

水に代わる低環境負荷媒体とものづくり

奥林 里子^{1*}

Manufacturing with green medium alternative to water

Satoko Okubayashi^{1*}

概要

紙や衣類の製造には、地中海水量の半分以上に匹敵する水が毎年使われている。これら使用された水は、多くのエネルギーを使って処理され排水されるが、一部の地域では浄化されずに川や海に流され、大切な地球が汚染されていることも事実である。さらに、途上国の人口増加や経済発展にともなう水需要の伸びにより、世界的な水不足も心配されている。そのような中、水に代わる次世代媒体として超臨界二酸化炭素が注目されている。本稿では、超臨界二酸化炭素とは何か、基礎的な性質を説明するとともに、ラボスケールでの研究例や産業界での取り組みを紹介する。

1. はじめに

物質は、温度と圧力によってその状態が固体・液体・気体と変化するなかで、液体と気体の区別がつかなくなる臨界点を有する。臨界点は物質固有のもので、この臨界点を越えた状態の物質を超臨界流体と呼ぶ。いずれの物質にも臨界点があり超臨界状態をつくりだすことは可能であるが、研究や実用化には、無害で天然に豊富に存在する水と二酸化炭素が最もよく用いられている。超臨界水はその活性の高さから、加水分解や酸化反応に用いられ材料のリサイクル等に応用される一方で、臨界条件がマイルドでリサイクルが容易な二酸化炭素は、液体よりも高い拡散性と、気体よりも高い溶解性を活用し、天然物の抽出や脱脂洗浄、微粒子製造や注入による材料加工において、従来の媒体に代わるグリーン媒体としての検討が進められている¹⁾。

我々はこれまでに、多くの合成樹脂が超臨界二酸化炭素中で可塑化されることを利用して、比較的分子量の有機化合物の注入による樹脂の機能化に取り組んできた。このようなプロセスでの超臨界二酸化炭素のメリットを以下に列挙する。

- (1) 従来の液体媒体では加工できない材料を加工できる
- (2) 従来の液体媒体での加工に比べて低い温度で短時間加工できる
- (3) 加工において副生成物が出来にくい
- (4) 製品を乾燥状態で取り出せるため乾燥工程が不要
- (5) 使用した二酸化炭素は高回収率で再利用できる
- (6) 加工に使用された薬剤の未反応分は回収・再利用が可能
- (7) 防毒設備などの付加的設備が不要
- (8) 他の超臨界流体に比べて、低エネルギーで超臨界状態を保持できる
- (9) 圧縮断熱で得られるエネルギーを加工熱として系内で利用できる

2019年5月15日受理.

¹⁾〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所繊維機能融合化分野.

* E-mail: satoko_okubayashi@rishi.kyoto-u.ac.jp

本稿では、我々のこれまでの数多くの取り組みの中で、①合成高分子の中でも結晶化度が高く従来の水系では染色できない繊維の浸染と、②吸水速乾性が期待されるポリエステル繊維表面の親水化、さらには③水系処理ではダメージが危惧される天然繊維からの錆染みの除去について報告するとともに、実用機の現状について報告する。

2. ラボでの研究成果

2.1 繊維の染色

ポリプロピレン (PP)、ポリアリレート繊維 (PAR)、超高分子ポリエチレン (UHMPE) は、耐摩耗性、耐薬品性、高い力学的特質により、衣料や産業資材をはじめ、さまざまな場面で利用されているものの、その性質ゆえに後染めで着色することが難しく、通常は原着あるいは可染性繊維のブレンド等によりその欠点を補っている。我々は、合成繊維が超臨界二酸化炭素中で水中以上に膨潤する性質²⁾ を利用し、これら難染色性繊維の染色を試みた。

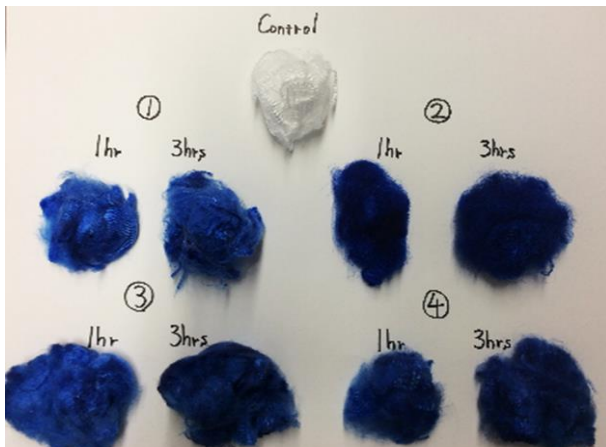


図 1 : 繊維の異なる PP 綿の超臨界二酸化炭素染色 (染料濃度: 3%owf, 染色条件: 120℃, 25MPa, 1 あるいは 3 時間)



