

УДК 677.8; 842.3/502.757

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КРАШЕНИЯ
ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Г.Р. ЧЕСНОКОВ, В.В. САФОНОВ, А.А. ФОМКИН, А.Е. ТРЕТЬЯКОВА

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина)

Полиэфирное волокно сохраняет позицию лидера среди всех известных волокон, является единственным с растущей долей потребления, оказывая тем самым наибольшее влияние на развитие и потенциал смежных отраслей [1]. С увеличением объема отделки химических волокон растет нагрузка на окружающую среду, в первую очередь, на гидросферу и атмосферу.

В последнее время ужесточается экологический контроль выбросов в сточные воды технологических отходов, а также проведения технологических операций.

Одним из методов разработки экологически чистой технологии крашения химических волокон является модификация их путем обработки функциональными добавками из растворов в сверхкритических средах. Крашение полимеров в сверхкритических средах – классический процесс "зеленой химии", который в отличие от применяемого в промышленности водного крашения, создающего большие объемы загрязненных сточных вод, практически не приводит к образованию отходов.

В связи с этим представляет интерес

проблема разработки экологичной технологии крашения гидрофобных полиэфирных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂), фазовая диаграмма которого представлена на рис. 1 (фазовая диаграмма чистого вещества).

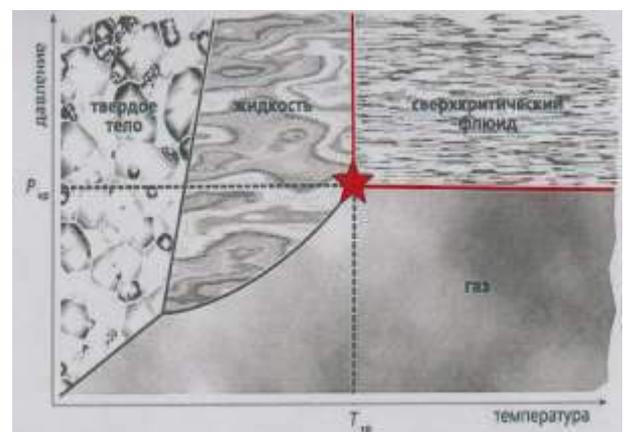


Рис. 1

Низкая вязкость таких систем обеспечивает большую скорость диффузии и меньшее сопротивление массопереносу, чем в жидких системах, ускоряя проникновение красителя и уменьшая время кра-

шения. Нет необходимости в операции сушки, что значительно экономит энергию.

Использовать реагенты и CO₂ можно повторно. Наконец, преимуществом данной технологии является отсутствие гидролиза из-за того, что в системе нет воды.

В литературе рассмотрено влияние СК-СО₂ на морфологию полиэфирного волокна [2], а также крашение натуральных волокон

различными классами красителей [3].

Поэтому представляло интерес исследовать влияние внешних факторов на процесс крашения полиэфирных волокон в СК-СО₂.

В работе использовалась подготовленная полиэфирная ткань (100%), ГОСТ 29298–92, основные технические характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование ткани	Арт.	Ширина, см	Поверхностная плотность, г/м ²	Число нитей на 10 см	
				основа	уток
Полиэфир	389-14	140	36	352	350

Диоксид углерода технический с чистотой 99,5% (1 сорт, ГОСТ 8050–85) и дисперсные красители, основные технические характеристики которых приведены в табл. 2.

Работа выполнена на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 2 (1 – баллон с диоксидом углерода; 2 – иридиевый капилляр; 3 – вентиль сильфонный; 4 – автоклав; 5 – емкость для охлаждения и нагрева).

Образец ткани помещается в автоклав (4), туда же насыпается краситель (в сухом состоянии), газ диоксид углерода из баллона (1) проходит по капиллярам (2) через вентиль (3) и поступает в автоклав (4), в

емкости (5) производится охлаждение/нагревание автоклава (4) до заданных температур.

