

紅色分散性染料在超臨界二氧化碳染色中對聚酯織物 染色性之探討

The Investigate of Polyester Fabric Dyeing with Red Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide

黃文謙¹，嚴博瀚¹，林尚明¹，簡文洋²，李日正²，江日升³，宋憶青³

W.C. Huang¹, B.H. Yen¹, S.M. Lin¹, W.Y. Jian¹, J.C. Lee¹, R.S. Chiang³, Y.C. Sung³

¹ 亞東技術學院材料與纖維系, ² 亞東技術學院材料與纖維系應用科技碩士班, ³ 紡織產業綜合研究所原料及紗線部

¹ Department of Materials and Textiles, Oriental Institute of Technology

² Master Program of Applied Science and Technology, Department of Materials and Textiles, Oriental Institute of Technology

³ Department of Raw Materials and Yarns, Taiwan Textile Research Institute

林尚明: fc013@mail.oit.edu.tw

摘要

超臨界 CO₂ 染色屬於較環保的染色方式，此研究使用 5 支不同紅色分散性染料以不同溫度、時間及壓力在超臨界 CO₂ 對聚酯進行染色布中，並比較其中的均染性與上色率。從其染色結果得知，染料 Red 4 較其他 4 支染料在超臨界染色中，具有較佳的相對上色率。染料 Red 4 在固定溫度 120°C 及時間 3600 秒條件下染色時，壓力需在 3000psi 以上才可獲得均染效果。在固定溫度 120°C 及壓力 3625psi 條件下染色時，時間在 1200 秒即可達到均染效果。在固定時間 3600 秒及壓力 3625psi 條件下染色時，溫度於 80°C 即可達到均染效果。從染色堅牢度的結果得知，除染料 Red 4 在耐水洗牢度對尼龍纖維染污 3-4 級偏低外，其餘各項染色堅牢度均可達到 4 級以上。

關鍵字： 超臨界 CO₂ 染色、分散性染料、聚酯

Abstract

Supercritical CO₂ dyeing is a more environmentally friendly dyeing method. In this study, 5 different red disperse dyes were used for polyester in supercritical CO₂ dyeing at different pressures, temperatures and time and then compare its levelness and color yield. From the results of that dyeing shows the dye Red 4 having a better relatively dye uptake than the other 4 dyes in supercritical CO₂ dyeing. Under the dyeing conditions at a fixed temperature of 120°C and time 3600 seconds of dye Red 4, the pressure to be more than 3000psi in order to obtain the leveling effect. Under the dyeing conditions at a fixed temperature of 120°C and pressure 3625psi of dye Red 4, the time in 1200 seconds to obtain the leveling effect. Under the dyeing conditions at a fixed temperature of 3600 seconds and pressure 3625psi of dye Red 4, the temperature at 80°C to obtain the leveling effect. From the results of dyeing fastness, in addition to dye Red 4 on nylon staining of the washing fastness is lower about 3-4 grade, the other of the dyeing fastness can reach more than 4 grades.

Keywords: Supercritical CO₂ Dyeing, Disperse Dyes, Polyesters

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，所佔的成本比率最大，如能把染料、廢水、能源回收再利用，並進一步避免水資源的使用，將可節省廢棄物處理及原物料成本。CO₂ 因具有無毒性、非爆炸性、安全度高、成本低、大氣中易於取得，因此超臨界二氧化碳在萃取技術上被廣為採用。超臨界二氧化碳染色(supercritical carbon dioxide dyeing)的技術是德國西北紡織品研究中心的 Schollmeyer 在 1989 年所開發使用，而此技術也受到國際的注意，超臨界流體染色不僅不需要以水為媒介，且使用 CO₂ 對環境無害，所以也不會有廢水的製造，進行染色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 and 環保的優點，對現在的紡織業具有非常大的突破[1]。利用超臨界 CO₂ 的高溶解度將分散性染料溶解，再用分段加壓的方式使染料慢慢滲透到聚酯布內部，完成染色階段時，會進行卸壓排出 CO₂ 的動作，剩下的殘餘染料與二氧化碳還可以回收使用進行續染，這樣也可以達到回收環保的功效[2,3]，為了減低生產成本符合標準，超臨界染色對現在的水染更具有環保的意義。

表 1 超臨界流體物理性質之比較[4]

