

梶大での染色学

—染色現象は「自然」に起こる現象であり、繊維と染料には相性がある—

生活環境デザイン学科 上甲 恭平

1. はじめに

染色学の授業の進め方にはさまざまな考え方があるが、現在市販されている染色に関する書物の内容は工学に根ざした技術論が主である。この技術論は実務を目指すものとしては学ばなければならぬものであるが、家政学における被服学を基盤にした梶大のアパレル領域にとっては少し方向性が異なる内容ではないかと思われる。染色は繊維からアパレルとなるまでの一工程であり、被服学においても染色の実務を知ることは大事である。しかし、カリキュラムの中では座学1コマ、実験1.5コマを占めるだけであり、「なぜ」このような方法（技術論）で染めるのか理解させながら授業することは時間上不可能である。そのため、学生はただ教えられたことを暗記するだけとなり、興味を持たない学生には苦痛でしかない。授業内容だけ見ると工学系学生も同じことが言えるのではと思われるかもしれないが、技術の中で起こっている現象を考えるために、その基礎となる高分子化学や物理化学など基礎的な知識を習得した後に染色に関連する授業が設けられている。つまり、染色技術の授業であっても、理論的語彙を駆使できるかどうかの違いである。つまり、家政学系では高分子化学や物理化学など基礎的な学問を教える機会がないため、それらの語彙を使ってしまうと学生は何を言っているかわからず授業が成り立たない。そのため、技術論的な内容はできるだけ少なくしながら、染色と言う学問に興味を持ってもらうためには工夫も二工夫する必要がある。そこで、著者なりに学生に少しでも染色そのものの現象を理解してもらうために、できるだけ物理化学的用語を使わずに「なぜ染まるのか」に重きを置いて授業展開を行うようにした。本稿では、染色現象の基本である「染色現象は「自然」に起こる現象であり、繊維と染料には相性がある」ことについての授業内容の一部を紹介することとする。

2. しみ（染み）と染色の違い

多くの人が「色のついた水にシャツの裾が浸かってしまい、裾がその色に染まった」という経験をされたことがあると思う。布に色をつけることを「染色」と呼ぶのであれば、まさにこの現象は染色である。同様に、食事中に食べ物が服に付くと大抵の服では「しみ」になる。この2つの現象は、「水に溶けていた着色物質が自然に繊維の中に移動した。」と言い換えることができ、現象論的には同一に取り扱われる現象である。しみを付けるのは簡単である。とすれば染色も簡単であると言える。ただ、アパレルとしての消費価値を求める染色は「しみ」と同じように取り扱うことができない。言い換えると、布に色を付けることは簡単である。しかし、価値のある染色をするにはさまざまな要因をクリアする

必要があり、そのために様々な機械装置や技術が開発展開されてきた。この体系化したものが上で述べた染色技術論である。この技術論を習得するには、まず、"なぜ、しみが付くのか"を理解することが肝要となる。

3. 自然に起こるとは

上述したように、染色現象は水に溶けていた着色物質が自然に繊維の中に移動する現象である。ここでまず、"自然に"という言葉に着目してもらいたい。自然にとは、日常何気なく受け入れられている身近に起こっている現象と同じ法則に従って進行することとすることができる。では、"なぜ自然にこのような現象が生じるのか？"のかを簡単なモデルを用いて考えていくことにする。