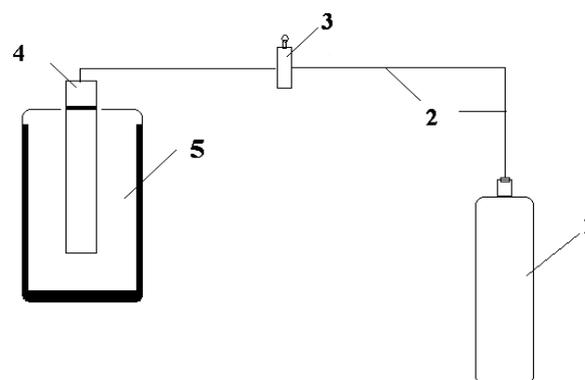


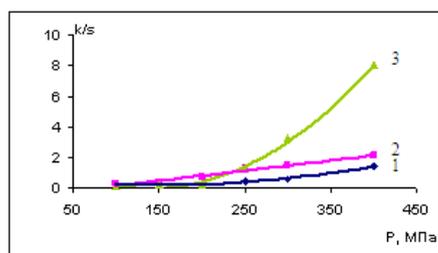
Рис. 2

Таблица 2

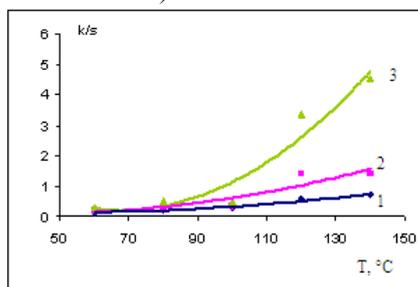
Название	Формула	Молекулярная масса, г/моль
Диоксид углерода	CO ₂	44
Дисперсный желтый 3	<chem>CC(=O)Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(O)c(C)c2</chem>	269
Дисперсный синий К	<chem>CNc1ccc2c(c1)c(=O)c3ccccc3c2=O</chem> <chem>NCCO</chem>	295
Дисперсный бордо С	<chem>CCN(CC)C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)C(=O)N</chem>	348,5

Было изучено влияние нескольких факторов на окрашиваемость образцов из полиэфирных волокон.

Исследование влияния давления на окрашиваемость полиэфирной ткани в среде СК-СО₂ проводилось в следующих условиях, с постоянными параметрами: t – температура (°C), $t = 120^{\circ}\text{C}$; τ – время (мин), $\tau = 45$ мин; C – концентрация красителя (% от массы волокна); $C = 1\%$ от массы волокна.

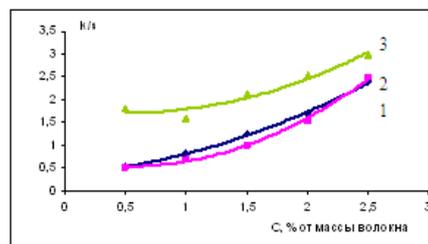


а)

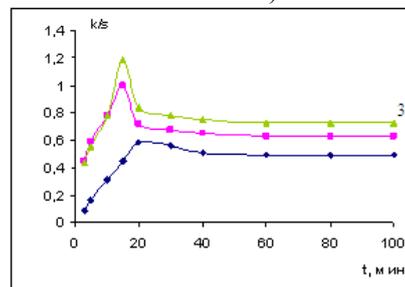


в)

Результаты окрашиваемости полиэфирной ткани различными дисперсными красителями от давления представлены на рис. 3-а. (рис. 3 – влияние параметров и условий крашения на окрашиваемость полиэфирной ткани дисперсными красителями: 1 – дисперсный синий К; 2 – дисперсный желтый З; 3 – дисперсный бордо С; а) – влияние давления, б) – влияние содержания красителя, в) – влияние температуры, г) – кинетическая зависимость).



