การใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวด ในการย้อมสีสิ่งทอและสังเคราะห์สีย้อมเอโซ

Application of Supercritical Carbon Dioxide in Textile Coloration and Azo Dye Synthesis

ณัฐยา พรรณรัตนศิลป์*

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Nattaya Punrattanasin*

Department of Textile Science and Technology, Faculty of Science and Technology,
Thammasat University, Rangsit Centre, Klong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

เนื่องจากการตระหนักถึงปัญหาที่เกิดขึ้นกับระบบนิเวศและกฎหมายด้านสิ่งแวดล้อมสำหรับกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมที่มีความเข้มงวดมากขึ้นนั้น ช่วยกระตุ้นให้อุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนของการย้อมสี มีการพัฒนาเทคโนโลยีที่ยั่งยืนเพื่อทดแทนกระบวนการย้อมสีแบบเดิมที่ใช้น้ำเป็นตัวกลาง การย้อมสีภายใต้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดเป็นการย้อมสีแบบใหม่ที่ปราศจากน้ำ แต่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดแทนการย้อมสีสิ่งทอด้วยคาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดมีข้อดีกว่าการย้อมสีแบบทั่วไป คือ ช่วยลดการใช้น้ำในปริมาณสูงและลดการปล่อยน้ำเสีย นอกจากนี้ในแง่ประโยชน์ทางเศรษฐศาสตร์ยังช่วยประหยัดพลังงานและเพิ่มผลผลิตอีกด้วย คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดยังสามารถใช้เป็นตัวกลางในการสังเคราะห์สีย้อมเอโซได้อีกด้วย ทำให้ช่วยลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการสังเคราะห์สีย้อม เช่น ลดปริมาณสีย้อม อิเล็คโตรไลท์ และโลหะหนักในน้ำทิ้ง

คำสำคัญ : คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวด, การย้อมสีสิ่งทอ, สังเคราะห์สีย้อมเอโซ

Abstract

Due to the increasing consideration of ecological problem as well as more strict environmental legislation accounted for industrial processes have accelerated textile industry, especially, dyeing sector to develop sustainable technologies to replace a conventional aqueous dyeing process. Supercritical carbon-dioxide dyeing is a new dyeing method in which water is completely replaced by supercritical carbon-dioxide.

***ผู้รับผิดชอบบทความ :** nat_236@yahoo.com

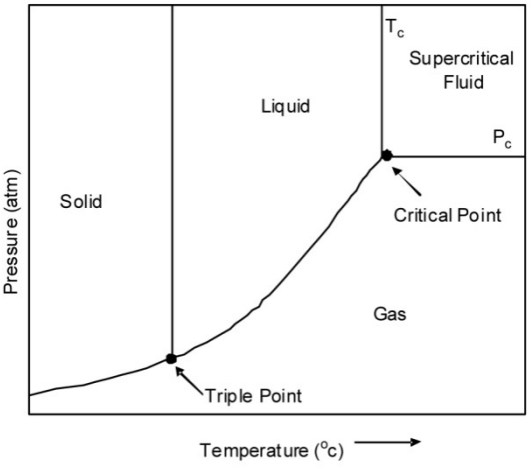
Textile dyeing with supercritical carbon-dioxide gives many advantages when compared to conventional coloration methods, e.g. enormously reduces water consumption and wastewater emission. Furthermore, in term of economics benefits, it helps to increase energy saving and productivity. Supercritical carbon-dioxide can also be used as a medium in azo dyestuff synthesis. Consequently, the environment impact associated with dye synthesis is reduced, e.g. color, electrolyte and metals in effluent.

Keywords: supercritical carbon dioxide, textile coloration, azo dye synthesis

1. คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดคืออะไร

การใช้กระบวนการผลิตหรือผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เป็นกุญแจสำคัญอีกประการหนึ่งที่จะก่อให้เกิดการพัฒนาเศรษฐกิจ สังคม และสิ่งแวดล้อมไปสู่ความยั่งยืน การใช้เทคโนโลยีของไหลวิกฤตยิ่งยวดเพื่อย้อมสีสิ่งทอ จึงเป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอุตสาหกรรมที่ใช้น้ำในปริมาณมาก จึงก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมสูง โดยเฉพาะมลพิษทางน้ำ หากจะนับปริมาณน้ำที่ถูกใช้ไปตั้งแต่กระบวนการผลิต เตรียมผ้า ย้อมสี พิมพ์ จนกระทั่งถึงการตกแต่งสำเร็จแล้ว พบว่าโดยเฉลี่ยแล้ววัสดุสิ่งทอ 1 กิโลกรัม จะใช้น้ำประมาณ 100-150 ลิตร

การย้อมด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวดเป็นกระบวนการย้อมที่ปราศจากน้ำ โดยเปลี่ยนตัวกลางในการพาโมเลกุลสีย้อมเข้าสู่พอลิเมอร์ของเส้นใยจากน้ำเป็นของไหลวิกฤตยิ่งยวดแทน ทำให้ช่วยลดผลกระทบจากมลพิษทางน้ำที่เกิดจากการย้อมสี หลักพื้นฐานของของไหลวิกฤตยิ่งยวด (supercritical fluids, SCFs) คือ เมื่อเพิ่มความดันและอุณหภูมิของสารให้สูงกว่าจุดวิกฤต (critical points) ได้แก่ ความดันวิกฤต (critical pressure, P_c) และอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature, T_c) (รูปที่ 1)