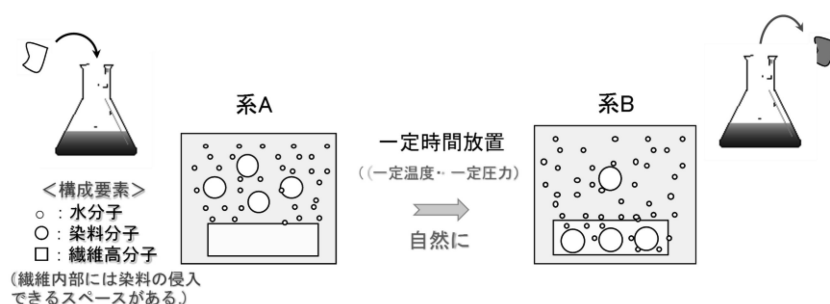


図1 染色現象のモデル図

図1は、染料溶液に繊維を入れたときの様子を表現したモデル図である。ここで、フラスコを"系"と呼ぶことにする。この系を最も簡単に表すと"系A"のように表すことができる。ただ、この時に一つの前提がある。染料が繊維内に入りこむことができなければ染まることはないので、前提として「繊維内部には染料の侵入できるスペースがある」とする。系Aに示したように、染色現象を考える上での要素は、"水分子"、"染料分子"、"繊維高分子"の3つのみである。ただし、実際の染色では省くことのできない重要な要素に"熱エネルギー"があるが、ここでは常温、常圧下で考えることとし、今考えようとしている状態が持っている熱エネルギー以上のエネルギーは与えられないものとして考えていく。

では、染色現象をこのモデル図を用いて説明する。系Aは染料分子が水分子の中に混ざっているところに繊維が放り込まれた瞬間の状態を表したものであると思ってもらえばよい。そして、この状態で一定温度（温度を一定に保つためには熱を加えたり奪ったりすることになる）、一定圧力（大気圧）のもとある時間放置する。この状況が"自然に"ということである。つまり、自然な状態で一定時間放置しておいたら、フラスコの中でどのような現象が起こっているかはわからないが、フラスコから繊維を取り出してみると色がついていた。まさしく染色されたことになり、フラスコの中は系Bに示したように繊維高分子の中に染料分子が侵入しているような絵が描ける。

このように、特別なことをしないで（自然に）起こる現象は、『"系"と外部との間で物質の交換はしないで（熱エネルギーの交換はある）、自然な状態で系内部の中でそれぞれの物質の存在状態が変化した』現象であると言い換えることができる。このような現象は、我々の日常生活の多くの場面で体験している。例えば、水が高いところから低いところに流れ落ちる現象とか、熱が高温部分から低温部分に移動する現象とかのように、何気なく受け入れている現象である。日常、何気なく受けている自然現象は、すべて熱力学と言われる学問で説明できる現象であり、熱が高温部分から低温部分に移動する現象では、高温部分はなんとなく熱エネルギーが高く、低温部分は熱エネルギーが低いいため、高いところから低いところに熱が移動したと言われると、違和感なく理解できるのではと思う。つまり、染色現象も熱力学の法則に従った現象であることから、「系Aが持っているエネルギーが系Bのそれより高かったために起こっている現象である」と言える。

4. なぜ自然に染色現象が起こるのか

今、染色現象は熱力学（エネルギーのやり取り）で説明できると述べたが、熱力学を習っていない学生に理解しろと言うのは少し無理がある。そこで、なぜ自然に染色現象が生じるのかについて、日常の言葉を使いながら自分たちの状態に置き換えて説明してみる。

まず、図1の系Aの状態は染料溶液中に突然繊維が放り込まれた状態であり、系内は一種のパニック状態にあると捉えてもらえればと思う。人間もパニック状態になっている場合、精神的にも肉体的にも不安定で落ち着かず居心地の悪い状態であり、イライラしてなんとなく体が熱くなる。このような状態は我々にとってエネルギーの高い状態にあると言える。また、満員電車のように狭くて窮屈な状態であってもイライラと落ち着かない。このような状態は自由が制約された状態であるので自由度が低い状態に当たる。人間誰し