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

理論

超臨界二氧化碳的染色理論

超臨界流體是一種物質狀態，當物質在超過臨界溫度及臨界壓力以上，氣體與液體的性質會趨近於類似，最後會達成一個均勻相之流體現象。超臨界流體類似氣體具有可壓縮性，而且又兼具有類似液體的流動性，密度一般都介於 0.1 到 1.0g/ml 之間[5,6]。二氧化碳在氣體狀態下不具萃取能力，但進入超臨

界狀態後，其親油性質增強，擴散係數高、黏度低、混合性良好，密度低、介電係數低，具有溶解有機物的能力，且溶解能力會隨溫度及壓力變化而有所不同。二氧化碳在攝氏 31 度和 73 大氣壓時如表 2，達到超臨界狀態，具有氣體和液體中間的性質。在超臨界狀態下，其黏度和氣體相近，擴散係數在氣體和液體之間，滲透力很大，加上具有和液體般的高密度，對物質的溶解力也增大，可適度地克服液體滲透性不佳和氣體對溶質溶解度不足的問題。以二氧化碳當媒介染色時，在這實驗中，如果溫度過低的話，會使染料分子不能擴散進入纖維內，也可能產生染料還沒完全溶化無法染著布匹。而壓力過低的話，不僅會使染料分子溶解度降低，也會導致染料的固相分離，產生染色不均的斑點現象[5,7]。

表 2 各種物質的分子式、臨界溫度、壓力密度[5]

性質			臨界溫度	臨界壓力	密度	溶解度參數
流體		分子式	Tc(℃)	(mPa)		
非極性	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
流體	甲烷	CH ₄	-82	4.60	0.16	-
	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
弱極性	二甲基醚	CH ₃ OCH ₃	194	4.62	0.23	7.4
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
強極性	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

聚酯纖維染色理論

聚酯纖維是由對苯二甲酸與乙二醇，經縮合反應而成的高分子聚合物，其結構如圖 1 所示。聚酯纖維是由多數含有酯基的芳香基、末端氫氧基及羧基所組成，是一種纖維強度、結構緊密、結晶度高、吸濕性低的疏水性高纖維，因缺少親水性基團，所以吸濕性差，疏水性強，其結構緊密、分子間空隙小，因此染料分子不易進入纖維內部，造成染色不易，所以染色時也要考慮到染料分子的大小，須選擇分子量小、染料容易擴散、水溶性低，並與聚酯纖維疏水性相適應的分散性染料。

聚酯纖維染色時，須藉助其它方法使染料分子得以進入纖維內部而固著。例如：高溫高壓染色法、導染劑染色法、熱轉移印花法、溶劑染色法[8,9]。

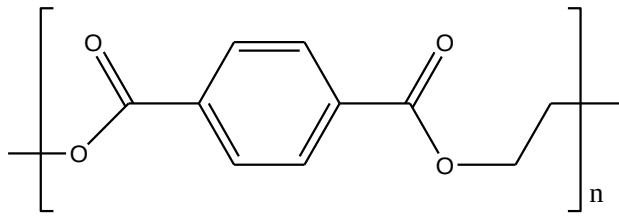


圖 1 聚酯纖維結構式

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，其具有分子小、結構簡單、疏水性等的特色，通常含有羥基、氨基、硝基等弱性基團。分散染料是非離子型染料，無法溶解於水溶液中主要是靠分散劑的作用而穩定懸浮液均勻分散於水溶液中。其中小部份染料分子成溶入狀態，一部份染料分子溶在分散劑的膠團，一部份則以細小晶體狀懸浮在染液中。

染料主要是以單分子狀態擴散進入纖維內部，染料的聚集體是難以擴散到纖維內部。染料要擴散進入纖維內部，其聚集體要進行解聚，破壞染液中原來平衡。染料不斷上染，解聚也不斷進行，直到上染達到平衡為止[8,10,11]。

實驗

流程

本研究之實驗流程可分成三個階段，第一階段為使用超臨界染色，第二階段為 K/S 值，第三階段為色牢度測試。

染料

5 支紅色分散性染料：(1)Red 1；(2)Red 2；(3)Red 3；(4)Red 4；(5)Red 5

實驗設備

- (1) 超音波振盪器 (Ultrasonic Cleaner), Branson 3510, Al-tar
- (2) 旋轉式真空濃縮機 (Laboratory Evaporation), R114, BÜCHI
- (3) 精密電子天平 (Analytical Balance), TB-215D,

