙酮清洗回收。

### 2.2 系统温度与压力对溶解度的影响

系统温度对分散蓝 79 在超临界  $\text{CO}_2$  中溶解度的影响如图 2 所示。由图 2 可知,在保持压力不变的情况下,分散蓝 79 的溶解度随着系统温度升高而降低。这是因为当压力恒定时,超临界  $\text{CO}_2$  流体的密度随温度提高而降低。同样在系统温度保持不变的情况下,系统压力增加,流体的密度增加,溶解度也随之提高。

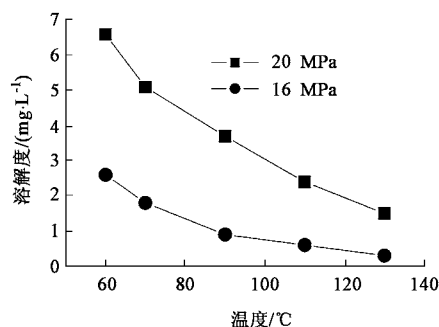


图 2 系统温度对分散蓝 79 溶解度的影响

系统压力对分散蓝 79 在超临界  $\text{CO}_2$  中溶解度的影响如图 3 所示。由图 3 可见,温度恒定,分散蓝 79 的溶解度随系统压力的增加而升高。原因在于等温升压,导致超临界  $\text{CO}_2$  密度增大,染料的溶解度相应提高。

### 2.3 溶解度与染色织物 $K/S$ 值的关系

对分散蓝 79 进行溶解度测试的同时,将一块聚酯织物放入染色釜,考察染料溶解度的高低与织物表观深度  $K/S$  值之间的关系,结果见图 4,5。

在超临界  $\text{CO}_2$  流体中,晶体染料、流体相中溶解状态的染料与纤维上的染料之间存在着动态平衡。虽然分散染料在超临界流体中的溶解度不是太

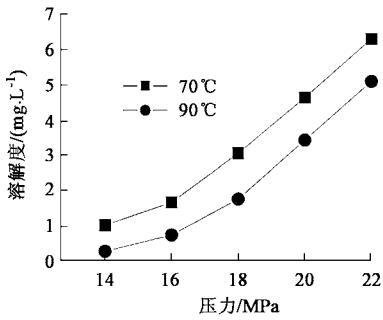


图 3 系统压力对分散蓝 79 溶解度的影响

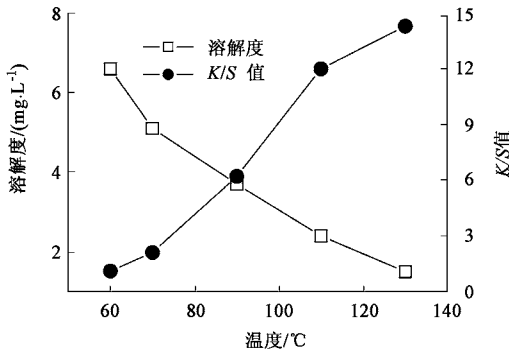


图 4 系统温度对分散蓝 79 溶解度和 K/S 值的影响 (20 MPa)

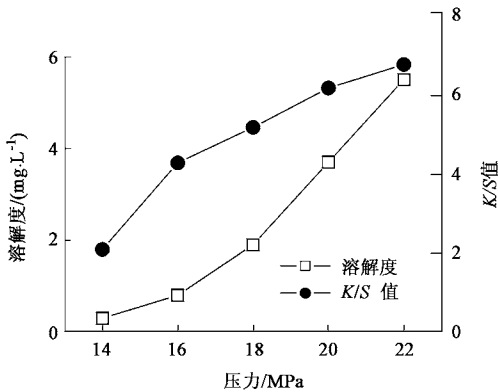


图 5 系统压力对分散蓝 79 溶解度和 K/S 值的影响 (90 °C)

大,但是随着溶解状态的分散染料不断上染纤维,原来的溶解平衡受到破坏,染料晶体会继续溶解.吸附到纤维表面,扩散进入纤维内部,直至达到染色平衡。

如图 4 所示,等压升温,染料溶解度虽有所降低,但是染色织物的 K/S 值却不断增加。这是由于随温度升高,染料分子的热运动加快,纤维无定形区大分子链的活动增强,瞬时孔穴增加,有利于染料分子向纤维内部扩散,使织物上染料量增加, K/S 值提高。

从图 5 看出,等温升压,染料溶解度升高,染色

织物 K/S 值也升高。这是因为随着系统压力的提高,流体的密度增加,对聚酯纤维的增塑作用增加,纤维无定形区大分子链的活性增强,瞬时孔穴增加,有利于染料分子向纤维内部扩散,使织物上染料量增加。

所以,在本文的实验温度、压力范围内,用分散蓝 79 染色的织物的 K/S 值随系统温度、压力的增加而提高,而与染料溶解度的相对大小无关。

### 2.4 分散蓝 79 的晶型变化

图 6 为分散蓝 79 在超临界 CO<sub>2</sub> 处理前后的 SEM 照片。图 6(a)是未经处理的照片,染料外观呈不规则米粒状。经 130 °C, 22 MPa 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 60 min 后(循环泵频率 12.6 Hz),染料呈现细棒状结晶,见图 6(c);而在相同压力 22 MPa、温度为 110 °C 条件下处理,染料稍有棒状结晶的趋势,见图 6(b),与未处理染料相比改变不大。可见细棒状染料晶体的形成与系统温度的提高密切相关。

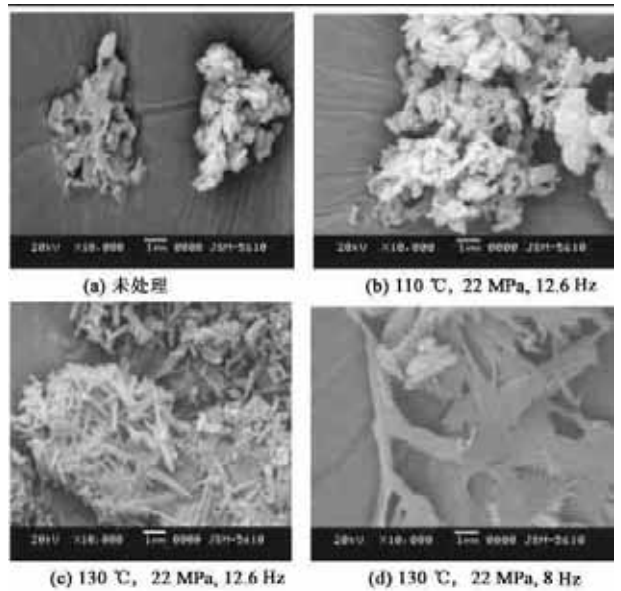


图 6 超临界 CO<sub>2</sub> 处理前后分散蓝 79 的 SEM 照片 (× 10 000 倍)

保持图 6(c) 温度、压力不变,循环泵频率从 12.6 Hz 下降到 8 Hz,则仍见有细棒状染料晶体析出,而且大部分染料粘结在一起,如图 6(d) 所示,这可能是部分染料在超临界 CO<sub>2</sub> 中熔融所致。

上述现象以聚酯织物染色过程中出现的色点加以证明:当流体循环速率较低时(循环泵频率为 8 Hz),织物表面会出现一些大小不一的色点,这是由于超临界流体在较高的压力下会降低染料的熔点,因此分散蓝 79 在接近熔点(144 °C)、循环速率

较慢的条件下产生了熔融,熔融的染料粘附在纤维表面,势必产生色点<sup>[6]</sup>。而当流体循环速率较快时(循环泵频率12.6 Hz),织物表面未见色点产生。

### 3 结 论

1)设计了一种测量超临界 CO<sub>2</sub> 中分散染料溶解度的新方法。

2)分散蓝 79 的溶解度随系统温度的提高而降低,随系统压力的增加而提高。

3)在实验范围内,聚酯织物的  $K/S$  值随染色温度、压力的提高而增加,而与分散染料溶解度的相对大小无关。

4)分散蓝 79 在130 °C、22 MPa、循环速率较低的超临界 CO<sub>2</sub> 流体中,发生了部分熔融现象,是由高压降低了分散染料的熔点所致。

FZXB

### 参考文献:

- [ 1 ] 胡望明,冯耀声,楼凡.织物的超临界 CO<sub>2</sub> 介质染色初探[J]. 印染,1995,(5):12-14,25.
- [ 2 ] Lee J W, Min W P, Bae H K. Measurement and correlation of dye solubility in supercritical carbon dioxide [ J ]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 179:387-394.
- [ 3 ] Guzel B, Akgerman A. Solubility of disperse and mordant dyes in supercritical CO<sub>2</sub> [ J ]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1999, 44(1):83-85.
- [ 4 ] Bach E, Cleve E, Schuttken J, et al. Correlation of solubility data of azo disperse dyes with the dye uptake of PET fibers in supercritical carbon dioxide [ J ]. Coloration Technology, 2001, 117(1):13-18.
- [ 5 ] 余志成,林鹤鸣,张珍.预定型对涤纶纤维在超临界二氧化碳中收缩性能的影响 [ J ]. 纺织学报, 2004, 25(3):16-18.
- [ 6 ] Draper S L, Montero G A, Smith B, et al. Solubility relationships for disperse dyes in supercritical carbon dioxide [ J ]. Dyes and Pigments, 2000, (45):177-183.