

## 研究論文

## 繊維の染着挙動のシンクロトロン光による分析

杉山信之<sup>\*1</sup>、福岡修<sup>\*1</sup>、戸谷晃輔<sup>\*2</sup>、浅野春香<sup>\*3</sup>

## Analysis of Dyeing Behavior of Fibers Using Synchrotron Radiation

Nobuyuki SUGIYAMA<sup>\*1</sup>, Osamu FUKUOKA<sup>\*1</sup>, Kosuke TOTANI<sup>\*2</sup> and Haruka ASANO<sup>\*3</sup>Technical Support Department<sup>\*1\*2</sup> Owari Textile Research Center<sup>\*3</sup>

羊毛やナイロンの繊維の染着挙動について、色差計、XPS、シンクロトロン光を用いた XANES 測定を行った。色差計での測定結果では、同じ染料であっても、被染物が羊毛とナイロンで染着挙動が異なることが判明した。また、XPS の測定結果から、繊維表面には染料が存在しないことや、羊毛の一部で加水分解が進行していることが示唆された。一方、硫黄の K 吸収端における XANES の測定結果では、染料の硫黄原子が繊維との結合に寄与している証拠は見られなかった。

## 1. はじめに

羊毛の染色には、主に酸性染料が使用されている<sup>1)</sup>。この染色手法は、一般的に被染物を染液に浸す浸染で実施されるために水を大量に必要とし、その染色排水による環境汚染の問題も指摘されており、この課題を解決するために新規染料や染色方法の開発が進められている。一般に、繊維と染料間の結合は水素結合やファンデルワールス力などの物理的なものと、イオン結合や配位結合などの化学的なものの相互作用により成立している<sup>2)</sup>が、結合の詳細は未解明のままである。そこで本研究では、既存の酸性染料について、シンクロトロン光や X 線光電子分光(XPS)による測定で、その結合様式を詳細に検討することを目的とした。具体的には、酸性染料の羊毛・ナイロンへの染着挙動について、もっとも確からしい結合状態の推定を行うことを目標とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料調製

被染物として添付白布(毛)及び添付白布(ナイロン)を用いた。染料は図 1 の分子構造を持つ Acid blue127 を対象として、染液の組成は表 1 のとおりとした。また、被染物に対する染液の重量比は 1:30 とした。被染物を染液に浸漬後、100℃まで 2℃/分で温度を上昇させ、100℃到達後に 60 分保持して染色完了とした。また、染色途中の 40℃到達時点、60℃到達時点、80℃到達時点、100℃到達時点で取り出した被染物もそれぞれ試料とし、余分な染料や助剤を洗い流して乾燥させた状態で各種測定を行った。また、色差計での標準試料として、

0.5%o.w.f.~4%o.w.f.の染液を用意し、前述と同様のプロセスで染色布を得た。得られた試料のスキャン画像を図 2 (添付白布(毛))及び図 3 (添付白布(ナイロン))に示す。

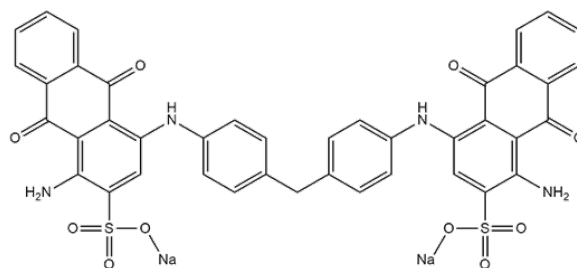


図 1 染料 Acid blue 127 の構造

表 1 染液組成

試薬	分量 %o.w.f.	分子式等
Acid blue 127	5	C <sub>41</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
酢酸	1	CH <sub>3</sub> COOH
無水硫酸ナトリウム	10	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AVOLAN SCN-150	1	aminopolyglycoether

