高分子の超臨界染色

超臨界流体抽出の原理を逆に応用すると、超臨界二酸化炭素流体 scCO_2 を媒体とした繊維・高分子の染色が可能となる。 scCO_2 に対する染料の溶解度、高分子の膨潤度、染色速度、吸着等温線などを基に染色メカニズムを解説した。また、試作したミニプラント装置を用い、この技術の実用化に向けた開発の現状についても言及する。

堀 照 夫

1. はじめに

“超臨界流体”技術の実用化は1980年代のコーヒー豆の脱カフェイン技術に始まった。現在では、脱カフェイン・ホップの抽出・タバコの葉の脱ニコチンなどの分野では6,000~80,00 Lの装置を用いて実用化されている¹⁾。

この技術を逆に応用して、超臨界 CO_2 に染料を溶かし、この中で繊維を染色しようという技術が“超臨界染色”である。ここ本稿では合成繊維（高分子）の超臨界染色の原理を中心に解説して、その実用化への展開と研究開発の現状について紹介する。

2. なぜ超臨界染色か？

2.1 背景

染色は、古代から水を媒体として行われてきた。染料を水中に溶解または分散させて、この中で繊維・織物を処理すると、染料は繊維内部に拡散・吸着される。染色の現場では、1 kg の繊維を染める場合、精練や洗浄の工程を合わせると、少なくともその100倍以上の水が必要であり、染色後の廃液処理もまたたいへんである。

環境問題が取り上げられるようになってからは、先進諸国では非水系での染色や廃液が生じない染色方法が検討されるようになった。1991年にはSchollmeyerらによって超臨界 CO_2 を使用した染色法についての論文が発表された²⁾。従来の水系染色では、染料を分散させたり、均一に染色するために、さまざまな助剤が必要であったが、超臨界

CO_2 を用いると、このような助剤が不要になる。また、常温・常圧に戻せば CO_2 は気体となるので、乾燥工程も不要になる。還元洗浄に用いていた還元剤の使用も不要で、従来欠かせなかったいくつかの工程や薬剤使用を省くことができる。超臨界 CO_2 を用いた染色法は疎水性繊維の染色に適し、また繊維に染着しなかった染料を粉末状態で回収できるという長所もある。さらに廃液がまったく生じず、理想的な染色法と言える。このような理由で超臨界染色に関する報告は、たいへんな話題になった。

密閉容器に液化 CO_2 を半分ほど入れると、下層は液体 CO_2 で上層は気体 CO_2 となる。このまま温度を上げていくと液体は徐々に煮沸していき、均一な系となる。この中に染料を溶かして繊維を入れて30分程度処理すると、染色が完了する。超臨界流体を用いた染色方法はドイツなどから基礎研究が始まったが、そのメカニズムはあまり詳しく解明されていなかった。筆者らはドイツに遅れること約5年、メカニズムを調べるための研究を開始し、これを明らかにしてきた^{3), 4)}。

2.2 超臨界 CO_2 への染料の溶解

超臨界 CO_2 溶解度測定装置を用いて、精製した分散染料の溶解度を測定できる。モル分率あたりの溶解度を縦軸に、圧力を密度に換算した値を横軸にとって議論されるが、一般には、溶解度は温度と圧力が高くなるに従って上昇する。

注目すべき点は、溶解度がモル分率で $10^{-5} \sim 10^{-6}$ と比較的低いことである。すなわち、 CO_2 分子10万~100万個に対して数分子程度しか染料分子は溶解しない。溶解しやすい染料でもこの程度で、分子量200~400ぐらいの有機化合物は、いずれもこのように低い値となる。超臨界染色では、染料が CO_2 によく溶けていると思われがちであるが、実際には分散染料（きわめて水に溶けにくい染料）の水に対する溶解度と同程度しか溶けないことを重要な事実として認識すべきである。

HORI, Teruo 福井大学大学院工学研究科 (910-8507 福井市文京3-9-1)・教授、工学博士。1974年 スイス連邦工科大学工業化学科博士課程修了。専門は繊維、高分子機能加工、機能性色素。

