

難染色性繊維資材の染色技術に関する研究

——超高分子量ポリエチレンの染色技術——

加工技術部 丹羽隆治、原田 真

1. はじめに

超高分子量ポリエチレン繊維は通常のポリエチレン繊維に比べ高強力、高弾性で耐摩耗性、耐熱性などに優れており、現在数社から市販されている。ポリエチレンは染料と結合する染着座席がなく染色が困難であるため、紡糸時に原着するか、顔料樹脂コーティングを行ったり、原着フィルムを熱融着する方法や、有機溶剤中にソルベントカラーを溶解させて着色する方法が用いられている。しかし、いずれも染色工程が一般的でなく、摩擦堅ろう度をはじめ性能的に不十分である。

水系での染色方法については、数年まえより地元の染色工場で、高温キャリアー法で超高分子量ポリエチレン繊維を染色する方法が試みられ、ほぼ同様の方法が特許でも公開されている。ここでは高温キャリアー法での染色方法について、最適な染色条件や染色堅ろう度などの実用的な性能について検討した。

2. 試験方法

2.1 試料

次の2種類のポリエチレンを使用した。

- ・超高分子量ポリエチレン繊維 (PE-①)
ダイニーマ (東洋紡㈱) ラッセル網
- ・超高分子量ポリエチレン繊維 (PE-②)
ミライト (日石㈱) テープヤーン

2.2 染料

分散染料のタイプにより染色性や堅ろう度が異なるが、濃色染め可能な比較的染色堅ろう度の良い以下のレッド、ブルー、エロー系とブラックを使用した。

- ① Dianix Red UNSE (アゾ系及びアントラキノン系分散染料混合物)

- ② KAYALON Blue AN-SE (アゾ系及びアントラキノン系分散染料混合物)
- ③ KAYALON Yellow AN-SE (アゾ系分散染料混合物)
- ④ KAYALON Black EXSF (アゾ系分散染料混合物)
- ⑤ C.I. Disperse Red 60
- ⑥ C.I. Disperse Blue 165
- ⑦ C.I. Disperse Yellow 64

2.3 キャリヤー

次の6種類のキャリヤーを使用した。

- ・クロロベンゼン系
 - ① テリールキャリヤー S-67 明成化学㈱
 - ② テトロシン SP 山川薬品㈱
- ・芳香族誘導体系
 - ① テリールキャリヤー A-88 明成化学㈱
 - ② テトロシン K-12 山川薬品㈱
- ・オルソフェニルフェノール (OPP) 系
 - ① テリールキャリヤー V-16 明成化学㈱
- ・メチルナフタレン系
 - ① テリールキャリヤー P-100N 明成化学㈱

2.4 染色方法

12色回転ポット染色試験機 (テクサム技研㈱) を使用して、浴比1:30、染料濃度3%、6% owf、キャリヤー6% owf で以下の昇温条件で染色した。

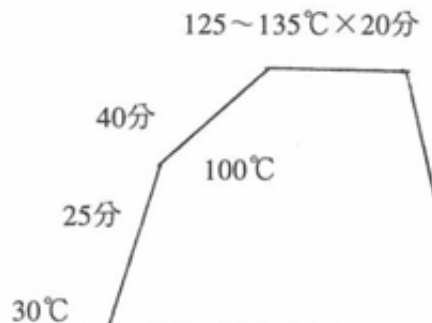


図1 染色昇温図

染色後の試料はノニオン活性剤2g/l、カ性ソーダ2g/l、ハイドロサルファイトナトリウム2g/l、80℃20分還元洗浄した。

2.5 耐光性向上剤

次の耐光性向上剤1%使用して染色時に同浴で処理した。

- ① アンチフェードMC-500 (明成化成(株))
芳香族環指揮化合物金属錯塩
- ② Cibatex LFN new (チバSK)
ベンゾトリアゾール誘導体

