

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560905

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を用いたポリマー染色プロセスにおける物性値の解明

研究課題名(英文) Measurement and correlation of physical properties in supercritical CO<sub>2</sub> dyeing process

研究代表者

田村 和弘 (Tamura, Kazuhiro)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：20143878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界二酸化炭素に対する染料の溶解現象のメカニズム，二酸化炭素雰囲気下でのポリマーの物性値変化およびポリマーへの物質移動現象について，以下のことを明らかにした。(1)アントラキノン骨格とし，発色団を有する分散染料の溶解度の温度・圧力依存性(2)IGC法による高圧下でのポリマーガラス転移温度の測定装置を製作し，各平均分子量を有するポリアクリル酸のガラス転移温度を測定し，圧力依存性および分子量依存性

研究成果の概要(英文)：Solubilities of dyestuffs like as anthraquinone with OH, NH<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub> groups in supercritical CO<sub>2</sub> were measured at the temperature from 353 to 383 K and the pressure ranges of 10 to 15 MPa. The experimental results were correlated accurately by an equation of state as a function of temperature and pressure. Moreover the IGC apparatus was newly developed for the measurements of the polymer glass transition temperature. The pressure depression of glass transition temperature of polyacrylic acids were correlated successfully in terms of average molecular weight of the polymer.

研究分野：工学

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：化学工学 超臨界流体 環境技術 二酸化炭素 染色技術

1. 研究開始当初の背景

(1)これまでの水を用いた染色プロセスにおいては、染色後に未染色染料、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ることが解決すべき課題になっている。また、水を媒体としているため、製品の乾燥工程にエネルギーを要することも、省エネルギーの面から解決すべき課題である。

(2)これらの問題を解決する新しい染色法として、超臨界二酸化炭素を用いる染色プロセスが新たに開発中である。分散助剤などを用いず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。

(3)超臨界染色プロセス開発においては、ここ十数年間、多くの研究者や技術者の手により、多様な高付加価値を有する製品ができるようになってきた。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、スケールアップによる製造プラント設計のための必要な、超臨界二酸化炭素中における各種染料の溶解度や繊維への染着量のデータが必要になっている。

(4)超臨界二酸化炭素のもつ溶解性および拡散性とポリマーへの可塑性を利用し、機能性物質をポリマー内に染着・固定させ、その染着量を制御するためには、超臨界二酸化炭素に対する機能性物質の溶解性とポリマー中への輸送(染着)メカニズムの解明が望まれている。

2. 研究の目的

(1)超臨界二酸化炭素が染料などの機能性物質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機能性物質(分散染料)の溶解度の測定を行い、温度・圧力変化による超臨界二酸化炭素の溶解能力について明らかにする。

(2)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にあっても溶解度が推測できるように、状態方程式を用い、種々の温度および圧力での下での溶解度の推算を行うためのモデルの構築を行う。

(3)超臨界二酸化炭素中における機能性物質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ポリマーの可塑性効果を明らかにする。高压下での測定が可能な Inverse Gas Chromatography(IGC)法に基づいた装置を新たに製作し、ポリアクリル酸のガラス転移温度を測定する。

(4)ポリアクリル酸の圧力増加によるガラス

転移温度降下について、ポリアクリル酸の分子量の影響について明らかにする。さらに、熱力学的モデルにより実験値を表現可能なモデルを開発する。

3. 研究の方法

(1)超臨界二酸化炭素中での分散染料の溶解度を種々の条件下で測定可能とするために、流通式の装置を改良した。図1に解度測定装置を示す。溶質分子である分散染料として、アントラキノン骨格とし、これに発色団として様々なグループ(OH, NH<sub>2</sub>, Cl, CH<sub>3</sub>)が付加した染料の溶解度を温度範囲(80 - 110 )、圧力範囲(10-25MPa)で測定した。また、C.I. Disperse Blue, Red, Yellowを混合した染料を調整し、混合組成比を変化させて、混合染料の溶解度測定を行った。