Dyeing of Polymers Using Supercritical Fluid

表 1 3種の分散染料の構造と溶解度に関する諸物性

染料	Red 60	Blue 35	Orange 33
構造式
温度 (°C)	50~125	50~145	50~145
溶解度 パラメーター [cal/cm ³) ^{1/2}]	14.9	12.1	12.0
溶解度	~10 ⁻⁶	~10 ⁻⁵	~10 ⁻⁵
溶媒和数 <i>K</i>	3.1	6.8	7.0

CO₂ の溶解度パラメーター: 50 (cal/cm³)^{1/2} (100°C, 25 MPa)

染料が超臨界 CO₂ に溶けている状態を、溶媒和の理論⁵⁾を用いて説明できる。超臨界 CO₂ 中で、1 個の染料分子が *k* 個の CO₂ 分子によって溶媒和され、安定化されていると考える。Chrastil の溶媒和複合体形成理論を展開して溶解度 *c* を求めると、式 (1) が導き出される。

$$\ln c [\text{g}/\text{cm}^3] = k \ln \rho [\text{g}/\text{cm}^3] + (-\Delta H/R)/T + b \quad (1)$$

溶解度の対数 $\ln c$ は、超臨界 CO₂ の密度の対数 $\ln \rho$ に比例することがわかる。Chrastil 式を用いて解析すると、いずれの染料も超臨界 CO₂ の密度の対数と溶解度の対数は直線関係となり、傾きは温度にほとんど依存せず、染料ごとに一定となる。この傾きが、染料 1 分子の溶媒和数 *k* となる。表 1 に、各染料の溶解度および溶媒和数をまとめた。1 個の染料分子に 3~7 個の CO₂ が溶媒和していることがわかる。

2.3 超臨界 CO₂ 中での高分子の膨潤

厚さ約 2 mm 程度のプレートでは、温度が高ければ 1 時間で平衡膨潤 (CO₂ が内部まで均一に拡散して、膨潤度に変化がなくなった状態) に達する。それに対して温度が低いと膨潤速度が遅くなるだけでなく、平衡膨潤度そのものが低下する。

超臨界 CO₂ 中では、さまざまな疎水性高分子が、CO₂ を多量に吸収して膨潤する。膨潤すると分子鎖の運動性が向上し、ガラス転移点が低下する。すなわち、可塑化が起こる。一方、結晶性高分子の場合には、再配向が起こって結晶化される。また、延伸されている場合には、分子鎖が配向緩和するために熱収縮が起こる。これらのことは、染色を行う上で非常に重要なことである。普段着用しているような衣類を超臨界 CO₂ の中で染色しようとするとき、CO₂ の吸収により繊維分子の構造が変化してしまうため、多くは縮んでしまう。したがって、染色する前に熱処理を十分に行い、熱収縮が起こらないように構造を安定化させておく必要がある。

表 2 に、数種の高分子の膨潤度を測定した結果を示す。PP は非常によく膨潤して、80°C 以上では平衡膨潤度が 10% 以上に達する。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、ここでは 120~200°C のみの測定結果を載せているが、200°C 以上ではさらに膨潤して、溶かすこともできる。

未延伸 PET の平衡膨潤は 3% で、水中での値に比べは

表 2 超臨界二酸化炭素流体中での各種高分子の膨潤度
CO₂ 圧力: 25 MPa

高分子	CO ₂ 温度	試料長の変化	平衡膨潤
PP	100°C	+4.4%	+13.4%
PP	80°C	+3.5%	+10.7%
PP	60°C	+3.0%	+9.3%
PP	40°C	+2.5%	+7.6%
PTFE	120~200°C	+1.6~2.1%	+5.0~6.5%
PET 未延伸糸	120°C	+1.6%	+3.0%
PA-6	120°C	+0.5%	+1.5%
ケブラー CG	200°C	+1.0%	—
ケブラー 29	200°C	+0.5%	—
ケブラー 49	200°C	+0.3%	—
PET 延伸糸	120°C	-6.8%	—