Denver instrument

- (4) 酸鹼測定機 (Benchtop pH meters), 6173pH, Jenco electronics, ltd
- (5) 超臨界染色實驗機 (Supercritical dyeing machine), SD1000, 台超萃取洗淨精機股份有限公司
- (6) 分光儀, SP-62, X-Rite
- (7) 水洗牢度試驗機 (H-24M, LABTEC)
- (8) 耐摩擦牢度試驗機 (Color fastness to rubbing tester), James H. Heal & Co. Ltd

超臨界染色

實驗操作步驟如下：

- (1) 將染缸升溫至預設定溫度 (80°C、100°C、120°C)
- (2) 用棉布作為載布包裹染料，再將聚酯布包裹在最外層一起放入染缸
- (3) 將染缸內壓力加壓至設定壓力 (2500 psi、2800 psi、3000 psi、3625 psi)
- (4) 設定染色時間 (1200sec、1800sec、3600sec、5400sec、7200sec) 結束便卸壓、降溫
- (5) 取出染布並測試結果

表 1 Red4 在超臨界 CO₂ 染色中不同條件的代號

氣壓 (psi)	溫度 (°C)	時間 (sec)	代號
3625	120	7200	RV0
3625	120	5400	RV1
3625	120	3600	RV2
3625	120	1800	RV3
3625	120	1200	RV4
3625	100	3600	RV5
3625	80	3600	RV6
3000	120	3600	RV7
2800	120	3600	RV8
2500	120	3600	RV9

表觀色濃度 K/S

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。織物染色後經過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。

表濃度值中，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 $\lambda(\text{nm})$ 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關係式為：

$$\text{表觀濃度值} \left(\frac{K}{S} \text{ value} \right) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

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

水洗牢度 (依據 ISO-105-C06 測定)

耐水牢度 (依據 ISO-105-E01 測定)

汗液(耐鹼) (依據 ISO-105-E04 測定)

汗液(耐酸) (依據 ISO-105-E04 測定)

乾摩擦牢度 (依據 AATCC8 測定)

濕摩擦牢度 (依據 AATCC8 測定)

結果與討論

改變染色參數對上色率與均染性之影響

1. 改變染色時間的影響

從圖 2 得知，在壓力 3625psi 和溫度 120°C 的情形下時，染色時間，只要從 1200sec 便可獲得均染效果。

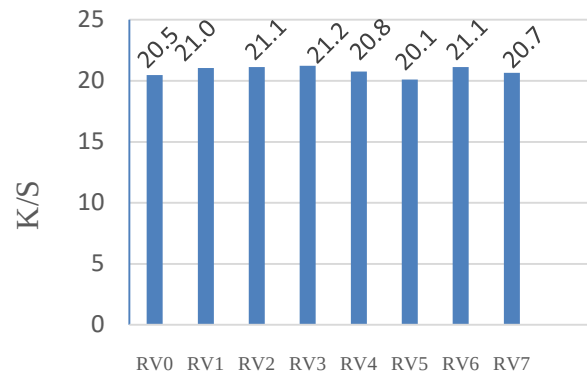


圖 2 dye Red 4 在不同染色條件及其 K/S 值

2. 改變染色溫度的影響

在固定壓力 3625psi 和時間 3600sec 條件下，改變染色溫度進行染色，在溫度 80°C，100°C 及 120°C 都可達到均染效果。

3. 改變染色壓力的影響

在固定溫度 120°C 和時間 3600sec 條件下，改變染著壓力進行染色時，發現若壓力低於 3000psi 即無法染著均勻，壓力在 3625psi 還是較壓力 3000psi 下染色穩定，如圖 3，所示。



圖 3 RV8 染色不均染布樣

K/S 值

本研究中，以壓力 3625psi 和時間 3600sec 之固定條件下，進行不同 Red 染料的染色比較結果，如圖 4 所示。得知 Red 4 相對上色率比其他 Red 染料都來的高，表示該染料在第一次染色時使大部分的染料都染著到聚酯布上，由此可推斷這 5 支紅色染料中以 Red 4 是最適合用於超臨界染色的。後續實驗再以 Red 4 在不同條的時間、壓力、溫度進行染色，並觀察檢測其均染性與 K/S 值，結果如表 2 所示。由表 2 得可得知染色壓力要在 3000psi 以上才會達到均染效果。另可知溫度在 80°C 即可得均染效果。由圖 2 得知在固定溫度 120°C 下，時間條件在 1200 sec