図 2 : PAR 繊維の超臨界二酸化炭素染色(染料濃度: 3%owf, 染色条件: 150℃, 20MPa, 5 時間)

その結果、PP 繊維は分散染料を母体にオクチル基を有する C.I. OIL Blue DB-58 を用いると図 1 に示すよう濃色に染めることができたが、昇華堅牢度は 2~3 級と充分ではなかった。

PAR 繊維では、一般にポリエステル繊維に用いられる分散染料 C.I. Disperse Blue 56 を用いて超臨界二酸化炭素中でマルチフィラメントを染色したところ、図 2 の右に示すように染めることができた(中央は水系染色の結果)³⁾。しかし、染着濃度は充分と言えず、現在さらに濃色染めの条件を検討中である。

UHMPE については、PP や PAR で検討した染料に加え、図 3 に示す hydrazono propanenitrile 系染料を検討したところ、120℃、20MPa、3 時間の条件で、淡色ではありながら着色した。しかし染着濃度を上げることが困難で、さらに摩擦堅牢度も 2~3 級と低いため、UHMPE を膨潤させるデカリンを共溶媒として加えて染色を試みたところ、染色後の K/S 値は最大で 2.5 倍に改善された(図 4)。しかし、デカリンの添加により UHMPE の結晶化度は減少し、これにともない引張強度低下が低下したため⁴⁾、現在は力学特性を損なわない方法について検討中である。

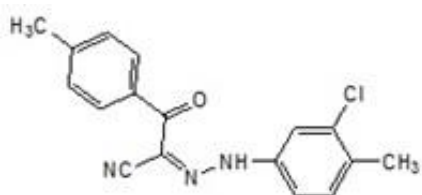


図 3 : Hydrazono propanenitrile 系染料の化学構造

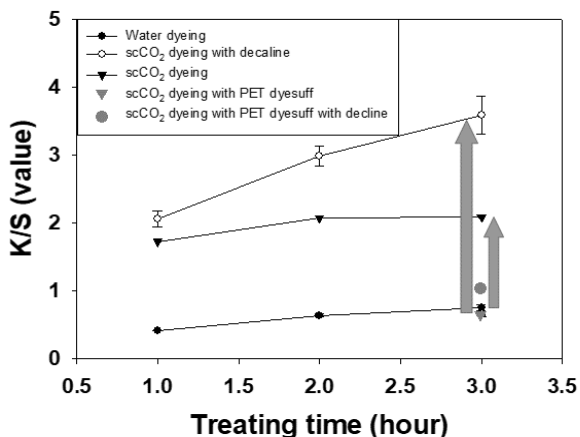
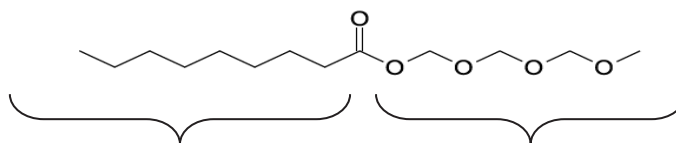


図 4 : UHMWPE の超臨界二酸化炭素染色

2.2 繊維の機能化（親水化）

ポリエチレンテレフタレート

(PET)やPPのような疎水性繊維は、通常汗のような水分を吸収することはできないが、繊維表面を水に馴染みやすくすることで吸水・速乾性を付与することができ、快適なスポーツウェアへの応用が期待される。ここでは、特に親水化の難しいPP繊維について、分子内に鎖長の異なる



炭化水素鎖 : C₁₈, C₂₂, PEG 鎖 : #1000, #2000

図 5 : PEG 誘導体 (Cn-PEGm) の化学構造

アルキル鎖(Cn)と分子量の異なるポリエチレングリコール(PEG#m)鎖をもつ PEG 誘導体 (Cn-PEGm) の、超臨界二酸化炭素を用いた PP 繊維への注入が繊維表面への水の濡れ性に及ぼす影響について検討した⁵⁾。用いた化合物 Cn-PEGm の化学構造式を図 5 に示した。Cn-PEGm の PP 繊維への注入量は、処理前後における布帛の重量増加率として算出し、親水化は水 10 μl を布帛上に滴下しその接触角を目視で観察し評価した。結果を表 1 に示す。

