

3-(N,N-二丁氨基)-4-甲氧基乙醯苯胺分散染料在超臨界二氧化碳中可染性之探討

The Study on Dyeability of 3-(N,N-dibutylamino)-4-methoxyacetanilide Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide

李日正, 簡文洋, 林尚明

J.C. Lee, W.Y. Jian, S.M. Lin

亞東技術學院材料與纖維系應用科技碩士班

Master Program of Applied Science and Technology, Department of Materials and Textiles, Oriental Institute of Technology

林尚明: fc013@mail.oit.edu.tw

摘要

本研究合成了三支分散染料，染料 A 至染料 C 的產率均高於 85%，將電子基團導入單偶氮染料的對位引起較大的紅移效應，因此染料顏色從橙色變為紫色。合成的三支染料於超臨界二氧化碳中對聚酯纖維進行染色，染色布並以耐水洗、耐水、耐汗和耐摩擦牢度等國際標準進行堅牢度評估。研究發現，在超臨界二氧化碳染色中，染料 A 第一次染色具有超過 87% 的染料相對上色率，染料 A 適用於聚酯織物的超臨界二氧化碳染色。色牢度評估結果顯示，染色樣品的耐水洗、耐水、耐汗和耐摩擦牢度性能都符合商業要求，但染色樣品的乾摩擦牢度性能低於商業要求。

關鍵字： 超臨界二氧化碳染色，染色牢度，聚酯

Abstract

In this research we have synthesis three disperse dyes and showed that the yield of Dye A to Dye C was obtained above 85%. Introduction of the withdrawing group to the para-position of monoazo dyes results in a larger bathochromic shifts; as a result of these shifts, the colour is changed from orange to violet. All dyes were dyed on polyester fiber in supercritical carbon dioxide and stand on international organization for standardization for colorfastness to laundering, colorfastness to water, colorfastness to perspiration and rubbing fastness. The study found that in supercritical carbon dioxide dyeing, dye A has more than 87% dye up-take at first time dyeing. It is meaning dye A suitable for dyeing in supercritical carbon dioxide on polyester fabric. The colorfastness result showed that, the laundering, water, perspiration fastness and rubbing fastness properties of the dyed samples were adapted to commercial requirements, but the dry rubbing fastness properties of the dyed samples were lower than the commercial requirements.

Keywords : Supercritical Carbon Dioxide Dyeing, Colorfastness, Polyester

前言

紡織業中最重要的染色工程所耗用的水資源與廢水處理所占的成本比率最大，染整工程中的水量問題亦最為嚴重，因此，染整工程中有染色用水量、染色殘液及廢液處理等成為紡織業急待改善的問題，進行染色若是以二氧化碳取代傳統以水為溶劑的無水染色技術，有低耗能、高效率、環保的優點，改善有水染色過程中的高耗水，以及減量化學助劑的使用[1]。

乾淨的水是一種有限的資源，紡織染色中通常是以水當媒介進行一般的傳統染色製程中需要水做為染色的媒介[2]，且使用的水量，目前 1 公斤聚酯紡織品約要使用 100 公升的水量，在廢水的處理也需要耗費不少資源。二氧化碳對環境無害，且超臨界二氧化碳可以取代水作為媒介，在染色製程中排除對水的使用還能消除污水排放的風險，且製程中使用的二氧化碳還可以回收再利用，故此技術以其環保及節能受到許多人的關注[3]。

物質的狀態因環境中的外部因子分為三態，分子間運動狀態最緩慢的固態；分子間運動狀態介於固、氣間的液態；分子間運動狀態最為激烈的氣態，這三態處於一個平衡的點謂之三相點，氣、液共存平衡的點謂之臨界點，此點的溫度及壓力是所謂的臨界溫度、臨界壓力，而超越此溫度及壓力，即是超臨界態，是一個介於氣、液態的之間的狀態，具氣體高密度、低黏度、高擴散性，兼具液體高密度、高溶解能力，特有的熱力學及其流動性質使固體狀態的染料分子也能溶解，且溶解能力受溫度及壓力不同有所改變，且氣體狀態的二氧化碳並無萃取能力，在進入超臨界狀態後有溶解有機物的能力，且受溫度及壓力不同有所改變[4-6]。

