

後染めによる高付加価値加工技術の研究

金丸勝彦・有泉直子・内藤 融

Studies on Processing Technology Added Value by Piece Dyeing

Katsuhiko KANEMARU, Naoko ARIIZUMI
and Touru NAITO

要 約

後染めによる差別化製品を作るため、カチオン化改質した部分とそうでない部分の違いによる先染め調の製品作りを目的に、セルロース繊維すなわち綿繊維を多官能型の第四級アンモニウム基を有するカチオン化剤でカチオン化改質し、以下の結果を得た。

1. カチオン化率を窒素量で表し検討した結果、効率的なカチオン化条件はNaOH添加量15 g/l (浴比30倍)のアルカリ浴で、セルロース単位150個に1個の割合であった。
2. カチオン化量決定のためFT-IR測定を試みたが、カチオン化綿と未処理綿のスペクトルに明確な差が認められず、少量のカチオン化量の場合FT-IR測定は不可能と考えられた。
3. カチオン化綿糸は酸性染料で染色可能となるが、カチオン化剤と染料のイオン結合が弱いものと推定され、堅ろう度が悪いので染料の選択が必要である。

1. はじめに

近年、本県においても綿使いのサマーニットセーターの生産が増えている。しかし、セルロース繊維の中でも、特に綿繊維は¹⁾、グルコース単位が2,000~3,000と大きいミセル間げきが少なく、かつ分子中の染着座席となるヒドロキシル基と染料分子との水素結合は弱い。また、染色時に被染物の表面電位を下げるため多量の中性塩の添加を必要とする。これらの要因から、特に綿繊維の後染めでは、染着率が低いことが知られている。

そこで、本研究では、セルロース繊維の染着率を上げるため²⁾、綿繊維をカチオン化改質し、染色不可能な酸性染料での染色について検討し、さらにそのカチオン化率ならびに染色堅ろう度向上のため色落ちの原因について検討することを目的とした。

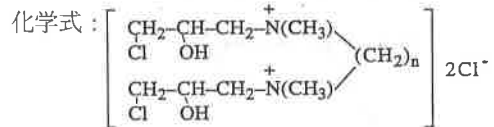
2. 実験方法

2-1 試 料

糸：綿糸 100% 20/2 S (精練済み)

カチオン化剤：一方社油脂工業³⁾⁴⁾

カチオン化剤 UK (多官能型)



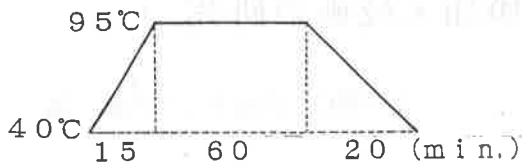
染料：C. I. Acid : Black 109

C. I. Direct : Black 22

2-2 方 法

(1) カチオン化法

綿糸のカチオン化は図1により、自動染色機(テクサム技研製 MIN-COLOR 12EL)を用いて行った。なお、カチオン化剤の添加時期は、昇温前(試料Fとする)と95°C到達時(試料Rとする)の二法を試みた。



カチオン化剤 50, 75, 100, 150 (m l/l)
 NaOH 0, 15, 25 (g/l)
 浴比 30倍

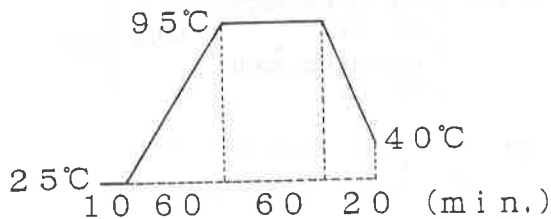
図1 カチオン化法

(2) カチオン化綿の窒素分析法

セルロース繊維は窒素元素を含んでいない¹⁾が、カチオン化剤が窒素元素を含んでいるのは化学式から明らかである。したがって、カチオン化した綿繊維中の窒素量を分析することにより、付加反応したカチオン化剤の量が算出できる。そこでケルダール法によりカチオン化処理綿の全窒素量を分析⁵⁾した。この結果からカチオン化分子がセルロース単位に何個の割合で付加反応しているか計算した。