表 1 : PEG 誘導体の超臨界二酸化炭素を用いた PP 繊維への注入と親水性

化合物	超臨界 CO ₂ のみ	C ₁₈ -PEG#1000	C ₁₈ -PEG#2000	C ₂₂ -PEG#1000	C ₂₂ -PEG#2000
滴下 60 秒後					
注入量 (% _{owf})	-1.30	10.1	1.35	17.3	10.7

PEG#2000 より PEG#1000、C₁₈ より C₂₂ の誘導体、すなわち、分子量が小さくアルキル鎖の長い PEG 誘導体がより多く PP に注入された。これは、長いアルキル鎖ほど PP との親和性が増大し、分子量が小さいほど繊維内部に入りやすく、その結果注入量が増えたと考察した。一方、親水性については、PEG 誘導体の分子量が 1000 で、アルキル鎖の炭素数が 22 より 18 の方が PP の親水化に有効であるとわかった。これは、アルキル鎖の長いものほど疎水性が大きく、親水化を妨げてしまうためと考える。





















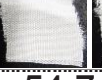



2.3 繊維の洗浄

伝統文化財として保存されてきた染織品には、赤褐色をした酸化鉄(Fe_2O_3)が染みとして付着することがある。錆じみは、展示台や装飾品といった鉄製品が酸化され鉄錆を生じ、その鉄錆と染織品が直接接触や空気中の水分が結露した水滴を介して、染織品に付着する。このように付着した錆じみは、染織品の美的価値を損なうだけでなく、鉄イオンが生成されることで染織品の劣化を招く。従来、絹や綿など親水性の繊維からの錆じみの除去には、亜ニチオン酸ナトリウム水溶液を使用していた。しかし、水溶液に親性繊維を浸漬させると膨潤が起り、繊維の劣化破損を起こす危険があった。また、除去処理で排出される廃液は環境に悪影響を及ぼす。超臨界二酸化炭素は拡散性と溶解に優れた特徴があり、これらの特徴を使った油脂性の汚れを洗浄する方法が提案されている。しかし、超臨界二酸化炭素を用いた錆じみの除去処理に関する研究はほとんど行われていない。我々は、超臨界二酸化炭素中に還元剤のチオグリコール酸を溶解させ、繊維上の錆じみを除去する方法を検討した⁶⁾。

実験では、硫酸鉄および炭酸ナトリウム処理により人工的に綿および絹の布帛上に鉄錆を形成させたモデル試料を文化財の代わりに用いた。この鉄錆付着布帛を、酸化鉄を還元するチオグリコール酸 (TGA) と、

TGA の超臨界二酸化炭素への溶解性を高めるための共溶媒であるメタノール、酸化鉄が還元されることで発生する鉄イオンをトラップする目的でラウリン酸を加え、40℃、15MPaで60分間処理した (バッチ法)。

表2：錆染み付着織布の超臨界二酸化炭素洗浄

	綿				絹			
	処理前	処理直後	処理3日後	処理10日後	処理前	処理直後	処理3日後	処理10日後
バッチ法								
ΔE	59.1	14.0	20.3	24.2	55.5	11.8	15.8	16.6
バッチ/洗浄法								
ΔE	60.2	2.9	2.8	2.8	56.6	5.4	5.2	5.2
TGA 浸漬法								
ΔE	59.7	1.3	1.2	1.3	54.7	2.3	2.4	2.3

処理後の錆染みの除去は、未処理白布との色差を計測して評価した。結果を表 2 に示す。また、先のバッチ法に続き、一般の家庭洗濯におけるすすぎに対応する処理として、メタノールを含む超臨界二酸化炭素で洗浄を行った「バッチ/洗浄法」についても併せて示した。上段の「バッチ法」では、綿布、絹布ともにバッチ処理後は見掛け上白くなり、錆染みが除去されたように見えるが、処理後 3 日、10 日と時間が経つにつれて再度茶色に着色し、再び酸化鉄が生成していることが分かる。