超臨界二氧化碳染色 (supercritical carbon dioxide dyeing) 的技術起源於 1988 年德國西北紡織研究院起頭並進行為數不少研究，而使此技術受到國際的注意[7]，由於此技術的上染速度迅速、染色均勻度優良，染色工程的程序較有水染色為少，超臨界流體染色有別於傳統染色在於溶解染料的溶劑差異，由於二氧化碳為高密度零污染性之流體，染色程序完成後自動變為氣體[8]，遵守能量守恆

定律，突破臨界點且加壓後而進入超臨界態的介質-二氧化碳使染料溶解完成染色階段後進行洩壓的階段全程遵守能量守恆定律，不需要耗能量、耗水進行水洗及烘乾的後處理問題，且由於超臨界染色對染料之高溶解性及染色均勻度高免除了助劑及相關界面活性劑的使用，在染料方面也可重複性使用，做到後續染色，耗用染料直至無法再進行纖維上色，確切做到永續地球的回收使用、減量使用的原則。

理論

超臨界二氧化碳的染色理論

任何物質都存在著三態：固態、液態、氣態，當液態和氣態之密度趨於相同，使二相均勻合併成一相時，則此特殊點為臨界點。而環境溫度越高、壓力越大，則物體就處於超臨界狀態。超臨界流體的臨界壓力和臨界溫度因其分子結構而異。許多物質的臨界溫度和臨界壓力如表 1 中，二氧化碳是最適合的超臨界流體，二氧化碳在 31℃、7.38mPa(1070.4psi)時，可達到超臨界態，而織物的染色條件在 3625psi 及 120℃時為穩定之狀態[9]。

表 1 各種物質的臨界壓力、溫度和密度[10]

性質		分子式	臨界溫度 Tc(℃)	臨界壓力 (mPa)	密度	溶解度參數
流體						
非極性 流體	二氧化碳	CO ₂	31	7.38	0.47	2.0
	乙烯	C ₂ H ₄	9	5.03	0.22	1.7
	甲烷	CH ₄	-82	4.60	0.16	-
弱極性 流體	丙烷	C ₃ H ₈	97	7.38	0.47	1.5
	丙酮	CH ₃ COCH ₃	235	4.70	0.28	9.8
	二甲基醚	CH ₃ OCH ₃	194	4.62	0.23	7.4
強極性 流體	三氟氯烷	CClF ₃	29	3.92	0.58	-
	一氧化二氮	N ₂ O	36	7.15	0.45	2.0
	水	H ₂ O	374	220.0	0.32	23.5
流體	甲醇	CH ₃ OH	240	8.09	0.27	14.5

超臨界二氧化碳流體染色時，其超臨界態具有良好的黏度、擴散係數，亦即具有很好的滲透力和溶解度[11]，如表 2，可以讓液相與氣相之間互補。超臨界之二氧化碳能使纖維膨脹及降低纖維的玻璃轉化溫度，可降低染色所需的溫度以避免高成本及能源消耗量過大。染色所需之壓力和溫度提高有助於織物的著色，因壓力升高而導致流體之密度上

升，染料在超臨界二氧化碳中的溶解度也跟著提高，而溫度的升高則有利於染料分子均勻的擴散至纖維分子上並快速染色。

表 2 超臨界二氧化碳流體物理性質之比較

狀態 \ 性質	密度 (g/cm ³)	黏度 (g/cm·s)	擴散係數 (cm ² /s)
液體	0.8~1.0	0.3~2.4x10 ⁻²	0.5~2.0x10 ⁻⁵
氣體	~10 ⁻³	0.5~3.5x10 ⁻⁴	0.01~1.0
超臨界流體	0.2~0.9	0.2~1.0x10 ⁻³	0.5~3.3x10 ⁻⁴

