

超临界二氧化碳流体染色工程化研究进展

郑环达¹, 郑禹忠³, 岳成君², 韩建国³, 郑来久^{1*}

(1. 大连工业大学 辽宁省清洁化纺织重点实验室, 辽宁 大连 116034; 2. 中昊光明化工研究设计院有限公司, 辽宁 大连 116031; 3. 中昊(大连)化工研究设计院有限公司, 辽宁 大连 116023)

摘要: 介绍了超临界 CO₂ 流体基本性质; 综述了近年来国内外在超临界 CO₂ 流体工程化染色装备系统、工程化染色工艺技术和专用染料三方面的最新研究进展。结果表明: 经过多年发展, 适用于散纤维、筒纱、织物的超临界 CO₂ 流体工程化染色装备开始逐步推向市场, 并可通过智能安全联锁系统保障装备的安全运行; 聚酯纤维材料超临界 CO₂ 流体染色工程化染色工艺技术日趋成熟, 已经在世界范围内进行了初步生产应用; 但天然纤维超临界 CO₂ 流体染色专用染料仍存在色牢度差, 易于造成设备腐蚀等问题。指出超临界 CO₂ 流体染色专用商品化染料体系建立、超临界 CO₂ 流体染色装备工业放大设计和超临界 CO₂ 流体染色工艺放大效应是该项技术产业化应用进程中应着力解决的关键问题。

关键词: 超临界 CO₂; 装备; 染料; 染色; 工艺; 研究进展

中图分类号: TS193 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 09-1449-09

Research Progress on Engineering Technology of Supercritical Carbon Dioxide Fluid Dyeing

ZHENG Huan-da¹, ZHENG Yu-zhong³, YUE Cheng-jun², HAN Jian-guo³, ZHENG Lai-jiu^{1*}

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory of Ecological Textile, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China; 2. Zhonghao Guangming Research & Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Dalian 116031, Liaoning, China; 3. Zhonghao (Dalian) Research & Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Basic properties of supercritical CO₂ fluid was introduced. Recent research advances of engineering apparatus system, engineering dyeing procedure and special dyes in supercritical CO₂ fluid were reviewed at home and abroad. The results show that after many years of development, supercritical CO₂ fluid engineering dyeing apparatus for fibers, bobbins and fabrics have been gradually put into the market, which can guarantee the safe operation by employing an intelligent security interlock system. Engineering dyeing procedure technology for polyester in supercritical CO₂ fluid becomes more and more mature, and has been made initial production applications worldwide. However, special dyes for natural fibers dyeing in supercritical CO₂ fluid still have the problems of poor color fastness and are easy to cause equipment corrosion. At last, the problems that should strive to solve in the industrialization of supercritical CO₂ fluid dyeing were put forward, including the establishment of special commercial dye system for supercritical CO₂ fluid dyeing, the industrial amplification design of supercritical CO₂ fluid dyeing apparatus and the amplification effect of supercritical CO₂ fluid dyeing procedure.

Key words: supercritical CO₂; apparatus; dye; dyeing; procedure; research progress

Foundation items: Group Project of Liaoning Provincial Department of Education (2016J003); China Postdoctoral Science Foundation (2017M611420)

中国是世界上规模最大的纺织服装生产、消费和出口国, 纺织染整行业是纺织工业中最重要

的行业之一。根据中国印染行业协会统计数据显示, 全国印染企业数量超过 2300 家, 印染布年产量高达

收稿日期: 2017-08-22; 定用日期: 2017-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170688

基金项目: 辽宁省协同创新群体专项 (2016J003); 中国博士后基金面上项目 (2017M611420)

作者简介: 郑环达 (1987—), 男, 讲师, 博士。联系人: 郑来久 (1956—), 男, 教授, 电话: 0411-86323511, E-mail: fztrwx@dlpu.edu.cn。

467.21 亿米以上,加工能力位居世界首位。但印染过程中需消耗大量的水、能源和化学助剂,带来了巨大的水资源消耗和严重的排放污染问题。实施低资源消耗的清洁生产和资源的循环利用,减少甚至消除对水体环境和大气环境的污染,是纺织染整行业科技进步的主要方向。超临界 CO₂ 流体染色技术主要利用超临界状态下的 CO₂ 溶解非极性或低极性染料对纤维材料进行染色,与水介质染色过程相比,超临界 CO₂ 流体染色全过程无水,CO₂ 无毒、不易燃烧、价格低廉,染料和 CO₂ 可循环使用,零排放无污染,并具有上染速度快、上染率高的优势,充分体现了清洁化、绿色化、环保化的现代加工理念^[1-2]。本文对超临界 CO₂ 流体工程化染色装备系统、超临界 CO₂ 流体染色工艺及专用染料开发等方面的最新研究进展进行评述,并对超临界 CO₂ 流体染色技术的发展方向给予了展望。

1 超临界 CO₂ 流体

超临界流体的形成过程是指在临界温度 (T_c) 以上,液态和气态共存,两者之间存在一个明显的界面;随着温度升高,压力增大,液态与气态间的界面逐渐模糊,当达到临界压力 (P_c) 以上时,液态与气态之间的界面彻底消失,以新的流体状态存在,即为超临界态^[3]。所以通常当物质的温度和压力高于其临界温度和临界压力时转变为超临界流体。工业技术中常见的超临界流体有 CO₂、NH₃、C₂H₄、C₃H₈、C₃H₆、H₂O 等。超临界流体呈现既不同于气体,也不同于液体的独特物理化学性质,具体列于表 1。