รูปที่ 1 แผนผังวัฏภาคแสดงการเกิดของไหลวิกฤตยิ่งยวด

ในสถานะนี้สารจะมีสมบัติอยู่ระหว่างก๊าซและของเหลว กล่าวคือ มีความสามารถในการแพร่ผ่านของแข็งได้ดีคล้ายกับก๊าซและมีความสามารถในการละลายสารชนิดอื่นได้ดีคล้ายกับของเหลว [1,2] โดยสารที่นิยมนำมาใช้เป็นของไหลวิกฤตยิ่งยวด คือ คาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากมี T_c และ P_c ต่ำ (31.3 °C และ 72.9 atm) [2,3] ทำให้การเปลี่ยนเป็นของไหลวิกฤตยิ่งยวดสามารถทำได้ง่ายกว่าน้ำซึ่งมี T_c และ P_c สูงมาก (374.4 °C และ 226.8 atm) [3] คาร์บอนไดออกไซด์มีสูตรโมเลกุล คือ CO_2 จากผลรวมของค่าไดโพลโมเมนท์ (dipole moment) ซึ่งมี

ค่าเท่ากับ 0 ทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นสารที่ไม่มีขั้ว มีสมบัติเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับสารอื่น ๆ ที่ไม่มีขั้วเช่นกัน โดยทั่วไปพบว่าคาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวด ($SC\text{-}CO_2$) มักถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอาหารยาและเครื่องสำอาง เพื่อใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดสารที่ไม่มีขั้วชนิดต่าง ๆ เมื่อพิจารณาการนำไปใช้งานในด้านการย้อมสีสิ่งทอ พบว่าการใช้ $SC\text{-}CO_2$ มีประโยชน์มากมายดังนี้ [4]

- เป็นการย้อมที่ปราศจากน้ำ (ไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำ)
- ช่วยประหยัดเวลาการย้อมและช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซึมสีย้อมบนวัสดุสิ่งทอ
- ประหยัดพลังงาน (ลดขั้นตอนการทำผ้าให้แห้ง)
- ไม่จำเป็นต้องเติมสารช่วยย้อม เช่น เซอร์แฟคแตนท์และสารช่วยกระจาย
- ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม (หากมีความเข้มข้นในบรรยากาศปริมาณไม่มาก)
- เป็นสารที่ไม่ติดไฟง่าย ราคาไม่แพง
- หาได้ง่ายและสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่

2. การย้อมสีสิ่งทอภายใต้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวด

2.1 การย้อมเส้นใยสังเคราะห์

การใช้ $SC\text{-}CO_2$ ในการย้อมเส้นใยพอลิเอสเตอร์ เกิดจากการคิดค้น วิจัย และพัฒนาโดย Schollmeyer และคณะ ซึ่งเป็นนักวิจัยชาวเยอรมันราว 25 ปีก่อน และได้จดสิทธิบัตรครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1988 [5] โดยทั่วไปแล้วการย้อมเส้นใยพอลิเอสเตอร์ด้วยสีดิสเพอร์สโดยการใช้น้ำเป็นตัวกลางนั้น ต้องย้อมที่อุณหภูมิสูง (120-140 °C) และต้องเติมสารช่วยย้อมชนิดต่าง ๆ เช่น เซอร์แฟคแตนท์และสารช่วยกระจายเพื่อให้โมเลกุลของสีดิสเพอร์สแขวนลอยอยู่ในน้ำได้ การใช้ $SC\text{-}CO_2$ ซึ่งมีสมบัติเหมือนกับสารละลายประเภทไฮโดรคาร์บอนจึงสามารถละลายสีดิสเพอร์สหรือสารที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วต่ำได้ดี ดังนั้นจึงพบว่าการใช้ $SC\text{-}CO_2$ ในอุตสาหกรรมสิ่งทอประสบความสำเร็จอย่างสูงในการใช้ย้อมเส้นใยสังเคราะห์ (เส้นใยที่ไม่ชอบน้ำ) เช่น พอลิเอสเตอร์ [6-9] และไนล่อน [9,10] โดยพบว่าให้ค่าความเข้มสี (K/S) เท่ากับหรือมากกว่าการย้อมด้วยน้ำโดยที่ไม่จำเป็นต้องเติมสารช่วยย้อมใด ๆ เลยและมีความคงทนของสีต่อการใช้งานไม่แตกต่างจากการย้อมด้วยน้ำ ปัญหาสำคัญที่พบในการใช้ $SC\text{-}CO_2$ ย้อมเส้นใยพอลิเอสเตอร์ด้วยสีดิสเพอร์สคือการกำจัดสารโอลิโกเมอร์ (oligomer) [4] โดยเฉพาะสารไซคลิกไตรเมอร์ (cyclic trimers) ซึ่งพบว่ามีปริมาณสูงขึ้นกว่าการย้อมโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง โดยสารดังกล่าวมักจะสะสมบนพื้นผิวสิ่งทอทำให้เกิดการย้อมด่างและอาจส่งผลทำให้เครื่องย้อมอุดตันได้

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาถึงผลของ $SC\text{-}CO_2$ ต่อโครงสร้างของเส้นใยพอลิเอสเตอร์ พบว่า $SC\text{-}CO_2$ ทำหน้าที่เป็นพลาสติไซเซอร์ (plasticizer) ส่งผลให้เส้นใยเกิดการบวมตัว (swelling) และลด T_g ของเส้นใยลง 20-30 °C แต่อย่างไรก็ตามไม่พบว่าการย้อมสีภายใต้ $SC\text{-}CO_2$ จะส่งผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของเส้นใย เช่น ความแข็งแรง

ในการย้อมเส้นใยสังเคราะห์ที่มีความเป็นผลึกและสมรรถนะสูงนั้น ประสบความสำเร็จเพียงเส้นใยพอลิฟีนิลีนซัลไฟด์ (polyphenylene sulfide, PPS) และเส้นใยพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (polyether-etherketone, PEEK) แต่เส้นใยเคฟลา (kevlar) หรือโนเมกซ์ (nomex) นั้นยังให้ค่าความเข้มสีที่ต่ำอยู่

