

資材用生分解性繊維の染色

加工技術部 丹羽隆治、斉藤秀夫、佐藤嘉洋

1. はじめに

当センターではロープや漁網などの産業用資材として生分解性樹脂を繊維化し、各種の製品を作研究しているが、最終製品はグリーンや茶褐色などに着色され、使用される場合が多い。着色は顔料や染料を含有するマスターペレットを作成し紡糸時に混入しているが、ロットが大きく色相も限定されるため、製品の後染めが必要な場合もある。

生分解性繊維は分散染料による染色が可能であるが、低融点で熱収縮が大きく、染色時に物性が変化しやすい。このため各種生分解性繊維の熱特性を把握し、最適な染色条件を検討する必要がある。

ここでは各種の産業資材用生分解性繊維、特に最近当センターで研究しているポリ乳酸繊維と他の生分解性繊維をブレンドした繊維の熱特性を把握し、染色時の物性の変化と染色方法を研究した。

2. 実験方法

2.1 試料

ポリカプロラクトン (PCL、日本ユニカ㈱トーン、426d)、ポリブチレンサクシネート (PBS、昭和化学㈱バイオノーレ 1001、686d)、ポリ乳酸 (PLA、三井化学㈱レイシア SO7-45、422d 及び 15d × 12) 及び混合物とデンプン系繊維 (日本合成化学工業㈱マタビー、1108d) を使用した。

2.2 熱水収縮率

50～130℃の温水中に30分放置し、収縮率を測定した。

2.3 引張り強さ及び伸び率

JIS L 1013による。

2.4 表面染着濃度の測色

CCM (日清紡㈱Hyper [調色専科] TX) を用いて

(K/S) を測定した。

2.5 染色堅ろう度

- (1) 洗濯 JIS L 0844 A-2による。
- (2) 摩擦 JIS L 0849 摩擦試験機Ⅱ形による。
- (3) 耐光 JIS L 0842による。

2.6 染色

ポリ乳酸繊維無結節網 (400d × 8) について、分散染料でキャリアー染色を行った。

(1) 染料

- ① Dianix Blue A-CE
- ② Dianix Red A-CE

(2) キャリヤー

- ① クロロベンゼン系
 - ・テリールキャリアー S-67 (明成化学㈱)
 - ・テトロシン SP (山川薬品㈱)
- ② 芳香族誘導体系
 - ・テリールキャリアー A-88 (明成化学㈱)
 - ・テトロシン K-12 (山川薬品㈱)
- ③ オルソフェニルフェノール (OPP) 系
 - ・テリールキャリアー V-16 (明成化学㈱)
- ④ メチルナフタレン系
 - ・テリールキャリアー P-100N (明成化学㈱)

(3) 染色条件

浴比1:30、染料濃度3% owf、キャリアー5% owf、硫酸アンモニウム1g/l、酢酸(45%)1g/l、分散剤1ml/l、90℃×30分染色した。染色後の試料はノニオン活性剤2g/l、カ性ソーダ1g/l、ハイドロサルファイトナトリウム1g/l、80℃×20分還元洗浄した。

3. 結果及び考察

3.1 熱水収縮率

一般に、生分解性繊維はオレフィン系繊維より熱分解点が低く熱収縮率が大きいため、染色時に大きく収縮したり、変形することが予想される。

40℃から130℃まで加熱した時の熱水による収縮率を図1に示す。

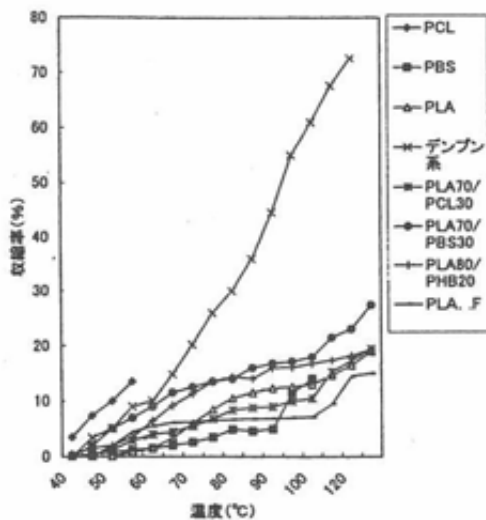


図1 熱水による収縮

PCLは融点が60℃と低いため、40℃で約4%、50℃で10%収縮する。デンプン系繊維は熱水の影響が大きく、モノフィラメントでは60℃で10%、80℃で約30%収縮し、また繊維が膨潤する。

PLAは70℃から徐々に収縮し、80℃で約10%、90℃で12%収縮する。PBSは90℃までは5%程度であるが95℃から急激に収縮し、100℃で約15%収縮する。110℃ではフィラメントは凝縮し、繊維の形態を保持していない。