表 1 气体、液体与超临界流体性能

Table 1 Properties of gas, liquid and supercritical fluid

物理性能	气体	超临界流体	液体
测试条件	1.01325 kPa, 15~30 °C	T_c, P_c	15~30 °C
密度/(g/cm ³)	$6 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$	0.2~0.5	0.6~1.6
黏度/(Pa·s)	$1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$
扩散系数/(cm ² /s)	0.1~0.4	7×10^{-4}	$2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5}$

如表 1 所示,超临界流体密度与液体近似,具有与液体相似的溶质溶解性;黏度与气体近似,表现出类似气体易于扩散的特点,有利于向基质的渗透扩散^[4]。

经典的 CO₂ 模型一般认为 CO₂ 分子中的碳原子采用 sp 杂化轨道与氧原子成键,碳原子的两个 sp 杂化轨道分别与两个氧原子的 p 轨道生成两个 σ 键,碳原子上两个未参加杂化的 p 轨道与 sp 杂化轨道垂

直,并且从侧面同氧原子的 p 轨道分别肩并肩地发生重叠,生成三中心四电子的离域大 π 键,从而缩短了碳原子与氧原子的间距,使得 CO₂ 中的 C=O 具有一定程度的三键特征,这种杂化轨道使得 CO₂ 分子十分稳定^[5]。另外,CO₂ 分子由两个极性较强的 C=O 键组成,由于所有原子位于同一直线上,偶极矩为零,为非极性分子。上述特征使得 CO₂ 化学性质较为稳定,具有不易燃烧或爆炸等特点,成为最为常用的纺织材料染色用超临界流体 ($T_c = 31.10$ °C, $\rho_c = 466.50$ kg/m³, $P_c = 7.37$ MPa)。

对于超临界 CO₂ 而言,流体临界点的发散或反常性会在超临界状态中得到持续,并呈衰减趋势。在临界点 ρ_c 和 T_c 时,等温压缩率为无限大,但随着 T/T_c 值的增加,它将逐渐下降。在 $1 < T/T_c < 1.2$ 范围内,等温压缩率值较大,说明压力对密度变化比较敏感,即适度地改变压力就会导致超临界 CO₂ 流体密度的显著变化。在此基础上调节染料在超临界 CO₂ 流体相中的溶解行为,使得单分子染料大分子逐渐靠近纤维界面,通过自身扩散作用接近并完成对纤维的吸附,从而快速地扩散到纤维孔隙中,实现纤维染色^[4]。

2 超临界 CO₂ 流体工程化染色装备系统

超临界 CO₂ 染色过程中,存储于气体贮罐内的液态 CO₂ 首先通过加压系统升压至临界压力以上,再经由供热系统将高压 CO₂ 加热至临界温度以上,以将其转变为超临界状态;超临界状态下,CO₂ 先在染料釜内溶解染料,随后携带染料大分子在染色釜内上染待染纤维材料,实现无水染色;染色结束后,超临界 CO₂ 流体经减压、降温后气化,使得未上染染料析出并留存在分离釜中;气态 CO₂ 通过冷凝器液化为液态流体后返回贮罐,完成整个染色过程^[6-8]。基于上述染色原理而研发的超临界 CO₂ 流体染色装备主要包括九大系统,分别为气体存贮系统、加压系统、供热系统、染色循环系统、分离回收系统、制冷系统、仪表系统、安全保护系统及辅助系统。与传统水介质染色过程相比,超临界 CO₂ 流体染色装备为无水闭路循环式,可实现染料和 CO₂ 的循环使用,并避免了废水及废气排放。

2.1 国外超临界 CO₂ 流体工程化染色装备研究

德国西北纺织研究中心 (DTNW) 最早对超临界 CO₂ 流体染色装置进行了研发。为了探索涤纶纤维制品超临界流体无水染色的可行性,1989 年 DTNW 研制了首台静态超临界 CO₂ 流体染色实验装置,主要包括一个 400 mL 的高压釜体和一个可搅拌经轴。1991 年,DTNW 与德国 Jasper 公司合作开发

了配有染液搅拌装置的超临界 CO₂ 流体染色样机, 该装置的染色釜容积为 67 L, 可用于筒纱染色实验^[1]。1995 年, DTNW 又和高压容器生产企业 Uhde 公司合作, 开发了染色釜容积为 30 L 的超临界 CO₂ 流体染色设备, 利用循环泵带动染液循环, 实现了动态染色; 并配备了 CO₂ 回收循环系统, 可以完成气体回收; 采用该装置进行循环染色获得了与水介质染色相当的染色效果, 由此引发了印染行业的广泛关注, 世界各国纷纷展开研究以推动超临界 CO₂ 流体染色技术的工程化。

日本在亚洲较早地开展了超临界 CO₂ 流体染色技术的探索研究。2001 年, 福岡大学成功开发了超临界流体染色设备 (40 L); 随后, 福岡大学、冈山县工业技术设计研究所和豊和株式会社又联合研制了 400 L 生产型超临界流体染色设备^[8]。阪上制作所株式会社也先后开发了染色槽容积为 3.3 L 的 HVI-SC 型非水染色试验机与 100 L 超临界流体成衣染色设备。2004 年, 福井大学在日本政府资金支持下推进超临界流体商业化染色装备 (350 L) 的研究