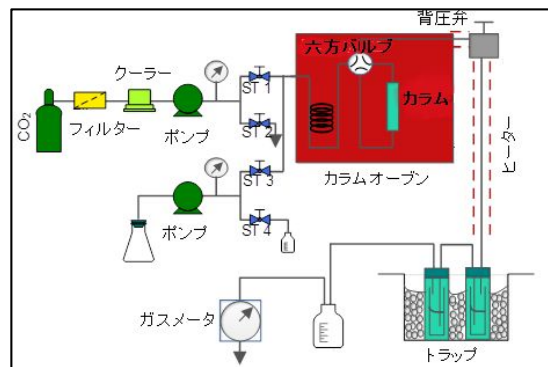


図1 流通式溶解度測定装置

(2)超臨界二酸化炭素中への分散染料の溶解度  $y_2$  は、固-気平衡の熱力学平衡条件から

$$y_2 = \frac{P_2^{sub} \exp[V_2^S (P - P_2^{sub}) / RT]}{\phi_2^{SCF} P} \quad (1)$$

で表される。式(1)のフガシチー係数  $\phi_2^{SCF}$  は PRSV (Peng-Robinson-Soave-Vera) 状態方程式により算出される。PRSV 式は次式で与えられる。

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + v(v - b)} \quad (2)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (4)$$

2成分系パラメータ  $k_{ij}$  を用い、混合則には van der Waals 1 流体則を用いた。

$$a_{ij} = \frac{1}{2} (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}) \quad (6)$$

純成分パラメータ  $a_{ii}$ ,  $b_{ii}$  は純成分の臨界温度および臨界圧力と以下の関係式で与えられる。

$$a_{ii} = \frac{0.45724 R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + \kappa (1 - \sqrt{T/T_{c,i}}) \right]^2 \quad (7)$$

$$b_{ii} = \frac{0.07780RT_{C,i}}{P_{C,i}} \quad (8)$$

また, Vera らにより式(6)の定数  $\kappa$  は偏心係数  $\omega$  の関数として報告されている.

(3) ポリアクリル酸のガラス転移温度を測定するために開発した IGC 装置の概略を図 1 に示す. オープン中の固定相のカラムには, 珪藻土に担持させた計測対象のポリマーを充填し, 移動相には二酸化炭素を用い, プロブには, アルコールやエステルなどの極性有機溶媒を用いる. カラム出口の検出器には高分解能ファイバー型 UV 分光光度計を用いる. インジェクションバルブから注入されたプロブは, ポリマーと相互作用しながらカラム内を通過し, 検出器によって検出される.

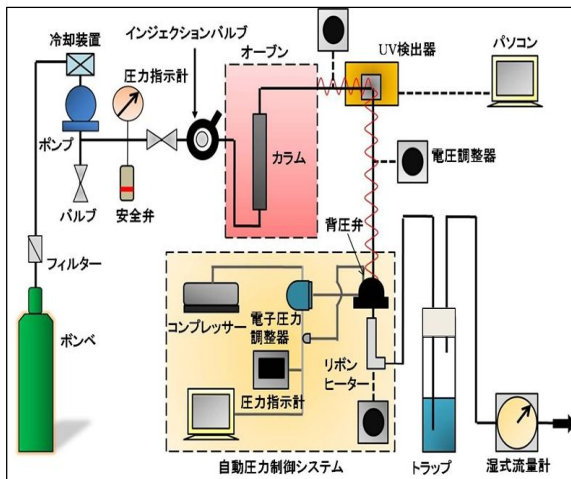


図2 IGC 法によるガラス転移温度測定装置

この結果から, プロブの注入から検出までの時間  $t_R$  を求める. また, ポリマーと不活性なガスの保持時間  $t_a$  も測定する. 上記実験により求めた値を式(9)に代入し比保持容量  $V_g^0$  を求める.

$$V_g^0 = \frac{F_f}{w} j \frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_0} \frac{273}{T_f} (t_R - t_a) \quad (9)$$