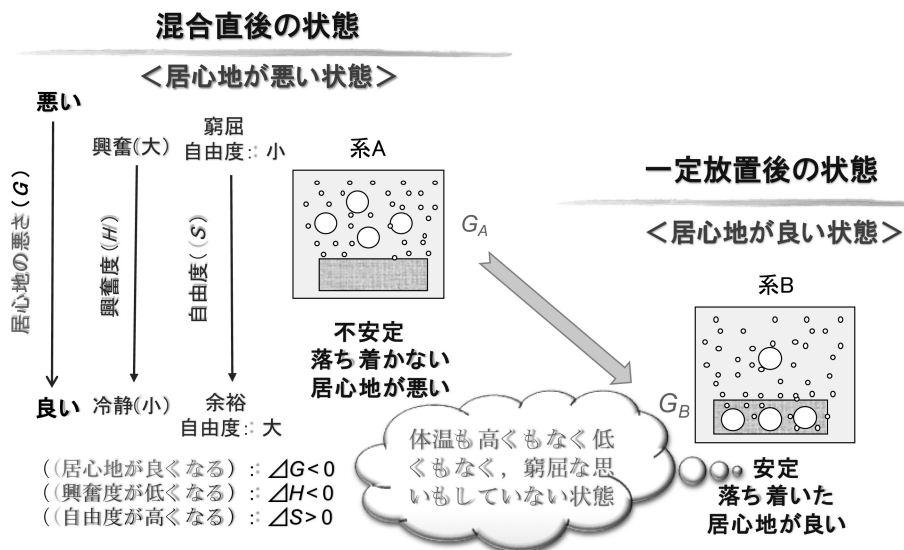


図2 なぜ自然に染色現象が生じるのか

も、これらの状態を長く続けることはできないもので、いずれより安定した、落ち着いた、居心地の良い状態に移行していく。このようなより安定した居心地の良い状態は、人によって異なるであろうが、このような状態は一種の安静状態であって最も居心地の良いより自由度が高く窮屈な思いも解消された状態と言うことになる。このようなことを私たちは特別なことをせずに日常自然に行っている。つまり、必ずその条件下でとり得る最も居心地が良く自由度が高い状態に移行しようとする。ただし、ここで最も重要なことは、居心地を良くする方法は、人によって違うし、居心地の良い状態も人によって違う。

今の説明を図2に示した系Aおよび系Bに当てはめると、系A内の成分達は居心地が悪く系全体が高エネルギー状態 (G_A と表す) にあり、一定時間放置後に系内の成分がより安定した居心地の良い状態となるように動き、系全体が系Bに示されたような低エネルギー状態 (G_B と表す) となったと説明することができる。このような系内の成分達が自然に動き染料が繊維内に収着することで低エネルギー状態となり得た場合が染色できたことになる。したがって、系Aから系Bに移行する目安は、全エネルギー差 ($\Delta G = G_B - G_A$) が負 ($\Delta G < 0$) となることであり、状態の変化程度はこの値が大きければ大きいほど大きいことを意味している。

ここで、もう少し状態の変化程度を理解するために、全エネルギーの中身について見てみる。と言うのは、居心地が悪い状態は一つではなく、大きく分けて興奮して体が熱くなる状態 (H と表します) と窮屈で自由度が束縛された状態 (S と表します) とがあるからである。

5. 自然に起こるためには

この2つの要因から自然に起こった低エネルギー状態を眺めてみる。すなわち、自然に起こる現象を図2の左端に示した関係図で言い換えると、はじめの状態よりも放置後の状態の方が、居心地が良い状態 ($\Delta G < 0$) であり、その状態は興奮度が低くなり ($\Delta H < 0$)、自由度が高くなっている状態 ($\Delta S > 0$) であると言うことができる。ここまでの説明において括弧書きで示した G や H や S は熱力学用語の記号である。 G はギブスの自由エネルギーと呼ばれる系全体のエネルギーである。そして、居心地が興奮度に相当する H がエンタルピーと呼ばれ熱量で表されるエネルギーであり、もう一つの S がエントロピーと呼ばれ熱の広がり (自由度) を表すエネルギーである。つまり、自由エネルギー G は2つの形態の違うエネルギーの和、すなわち $G = H - TS$ で表される。つまり、染色が自然に起こるためには、自由エネルギーの差 ($G_A - G_B = \Delta G$) が負となることであり、そのためには、エンタルピー変化 (ΔH) が負であり、 ΔS が正になることが求められる。つまり、 ΔH が負になるとは熱エネルギーが系外に放出されることであるので、系内で発熱反応が起きなくてはならない。一方、 ΔS が正になるとは自由度が増していることなので、系を構成する分子の拡がりが増大することが求められる。したがって、染色が自然に起こるために満たさなければならない条件とは、「染色されたとはエネルギーが低い状態となることであるので、染料が繊維の中に入ることによって系からエネルギー (結合