б)



г)

Рис. 3

Из рис. 3-а видно, что с ростом давления наблюдается увеличение окрашиваемости полиэфирной ткани. В случае дисперсного бордо С в интервале от 30 до 40 МПа темп подъема окрашиваемости возрастает более интенсивно относительно других красителей.

В связи с вышеизложенным и исходя из экономических соображений оптимальным рабочим давлением принято давление, равное 350 атм.

При исследовании влияния температуры на окрашиваемость полиэфирной ткани в среде СК-СО₂ эксперименты проводились в следующих условиях с постоянными параметрами: $P=350$ атм, $\tau = 45$ мин, $C = 1\%$ от массы волокна.

Результаты окрашиваемости полиэфирной ткани от температуры представлены на рис. 3-б.

Из рис. 3-б следует, что с ростом температуры также возрастает интенсивность окраски, причем такая зависимость наиболее ярко выражена в случае дисперсного бордо С. Это свидетельствует о том, что процесс крашения полиэфирного волокна дисперсными красителями в СК-СО₂ экзотермичен так же, как и при крашении в водной среде.

В связи с вышеизложенным и исходя из экономических соображений оптимальной рабочей температурой принята температура, равная 120°C .

При исследовании влияния концентрации дисперсных красителей на окрашиваемость полиэфирной ткани в среде СК-СО₂ эксперименты проводили при следующих параметрах, $t=120^{\circ}\text{C}$, $P=350$ атм, $\tau=45$ мин.

Результаты эксперимента представлены

на рис. 3-в.

Из рис. 3-в видно, что с увеличением концентрации красителя происходит увеличение окрашиваемости полиэфирной ткани, причем прямо пропорционально увеличению концентрации красителя, кроме случая с дисперсным бордо С.

Кинетика процесса схожа с Ленгмюровской зависимостью, однако до достижения насыщенности наблюдается экстремум в виде максимальной окрашиваемости при продолжительности крашения 15...20 мин. Наиболее это явление выражено в случае дисперсных бордо С и желтого З, как показано на рис. 3-г. Затем, после 40 минут крашения, наблюдается стабилизация сорбционных процессов, то есть происходит выравнивание и достижение равновесного состояния в виде насыщения волокна. Выдвинуто предположение, что экстремум связан с процессами десорбции, поскольку в среде СК-СО₂ происходит модифицирование полиэфирного волокна, причем в зависимости от продолжительности обработки.

Для оценки глубины проникновения красителей в полиэфирное волокно, а также состояния полиэфирного волокна, окрашенного дисперсными красителями в среде СК-СО₂, исследовались образцы ме-

тодом сканирующей микроскопии.

Препарированные образцы были наклеены на металлические столики. Для создания электропроводного слоя в ионно-напылительной установке Eiko IB-3 препараты опылялись сплавом, состоящим из сплава золота и платины в атмосфере аргона. Затем изучаемые образцы были исследованы под сканирующим микроскопом HITACHI S - 405A с возможностью получения цифровых фотографий.

Результаты представлены на рис. 4 (определение состояния полиэфирного волокна, окрашенного дисперсными красителями в среде сверхкритического СО₂, методом сканирующей микроскопии: полиэфирное волокно до обработки в среде сверхкритического диоксида углерода – а) – цифровая фотография, увеличение 20*3NM; б) – цифровая фотография, увеличение 30*3NM; в) – цифровая фотография, увеличение 15*3NM; полиэфирное волокно после крашения дисперсными красителями в среде сверхкритического диоксида углерода – г) – цифровая фотография, увеличение 3*30NM; д) – цифровая фотография, увеличение 3*15NM; е) – цифровая фотография, увеличение 3*20NM).