(3) 染色法

染色は図2により、前記自動染色機を用い処理した。



染料 0.5% (O.W.F.)
 助剤 なし
 浴比 30倍

図2 染色法

(4) 染色カチオン化綿糸の測色法

測色機(クラボウ製 COLOR-710)を用い、トータルK/S値とJIS Z8729に規定されたL値(明度)より評価した。

(5) カチオン化と未処理綿糸のFT-IR測定法

付加反応したカチオン化剤分子を調べるため、綿糸をマイクロ赤外吸収スペクトル測定装置(日本

分光機製 FT-IR8900)を用い圧縮することにより透過法で測定した。カチオン化剤は水溶液状なのでマイクロ赤外吸収スペクトル測定装置(日本分光機製 Janssen Micro FT-IR)を用い、ATR法により測定した。

(6) 堅ろう度試験法

洗濯試験 JIS L844 A-1法

汗試験 JIS L848 A法

耐光試験 JIS L843 直射法

により評価した。

(7) 脱色法

JIS L844 A-1法において石鹼水溶液を2%にし温度70°Cで、1時間で石鹼水を新しくして2時間洗濯した。

(8) 熱分析法

色落ちの原因究明のため脱色糸との比較観察により、熱分析測定装置システム(理学電機製 TAS 200)を用い、DSC, TG測定をした。昇温プログラムを図3に示す。

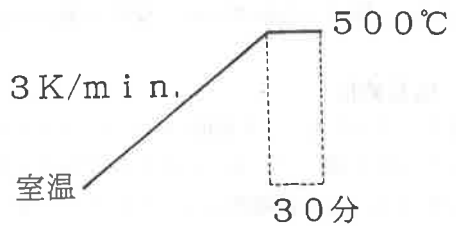


図3 昇温プログラム

3. 実験結果及び考察

3-1 カチオン化綿の窒素量分析

カチオン化した試料Fならびに試料Rの結果を図4に示した。

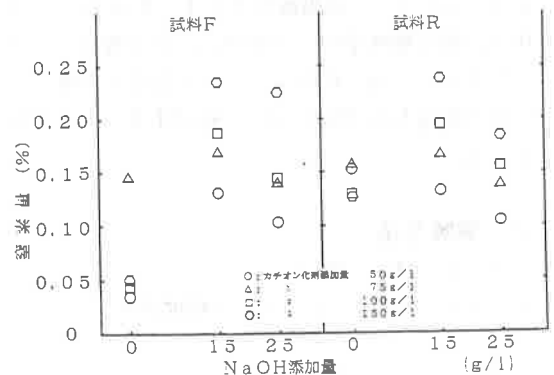
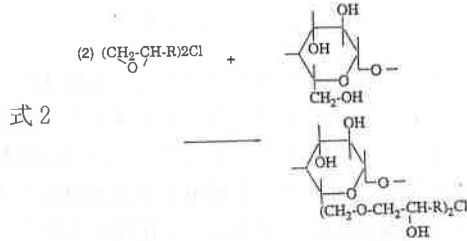
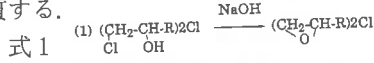


図4 カチオン化綿の窒素分析値

セルロース繊維のカチオン化プロセスは次式によって示される⁶⁾。すなわち、1式により、カチオン化剤がアルカリ浴中で反応活性なエポキシ基を有する化合物となり、続いてこのエポキシ基が2式により、活性水素すなわち綿の場合R-OHとアルカリ浴中で付加反応を起こしカチオン化改質する。



このように、2段階で反応が進むことが知られている。そこでカチオン化剤の添加時期を変えカチオン化率の検討をした。しかし、図4の結果から明らかなように、NaOHを添加した場合窒素量に大きな違いはみられなかった。