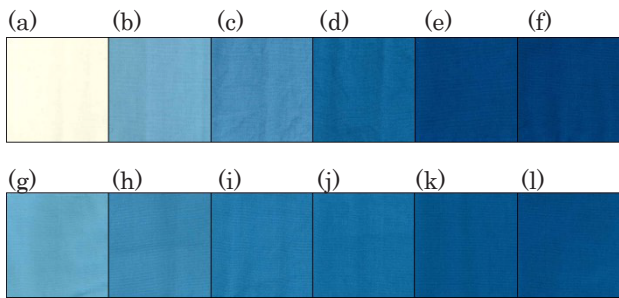
%o.w.f.: 被染物に対する染料などの試薬の重量比を表す。

## 2.2 色差計測定

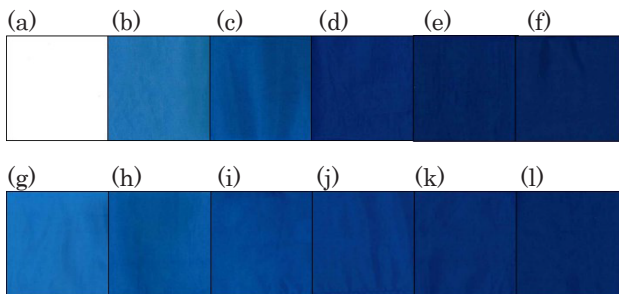
試料の染色の度合いを把握するため、日本電色工業(株)製の色差計 NF555 での測色を行った。試料にセンサーユニットを押し当てて測定を行い、L\*、a\*、b\*の値を取得した。色差計での標準試料を用いて重回帰分析を行ったところ、濃度に比例するパラメータが得られた

<sup>\*1</sup> 技術支援部 シンクロトロン光活用推進室 <sup>\*2</sup> 技術支援部 シンクロトロン光活用推進室 (現あいちシンクロトロン光センター) <sup>\*3</sup> 尾張繊維技術センター 素材開発室

ので、それを用いて染色途中の布の染料濃度を推定した。



**図 2** 添付白布(毛)を用いた試験試料のスキャン画像 (a)染色前の布 (b)～(e)染料濃度 5%o.w.f.での染色時にそれぞれ 40℃、60℃、80℃、100℃で取り出した布 (f)染料濃度 5%o.w.f.での染色布 (g)～(l)染色濃度がそれぞれ 0.5、1、1.5、2、3、4%o.w.f.での染色布(色差計での標準試料)



**図 3** 添付白布(ナイロン)を用いた試験試料のスキャン画像 (a)染色前の布 (b)～(e)染料濃度 5%o.w.f.での染色時にそれぞれ 40℃、60℃、80℃、100℃で取り出した布 (f)染料濃度 5%o.w.f.での染色布 (g)～(l)染色濃度がそれぞれ 0.5、1、1.5、2、3、4%o.w.f.での染色布(色差計での標準試料)

### 2.3 XPS 測定

試料の表面分析をアルバック・ファイ(株)製 X 線光電子分光装置 PHI-5000 VersaProbe を用いて行った。光源は 15kV25W モノクロ化 Al K $\alpha$  光源(ラスターサイズ 100 $\mu$ m)を用い、パスエネルギー 23.5eV、ステップ 0.05eV にて、C1s、N1s、O1s、S2p の光電子スペクトルを取得した。

### 2.4 XANES 測定

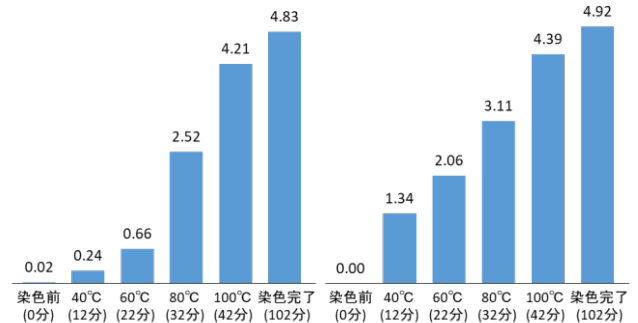
染料に含まれる硫黄原子の繊維との結合への影響を評価するため、硫黄の K 吸収端の X 線吸収端近傍構造(XANES)測定をあいちシンクロtron光センター BL6N1にて行った。He 大気圧雰囲気下において、分光結晶 InSb(111)で分光した X 線(2440～2550eV)を試料に照射し、蛍光 X 線検出器の信号強度を取得した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 色差計を用いた濃度推定