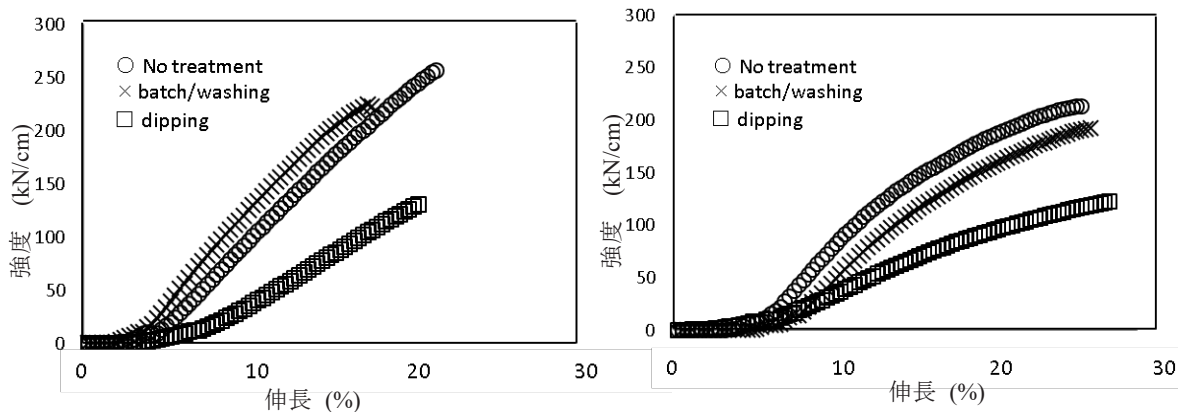


図 6：綿および絹布帛の引張強度試験

一方、下段の「バッチ／洗浄法」では処理直後の色差も小さく（白く）、すすぎ洗浄のない「バッチ法」に比べてより酸化鉄が除去されていることが確認できる。さらには、処理後に時間が経過しても色差（白さ）は変化せず、すすぎにより鉄イオンが除去され、その結果、再酸化による鉄錆の再付着が回避されたと考えた。しかし図6に示すように、試料の引張強度は、超臨界二酸化炭素を用いない(dipping)処理に比べるとその強度低下は抑えられたものの、鉄錆除去処理により低下していることは明らかであり、今後は布帛を損傷させない還元剤の検討が必要である。

3. 産業界での開発と現状

超臨界二酸化炭素を用いた脱カフェインコーヒー、ビールホップ抽出、低ニコチン煙草の製造など、抽出技術に応用した超臨界流体プロセスは実用化されているものの、これらの装置は対象物質を取り出すことに適しているが、逆に物質を入れることには適していない。すなわち、2.3で紹介した繊維の洗浄に用いることができるが、2.1や2.2で説明したプロセスに利用することはできず、新しい装置の開発が必要であった。2000年ごろには、オーストリアのNatex製の装置がデンマークの木材加工会社に導入され、超臨界二酸化炭素を用いた防腐剤の木材への注入加工が開始されたが、この装置は繊維という特殊な成形品の加工には適していなかった。

日本では、1989年に初めて超臨界二酸化炭素を用いた無水染色を実証したドイツのテキスタイル研究センター(Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e. V.)のE. Schollmeyer教授率いるチームと情報交換を重ねた福井大学の堀らが、2007年に国の支援をうけ350€の実用染色機を完成するに至ったが、残念ながら現場への導入には至らなかった。

一方、ドイツでも同じような状況であった。Schollmeyer教授が超臨界二酸化炭素染色を実演した同じ年の1993年、Jasper社が製作した超臨界二酸化炭素染色システムを用いてAmann & Söhne社はポリエステル糸を染めている。しかし、当時は超臨界二酸化炭素の専門家がほとんどいなかったことや、初期投資が高く多くの染色工場が導入に消極的だったこと、加えて環境問題がそれほど切実でなかったのか、その後Jasper社やUhde社は装置の開発に力を注ぐことはなかった。そのような中、オランダのFeyCon社は、1998年に捺染会社および染料メーカーとともに超臨界二酸化炭素中での染色システムの開発に着手した。2008年には、それまでの知識と開発した装置、特許の全てをDyeCoo Textile Systems社に移行することで、世界初の商業用超臨界流体染色機メーカーとなった。その後、2012年2月ナイキ社が、続いてアディダス社がDyeCoo Textile Systemsと戦略的パートナーシップを締結したと発表した。この締結に最も貢献したのは、繊維メーカーであるタイのYehグループの一企業Tong Siang社である。技術が成熟しているテキスタイル産業に、新規装置や技術を取り入れる決心は並大抵ではない。

Tong Siang社では、ポリエステルやスパandexのスポーツウェアを中心に、編みから縫製まで一貫工程で製品を生産しており、取引先には先に紹介したナイキ、アディダスだけでなく、プーマ、ミズノと世界に名高いスポーツウェアブランドが名を連ね(2015年には既にナイキとの取引停止)、日本企業ではグンゼ、ワコール、セーレンなどとも取引があるという。超臨界二酸化炭素で加工された製品の商標は「DryDye」で、水を使わない無水加工法で染め上げられた製品を意味する。ミズノとアディダスのマ



図7：Tong Siang社の無水染色技術で染められたミズノ製Tシャツ（左）とアディダス製Tシャツ（右）

ラソン T シャツを図 7 に示す。左腰あたりに「DryDye」のロゴが見える。生地のお多くは従来の分散染料を用いた高圧液流染色機による染色であるが、2015 年現在で 60,000,000 ヤード/年のうちの約 10% が超臨界 CO₂での染色に切り替え、今後この比率は益々上がると Tong Siang 社の CEO は説明している。日本では、いち早くファスナーの大手企業 YKK が着手し、「ECO-DYE」で 2016 年度のグッドデザイン賞を獲得している。大手スポーツウェアアパレルのナイキ社およびアディダス社の「今後我々は水系で染色した繊維は使わない」という宣言が、世界の染色のあり方を大きく変えている⁷⁾。

4. おわりに

本稿では、低環境負荷プロセスとしてグリーン媒体の一つである超臨界二酸化炭素を利用した、難染色性繊維の染色と、繊維の親水化、錆染みの除去について紹介した。また、超臨界二酸化炭素加工の実機が市場に投入され、その装置によって染色された製品が市場に出回っていることにも触れた。この新技術には多くの解決すべき問題が残されているもの、企業と技術者によって日々解決されていることも事実であり、工場への実機の導入は、染色だけでなく精練や機能加工を含む仕上げ加工にも利用できる可能性を示唆している。この超臨界二酸化炭素加工技術は、テキスタイル産業だけでなく、今後世界が取り組むべき環境問題を解決する新規な技術開拓という点で、我が国に大きく寄与するものと信じて、今後も研究に邁進する所存である。

参考文献

- 1) 第1章 超臨界流体の特性と応用技術, “超臨界流体技術の開発と応用”, 佐古猛監修, シーエムシー出版, 2005, pp. 19-28
- 2) 田畑功, 宮川しのぶ, 堀照夫, 繊維工業研究協会誌, 12, pp42-45, 2002.
- 3) 奥林里子, 環境に優しい染色加工, 平成29年度繊維学会年次大会要旨集, 2F-07, 2017.
- 4) Jaehyuk Ma, Tarek Abou ELmaaty, Satoko Okubayashi, Effect of Supercritical Carbon Dioxide on Dyeability and Physical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber, *Autex Research Journal*, accepted.
- 5) 得田大翔, 奥林里子, 堀 照夫, ポリプロピレン繊維の無水染色加工, 繊維機械学会第67回年次大会要旨集, B-09, 2014.
- 6) 兼田諭, 鋤柄佐千子, 奥林里子, 超臨界二酸化炭素による酸性紙の脱酸処理, 繊維学会誌, 68(10), pp265-268, 2012.
- 7) 堀照夫, 奥林里子, 染色化学の発展と現状, 繊維学会誌, 70(9), ppP579-P588, 2014.

著者プロフィール



奥林 里子 (Satoko Okubayashi)

<略歴> 1996 年 福井大学大学院工学研究科博士後期課程修了(工学博士) / 同年熊本大学工学部助手 / 2001 年 ドレスデン工科大学ポスドク / 2002 年 インスブルック大学ポスドク / 2005 年 福井大学 VBL ポスドク / 2007 年 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科准教授 / 2017 年 同教授、京都大学生存圏研究所特定教授 現在に至る。<研究テーマと抱負> 低環境負荷のものづくりプロセス開発。