

氏名	まじえひよく MA JAEHYUK
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第927号
学位授与の日付	平成31年3月25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 先端ファイブ科学専攻
学位論文題目	Dyeing and Dyeability Improvement of Synthetic Fibers using Eco-friendly Process (低環境負荷プロセスによる合成繊維の染色と染色性の改良)
審査委員	(主査)教授 奥林里子 教授 西村寛之 教授 鋤柄佐千子

論文内容の要旨

水とエネルギーを大量消費する従来の染色加工に代わり、無水染色や加工における工程数の低減、エネルギーの高効率利用が注目されている。本論文は、無水染色技術としての汎用合成繊維の超臨界二酸化炭素染色において、染料の構造や二酸化炭素の条件が、染色性、堅牢度、繊維機能および力学物性に与える影響を検討したほか、難染色性繊維である超高分子量ポリエチレンの後染め技術として、超臨界二酸化炭素と膨潤剤を用いた染色法についての研究成果や、エネルギーの高効率利用技術としての電子線グラフト重合による可染化の結果をまとめたものである。

第1章では、繊維の染色加工の現状、超臨界二酸化炭素染色、電子線照射加工技術について言及し、本論文の背景と目的および構成について述べた。

第2章では、超臨界二酸化炭素を媒体に、抗菌性を有する5種類のヒドラゾプロパンニトリル染料でポリエチレンテレフタレート布帛を染色した結果、分子量が小さくポリエチレンと親和性の高いメチル基を多く持つ染料で、高温高压の二酸化炭素を用いれば、低い染料濃度でも短時間で高い染色性が得られることが分かった。染色堅牢度については従来の水系染色と遜色ない以上に、耐光堅牢度では分散剤やキャリアーなどの添加剤を使う水系染色よりも高い堅牢性が確認されたほか、染色処理がポリエステル布帛の引張強度に何ら影響しないことを確認した。さらに、染色ポリエステル布帛では、未染色布と比較して明らかに抗菌性が認められ、機能性染料を用いると染色と機能加工を同時進行できることが示された。

第3章では、ナイロン6布帛を第2章で用いた抗菌性染料で超臨界二酸化炭素染色した結果、ポリエステル布帛の結果と同様の傾向が得られた。しかし、ポリエステルの染色では不要だった添加溶媒としてメタノールを加えたこと、染色時間が短いと染色性が低かったことから、用いた染料のナイロン6への親和性があまり高くないことが分かった。

第4章では、スーパー繊維のひとつである超高分子量ポリエチレン布帛の超臨界流体染色を検討した。第2章、第3章で用いた抗菌性分散染料のほか、水系でのポリエステル染色に用いられるキノン系分散染料と、ポリエチレンとの親和性が高いオクチル基を有するキノン系染料を用いたが、結晶性の高い超高分子量ポリエチレンでは、いずれの染料も二酸化炭素だけでは染色され

なかった。そこで、ゲル紡糸に使用されるデカリンを膨潤剤として添加したところ、結晶化度が低下し染色性は向上したが、ポリエステルやナイロン 6 に比べかなり低かった。そのため、染色した超高分子量ポリエチレン布帛には抗菌性は見られなかったほか、引張強度も低下した。一方で、ヒドラゾプロパンニトリル染料の染色性は他の染料よりも高く堅牢度も高かった。

第 5 章では、第 4 章で検討した難染色性超高分子量ポリエチレン繊維に、電子線照射グラフト技術により多量のアニオン基を導入し、水系でのカチオン染料に対する可染化を試みた。モノマー濃度や照射条件、デカリン処理の有無の、グラフト重合やカチオン染料での染色性におよぼす影響を検討したところ、デカリン処理によりグラフト量は増加し染色性も上がる一方で、引張強度は第 4 章と同様に低下した。

第 6 章では、研究で得られた成果と課題をまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文では、染色加工の環境負荷を低減する観点から、汎用繊維であるポリエチレンテレフタレートとナイロン 6、およびスーパー繊維である超高分子量ポリエチレンの超臨界二酸化炭素染色の最適化を図り、分子量の小さなヒドラゾプロパンニトリル染料を用いることで、繊維の力学特性を変えることなく、水系染色よりも高い染色性、高い堅牢性を得ることができた。さらに、用いた染料自身の抗菌性により、布帛には着色と同時に抗菌性が付与され、二酸化炭素を用いた無水染色技術のほか、加工工程数を少なくすることができたこの研究成果は、工業的に価値があると認められた。さらに、超高分子量ポリエチレンの染色性を向上させる別の方法として、エネルギー利用効率の高い電子線照射技術により、アニオン性モノマーを繊維にグラフト重合し、カチオン染料に対する可染化を施した。この技術も繊維の加工工程のエネルギー利用の効率化を図り環境負荷を低減することから、工業的に価値の高いものと評価された。

一方、超高分子量ポリエチレンの染色性はいずれも充分でなかったことから、繊維の膨潤剤としてデカリンを添加したところ、染色性やグラフト重合性は大きく向上したが、結晶性の低下とともに引張強度も低下し、強度と染色性がトレードオフの関係であることが分かった。この結果は、スーパー繊維の染色性向上を探る重要な糸口になることから、併せて価値ある成果と認められた。

以上の結果により、本論文の成果は、工学的に価値があると認められた。したがって、本論文は博士論文としての水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文 3 編を以下に示す。2 編がレフェリー制度の確立した国際的な学術雑誌に掲載されており、申請者が筆頭著者である 1 編が同じくレフェリー制度の確立した学術雑誌に掲載が決定している。

1. T. Abou Elmaaty, J. Ma, F. El-Taweel, E. Abd El-Aziz, S. Okubayashi, “Facile Bifunctional Dyeing of Polyester under Supercritical Carbon Dioxide Medium with New Antibacterial Hydrazono Propanenitrile Dyes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 15566–15570 (2014).
2. Tarek Abou Elmaaty, Eman Abd El-Aziz, Jaehyuk Ma, Fathy El-Taweel, Satoko Okubayashi, “Eco-Friendly Disperse Dyeing and Functional Finishing of Nylon 6 Using Supercritical Carbon Dioxide”, *Fibers*, **3**, 309–322 (2015).

3. 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.