なお、カチオン化前の綿糸の窒素量として0.12%検出されたが、これは綿繊維を脱気せずケルダール分解したので、綿糸のポア中に含まれた気体窒素によるものと考え、検出された値をブランクとした。

そこで、図4に示した結果から明らかなようにNaOH添加量15g/lの場合、窒素含有量はブランクを差し引いた値として0.12%となる。この値からセルロース単位約150個に1個の割合でカチオン化剤分子が付加反応していることが判った。

3-2 染色系測色

試料Fを直接染料で染色した綿繊維のトータルK/S値を図5、明度値Lを図6に示した。また、F試料を酸性染料で染色したトータルK/S値を図7、明度値Lを図8に示した。

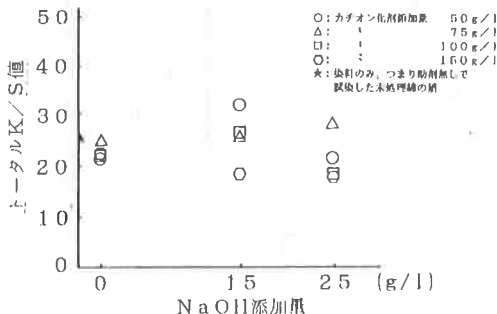


図5 試料Fの直接染料染色系トータルK/S値

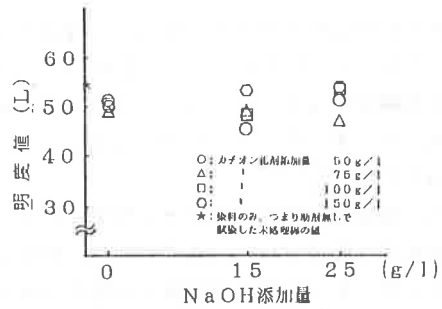


図6 試料Fの直接染料染色系明度値L

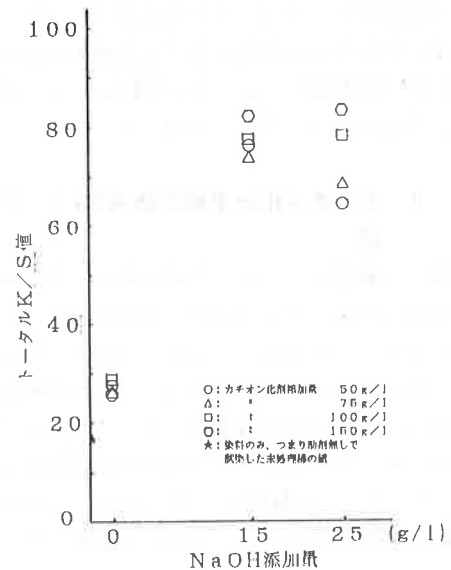


図7 試料Fの酸性染料染色系トータルK/S値

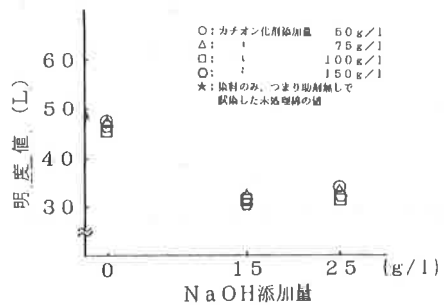


図8 試料Fの酸性染料染色系明度値L

図5、6から判るように、直接染料で染色した場合は特徴的な傾向は観察されなかった。セルロー

ス繊維を直接染料で染色する場合、一般法では助剤として Na_2SO_4 を添加するが、染料だけでは染料分子が繊維のなかに入らないのでほとんど染色できず、カチオン化による染色の向上はまったくことが判った。