熱)が放出され($\Delta H < 0$), 系を構成する分子が可能な限り系を構成する空間全体に広がった状態($\Delta S > 0$)となっているとすることができる。

ここまで述べたように, 自然に起こるとは, 「系の熱エネルギーが低くなり, 構成分子の総自由度が大きくなる場合, 言い換えれば, より自由度が高く, より落ち着いた状態, つまり居心地の良い状態となる場合に起こることであると理解して頂けたかと思う。

6. 染料の侵入できるスペースをどのように捉えれば良いのか

今までの説明を別の角度から見てみると, 染色は「染料が繊維の中に居座ることで, 系そのものが"居心地の良い状態"となった」結果であると言え, これこそが染色の本質であり非常に重要なことである。ただ, 居座るためには前提とした繊維内部には染料の侵入できるスペース(分子間隙)がなければならない。ここでは, 染料の侵入できるスペースをどのように捉えれば良いかについて説明する。

アパレルに使用される繊維には, 水が浸透できる繊維と浸透し難いあるいはほとんど浸透しない繊維がある(表1)。この違いは, 繊維の化学構造だけでなく繊維製造工程が深く関係している。表1には, アパレル用繊維の製造方法と水分率を示した。

表1 アパレル繊維の製造方法と公定分率

製造方法	繊維	水分率(%)
生合成	綿, 麻, 羊毛, 絹	8~15
湿式紡糸	レーヨン, キュプラ	13
乾式紡糸	アセテート	6
	アクリル	1.5
溶融紡糸	ナイロン	4.5
	ポリエステル	0.4

まず製造方法に着目すると, 生合成されるものは天然繊維であり, 水媒体中で生合成された高分子鎖が複雑な階層構造を構築している。また, 湿式および乾式紡糸した繊維は, 繊維原料となるポリマーを溶媒に溶かし, その溶媒を除去する工程を経て製造された繊維である。これら天然および再生・半合成繊維は, 生合成あるいは紡糸工程において, ポリマー分子を溶解するために水やアセトンなどが使用され, 繊維となるにはそれら溶媒が乾燥する過程を通らねばならない。その結果, 生合成あるいは湿式および乾式紡糸された繊維には, 溶媒乾燥経路履歴が残っていることになる。この際に乾燥経路となった部分は, 染色において水分子が浸透できる部位となり, 結果として, この部位に水分子が収着し, 繊維非晶領域に水分子が満たされた分子間隙(細孔)が形成されることになる。ただ, 形成される細孔サイズは細孔構成(壁)分子鎖の水親和性および分子鎖間距離に依存し, アセター

ト、アクリルなどは綿やレーヨン、羊毛などに比べると小さいものと捉えられる。

一方、溶媒を使用していない熔融紡糸で製造されるナイロンとポリエステルには溶媒乾燥経路履歴は存在しない。しかし、繊維構成分子の化学組成によって水に対する挙動が異なっている。ナイロンは解離基を持っており水親和性であるため、ポリエステルとは異なり低温においてもサイズの小さい染料が収着する領域（細孔）を形成している。それに対して、ポリエステル構成分子は水との親和性がほとんどないことから、低温では染料が浸透し得る領域は形成されない。このような繊維での染料浸透領域は、分子鎖の熱運動にともない形成される分子間隙がそれに対応する。そのため、分子鎖のミクロブラウン運動を活発にするための熱エネルギーが必要となる。

7. 染料の浸透拡散モデル

ここまでの説明でわかると思うが、繊維内部への染料の初期（低温時）浸透経路は、水が浸透し得る繊維と水が浸透しない繊維とは異なる。これらの点を踏まえて既に、染料が非晶部分位どのように入っていくのかを説明する浸透モデルが提案されている。そのモデル図を図3に示した。

モデルとして細孔モデルと自由体積モデルが提案されており、ポリエステルを除く水が浸透し得る繊維には、水浸透により形成された細孔を通して浸透拡散する細孔モデルが適用される。一方、水の浸透がほとんど起こらないポリエステルでの初期浸透には、非晶凝集構成高分子鎖の熱運動により形成される分子間隙（自由体積）に染料が溶解するとした自由体積（溶解）モデルが適用される。