聚酯纖維染色理論

是由二元醇或多元醇與二元酸或多元酸縮合聚合而成的高分子聚合物，其結構如圖 1 所示。聚酯纖維皆具有乾濕狀態安定性佳、不易變型、耐熱性好、易洗快乾、耐摩擦好、性質近似於羊毛等特點，但其屬於疏水性纖維導致染色性並不佳，聚酯纖維缺乏親水性基團與側鏈，這種整齊排列的長鏈結構，缺乏分子重新排列的機會，因此染料分子不易進入纖維內部，造成染色不易。因此，改變溫度或使用不同類型的染料來達到上色的目的，例如傳統常溫常壓法使用鹽基性染料、酸性染料或加入膨化劑，改善染色性用或深色化[12]。以高溫高壓法，發生熱脹冷縮現象，而使纖維膨脹使纖維之間的孔隙變大，染料分子就能輕易進入緊密的纖維分子間，當溫度回到常溫，纖維之間的孔隙及縮回原樣，染料分子就固著於纖維內部。

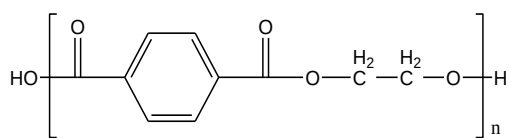


圖 1 聚酯纖維結構式

分散性染料染色理論

分散染料主要分為偶氮、蒽醌及非偶氮雜環類，以及少量的喹啉酮類、硝基二苯胺類、次甲基類、氨基酮類等種類，其具有分子空隙小、結晶度高、無特定染色基團、極性較小、疏水性等的特色，通常含有羥基、氨基、硝基等弱性基團。分散染料在水中具有低溶解度，但它們可以透過助劑如水楊酸甲酯、苯甲酸酯、氯苯、甲基萘等，可使其與氫鍵和凡德瓦爾力鍵結合，使纖維內部結構鬆弛，使染

料能擴散到纖維內部，形成化學鍵結，使染料上色。[13]

實驗

實驗材料

- (1) 3-(N,N-二丁氨基)-4-甲氧基乙醯苯胺 [3-(N,N-dibutylamino)-4-methoxyacetanilide]，自行合成。
- (2) 正碘丁烷(1-Iodobutane)，純度：99%，來源：SIGMA-ALDRICH。
- (3) p-硝基苯胺(p-Nitroaniline)，來源：Acros。
- (4) p-甲苯胺(p-Toluidine)，來源：Acros。
- (5) p-甲氧基苯胺(p-Anisidine) 來源：東京化成工業株式會社。
- (6) 碳酸氫鈉，來源：日本試藥工業株式會社。
- (7) 異丙醇，來源：日本試藥工業株式會社。
- (8) 鹽酸，來源：日本試藥工業株式會社。
- (9) 醋酸，來源：日本試藥工業株式會社。
- (10) 亞硝酸鈉，來源：日本試藥工業株式會社。
- (11) 醋酸鈉，來源：日本試藥工業株式會社。
- (12) 乙酸乙酯，來源：日本試藥工業株式會社。
- (13) 正己烷，來源：日本試藥工業株式會社。
- (14) 乙醇，來源：日本試藥工業株式會社。
- (15) 二氧化碳，來源：板橋氣體有限公司。

實驗設備

- (1) 旋轉式真空濃縮機，型號：R-1145~240rpm，廠商：Buchi。
- (2) 五位數電子天秤，型號：TX3202L，廠商：SHIMADZU。
- (3) 超音波振盪器，型號：Branson 320。
- (4) 超臨界染色實驗機，型號：SD1000，廠商：台超萃取洗淨精機。
- (5) 空氣壓縮機，廠商：復盛工業股份有限公司。
- (6) CO₂ 增壓模組，廠商：台超萃取洗淨精機。
- (7) 色彩品管儀，型號：SP62，廠商：X-Rite。
- (8) 紫外線可見光分析儀，型號：U-3010，廠商：HITACHI。
- (9) 摩擦牢度機，廠商：James H. Heal & Co. Ltd。