以上即可得均染效果。

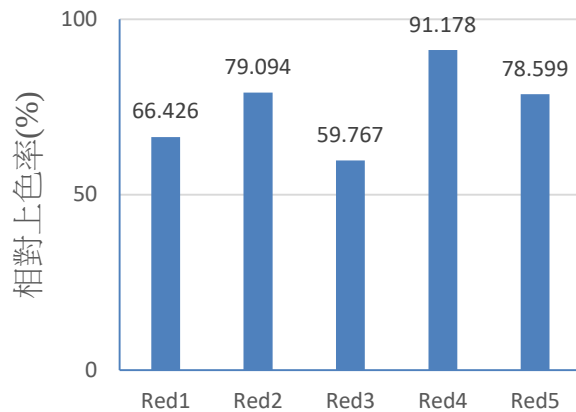


圖 4 不同染料固定條件下的相對上色率

表 2 染料 Red 4 之各染色條件下，布樣的均染程度

壓力(psi)	溫度(°C)	時間(sec)	外觀
3625	120	7200	均染
		5400	均染
		3600	均染
		1800	均染
		1200	均染
		3600	均染
	100	3600	均染
	80	3600	均染
3000	120	3600	均染
2800	120	3600	不均染
2500	120	3600	不均染

染色聚酯布之各項染色堅牢度測試

由表 3 顯示，不同紅色染料在各項牢度測試的結果。如表 3 可知以耐水牢度，5 支紅色染料之染色堅牢度都為 5 級。耐水洗牢度中，Red 4 之尼龍和醋酸纖維沾污分別為 3-4 級和 4 級，明顯的較其他染料低。乾摩擦牢度除了 Red 4 為 4 及外，其他染料均為 4-5 級。濕摩擦牢度除了 Red 3 為 4-5 級外，其他染料均為 5 級。耐汗液牢度中，Red 4 之尼龍、醋酸和 PET 纖維沾污分別為 4 級和 4-5 級，明顯低於其他染料。

表 3 不同紅色染料染色後織物的各項染色牢度測試

水洗牢度 ISO-105-C06						
染料	醋酸纖維	棉纖維	尼龍纖維	PET 纖維	亞克力纖維	羊毛纖維
Red1	5	5	5	5	5	5
Red2	5	5	5	5	5	5
Red3	5	5	5	5	5	5
Red4	4	5	3-4	5	5	5
Red5	4-5	5	4-5	5	5	5

耐水牢度 ISO-105-E01						
染料	醋酸纖維	棉纖維	尼龍纖維	PET 纖維	亞克力纖維	羊毛纖維
Red1	5	5	5	5	5	5
Red2	5	5	5	5	5	5
Red3	5	5	5	5	5	5
Red4	5	5	5	5	5	5
Red5	5	5	5	5	5	5

染料	乾摩擦牢度 AATCC8		濕摩擦牢度 AATCC8			
	磨擦(乾)		磨擦(濕)			
Red1	4-5		5			
Red2	4-5		5			
Red3	4-5		4-5			
Red4	4		5			
Red5	4-5		5			

耐汗液牢度(酸)ISO-105-E04						
染料	醋酸纖維	棉纖維	尼龍纖維	PET 纖維	亞克力纖維	羊毛纖維
Red1	5	5	5	5	5	5
Red2	5	5	5	5	5	5
Red3	5	5	4-5	5	5	5
Red4	4-5	4-5	4	4-5	5	5
Red5	5	5	5	5	5	5

耐汗液牢度(鹼)ISO-105-E04						
染料	醋酸纖維	棉纖維	尼龍纖維	PET 纖維	亞克力纖維	羊毛纖維
Red1	5	5	5	5	5	5
Red2	5	5	5	5	5	5
Red3	5	5	4-5	5	5	5
Red4	4-5	5	4-5	4-5	5	5
Red5	5	5	5	5	5	5