2.6 色濃度の測定

CCMシステム(クラボウ(株)COLOR-7X)を用いてK/Sを測定した。

2.7 試料の熱特性

理学電機(株)製TAS-100を使用してDSC曲線を測定した。

2.8 染色堅ろう度試験

- ・洗濯堅ろう度試験 JIS L0844 A-2
- ・摩擦堅ろう度試験 JIS L0849
摩擦試験機Ⅱ形
- ・耐光堅ろう度試験 JIS L0842

2.9 強伸度試験

PE-②はJIS L1013、PE-①はラッセルネットのため、(財)仮設工業会、1本2節で測定した。

3. 試験結果及び考察

3.1 試料の熱特性

濃色に染めるには染色温度は高い程濃色に染色されるが、試料の物性が変化するため熱特性を測定した。(図1, 2参照)

PE-①は融点が143.5℃及び151.9℃であるが、130℃前後から熱により収縮する。PE-②の融点は150.7℃で、135℃前後から熱の影響をうける。また強度などの物性の変化からみると、PE-①及びPE-②の染色温度は125℃及び135℃までが適当である。なお、これらの試料は一度融解すると、再溶解する温度は通常のポリエチレンと同じ130℃前後である。

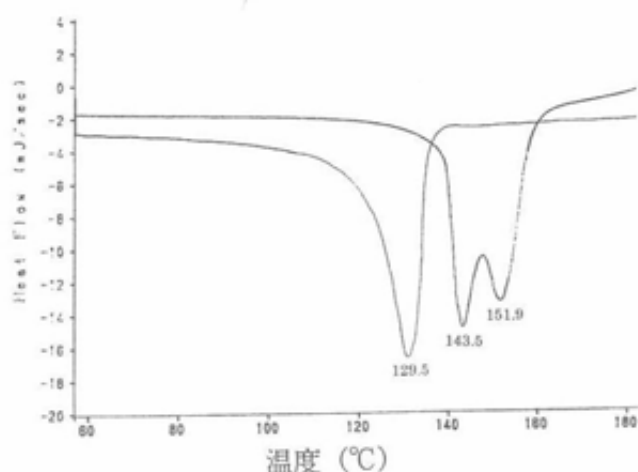


図2 PE-①のDSC曲線

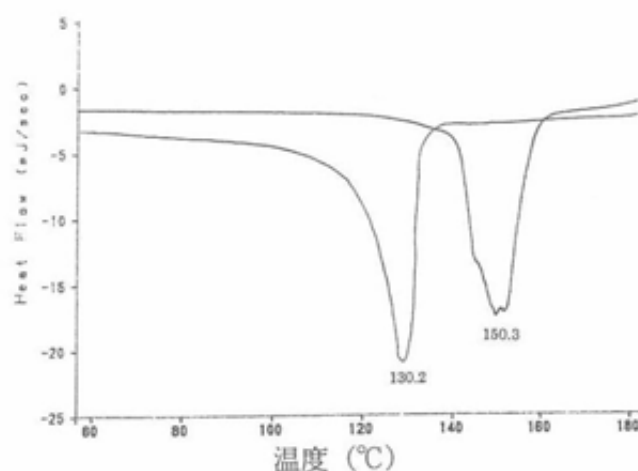


図3 PE-②のDSC曲線

3.2 キャリヤーの効果

濃色染め可能な染料①～③を用いてオルソフェニルフェノール系、メチルナフタレン系、芳香族誘導体、クロロベンゼン系のキャリヤーの効果を比較した。キャリヤーの種類による色濃度の違いを図4～6に示す。なお、色相のズレや鮮明さを比較するため、染料①～③は混合染料である。

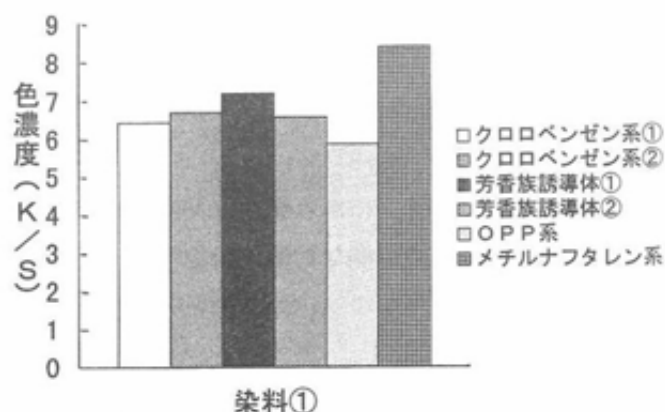


図4 キャリヤーの種類による色濃度 (PE-②)