染料合成

本研究以自行合成的 3-(N,N-二丁氨基)-4-甲氧基乙醯苯胺為偶合劑，再以不同的重氮鹽進行偶合反應製備分散性偶氮染料。

以 4-硝基苯胺為例，將 0.01mole 的對硝基苯胺與 10mL 的蒸餾水至於燒杯中，在加入 10ml(37%) 鹽酸充分攪拌並加熱，使之溶解成水溶液狀態後，藉由加入少量冰塊，和外圍冰浴將溫度冷卻至 0°C-5°C，加入 0.76 克(0.01mole)亞硝酸鈉水溶液 5mL，並持續攪拌約 2-3 小時，以 4-二乙基胺苯甲醛(IP)溶液測試重氮化反應是否完成，若無顏色產生，表示重氮化已完全，隨後並以碘化鉀(KI)試紙檢驗反應液中是否殘留亞硝酸，可加入氨基磺酸予以消除，直到碘化鉀是假不變色為止，如此可得淡黃色透明之重氮液。

將 2.92 克(0.01mole)的 3-(N,N-二丁氨基)-4-甲氧基乙醯苯胺加入 15mL 的冰醋酸和 5mL 蒸餾水中，充分攪拌使之溶解，將此混合物利用冰浴降溫冷卻至 0°C-5°C，持溫攪拌，在 1 小時內將上述之重氮液緩緩滴入此偶合混合液中，依然在冰浴中，使溫度維持在 5°C 以下，滴畢後，溫度任須保持在 5°C 以下，在充分攪拌約 2-3 小時後，於混合物中加入適量醋酸鈉，並將 pH 值調整至 5-7，繼續攪拌 2-3 小時。

以乙醇為溶劑，加熱至 60°C 使之再結晶，於此溫度池溫 1 小時後，冷卻至室溫，並予以過濾、水洗、烘乾後，可得粒狀結晶。

超臨界二氧化碳染色

將染缸升溫至設定溫度 120°C，並使用棉布當載具包裹染料，再將聚酯布包裹後放入染缸後，加壓至 3625psi，並設定之染色時間 3600sec 開始染色，結束即開始卸壓、降溫，取出染布並測試結果。

表觀色濃度 K/S

織物染色後經電腦程式以下列公式運算轉換成吸收函數與散射函數的比值，也就是所謂的表觀濃度值。由於每支染料對被染織物的親和性不同及染料本身在一定的染色條件下之反應性也不同，故其最終固著在織物上的染料量也互異，在不破壞已染色織物的情況下，測試不同染色織物的 K/S 值。

有色物質對光的吸收帶與反射率的關係，通常

以入射光波長 λ (nm) 為橫座標，相對反射率 R 為縱座標作圖，當入射光照射於不透明有色物質時，除少量鏡面反射外大部分光線進入纖維內部，發生光的吸收與散射。於織物的反射率測試中，吸收光的物質主要是染料，染料濃度愈高時，吸收強度越大，反射強度越小。染料的濃度與反射率之間存在一關係式，此關係式為：

$$\text{表觀色濃度值 (K/S)} = \frac{(1-R_{\min})^2}{2R_{\min}}$$

R：最大吸收波長的反射率。

K：吸收係數，代表無限厚平面介質中，照射入射光後，介質對光的吸收率。

S：散射係數，代表無限厚平面介質中，照射入射光後，介質對光的散射率。

色牢度測試

1. 水洗牢度 (依據 ISO-105-C06 測定)
2. 耐水牢度 (依據 ISO-105-E01 測定)
3. 汗液(耐酸) (依據 ISO-105-E04 測定)
4. 汗液(耐鹼) (依據 ISO-105-E04 測定)
5. 乾摩擦牢度 (依據 AATCC8 測定)
6. 濕摩擦牢度 (依據 AATCC8 測定)