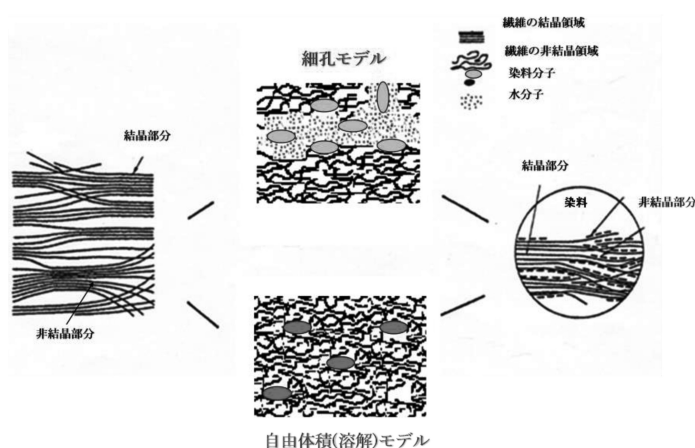


図3 繊維内部への染料の拡散モデル

8. 検証実験

ここまで、実際の染色結果を示さず熱力学的考え方でのみ説明してきたが、前提とした染料が水に溶けており、繊維内部には染料の侵入できるスペース（分子間隙）があれば、「本

当に繊維内に染料が浸透し得る」のかについて、種々の繊維に対する 1,4-ジアミノアントラキノン（実用染色には使用されない染料）の染着挙動を調べた実験結果から見てみることにする。図 4 に繊維に綿、ナイロン、アセテート、羊毛、レーヨン、絹、ポリエステルを交織したマルチ織布の染色結果を示した。

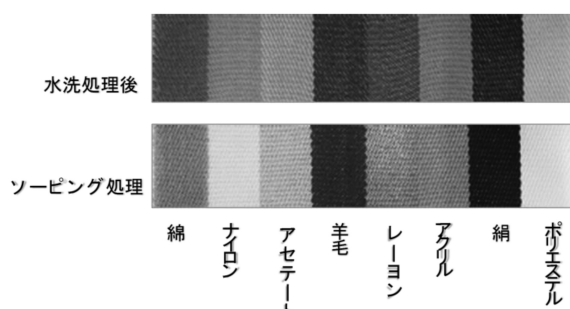


図 4 検証実験結果

この実験で使用した染料は水難溶性アセテート用分散染料に分類されるもので、分子サイズが小さく、アルコールによく溶け水に分散させると常温でも染色が可能な染料である。したがって、染色温度は 40℃ とし染色している。上のサンプルが染色後水洗いしたもので、下のサンプルは染色後に洗剤を用いてソーピング処理した試料である。まず、水洗いだけの結果ではすべての繊維が着色している。このことは、繊維の中にその染料が入り込めるスペースがあれば、「系を構成する分子は系中にできるだけ偏りのない広がりをもった状態になろうとする（吸収： ΔS ）ことによって繊維内に入ること」を示している。言い換えると、繊維内に水が入ることによって染料が侵入できるスペース（分子間隙、空隙、穴、ポア、ボイド、孔、細孔、自由体積などと呼ばれている）ができれば、繊維の種類の依らず染料は自然に繊維内に侵入できることが分かってもらえるかと思う。ただし、繊維の種類によって着色度（染着濃度）は異なっている。この原因の一つは、繊維に形成されたスペース（分子間隙）サイズや数が異なっていることにある。特に、熱の助けが必要なポリエステルでは染料溶解可能なスペースが形成されないことから当然の結果と言え、わずかな着色は表面ボイドへの吸着によるものである。

その他の繊維での着色度の差には、スペースサイズや数が関係しているが、それだけではなくスペース構成分子との結合力（吸着： ΔH ）が関係している。このことはソーピング処理試料での着色度からわかる。いずれの繊維も洗剤溶液により十分にソーピングするとすべての繊維で色が薄くなっており、染料は脱着しているが、この脱着程度が結合力の強さに依存する。すなわち、脱着し易い繊維はこの染料との結合が強いと言えない。ただ、脱着作用は繊維分子との結合力だけではなく、スペースサイズも深くかかわっている。脱着作用の大きかった綿とレーヨンは結合力だけでなく染着域の細孔サイズが強く影響している。（このことについての説明はここではこの程度にさせてもらう。）

