

機関番号：13301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20686052

研究課題名（和文） 超臨界二酸化炭素中での分散染料の溶解度およびポリマー中への拡散係数

研究課題名（英文） Solubility and diffusion coefficient in polymer of disperse dyes in supercritical carbon dioxide

研究代表者

東 秀憲 (HIGASHI HIDENORI)

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号：40294889

研究成果の概要（和文）：本研究では、超臨界二酸化炭素に対する分散染料の溶解度および超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマーへの分散染料の拡散係数について、測定データの蓄積および熱力学モデルによる相関を行った。また、分子シミュレーションにより超臨界流体中での溶質分子の拡散挙動の解析を行った。この結果、溶解度の温度・圧力依存性を明らかにし、ポリマー中への拡散における活性化エネルギーを見積もることができた。また、分子シミュレーションにより、相互拡散係数の濃度依存性を表現できる手法を開発した。

研究成果の概要（英文）：Solubilities of disperse dyes in supercritical carbon dioxide and diffusion coefficients of disperse dyes to polymer in supercritical carbon dioxide were measured and correlated by thermodynamic models. Molecular simulation for diffusion coefficients in supercritical fluids were carried out. The temperature and pressure dependences of solubility were clarified and the activation energy of diffusion to polymer in supercritical carbon dioxide was estimated. The method for mutual diffusivity by non-equilibrium molecular dynamics was proposed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2009年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	19,800,000	5,940,000	25,740,000

研究分野：化工物性・熱力学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：理論物性、実験物性、二酸化炭素、溶解度、拡散係数、分子シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

従来の染色は数千年もの長い間、水を媒体として行われてきた。染料には直接染料、酸性染料、塩基性染料、バット染料、分散染料、反応染料など様々な種類がある。これまで、水に染料を溶解して染色を行う際には、染料を分散させるなどの役割を果たす助剤が必要不可欠であった。そのため、染色後には未染色染料、助剤を含んだ膨大な排水処理に多大な環境負荷とコストがかかり、社会的に大

きな課題となっている。また、水を媒体としているため、製品の乾燥工程にもエネルギーを要することも、省エネ面から解決すべき課題である。

これらの問題を解決する新しい染色法として、1991年に染色媒体として水の代わりに超臨界二酸化炭素を用いる染色プロセスに関する論文が発表された。この方法は、溶媒に超臨界二酸化炭素を用いることにより、分散剤などの助剤を用いずに染料を十分に溶

解でき、繊維の乾燥工程が不要であり、未染色染料と二酸化炭素が比較的容易に分離回収・再利用できるなど、環境対応型の染色方法である。超臨界染色プロセス開発の実現のため、ここ十数年の間、多くの研究者や技術者の手によって、超臨界二酸化炭素中における染料の溶解度、混合染料の溶解度に関する知見、繊維への染着データなどが蓄積されてきた。その結果、現在ドイツでは Uhde 社が容量 30 リットルのパイロットプラントを開発し、堅牢度やコスト比較など詳細に渡って報告されている。国内でも、福井県産業支援センターが容量 75 リットルのパイロットプラントを開発し、更に容量の増大、高付加価値の装置開発に取り組んでいる。各企業でも独自に超臨界二酸化炭素染色装置を開発しており、世界の中でも超臨界染色に関する研究は非常にさかんである。しかしながら、一方で、スケールアップによる工業プラント設計のために必要な、超臨界二酸化炭素中における染料の溶解度や繊維への染着データは十分とは言えない。また、超臨界染色した繊維の製品化において、物性の変化、収縮、風合いの変化などの問題も多く、超臨界染色技術は一般的に広まっていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界染色プロセスの開発のために必要な超臨界二酸化炭素の溶媒特性およびポリマーフィルムへの物質移動現象の解明を目的とし、以下の3つに焦点を当てて、研究を行った。