开发工作, 该装置最高设计压力为 30 MPa, 最高设计温度为 180 °C, 但由于染色匀染性和装备换色清洗等问题有待解决, 仍未完全满足工程化染色加工需要^[9]。

2008 年, 荷兰 DyeCoo Textile Systems B.V. 成立, 专门从事涤纶生产型超临界染色设备的生产制造。其推出的 Dyeox 2250 系列超临界 CO₂ 流体染色样机, 具有 3 个染色釜体, 设计温度为 -10~130 °C, 设计压力 0~30 MPa, 装载量可达 150~180 kg^[9]。2010 年, 泰国 Yeh 集团公司引进了 DyeCoo 公司 150 磅生产型超临界 CO₂ 流体染色设备, 并在随后与 Nike 的合作中, 开发了奥运会马拉松比赛服。2013 年, DyeCoo 公司的染色设备在台湾福懋兴业股份有限公司、远东新世纪股份有限公司、儒鸿企业股份有限公司得到应用, 主要进行成衣面料的无水染色生产。2016 年, 新一代 DyeOx 超临界 CO₂ 流体染色样机推向市场, 见图 1, 每个染色釜体装载量为 20~200 kg, 日均染色产量可以达到 4000 kg, 进一步加快了超临界流体无水染色工程化进程。



图 1 DyeOx 超临界 CO₂ 流体染色样机

Fig. 1 DyeOx prototype of supercritical CO₂ fluid dyeing

2.2 国内超临界 CO₂ 流体工程化染色装备研究

为了解决中国纺织染整行业水资源消耗高、排放量大、环境污染严重等问题, 东华大学、大连工业大学、苏州大学等单位在国内也进行了超临界 CO₂ 流体染色技术研究, 分别研发了适用于超临界流体染色的小试及中试装备。2006 年, 东华大学开发了一台染色釜容积为 24 L 的生产型超临界 CO₂ 流体染色设备, 可以同时进行 5 个筒子纱的染色加工^[10]。作为中国超临界流体染色技术重点研究单位, 大连工业大学成功地对超临界 CO₂ 流体染色装备系统及关键设备进行了创新设计, 模拟染色装置内的流体流动, 建立了超临界流体染色装备的软件模拟过程, 提高了染色过程的安全性和稳定性^[11], 见图 2。

大连工业大学与中昊光明化工研究设计院有限公司合作, 在 2004 年研制出中国首台适于天然纤维

的超临界流体染色装置 (5 L); 2009 年, 研制出具有自主知识产权的超临界流体中试染色装置 (50 L) (图 2a); 2012 年, 改进型超临界流体染色装备在青海省西宁市和辽宁省阜新市进行了中试示范 (图 2b); 2015 年, 研制了中国首台千升规模的多元超临界流体染色装备系统, 并在福建省三明市实现了示范生产 (图 2c), 满足了散纤维、筒纱的工程化无水染色需要, 并形成了国际领先的核心知识产权^[4,12], 初步具备了超临界 CO₂ 流体染色技术工程化总承包能力。此外, 2007 年, 香港生产力促进局开发了容量为 30 kg 织物的超临界流体染色系统。2011 年, 苏州大学开发了单一染色釜达 180 L 的超临界 CO₂ 流体绳状匹染中试装备系统, 实现了高压染色釜中织物的绳状松式可控循环运动, 满足了织物的无水染色需要^[9]。



a—中试染色装置；b—改进型染色装置；c—多元染色装置

图 2 超临界 CO₂ 流体染色装备

Fig. 2 Supercritical CO₂ fluid dyeing apparatus

染色釜是超临界 CO₂ 流体染色装备系统中的核心设备，其先进性直接影响整套装备的工艺流程和性能水平，也与工程化推广应用进程直接相关^[13]。超临界 CO₂ 流体染色过程中，通常将待染纤维制品置于或缠绕在多孔支架或中心轴上，然后在染色釜内完成染色生产加工。然而，由于工程化生产过程中的待染产品包括散纤维、坯布、筒纱、毛球等多种形式，使得其外观结构具有明显差异，依靠一种染色釜体结构难以保证流体的均匀分布及高效传

质，从而对不同结构纺织品产生明显影响。依据待染纤维制品的外观结构特点，设计专用超临界流体染色釜体以实现不同结构纺织品的无水染色生产，是推动该项技术工程化应用的重点。基于超临界流体染色装备系统，近年来大连工业大学对专用染色釜体进行了独创性设计，先后发明了适于散纤维、坯布、成衣、筒纱、绞纱与毛球的超临界 CO₂ 流体专用染色釜^[9,14]，通过多元染色釜的连接配置，建立了超临界流体工程化染色装备平台，见图 3。