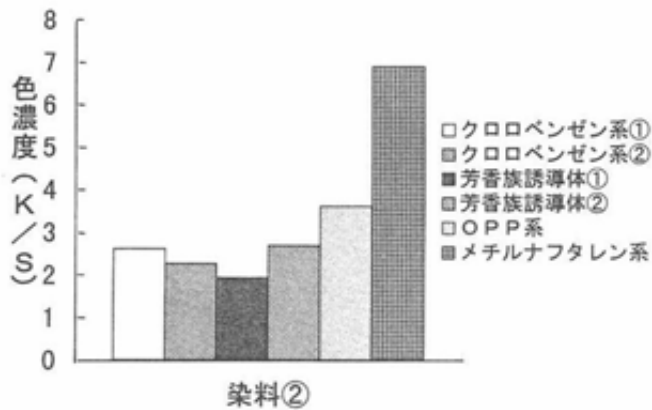


図5 キャリアーの種類による色濃度 (PE-②)

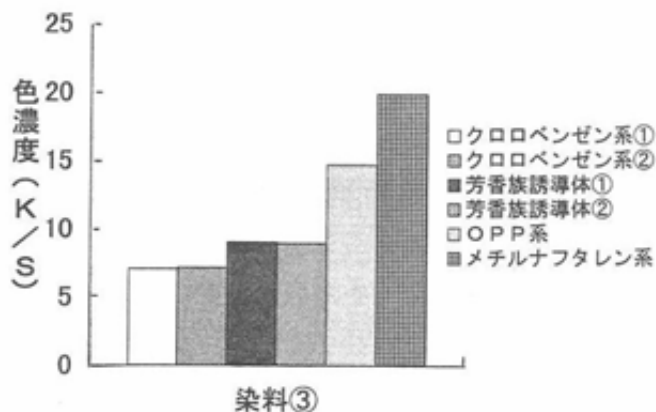


図6 キャリアーの種類による色濃度 (PE-②)

ポリエステルキャリアー染色では、染着増進効果はクロロベンゼン系>OPP系>メチルナフタレン系>芳香族誘導体系で、均染性向上の効果はメチルナフタレン系>OPP系>クロロベンゼン系>芳香族誘導体系とされている。ポリエチレンの染色では、図3~5に示すとおり、いずれの染料においてもメチルナフタレン系のキャリアーが最も濃色で、OPP系が次に濃色になり、クロロベンゼン系と芳香族誘導体系は同程度であった。メチルナフタレン系を用いた場合はポリエステル染めと同等以上の濃度であり、また、色相も鮮明であった。この結果は、ポリエステルの均染性向上の効果と同様の傾向を示している。このことから、高配向で結晶部分が多い超高分子量ポリエチレンの染色においては、キャリアーの働きは繊維を膨潤させ染料の拡散を促進させる効果（均染性向上の効果）が重要で、また、ポリエチレンの染色における染着の機構が、染料の拡散による繊維内部への物理的吸着によることを示唆している。染色後

の写真(図7)をみると、染料の染着は不均一で、不染部分が筋状に観察される。

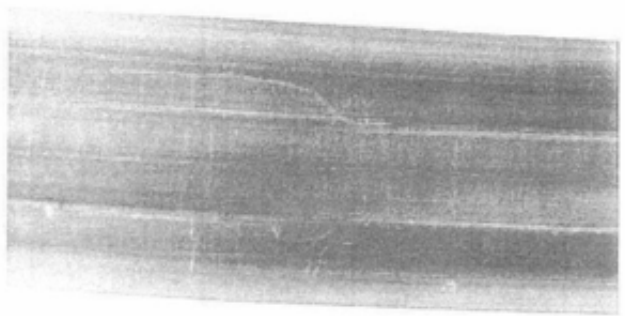


図7 PE-②の染色後の側面 (×20倍)

