

超臨界二酸化炭素中での染色加工技術の開発 ～修飾染料による綿繊維の染色～

前田進悟・國藤勝士・三島健司*

Shingo MAEDA, Katsushi KUNITOU, and Kenji MISHIMA *

キーワード 超臨界二酸化炭素／綿繊維／染色／修飾染料

KEY WORDS Supercritical carbon dioxide / Cotton / Dyeing / Modifide dye

1 はじめに

繊維染色加工業は水を大量に消費、排出する産業の一つであり、着色排水問題の解決、薬剤使用量の削減等、環境負荷低減化技術の確立が望まれている。1991年にドイツのSchollmeyerらのグループ¹⁾は超臨界二酸化炭素を媒体とした染色方法を発表し、次世代の染色方法として注目を集めた。この染色方法は、染色時に水を使用しないことから、着色排水の問題が発生せず、さらに未固着染料の回収・再利用が可能な画期的な方法である。我々は昨年度までに、綿繊維染色に関する種々の検討を行い、繊維を前処理後、反応分散染料により超臨界二酸化炭素中で染色する技術を確立した^{2,3)}。しかしながら本染色技術の実用化にあたっては、染色コスト(繊維の前後処理コストを含む)の削減および使用可能な染料バリエーションの増大が必要であることが明らかとなっている。この様な課題を解決するためには市販染料の使用が有効であるが、超臨界二酸化炭素中で使用するためには、染料の低極性化が必要である。

そこで染料を修飾し、超臨界二酸化炭素中での染色に適用する技術に関する検討を実施した。

2 実験

2.1 染料および被染物

染料としては、日本化薬株式会社製Kayacelon React RED CN-3Bを使用した。図1に染料の基本構造を示す。

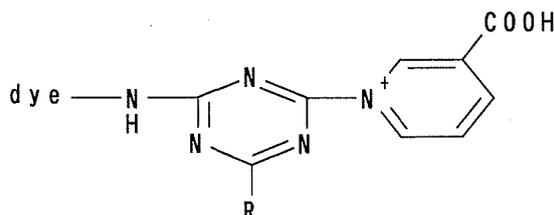


図1 Kayacelon React染料の基本構造

Kayacelon React染料はアミノニコチノトリアジン型反応基を有する反応染料であり、セルロースのOH基と高温中性で反応する反応染料である。反応にアルカリ剤を必要としないことから、超臨界二酸化炭素染色における布の前後処理工程の簡略化が期待される。

なお、被染物としては、綿(JIS添付白布)を使用した。

2.2 染料の修飾

染料0.5gを純水200mlに溶解した。この溶液へ、テトラブチルアンモニウムブロマイド(和光純薬工業(株)製特級試薬)0.5gを添加し、染料の解離を抑制した。その後クロロホルム200mlを添加し、修飾染料をクロロホルム相に抽出後、分取した。ロータリーエバポレータでクロロホルムを留去後、真空乾燥機中40℃で12時間乾燥した。

2.3 繊維膨潤剤および前処理方法

繊維膨潤剤として10%N-メチルピロリジノン(NMP)水溶液を使用した。この前処理溶液中に、被染物を30分間浸せきし、脱水、乾燥後、検討に使用した。

2.4 実験装置および染色方法

実験装置は超臨界流体抽出装置(日本分光株式会社製)を使用した。装置の概要を図2に示す。

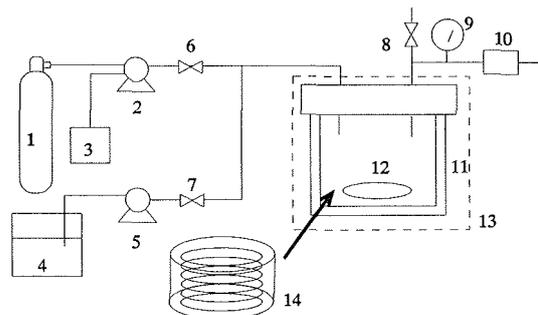


図2 実験装置

- 1 炭酸ガス, 2 炭酸ガスポンプ, 3 ポンプヘッド冷却器
- 4 共溶媒, 5 共溶媒ポンプ, 6~8 ストップバルブ
- 9 圧力計, 10 背圧弁, 11 染色槽, 12 スターラ
- 13 恒温槽, 14 被染物

* 福岡大学工学部

繊維膨潤剤により前処理した被染物および染料を、あらかじめ染色温度に加熱した染色槽に入れた。その後高圧ポンプにより目的の染色圧力まで炭酸ガスを導入し、一定時間染色した。なお共溶媒（エタノール）は炭酸ガス導入時に、定流量ポンプを用いて系内に添加した。