ข้อมูลการละลายของสีย้อมแต่ละตัว มีความสำคัญมากในการย้อมสีดิสเพอร์สบนเส้นใยพอลิเอสเตอร์เพื่อให้มีระดับความเข้มสีและความคงทนต่อการใช้งานในระดับที่สามารถยอมรับได้ โดยสีย้อมแต่ละตัวนั้นจะมีความสามารถในการละลายใน SC-CO_2 ที่ต่างกัน ปัจจุบันข้อมูลการละลายของสีย้อมที่พบมากคือสีดิสเพอร์ส [11-27] ทั้งชนิดโครงสร้างเอโซและแอนทราควิโนน ส่วนข้อมูลการละลายของสีที่มีขั้วนั้นมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น [28]

2.2 การย้อมเส้นใยธรรมชาติ

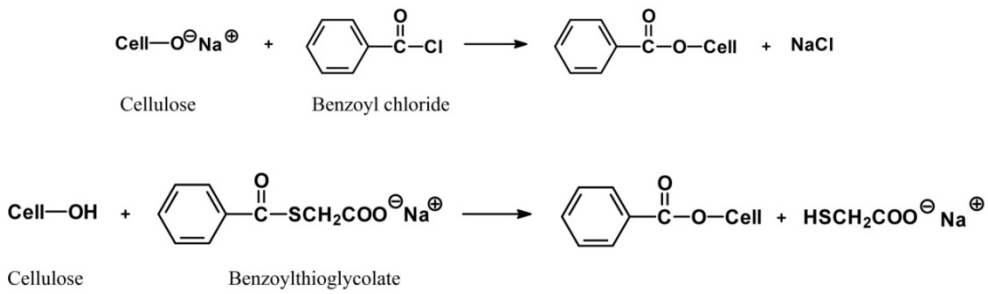
การใช้ SC-CO_2 ในการย้อมเส้นใยธรรมชาติ เช่น ฝ้าย [9,29,30] ขนสัตว์ [9,10,31] และไหม [9,10] ยังไม่ประสบความสำเร็จเท่าที่ควรทั้งในด้านความเข้มสีและความคงทนของสีต่อการใช้งาน โดยปัญหาที่พบนี้เนื่องจาก SC-CO_2 ไม่สามารถทำลายพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ได้ โดยเฉพาะเส้นใยฝ้าย [4] ซึ่งมีความเป็นผลึกสูงมาก ส่งผลให้โมเลกุลของสีย้อมไม่สามารถเคลื่อนตัวเข้าทำปฏิกิริยาผนึกสีกับเส้นใยได้ดีเท่าที่ควร เหตุผลสำคัญอีกประการหนึ่งคือโดยทั่วไปแล้วสีย้อมที่ใช้ย้อมเส้นใยธรรมชาตินั้นมีความมีขั้วสูง (สีไดเร็กท์ สีรีแอคทีฟ และสีแอซิด) ความสามารถในการละลายของสีย้อมกลุ่มดังกล่าวใน SC-CO_2 จึงต่ำ ทำให้ระดับความเข้มสีของผ้าหลังย้อมอยู่ในเกณฑ์ที่ไม่ดี แต่เนื่องจากปริมาณการใช้เส้นใยฝ้ายในตลาดโลกมีแนวโน้มที่สูงขึ้นเรื่อย ๆ การแก้ปัญหาเรื่องนี้จึง
เป็นสิ่งที่ท้าทาย โดยแนวทางแก้ไขปัญหามีดังนี้

2.2.1 การใช้สารตัวเติมเพื่อลดแรงดึงดูดหรือทำลายผลึกระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น ไดเอทาโนลามีน (diethanolamine) หรืออนุพันธ์ของพอลิอีเธอร์ (polyether derivative) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่พบว่าต้องใช้ในปริมาณที่สูง (8-20 % owf.) [32] ส่งผลให้ผ้าแข็งกระด้างและน้ำหนักเพิ่มขึ้นมาก จึงไม่เหมาะในการนำไปใช้งานเชิงพาณิชย์

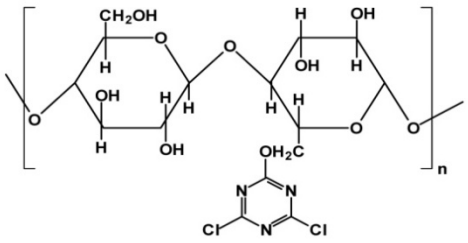
2.2.2 การปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยเซลลูโลสให้มีความไม่ชอบน้ำหรือไม่มีขั้ว พื้นผิววัสดุสิ่งทอที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีใน SC-CO_2 คือพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ดังนั้นการปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยที่มีความมีขั้วสูงให้มีความไม่ชอบน้ำมากขึ้น จึงทำให้เส้นใยสามารถเกิดปฏิกิริยากับสีย้อมได้ใน SC-CO_2 วิธีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยเซลลูโลสให้ไม่มีขั้วนั้นทำได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างเบนโซอิลคลอไรด์ (benzoyl chloride) หรือเบนโซอิลไทโอไกลโคเลท (benzoylthioglycolate) กับเส้นใยเซลลูโลสด้วยปฏิกิริยาเบนโซอิลเลชั่น (benzoylation) (รูปที่ 2) [33] การปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยเซลลูโลสแบบนี้ทำให้สามารถย้อมเส้นใยเซลลูโลสด้วยสีดิสเพอร์ส แต่อย่างไรก็ตามหากต้องการย้อมผ้าฝ้ายให้ได้สีเข้มในระดับที่ยอมรับได้แล้วนั้น จำเป็นต้องใช้สารปรับปรุงพื้นผิวในปริมาณที่สูง (200 g/L) ส่งผลให้ผ้าฝ้ายหลังปรับปรุงพื้นผิวมีลักษณะแข็งกระด้างและมีน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นมากเช่นเดียวกันกับวิธีการใช้สารตัวเติม