染料①~③について、メチルナフタレン系キャリアーの濃度を変えたときの色濃度を測定した(図8)。キャリアーの濃度が多くなるほど濃色に染まり、6%ではポリエステルと同程度の色濃度で、色相も鮮明であった。また、還元洗浄時の染料の脱落や変色もほとんどなく、良好であった。

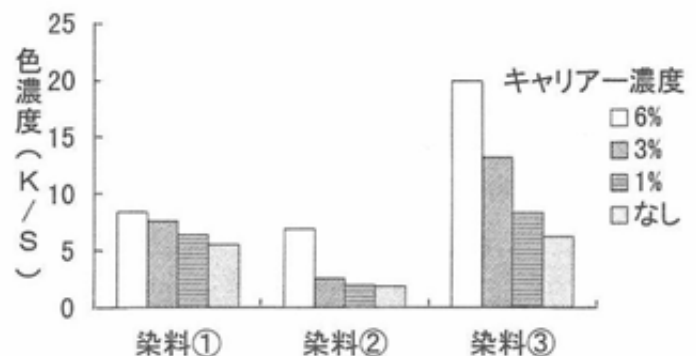


図8 キャリアーの種類による色濃度 (PE-②)

分散染料には拡散の活性化エネルギー小、均染性良、昇華堅ろう度不良、淡色染めのタイプ①から活性化エネルギー大、均染性不良、昇華堅ろう度良のタイプ②、この中間のタイプ③があるが、いずれのタイプでも染色性は比較的良好である。各種のタイプについて染色性を検討した結果からみると、タイプ①は還元洗浄時に染料が脱落しやすく、また、染色堅ろう度も不良のことが多い。