9. 実用染色法にもこの考え方が適用できるか？

ここまで、染色現象は自然現象の一種であり、染料が水に溶けていてその染料が浸透できる穴があれば染まること、さらに、染色が自然現象として起こるためには、満たさなければならない要件があることについて説明してきた。ところで、現在まで多くの人の努力によりいろいろな染色方法が実用化されている。これら染色法での染色現象は図2で説明した単純モデルで一元的に捉えることができるかであるが、すべての染色法は図2で説明した要件を満たすためにさまざまな工夫がなされたものであり、染料が繊維内に浸透する現象は単純モデルで一元的に捉えることができる。

実用染色法は、直接染法、媒染染法、還元染法、発色染法、分散染法、反応染法の6つの染法があるが、以下に図を用いて簡単に説明する。

9-1. 直接染法と分散染法

まず、最も基本的な染法である直接染法と類似の分散染法を図5に示す。直接染法であるが、これまでの説明に使用してきたモデルの系Aと系Bとの染着過程のみで表すことができる。この場合、染料には直接染料、酸性染料、塩基性（カチオン）染料と呼ばれている染料が、繊維には綿、レーヨン、羊毛、絹、ナイロン、アクリルが当てはまり、これらの組み合わせで染色されている。

次に、分散染法であるが、この方法では染着過程の前に染料が水に溶ける溶解過程が含まれている。この方法で使用される染料は分散染料と呼ばれる染料で、この染料は常温の水にほとんど溶けない。そのため、水に溶かすための溶解過程が必要となる。この過程は単に水に溶ける過程であって染着過程には直接関係していない。つまり、分散染料が水に溶ければ、モデルの系Aと系Bとの染着過程に従って染着されることになる。この方法が適用される繊維はアセテートとポリエステルである。

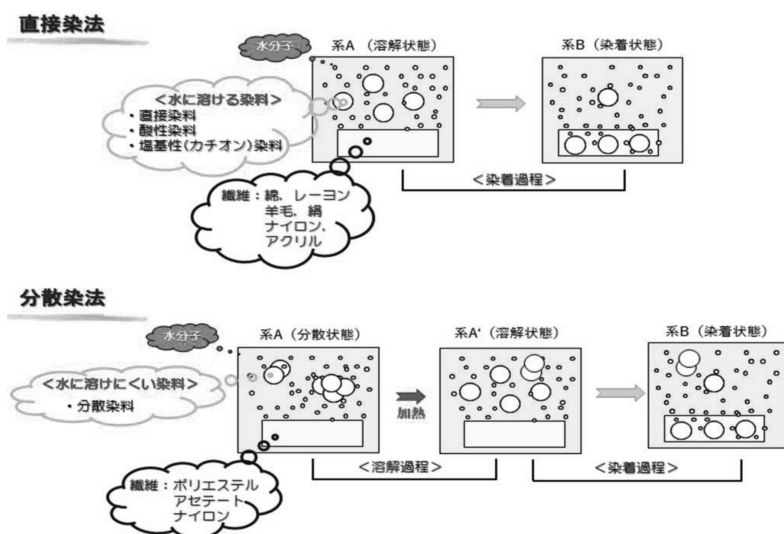


図5 直接染法と分散染法の染色過程モデル

9-2. 還元染法

還元染法は分散染法と同じ考え方であるが、その過程モデルを図6に示した。還元染法に用いられる建染染料や硫化染料は分散染料と同様に水に溶けない。そのため、染めるためには水に溶かす必要があり、染着過程の前に溶解過程が必要となる。つまり、建染染料や硫化染料が水に溶ければ、モデルの系Aと系Bとの染着過程に従って染着されることになる。ただ、分散染料との違いは、水に溶かすためには還元反応を利用する点である。したがって、染着は還元された無色の染料（ロイコ体）がモデルの系Aと系Bとの染着過程に従って染着されることになる。また、還元されたままでは無色なので、染着した後に酸化して発色（元の色に復色）させてやる必要があるが、この過程も染着後の反応であり、染着には関係していないことになる。この染法で染色される繊維は主に綿やレーヨンである。