2.2.3 การปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยให้มีความว่องไวมากขึ้น โดยการทำปฏิกิริยากับหมู่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น 2,4,6-ไตรคลอโร-1,3,5-ไตรเอซีน (2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, TCT) (รูปที่ 3) [34] ซึ่งทำให้เส้นใยเซลลูโลสหลังการปรับปรุงพื้นผิวสามารถเกิดการฟอร์มพันธะโควาเลนท์กับสีย้อมที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหรืออะมิโนได้ ถึงแม้ว่าวิธีนี้จะช่วยเพิ่มระดับความเข้มสีของผ้าและความคงทนของสีต่อการใช้งานให้อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ แต่ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการฟอร์มพันธะโควาเลนท์ ซึ่งเกิด

จากปฏิกิริยาแทนที่ (substitution reaction) ระหว่างหมู่ TCT ของสีย้อมและหมู่ไฮดรอกซิลของเส้นใยเซลลูโลส พบว่ามีการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ออกมา ส่งผลให้ความแข็งแรงของเส้นใยเซลลูโลสลดลงเป็นอย่างมาก



รูปที่ 2 การปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยเซลลูโลสให้มีความไม่ชอบน้ำด้วยปฏิกิริยาเบนโซอิลเลชั่น



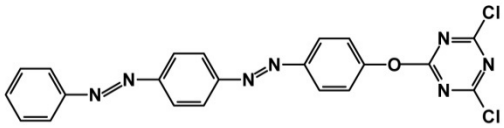
รูปที่ 3 เส้นใยเซลลูโลสที่ถูกปรับปรุงด้วย 2,4,6-ไตรคลอโร-1,3,5-ไตรเอซีน

2.2.4 การเติมตัวทำละลายร่วม (co-solvents) การใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดที่มีขั้ว เช่น น้ำ หรือแอลกอฮอล์ ทำให้ปริมาณการดูดซึมสีย้อมของเส้นใยธรรมชาติสูงขึ้น โดยตัวทำละลายร่วมที่มีขั้วนอกจากจะทำให้สีย้อมสามารถละลายได้ดีใน SC-CO_2 ได้ดีขึ้นแล้ว [35] ยังช่วยให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้นด้วย ส่งผลให้โมเลกุลสีย้อมเคลื่อนตัวเข้าสู่โครงสร้างภายในของเส้นใยได้รวดเร็วขึ้น การใช้เทคนิคนี้นอกจากไม่จำเป็นต้องปรับปรุงผิวหน้าของเส้นใยแล้ว ชนิดของสีย้อมที่ใช้กันโดยทั่วไป เช่น สีรีแอคทีฟ หรือสีไดเร็กท์ หรือสีแอซิด ซึ่งเป็นกลุ่มสีที่ใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส ขนสัตว์ หรือไหมก็สามารถนำมาใช้ย้อมภายใต้ SC-CO_2 ได้เช่นกัน

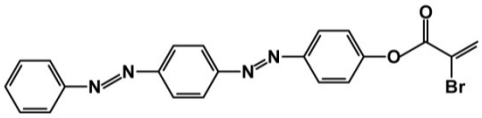
2.2.5 การใช้สีรีแอคทีฟ-ดิสเพอร์ส เป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งที่ไม่จำเป็นต้องมีการปรับปรุงผิวหน้าของเส้นใย ทำได้โดยการออกแบบโมเลกุลของสีย้อมชนิดที่เรียกว่าสีรีแอคทีฟ-ดิสเพอร์ส [4,9] ซึ่งโมเลกุลของสีจะประกอบด้วยส่วนที่ไม่ชอบน้ำ ทำให้สีย้อมสามารถละลายได้ดีใน SC-CO_2 และในขณะเดียวกันประกอบด้วยหมู่รีแอคทีฟ ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับเส้นใยที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหรือหมู่อะมิโนได้ ตัวอย่างหมู่รีแอคทีฟที่พบในสีรีแอคทีฟ-ดิสเพอร์ส ได้แก่ หมู่ซัลโฟนิล เอไซด์ (sulphonyl azide) หมู่ไดคลอโรไตรอาซีน (dichlorotriazine; DCT) หมู่ฟลูออโรไตรอาซีน (fluorotriazine) และหมู่ไวนิลซัลโฟน (vinylsulphone) เป็นต้น (รูปที่ 4 และตารางที่ 1)

2.2.6 การใช้เทคนิครีเวอร์สไมเซลล์ เทคนิครีเวอร์สไมเซลล์ เป็นวิธีที่ใช้เซอร์แฟคแตนท์ร่วมในการย้อม ชนิดของเซอร์แฟคแตนท์ที่นำมาใช้ร่วมในการย้อมใน SC-CO_2 ได้แก่ เพนตาเอทิลีน ไกล

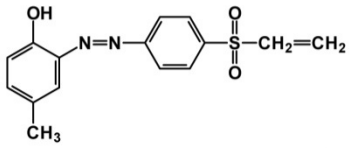
คอล (pentaethylene glycol) เอ็น-ออกทิลอีเทอร์ (n-octyl ether) หรือเปอร์ฟลูออโรพอลิอีเทอร์ (perfluoro



(ก) สีรีแอคทีฟ-ดิสเพอร์สชนิดที่มีหมู่ไดคลอโรไตรอาซีน



(ข) สีรีแอคทีฟ-ดิสเพอร์สชนิดที่มีหมู่ 2-โบรโมอะคริลิกแอซิดหรือเอสเทอร์



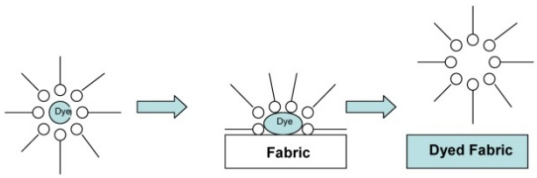
(ค) สีรีแอคทีฟ-ดิสเพอร์สชนิดที่มีหมู่ไวนิลซัลโฟน

รูปที่ 4 หมู่รีแอคทีฟชนิดต่าง ๆ ที่พบในสีรีแอคทีฟ-ดิสเพอร์ส

ตารางที่ 1 อิทธิพลของหมู่รีแอคทีฟและระดับความเข้มสีในการย้อมด้วย SC-CO_2 [4]

ชนิดของหมู่รีแอคทีฟ	ชนิดของเส้นใย	ระดับความเข้มสี
Sulphonylazide	ฝ้าย	ต่ำ
Trichlorotriazine	ฝ้าย โปรตีน	ต่ำ ไม่เกิดการผนึกสี
SO_2X	โปรตีน	กลาง-สูง
2-Bromoacrylic acid, ester or amide	ฝ้าย โปรตีน	กลาง-สูง กลาง-สูง
Vinylsulphone	ฝ้าย โปรตีน	กลาง-สูง กลาง-สูง

polyether) [36-38] การใช้เทคนิครีเวอร์สไมเซลล์เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ประสบความสำเร็จในการใช้สีย้อมประเภทละลายน้ำได้ย้อมภายใต้ SC-CO_2 เซอร์แฟคแตนท์จะฟอร์มรีเวอร์สไมเซลล์ โดยที่สีย้อมจะละลายอยู่บริเวณส่วนกลางของรีเวอร์สไมเซลล์ เมื่อรีเวอร์สไมเซลล์สัมผัสกับวัสดุสิ่งทอ จะเกิดการถ่ายโอนระหว่างสีย้อมในรีเวอร์สไมเซลล์กับวัสดุสิ่งทอ (รูปที่ 5) วิธีการย้อมโดยเทคนิคนี้พบว่าได้ผลดีกับการย้อมเส้นใยโปรตีน เช่น ไหม หรือเส้นใยขนสัตว์กับสีแอซิด หากเป็นการย้อมเส้นใยเซลลูโลสด้วยสีรีแอคทีฟหรือสีไดเร็กท์แล้ว พบว่าติดสีไม่เข้มนักเนื่องจากทั้งสีย้อมและเส้นใยเกิดแรงผลักกันขึ้น (สีรีแอคทีฟหรือสีไดเร็กท์มีประจุลบและเส้นใยเซลลูโลสมีค่าศักย์ซีตา (zeta potential) เป็นลบ อย่างไรก็ตามพบว่าหากปรับผิว หน้าเส้นใยเซลลูโลสให้มีประจุบวกก่อน ระดับความเข้มสีจะเพิ่มขึ้น



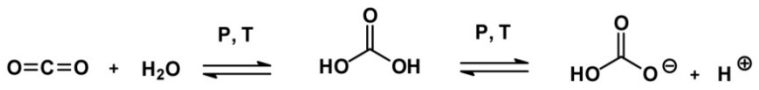
รูปที่ 5 การเกิดรีเวอร์สไมเซลล์ใน SC-CO_2

3. การใช้คาร์บอนไดออกไซด์วิกฤตยิ่งยวดในการสังเคราะห์สีเอโซ

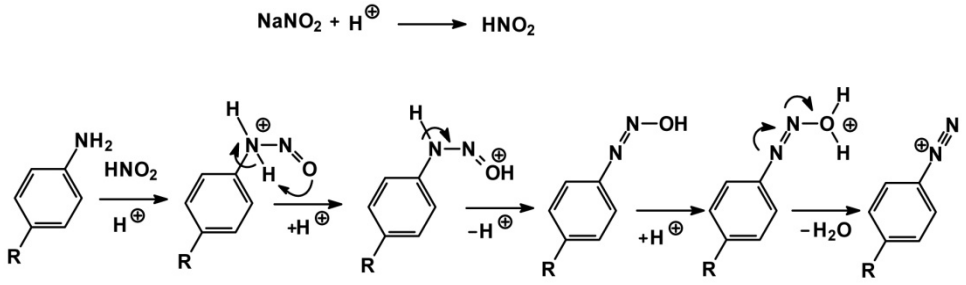
สีเอโซ (azo dye) เป็นโครงสร้างสีย้อมที่นิยมสังเคราะห์หรือผลิตขึ้นเพื่อใช้ในการย้อมสีสิ่งทอ เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์สีดังกล่าวง่าย ไม่ซับซ้อนและให้ปริมาณผลผลิตของสีย้อมสูง การสังเคราะห์สีเอโซโดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่ (1) ปฏิกิริยาไดอะโซไทเซชัน (diazotization) ของอะโรมาติกแอมีนปฐมภูมิ (primary aromatic amine) ร่วมกับกรดไนตรัส (HNO_2) ซึ่งเตรียมจากโซเดียมไนไทรท์ ($NaNO_2$) และกรด เกิดเป็นเกลือไดอะโซเนียม (diazonium salt) และ (2) ปฏิกิริยาคู่ควบ (coupling reaction) ระหว่างเกลือไดอะโซเนียม

กับสารคู่ควบอะโรมาติกชนิดที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอน ($-NH_2$, -OH หรือ -NHR) ที่อุณหภูมิต่ำ (<5 °C) โดยใช้น้ำเป็นตัวกลางในเกิดปฏิกิริยาเคมี มลพิษที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์สีเอโซคือปริมาณอิเล็คโตรไลท์ (จากปฏิกิริยาการสะเทิน) และปริมาณสีย้อมในน้ำทิ้งสูง

การนำเทคโนโลยี $SC\text{-}CO_2$ มาใช้ในการสังเคราะห์สีเอโซถูกสาธิตครั้งแรกโดย Raue และคณะ [39-41] การสังเคราะห์สีเอโซใน $SC\text{-}CO_2$ นอกจากจะทำให้ไม่ต้องเติมกรดในการสังเคราะห์สีแล้วยังเป็นการลดขั้นตอนการสังเคราะห์สีเอโซให้เหลือเพียงขั้นตอนเดียวอีกด้วย โดยทั้งปฏิกิริยาไดอะโซไทเซชันและปฏิกิริยาคู่ควบจะเกิดขึ้นพร้อมกันภายใต้ $SC\text{-}CO_2$ การสังเคราะห์สีเอโซภายใต้สภาวะวิกฤตยิ่งยวด ทำได้โดยการเติมสารเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ ได้แก่ อะโรมาติกแอมีนปฐมภูมิ สารคู่ควบ โซเดียมไนไทรท์ และน้ำในปริมาณเล็กน้อย ในสภาวะ $SC\text{-}CO_2$ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำจะทำปฏิกิริยากันก่อให้เกิดกรดคาร์บอนิกขึ้น (รูปที่ 6) โดยกรดคาร์บอนิกที่เกิดจะเป็นแหล่งโปรตอนในการทำปฏิกิริยาไดอะโซไทเซชัน (รูปที่ 7) [42] แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาคู่ควบเกิดเป็นสีเอโซ การสังเคราะห์สีเอโซโดยวิธีนี้มีข้อจำกัดคือสังเคราะห์ได้เฉพาะสีย้อมที่มีความเป็นขั้วต่ำ เช่น สีดิสเพอร์ส โดยพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตอยู่ในช่วง 70-90 % แต่วิธีนี้พบว่ายังไม่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สีย้อมที่มีขั้วได้ [43]



รูปที่ 6 การเกิดกรดคาร์บอนิกใน $SC\text{-}CO_2$



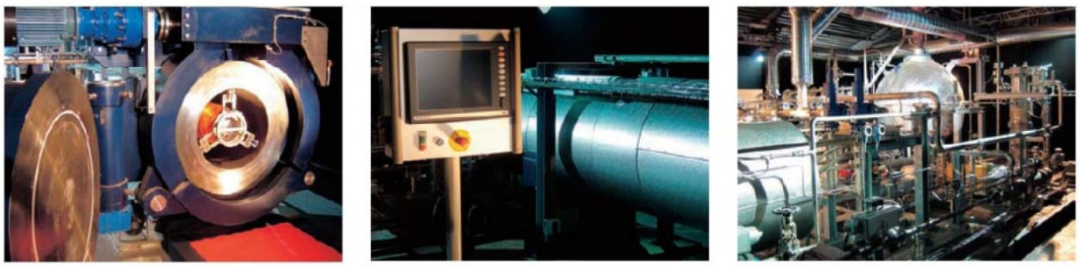
รูปที่ 7 ปฏิกิริยาไดอะโซไทเซชันใน $SC\text{-}CO_2$

4. การย้อมสีภายใต้ $SC\text{-}CO_2$ ในระดับอุตสาหกรรม

ถึงแม้ว่าเทคโนโลยีการย้อมสีภายใต้ $SC\text{-}CO_2$ ไม่ใช่เรื่องใหม่อีกต่อไป อย่างไรก็ตามก็ยังไม่สามารถยกระดับเทคโนโลยีจากระดับห้องปฏิบัติการให้สามารถใช้งานได้จริงในอุตสาหกรรมสิ่งทอได้ เนื่องจากมีข้อจำกัดหลายประการ เช่น เงินทุนสนับสนุนการทำวิจัยอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะเงินทุน

ค่าเครื่องจักร [44] เพราะต้องเป็นเครื่องจักรชนิดที่สามารถทนอุณหภูมิและความดันสูงได้ (ความดัน 260-280 บาร์และอุณหภูมิ 130 °C) เหตุผลสำคัญอีกประการหนึ่งที่เป็นอุปสรรคต่อการยกระดับเทคโนโลยีคือราคาต้นทุนของน้ำในขณะนั้น ยังไม่วิกฤตพอที่จะทำให้ภาคอุตสาหกรรมตระหนักถึงความสำคัญของเทคโนโลยี โดยในช่วงต้นของการพัฒนาเทคโนโลยีนั้นต้นทุนของน้ำที่ใช้ในการย้อมยังคงมีราคาถูก แต่ปัจจุบันน้ำมีราคาสูงขึ้นมากเมื่อเทียบกับ 25 ปีก่อน และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ทำให้เทคโนโลยีการย้อมสีด้วย SC-CO_2 เป็นที่สนใจอีกครั้งหนึ่ง เพราะถือว่าเป็นเทคโนโลยีการย้อมสีที่มีความยั่งยืนกว่าการใช้น้ำเป็นตัวกลางในการย้อม

ในปี ค.ศ. 2010 บริษัท DyeCoo Textile Systems B.V. ประเทศเนอร์เธอร์แลนด์ เป็นบริษัทแรกที่ประสบความสำเร็จในการใช้กระบวนการย้อม SC-CO_2 ในเชิงพาณิชย์ [44] โดยบริษัทใช้เวลาถึง 11 ปีในการพัฒนาและยกระดับเทคโนโลยีของเครื่องจักรจากขนาดห้องปฏิบัติการมาเป็นขนาดอุตสาหกรรม (รูปที่ 8) โดยการย้อม SC-CO_2 ยังคงจำกัดเฉพาะเส้นใยพอลิเอสเตอร์ แต่บริษัท DyeCoo Textile Systems B.V. คาดว่าจะสามารถพัฒนาเทคโนโลยีต่อไป เพื่อให้สามารถย้อมเส้นใยเซลลูโลสด้วยสีรีแอคทีฟได้ภายในอีก 3 ปีข้างหน้า โดยโรงย้อมที่จะเริ่มดำเนินการย้อมสีด้วยระบบ SC-CO_2 ในเชิงพาณิชย์ คือ บริษัท ทองเสียง จำกัด ซึ่งตั้งอยู่ที่ประเทศไทย ภายใต้กระบวนการย้อมที่ชื่อว่า “DryDye” ซึ่งเป็นเทคโนโลยีการย้อมสีระบบไม่ต่อเนื่อง สามารถย้อมผ้าผืนในรูปผ้าแผ่เต็มหน้ากว้าง (open width) ขนาด 60-80 นิ้ว และน้ำหนัก 100-120 กิโลกรัม ได้



รูปที่ 8 เครื่องย้อม SC-CO_2 ในเชิงพาณิชย์ [44]

5. สรุป

การย้อมสีสิ่งทอและการสังเคราะห์สีเอโซภายใต้ SC-CO_2 เป็นแนวคิดเทคโนโลยีสะอาดที่จะช่วยให้กระบวนการผลิตสิ่งทอมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ไม่ใช้น้ำ ทำให้ช่วยลดต้นทุนค่าใช้จ่ายเรื่องน้ำและการบำบัดน้ำเสียได้ เทคโนโลยีการย้อมสีภายใต้ SC-CO_2 ประสบความสำเร็จในการใช้ย้อมเส้นใยสังเคราะห์ เช่น พอลิเอสเตอร์หรือไนล่อนด้วยสีดิสเพอร์ส แต่อย่างไรก็ตามการย้อมสีโดยวิธีดังกล่าวยังมีข้อจำกัดในการย้อมเส้นใยจากธรรมชาติ เช่น ฝ้าย ซึ่งเป็นเส้นใยที่มีส่วนแบ่งตลาดสูง ส่วนการสังเคราะห์สีเอโซภายใต้ SC-CO_2 ถึงแม้ว่าจะประสบความสำเร็จ แต่ก็คงจำกัดเฉพาะสีดิสเพอร์สเท่านั้น ดังนั้นการศึกษาค้นคว้า วิจัยแนวทางใหม่ ๆ เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวจะช่วยให้

การนำเทคโนโลยีนี้ไปใช้งานได้จริงในเชิงพาณิชย์ต่อไป

6. เอกสารอ้างอิง

[1] McHardy, J. and Sawan, S.P., 2001, Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals, Technology, and Application, Noyes/William Andrew Publishing, New York, 290 p.

[2] Liao, S.K., Ho, Y.C. and Chang, P.S., 2000, Dyeing of nylon 66 with a disperse-reactive dye using supercritical carbon dioxide as the transport medium, J. Soc. Dyers Colour. 116: 403-407.

[3] Saus, W., Knittel, D. and Schollmeyer, E., 1993, Dyeing of textiles in supercritical carbon dioxide, Textile Res. J. 63: 135-142.

[4] Bach, E., Cleve, E. and Schollmeyer, E., 2002, Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology, Rev. Prog. Color. 32: 88-102.

[5] Schumacher, C., 2010, Sustainable colouration concepts: Waterless dyeing sustainable colouration concepts, Part II, Waterless dyeing using supercritical carbon dioxide, Available Source: http://blog.stepchange-innovations.com/2012/05/waterless-dyeing/, August 5, 2012.

[6] Long, J.J., Ma, Y.Q. and Zhao, J.P., 2011, Investigations on the level dyeing of fabrics in supercritical carbon dioxide, J. Supercrit. Fluids 57: 80-86.

[7] de Giorgi, M.R., Cadoni, E., Maricca, D. and Piras, A., 2000, Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO_2, Dyes and Pigments 45: 75-79.

[8] Özcan, A.S. and Özcan, A., 2005, Adsorption behavior of a disperse dye on polyester in supercritical carbon dioxide, J. Supercrit. Fluids 35: 133-139.

[9] Schmidt, A., Bach, E. and Schollmeyer, E., 2003, The dyeing of natural fibers with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide, Dyes and Pigments 56: 27-35.

[10] van der Kraan, M., Fernandez Cid, M.V., Woerlee, G.F., Veugelers, W.J.T. and Witkamp, G.J., 2007, Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes, J. Supercrit. Fluids 40: 470-476.

[11] Ferri, A., Banchero, M., Manna, L. and Sicardi, S., 2004, An experimental technique for measuring high solubilities of dyes in supercritical carbon dioxide, J. Supercrit. Fluids 30: 41-49.

[12] Bach, E., Cleve, E., Schollmeyer., J.S.E. and Rucker, J.W., 2001, Correlation of solubility data of azo disperse dyes with the dye uptake of poly(ethyleneterephthalate) fibres in supercritical carbon dioxide, Color. Technol. 117: 13-18.

[13] Tamura, K and Shinoda, T., 2004, Binary and ternary solubilities of disperse dyes and their blend in supercritical carbon dioxide, Fluid Phase Equilibria 219: 25-32.

[14] Ferri, A., Banchero, M., Manna, L. and Sicardi, S., 2004, An experimental technique for measuring high solubilities of dyes in supercritical carbon dioxide, J. Supercrit. Fluids 30: 41-49.

[15] Swidersky, P., Tuma D. and Schneider, G.M., 1996, High-pressure investigations on the solubility of anthraquinone dyestuffs in supercritical gases by vis-spectroscopy, Part I - 1,4-bis-(N-Alkylamino)-9,10-anthraquinones and disperse red 11 in CO_2, N_2O, and CHF_3 up to 180 MPa, J. Supercrit. Fluids 9: 12-18.

[16] Haarhaus, U., Swidersky, P. and Schneider, G. M., 1995, High-pressure investigations on the solubility of dispersion dyestuffs in supercritical gases by vis/nir-spectroscopy, Part I - 1,4-bis-(octadecylamino)-9,10-anthraquinone and disperse orange in CO_2 and N_2O up to 180 MPa, J. Supercrit. Fluids 8: 100-106.

[17] Wagner, B., Kautz, C.B. and Schneider, G.M., 1999, Investigations on the solubility of anthraxquinone dyes in supercritical carbon dioxide by a flow method, Fluid Phase Equilibria 158-160: 707-712.

[18] Draper, S. L., Montero, G. A., Smith, B. and Beck, K., 2000, Solubility Relationships for Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide. Dyes and Pigments 45: 177-183.

[19] Tabaraki, R., Khayamian, T. and Ensafi, A.A., 2007, Solubility prediction of 21 azo dyes in supercritical carbon dioxide using wavelet neural network, Dyes and Pigments 73: 230-238.

[20] Gordillo, M.D., Pereyre, C. and Martínez de la Ossa, E.J., 2005, Solubility estimations for Disperse Blue 14 in supercritical carbon dioxide, Dyes and Pigments 67: 167-173.

[21] Shamsipur, M., Fasihi, J., Khanchi, A., Yamini, Y., Valinezhad, A. and Sharghi, H., 2008, Solubilities of some 9,10-anthraquinone derivatives in supercritical carbon dioxide, A cubic equation of state correlation, J. Supercrit. Fluids 47: 154-160.

[22] Gordillo, M.D., Pereyra, C., and Martínez de la Ossa, E.J., 2003, Measurement and correlation of solubility of Disperse Blue 14 in supercritical carbon dioxide, J. Supercrit. Fluids 27: 31-37.

[23] Lin, H.M., Liu, C.Y., Cheng, C.H., Chen, Y.T. and Lee, M.J., 2001, Solubilities of disperse dyes of Blue 79, Red 153, and Yellow 119 in supercritical carbon dioxide, J. Supercrit. Fluids 21: 1-9.

[24] Shinoda, T. and Tamura, K., 2003, Solubilities of C.I. Disperse Red 1 and C.I. Disperse Red 13 in supercritical carbon dioxide, Fluid Phase Equilibria 213: 115-123.

[25] Mishima, K., Matsuyama, K., Ishikawa, H., Hayashi, K.I. and Maeda, S., 2002, Measurement and correlation of solubilities of azo dyes and anthraquinone in supercritical carbon dioxide, Fluid Phase Equilibria 194-197: 895-904.

[26] Dos Santos, J.C., Mazzer, H.R., MacHado, G.D., Andreaus, J., Cabral, V.F., Zabaloy, M.S. and Cardozo-Filho, L., 2012, High-pressure phase behaviour of the system (CO_2 + C.I. Disperse Orange 30 Dye), J. Chem. Therm. 48: 284-290.

[27] Long, J.J., Ma, Y.Q. and Zhao, J.P., 2011, Investigations on the level dyeing of fabrics in supercritical carbon dioxide, J. Supercrit. Fluids 57: 80-86.

[28] Sawada, K., Takagi, T. and Ueda, M., 2004, Solubilization of ionic dyes in supercritical carbon dioxide: A basic study for dyeing fiber in non-aqueous media, Dyes and Pigments 60: 129-135.

[29] Özcan, A.S., Clifford, A.A., Bartle, K.D. and Lewis, D.M., 1998, Dyeing of cotton fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide, Dyes and Pigments 36: 103-110.

[30] Beltrame, P.L., Castelli, A., Selli, E., Mossa, A., Testa, G., Bonfatti, A.M. and Seves, A., 1998, Dyeing of cotton in supercritical carbon dioxide, Dyes and Pigments 39: 335-340.

[31] Guzel, B. and Akgerman, A., 2000, Mordant dyeing of wool by supercritical processing, J. Supercrit. Fluids 18: 247-252.

[32] Beate, G., Saus, W., Knittel, D., Buschmann, H. and Schollmeyer, E., 1994, Dyeing natural fibers with disperse dyes in supercritical carbon dioxide, Textile Res. J. 64: 371-374.

[33] Özcan, A.S., Clifford, A.A., Bartle, K.D., Broadbent, P.J. and Lewis, D.M., 1998, Dyeing of modified cotton fibers with disperse dyes from supercritical carbon dioxide, J. Soc. Dyers Colour. 114: 169-173.

[34] Schmidt, A., Bach, E. and Schollmeyer, E., 2003, The dyeing of natural fibres with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide, Color. Technol. 56: 27-35.

[35] Bae, H.K., Jeon, J.H. and Lee, H., 2004, Influence of co-solvent on dye solubility in supercritical carbon dioxide, Fluid Phase Equilibria 222-223: 119-125.

[36] Sawada, K., Takagi, T., Jun, J.H., Ueda, M., and Lewis, D.M., 2002, Dyeing natural fibres in supercritical carbon dioxide using a non-ionic surfactant reverse micellar system, Color. Technol. 118: 233-237.

[37] Sawada, K., Jun, J.H. and Ueda, M., 2004, Phase behavior of the perfluoropolyether microemulsion in supercritical CO_2 and their use for the solubilization of ionic dyes, Dyes and Pigments 60: 197-203.

[38] Jun, J.H., Sawada, K., and Ueda, M., 2004, Application of perfluoropolyether reverse micelles in supercritical CO_2 to dyeing process, Dyes and Pigments 61: 17-22.

[39] Raue, R., Brack, A. and Lange, K.H., 1991, Salt-free synthesis of azo and hydrazone dyes under CO_2 pressure, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.30:1643-1644.

[40] Raue, R., Brack, A. and Lange, K., 1996, US5502171, Process for the preparation of dyestuffs.

[41] Raue, R., Brack, A. and Lange, K., 1996, US5541299, Process for the preparation of dyestuffs.

[42] Merritello, R.J., Kilgore, W.F., Forstorm, D.M. and Lane, T.A., 1996, US5295998, Adjusting pH in dyeing processes using CO_2.

[43] Hooker, J., Hinks, D., Montero, G. and Conlee, C., 2002, Synthesis of N,N-diethyl-N-{4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl}amine via *in situ* diazotisation and coupling in supercritical carbon dioxide, Color. Technol. 118: 273-276.

[44] Scrimshaw, J., 2010, Dyeing gets commercial roll-out, International Dyer, August: 6-7.