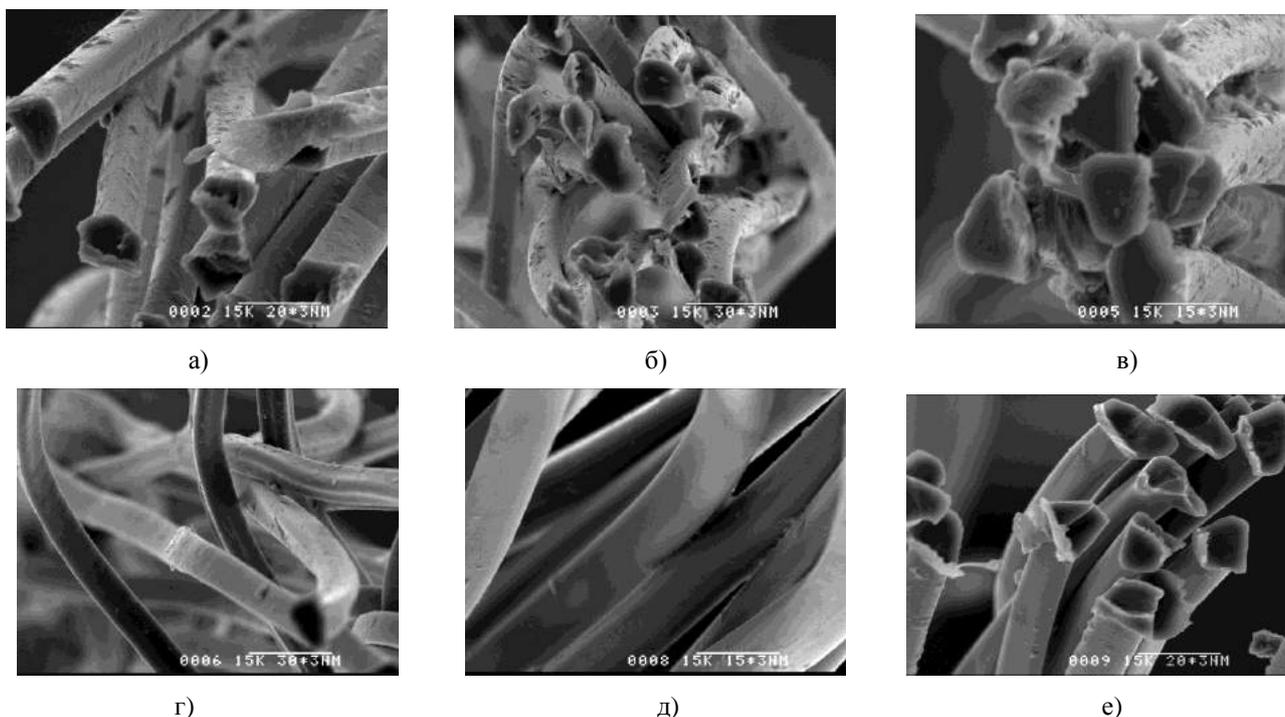


Рис. 4

Из анализа микрофотографий можно сделать вывод о хорошем прокрашивании волокон и СК-СО₂ практически не оказывает на полиэфирное волокна деструктурирующие воздействия, что подтверждается данными об устойчивости окраски к трению и стирке, по разрывной нагрузке и удлинению, приведенными в табл. 3 (устойчивость окрасок дисперсных красителей на

полиэфирном волокне, окрашенном в среде сверхкритического диоксида углерода, к различным физико-химическим воздействиям) и табл. 4 (влияние условий крашения на разрывную нагрузку полиэфирной ткани, окрашенной дисперсными красителями в среде сверхкритического диоксида углерода).