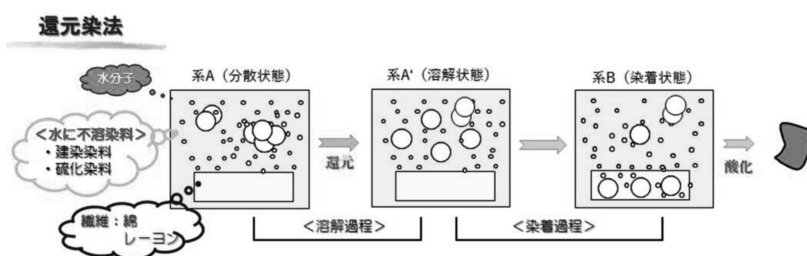


図6 還元染法の染色過程モデル

9-3. 発色法

図7に発色染法の染浴過程モデルを示した。この方法は染料前駆体が繊維に浸透する収着過程が2つ組み合わされた方法で、一つ目の過程で染料前駆体を収着させ、二つ目の過程で別の染料前駆体を収着させて先に収着した染料前駆体と繊維内で反応して染料を合成し、発色させる繊維内染料合成染法である。この染法では、染料前駆体が染料ではないので、染着過程と言えず収着過程と言うが、この収着過程は染着モデルの系Aと系Bとの関係にあることには変わらない。この染法が適用される繊維は綿とレーヨンとなる。

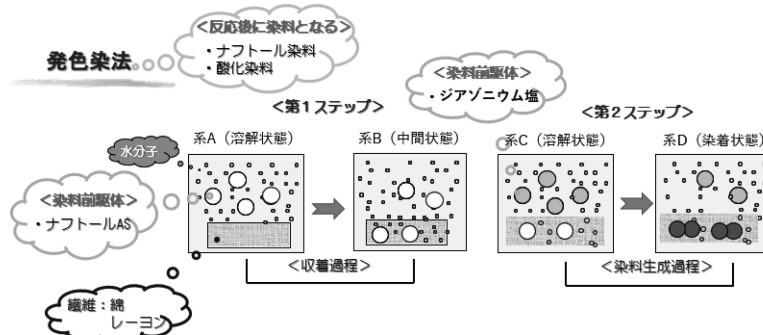


図7 発色染法の染色過程モデル

9-4. 媒染染法と反応染法

最後に、媒染染法と反応染法のモデル図を図8に示す。この2つの染法は、使用される染料は直接染法が適用された酸性染料や直接染料と同類である。そのため、図からわかるように、染着はモデルの系Aと系Bとの染着過程によって支配されている。つまり、染着するまでは直接染法と何ら変わらない。これら2つの染法が直接染法と違う点は、染色後に染着した染料を、媒染染法では金属イオンを媒介させ繊維と配位結合させる点、反応染法では染料の官能基と繊維の官能基を直接共有結合させる点にある。つまり、これらの過程は染着には直接関与するのではなく、堅ろう性を担保するための過程であると言える。これらに適用される染料は、媒染染法では、主に酸性媒染染料であり、適用される繊維は羊毛、絹、ナイロンとなる。一方、反応染法に使用される染料は、反応染料であり、繊維は主に綿、レーヨンとなり、最近では羊毛も染色されるようになってきている。

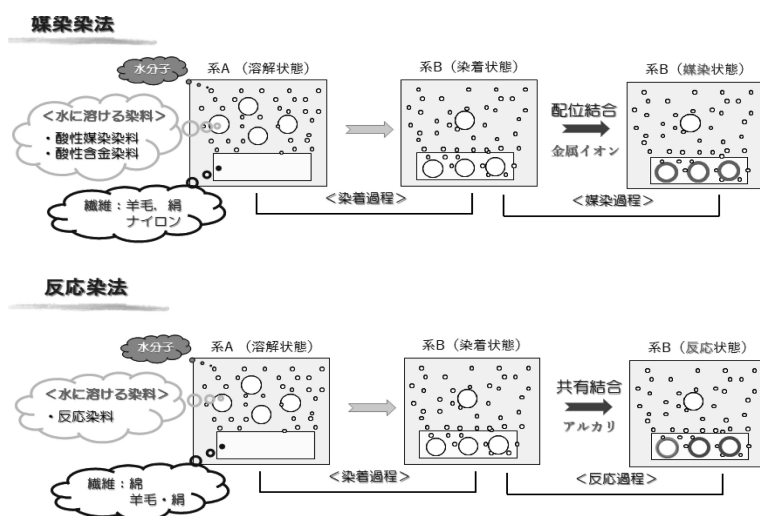


図8 媒染染法と反応染法の染色過程モデル

以上、少しややこしかったかもしれないが、6つの染法においても染着過程は、いずれもが"水に溶けた染料が繊維に移動するモデルの系Aと系Bの染着過程"に支配されていることを理解して頂けたかと思う。古代から現在まで、それぞれの繊維に相性の良い染料を探し求め、さまざまな染色方法や助剤、さらに適合する染色機などの開発を繰り返し行われ、その結果、実用的に使用できるとなった技術の集大成が今説明した染色技術であると言える。

10. 実用染色での染料と繊維の組み合わせ

以上のように、染料は自然に繊維の中に浸透し得るが、実用的な消費性能を満足できないと実用に供し得る染色とはならない。上述した染色法は、染色するだけでなく消費性能においても満足し得る方法であり、表2に示したようにそれぞれの繊維には相性の良い染料部属が決まっている。すなわち、繊維ごとに相性の合った染料があり、それ以外の染料

表2 実用染色のための染料と繊維の組み合わせ

染法	染料	水溶性	対象繊維
直接染法	直接染料	可溶	木綿、麻、再生セルロース
	酸性染料	可溶	羊毛、絹、ナイロン
	カチオン染料	可溶	羊毛、絹、アクリル
反応染法	反応染料	可溶	木綿、麻、再生セルロース、羊毛
還元染法	建染染料	不溶	木綿、麻
直接染法	分散染料	難溶	アセテート、ポリエステル

では色は付くが、実用として使用するには様々な問題が発生するため使用できない。

この分類を繊維から見ると、綿、麻、レーヨン（これはセルロース系繊維と分類される）を実用的に染色できる染料グループは、まず、直接染料と呼ばれるグループ、そして反応染料、さらに建染染料があり、動物系繊維である羊毛、絹や合成繊維であるナイロン（3種をポリペプチド系繊維として分類される）では、酸性染料や酸性媒染染料が、アクリルにはカチオン染料、ポリエステル、アセテートには分散染料と呼ばれる染料と相性が良い。いずれにせよ、実用染色では、これらの組み合わせにしたがってより実用的で最も問題のないプロセスで染色されていると言える。

11. まとめ

ここまで染色の基本的な考え方（理論）を述べてきたが、要するに、水に溶けた染料は繊維内部に染料が入れる空隙があれば、自然の摂理に従って繊維内に入っていくのであって、染色現象そのものは特殊な現象ではないことが分かってもらえたかと思う。ただし、染料と呼ばれるものすべてが、すべての繊維に同じように染まることはなく、染料と繊維とには相性があり、相性が良くないと思ったようには染まらない。これは、繊維が「それぞれに特性の異なる壁からなる形状（形、サイズ）の違う部屋」を持っていて、染料もこの部屋と相性が合っていれば居心地が良くなって簡単に出てこなくなるが、相性が合わないと思居心地が良くなり出てきてしまうと考えるとよい。つまり、相性が良いとは、分子構造、分子量、官能基により決定される染料の物理化学的特性が繊維内非晶領域に形成される染着部位の分子形態や物理化学特性のもとで高い親和性を有していることを意味している。

本稿では、染色現象の基本である「染色現象は"自然"に起こる現象であり、繊維と染料には相性がある」についての授業内容の一部を紹介した。文章的には言葉足らずとなった部分も多くあると思うが、相大での染色学は、単に染色技術を学ぶのではなく、染色現象そのものを少しでも科学的に考える機会となってもらえればと願った授業内容であると理解して頂ければ幸いである。