染色途中で取り出した添付白布(毛)及び添付白布(ナイロン)について、色差計での測定結果から推定された

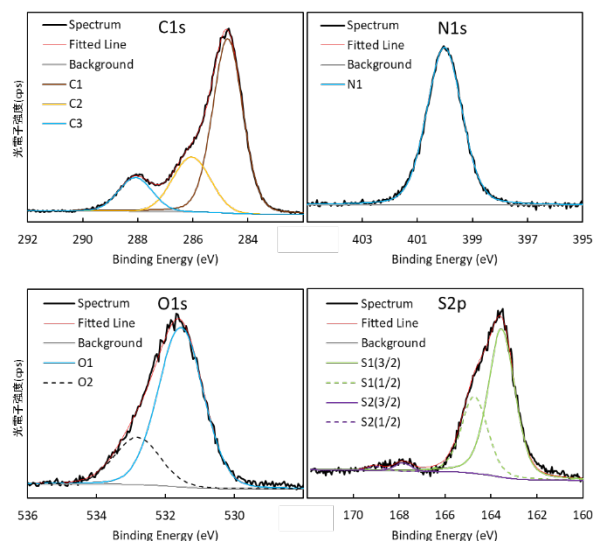
染料濃度(%o.w.f.)を **図 4** に示す。添付白布(毛)については温度の上昇に伴い濃度の上昇が加速されるのに対して、添付白布(ナイロン)については同様の加速は見られず、温度の影響が少ないことが示唆された。これは羊毛とナイロンの内部の構造の違いによるものと推察される。すなわち、羊毛は表皮部、皮質部、毛髓部の主に 3 層構造になっている<sup>3)</sup>のに対し、ナイロン繊維は一様となっているため、染色の進行度合いに変化が現れたものと思われる。



**図 4** 途中で抜き出した添付白布(毛) (左)及び添付白布(ナイロン) (右)の色差計から推定した染料濃度 (%o.w.f.) カッコ内は染色開始からの経過時間

### 3.2 XPS を用いた表面分析

XPS 測定では、**図 5** のようなスペクトルが得られた。化学状態分析を行うためにピーク分離を行ったところ、C1s では主に 3 つ、N1s では 1 つ、O1s では 2 つ、S2p では 4 つのピークに分離ができた。帰属としては、アミド結合に由来するピークが C1s の 288eV 付近(図 5 の C3)と N1s の 400eV 付近(図 5 の N1)と O1s の 531.5eV 付近(図 5 の O1)、その隣の炭素に由来するピークが C1s の 286eV 付近(図 5 の C2)、さらに側鎖やメチレン基由来のピークは C1s の 284.8eV 付近(図 5 の C1)、シスチ



**図 5** 添付白布(毛)を染料濃度 5%o.w.f.で染色した試料の XPS スペクトル

ンの SS 結合に由来するピークが S2p の 163.5eV 及び 164.8eV 付近(図 5 の S1 及び S2)である<sup>4)</sup>。一方で、染料に含まれるスルホン酸基由来のピークは S2p の 167.8eV と 168.9eV 付近(図 5 の S3 及び S4)に観察された。

添付白布(毛)を染料 5%o.w.f.で染色を行った試料、染色前の添付白布(毛)、染色プロセスの影響を見るための染料 0.5%o.w.f.で染色を行った試料の 3 点について、化学状態を加味して組成を算出したところ、図 6 のようになった。染料由来のスルホン酸基のピーク強度は 3 つの試料でほぼ変化がなく、染料は最表面にはほぼ存在していないことが示された。また、アミド結合由来のピーク強度が加熱を伴う染色プロセスを経ることでやや減少しており、アミド結合が一部で加水分解している可能性が示唆された。同様の分析を添付白布(ナイロン)についても行ったが、染料由来のスルホン酸基のピークは観察されず、添付白布(ナイロン)においても染料は最表面には存在していないことが判明した。