結果與討論

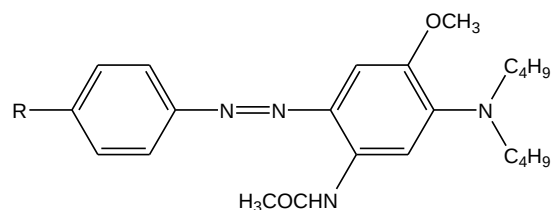


圖 2 合成染料結構式

表 3 合成染料代號

代號	R
Dye1	NO ₂
Dye2	CH ₃
Dye3	OCH ₃

K/S 值

以圖 3 所示三支染料於超臨界二氧化碳中進行染色，Dye A、B、C 第一次染色的 K/S 值為 20.46、11.89、12.76，第二次染色的 K/S 值為 2.61、4.82、

3.36, 第三次染色的 K/S 值為 0.54、0.54、0.99, 可以知道 Dye A 的上色濃度較高於另外兩支染料, 並且 Dye A 的相對上色率為 87%, 相較於 Dye B 和 Dye C 的相對上色率 69%和 74%高出許多, 表示 Dye A 染著一次就能使大部分染料染於布上, 由此可得知該染料適合應用於超臨界二氧化碳染色。

Dye A 可見光波長在 560-580nm, 其互補色為紫色; Dye B、Dye C 可見光波長在 480-490nm, 其互補色為橙色, 並可在 K/S 值中得知 Dye A 波長在 570nm, Dye B 及 Dye C 的波長均在 490nm, 雖然 Dye B 和 Dye C 顏色相近, 波長也均在 490nm, 但以圖 4 所示, 兩者為不同產物, 差異性為對甲基和對甲氧基。

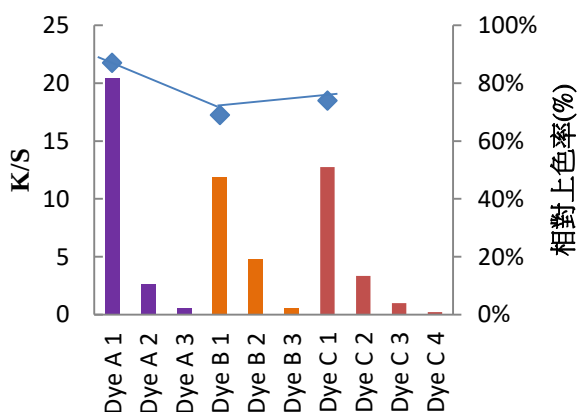


圖 3 三支染料染色後之 K/S 值及相對上色率

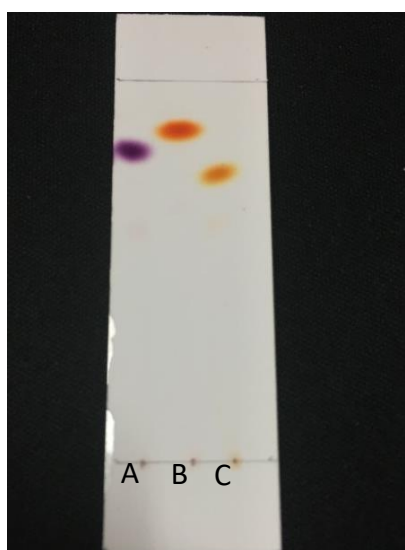


圖 4 合成染料之 TLC 分析

染色聚酯布之各項染色堅牢度測試

由表 4 中得知三支染料之各項染色堅牢度, 除水洗牢度中對尼龍為 3 級和乾磨擦牢度 3 級外, 其他各項染色堅牢度均為 4 級以上, 表示此三支染料在超臨界二氧化碳染色中具有一定的固著率。其原因可能是聚酯纖維的非結晶區並未完全打開, 使較多染料只有吸附於纖維表面, 並未固著纖維內部。