また、窒素量の増加がカチオン化量の増加と相関性があると仮定すれば、図7、8から判るように、トータルK/S値と明度値Lの変化の様子は窒素量つまりカチオン化量と一致した傾向を示した。また、カチオン化条件として NaOH 0 g/lの場合の値は、未処理綿糸の酸性染料のみの試染物の値に近かった。以上のような結果から、カチオン化条件としては、アルカリ浴でなければならず、しかも NaOH 添加量には最適条件があって NaOH の添加量が25 g/lより15 g/l（浴比30倍）が効率的であることが判った。

3-3 カチオン化と未処理綿糸のFT-IR測定

簡単かつ敏速にカチオン化量を決定するためにFT-IR測定を行った。カチオン化剤のFT-IRスペクトルチャートを図9に示した。図から判るように、 H_2O による $3600\sim 3000\text{cm}^{-1}$ のOH伸縮振動と 1600cm^{-1} の面内変角振動ならびに 1500cm^{-1} 付近にアンモニウム塩N-Cの伸縮振動が観察された⁷⁾。そこで、この吸収ピークに着目し、カチオン化綿と未処理綿のチャート図10を観察した。

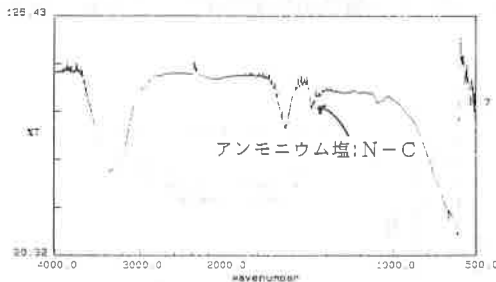


図9 カチオン化剤(カチオンUK)のFT-IRスペクトルチャート

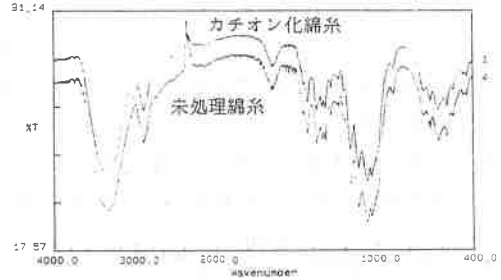


図10 カチオン化綿糸と未処理綿糸のFT-IRスペクトルチャート

しかし、図10及び差スペクトルによる結果から判断して、それぞれのスペクトルの違いは明確にされなかった。すなわち、セルロース単位150個に1個の割合でカチオン化剤分子が付加反応しているとした場合のようにカチオン化量が少量では、FT-IR測定では確認不可能と考えられる。

3-4 堅ろう度試験

カチオン化条件として NaOH 15 g/l、カチオン化剤50, 75, 100, 150ml/lで作製したF, R綿糸の8試料を酸性染料で染色して得た試料の堅ろう度試験結果を表1に示した。

表1 堅ろう度試験

試料名	染色	乾燥	測定	結果	備考
F 試 糸	4-5	3-4	4-5	4-5	2
	4		4	4	
I 0 = 1	4	3-4	3-4	4-5	4
	4		4-5	4	
F 試 糸	4-5	3-4	4-5	4-5	2
	4		4	4	
I 5 = 1	4	3-4	3-4	4-5	4
	4		4-5	4	
F 試 糸	4-5	3-4	4-5	4-5	2
	4		4	4	
I 0 = 1	4	3-4	3-4	4-5	4
	4		4-5	4	
F 試 糸	4-5	3-4	4-5	4-5	2
	4		4	4	
I 5 = 1	4	3-4	3-4	4-5	4
	4		4-5	4	
F 試 糸	4-5	3-4	4-5	4-5	2
	4		4	4	
I 0 = 1	4	3-4	3-4	4-5	4
	4		4-5	4	
F 試 糸	4-5	3-4	4-5	4-5	2
	4		4	4	
I 5 = 1	4	3-4	3-4	4-5	4
	4		4-5	4	

