

超臨界 流體染色技術

■ 廖盛焜 · 李勝騰 · 張原需

超臨界流體染色不僅不需要以水為媒介，
且使用的CO₂對環境無害，因而沒有廢水的問題！

綠色風潮

早於1970年代初期，台灣的紡織相關產業就已發展成一個連貫上、中、下游的完整結構，長期以來，更是國內最大的創匯產業，帶來豐厚的外匯收入。

近年來，政府有感於土地成本節節升高，環保標準不斷提升，勞動力嚴重不足，加上東南亞和大陸挾著廉價勞力優勢，以及國際市場的競爭激烈等不利因素將對台灣經濟產生極大的衝擊，而鼓勵企業根留台灣。且為了與先進國家競爭，更致力於使紡織業蛻變為高科技產業，以及朝多角化模式經營。因此紡織業除了努力提升生產技術外，還須重新調整生產成本、創新技術及開發新產品，來增加產品的附加價值及產業競爭力，以便在目前全球通貨緊縮的困境中出線。

由於環保觀念日益高漲，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，為了符合標準與減低生產成本，紡織業須著重省水和減廢的研究發展。就 ISO 14001的環境考量角度來看，原物料、用水、能耗、廢熱、廢水、廢棄物等都是染整業者關注的焦點，唯有「工業減廢」才可協助業者成為兼顧環保、生產力及利潤的大贏家。近年來，隨著國際間環境保護趨勢的演變，業者關注的重點已

紡織業除了努力提升生產技術外，
還須重新調整生產成本、創新技術及開發新產品，
來增加產品的附加價值及產業競爭力。

由「污染防治」漸漸移轉至「工業減廢」、「清潔生產」、「環境管理」、「綠色生產」等領域。

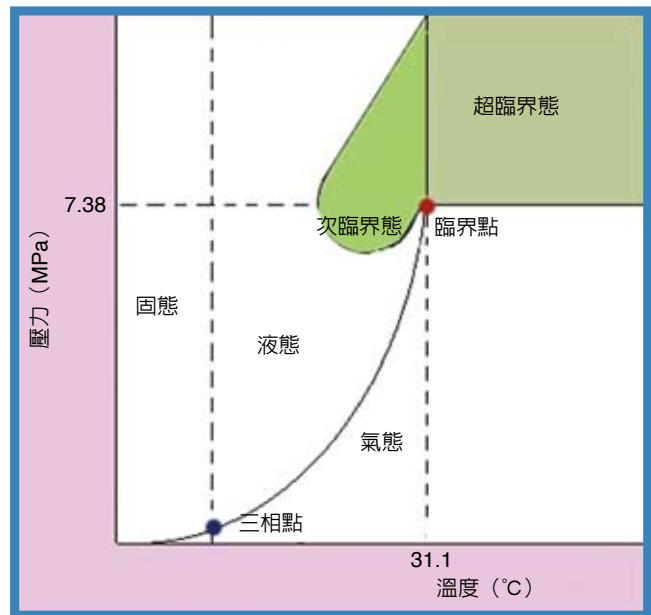
目前的社會強調環保優先，因此21世紀應該轉型為循環型的經濟社會。為兼顧經濟發展和環境保護，產業界著重推動三R循環型環保經濟觀念，以期發揮減廢（reduce）、回收（recycle）與再使用（reuse）的觀念—在生產製程上減廢，盡可能利用可再使用的再生物料或能源，且加強對生產後廢棄物的處理，以回收循環再使用。

染色工程屬於耗水型工業，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，提升產品的附加價值，又能減少環境傷害，以因應綠能產業的趨勢。

超臨界流體

通常物質具有眾所皆知的固態、液態及氣態三相，當溫度及壓力超過臨界溫度及臨界壓力時，就進入所謂的超臨界流體（supercritical fluid, SCF）狀態。在未達臨界點前，氣、液相共存時，兩相的性質（如密度、黏度）有異，有明顯氣、液兩相之間的界面。氣、液相性質的差異程度隨共存時

的溫度升高而減小，到達臨界點時，氣、液相的性質變得沒有差異，其間的界面也消失不見。有些物質在到達超臨界流體相時，顏色會由無色變成有顏色，若再經減壓或降溫，又會回復至氣、液兩相。