表 4 不同染料染色聚酯布之各項染色堅牢度

	檢測附布	Dye1	Dye2	Dye3
耐水洗牢度	Acetate	3-4	3-4	4
	Cotton	4	4-5	4-5
	Nylon	3	3	3
	PET	4	4	4
	Acrylic	4-5	4-5	4-5
	Wool	4-5	4	4
耐水牢度	Acetate	4-5	5	4-5
	Cotton	4	5	4-5
	Nylon	4-5	4-5	4-5
	PET	4-5	4-5	4-5
	Acrylic	5	5	4-5
	Wool	4-5	5	4-5
耐汗液牢度(酸)	Acetate	4-5	5	4-5
	Cotton	4-5	5	4-5
	Nylon	4-5	5	4-5
	PET	5	5	4-5
	Acrylic	4-5	5	4-5
	Wool	4-5	5	4-5
耐汗液牢度(鹼)	Acetate	4-5	4-5	4-5
	Cotton	4	5	4-5
	Nylon	4	4-5	4-5
	PET	4	4-5	4-5
	Acrylic	4-5	5	4-5
	Wool	5	5	4-5
耐磨擦牢度	Dry rubbing	3	3	4
	Wet rubbing	4	3-4	4

結論

1. Dye A 染料的相對上色率為 87%, Dye B 染料的相對上色率為 69%, Dye C 染料的相對

上色率為 74% Dye A 相較於 Dye B 和 Dye C 的相對上色率高出許多，表示 Dye A 較適合應用於超臨界二氧化碳染色。

2. Dye B 和 Dye C 波長均在 490nm，但從薄層色層分析顯示，兩者實為不同化合物。
3. 三支染料的染色堅牢度除了水洗牢度對尼龍染污為 3 級和乾磨擦牢度 3 級外，其他各項染色堅牢度均可達到 4 級以上，表示此三支染料具有商用價值。

參考文獻

1. 廖盛焜、李勝騰、張原需，超臨界流體染色技術，科學發展，470 期，24-29(2012)
2. Shaukat Alia, Tanveer Hussainb, Rakhshanda Nawaza, Optimization of alkaline extraction of natural dye from Henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method, The Journal of Cleaner Production, 17, Issue 1, 61-66 (2009)
3. 簡文洋、林展宇、鄭喻文、張華偉、林尚明、趙豫州，分散性三原色染料於超臨界二氧化碳對聚酯織物染色性研究，第十四屆 2015 年超臨界流體技術應用與發展研討會，OP03(2015)
4. Min-Woo Park, Hyo-Kwang Bae, , Dye distribution in supercritical dyeing with carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids, 22, Issue 1, 65-73(2002)
5. Ž. Knez, , E. Markočič, M. Leitgeb, M. Prižič, M. Knez Hrnčič, M. Škerget, Industrial applications of supercritical fluids: A review, Energy, 77, 235-243(2014)
6. 楊顯整，超臨界綠色技術之概述，綠基會通訊，7-11(2009)
7. 朱如華、李亮，無水、節水染色技術進展，輕紡工業與技術，第 2 期，44-45(2013)
8. 林孟璇、李貴琪、邱永和，分散性染料在超臨界二氧化碳之溶解度的研究，華岡紡織期刊，第 13 卷，第二期，129-137(2006)
9. 李芮譯，合成及天然纖維紡織品的超臨界流體染色(一)，國外染整技術，印染，No.10，55-57 (2013)
10. 廖盛焜、阮瑾御，超臨界流體技術對纖維染色的應用軌跡，化工，第 60 卷，第 2 期，36-53(2013)
11. S.L. Draper, G.A. Montero, B. Smith , K. Beck, Solubility relationships for disperse dyes in supercritical carbon dioxide, Dyes and Pigments, 45, 177-183 (2000)
12. 陳進來，聚酯纖維於絲織業的應用情形，絲織園地，第 77 期，66-76(2011)
13. 林淑惠、林芊葳、莊青霖、莊偉聖，OPTILAB 應用於聚酯織物染色製程參數調控之研究，華岡紡織期刊，第 23 卷，第 1 期，13-17(2016)