図 1 超臨界二酸化炭素流体を媒体とする PET (左) および PP (右) の染色速度曲線
(染料: C.I. Solvent Blue 35)

るかに大きい。ナイロン 6 (PA-6) は親水性がやや高いので、あまり大きく膨潤しない。また、芳香族系ポリアミドのケブラーも、膨潤度は比較的低い。しかし、いずれにしても超臨界 CO₂ はこのような合成高分子を非常によく膨潤させることがわかる。

2.4 超臨界 CO₂ 中での染色の速度と吸着等温線

図 1 に、染色速度曲線の例を示した。横軸は染色時間、縦軸は染料の吸着量である。水系染色では平衡まで 2 時間かかることから考えて、超臨界系では非常に短時間で染色が終了することがわかる。PET の場合、120°C, 25 MPa では 20~30 分で平衡に達し、PP の場合は温度や圧力を下げると平衡吸着量が落ちるが、120°C, 25 MPa では 20~30 分で染色は完了する。類似な報告はこれまでもなされているが、測定技術の問題で吸着等温線については報告例がなかった。

超臨界 CO₂ に加える染料の量の増加に伴い、平衡染色量は直線的に増加する、すなわち、染料の吸着等温線は分配則に従う。したがって、染浴に加える染料の量を 2 倍にすると平衡吸着量も 2 倍になり、染料の量を 5 倍にすれば平衡吸着量も 5 倍になるという法則が成り立つ。しかし、染料の超臨界 CO₂ に対する溶解度に相当するところで染色量が最大に達し、これ以上の高濃度は得られない。したがって染色は、染料が飽和状態になるまでの範囲内で行われることになる。

いずれの分散染料を用いても同様の分配側が成り立つ。注目すべきは、吸着等温線の傾き (*K'*) の大きさである。

120℃, 25 MPa で C. I. Disperse Red 60 を用いてポリエステル繊維を染色する系では分配係数 K' は 730 L/kg であった。これは、染浴に溶けている染料の 730 倍が繊維に移ることを意味する。そのため、先述したように染料は超臨界 CO_2 にあまり溶けないが、繊維を高濃度に染色することができるのである。

2.5 超臨界 CO_2 中の染料の拡散係数

染料の繊維内への吸尽の速さの理由は、染料の繊維内への迅速な拡散に基づく。染色カラムに試料繊維（ガット糸）を 1 本入れ、染料カラムには染料だけを入れる。次に、染料カラムに CO_2 を送り、一定圧力・一定温度にして染料が十分に溶けて飽和状態に達した後、バルブを開いて流体を染色カラムのほうへ流す。そして、超臨界 CO_2 に溶けた染料を、染料カラムと染色カラムの間を循環させて染色を行う。一定温度・一定圧力になった時点に染色開始点とする方法を用いることで、染料の拡散挙動を正確に追跡できる。ある染色時間内で染色を行うと、繊維をリングダイイングという外側だけしか染まらない状態にすることができる。この繊維の横断切片について、顕微分光光度計を用いて拡散プロファイルを測定することが、拡散係数が算出できる。その結果、超臨界系でも分散染料/ポリエステル繊維染色系の拡散係数には濃度依存性はほとんど見られなかった。

120～130℃において拡散係数は $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ という非常に大きな値になった。水系における 120℃の拡散係数は $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$ 程度であるので、その 10～100 倍である。超臨界中では、水系に比べて繊維の中への染料の拡散係数は明らかに大きい。

各温度で得られた拡散係数のアレニウスプロットを行うと、拡散の活性化エネルギー (ΔE_D) が求められる。超臨界 CO_2 を使用した場合の活性化エネルギーは、水系の 3 分の 1 以下と小さく、染料が、繊維の中に少ない抵抗で拡散できることがわかる。

参考のために 1970 年代に研究されたテトラクロロエチレン (TCE) 系での結果も示した (282 kJ/mol)。TCE は 1970 年代に世界中で研究された溶剤染色法に用いる媒体である。TCE やパークレンなど、ドライクリーニングの溶剤を媒体とする染色が、ドイツを中心に、日本でも多く研究されたが実用化には至らなかった。その最大の理由は、染色に濃色が出ないことである。染料が溶媒に溶けすぎて、繊維の方に移らないだけであった。先述のように、超臨界 CO_2 は溶けた染料の数百～数千倍が繊維のほうに移る。しかし溶媒染色の場合は、1.5 倍程度しか繊維へ移らない。拡散も速かったが、活性化エネルギーは水系と比べてあまり小さくならなかった。それに対して超臨界 CO_2 を用いると活性化エネルギーは非常に小さくなり、エネルギー面で、非常に有利になることがわかる。

2.6 超臨界染色のメカニズム

以上の知見に基づいて超臨界染色のメカニズムを考察する。これは、最初に紹介した Schollmeyer が考えたモデルを、修正したものである (図 2)。

図2 超臨界染色のメカニズム

染料は、超臨界 CO_2 に 10～10 mol/L 程度しか溶けない。すなわち、溶解度が非常に小さく、また溶媒和している。一方、たいいていの疎水性繊維は膨潤しているので、染料は簡単に繊維の中に入りようになり、短時間で染色が終わる。溶けた染料と吸着した染料との間には、分配の法則が成り立つ。分配係数が大きいので、染料がわずかししか溶けなくても繊維は高濃度に染色される。このように、超臨界染色は優れた染色方法であることがわかってきた。繊維が結晶化したり、収縮することを解決しなければならないが、それほど大きな問題ではない。

超臨界染色を、先述の溶媒を用いた染色方法と比較してみる (表 3)。水に溶けにくい分散染料を使用した場合、超臨界 CO_2 を用いた系と水系の溶解度は同程度の値 ($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$) になる。ところが、TCE のようなドライクリーニング溶剤では、染料を 100～1,000 倍も溶かすことができるが、それにもかかわらず、この方法が成功しなかったのは、先述のように分配係数がきわめて小さいためである。有機溶媒系の分配係数は、1 桁程度しかない。一方、超臨界 CO_2 の分配係数は、水系と同様に数百～数千になる。染料の溶解度が低くても、繊維のほうへ多く移ることが超臨界 CO_2 を用いることによる大きな長所である。

超臨界染色の拡散係数はきわめて大きく、水系における値の数十倍から数百倍にもなる。したがって、水では 90% 染色するまでに 180 分程度かかるが、超臨界染色では約 2 分しかかからない。さらに、超臨界 CO_2 では 90% の吸着で非常に高濃度の染色が得られる。TCE の場合に、染色時間は短い、染色濃度が低かったために実用化に至らなかったのとは対照的である。このように、水系や溶媒染色に比べて、超臨界染色は理想的な染色方法と考えられる。

3. 実用化に向けて

1997 年に大阪で行われた繊維機械展に、ドイツのウーデ社から 30 リッターの染浴をもつ超臨界染色装置が展示されて、注目を浴びた。ドイツではその後、改良とスケールアップが行われて 2005 年には 600 リッターの実機が工場に導入されているが、本格的な生産は開始されていないようである。

表3 超臨界染色、溶剤染色および水系染色における染色パラメーターの比較

特性	媒体		
	SCF	TCE	Water
溶解度	大	大	小
拡散係数 D	大	大	小
分配係数 K	大	極小	大
90%染色時間/min	2	1	180
染色濃度	高	低	高

筆者らは平成15年度から経済産業省のプロジェクトとして『超臨界二酸化炭素テキスタイル加工技術開発事業』を進めており、1年度目には約3リッター、2年度目には100リッター、そして3年度目には350リッターの染色浴を有する実用機を作製し、実用化研究を進めている。

染色浴の大きさが約3リッターの超臨界二酸化炭素流体を媒体として用いるビーム方式染色機について、おもにポリエステル布帛の染色性について検討してきた結果を以下にまとめた。

まず、はじめに図3に示すようなビーム型染色機構をもつ超臨界二酸化炭素流体試験機を組み立てた。染料としては化学構造が既知の分散または油溶性染料から選んだ3原色について分散剤を除去して用いた。PET布帛を穴の開いたステンレス製のホルダーに幾層にも巻き付け染色槽内に入れ、染料は繊維重量に対して0.5%をホルダー上部にセットした。流体を布帛の内部から外部に向かって通過、循環させることにより染色を行い（一般的な処方としては、温度120℃、圧力25MPa、処理時間30分）、染液の循環速度を750rpmから2,500rpmの間で変化させて循環速度が与える影響を調べた。繊維に吸着した染料は各層ごとに有機溶媒で抽出して、分光光学的に定量することで染料の分布を評価した。

布層は12または22層まで巻いて染色した。多孔のステンレスホルダーに金網と下地として綿布を巻いて染色し、染色終了後20分かけて常圧まで戻すことで内層から外層まで均一に染色できることが確認されている。また、染液の循環速度を750rpm、1,500rpm、2,500rpmと変化させた場合のC.I. Solvent Blue 35染色布の層ごとの染着量を測定することで、循環速度が増加するに伴い、均染性、吸尽率ともに向上することも明らかにされている。他の研究者らの研究にもあるようにビーム方式の超臨界染色装置において布層への染液貫通速度はきわめて重要な因子であることがわかってきた。染料は粉末状で投入しており、染色に直接かわる単分子状態の染料が浴の中に満たされるまでに時間がかかると考えられる。循環速度が速くなると、染料の溶解速度が加速されて、より高濃度の染料液が布層を循環するものと思われる。

染料によって超臨界流体中の溶解速度、溶解度、さらに吸尽率が異なり、実用化に際しては水系染色の場合と同じく、ビーカースケールでのカラーマッチングが必要である

図3 超臨界染色機（3リッターミニプラント）

ことがわかる。

現在は100Lおよび350Lの染色槽をもった準生産機および実機を作製し、実用化に向けたテストを繰り返している。

4. ま と め

疎水性染料を用いた合成繊維の超臨界染色の原理が明確になってきた。基本的には水系での分散染料による染色と大きく異なることはなく、とくに超臨界二酸化炭素に対する染料の溶解度は予想に反して、水に対する分散染料のオーダーとほとんど変わらないが、繊維は膨潤し、可塑化されて染料分子が拡散しやすい状態にあること、さらには、染料の繊維に対する親和性が大きいために高濃度に染色できることが明らかになった。この原理に基づいて実用染色が検討されて、ビーム方式による染色装置が筆者らに開発されて、染液の循環速度が重要な因子であることも明らかになった。またコスト計算などはドイツ、日本で行われた。5年間の減価償却を見込んででもメリットがあることがわかっている。今後は色替えに伴う、釜の洗浄、染色前後の温度制御、とくに冷却速度の制御を高精度で行うことにより大量生産に入ることができると期待している。

最近では、超臨界染色の原理を利用して、繊維・フィルム内部に機能材料を注入・固定したり、繊維・フィルムの金属メッキに応用する研究も進んでおり、多方面の分野での実用化も進んでいる。

文 献

- 1) 超臨界流体の科学と技術、齊藤正三郎監修、三共ビジネス(1996)
- 2) W. Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer: *Text. Res. J.*, **63**, 135 (1993)
- 3) I. Tabata, J. Lyu, S. Cho, T. Tominaga, T. Hori: *J. Colour Techn.*, **117**, 346 (2001)
- 4) 田畑、宮川、柳、趙、堀：高分子論文集，**58**, 521 (2001)
- 5) J. Chrastil: *J. Phys. Chem.*, **86**, 3016 (1982)
- 6) I. Tabata, S. Miyagawa, T. Hori: *Bulletin of the Fiber and Textile Research Foundation*, **12**, 42 (2002)