メチルナフタレン系キャリアーを使用して染料①~⑦染色したときの色濃度 (K/S) 及び分光反射率曲線を図8に示す。

染料	K/S
①	8.40
②	19.89
③	6.91
④	18.76
⑤	7.02
⑥	3.97
⑦	16.92

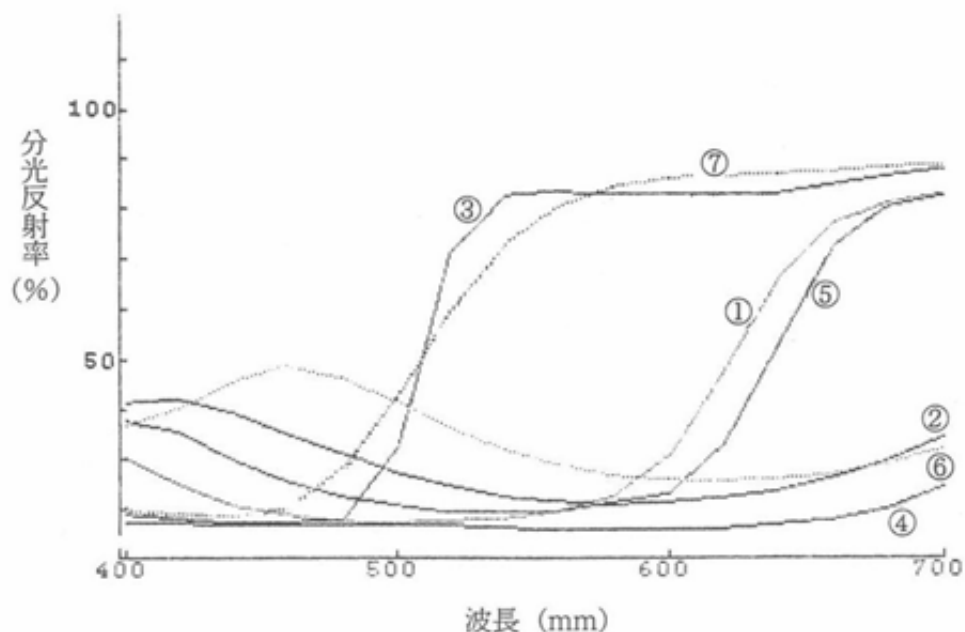


図9 染料①～⑦の分光反射率曲線

3.3 染色堅ろう度

試験結果を表1に示す。

染色堅ろう度は変退色、汚染とも良好であるが、摩擦堅ろう度の低いものがある。しかし、還元洗浄すれば4～5級以上になる。耐光堅ろう度は低い耐光性向上剤を使用すれば0.5～1級程度

度向上する。

染料によって染色堅ろう度は異なるが、180℃で昇華堅ろう度のよいもの、サーモゾル染色濃色用として使用可能なもの、150℃からのサーモゾル曲線がフラットに近いものに染色堅ろう度の良好な染料が多い。

表1 染色堅ろう度試験結果

染色条件		洗濯堅ろう度 (級)		摩擦堅ろう度 (級)		耐光堅ろう度 (級)		
染料	温度	変退色	汚染	乾	湿	耐光性向上剤		
						未添加	①	②
PE ①	125℃	5 (5)	5 (5)	3 (5)	2-3 (4-5)	4未満 (4未満)	/	/
②	×	4-5 (5)	4-5 (5)	2 (4-5)	2 (4-5)	4未満 (4未満)		
① ③	20分	5 (5)	5 (5)	2 (5)	2 (5)	4以上 (4以上)		
6% ④		5 (5)	5 (5)	4 (5)	4-5 (4-5)	4未満 (4未満)		
PE ①	135℃	5 (5)	4-5 (4-5)	4-5 (5)	3 (4-5)	4未満 (4未満)	4未満 (4未満)	4未満 (4未満)
②	×	5 (5)	5 (5)	3 (5)	3 (4-5)	4未満 (4未満)	4未満 (4未満)	4未満 (4未満)
② ③	20分	5 (5)	5 (5)	3 (5)	3 (5)	4以上 (4)	4 (4以上)	4以上 (4以上)
④		5 (5)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	4未満 (4未満)	4未満 (4未満)	4未満 (4未満)
⑤		5 (5)	4-5 (5)	3-4 (5)	3-4 (5)	4未満 (4)	4 (4以上)	4未満 (4)
⑥		5 (5)	5 (5)	4-5 (5)	4-5 (5)	4 (4)	4 (4以上)	4未満 (4)
3% ⑦		5 (5)	5 (5)	3-4 (5)	3-4 (5)	4 (4)	4以上 (4以上)	4以上 (4以上)

() 内は還元洗浄後

3.4 染色後の物性の変化

高温キャリアー染色を行うため、強度の低下や熱により収縮が予想される。染色後の物性の変化

を表2に示す。

PE-①は染色時に約10%、PE-②は1%前後収縮する。しかし強度の低下は認められない。

表2 強伸度試験結果

試料	デニール (tex)	引張強さ		伸び率 (%)	収縮率 (%)
		(N/tex)	(N)		
PE-① ネット 染色後 125℃	1,319		288		—
	1,648		290		10.2
PE-② 原糸 染色後 125℃ 135℃	84.3	1.52	128	2.5	—
	81.4	1.61	131	3.6	1.0
	81.5	1.88	153	4.0	2.3

4. まとめ

1. 超高分子量ポリエチレンは分散染料でメチルナフタレン系キャリアーを使い125～135℃の高温で濃色に染色できる。色相も良好である。
2. 洗濯堅ろう度は良好であるが、摩擦堅ろう度の低いものがある。しかし、還元洗浄すれば4～5級以になる。耐光堅ろう度は低いものもあるが、耐光性向上剤を使用すれば0.5～1級程度向上する。

3. 染色時に収縮するが、強力は低下しない。

終わりに、試料を提供して頂きました日石㈱山田様及び染色に関して助言を頂きました(有)植田屋染工場尾藤様に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 菅野ほか, 特開平7-268784