染色終了後、ストップバルブ9を開放し圧力を大気圧まで下げ、染色布を取り出した。得られた染色布は水洗後、染料の固着を確認するため、エタノール洗浄（室温、5分間）を行った。

2.5 染色性の評価

得られた染色布は、倉敷紡績（株）製分光測色機（Color-7）により分光反射率を測定し、濃色性の指標であるK/S値を算出することによって、その染色性を評価した。

3 結果と考察

3.1 染色温度の影響

修飾した中性反応型反応染料を用いて綿繊維を染色した時の、染色性に及ぼす染色温度の影響について図3に示す。染色圧力は20MPa、染料濃度5%owfである。

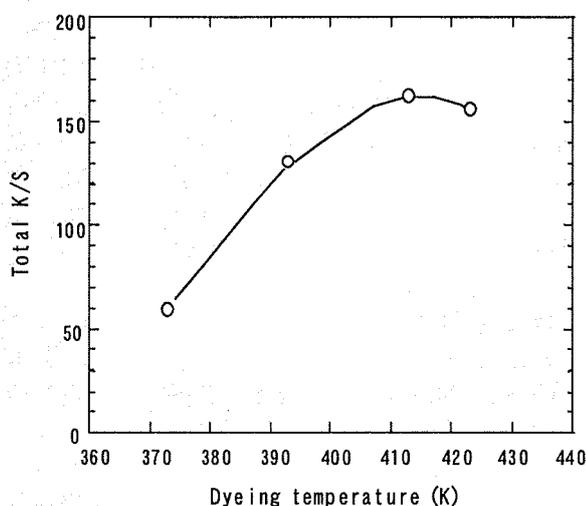


図3 綿繊維の染色性に及ぼす染色温度の影響

染色温度が高くなるに従い染着量が増大し、413Kで最大値となることが分かった。これは染料の繊維との反応性に起因する影響であるものと考えられる。Kayacelon React染料は、水系においても100℃以上の高温染色が必要とされる染料であり、特にpHが酸性側ではより高温が必要とされる。超臨界二酸化炭素染色の系でもほぼ同様の傾向にあるものと推察される。また413K以上の染色温度で染着量が低下するのは、超臨界二酸化炭素の密度低下に伴う、染料の溶解度低下に起因するものと考えられる。

3.2 共溶媒（エタノール）添加量の影響

表1に共溶媒（エタノール）添加に伴う染色性の改善効果について示す。

表1 共溶媒（エタノール）添加効果

添加量 (mol%)	Total K/S	標準偏差 (%)
0	53.17	228.5
2.0	87.88	17.1
6.0	195.53	7.3
10.0	161.72	3.9

表中の標準偏差は、染色布について9カ所の測色を行い、得られたK/S値のばらつきを示したものであり、この値が小さいほど均染性が良好な染色布であることを表す。

共溶媒無添加で得られた染色布には、全く染料が染着していない部分が多く、標準偏差値も非常に大きな値となっている。共溶媒無添加の系では、修飾染料でも超臨界二酸化炭素への溶解度がかなり低く、このような結果になったものと推察される。超臨界二酸化炭素への溶解度に影響を与える因子としては、溶質のイオン性の他に、分子量が挙げられる。今回使用した染料の分子量の詳細は明らかでないが、かなり高分子量であったものと考えられる。

共溶媒として系内にエタノールを添加することで、染着量および均染性が急激に改善され、添加量の増大に伴いその改善傾向は強まることがわかった。これはエタノール添加に伴う超臨界二酸化炭素中への染料溶解度の向上による結果であると推察される。濃色かつ均一に染色するためには、約10mol%の共溶媒の添加が必要であることが分かった。

4 まとめと今後の課題

超臨界二酸化炭素中でイオン性を中和した中性反応型反応染料により綿繊維の染色可能であることが分かった。本染色方法ではアルカリ剤を必要とせず市販染料が使用可能であることから、布の前後処理工程の簡略化および染料バリエーションの増大が可能となり、超臨界染色技術を実用化につなげるための技術になるものと考えられる。今後、引き続き最適染色条件を探索するとともに、その他の種類の染料に対して今回の手法を適用し、綿以外の繊維素材の染色について検討を実施する予定である。

参考文献

- 1) K. Poulakis, M. Spee, G. M. Schneider, D. Knittel, H. J. Buschmann, and E. Schollmeyer, : *Chemiefasern/Textilind*, 41/93, 142 (1991).
- 2) S. Maeda, S. Hongyou, K. Kunitou, and K. Mishima, *Textile.Res.J.*, 72 (3), 240 (2002).
- 3) S. Maeda, K. Kunitou, T. Hihara and K. Mishima, *Textile.Res.J.*, in press.