Таблица 3

Наименование красителя	Способ крашения*	Устойчивость окраски		
		к трению		к стирке
		сухому	мокрому	
Дисперсный бордо С	Стандартный**	4/5	3/4	4/2/3
	1	3/4	2/3	4/4/4
	2	3/4	3/4	4/4/4
	3	3/4	3/4	5/4/4
	4	4/5	4/5	5/5/4
	5	4/5	4/5	5/5/4
	6	3/4	3/4	4/3/4
	7	4/4	3/5	5/4/4
	8	4/5	4/4	4/4/4
	9	4/5	4/5	5/5/4
	10	4/5	4/5	5/5/4
	Стандартный**	4/5	4/5	4/3/4
Дисперсный синий К	1	4/5	4/5	4/5/5
	2	4/5	4/5	5/5/5
	3	4/5	4/5	5/5/5
	4	5/5	5/5	5/5/5
	5	5/5	5/5	5/5/5
	6	4/5	4/5	5/5/4
	7	4/5	4/5	5/5/5
	8	4/5	4/5	5/5/5
	9	5/5	5/5	5/5/5
	10	5/5	4/5	5/5/5
	Стандартный**	4/5	4/5	4/3/4
	Дисперсный желтый З	1	4/5	3/4
2		4/5	4/4	5/5/5
3		4/5	4/5	5/5/5
4		5/5	5/5	5/5/5
5		5/5	5/5	5/5/5
6		3/4	3/4	5/5/4
7		4/5	4/5	5/5/4
8		5/5	4/5	5/5/4
9		5/5	5/5	5/5/5
1		4/5	3/4	5/5/4

П р и м е ч а н и е: * 1 – P=350 атм, t=60°C; 2 – P=350 атм, t=80°C; 3–P = 350 атм, t=100°C; 4 – P=350 атм, t= 120°C; 5 – P= 350 атм, t= 140°C; 6 – P= 100 атм, t= 120°C; 7 – P= 140 атм, t= 120°C; 8 – P= 200 атм, t=120°C; 9 – P= 250 атм, t= 120°C; 10 – P= 400 атм, t= 120°C; ** стандартный – по методике НИИОПиК.

Наименование красителя	Способ крашения*	Разрывная нагрузка, Н
Дисперсный бордо С	1	528**/525
	2	528**/523
	3	528**/524
	4	528**/526
	5	528**/532
Дисперсный синий К	1	528**/522
	2	528**/524
	3	528**/527
	4	528**/529
	5	528**/533
Дисперсный желтый З	1	528**/523
	2	528**/523
	3	528**/529
	4	528**/530
	5	528**/534

П р и м е ч а н и е: * 1 – P=100 атм, t=120°C; 2 – P=140 атм, t= 120°C; 3 – P=200 атм, t= 120°C; 4 – P=250 атм, t= 120°C; 5 – P= 350 атм, t= 120 °C; ** 528 Н – разрывная нагрузка необработанной (неокрашенной) полиэфирной ткани.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что с увеличением давления (плотности) СК-СО₂ интенсивность окраски полиэфирных волокон возрастает, до максимального значения при 30...40 МПа.

2. Установлено, что с ростом температуры крашения окрашиваемость полиэфирного волокон возрастает. Определены оптимальные интервалы значения температуры: 100...150°C.

3. При исследовании концентрационного влияния различных дисперсных красителей на интенсивность окраски показана симбатная зависимость между содержанием красителя в красильной среде и содержанием красителя в волокне. При этом наблюдается тенденция к максимально эффективному достижению окрашиваемости в случае красителей, имеющих азогруппы.

4. Установлено, что кинетическая зависимость при крашении полиэфирных волокон дисперсными красителями в СК-

СО₂ в целом соответствует уравнению Ленгмюра, но с образованием максимума. Найдено оптимальное значение времени с момента достижения соответствующей температуры: 20...30 мин.

5. Показано, что устойчивости окраски образцов, полученных в среде СК-СО₂, не уступает стандартным, полученным в водной среде, при сохранении механической прочности образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айзенштейн Э.М. Полиэфир – проблемы и основные тенденции / Химические волокна. – 2005, №1. С. 62...68.
2. Drews M.J., Jordan C. // Text. Chemist and Colorist. – 1998, 30, №6. P.13...20.
3. Gebbert B., Sans W., Kuttel D., Buschinann H.S and Schollmeyer E. // Text. Res. J. – 1994, 64, №7. P.371...374.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов МГТУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 01.07.09.