由表 4 為 Red 4 在各染色條件下，各項牢度測試的結果。耐水洗牢度，以醋酸纖維跟尼龍纖維的級數明顯較低。RV6 都較其他染色條件各降了半級。乾磨擦牢度中，除了 RV1 為 4 級，其他的都在 4-5 級。濕磨擦牢度則均為 5 級。耐汗液牢度，以醋酸、尼龍跟 PET 纖維的級數明顯較低，且 RV6 都較其他染色條件各降了半級。

表 4 Red 4 在不同條件下染色之各項染色堅牢度

水洗牢度 ISO-105-C06						
染料	醋酸纖維	棉纖維	尼龍纖維	PET 纖維	亞克力纖維	羊毛纖維
RV0	4	5	3-4	5	5	5
RV1	4	5	3-4	5	5	5
RV2	4	5	3-4	5	5	5
RV3	4	5	3-4	5	5	5
RV4	4	5	3-4	5	5	5
RV5	4	5	3-4	5	5	5
RV6	3-4	5	3	5	5	5
RV7	4	5	3-4	5	5	5

耐水牢度 ISO-105-E01						
染料	醋酸纖維	棉纖維	尼龍纖維	PET 纖維	亞克力纖維	羊毛纖維
RV0	5	5	5	5	5	5
RV1	5	5	5	5	5	5
RV2	5	5	5	5	5	5
RV3	5	5	5	5	5	5
RV4	5	5	5	5	5	5
RV5	5	5	5	5	5	5
RV6	5	5	5	5	5	5
RV7	5	5	5	5	5	5

染料	乾磨擦牢度 AATCC8		濕磨擦牢度 AATCC8	
	磨擦(乾)		磨擦(濕)	
RV0	4-5		5	
RV1	4		5	
RV2	4		5	
RV3	4-5		5	
RV4	4-5		5	
RV5	4-5		5	
RV6	4-5		5	
RV7	4-5		5	

耐汗液牢度(酸)ISO-105-E04						
染料	醋酸纖維	棉纖維	尼龍纖維	PET 纖維	亞克力纖維	羊毛纖維
RV0	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV1	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV2	4-5	5	4-5	4-5	5	5
RV3	4-5	5	4	4-5	5	5
RV4	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV5	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV6	4	4-5	3-4	4	5	5
RV7	4-5	4-5	4	4-5	5	5

RV0	5	4-5	4	4-5	5	5
RV1	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV2	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV3	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV4	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV5	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV6	4	4-5	3-4	4	5	5
RV7	4-5	4-5	4	4-5	5	5

耐汗液牢度(鹼)ISO-105-E04						
染料	醋酸纖維	棉纖維	尼龍纖維	PET 纖維	亞克力纖維	羊毛纖維
RV0	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV1	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV2	4-5	5	4-5	4-5	5	5
RV3	4-5	5	4	4-5	5	5
RV4	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV5	4-5	4-5	4	4-5	5	5
RV6	4	4-5	3-4	4	5	5
RV7	4-5	4-5	4	4-5	5	5

結論

1. 染料 Red 4 在超臨界 CO₂ 染色中具有較高的一次上染率，雖其耐水洗牢度對尼龍纖維污染 3-4 級，但均達到商用 3-4 級中之要求。
2. 超臨界 CO₂ 染色條件在固定壓力 3625psi 及固定時間 3600sec 下，溫度要大於 80℃ 即可獲得均染的效果，惟其耐水洗及耐汗液牢度對尼龍和醋酸纖維染污較其他染色條件約低半級左右。
3. 染色條件固定在 120℃，壓力 3625psi 下，染色時間 1200sec，即可達均染效果。

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，第 470 期，24-29(2012)
2. 李芮譯，合成及天然纖維紡織品的，國外染整技術，印染，No.12，2-17 (2013)
3. 楊維漢，有了 adidas 及 Nike 的加持「無水染色」商機無限，流行快訊，第 473 期，(2013)
4. 李日正、簡文洋、林尚明，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，華岡紡織期刊，第 24 卷，第 2 期，111-116(2017)
5. 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 2 期，129-137(2006)
6. 楊顯整，超臨界綠色技術之概述，綠基會通訊，7-11(2009)
7. 廖盛煜、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)
8. 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)
9. 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)
10. 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)
11. 嚴建國，三種商用染色打樣機對不同織物染著機制之研究(一)，亞東學報，第 26 期，185-194(2006)