染色のこれまでとこれから

Dyeing : Its Past and Future

高 岸 徹

1. はじめに

染色に関心をもつ学生、若い研究者へ、繊維染色加工の歩みを概説し、今後の展望、課題を探りたい。

繊維や織物を実用的に美しく染めるという技術は、古来から伝統的に世界各地で行われてきた。紀元前数千年頃から、人類は天然繊維を草木や貝などから得られた天然色素で染色を行ってきた。美しく着飾りたいという願望は大昔も今も変わらない。人間の本質的な欲望であろう。しかし伝統的な染色は経験的な技術が先行し、体系化されていなかった。染色過程の複雑な相互作用を体系化したのが染色化学理論である。「これまで」については、染色および染色化学に関してその後大きな指針を与えた名著を挙げて、ここから出発したい。

2. 染色理論の幕開け

1946年にVickerstaffの“The Physical Chemistry of Dyeing”が世に出た。彼はその序文の中で、つぎのように書き出している。「本書は熱にうかされたようになって1946年に6カ月で書き上げたのであるが、これは新しい染色理論を論理的な一貫した体系として提示しようとする一つの試みである(高島、正源寺、根本訳)¹⁾。手元にある原著(第2版)²⁾は514ページの大著である。これを6カ月で書き上げたとは、ただただ驚きの一語につけるが、今一度、訳書であるが流し読みするだけでも2週間はかかった。今読んでも内容の新鮮さと一貫性に、この本にかけた彼の意気込みは尋常ではなかったことがうかがえる。さらに彼は序文の中でつぎのように続けている。「引用文献はその問題に対する完全な文献目録とはなっていない。しかし重要な新しい研究は大抵含まれている。読者は本書のこれらの欠陥よりは、それによって高められた理論の明晰さと統一ということの方が重要であると感じられるだろうこ

とを期待する」。「書中を通じて染料の繊維との結合はいつでも吸着(adsorption)と呼ばれていることに注意しておこう。これは正確な機構が分かっていない場合、あるいはまた吸収(absorption)さらには溶解(solution)といった方が一層適切である場合をも含んでいる」。ここでも分かるように、彼はいかにそれまで発表された論文の中から、染色過程を統一的に理論的にまとめあげようと苦心したかが痛感される。その後の染色理論の発展に大いに寄与したことは紛れもない事実である。

この本では、内容的には染色を平衡論と速度論の二つの方向から解析するとともに、各論では、セルロース・直接染料、バット染料系、アセテート、タンパク繊維の染色、さらに世に出たばかりのポリアミドの染色にも言及している。

さらにこの本をベースにして、それ以後の関連文献を入れて、黒木は「染色理論化学」を1966年に上市した³⁾。丁度、私は大阪府立大学大学院修士課程の学生の時で、この本の校正の手伝いをしながら、ゲラ刷りを通読したことを覚えている。

黒木もこの本の「まえがき」で述べているように、Vickerstaffの出版に刺激され、イギリスのみならず、ドイツ、アメリカをはじめ全世界にわたって染色理論の研究が盛んになり、大いに成果があげられた。

日本では、染色化学討論会が染色関連の研究の発表の場となり、大きく発展に寄与した。ちなみに今年は第44回を数え、繊維学会秋季研究発表会と同時開催で熊本大学で開かれた(世話役は繊維学会染色研究委員会委員長：正泉寺熊本大教授)。

日本の繊維産業の花が開いた20世紀半ば、産官学が協力して染色工業の発展に寄与してきた。その中心は日本学術振興会第120委員会(当時は染色加工第120委員会、その後名称変更して繊維・高分子機能加工第120委員会)であった。

染色に関する過去60年の世界の研究および技術の流れは、繊維学会の20⁴⁾、25⁵⁾、30⁶⁾、40⁷⁾、50⁸⁾、および最近の60周年記念号^{9,10)}の中で、レビュー、技術展望としてまとめられている。節目ごとにまとめられた総説の中に「世界の染色のこれまでの流れ」が網羅されているので、詳細を知りたい方はぜひ一読を勧める。