二氧化碳超臨界流體三相圖（圖片來源：IUPAC, International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Carbon Dioxide, Pergamon Press, Oxford, 1976）

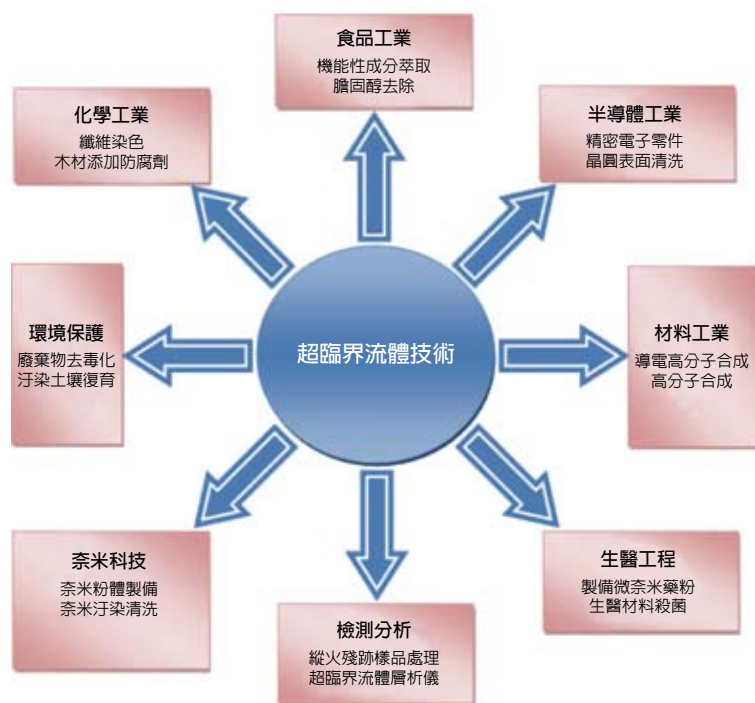
氣體、超臨界流體與液體物理性質的比較

流體	性質		
	密度 (g / cm ³)	黏度 (g / cm · s)	擴散係數 (cm ² / s)
一般氣體	~10 ⁻³	0.5~3.5 × 10 ⁻⁴	0.01~1.0
超臨界流體	0.2~0.9	0.2~1.0 × 10 ⁻³	0.5~3.3 × 10 ⁻⁴
一般液體	0.8~1.0	0.3~2.4 × 10 ⁻²	0.5~2.0 × 10 ⁻⁵

常用超臨界流體的臨界性質

流體	性質	分子式	臨界溫度 (°C)	臨界壓力 (MPa)	密度 (g/cm ³)	溶解度參數 (cal/cm ³) ^{1/2}
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	—
丙烷		C ₃ H ₈	97	7.38	0.47	1.5
一氧化二氮		N ₂ O	36	7.15	0.45	2.0
氨		NH ₃	132	4.88	0.24	2.5
正戊烷		C ₅ H ₁₂	197	3.37	0.24	7.0
二甲基醚		CH ₃ OCH ₃	194	4.62	0.23	7.4
三氟氯烷		CClF ₃	29	3.92	0.58	—
丙酮		CH ₃ COCH ₃	235	4.70	0.28	9.8
甲醇		CH ₃ OH	240	8.09	0.27	14.5
水		H ₂ O	374	220.0	0.32	23.5

資料來源：Williams D. F. (1981) Extraction with Supercritical Gases. *Chemical Engineering Science*, **36** (11), 1769-1782. 以及Chianakwalam Ibe E. (1970) The Solubility Parameter Concept Applied to Disperse Dyeing of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **14** (3), 837-846.