表1から判るように試料Fの洗濯試験の変退色が3-4級と悪く、色落ちが激しかった。また、耐光試験から判るように2級であって非常に悪いことが判明した。

3-5 色落ち糸の熱分析

色落ちの原因が、セルロース繊維とカチオン化剤の結合の切断によるのかあるいはカチオン化剤と染料の切断によるのか調べるため、染色糸とその脱色糸の熱分析によって検討した。綿糸、カチオン化綿糸、染色カチオン化綿糸、脱色カチオン化綿糸のTG曲線を図11に示した。

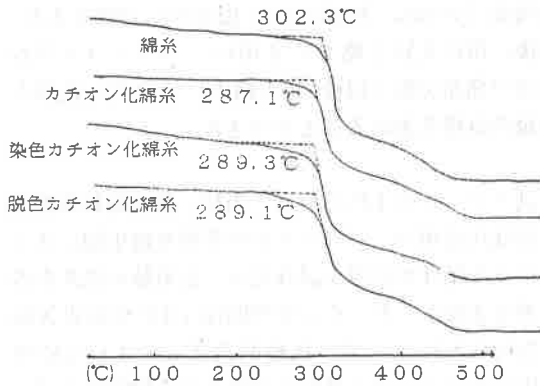


図11 各綿糸の熱分析測定により得られたTG曲線

図11から判るように重量変化中の最大勾配点の接線と重量変化開始点の接線の交点温度をみると、綿糸は303.2°Cであり、カチオン化綿、染色カチオン化綿、ならびに脱色カチオン化綿は290°C以下であった。

次に、それぞれの綿糸のDSC曲線を図12に示した。

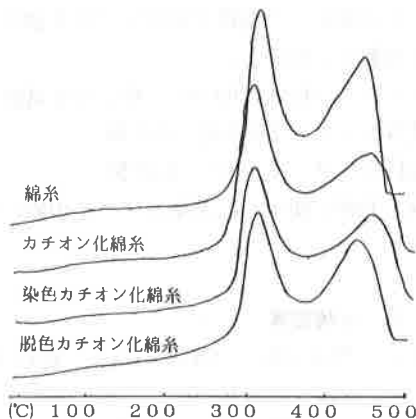


図12 各綿糸の熱分析測定により得られたDSC曲線

図12から明らかなように綿糸は、比較的高温で分解が始まり500°C以下で確実に燃焼が終了した。一方、カチオン化綿糸、染色カチオン化綿糸、脱色カチオン化綿糸は、綿糸より低温から分解が始まり500°Cで燃焼が終了した。

これらの二つの結果より、カチオン化剤と綿糸の結合はカチオン化剤と染料のイオン結合に比べ強い分子結合に近いものと考えられる。したがって、色落ちの原因は、染料とカチオン化剤の間のイオン結合エネルギーの低いことによると推定した。すなわち、洗濯堅ろう度を向上させるには、比較的分子量が小さく結合エネルギーの大きくなる均染型染料が適していると判断された。

4. おわりに

セルロース繊維をカチオン化改質することによって、中性塩等の助剤を添加することなく酸性染料で高い染着率で染色できることが判った。しかし、耐光及び洗濯堅ろう度に関して問題があるので、染料の選定が重要であることが判明した。

さらに、セルロース繊維をカチオン化して染色すると染色排水中の多量の残存染料量が少なくなることで、助剤等を使用することなく染色可能なため公害防止の一助となる。このようなことから不用綿をカチオン化改質することにより有用な陰イオン吸着材料になりうることを示唆された。

参考文献

- 1) 近藤一夫：建帛社，染色の科学，p.108-115
- 2) 森村直樹他：加工技術，25，7，460-463 (1990)
- 3) 一方社油脂工業(株)：カチオンU K技術資料
- 4) 中尾勝明：加工技術，26，12，801-807 (1991)
- 5) 前田安房：弘学出版，初学者のための食品分析法，p.35-45
- 6) 白井 孝他：加工技術，22，3，174-177 (1987)
- 7) 堀口 博：三共出版(株)，赤外吸光図説総覧，98-99；117