染色および染色化学の黎明期に、新しい物理的測定機器

TORU TAKAGISHI
東京家政大学家政学部教授
(社)繊維学会副会長 工学博士
〒173-8602 東京都板橋区加賀 1-18-1
Tel : 03-3961-8713 Fax : 03-3961-8713
E-mail : takagisi@tokyo-kasei.ac.jp
専門 染色加工、高分子物理化学
趣味 絵画(油彩、水彩) 低山道遡、スキー、温泉

図1 染浴中の平衡

染浴中の平衡

1. 繊維—染料の相互作用
2. 染料の繊維中への拡散
3. 染料—染料の相互作用 (会合)
4. 染料—助剤の相互作用
5. 助剤—助剤の相互作用 (会合、ミセル)
6. 助剤—繊維の相互作用
7. 助剤の繊維中への拡散
8. 染料—水の相互作用 (水和)
9. 水—水の相互作用 (会合)
10. 繊維—水の相互作用 (水和)
11. 水の繊維中への拡散
12. 水—助剤の相互作用 (水和)
13. 酸—染料の相互作用
14. 酸—繊維の相互作用
15. 酸の繊維中への拡散
16. 酸—助剤の相互作用
17. 塩—助剤の相互作用
18. 塩—染料の相互作用
19. 塩—繊維の相互作用
20. 塩の繊維中への拡散
21. 繊維—繊維の相互作用

合の面と垂直につき出ている p 電子がプロトン供与体、受容体に対して大きな役割をはたしているとした (p 型水素結合)。これとは別に芳香族炭化水素の π 電子との間に働く π 型水素結合の重要性が提唱された。

セルロース繊維と染料間に働く結合力は、水素結合、ファンデルワールス力などの非共有結合が主として働いているが、モーブの発見から丁度 100 年後、セルロースの水酸基と共有結合できる反応染料の出現によって、より堅ろうな染色が可能になった。また最近では、さらに染色性、固着率を上げるために、染料母体に 2 種類の異なった反応基を導入した異

種二官能型反応染料が上市され、より有効にまた堅ろうに染色できるようになってきた。

絹、羊毛などのタンパク質繊維は、合成染料の最初であるモーブといわれる塩基性染料 (1856 年)、酸性染料 (1862 年) それをより堅ろうに染色するための酸性媒染染料 (先媒染、後媒染など、1889 年) また最初から金属で錯塩化した金属錯塩染料 (1915 年) などによって容易にまた堅ろうに染色できた。これらの染料では、タンパク繊維とのイオン結合、配位結合、水素結合などが働いているが、羊毛と共有結合できる羊毛用反応染料も 1954 年に上市された。

セルロースを一部化学修飾したアセテート繊維も、イオン性基を持たない水不溶性の分散染料 (1923 年) で染色された。

1935 年カローザスによって完成したナイロン 6,6 は 1938 年に世界初の溶融紡糸繊維として工業化に成功した。この出現によって合成繊維の本格的な歴史が始まった。ナイロン繊維は合成繊維の中でも比較的ガラス転移温度 T_g が低く、内部構造はち密でないため、また pH によってイオン性をもつことから酸性染料で、また分散染料でも 100 以下で水系から容易に染色することができた。

その後、合成繊維の中心となるポリエステル繊維の出現によって (ダクロン、1953 年) 染色に対する技術的要求は一挙に高まった。ポリエステル繊維の繊維物性は良いが、染色性が不十分なため、この染色性の問題をどのように解決していくかということからである。ポリエステル繊維は T_g が高く、構造がち密なため、分散染料で通常の 100 以下の温度では染色できないことが分かった。ち密な繊維内部へ分散染料をいかに入れるかということから、130 付近での高温高压染色が一般的になってきた。

しかし高温高压は技術的に問題が多く、設備コストから、ポリエステルに対して可塑性の大きいキャリアーとよばれるオルトフェニルフェノールのような化合物の共存下で、より低温で染色する方法が開発された (キャリアー染色法)。この方法では繊維構造は 100 以下でも緩み、分散染料も繊維内部へ容易に拡散できるようになり染着する。染色温

の出現・発達はその発展にさらに寄与した。紫外・可視、赤外、核磁気共鳴、X 線、熱的測定法を使って、より精度の高い値と多方面の情報が集積され、染色現象の解析はさらに進んだ。

また新しく世に出たナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレンなどの合成繊維の出現によって、これらの繊維の染色性の検討が急務になったことがその背景にある。

3. 染色の基本的な考え方

Luck¹¹⁾ は 1960 年に、染色系は図 1 に示すように、繊維、染料、助剤、媒体間に働く 21 の相互作用から成り立っていることを示した。これらの相互作用は複雑な染色系を簡潔に体系化しており、その後も染色理論の中に脈々と続いている。

ここでは、染色のこれまでと、これからどのように進んでいくか、また進むべきかを、繊維、染料、助剤、媒体を切り口にして考えていきたい。これから染色にかかわろうとしている若い方々にターゲットをあて、簡単にその流れを述べてみたい。

4. 繊維および染料の流れ

麻、綿などのセルロース繊維は大昔から草木などから得られる天然色素で経験的に染められていた。合成染料の最初の塩基性染料であるモーブがパーキンによって発見されたのは 1856 年である。このモーブに端を発して、セルロース用の合成染料が次々に世に出てきた。たとえば、建染染料 (インジゴ、1878 年に発表)、硫化染料 (1883 年)、直接染料 (コンゴレッド、1884 年)、ナフトール染料 (1912 年) などである。

セルロース繊維とこれらの合成染料、とくに直接染料系においては、染色を染料と繊維との化学結合と物理結合ととらえ、当時盛んになりつつあった有機電子論を用いて、それぞれの結合の本質を説明した。水素結合系 $X \cdots H \cdots Y$ で、 X, Y は電気陰性度の大きな原子であり、炭素原子を除いていずれも非共有電子対をもつものであり、その σ 結

度を上げられない羊毛/ポリエステルなどの混紡の場合には有効であるが、キャリアーの毒性のために現在では行われなくなってきている。

またポリエステル布に分散染料を含む分散液をバジングし、いったん乾燥したあと、高温で短時間の乾熱処理(180~200、30~90秒)して染色するサーモゾル染色法も提案された。この場合には、分散染料は昇華し、その蒸気が気相から染着する。

比較的分子量の小さいジアゾ成分とカップリング成分を基質中に吸尽させたのち、基質中でジアゾ化およびカップリング反応を行い、不溶性の染料分子を組み立てるナフトール染色と同じアゾイック染色も試みられた。

ポリエステルの高温染色では熱によって繊維の微細構造は当然変化する。したがってこの時期、熱処理繊維の微細構造変化と染色性の関係が現象論的に、また平衡論および速度論の立場から理論的にも詳細に研究が行われた。このような研究によって、高分子鎖セグメント運動と染料の拡散挙動、染色の本質も繊維構造の立場からかなり明らかになってきた。

ポリエステルの熱処理温度が上がるにつれて、染色性はいったん下がり、また上昇するという現象が観察され、結晶と非晶の量的な関係だけでは染着領域を十分に説明することができず、非晶の量と質が関係するということが盛んに議論された。すなわち、結晶度、結晶サイズ、結晶および非晶領域内の分子鎖配向などである。

130より低温で容易に染色できるように、ポリエステル繊維の方を改質した改質ポリエステル繊維も上市された。繊維内部にイオン性基を導入することによって、たとえばスルホン基を導入した場合にはカチオン染料で染色可能になる(カチオン可染ポリエステル)。

ポリエステルの製造技術の発展にともなって、レギュラーの太さの繊維以外に、極細、超極細繊維、また種々の断面形状をもつ複合糸、いわゆる新合繊が出現した。このような細い繊維では、染着量は十分あるにもかかわらず見かけの表面色濃度は低いことから、表面形状の重要性が認識されるようになってきた。表面のみかけの色濃度が反射率の関係で低くなることから、いかに表面濃度を上げかという研究も行われた。濃色が得られる染料の選択、濃染効果を上げる濃染剤、フィックス剤も研究された。また見かけの濃染効果を上げるために、繊維表面に凹凸をつけるプラズマ処理、スパッタエッチング処理なども行われた。

アクリル繊維ではアクリロニトリルからのホモポリマーは染色性が悪いため、改質ポリエステル繊維と同様に、ポリアクリロニトリルに一部イオン性基を導入した、カチオン可染またはアニオン可染のアクリル繊維が一般的になり、実用繊維としての位置を占めてきた。ビニルベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸などのアニオン性モノマーや、ビニルピリジン、メチルビニルピリジンなどのカチオン性モノマーの導入が行われ、酸性座席を有するアクリル繊維はカチオン染料で、塩基性座席を有する繊維は酸性染料

でイオン結合によって染着する。とくにアクリル繊維の染色において日光堅ろう度の高い塩基性染料を選択し、カチオン染料の名称で区別され、鮮明色で堅ろうな染色物が得られるようになった。

ポリエステルの出現と前後して、1960年代にポリオレフィン系であるポリプロピレン繊維が開発された。しかしながらこの繊維の染色は非常に困難であり、その染色法の開発に染色化学者は大きな努力をした。結論的には実用に耐える十分な染色性を得ることができず、後染めはあきらめ、顔料を用いる原液着色に落ち着いた。しかし後述するように、最近では超臨界二酸化炭素媒体で染色可能となり、今後のポリプロピレン繊維の新しい展開が期待される。

3つの代表的な合成繊維に続いて、最近では3GT、生分解性をもつポリ乳酸繊維が開発され、衣料用への展開がはかれようとしている。これらの繊維はナイロンとポリエステルの中間の T_g をもつため、今まで長年にわたって集積されてきたポリエステルの分散染色の技術を応用して染色できる。ただ、染色挙動、堅ろう性にはそれぞれの特性があるため、用いる染料の選択と染色工程にはひと工夫が要求されるようである。

5. 染色媒体の流れ

古来から染色は一般に水系で行われている。染色工業では多量の水を必要とし、またそれにともなって多量の排水を出すことが問題とされてきた。

水媒体を使わないで染色しようとする試みは、無媒体として染料の昇華を利用した気相染色の研究が行われた。染料の蒸気またはエーロゾルを利用して、気相から染料分子を繊維中へ吸着させる染色法である。しかしながら、染料分子の化学構造などの制約があり、また十分な色濃度が得られないことから、実用化には至らなかった。しかしこの技術の集積は転写な染技術、ポリエステルのサーモゾル染色、さらには最近注目されているインクジェット染色の基礎になったことはいうまでもない。

水以外の非水媒体を用いる研究も盛んに行われた。ドライクリーニングに使用されているパークロロエチレンを中心に、種々の炭化水素系の有機溶媒が検討された。これらの媒体中での染料の溶解度、溶解特性、有機溶媒が繊維微細構造におよぼす影響が調べられ、熱処理繊維の微細構造変化で得られた知見をもとにして、その物性変化が盛んに研究された。さらに有機溶媒単独ではなく、有機溶媒/水混合溶媒系、溶媒添加染色についても検討された。しかし溶媒コスト、回収、装置、濃色が得られないことなど多くのデメリットのためにいつしか消えてしまった。

今ここにきて、全く新しい非水媒体として、超臨界二酸化炭素を用いる染色法が脚光をあびている。環境調和型染色法として、今後の発展が大いに期待される(後述)。

6. 助剤の流れ

染色性は基本的には用いる染料と繊維の組合せによって決まるが、染着量、染色速度をコントロールして目的にように染色を進める必要があり、その目的で染浴に薬剤が添加される(染色助剤という)。目的によって、1)染色速度を上げる促進剤、2)均一に染色するための均染剤、3)染色速度を遅らせてむら染めをなくすための緩染剤、4)染料の繊維への浸透・拡散を助ける浸透剤、5)染浴中での染料の溶解性を上げる染料溶解剤、6)染浴中での染料の分散性を上げる染料分散剤、7)染着した染料の堅ろう度を上げるフィックス剤、8)繊維保護剤、9)消泡剤などがある。

石けんは古くから人類の生活の中で洗剤として使われてきた。また染色においても使われてきたが、石けんは水に溶かすとアルカリ性になり、また金属イオンの存在する硬水中では金属石けんを生じて、その効果が著しく低下する。この欠点を補うために、中性洗剤または合成洗剤といわれる界面活性剤が開発され、ドイツで硫酸化高級アルコールが最初に登場した。

染色助剤として使用されているものは、主として界面活性剤である。界面活性剤にはアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性のものが開発された。そしてナイロン、ポリエステル、アクリルなどの三大合成繊維の登場と時を同じくして、これらの繊維の染色性を上げる目的から、各種染料とくに難水溶性の分散染料と界面活性剤との間に働く相互作用力、これらの繊維と界面活性剤の相互作用が盛んに研究された。

またこの時期、界面活性剤のように界面活性をもたないが、多量に添加すると難溶性の分散染料の溶解性を上げる作用をもつヒドロトロブ剤、たとえばアセトン、アルコール、尿素、トルエンスルホン酸塩などの作用機構にも大きな関心がもたれた。

疎水性物質間に働く相互作用力として疎水結合がある。水の構造と関連して、タンパク質のコンホメーションの安定化に働いていると推定された疎水結合に関する研究は、1960年代から活発になった。水中において疎水基間に働くエントロピー力(ΔS)による相互作用力には、水の構造規則性が関与することが指摘された。それまでいわれていたイオン結合、水素結合、配位結合、ファンデルワールス力のようなエネルギー力(ΔH)による結合力とは全く異なる概念である。当時この概念は疑問視されることもあり、疎水結合自身の存在は海のものとも山のものとも分からなかった。しかし多くの実験データの集積からその存在が裏付けされ、現在では繊維、染料、助剤の疎水性領域間の相互作用の driving force として働いていることは間違いないものといわれている。

おびただしい数の界面活性剤が開発され、染色助剤として有効に利用されてきたが、ここにきて一部に毒性の強いものが指摘されてきた。エコロジーの観点から、目的に対して有効で、毒性が少なく、使用量が少なく排水処理の容易な界面活性剤が今後のターゲットになる(後述)。

7. 染色のこれから：エコフレンドリー繊維加工

染色のみならず、もっと広い繊維染色加工の未来技術の全体像を予測することは非常に難しい。ここでは、将来においてこの分野で強く要請され、対策が急務であるエコフレンドリー繊維加工に焦点を絞って概観する。

工業全体の流れを考えると、20世紀は石油化学工業に代表されるように高温・高圧型技術の時代であった。しかし20世紀終盤から、廃棄物処理問題、地球温暖化、石油資源の枯渇、水・大気環境問題などが表面化し、21世紀はバイオ、ITに代表される常温・常圧型技術の時代に入ると言われている。繊維染色加工技術もバイオ・ITの助けなしには進んでいかないだろう。

近年、地球をとりまく環境問題はますます深刻になりつつある。エコロジーと関連して大きくクローズアップされてきている。世の中の流れはエコロジーをふまえた人と環境との共生の時代に入った。エコロジーとは生物と環境との関係を考える生態学である。日本語として最初に使ったのは南方熊楠といわれている。約100年前のことである*。

20世紀の終わり頃からヨーロッパを中心に始まった環境調和型繊維加工いわゆるエコフレンドリー繊維加工の流れは、我が国にも徐々に浸透してきている。

PRTR(Pollutant Release and Transfer Resister、汚染物質排出移動登録)法が施行され、環境を考慮することなしに物作りができない時代になってきた。平成11年7月13日に公布された「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」によって定められた。有害性のある化学物質の環境への排出量及び廃棄物に含まれての移動量を登録して公表する仕組みであり、行政庁が事業者の報告や推計に基づき、対象化学物質の大気、水、土壌への排出量や、廃棄物に含まれての移動量を把握し、集計し、公表するものである。

ヨーロッパの民間の検査機関が主体となって、安全な繊維製品に関する規格として、1992年にエコテックススタンダードがつくられた。有害な規制対象物として、ホルマリン、還元分解によって発がん性アミンを生成するアゾ系染料、重金属がリストアップされ(エコテックススタンダード100)、また繊維製品の生産にあたって環境に優しく安全なプロセスで行われたかどうかを評価する基準(エコテックススタンダード1000)が設定された(1997年)。このように、エコロジーを視点に入れた繊維製品とその製造の機運が高まりつつある。いずれの基準もあくまで自主的な基準であり、法的な拘束力は全くないが、安全な衣料品に対する消費者のニーズの高まりから、このラベルを付けた衣料品がヨーロッパを中心に年々増加しており、日本でも2000年にその認定機関が発足した。

政府では「国家産業技術戦略」が策定され、繊維産業技術開発の目標が設定された¹²⁾。すなわち、1)安全・安心で質の高い生活を送ることができる社会の形成、2)環境と調和した循環型経済社会の構築、3)エネルギーの安定供給、地球環境保全および経済成長の実現、4)経済社会の新生の基

盤となる高度情報化社会の実現である。その4つの柱の1つである2)では、廃棄物ゼロと経済成長とを両立する経済社会の実現、有害化学物質のリスクを低減・管理する社会の実現がうたわれている。では、リサイクル、リデュース(リブレイス)、リユースいわゆる3Rが、ではいろいろの方法がテクノロジーとクリエイションの立場から提案され、とくにハロゲンフリープロセスの確立が要請されている。

繊維産業の中でも、とくに染色加工、染色整理においては多量の水、エネルギー(高温、高圧)、化学薬品(染料、助剤、加工剤、界面活性剤など)が使用されている。したがって、エコフレンドリー繊維加工技術の導入が強く要請されている分野である。エコフレンドリー繊維加工にはいろいろのアプローチが考えられているが、その中心として、化学物質の代替として天然または生体由来物質、いわゆる“naturally-occurring material”の利用がある。

近未来に広く実現可能なアプローチとして、技術的完成度、効果、コスト、汎用性、応用範囲、装置など諸条件を考慮すると、酵素利用技術が世界的に有力になりつつある。遺伝子工学、タンパク質工学などのバイオテクノロジーの目覚ましい技術によって酵素の改変が行われ、高い活性をもつ酵素が得られるようになってきた。価格面でも排水処理コストを含めると、トータルコストでは従来の方法と変わらないところまでできている。酵素作用の特徴としては、温和な反応条件(常温、常圧、中性付近のpH領域)で大きい反応加速作用をもつ、また酵素はタンパク質であるため、生分解性があり排水負荷が小さい。これが酵素をエコフレンドリー繊維加工へ応用できる大きな理由である。

繊維加工への酵素の利用としては、1)木綿の糊抜き(α -アミラーゼ)、2)絹の精練(プロテアーゼ)、3)麻のレッティング(ペクチナーゼ)、4)木綿、麻、レーヨンの改質(セルラーゼ)、5)羊毛、絹の改質(プロテアーゼ)、6)綿の減量加工(セルラーゼ)、7)リオセルのバイオポリッシュ加工(セルラーゼ)、8)デニムのバイオウォッシュ加工(セルラーゼ)、9)デニムの漂白(ラッカーゼ)、10)残留過酸化水素の分解(カタラーゼ)、11)末固着反応染料のソーピング(ペルオキシダーゼ)、12)木綿の精練(ペクチナーゼ)、13)羊毛の防縮加工(プロテアーゼ、ケラチナーゼ)、14)木綿の漂白(ペルオキシダーゼ)、15)PETの減量加工(リパーゼ)、16)PVAの糊抜き、17)色素の分解、排水処理、18)ポリエステル、ポリアミド、アクリルの改質などがある。1~12)はすでに実用化に入っているが、13)以降は現在研究中で実用化への課題が残されている。また、14)が完成した場合、糊抜き、精練、漂白の一連の前工程を、酵素のみで一浴または連続して行うことが将来染色工業の大きなターゲットになっている。酵素処理の大きな問題点はスピードが遅いことであり、とくに連続酵素処理の場合に問題となる。今後、バイオ技術によって至適温度の高い耐熱性酵素の産生とコンピュータ技術を駆使した精度の高い連続酵素処理装置の開発によるスピード化が大きな課題になる^{13,14)}。

ケミカルフリーでドライプロセスであるプラズマ処理がエコフレンドリー繊維加工として注目され、低温プラズマ処理については多くの基礎的研究結果が集積されており、装置面でも実用化の段階に入っている。しかしながら、低温プラズマでは減圧装置を必要とし、設備(減圧装置)投資にかかるコスト、およびランニングコスト(減圧のための電力)は大きい。しかし処理布の温度上昇は小さい。低温プラズマ処理では減圧下13.56MHzの直流グロー放電によって、導入ガスの分子または原子が解離し、中性原子、陽イオン、陰イオン、電子が集めた状態になる。その雰囲気の中で繊維を処理することによって、繊維表面のエッチング、橋かけ、化学修飾、グラフト、コーティングなどの化学的および物理的改質ができる。糊抜き、綿の精練、羊毛の防縮加工、ポリエステル濃染化、毛織物の耐久はっ水・はっ油加工などに展開できる。

減圧しない常圧プラズマ処理も研究されており、設備コストは低いが、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを使うためランニングコストはかかる。また試料の温度も上昇する。

さらに経済性を考慮し、常圧プラズマであるが不活性ガスを使用しないで空気中で行えるパルスコロナが開発された。常圧プロセスであるため設備コストはかからず、ランニングコストも押さえられ、温度上昇もほとんどない¹⁵⁾。

非水媒体としての超臨界二酸化炭素による難染色性の繊維の染色加工も積極的に研究開発されており^{10,16,17)}、その将来が大いに期待され、コストパフォーマンスを考えた新しい付加価値をもつ商品開発が待たれる。

多量の溶媒を使わないインクジェットプリントは、コンピュータ技術の発達によってますます高性能化されてきており、今後さらに染色速度を上げて生産性を向上させることができるようになれば、小ロット生産への大きな技術として確立されるものと思われる。

繊維自身を易染色性にし、また濃染化をはかり、染料や助剤の使用量を削減するための方法として、紫外線や電子線照射による繊維のグラフト化装置も開発され、染色性と高機能化の面からも期待されている¹⁰⁾。

レーザーや光を利用した繊維加工プロセスへの応用も将来有望になる可能性がある。レーザーや光を用いる反応は熱とは異なる機構によって進行し、多量の薬剤とエネルギーを用いる現在の繊維加工を、低環境付加型へと転換するための新しいプロセスを構築できる可能性を示唆している¹⁸⁾。たとえば、染色性、深色性、風合い、吸湿性、接着性、着色物質の分解、濡れ性、防炎性など。綿の漂白にレーザー法を利用すると、従来法に比べて短時間、低温での漂白が可能になることも報告されている¹⁹⁾。

染色プロセスにおける電気化学的プロセスも研究されている²⁰⁾。建染染料、インジゴ、硫化染料などの水不溶性染料は、アルカリ性で還元剤によって可溶性にして染色するが、還元剤の代わりに電気化学的に再生される電子メディエーター(電子輸送体)を用いる電気化学的染色プロセスが

検討されている。この場合には、還元剤を用いた場合のように還元反応後の副生成物や、排水中に残存する未反応の薬剤の環境への影響や再利用などの問題をクリアすることができる。

エコロジーを視点に入れた助剤の研究も現在盛んに行われており、今後も排水処理、節水、節薬剤、毒性の観点から一つの大きなターゲットになるものと予想される。従来の1親水基1本鎖界面活性剤に代わって、ホスファチジルコリンに代表されるリン脂質のような1親水基2本鎖界面活性剤²¹⁾、2親水基2本鎖界面活性剤であるジェミニ界面活性剤などである。両末端に2個の荷電基をもつボラ型電解質、またカリックスアレン、シクロデキストリン、デンドリマー関連化合物をはじめ、新しいタイプの助剤の開発も期待される⁹⁾。

合成繊維中心から脱却して、デンプン等の植物由来糖質を原料とする非石油系繊維で生分解性をもつポリ乳酸繊維、またバナナ、月桃、竹、ケナフ、カボック、ヘンプなどのバイオマスからの繊維はカーボンニュートラルの観点から将来注目されている²²⁾。これらの環境対応繊維やこれらの素材と綿、ポリエステルなどとの混紡品は新しい付加価値をもつ繊維製品になる。しかしその加工とくに精練、漂白工程にいろいろの問題点も残されており、染色加工にもひと工夫が必要であるが、酵素利用をはじめ今までに蓄積された繊維加工技術が大いに活用されるだろう。

AOX(吸収性有機ハロゲン)の問題から、ハロゲンフリープロセスが今後ますます要請され、オゾンを用いた漂白も重要になる。またクローズドシステムとしての液体アンモニア加工もさらに発展するものと考えられる。天然色素の見直しも必要になるかもしれない。またナノテクノロジーの技術を駆使し、色素を用いなくて高分子の交互積層構造を利用した干渉発色繊維も興味ある²³⁾。

染色技術を考える場合、装置システムが大きな因子になる。この発展にはコンピュータ技術が不可欠である。高解像インクジェットプリント、低浴比染色、吸尽染色、染料薬剤自動計量調合供給システムなどの装置/工程の制御、管理、最適化にはコンピュータ技術に負うところがますます大きくなるものと予想される。

参考文献

- 1) トーマス・ピッカースタッフ(高島直一、生源寺治雄、根本嘉郎訳) 染色の物理化学、丸善(1957)
- 2) T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2nd Ed., Oliver & Boyd(1954)
- 3) 黒木宣彦、染色理論化学、槇書店(1966)
- 4) 染色研究委員会、繊維誌、19, S-57(1963)
- 5) 黒木宣彦、繊維と工業、2, 164(1969)
- 6) 須田昌男、繊維誌、30, P-207(1974)
- 7) 飯島俊郎、繊維誌、40, P-180(1984)
- 8) 渋谷崇男、繊維誌、50, P-235(1994)
- 9) 濱田州博、繊維誌、60, P-172(2004)
- 10) 堀 照夫、繊維誌、60, P-324(2004)
- 11) W. Luck, *Ang. Chem.*, 72, 57(1960)
- 12) 立石譲二、繊維誌、56, P-338(2000)
- 13) 高岸 徹、繊維誌、57, P-125(2001)
- 14) T. Takagishi, R. Yamamoto, K. Kikuyama and H. Arakawa, *AATCC Review*, 1, 32(2001)
- 15) K. Akutsu, A. Iwata and Y. Iriyama, *J. Phot. Sci. Tech.*, 13, 75(2000)
- 16) 堀 照夫、繊維誌、52, P-13(1999)
- 17) 堀 照夫、田畑 功、染色工業、47, 310(1999)
- 18) 大内秋比古、染色研究、47, 31(2003)
- 19) A. Ouchi, T. Obata, H. Sakai and M. Sakuragi, *Green Chem.*, 3, 221(2001)
- 20) トーマス・ベッヒトルド、染色研究、47, 37(2003)
- 21) 高岸 徹、金 益秀、染色工業、44, 252(1996)
- 22) 高岸 徹、繊維誌、60, P-228(2004)
- 23) 熊沢金也、高橋秀和、田畑 洋、吉村三枝、清水 進、鞠谷雄士、繊維誌、58, 195(2002)

* 当時、神社合祀令によって小さい神社をまとめることが行われたが、その際に廃止される神社の境内にあった樹齢何百年もの古木がつぎつぎに伐採されようとした。彼は自然保護を訴えて和歌山県知事に嘆願書を送ったが、その中で「エコロギ-」という言葉が日本で最初に使った。最近、熊野、高野山、吉野は「紀伊山地の霊場と参詣道」として世界遺産に指定された。

第108回ゴム技術シンポジウム -- ゴム・エラストマー金型技術のすべて -- ~ 設計技術からトラブル対策まで ~

主 催：日本ゴム協会研究部会 金型研究分科会 協 賛：(社)繊維学会ほか

日 時：平成16年12月9日(木) 9:20~16:40

場 所：東京電業会館地下ホール 東京都港区元赤坂1-7-8 TEL: 03-3403-5181(代)

プログラム、参加申込等の詳細は下記にお問い合わせ下さい。

社団法人日本ゴム協会 第108回ゴム技術シンポジウム係 TEL: 03-3401-2957 FAX: 03-3401-4143 E-mail: nakagawa@srij.or.jp