PLAと他の繊維とのブレンドは、PLAの固さを改質するために行われており、PLA70/PBS30が資材用モノフィラメントとして最良と報告されている¹⁾。その他PCLやバイオポール(PHB)とのブレンドも試作され、研究されている。これらのモノフィラメントについて、熱水の影響を試験した結果を図2に示す。

PLAとPCLのブレンドは、PCLの融点が60℃と非常に低いため、耐熱性が低く実用的ではないと思われたが、収縮率は65~70℃で5%、90℃で10%である。他の繊維と比べても熱水による収縮率が低く、130℃でも繊維は溶融しない。PCLの熱特性からは予想外の挙動を示しており、各種フィ

ラー混入用素材としての有用性が示唆される。またPLA70/PBS30は50℃で5%、90℃では17%収縮し、PLAやPBSより収縮率が大い。ブレンドした繊維の熱特性には、各繊維の加成型が成り立たないことを示しており、興味深い。これらの現象についてはさらに研究する必要がある。

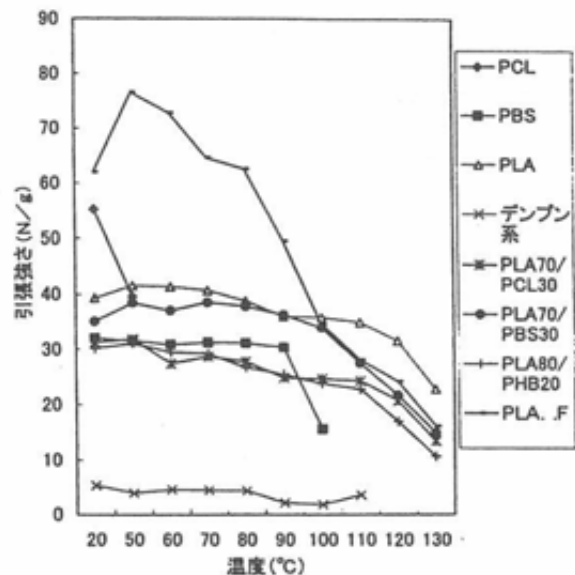


図2 熱水処理後の引張強さの変化

3.2 熱水処理による強伸度の変化

(1) 引張強さ

デンプン系繊維は40℃から繊維が膨潤するため物性は変化するが、他の繊維については70~80℃まで、熱水による強度低下はみられない。温水中で繊維の応力が緩和し、強度が上がる現象がみられる。しかし、80℃以上ではやや強度が低下する。

PLAは100℃で10%、110℃で15%強度が低下する。PBSの強度の低下は90℃までは5%程度であるが、90℃を超えると急激に強度低下し、100℃での残存強度は約50%である。しかし、PLAとPBSのブレンド繊維はPLAと同様の挙動を示し、PBSのように90℃からの急な強度低下は見られない。PLAとPCLのブレンド繊維も同様の挙動を示し、耐熱性の向上がみられる。120℃でも約70%の強度を残存していることは注目に値する。

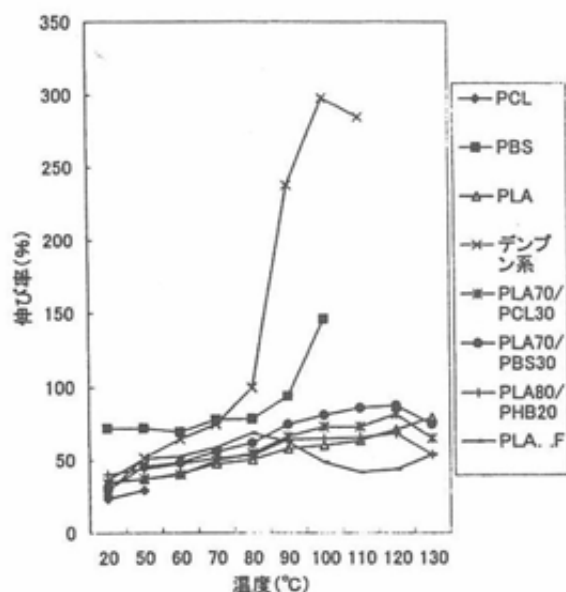


図3 熱水処理後の伸び率の変化

(2) 伸び率

デンプン系は80℃付近から急激に収縮するため、伸び率は非常に大きくなる。PBSは90℃以上で同様の傾向がみられ、物性の急激な変化が伺える。一般に強伸度測定時の伸び率は、熱水処理温度が上がるほど繊維が収縮するため、伸び率は大きくなる。

