



2022/11/28 化学工学会超臨界流体部会2022年度基礎セミナー講演資料

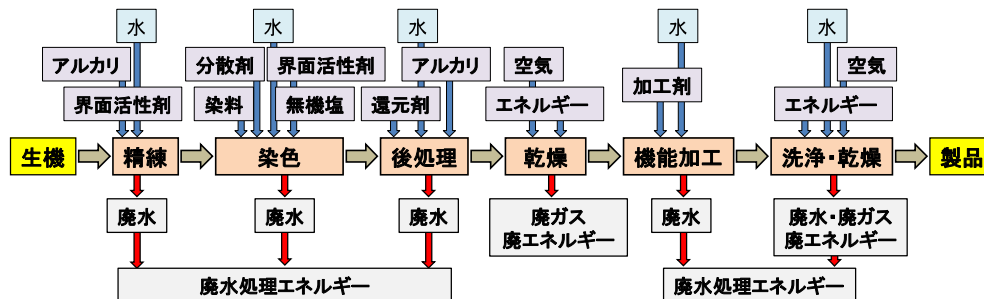
超臨界CO₂染色

福井大学 廣垣和正



水系染色加工プロセスと環境負荷

従来法(水系プロセス)



項目	環境負荷(2016年)
繊維生産が排出温室効果ガス(GHG)	12億トン(国際航空・海運を上回る)
うち染色産業が排出するCO ₂	1億トン
染色に使用される水の量	58億トン(2013年)
全産業の廃水中、染色産業の割合	20%
染色産業のエネルギー消費量(原油換算)	3,680万KL(14億GJ)

出所: 岡野隆宏, 繊維学会誌, P3-6, Vol.1, 2021
NIKE社広報資料(2013年)他を引用して取組み

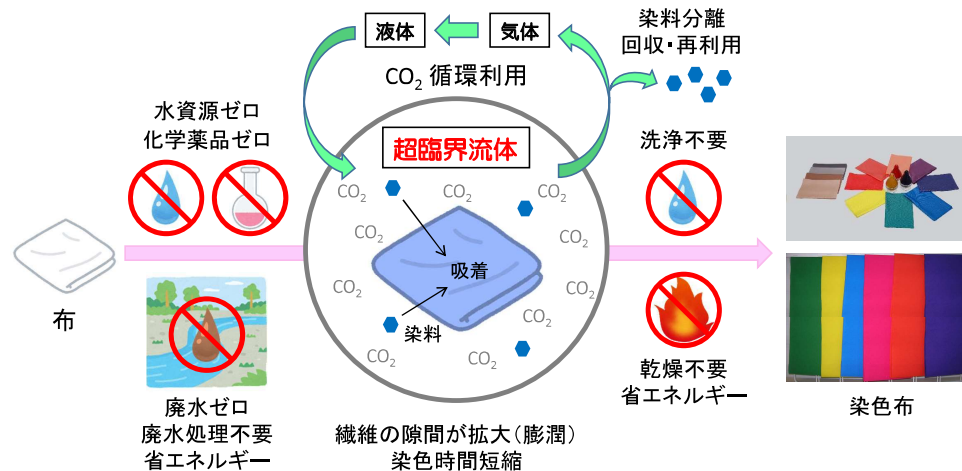
SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS

世界を変えるための17の目標

「6安全な水とトイレを世界中に。」
「7エネルギーをみんなに。そしてクリーンに。」
「9産業と技術革新の基盤をつくろう。」
「12つくる責任。つかう責任。」
「13気候変動に具体的な対策を。」に貢献

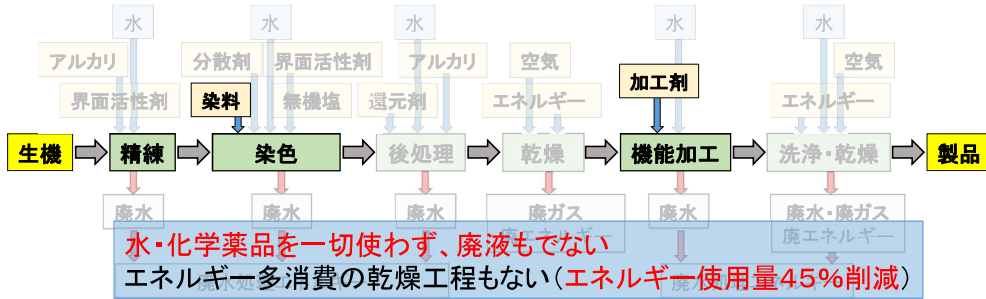
超臨界流体染色

染色媒体である水を超臨界二酸化炭素(scCO₂)に置き換え
水・化学薬品を使わず省エネルギーな染色法

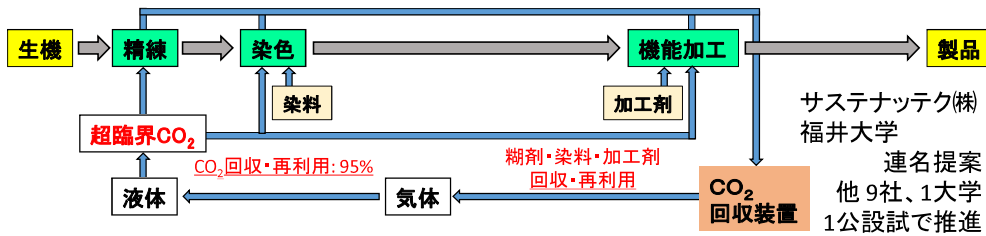


超臨界流体プロセスによる環境負荷低減

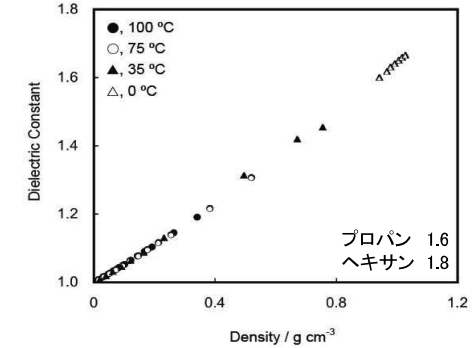
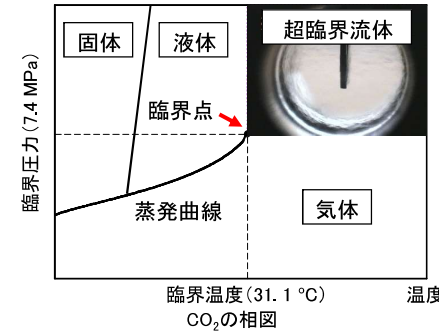
革新法(超臨界流体プロセス)



超臨界流体プロセスだけを取り出すと・・・
2022年度NEDO先導研究プログラム採択
「無水・CO2無排出染色加工技術の開発」



超臨界CO₂の特徴

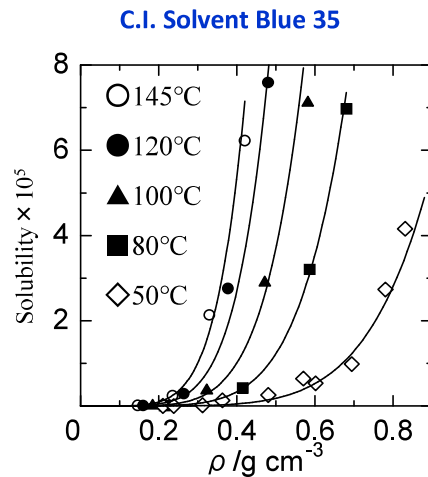
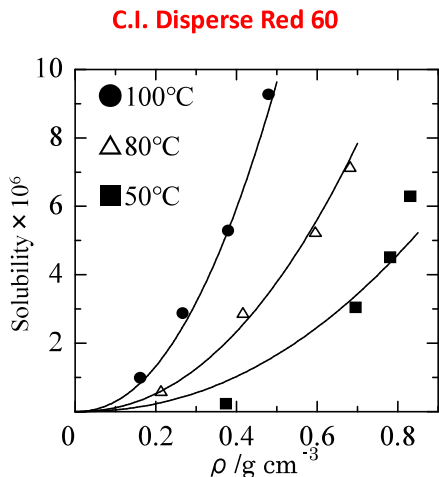


各相状態の物性			
状態	密度 / g · cm ⁻³	拡散係数 / m ² · s ⁻¹	粘度 / Pa · s
気体	< 0.001	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
超臨界流体	0.2 ~ 0.9	10 ⁻⁷ ~ 10 ⁻⁸	10 ⁻⁵ ~ 10 ⁻⁴
液体	1	< 10 ⁻⁹	10 ⁻³

CO₂の誘電率の密度依存性
F. G. Keyes et al., *Phys. Rev.*, **36**, 754 (1930).
気体と液体の特性を併せ持つ
優れた物質輸送媒体(疎水性)
ポリエステル繊維を対象

佐古 猛(編), 超臨界流体, アグネ承風社 (2001).

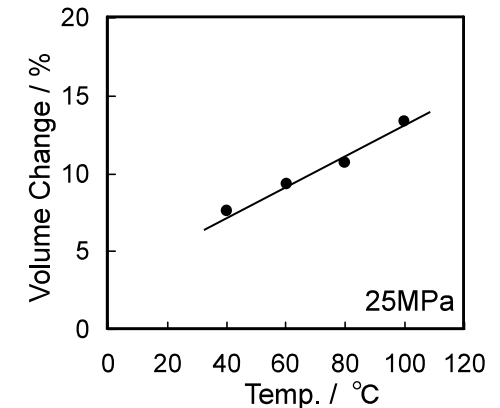
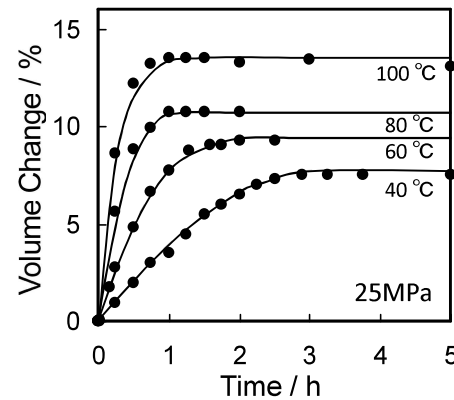
超臨界CO₂に対する分散染料の溶解度



染料の溶解度: モル比で10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ → 水系染色における分散染料の溶解度と同程度

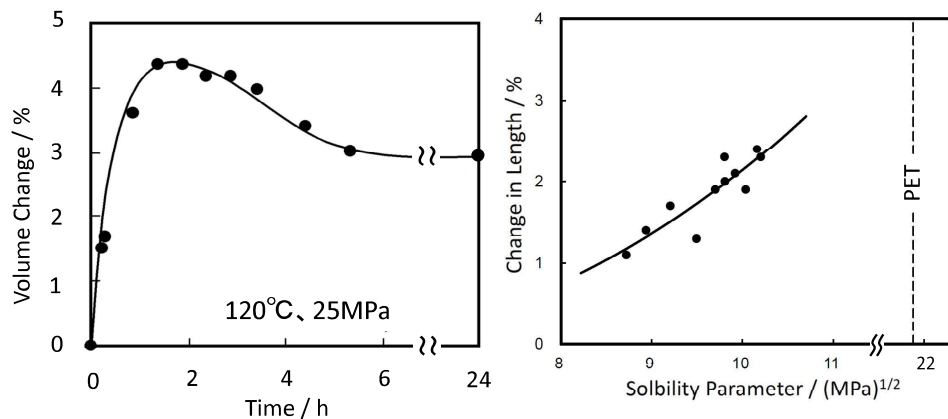
CO₂中におけるPP膨潤の温度依存性

PPプレート: 2mm厚さ



疎水性高分子は、CO₂中で大きく膨潤 → ガラス転移温度の低下(20~50°C)

PET繊維のCO₂中での膨潤度

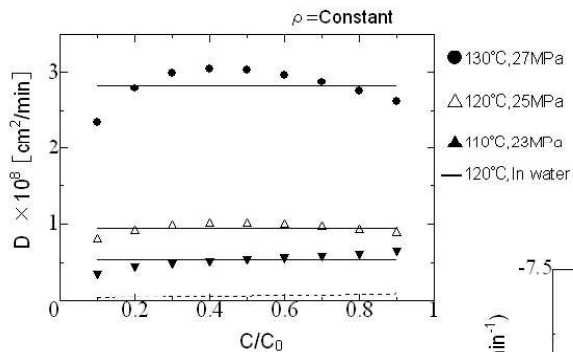


$\delta = 1.25 P_c^{1/2} (\rho_r / 2.66)$ δ : 溶解度パラメータ、 P_c : 臨界圧力、 ρ_r : 換算密度

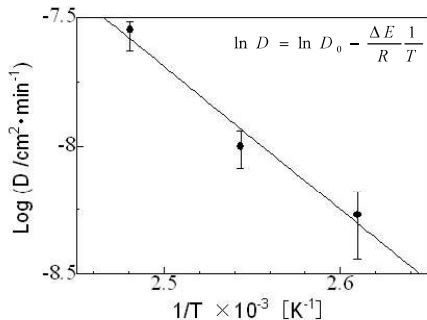
疎水性高分子は、CO₂中で大きく膨潤 → ガラス転移温度の低下 (20~50°C)

J. Supercritical Fluids, 36, (2005)

拡散係数の温度・圧力依存性 (ρ一定)

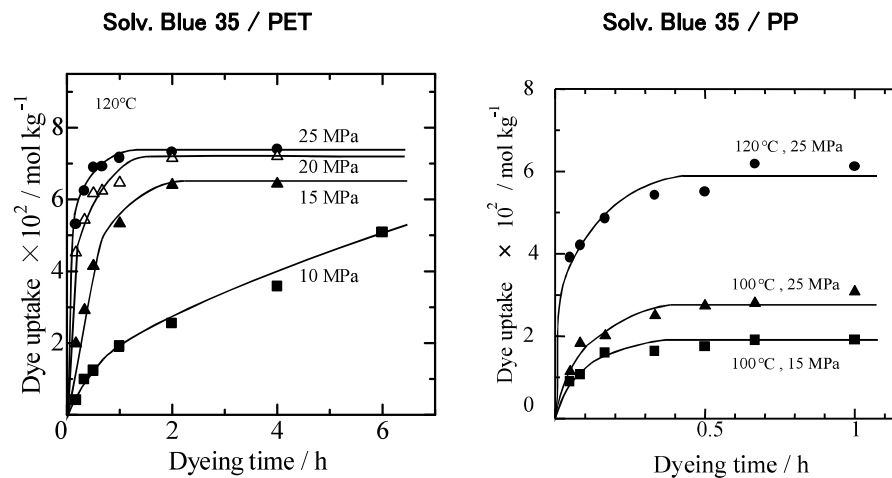


拡散係数が大きく、短時間で染色可能



Medium	ΔE (kJ/mol)
scCO ₂	106
TCE	282
Water	356

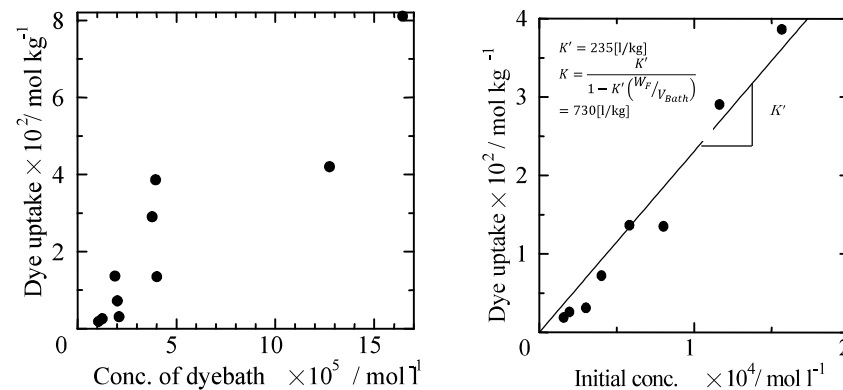
見掛けの染色速度曲線



30分で染着平衡に至る

吸着等温線

PET織物/scCO₂(125°C, 25MPa)/Disp. Red 60

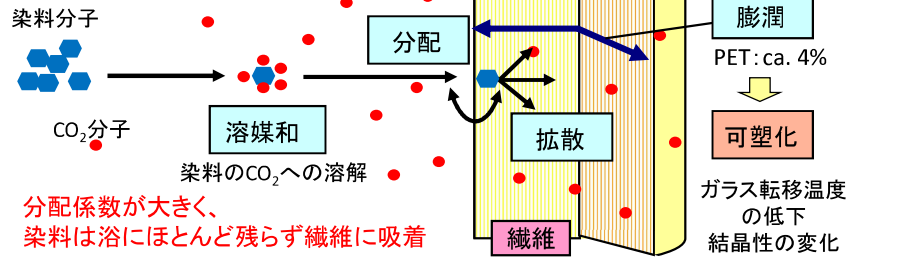


分配係数が大きく、染料は浴にほとんど残らず繊維に吸着

Coloration Technol., 117, 346 (2001)

scCO₂を媒体とした繊維の染色機構

モル比で10⁻⁵~10⁻⁶
水系染色における分散染料の溶解度と同程度

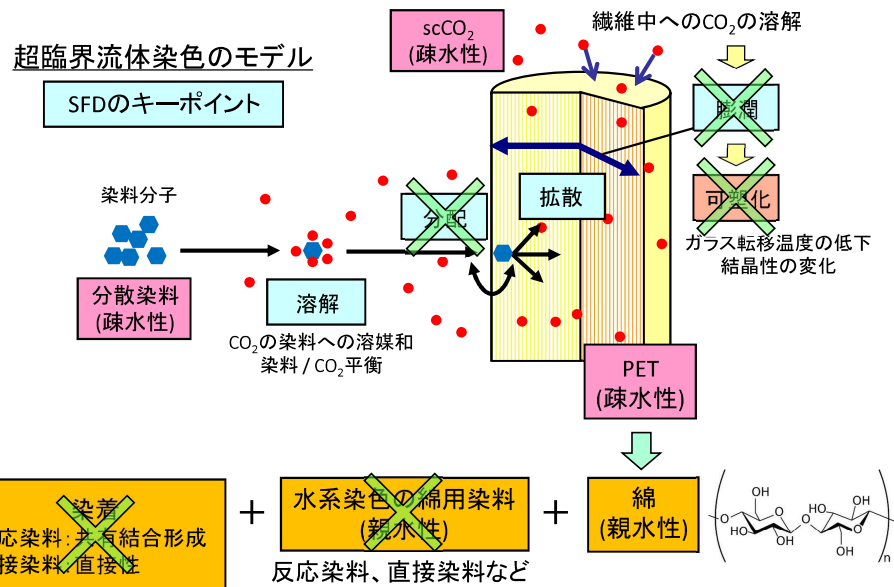


媒体	scCO ₂	トリクロロエチレン	水
拡散係数	大	大	小
分配係数	大	極小	大
90%染色時間 [分]	2	1	180
染着濃度	高	低	高

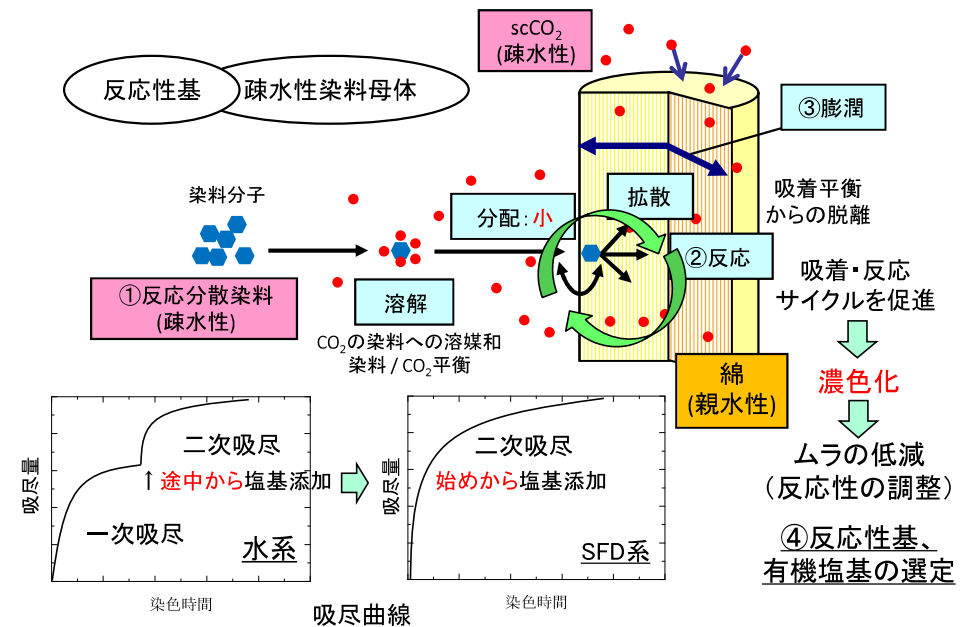
ポリエステル、m-アラミドの超臨界流体染色



SFDの綿(セルロース系)繊維への適用

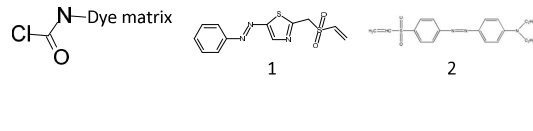
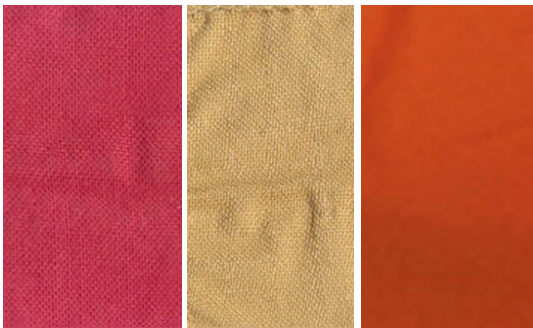


SFDの綿(セルロース系)繊維への適用

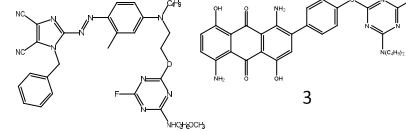


綿繊維の超臨界流体染色

Synthesized reactive disperse dye



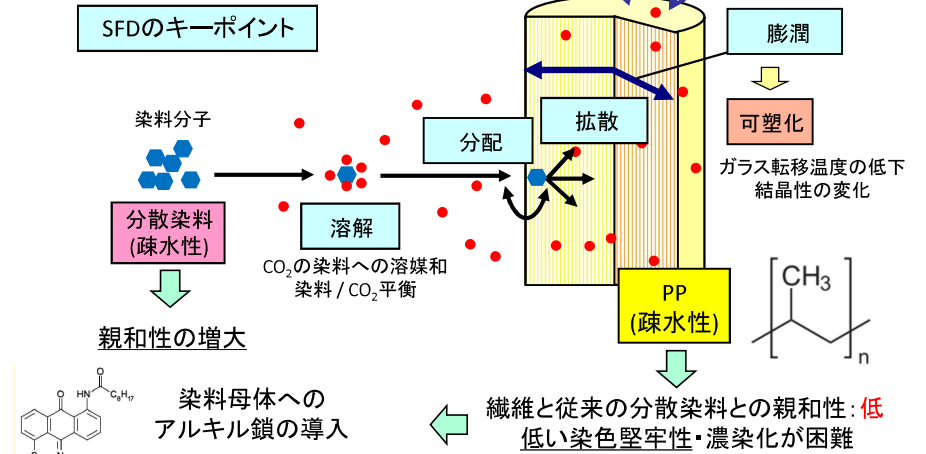
Commercial reactive disperse dye



1. *J. Text. Eng.*, **64**, 157 (2018)
2. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, **1**, 100010 (2020)
3. *J. Supercrit. Fluids*, **174**, 105243 (2021)

SFDのポリプロピレン(PP)繊維への適用

超臨界流体染色のモデル



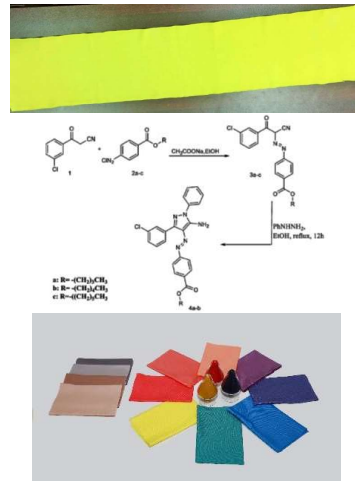
PP繊維(水系で染色不可)の超臨界流体染色



Yellow (C-Disperse Yellow DY-528)

Blue 1,4-bis-(n-octylamino) anthraquinone

Red 1,5-bis-(n-octylamino) anthraquinone



Special dye stuff

高い染色堅牢度を達成(洗濯・汗・摩擦・耐光・昇華: 4-5級)

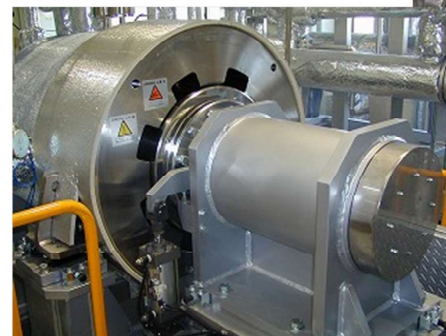
超臨界流体染色機

Mini-plant: 5L

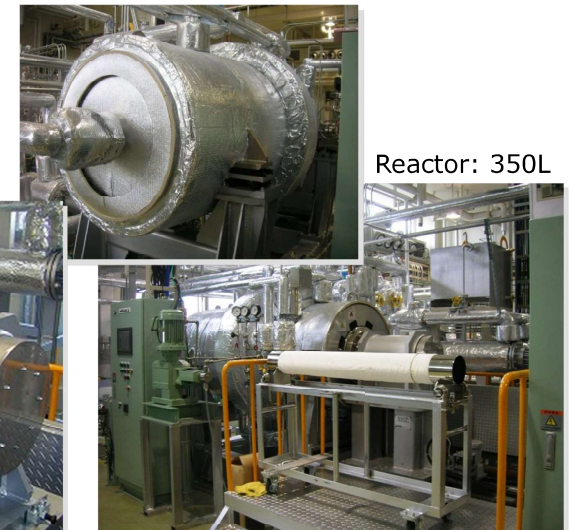


日阪製作所製 超臨界流体染色機
 福井大学とのPJで製造
 (堀照夫: 経済産業省エネルギー合理化支援事業)

Reactor: 100L



Reactor: 350L





ご清聴をありがとうございました

福井大学 学術研究院
工学系部門 繊維先端工学講座
廣垣 和正

910-8507 福井市文京3-9-1(文京キャンパス)

Tel: 0776-27-8631(直通)

E-Mail: hirogaki@u-fukui.ac.jp

Homepage: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/indphy/hirogaki>