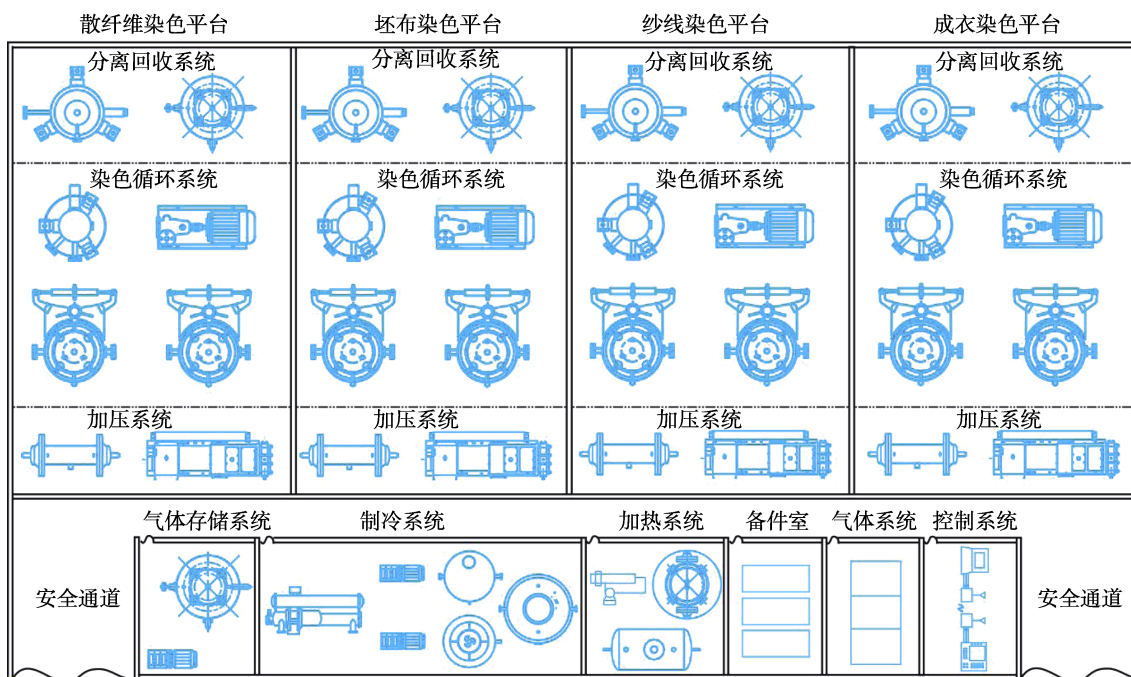


图 3 超临界 CO₂ 流体染色模块化装备平台布置图

Fig. 3 Modular equipment platform arrangement diagram of supercritical CO₂ fluid dyeing

为了保障工程化生产中的装置安全性，利用磁力循环泵代替柱塞泵解决了高温密封难题；研发了智能安全联锁系统，自动检测整套系统运行状况，并具有超压声光报警、自动停车、降压到零开盖联锁、升压前关门到位联锁等功能，最大限度地保证了装置的安全运行^[13]。

3 超临界 CO₂ 流体工程化染色工艺

CO₂ 是具有两个对称极性键的线性非极性分子，偶极矩为 0，极性介于正己烷和戊烷之间，独特的四极矩结构使得其对于低极性、小分子染料具有较好的溶解能力，从而在聚酯纤维材料染色方面

具有显著优势。同时, 超临界流体染色过程中, CO_2 分子易于进入纤维非晶区的自由体积, 可以提高部分分子链段的移动性; CO_2 的增塑性导致聚合物玻璃化转变温度降低 $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$, 增大了自由体积, 有利于染料分子向纤维内部的扩散转移, 可以改善聚合物的染色性能^[15]。近年来, 在诸多研究机构的科研攻关下, 聚酯超临界 CO_2 流体染色从实验室研究向着工程化应用不断迈进^[16]。Kraan^[17]等发现超临界 CO_2 流体染色时, 分散染料在涤纶纤维上的吸附遵循 Nernst 型吸附等温线, 呈现与水介质染色近似的热力学特征。Özcan^[18]等在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 和 30 MPa 的条件下进行了涤纶纤维对分散橙 30 的吸收行为研究, 结果表明染色 60 min 后符合拟二级动力学模型, 并遵循粒子扩散模型。Okubayashi^[19]等在配有循环系统的染色装置利用溶剂蓝 35、分散红 60 和分散黄 54 进行了涤纶超临界 CO_2 流体染色, 通过调整釜内的不锈钢网、循环染浴与流体释压, 可获得 $88\%\sim 97\%$ 的上染率。Elmaaty^[20]等采用 $2\%\sim 6\%$ 的亚联氨丙腈染料在超临界 CO_2 流体中对涤纶染色, 优化得出了其最优染色工艺为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 和 15 MPa ; 同时, 无水染色样品显示了良好的抗金黄色葡萄球菌与大肠杆菌性能。

郑来久^[14,21]课题组利用设计的散纤维染色架在 $80\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $17\sim 29\text{ MPa}$ 的条件下进行了涤纶散纤维超临界 CO_2 流体工程化染色实验, 见图 4。研究发现, 随着染色温度、压力 and 时间的增加, 纤维染色性能不断改善, 并得到了与水介质染色相当的耐水洗牢度和耐日晒牢度; 随后在自主研发的千升复式超临界 CO_2 流体染色装备中, 采用独创的内外染色工艺获得了匀染性与重现性良好的染色筒纱, 并将涤纶筒纱耐水洗、耐摩擦色牢度提高到了 4~5 级以上, 耐日晒色牢度达到 6 级以上^[9]。

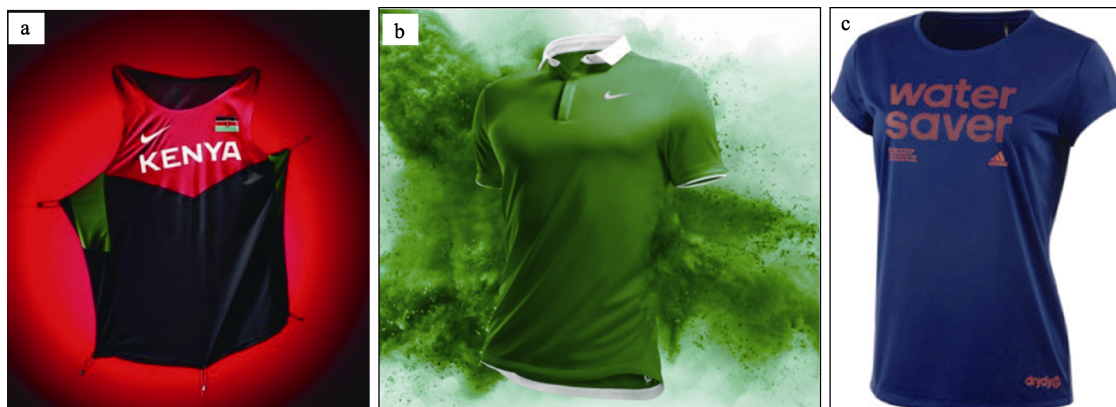
同时, 通过对比商品分散染料 153 及其原染料染色过程, 发现分散染料内的大量助剂对超临界 CO_2 流体染色存在显著影响; 随着染色温度的提高, 阴离子型磺酸盐分散剂易于造成染料晶粒聚集、晶型转变和晶粒增长, 从而降低了染料的传质性能与分散稳定性; 相同条件下, 分散红 153 原染料对涤纶纤维的超临界 CO_2 流体染色效果优于商品分散染料^[22]。

2012 年, Nike 与 DyeCoo 合作使用超临界 CO_2 流体染色技术为肯尼亚马拉松选手 Kirui 打造了奥运会马拉松比赛服 (图 5a), 减少了 50% 的化学品和能量使用。2013 年, Nike 推出第一款 ColorDry



图 4 散纤维、筒纱超临界 CO_2 流体染色产品

Fig. 4 Dyeing products of fibers and bobbins in supercritical CO_2 fluid



a—马拉松比赛服; b—再生聚酯 polo 衫; c—T 恤衫

图 5 聚酯超临界 CO_2 流体染色运动服饰

Fig. 5 Polyester sportswear of supercritical CO_2 fluid dyeing

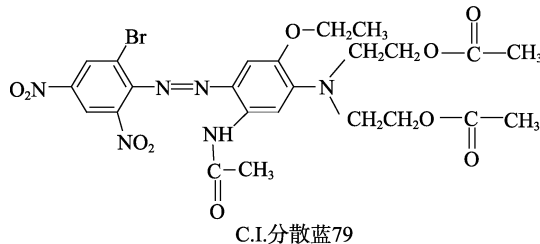
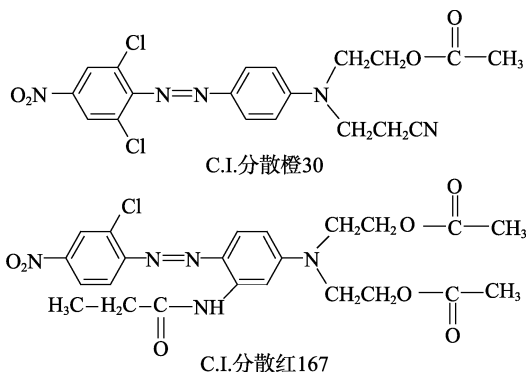
超临界流体无水染色再生聚酯 polo 衫 (图 5b), 有 6 种不同的颜色可供选择, 每件染色产品可以节省 30 L 水, 并避免了化学助剂添加。2012 年, Adidas 也使用 Yeh 集团的超临界 CO₂ 流体染色技术, 将水从染色过程中移出, 在精选男装、女装和童装的 2012 年秋/冬系列会上进行了应用, 并生产了超过 50000 件 T 恤衫(图 5c)。发展至今, 聚酯纤维材料超临界 CO₂ 流体染色工程化技术逐渐成熟, 并在世界范围内不断推进。此外, 尼龙、芳纶、丙纶等合成纤维超临界 CO₂ 流体染色也进行了实验室研究探索, 并显示出了一定可行性, 有望在未来实现中试应用^[23-28]。

4 超临界 CO₂ 流体工程化专用染料

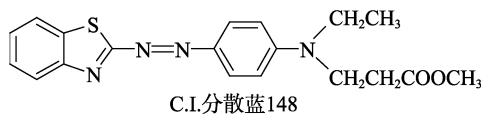
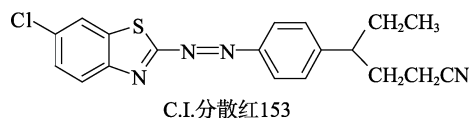
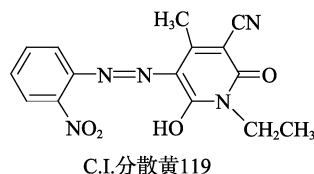
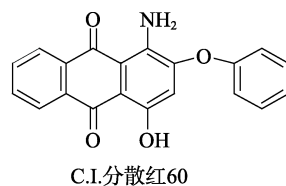
4.1 分散染料

低极性染料在非极性 CO₂ 流体中具有一定的溶解能力。在各类染料中, 分散染料结构简单, 水溶性低, 在染浴中主要以微小颗粒呈分散状态存在, 是用于合成纤维超临界 CO₂ 流体工程化染色的主要染料。分散染料以低分子的偶氮、蒽醌及杂环类衍生物为主, 其分子结构中不含—SO₃H、—COOH 等水溶性基团, 而具有一定数量的一OH、—NH₂、—NHR、—CN、—CONHR 等非离子极性基团, 赋予了染料对聚酯等合成纤维的染色能力^[29]。

基于超临界 CO₂ 流体染色技术的潜在应用价值, 20 世纪 90 年代 Ciba-Geigy 公司与 DTNW 签订合作协议, 开展超临界 CO₂ 流体染色专用分散染料研发工作。Ciba-Geigy 利用超临界 CO₂ 流体染色实验装置探索了其所有的重要分散染料, 特别是 Terasil 染料对涤纶的染色适应性。研究发现, 对于每一种色调领域, 均可得到几乎能够彻底竭染的染料; 并可通过选用合适的染料, 获得与传统高温法相同的染色效果^[30]。研究发现, 分散红 167、分散橙 30 和分散蓝 79 三原色分散染料在超临界 CO₂ 流体中染色的上染速率和提升力与水介质染色基本一致, 具有较好的配伍性; 在超临界 CO₂ 染色过程中, 纤维上的染料上染量略小于其单独染色时的上染量^[31], 3 种染料分子式如下所示:



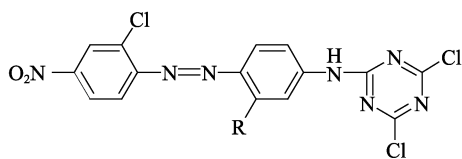
郑来久^[9]课题组采用分散红 60、分散蓝 79 和分散黄 119 染料进行了涤纶筒纱超临界 CO₂ 流体染色放大实验, 染色涤纶耐水洗色牢度达到 5 级, 耐摩擦色牢度达到 4~5 级以上, 耐日晒色牢度达到 5~6 级以上, 初步满足了工程化生产的需要。发展至今, 水介质染色过程中的分散染料均已进行了超临界 CO₂ 流体染色实验, 并已在聚酯纤维超临界 CO₂ 流体染色工程化生产上实现了部分应用。同时, 世界范围内的各大染料生产企业也已逐渐认识到这一清洁化染色加工技术的巨大应用前景, 纷纷展开超临界 CO₂ 流体染色专用分散染料的研究开发工作。其中, Huntsman 与 DyeCoo 在 2012 年签署了关于超临界 CO₂ 流体染色与整理产品的研发协议, 以加速无水染色染料与助剂的商品化开发。此外, 为了探索毛纤维染色用染料母体结构, 研究机构也进行了适用分散染料的筛选工作。结果显示, 在偶氮、噻唑、蒽醌/酰胺、荧光 (分散红 153, 分散蓝 148, 分散红 54, 分散蓝 183, 分散红 92, 分散黄 82) 等四类分散染料中, 分散红 153 和分散蓝 148 对羊毛纤维的上染率可达到 80% 以上, 并显示了良好的透染性和色牢度^[32]。分散红 60、分散黄 119、分散红 153、分散蓝 148 的分子结构如下所示:



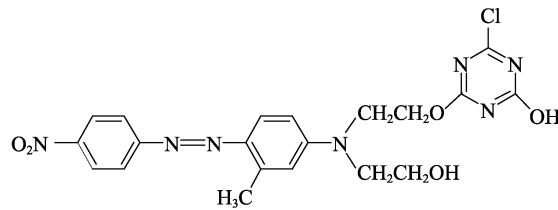
4.2 活性分散染料

天然纤维水介质染色过程中, 主要采用直接染料、活性染料和酸性染料等强极性染料进行染色。超临界 CO₂ 流体的低极性导致上述亲水性染料难以溶解, 不能满足天然纤维无水染色需要^[33-35]。Sawada^[36]等以全氟聚醚季铵盐衍生物形成的反相胶束系统, 在无助剂条件下将酸性红 52 溶解在超临界 CO₂ 中, 实现了羊毛纤维无水染色, 但该工艺存在着染色成本高、工艺复杂的问题, 限制了其大规模工业化应用。因此, 展开天然纤维超临界 CO₂ 流体染色专用染料研究, 以拓宽该项技术的应用范围, 是超临界 CO₂ 流体染色技术的研究重点^[37-40]。

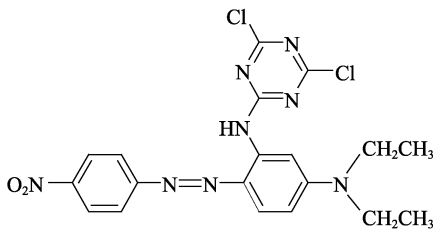
为了实现纤维素纤维和蛋白质纤维超临界 CO₂ 流体染色, 研究人员利用现有的分散染料为染料母体, 并通过引入活性基团赋予染料与纤维共价结合的能力, 制得了活性分散染料, 使得天然纤维超临界 CO₂ 流体染色成为了可能^[41]。研究显示, 将适宜的分散染料母体用均三嗪、2-溴代丙烯酸、卤代乙酰氨等改性后合成的活性分散染料, 可以不同程度地改善天然纤维染色性能^[42-45]。这主要是由于染色过程中, 活性分散染料内的反应性基团可以与纤维大分子发生亲核取代或亲核加成反应形成共价键, 获得了较好的染色牢度。部分活性分散染料分子结构如下所示:



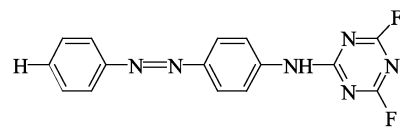
二氯均三嗪型活性分散染料 I



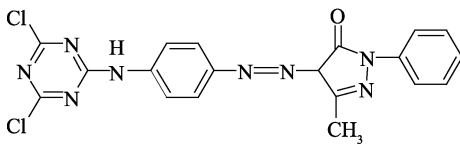
一氯均三嗪型活性分散染料



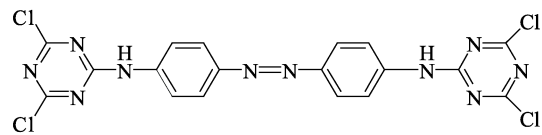
二氯均三嗪型活性分散染料 II



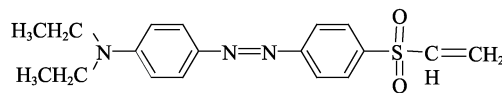
氟代均三嗪型活性分散染料



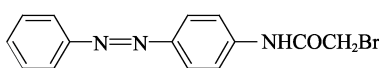
二氯均三嗪基活性分散染料 III



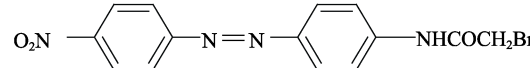
二氯均三嗪基活性分散染料 IV



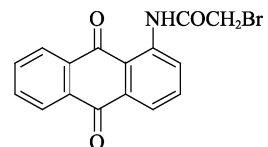
乙烯砜基活性分散染料



溴代乙酰氨基活性分散染料 I



溴代乙酰氨基活性分散染料 II



溴代乙酰氨基活性分散染料 III

研究发现, 在均三嗪基活性分散染料体系中, 一氟均三嗪活性分散染料呈现出最好的超临界 CO₂ 流体染色效果, 染色天然纤维 K/S 高达 20 以上。一氯均三嗪和一氟均三嗪活性分散染料的染色性能则要优于二氯均三嗪和二氟均三嗪染料。然而, 超临

界 CO₂ 流体染色过程中, 均三嗪基活性分散染料与纤维素纤维羟基发生亲核取代反应生成的氢氟酸或盐酸, 易于导致设备腐蚀, 影响了该种染料的进一步研究开发。采用丙烯酸胺和 SO₂X 对分散染料改性后制得的乙烯砜基活性分散染料, 在 100~120 °C

超临界 CO₂ 流体状态下, 可以较容易地与蛋白质纤维发生加成反应实现固色, 且不会引起纤维损伤; 但纤维素纤维超临界 CO₂ 流体染色时, 生成的纤维素-乙烯砜键不稳定, 会发生水解反应, 从而导致棉纤维水洗牢度较差, 耐光牢度也较低^[43]。此外, 利用卤代乙酰氨基活性分散染料进行天然纤维超临界 CO₂ 流体染色, *K/S* 可以达到 14 以上, 并呈现较好的耐水洗沾色牢度和耐摩擦色牢度, 但染色纤维耐水洗变色牢度较低, 仅能达到 3 级左右。

5 展望

2016 年, 中国在纺织工业发展规划(2016~2020 年)中明确提出推广先进无水少水加工技术目标, 以促进纺织工业转型升级, 创造竞争新优势。超临界 CO₂ 流体染色技术无污染、零排放, 实现了染色过程的清洁化生产, 提升了印染行业的可持续发展能力, 经济效益和社会效益显著, 并显示出了明显的产业化前景。经过科技工作者的多年努力探索研究, 中国在超临界 CO₂ 流体染色研究开发上取得了巨大进步, 为了继续保持中国在该项技术产业化研究与应用中的领先地位, 除了多学科协同推进该技术进一步发展外, 尚需在以下几个方面展开科研攻关:

(1) 超临界 CO₂ 流体染色专用商品化染料体系。基于相似相溶原理从传统商品染料中筛选出适宜于超临界 CO₂ 流体染色的染料结构; 并依此开发新型染料结构合成修饰技术, 研制适宜于微酸性超临界 CO₂ 流体染色的专用分散染料和活性分散染料结构, 建立无水染色专用商品化染料体系。

(2) 超临界 CO₂ 流体染色装备工业放大设计。由于技术保密及知识产权保护, 国际上有关超临界 CO₂ 流体染色产业化装置的研究数据仍较少, 创新设计染色釜、染料釜、分离器等关键设备, 扩展计算机软件在超临界 CO₂ 流体染色装置模拟仿真中的应用, 实现产业化生产中流体输送增压过程、流体升温过程、染色循环过程、分离回收过程强化, 有效保障超临界流体染色整套装备的工业放大。

(3) 超临界 CO₂ 流体染色工艺放大效应。构建超临界 CO₂/染料二元平衡体系及超临界 CO₂/染料/纤维三元体系相平衡模型; 基于染色温度、压力、时间、流体流量对纤维染色性能的影响原理, 系统开展超临界 CO₂ 流体染色染色技术研究, 建立实验规模到产业化染色工艺的放大效应关系, 从而实现色谱齐全的超临界 CO₂ 流体染色加工。

参考文献:

[1] Zhang Juan (张娟), Zheng Laijiu (郑来久), Yan Jun (闫俊), *et al.* Mechanical properties of wool fibers in engineering anhydrous dyeing using supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Textile*

- Research (纺织学报), 2017, 38(2): 53-59.
- [2] Zheng Huanda, Zheng Laijiu. Dyeing of meta-aramid fibers with disperse dyes in supercritical carbon dioxide[J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(8): 1627-1634.
- [3] Zhang Juan (张娟), Zheng Huanda (郑环达), Zheng Laijiu (郑来久). Review on dyeing process in supercritical carbon dioxide fluid[J]. *Dyestuffs and Coloration (染料与染色)*, 2015, 52(4): 22-29.
- [4] Zheng Huanda (郑环达), Zheng Laijiu (郑来久). Research development of supercritical fluid dyeing and finishing technology[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2015, 36(9):141-148.
- [5] Xu Wenhao (徐文浩). Computer simulations for supercritical carbon dioxide systems[D]. Beijing: Peking University (北京大学), 2010.
- [6] Zhang J, Zheng L J, Zhao Y P, *et al.* Green dyeing of cotton fabrics by supercritical carbon dioxide[J]. *Thermal Science*, 2015, 19(4): 1285-1288.
- [7] Zhang J, Zheng H D, Zheng L J. Effect of treatment temperature on structures and properties of flax rove in supercritical carbon dioxide[J]. *Textile Research Journal*, 2016. DOI:10.1177/0040517516676068.
- [8] Xing Yanjun (邢彦军), Huang Gang (黄钢), Shen Li (沈丽), *et al.* Development of supercritical CO₂ fluid dyeing equipment[J]. *China Textile Leader (纺织导报)*, 2011, (8): 79-86.
- [9] Zheng H D, Zhang J, Yan J, *et al.* An industrial scale multiple supercritical carbon dioxide apparatus and its eco-friendly dyeing production[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 16: 272-281.
- [10] Hou A Q, Chen B, Dai J J, *et al.* Using supercritical carbon dioxide as solvent to replace water in polyethylene terephthalate (PET) fabric dyeing procedures[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2010, 18(10/11): 1009-1014.
- [11] Yang Yu (杨宇). Study on the hydrodynamics behavior numerical simulate in supercritical CO₂ printing process[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University (大连工业大学), 2008.
- [12] Zheng Huanda (郑环达), Zhao Qiang (赵强), Yue Chengjun (岳成君), *et al.* Engineering plant and process for dyeing of polyester bobbins in supercritical CO₂ fluid[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2017, 38(8): 86-90.
- [13] Zhan Chunnan (战春楠). Design of the entire device of supercritical CO₂ dyeing[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University (大连工业大学), 2013.
- [14] Zheng L J, Zheng H D, Du B, *et al.* Dyeing procedures of polyester fiber in supercritical carbon dioxide using a special dyeing frame[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2015, 10(4): 37-46.
- [15] Bach E, Cleve E, Schollmeyer E. Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology-an overview[J]. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 2002, 32(32): 88-102.
- [16] Bancharo M. Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles-a review[J]. *Coloration Technology*, 2012, 129: 1-16.
- [17] Kraan M V D, Cid M V F, Woerlee G F, *et al.* Equilibrium study on the disperse dyeing of polyester textile in supercritical carbon dioxide[J]. *Textile Research Journal*, 2007, 77(8): 550-558.
- [18] Özcan A S, Özcan A. Adsorption behavior of a disperse dye on polyester in supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 35(2): 133-139.
- [19] Okubayashi S, Suzuma T, Zhao C, *et al.* Supercritical dyeing of polyester fibers in a mini-plant possessing internal circulator[J]. *Sen'i Gakkaishi*, 2011, 67(2): 27-33.
- [20] Elmaaty T A, Ma J, El-Taweel F, *et al.* Facile bifunctional dyeing of polyester under supercritical carbon dioxide medium with new antibacterial hydrazono propanenitrile dyes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 15566-15570.
- [21] Zheng L J, Zhang Juan, Du B, *et al.* Supercritical CO₂ for color graphic dyeing theoretical insight and experimental verification[J]. *Thermal Science*, 2015, 19(4): 1289-1293.
- [22] Zheng H D, Zheng L J, Liu M, *et al.* Mass transfer of Disperse Red 153 and its crude dye in supercritical carbon dioxide fluid[J]. *Thermal Science*, 2017, 21(4): 1745-1749.