3.3 染色温度

PLA無結節網について、染色温度を80℃から130℃まで変え染色した結果を、図4に示す。

90℃付近から染色温度の上昇に伴って急速に着色する。表面染着濃度は温度依存性が非常に高い。

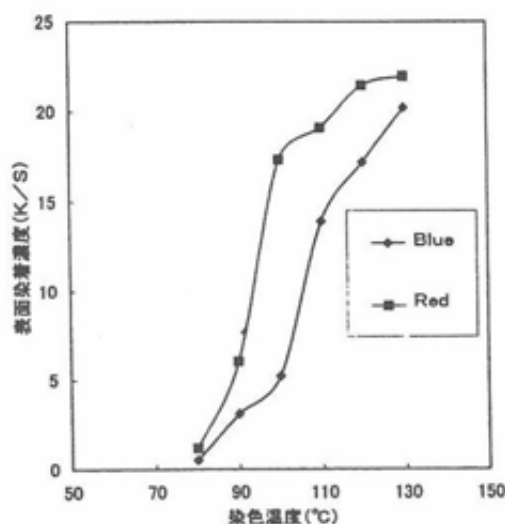


図4 染色温度と表面染着濃度 (K/S)

3.4 各種キャリアーによる染色

PLAは110℃のノンキャリアー染色が奨励されている²⁾が、熱水による収縮や引張り強さ、伸び率などの物性値の変化を考慮すると、PLA、PBS及びこれらのブレンドは90℃までの染色温度が望ましい。

PLA無結節網について、各種キャリアーを使用して染色した結果を図5、6に示す。

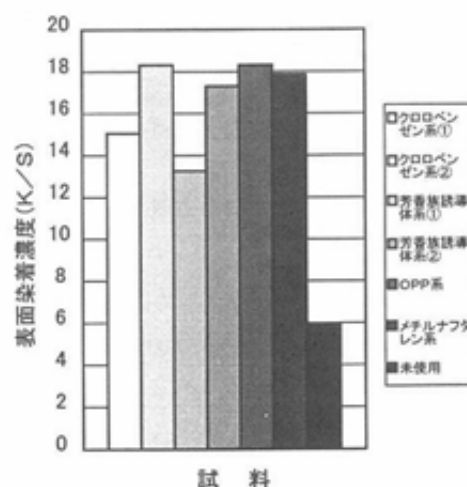


図5 各種キャリアーによる染色 (染料 Dianix Blue A-CE)

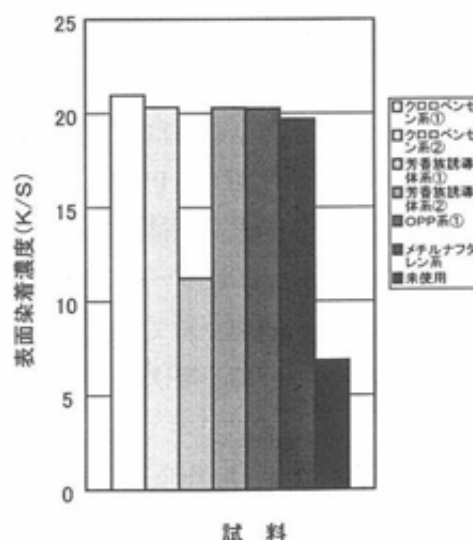


図6 各種キャリアーによる染色 (染料 Dianix Red A-CE)

① 染料 Dianix Blue A-CE

キャリアー未添加では、染料の表面染着濃度

(K/S) は6程度であるが、キャリアーを使用すると14~16まで濃色になる。これはポリエステル的高温染色とほぼ同程度の濃度であり、色相も同じである。キャリアーの種類によって多少の色濃度の違いはあるが、染色性は大幅に向上する。

② 染料 Dianix Red A-CE

Blue A-CE 同様、キャリアーの使用によって染色性は大幅に向上する。未使用に比較してK/Sで2.5~3倍濃色になる。また、キャリアーの使用によって繊維の脆化や変色などの異常は特に認められない。

3.5 還元洗浄の影響

PLAはアルカリ条件下で加水分解が促進するため通常の還元洗浄では繊維の強度低下が懸念される。このため力性ーダの代わりに重曹を用いてPH8.5以下にコントロールする、重曹法が推奨されている²⁾。

還元洗浄の影響をみるため、通常のアルカリ還元洗浄と、重曹を使用した場合の繊維の強度を比較した。(図7)