ここで,  $w$  はカラム内ポリマーの質量,  $P_0$  はカラム出口圧力,  $P_{H_2O}$  は温度  $T_f$  における水蒸気圧である. また式(1)中の  $j$  は James-Martin ガス圧縮率補正である. さらに, カラム温度  $T$  を変化させた時の  $V_g^0$  を式(9)より求める.  $V_g^0$  は低温ではポリマーがガラス状態であるため, プロブはポリマー表面にのみ吸着するが, 温度が上昇するとプロブの拡散性が増すため, 温度上昇と共に  $V_g^0$  は減少する. しかし, ガラス転移温度を超えるとポリマーはゴム状態となるためプロブがポリマー内部へ浸透し,  $V_g^0$  は上昇する. したがって, これらデータを横軸に  $1/T$ , 縦軸に  $\ln V_g^0$  にとり, それぞれをプロットし, 直線部分から

はずれ始める点をポリマーのガラス転移温度  $T_g$  として求めることができる.

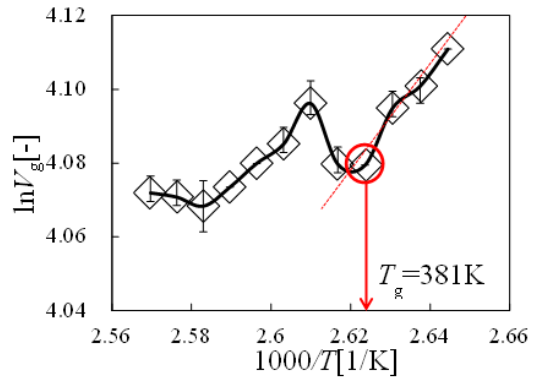


図3 ガラス転移温度の決定法

(4) 超臨界二酸化炭素中でのポリアクリル酸のガラス転移温度  $T_g$  を計算するため, ポリマーと希釈溶媒の混合によるガラス転移温度の計算式として知られている Chow の式を用いた. この式はポリマー中の溶媒の濃度  $\omega$  と以下の通り関係づけられる.

$$\ln(T_g / T_{g0}) = \beta[(1-\theta) \ln(1-\theta) + \theta \ln \theta] \quad (10)$$

ここで,  $T_{g0}$  は大気圧下でのガラス転移温度,  $\beta = zR / (M_p \Delta C_p)$ ,  $\theta = (Mp / zMd) [\omega / (1-\omega)]$ ,  $M_p$  はポリマー分子量,  $M_d$  は溶媒分子量,  $z$  は配位数である. 一方, 平衡時でのポリマー中の溶媒の濃度  $\omega$  は, ポリマー内に溶解した超臨界二酸化炭素の化学ポテンシャルと純粋状態の超臨界二酸化炭素との化学ポテンシャルが等しいことで表される熱力学的平衡条件を用い, SL (Sanchez-Lacombe) 状態式により算出される.

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} \left(1 - \frac{1}{r}\right) \right] = 0 \quad (11)$$

$\tilde{\rho}, \tilde{T}, \tilde{P}$  は還元密度, 還元温度, 還元圧力を表す. SL 状態式中の含まれる 2 成分系異種分子間相互作用パラメータは, 実験値と計算値を最小にするよう求められた. 得られた値から, 2 成分系異種分子間相互作用パラメータのポリマー分子量の影響について明らかにする. 具体的には, 2 成分系異種分子間相互作用パラメータと分子量との関数関係を調べる. さらに, 平均分子量を用いた場合および分子量分布を考慮した場合について解析を行うことで, 分子量分布の影響について調べる.

#### 4. 研究成果

以下の項目について研究成果を得ることができた.

(1) 超臨界二酸化炭素中での分散染料の溶解度を種々の条件下で測定可能とするために, 流通式の装置を改良した. 機能性物質にはアントラキノン骨格とし, これに発色団 (OH, NH<sub>2</sub>, Cl, CH<sub>3</sub> グループ) を有する, 三原色分散染料の単独成分および混合染料の溶解度測定を系統的に行った.