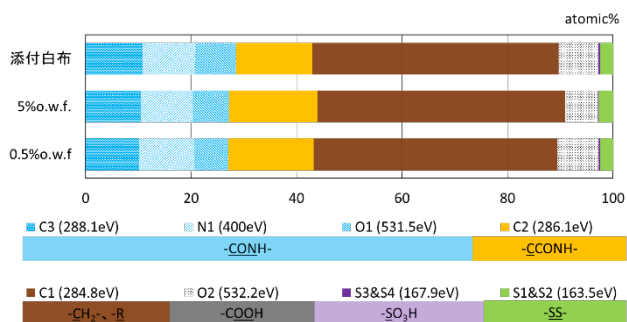


図 6 添付白布(毛)の XPS で求めた化学状態組成

### 3.3 XANES 測定

まず添付白布(毛)を用いた試料の XANES 測定を行ったところ、結果は図 7 のようになった。また、標準物質としてシスチン、システイン、ナフィオン(ケマーズ社 NR211)、染料(粉末)、染料(1%o.w.f.溶液)を測定した結果を図 8 に示す。羊毛は構成成分としてシスチンの構造を持っているため、染色前の布であっても硫黄の K 吸収端の構造が見られた。また染料中に含まれる硫黄原子と比較して、添付白布(毛)に含まれる硫黄原子の量が多く、染料濃度に差がある染色途中の試料であってもスペクトルの差はほぼ見られなかった。染色前の布のスペクトルとの差分を求めたところ、わずかながら染料濃度に相関して 2482eV 付近のピークが増加する様子が観察できたが、ピーク面積の算出やピーク位置のずれを議論できるほど、はっきりとした違いは見られなかった(図 9)。

一方で、添付白布(ナイロン)を用いた試料の XANES 測定を行ったところ、結果は図 10(規格化していないスペクトル)及び図 11(規格化後のスペクトル)のようにな

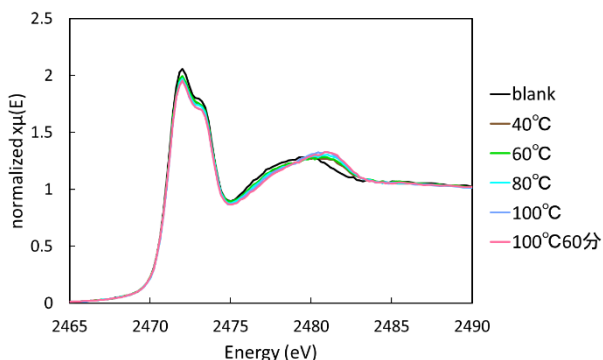


図 7 添付白布(毛)の染色試料の XANES スペクトル

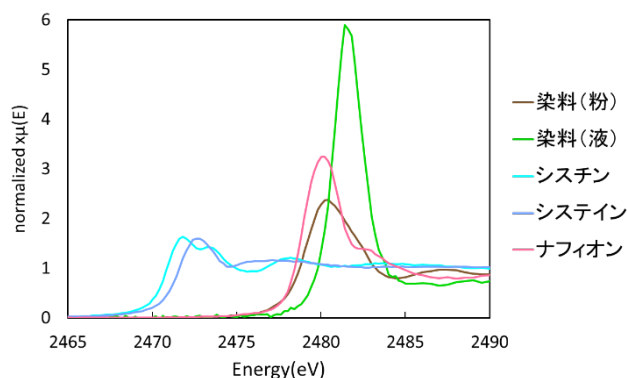


図 8 各種標準物質の XANES スペクトル

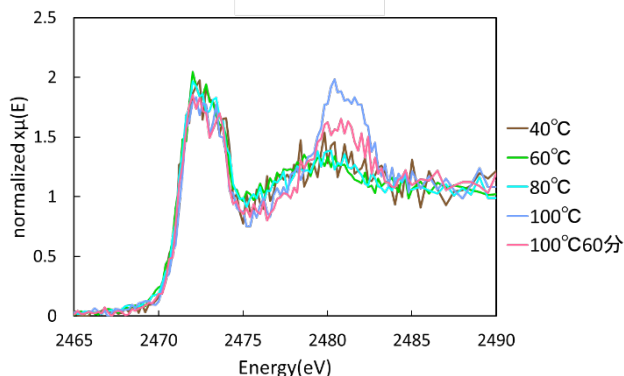


図 9 添付白布(毛)の XANES スペクトル(未染色試料との差分)