PBSは通常の還元洗浄で強度がやや低下するが、他の繊維は全く強度低下が認められない。これは、試料が400~1000dのモノフィラメントのた

め、通常の還元洗浄では繊維への影響がないと思われる。

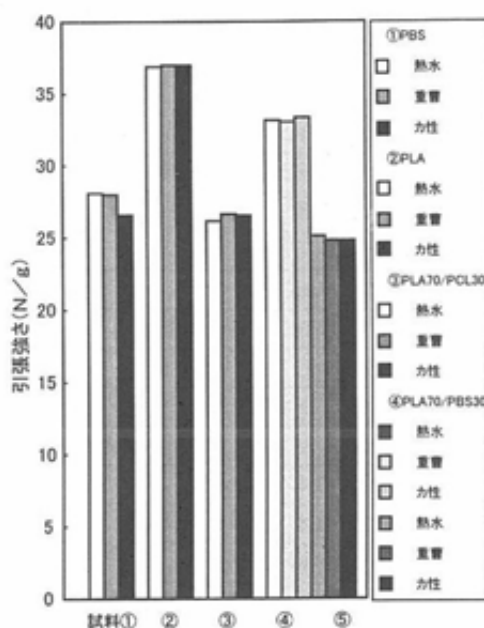


図7 還元洗浄による強度変化

3.6 染色堅ろう度試験

試験結果を表1に示す。洗濯堅ろう度は汚染、変退色とも良好であるが、乾摩擦堅ろう度が悪い。還元洗浄すれば1~2級向上するが3級以下が多く、今後の課題である。

表1 染色堅ろう度試験結果

試験項目 試 料		染色堅ろう度 (級)					
		洗 濯 (A-II)			耐 光	摩 擦	
		汚 染		変退色			
		ポリエステル	綿			乾 燥	湿 潤
試 料 (Red A-CE)	① クロロベンゼン系 S-67	5 (5)	4-5(5)	5 (5)	4 以上	1-2(2)	3-4(5)
	② クロロベンゼン系 テロシン SP	5 (5)	4-5(5)	5 (5)	4 以上	2(2-3)	2 (4)
	③ 芳香族誘導体 A-88	5 (5)	4-5(5)	5 (5)	4 以上	2-3(3)	4 (5)
	④ 芳香族誘導体 テトロシン K-12	5 (5)	4-5(5)	5 (5)	4 以上	1-2(2)	4 (4)
	⑤ OPP 系 V-16	5 (5)	4-5(5)	5 (5)	4 以上	2 (4)	4 (5)
	⑥ メチルナフタレン系 P-100N	5 (5)	4-5(5)	5 (5)	4 以上	2-3(4)	3-4(5)
	⑦ 無添加	4-5(5)	4-5(5)	5 (5)	4 以上	4(4-5)	4-5(4-5)
試 料 (Blue-ACE)	① クロロベンゼン系 S-67	4-5(5)	4 (5)	5 (5)	4 以上	1-2(3)	3-4(5)
	② クロロベンゼン系 テトロシン SP	4-5(5)	4 (5)	5 (5)	4 以上	1-2(3)	3-4(5)
	③ 芳香族誘導体 A-88	5 (5)	4-5(5)	5 (5)	4 以上	2(3-4)	4(4-5)
	④ 芳香族誘導体 テトロシン K-12	4-5(5)	4 (5)	5 (5)	4 以上	3-4(3)	4 (5)
	⑤ OPP 系 V-16	4-5(5)	4 (5)	5 (5)	4 以上	1-2(4)	4(4-5)
	⑥ メチルナフタレン系 P-100N	4-5(5)	4 (5)	5 (5)	4 以上	2 (3)	3-4(5)
	⑦ 無添加	5 (5)	4-5(4-5)	5 (5)	4 以上	3-4(4)	4-5(5)

(内) 還元洗浄後

4. まとめ

- 1) 生分解性繊維は熱水による収縮が大きく、90℃で7～15%、110℃で10～20%収縮する。収縮はデンプン系、PBS、PLAの順に大きい。PBSは90℃以上で急激に収縮する。
- 2) PLAは90℃まで熱水によってほとんど強度低下しないが、110℃では約10%強度が低下する。PBSは90℃で約5%強度低下するが、100℃では強度は半減する。
- 3) PLAとPBS、PCLとを30%ブレンドした繊維は、90℃でも耐熱性がある。
- 4) 熱水による物性の変化を考慮すると、PLAなどの資材用生分解性繊維は90℃までの温度で

染色するのが望ましい。

- 5) PLAは分散染料でキャリアーを3%使用し90℃で染色すれば、ポリエステルと同程度に染色でき、色相も良好である。
- 6) 染色堅ろう度は、洗濯、耐光とも良好であるが、摩擦堅ろう度、特に乾燥堅ろう度が悪い。還元洗浄すれば1～2級程度向上する。

参考文献

- 1) 西村、加藤、小林；三河繊維研究資料、Vol 251、(2000)
- 2) 藤田 隆；尾張繊維技術センター講演要旨（平成12年10月26日）