その結果、一例として、1,4-ジアミノアントラキノン(C.I. Disperse Violet1,  $C_{14}H_{10}N_2O_2$ )および1,4-ビス(エチルアミノ)アントラキノン(C.I. Solvent Blue 59,  $C_{18}H_{18}N_2O_2$ )の温度範囲(80 - 110 )、圧力範囲(10-25MPa)において、測定した溶解度の結果を図4および図5に示す。図より溶解度の温度および圧力依存性には、温度・圧力上昇とともに単調に増加するのではなく、クロスオーバーする現象が現れることを明らかにした。また、 $CO_2$ とアルキル基の親和性が大きいことから、アントラキノンの発色団のグループ  $NH_2$  が  $NHCH_2CH_3$  に変化すると、溶解度が40-50倍大きくなることを明らかにした。

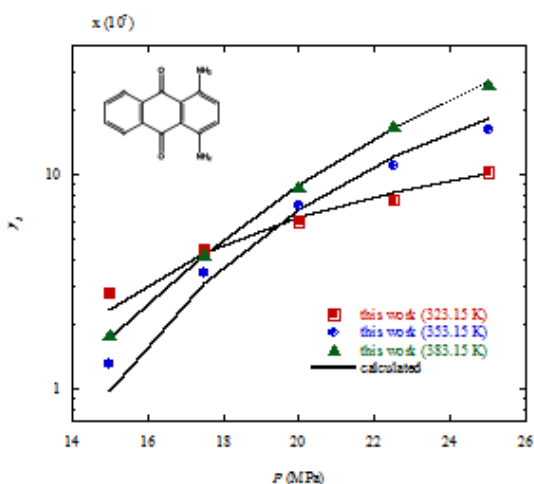


図4 C.I. Disperse Violet1 の溶解度

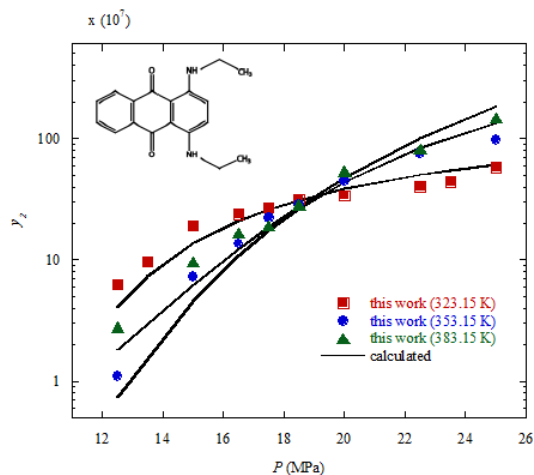


図5 C.I. Solvent Blue 59 の溶解度

混合染料の溶解度測定については、圧力により染料の融点降下が生じ、固-気平衡から液-気平衡に変化する現象を見つけた。また、液-気平衡域では、染料の組成比により溶解度が変化することが分かった。このことは色合いや色相を調整することが可能であることを示していることから、この解明については今後の新たな研究課題と考えられる。

(2)さらに、状態式を用いた熱力学的手法で、実験データを定量的に表現できることに成功しており、超臨界染色プロセス設計のため

に必要な広範な温度・圧力範囲で適用可能な基礎物性データを得ることができた。

(3)超臨界二酸化炭素下でのポリマーの可塑化効果を明らかにするため、IGC法(Inverse Gas Chromatography)に基づくポリマーのガラス転移温度の測定装置を製作した。この装置の特徴は、必要なポリマーサンプル量は少量(約1g以下)で測定可能で、最大圧力15MPaまで精度の高い実験データが得られることができる。また、比較的短時間でデータ得ることができる特徴を有する。

(4)圧力15MPaまでのポリアクリル酸のガラス転移温度を測定し、圧力によるポリアクリル酸のガラス転移温度降下について明らかにした。

平均分子量の異なるポリアクリル酸のガラス転移温度降下を調べ、分子量の小さいほど、ガラス転移温度降下が著しいことを明らかにした。平均分子量が5000g/molの場合、10MPaでのガラス転移温度は大気圧下の値に比べて約20%減少した。また、ポリマーの平均分子量を1800-250000g/molまで変化させたところ、分子量が小さいほど著しいことが分かった。今後、ほかの高機能性ポリマーのガラス転移温度の実験データの蓄積することで、基礎データのデータベース構築が望まれる。