った。ナイロンは構成成分に硫黄を含まないため、バックグラウンドのない、きれいな吸収スペクトルが得られた。図 10 では、2480eV 付近のスルホン酸塩に由来するピーク強度が濃度に従って増加する様子が明瞭に観察された。一方で、吸収スペクトルのピーク位置や形状は元の染料から変化しておらず、硫黄原子が繊維との結合に寄与している証拠は得られなかった。また、図 11 では、濃度の一番低い 40°C の試料が最も鋭く、染色の進行に伴ってピーク形状がブロードになる様子が観察された。一般的に蛍光検出器で得られる XANES スペクトルは、対象元素の濃度が濃くなってくると自己吸収が起こり、ピーク強度が下がり、幅が広がる現象が起こる。添付白布(ナイロン)の XANES スペクトルに見られた変

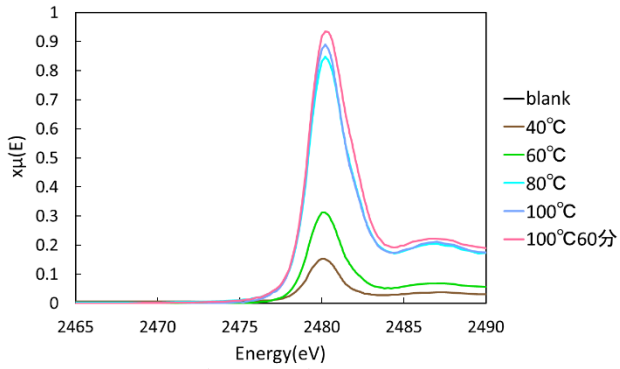


図 10 添付白布(ナイロン)の染色試料の XANES スペクトル(規格化前)

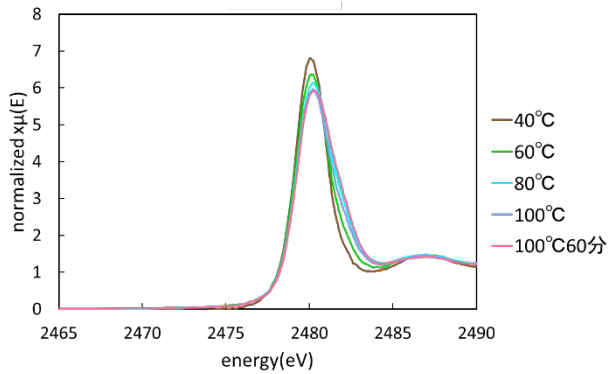


図 11 添付白布(ナイロン)の染色試料の XANES スペクトル(規格化後)

化はこの現象に酷似しているため、自己吸収だと結論付けた。

#### 4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 色差計での測定結果から、同じ染料であっても、被染物が羊毛とナイロンで染色挙動が異なることが判明した。
- (2) XPS の測定結果から、繊維表面には染料が存在しないことが示唆された。
- (3) また、XPS の測定結果から、羊毛の一部で加水分解が進行していることが示唆された。
- (4) XANES の測定結果では、硫黄原子が繊維との結合に寄与している証拠は見られなかった。

#### 文献

- 1) 今田邦彦: 繊維機械学会誌, **55**(9), 358(2002)
- 2) J. N. イスラエルアチヴィリ: 分子間力と表面力—第2版—, 135(1996), 朝倉書店
- 3) 奥正巳: 高分子, **2**(11), 491(1953)
- 4) Yu-Ren Xue et al: *nature communications*, **15**, 1539(2024)