超臨界流體的應用分枝圖

超臨界流體兼具如氣體般的低黏度、高擴散係數、低表面張力，以及液體般的高密度、高溶解能力，且對物質的溶解能力可隨溫度及壓力的改變而改變。超臨界流體的物理性質介於氣態與液態之間，其有如氣體，幾乎無表面張力，因此容易滲入到多孔性組織中。除物理性質外，在化學性質上也與氣態、液態時有所不同。例如，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，因而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。

超臨界技術的研究方向非常廣泛，主要應用在食品工業、化學工業、環境保護、半導體工業、材料科學、奈米科技等。

染整業利用超臨界二氧化碳的高度溶解力使染料溶解，並利用超臨界二氧化碳的高度擴散性使染料滲透到纖維內部進行染色。

超臨界流體染色

二氧化碳在攝氏31度和73大氣壓時，達到超臨界狀態。在超過臨界溫度與壓力的狀態下，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。

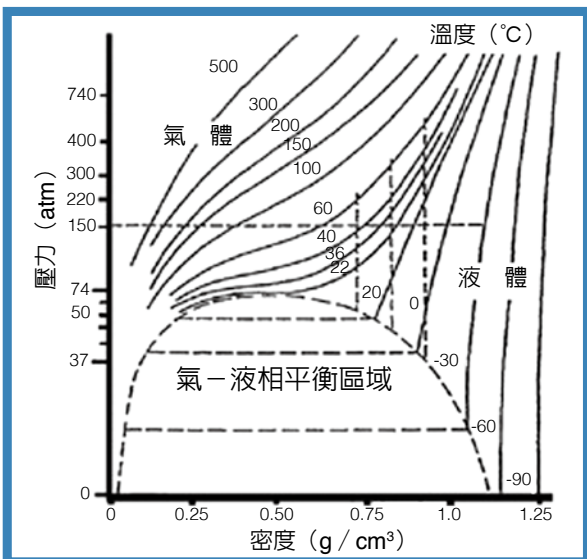
因超臨界二氧化碳具無毒性、安全度高、成本低、易於取得的優點，在萃取工程上被廣為採用。染整業利用超臨界二氧化碳的高度溶解力使染料溶解，並利用超臨界二氧化碳的高擴散性使染料滲透到纖維內部進行染色。

1992年，德國學者Schollmeyer和Saus開發使用超臨界二氧化碳取代水做為溶媒，用於分散性染料

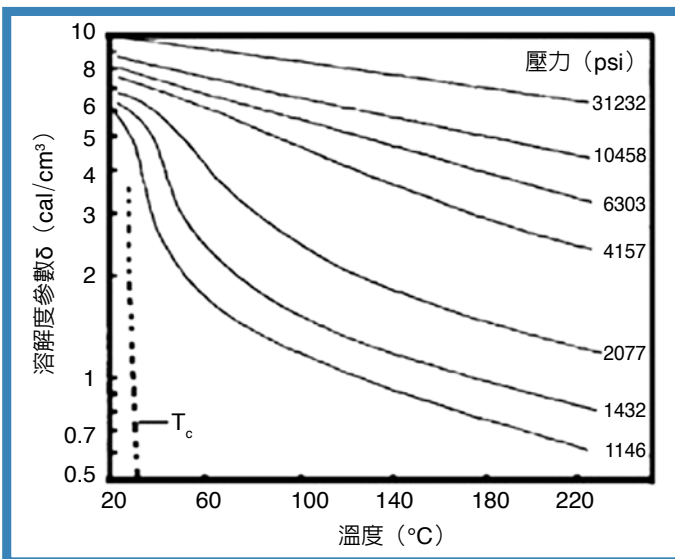
的染色。藉由它對分散性染料的溶解力和比水易滲透到纖維內的特性，成功地用於聚酯纖維染色，並宣稱不需加入任何助劑就可直接獲得良好的均染效果和染色堅牢度。

而Rita De Giorgi從事超臨界二氧化碳和水染聚酯纖維的研究結果顯示，在攝氏80度、約240大氣壓下，以二氧化碳為媒介對聚酯纖維的染著效果，和在攝氏120度以水為媒介的效果相當。以二氧化碳染聚酯纖維能夠解決傳統以水為媒介時需添加大量藥劑如分散劑所產生的廢水汙染問題，因此超臨界二氧化碳的染色引起了熱烈的研究和討論。

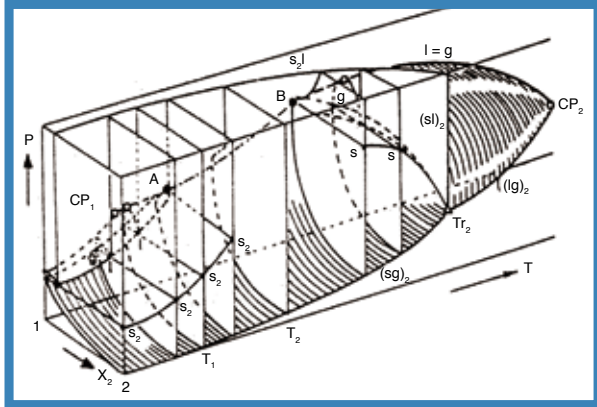
以二氧化碳為媒介進行染色時，溫度與壓力的選擇在染色的行為上扮演相當重要的角色。若壓力過低，不僅會使染料溶解度降低，也會導致染料的固相分離，發生染色不均的斑點現象。而溫度過



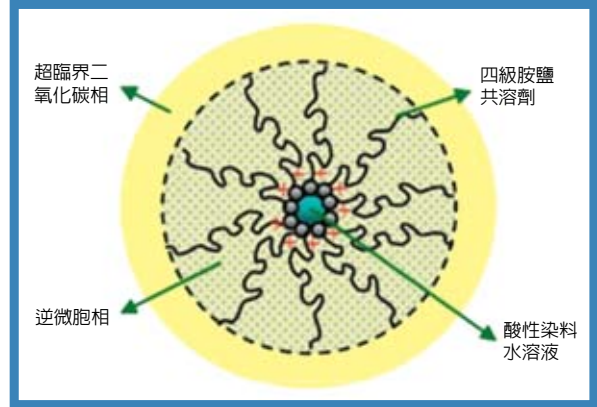
二氧化碳在不同壓力與溫度下的密度（圖片來源：朱玫瑰、林達昌（1994），超臨界流體萃取／氣相層析儀直接連線應用於分析大氣相中PAHs之最佳化研究，成功大學環境工程研究所碩士論文。）



不同壓力下二氧化碳溶解度與溫度的關係（圖片來源：Steven, B.H. (1990) Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction. *Analytical Chemistry*, **62** (11), 633-642.)



固體—超臨界流體二成分系統的相圖 (圖片來源: Koningsveld, R. and G. A. M. Diepen (1983), Supercritical Phase Equilibria Involving Solids. *Fluid Phase Equilibria*, **10** (3), 159-172.)



逆微胞概念的示意圖 (圖片來源: Jun, J.H., K. Sawada, M. Ueda (2004) Application of Perfluoropolyether Reverse Micelles in Supercritical CO₂ to Dyeing Process. *Dyes and Pigments*, **61** (1), 17-22)

低，不僅使纖維無法產生有效的熱運動，讓染料分子不能擴散進入纖維內，也可能產生固液氣相的分離等問題。只要適當地選擇壓力與溫度，便能使染料分子溶於二氧化碳形成均勻的單一相，也讓纖維產生足夠的自由體積，以利染料分子與二氧化碳的滲透擴散。

2004年，Ueda等人以逆微胞 (reverse micelle) 方式使酸性染料溶於微量水中，並加入四級胺鹽使酸性染料溶液能安定地分散在超臨界二氧化碳相中，可克服酸性染料不溶於二氧化碳的問題。以攝氏40~55度的低溫就可染著羊毛與蠶絲纖維，以UV光譜測試纖維萃取液，可得到攝氏40度飽和染著量分別是 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ (羊毛) 與 $3 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ (蠶絲)，表觀濃度K/S值則可達到20~30左右。

早在1935年就開發出聚醯胺合成纖維，纖維公定含水率僅4.5%，屬於疏水性纖維，具有比天然纖維較佳的抗拉強度、較高的拉伸模數及抗化學藥品性，因此廣泛用於紡織業如針織物和梭織物的織造。以超臨界二氧化碳為染色媒介對疏水性纖維染色，由於它是疏水性流

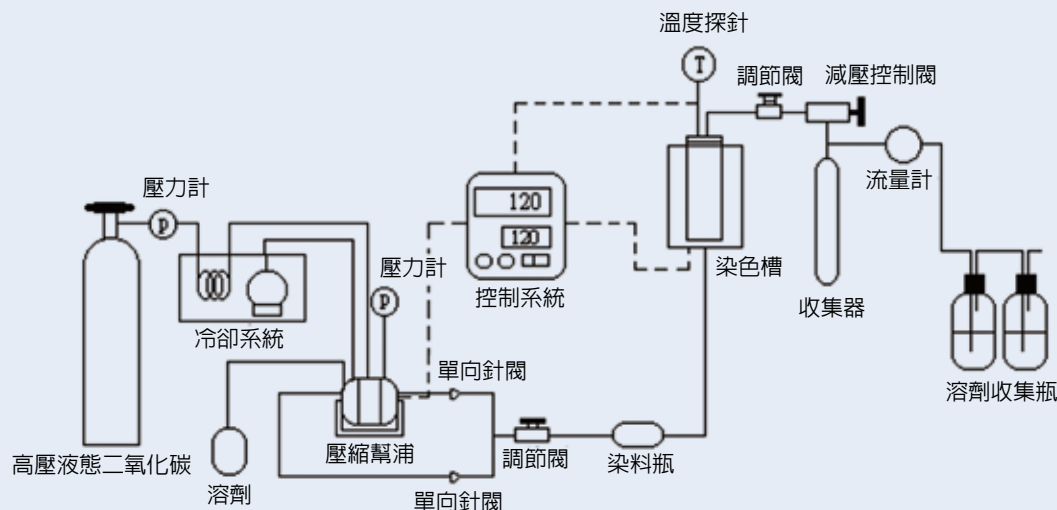


超臨界二氧化碳流體設備圖 (圖片來源: 興采實業股份有限公司)

體，與疏水性染料之間有較水為佳的相容性，且黏度較水為低，因此扮演著溶解染料及塑化纖維的角色。

在溶解染料的行為上，提高壓力可提高二氧化碳的密度，從而提高溶解能力。而在等壓條件下，溫度的提高會發生熱膨脹效應，使二氧化碳的密度降低而降低其溶解度。因此以二

隨著人類生態意識高漲，開發回收染料的再利用技術就是希望減少染色廢水、減輕環境汙染。



超臨界二氧化碳流體設備的示意圖

二氧化碳為媒介染色時，必須選擇適當的溫度與壓力。

染色廢水回收處理

染色廢水是指棉、毛、化纖等紡織品在預處理、染色、印花和處理過程中所排放的廢水，染色廢水成分複雜，主要以芳烴和雜環化合物為母體，並帶有顯色基團及極性基團。反應性染料分子中含較多能與水分子形成氫鍵的親水性基團，因此染料分子能全溶於廢水中。不含或少含親水性基團的染料分子，則以疏水性懸浮微粒的形式存在於廢水中。含少量親水性基團但分子量很大，或完全不含親水性基團的染料分子，在水中常以膠體形式存在。

反應性染料廢水可以採取化學沉澱法來回收。一些能與染料分子反應的物質，可掩蔽或打斷染料的親水性基團，降低染料分子的水溶性，使其變為疏水性分子或離子。因此，親水性反應性染料雖然對於混凝劑的吸附作用很小，但採用化學沉澱法而沉澱成色漿後，就可回收染料達到脫色的目的。

綠色未來

染色工程是用水量很多的產業，使用的化學藥品多也是它的特色。現在的染色方法是使用大量的水染色，會排出含有未固著染料、助劑等的廢水，這些物質都是造成廢水處理成本負荷的原因。剩餘的染浴包含未使用的染料、助劑和電解質，若在染色結束時，把其中的染料回收、萃取、回復後再染著織物，便可減輕廢棄物處理成本。隨著人類生態意識高漲，開發回收染料的再利用技術就是希望減少染色廢水、減輕環境污染。

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，因而沒有廢水的問題！這將是紡織染整界的一項重大突破，並可達到減廢、回收再利用及零污染的終極目標！

廖盛焜 · 李勝騰 · 張原需

逢甲大學纖維與複合材料學系