ガラス転移温度の実験データを熱力学的モデルにより解析した。解析で使用したSL状態式中の2成分系異種分子間相互作用パラメータにはポリマー分子量依存性があり、その値は平均分子量の対数値と線形関数で近似できることを明らかにした。さらに、ポリマー分子量に分子量分布(対数正規分布)を考慮した場合、分子量分布考慮しない場合に比較して、計算値は実験値をより精度よく表すことができた。以上、SL状態式に、ポリマーの分子量分布を考慮したモデルにより、ガラス転移温度降下を定量的に表すことに成功しており、ポリマー成形加工における新たな知見を与えるものと考えられる。

以上とおり、超臨界二酸化炭素を用いたポリマー染色プロセス技術の開発に必要となる、超臨界二酸化炭素に対する染料の溶解現象のメカニズム、超臨界二酸化炭素雰囲気下でのポリマーの物性値変化について明らかにした。



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 2件)

1. Ratna Surya Alwi, Tatsuro Tanaka, Kazuhiro Tamura,  
Measurement and correlation of solubility of anthraquinone dyestuffs in supercritical carbon dioxide, J. Chem. Thermodynamics, 74, July (2014) 119-125. 査読あり  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.015>
2. 田村 和弘  
超臨界二酸化炭素利用プロセスにおける平衡物性の最近の動向と展望, 化学工学, 77(7)pp. 490-493(2013) 査読なし

[学会発表](計 8件)

1. 田中達朗, Alwi Ratna, 田村 和弘  
超臨界二酸化炭素中におけるアントラキノン系染料の溶解度, 化学工学会第79年会, 2014年3月18日 - 20日, 岐阜大学
2. Ratna, A.S., Tamura, K.  
Solubilities of Anthraquinone Dyestuffs in Supercritical Carbon Dioxide, 33rd International Conference on Solution Chemistry, 7-12 July, 2013, Kyoto Terrsa, Kyoto, Japan
3. Tamura, K., Kaijo, T., Nakamura, T. (Key Note Lecture)  
Surface Modification of Metal Oxide Nanoparticles with Polyacrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, SuperGreen 2013, 8th International Conference on Supercritical Fluids, October 11-15, 2013 I-Shou University, Kaohsiung, Taiwan(Key Note Lecture)
4. Tamura, K., Kamata, H., Akamatsu, K.  
Glass transition temperatures of polyacrylic acids in high pressure carbon dioxide, The 6th international symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'12), Higashi-Hiroshima, Sep. 25-28, 2012
5. 田村 和弘 (依頼講演)  
超臨界二酸化炭素利用プロセスにおける基礎物性の最近の動向と展開, 化学工学会第44回秋季大会 2012年9月19日 - 21日, 東北大学
6. Tamura, K. (Invited Talk)  
SOLUBILITY OF THREE-PRIMARY-COLORS DISPERSE DYES AND THEIR BLENDS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE, 15th International symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes, July 23-27, 2012 Xining, P.R. China
7. Tamura, K., Urano, K., Mochiduki, S., Kaijo, T., Horise, A.

Titanium Oxide Nanoparticles Modified Chemically with Polyacrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, 10<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, ISSF2012, San Francisco(USA) May 13-16, 2012

8. Tamura, K., Kamata, H.  
Pressure Dependence of Glass Transition Temperature of Polyacrylic Acid under Carbon Dioxide Using Inversed Gas Chromatography, Proceedings of the 9th International Conference on Separation Science and Technology, Jeju, Korea, AP-37, CD-ROM, pp. 1-4, Nov. 3-5, 2011

[図書](計 0件)

[産業財産権]  
出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等  
<http://tamulabo.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

田村 和弘 (TAMURA, Kazuhiro)  
金沢大学・理工研究域自然システム学系・教授  
研究者番号: 20143878

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

( )

研究者番号: