	やすかわ　りょうこ
氏　　名	**安　川　涼　子**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　５００　号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 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	**インクジェット染色における染料固着機構に関する研究**
	(主査)
審　査　委　員	教授　浦川　宏
	教授　川瀬徳三
	教授　佐藤哲也
	教授　山根秀樹
	准教授　安永秀計

論文内容の要旨

本論文は、環境への負荷が少なく、人々の多様なニーズや価値観に対応できる新しい染色方法であるインクジェット染色に関するものである。具体的には、木綿 - 反応染料の系で染料が繊維に固着する機構に関する基礎研究と新規の染料固着法の開発を含んでいる。

最近、インクジェット染色法は染色の現場に取り入れられつつあるが、多くの未解決の問題を抱えている。従来から行われている捺染とは異なり、染色液を塗布する前に、種々の理由から布に前処理を施すことが必要である。この前処理に用いられる薬剤は、染色プロセスの中で最も重要な染料固着過程に大きな影響を及ぼす。しかしながら、前処理と染料固着の間に問題が生じても、現場での経験だけに頼り、その場だけの解決が図られている。そこで、本研究では、まず、新しい簡便な固着処理法を開発し、それを利用することで、染色助剤や水の固着に対する役割や影響を詳細に検討した。その結果をつぎのようにまとめた。

第 1 章では，インクジェット染色に関する背景と概要を，特に木綿と反応染料の系についてまとめ，本研究の目的と意義を述べている.

第 2 章では、インクジェット染色用に接触型乾熱固着(Compact type Dry Heat Fixation、 以降 CDHF と略)装置の設計と試作を行い、この装置を用いてインクジェット染色における木綿－反応染料の系での染料の固着率について検討した。固着時間・摩擦堅ろう度の点を従来の固着処理法である蒸熱処理法と比較し、CDHF 法が有効な固着法であることを示した。

第 3 章では、インクジェット染色における木綿－反応染料系おいて前処理剤（アルギン酸ナトリウム・炭酸ナトリウム・尿素）が固着率に及ぼす影響について調べた。固着方法や固着条件にも固着率が依存することを見出した。

第 4 章では、CDHF 法を用いて木綿－反応染料系での染着過程を検討した。染料固着率の時間依存性および処理時の布帛中の水分率が染料固着に及ぼす影響について調べた。 水分率が高い布帛を高温で固着処理すると、染料分子は、非常に短時間に高分子内部への拡散し、その後に比較的ゆっくりと繊維と化学結合を形成することがわかった。この拡散プロセスは、水分子の可塑化効果による活性化拡散であると結論付けた。

第 5 章では、CDHF 法を用いてインクジェット染色における木綿－反応染料系の固着に対する

水分率の影響を詳細に検討した。染料固着率は、染料の種類によらず、固着処理時の水分率が 16wt%程度から増加しはじめ、20wt%以上になると十分に実用にたるだけの値となることを明らかにした。一方、非晶化度をＸ線回折法で決定し、非晶中の水酸基の数を見積もったところ、布帛の水分率から算出した水分子の数とほぼ一致することがわかった。さらに、この水分率は、セルロースの水酸基に強く結合する結合水の量（文献値）と一致した。また、染料固着率が急激に大きくなる処理温度である 120℃は、この結合水がセルロースの水酸基から離れ、気体状態になる温度に相当することがわかった。以上から、CDHF 法による固着機構は次のようなステップになると結論付けた。

① 結合水に相当する量の水が木綿の非晶中に存在すると、分子鎖運動を制限していた分子鎖間水素結合が水分子による切断され、分子鎖の運動性が大きくなり、その結果として染料拡散が活性化させる。

② 高温処理では、温度効果もあり、染料分子は極短時間で木綿内の染着座席に到達する。

③ 120℃以上の処理では、結合水がセルロースの水酸基より離れ、反応染料とその水酸基との化学結合形成が容易に起こる。

第 6 章では、CDHF 法を用いてインクジェット染色における木綿－反応染料系の固着に対する尿素の影響を検討した。尿素は布帛の水分率に関係なく、固着率を上昇させる働きがあることを明らかにした。固着率への水と尿素の影響には加成性が成り立つ。すなわち、140℃以上で固着処理すれば、水による固着と尿素による固着により、処理としての固着率が向上する。さらに、この尿素の効果は、固着処理温度に依存し、尿素の融解とアンモニアへの熱分解に関連していることがDSC 測定より明らかにされた。液体状態の尿素分子及び分解して発生したアンモニア分子が、繊維の非晶質領域で可塑剤として働くことを示した。

第 7 章および第 8 章では、前処理剤の尿素が染料の拡散に及ぼす影響について、染料の拡散係数を直接測定する実験系を構築し、検討した。

第 7 章では、尿素が分解する条件下、すなわち発生したアンモニア分子を系外に出さずに拡散プロフィルを実測できる密閉型の拡散セルの開発を行った。これは多層膜法の応用である。実際の染料拡散プロフィルを実測と拡散係数の算出に成功した。

第 8 章では、開発した密閉型拡散セルを用いて、尿素を含んだセロハン中の OrangeⅡの拡散プロフィルを調べた。このとき、尿素の効果だけを見るために水がほとんど存在しない系で実験した。尿素を含まないセロハン中においては、ほとんど拡散できないのに対して、尿素を含む場合には広い温度範囲で Fick 型の染料拡散プロフィルが測定できた。拡散係数の温度変化と固着率の温度変化の形がよく似ており、拡散係数の急激な増加が高い固着率につながると結論づけた。

第 9 章では，本論文における研究成果を総括し，今後への課題を提起した.

論文審査の結果の要旨

本論文は、次の 3 つの面から高く評価される。

まず、第一に、今後の染色工業においては多品種・少量生産、オンデマンド、クイックレスポンスに対応する生産が求められる。このためにインクジェット染色法が期待されているが、その将来性に対するインクジェット染色工程が現有する問題点（布の前処理、固着処理）を提起した点である。

次に、染色機構の解明があげられる。これまでの染色機構に関する研究は、実験系が単純であるとの理由から染料水溶液を用いる浸染に関するものがほとんどであった。本研究は、捺染に関する研究において分子レベルで染色の機構を説明した最初のものである。木綿と反応染料の系で、水分子の染色における役割を明確にした点は、これまでに提案されてきた染色機構の再考を促すものである。水分子は、繊維中への染料拡散を活性化させる可塑剤として働くことは知られていたが、その量的な議論はなされていなかった。非晶中の水酸基とほぼ同数の水分子が活性化に必要なことを明らかにした。さらに、水分子はその水酸基と水和することで染料分子と繊維の結合形成を阻害することが示された。これらの事実に基づき、木綿の染色機構を明確にしたことは大きく評価されるべきである。反応染料以外の染料に対する染色機構を考える上でも重要な知見となり、染色を新たに考え直す機会を与えたとも言えよう。

第三には、染色助剤として多量に用いられる尿素の役割の解明である。尿素は窒素を含んでおり、環境面から脱尿素が叫ばれていた。その機構を明らかにしたことで代替物の探索に対する指針ができた。

これらの研究内容を繊維学会で発表し、2度ポスター賞（繊維学会夏季セミナー「ポスター賞」2004年9月、繊維学会年次大会、ポスター発表「優秀発表賞」2006年6月）を受賞したことからも学会における本研究に対する評価の高さがわかる。

また、本論文の内容は、査読のある学術雑誌に申請者を筆頭著者とする次の2報としてまとめられている。

以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を備えていると判定される。

公表論文：

(1) インクジェット捺染に向けた接触型乾熱固着法, 安川涼子, 安永秀計, 浦川 宏, 繊維学会誌, **62**, 263-266 (2006)

(2) Dye Fixation Process in Ink-jet Printing of Cotton Fabric by Reactive Dye, Ryoko Yasukawa, Hiroki Higashitani, Hidekazu Yasunaga, Hiroshi Urakawa, *Sen'i-Gakkaishi*, in press