氏　名	小林重信（こばやししげのぶ）
学位(専攻分野)	博　士　（工　学）
学位記番号	博　甲　第　85　号
学位授与の日付	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科材料科学専攻
学位論文題目	パラ型アラミド繊維の染色に関する研究
審査委員	（主査）教授 脇田登美司 教授 福西興至　教授 林　良之　教授 松尾達樹

論文内容の要旨

パラ型アラミド繊維は高強度・高弾性を特徴とする有機繊維で、各種産業資材や複合材料に利用されつつある。防弾チョッキや消防服などの人体保護衣料として応用しようとする期待も大きい。しかし高結晶性・高配向性のために染色がきわめて難しく、現在実用的な染色技術はまだ確立されていない。

本研究ではパラ型アラミド繊維の分散染料による染色の可能性について知見を得るためにパラ型アラミド繊維（ケプラー® およびテクノーラ® ）の 190°C での高温染色；ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAC）の有機溶媒前処理の効果；さらに上記の高温染色した織物のスパッタエッチングによる深色加工および色彩に及ぼす効果について検討を行った。

本論文は 6 章からなり、第 1 章は、アラミド繊維の概要とアラミド繊維に対するこれまでの研究の経緯について述べている。メタ型アラミド繊維についてはすでにいくつかの研究が行われ、ほぼ実用的に可能な染色技術が開発されているが、パラ型アラミド繊維の染色については全く糸口が得られていないのが現状である。

第 2 章は、パラ型アラミド繊維としてポリ p-フェニレン／3, 4'-オキシジフェニレンテレフタルアミド（テクノーラ® 、帝人）に熱安定性の高い分散染料を選択し、150～190°C での染色性とその染着状態について考察した。難染性の合成繊維としてポリエステル繊維は 130°C の高温染色でほぼ満足な染色が得られるが、パラ型アラミド繊維では、150°C までの高温染色でもほとんど染色効果が認められない。しかし 190°C まで昇温すると染色性が大きく向上することを確認した。また染色テクノーラ® と染料針状結晶の 2 色性の測定から、テクノーラ® の高分子鎖に対して染料はその針状結晶の成長軸をほぼ平行にして染着していることを予測している。

第 3 章は、パラ型アラミド繊維を DMSO、DMF、DMAC の有機溶媒で前処理した場合の染色に及ぼす効果について検討した。DMSO による前処理だけが染色性向上に著しく有効であった。DMSO 前処理によって繊維の収縮性が著しく増大し、繊維密度が減少した。また広角 X 線回折写真の結晶配向の低下から明らかなように、DMSO 処理によって分子鎖の配向が緩和し、分子鎖の充填が緩むと考えられる。これが染色性の増大に寄与していることは明らかである。染着量の増大とともに 2 色性の低下が認められた。

第 4 章は、上記の高温染色で黒に染色したパラ型アラミド織物について、グロー放電の一種であるアルゴンスパッタエッチングおよびアルゴン低温プラズマ処理を行い、繊維表面の改質による深色化について検討した。30 秒の短時間のスパッタエッチングによって著しく深色化された。可視光線全域にわたって分光反射率が低下し、SEM による観察から繊維表面に可視光線の波長に近い 0.1～0.5 μm のマイクロ

レーターの形成が確認された。また測色によるCIELAB表色系のL* の減少、色差ΔEab* の増大から入射光の反射が抑制され、深色に寄与していることが明らかになった。アルゴン低温プラズマ処理によっても若干の効果は認められたが、その効果は非常に少ない。またメタ型アラミド織物についてはほとんど深色効果は認められなかった。

第5章は、3種の分散染料 Disperse Yellow 54, Disperse Red 60, Disperse Blue 56 で染色した有彩色のパラ型アラミド繊維について10秒から3分間スパッタエッチングした場合の色彩の変化について考察した。CIELAB表色系からL*、C*、h表色系に転換し、明度L* のほかに彩度C* および色相差ΔH* を求めた。染料濃度を増大した場合の深色効果はもっぱらL* が低下し、くすみを増大させる傾向にあるが、スパッタエッチングによって深色化した場合は色差ΔEab* は増大するが、明度L* の低下と同時に著しい彩度C* の増大が認められ、スパッタエッチングによって鮮明度がいちじるしく増大することが明らかになった。

第6章は、本研究の結果を総括したもので、染色困難なパラ型アラミド繊維を、190°C の高温染色とさらにスパッタエッチングによる表面処理を行うことにより、実用的な染色可能性を示唆する興味ある結果が得られた。

論文審査の結果の要旨

パラ型アラミド繊維は有機繊維の中で最も染色困難な繊維であり、染色の可能性について模索されているが、現在のところ有用な技術は開発されていない。従来難染性の合成繊維としてポリエステル繊維は現在130°C の高温染色が一般に行われているが、本研究では染色装置の改良により190°C までの高温染色である程度染色可能なことを見出した。これはパラ型アラミド繊維の染色の1つの技術的可能性を示唆している。さらにこの染色試料の2色性解析から繊維内部での染着状態について考察し、染料の針状結晶が高分子鎖にほぼ平行に染着していることを指摘しているが、そのためには染料針状結晶の構造を明らかにした上で再検討する必要があると思われる。またパラ型アラミド繊維を極性溶媒、とりわけDMSO で80°C で前処理することによって繊維の内部構造が弛緩され、190°C よりも低い温度で染色性がさらに向上することを明らかにしている。

さらに、190°C で黒に染色したパラ型アラミド繊維がスパッタエッチング処理によって著しく深色されることを見出した。スパッタエッチング処理によって繊維表面に0.1～0.5μm のマイクロクレーターが形成され、光の反射を抑制していることが明らかになった。また3原色に染色した有彩色についても明度が低下し、深色効果が得られた。しかし有彩色の場合は明度の低下だけでなく彩度が増大し、鮮明な色彩になった。しかも色相の変化は認められなかった。

これらの結果からパラ型アラミド繊維はきわめて染色困難な繊維であるが、190°C の高温染色とスパッタリングの併用により鮮明な濃度が得られ、実用的な染色技術としての可能性が期待されることを示唆している。

本論文のとりまとめの基になった学術論文は次の通りである。

1. 分散染料のアラミド繊維に対する染色性および染着状態の観察，小林重信，伊藤泰輔，村瀬泰弘，繊学誌，**50**，229（1994）.
2. アラミド繊維の有機溶媒処理による染色挙動，小林重信，伊藤泰輔，佐々木良幸，繊学誌，**51**，No. 1，34（1995）.
3. The effect of sputter etching on the surface characteristics of dyed aramid fabrics, Shigenobu Kobayashi, Tomiji Wakida, Satoshi Hazama, Taisuke Ito, and Yoshiyuki Sasaki, J. Soc. Dyer Colour., **111**, No. 3, 72 (1995).
4. Change in colour of dyed aramid fabrics by sputter etching, Shigenobu Kobayashi, Tomiji Wakida,

Satoshi Hazama, Chizuko Doi, and Yoshiyuki Sasaki, J. Soc. Dyer Colour., **111**, No. 4, (1995). 掲載予定