まず第1に、超臨界二酸化炭素が染料に対してどの程度の溶解能力を有するかを明らかにするために、超臨界二酸化炭素中への分散染料の溶解度の測定を行った。溶解度データの蓄積を行い、分散染料に対する超臨界二酸化炭素の溶媒能力について明らかにすることを目的とする。また、プロセス設計に必要なデータをすべてそろえることはできないため、温度・圧力条件が実験の範囲外へ変わっても溶解度が推定できるように、溶解度推算モデルの提案を行い、あらゆる条件下での溶解度の推算を行うためのモデルの構築を行うことを目的とする。

第2に、超臨界二酸化炭素中における染料の繊維への物質移動の解明が重要であると考え、繊維の原料であるポリマーに焦点を当て、超臨界二酸化炭素雰囲気下での、分散染料のポリマーフィルムへの拡散係数を測定し、二酸化炭素—染料—ポリマー間に関する物質移動の知見を得ることを目的とする。

第3に、分子シミュレーションの手法を用いて、拡散係数の計算を行い、濃度依存性の大きい超臨界流体系にも適用可能な拡散係数の計算手法を確立することを目的とする。

確立された分子シミュレーションによる拡散係数の計算手法を、ポリマーを含む系への適用することで、超臨界流体雰囲気下でのポリマー中での拡散挙動を分子論的に解明することができ、超臨界染色プロセスに最適な分散染料の設計の指針を示すことができる。

上記のように、本研究では、超臨界染色に有効と思われる分散染料を用いて、超臨界二酸化炭素に対する溶解度とポリマーへの拡散係数を測定し、超臨界染色プロセスの開発、特にプロセスの最適設計への指針を与えるために実験、モデリングの両面からアプローチを行うことを目的とした。さらに、分子シミュレーションの手法を用いることで、二酸化炭素と分散染料間の相互作用や二酸化炭素—染料—ポリマー間の物質移動現象を明らかにすることにより、超臨界染色プロセスに最適な分散染料の設計の指針を示すことができる。

3. 研究の方法

超臨界二酸化炭素に対する分散染料の溶解度測定には、現有の流通型の装置および、高圧光学セルを内蔵した、回分型の装置を使用する。超臨界紫外外可視解析システムおよび超臨界赤外分光光度計システムを用いて、高圧条件下で吸光度や吸収スペクトルを直接測定できるように工夫し、吸光度および吸収スペクトル強度から高圧下での染料の濃度を決定する。あらかじめ測定しておいた濃度と吸光度等の関係から Lambert-Beer の法則の成立する濃度の領域で、検量線を作成し、染料の濃度と二酸化炭素の量から飽和溶解度を算出する。

また、超臨界二酸化炭素雰囲気下でのポリマー中の染料の拡散係数の測定には、フィルムロール法を用いる。フィルムロール法は、どのようなポリマーフィルムの材質、厚みにも適用でき、他の方法よりも低コストで測定が行える。また、実験後比較的簡単に拡散係数の算出が可能である。ステンレス棒にポリマーフィルムをたわまないようしっかりと巻きつける。巻き終わりを細いステンレス棒でしっかりと固定し、ロールの上下を細い針金で巻きつけ、縦方向の染料の流入を防止しすることにより、横方向のみの拡散を測定可能にした。染料のフィルム中への拡散は、温度がポリマーのガラス転移点以上であれば Fick の式に従うと仮定し、Fick の拡散方程式を適当な初期条件、境界条件を与えて解くことで、解析解が得られる。染色実験終了後にセル内からフィルムを取り出し、1層ごとにはさみで切り取り、エタノールなどの溶媒を用いて染料を抽出し、各層におけるポリマー中の染料濃度を測定し、先に導出した解析解より拡散係数を求めることができる。

また、得られた溶解度データを、3次状態

方程式に過剰 Gibbs 自由エネルギー型の混合則を用い、Extended UNIFAC 式を適用してモデリングを行う。グループ寄与型の混合則を用いることで、グループパラメータに、相互作用に関する知見を反映させることにより、フーリエ変換赤外分光装置や分子シミュレーションから得られる情報の活用が期待できる。

さらに、主に分子動力学法といった分子シミュレーションの手法を適用し、高速計算機を用いて、超臨界二酸化炭素雰囲気下における拡散係数の計算を行う。計算は各置換基をサイトとおいた簡略化した原子モデルを採用することにより、計算の簡略化をはかるとともに、各置換基の影響を考察できるように考慮する。また、非平衡分子動力学法を用いることで、濃度依存性が大きいといわれている超臨界流体系での相互拡散係数の計算に適用できる新たな計算手法を開発することで、超臨界流体雰囲気下でのポリマー中への拡散へも応用が期待され、こうして得られた情報を系統的に整理し、最適な超臨界染色プロセスの開発、超臨界染色に最適な染料分子の開発に貢献する。

4. 研究成果

本研究では、超臨界染色プロセスの開発のために必要な超臨界二酸化炭素の溶媒特性およびポリマーフィルムへの物質移動現象の解明を目的とし、(1) 超臨界二酸化炭素に対する分散染料の溶解度、(2) 超臨界二酸化炭素雰囲気下での、分散染料のポリマーフィルムへの拡散係数、(3) 分子シミュレーションによる拡散係数の計算に関する検討を行った。

まず、既存の装置において超臨界二酸化炭素に対する分散染料の溶解度および超臨界二酸化炭素中でのポリエチレンテレフタレートへの分散染料の拡散係数の測定を行うとともに、新たに分光法による超臨界二酸化炭素中での溶質濃度測定装置の設計を行った。分散染料には3原色である赤、青、黄などを中心いくつか選定し、温度・圧力依存性について検討した。超臨界二酸化炭素に対する分散染料の溶解度の測定結果の一例を Fig.1 に示す。この結果、分散染料においても他の有機化合物と同様、温度の上昇に伴い溶解度が增加する圧力領域と、温度の上昇に伴い溶解度が減少する圧力領域とが存在し、温度ごとの溶解度曲線が交差圧力を呈することが示された。これは、比較的圧力の低い領域においては、溶媒である二酸化炭素の密度の温度・圧力依存性が大きく、温度の降下や圧力の上昇に伴う密度の増加によって、溶解度は増加するのに対し、高压領域においては、密度変化が小さいため、温度上昇に伴う昇華圧の増加効果により溶解度も増加するため

である。

また、得られた溶解度データは、3次状態方程式に簡易型混合則および過剰 Gibbs 自由エネルギー型の混合則を用い、活量係数の計算にグループ寄与法、溶液論による方法を適用してモデリングを行った。この結果、それぞれパラメータを実測値にフィッティングすることで、いずれの方法によっても溶解度データを良好に再現できることを示した。なお、溶液論による方法では、溶質の融点および融解熱が必要であるので、示差走査熱量計による測定を行い、また、混合染料に関する溶解度の知見を得る必要があると考えられるため、示差走査熱量計による混合染料の固液平衡の測定も行い、本研究で用いた分散染料の混合物は単純共晶系の相図を示すことが示された。

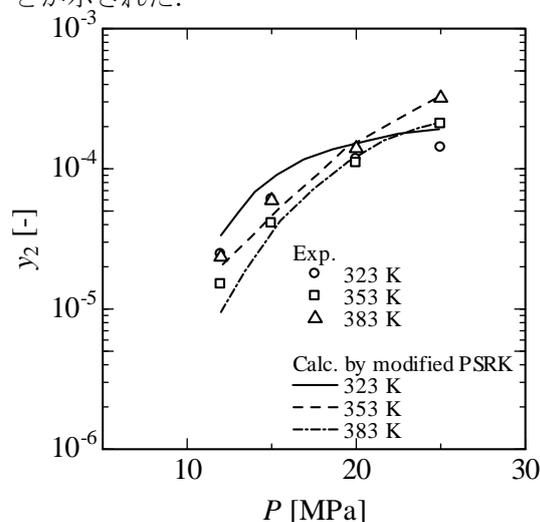


Fig.1 Solubilities of 2-methylanthraquinone in supercritical carbon dioxide.

次に、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマー中への染料の拡散係数の測定を行い、ポリマーフィルムの超臨界染色の適用性の検討を行った。この結果、超臨界二酸化炭素中における分散染料のポリマーフィルム中への拡散は、本研究で測定した条件では染色時間 5 min~10 min、30 min~40 min で時間に対する影響はほとんどなく、Fick の式に従うことが確認できた。また、超臨界二酸化炭素中における分散染料のポリマーへの拡散係数をアレニウスプロットし、活性化エネルギーを算出した。超臨界二酸化炭素中における分散染料のポリマーへの拡散係数をアレニウスプロットした結果を Fig.2 に示す。この結果、得られた活性化エネルギーを水系染色と比較したところ、約 3 分の 1 のエネルギーで染色可能であり、超臨界染色がエネルギー面からも効果的なことが確認できた。また、低密度ポリエチレンはポリエチレンテレフタレートよりも 4 割低いエネルギーで染色できることが分り、今後超臨界染色のターゲット

トとしての利用価値が示唆された。さらに、超臨界二酸化炭素中における分散染料の低密度ポリエチレンへの拡散係数の圧力依存性は、温度依存性ほど顕著ではなかった。超臨界二酸化炭素中における分散染料のポリエチレンテレフタレートへの拡散係数をポリマーの体積変化でまとめたところ、拡散係数を温度で除した値の対数と体積変化率の逆数は比例関係がみられた。この関係を用いると、ポリマーの体積変化を測定することで、超臨界二酸化炭素中における染料のポリマーへの拡散係数の概算が可能であることが示唆された。

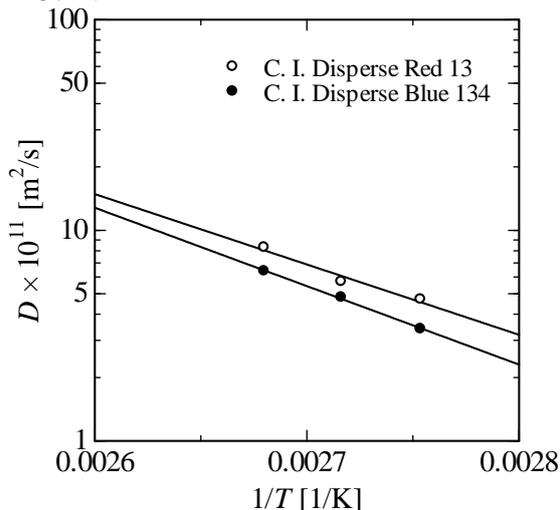


Fig.2 Arrhenius plots for diffusion coefficients to PE at 25 MPa.

さらに、ポリマー中への二酸化炭素および染料分子の拡散に関する知見を得るために、分子動力学法を用いて、超臨界二酸化炭素および超臨界二酸化炭素中での溶質の拡散係数の計算を行った。二酸化炭素分子には、臨界値および *PVT* 関係の計算精度のよいと報じられており、炭素および酸素分子の3つのサイトで構成されるEPM2モデルを採用した。NVTアンサンブル分子動力学法により、超臨界状態での二酸化炭素の自己拡散係数の計算を行った。また、溶質としてナフタレン分子を1個入れた計算も行い、超臨界二酸化炭素中での溶質の拡散係数の計算を行った。ナフタレン分子は単サイトモデルから全原子モデルまで、4つのモデルを適用して計算を行い、拡散係数におよぼす分子モデルの影響について検討した。

分子をいくつかのサイトからなるモデルで表現した場合、結合長および結合角とともに固定し、剛体分子であると仮定した場合をRigidモデル、結合長のみを固定し、結合角に自由度を持たせた場合をFlexibleモデルとする。サイト間の非結合相互作用は、Lennard-Jonesポテンシャルに電荷の相互作用項を付加した式を適用した。

分子数256個とし、NVTアンサンブルを用いた。Rigidモデルでの計算には、富士通Materials Explorerを、Flexibleモデルでの計算には粗視化MDコードCOGNAC⁶⁾を用いた。本計算は、時間刻み1fsで平衡のための予備計算を 2.0×10^4 ステップ以上行った後、 2.0×10^5 ステップを行った。拡散係数は、二酸化炭素分子の位置のデータより、平均二乗変位(MSD)から、時間に対するMSDの直線性の良好な領域での傾きを求めることにより算出した。

上記の方法により決定した308.2Kにおける二酸化炭素の自己拡散係数の計算結果を二酸化炭素の密度に対してプロットしたものをFig.3に示す。比較のため、実測値および以前に行った単サイトモデルでの計算結果も同時に示す。また、Fig.4に超臨界二酸化炭素中のナフタレンの拡散係数の計算結果を示す。

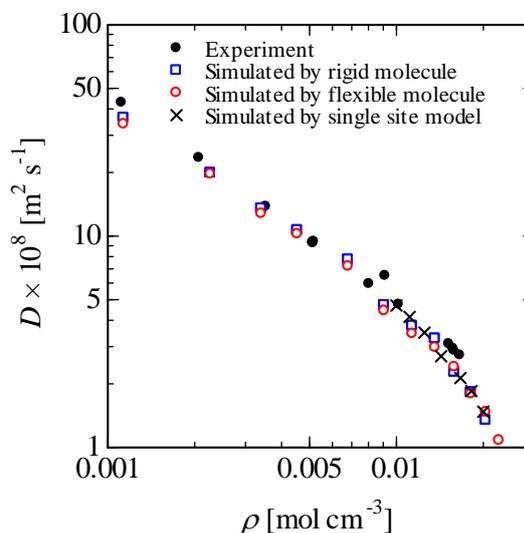


Fig.3 Self-diffusion coefficients of carbon dioxide at 308.2 K.

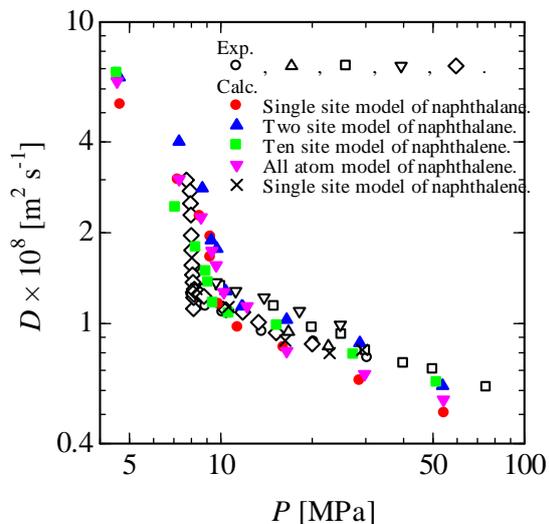


Fig.4 Diffusion coefficients of naphthalene in supercritical carbon dioxide at 308.2 K.

この結果、全密度領域において二酸化炭素の自己拡散係数の計算値は、実測値を良好に再現できた。また、超臨界二酸化炭素中のナフタレンの拡散係数もすべてのモデルにおいてほぼ良好な計算結果を示したが、特に原子団を一つの粒子として表し、分子をそれら粒子の集合体として表現した粗視化分子モデル (2 サイトおよび 10 サイト) での計算結果が実測値を良好に表現した。

また、比較的濃度依存性の大きい超臨界流体系での拡散係数の知見を得るため、非平衡分子動力学法を用いて、球形のモデル分子に対して、2 成分系の相互拡散係数の計算を行った。まず、二酸化炭素疑似 2 成分系において相互拡散係数を計算し、自己拡散係数と比較した。次に、ポテンシャルパラメータをメタンおよびデカンの臨界温度、臨界圧力から決定したモデル分子に対して、2 成分系の相互拡散係数の濃度依存性を算出した。

横長の直方体セルを用い、セルの両端と中央部に濃度調節部を設け、セル内に濃度勾配を設定した。NVTアンサンブル分子動力学法により、運動方程式を解くことで分子を移動させ、各成分の流束を計算し、流束と濃度勾配よりFickの拡散の法則から相互拡散係数を算出した。同じ温度、圧力、成分組成において、濃度勾配をいくつか変えて計算を行い、拡散係数を算出し、濃度勾配がないところへ外挿することで、真の相互拡散係数とした。

Fig.5(a)に非平衡分子動力学法に適用した二酸化炭素擬 2 成分系のシミュレーションセルのスナップショットの一例を示す。セルはFig.5(b)に示すように、濃度調節部 A, B および流束計算部 C_I , C_{II} から構成されている。二酸化炭素擬 2 成分系の計算においては、全分子数を 324 個とし、162 個ずつの白と黒の粒子に色分けすることで、擬 2 成分系とした。Fig.5(a)に示した条件では、領域 A, B それぞれにおいて、各色の成分が純物質となるように濃度調整を行っている。

領域 C_I , C_{II} における各成分の重心の移動より、各成分の流束を計算した。相互拡散係数は、流束および濃度勾配より、Fick の拡散の法則に従い算出することができ、領域 C_I , C_{II} それぞれから算出された拡散係数の平均値を計算値とした。なお、拡散係数は設定濃度勾配 (領域 A, B の濃度差) をいくつか変えて計算を行い、濃度差 0 への外挿を行うことで、目的組成での拡散係数とした。

粒子の運動方程式の解法には、温度一定の拘束法を適用した Leap-Frog アルゴリズムを適用した。時間刻みは 5 fs とし、 1×10^5 ステップの予備計算の後、 2×10^6 ステップの本計算を行い、流束および拡散係数を決定した。

分子間相互作用の計算には、Lennard-Jones (12-6) 型ポテンシャル関数を採用し、二酸化炭素およびモデル分子のポテンシャルパラ

メータは Nicolas らの方法により、二酸化炭素、メタンおよびデカンの臨界温度および臨界圧力から決定した。また、2 成分系における異種分子間のポテンシャルパラメータの計算には Lorenz-Bertherot 則を採用した。

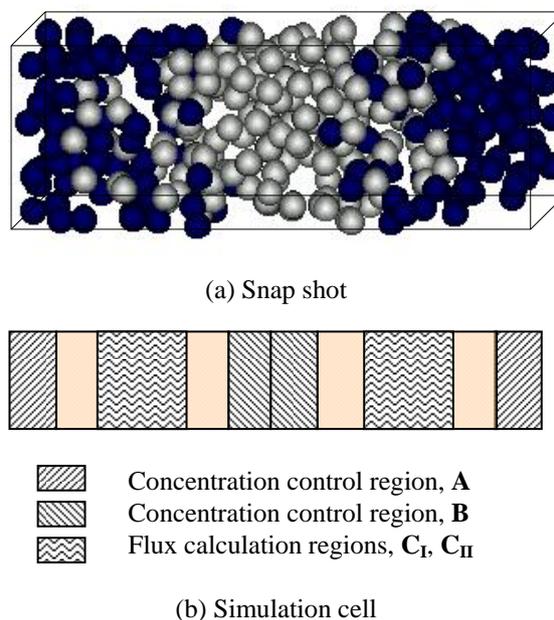


Fig.5 Snap shot and simulation cell.

Fig.6 に非平衡分子動力学法による二酸化炭素擬 2 成分系の拡散係数の計算結果を示す。非平衡分子動力学法による二酸化炭素擬 2 成分系の拡散係数は、通常の分子動力学法により得られた二酸化炭素の自己拡散係数の計算結果と良好に一致した。

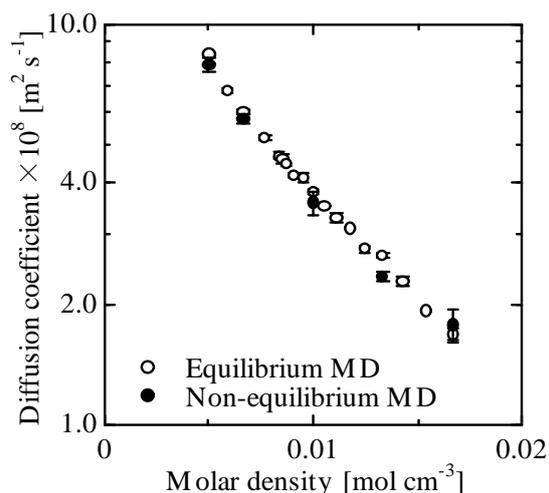


Fig.6 Self-diffusion coefficients of carbon dioxide at 308.2 K.

Fig.7 に非平衡分子動力学法を用いた、球形モデル粒子の 2 成分系における相互拡散係数

の濃度依存性の計算結果を示す。比較のためメタン+デカン系の相互拡散係数および自己、トレーサ拡散係数の実測値も合わせて示す。本計算法により相互拡散係数の濃度依存性を定性的に表現できることが確認された。

今後、本計算法の超臨界二酸化炭素を含む系への適用により、超臨界二酸化炭素雰囲気下でのポリマー中への染料の拡散現象の解明を行うことが期待される。また、得られた情報を系統的に整理し、超臨界染色に最適な条件を検討するとともに超臨界染色に最適な染料分子の選定の基盤を構築した。

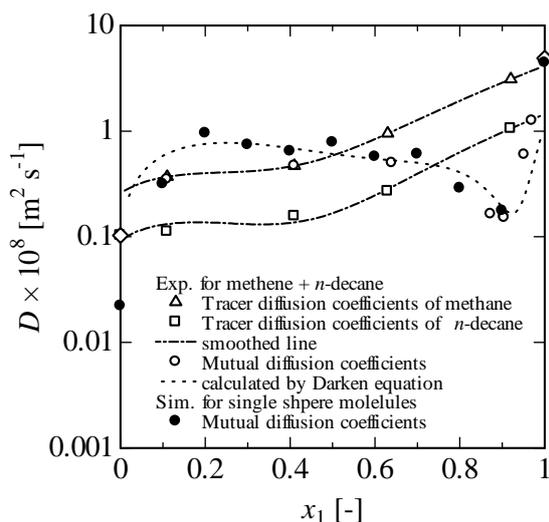


Fig.7 Diffusion coefficients of methane + *n*-decane system at 303 K.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Higashi, H., Tamura, K., "Calculation of diffusion coefficient for supercritical carbon dioxide and carbon dioxide + naphthalene system by molecular dynamics simulation applied EPM2 model, *Molecular Simulation*, 36(10) (2010), 772-777, 査読有.
- ② 下山 裕介, 東 秀憲, 古屋 武, 「超臨界流体混合系に関する相平衡の測定・理論手法の新展開」, *分離技術*, 第40巻2号 (2010), 25-33 (89-97), 査読無.
- ③ 東 秀憲, 「相平衡のシミュレーション」, *分離技術*, 第39巻3号 (2009), 22-26 (150-154), 査読無.

[学会発表] (計6件)

- ① 東 秀憲, 「超臨界二酸化炭素中の溶質の拡散係数の分子動力学シミュレーション」, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年9月7日, 同志社大学, 京都市(京都府).

府).

- ② Higashi, H., Tamura, K., "Calculation of diffusion coefficients for methane + *n*-decane system near the critical conditions by non-equilibrium molecular dynamics simulation", 5th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS2009), 2009, October, Kanazawa (JAPAN).
- ③ 田中 和也, 市原 千穂, 田村 和弘, 東 秀憲, 三宅 康文, 「超臨界二酸化炭素中での分散染料の溶解度測定と熱力学モデルによる相関」, 分離技術会年会 2009, 2009年6月13日, 明治大学, 川崎市(神奈川県).
- ④ Nakamura, S., Higashi, H., Tamura, K., "Diffusion coefficients of disperse dye to PE and PET films in supercritical carbon dioxide", 9th International Symposium on Supercritical Fluids 2009 (ISSF2009), 2009.5.18, Palais des Congres d'Arcachon, Arcachon (FRANCE).
- ⑤ Higashi, H., Tamura, K., "Calculation of diffusion coefficient for supercritical carbon dioxide and carbon dioxide + naphthalene system by molecular dynamics simulation applied EMP2 model", 2008 Joint of Taiwan/Korea/Kyushu Chemical Engineering Conference, 2008.11.22, Youth Activity Center, Taipei (TAIWAN).
- ⑥ 東 秀憲, 田村 和弘, 「EPM2モデルを適用した分子動力学法による超臨界二酸化炭素の自己拡散係数の計算」, 化学工学会第40回秋季大会, 2008年9月24日, 東北大学, 仙台市(宮城県).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東 秀憲 (HIGASHI HIDENORI)
金沢大学・自然システム学系・助教
研究者番号：40294889

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし