

研究論文

羊毛繊維の白色度向上に関する研究

松本 望*1、村井美保*1、伊藤靖天*2

Study on Whiteness Improvement of Wool Fibers

Nozomi MATSUMOTO*1, Miho MURAI*1 and Yasutaka ITO*2

Owari Textile Research Center*1*2

金属媒染を利用した羊毛織物の過酸化水素 (H_2O_2)漂白を行い、羊毛織物の白色度向上に関する研究を行った。媒染金属の検討を行った結果、羊毛織物に媒染した Cu が羊毛織物の H_2O_2 漂白に有効に働き、 H_2O_2 漂白後の白色度を向上させることが分かった。Cu 媒染量や H_2O_2 漂白条件に留意することで、Cu 媒染による引裂強度低下と染色堅ろう度への影響を抑えて、羊毛織物の白色度を向上することが可能である。

1. はじめに

ベージュ色が元々染色していない羊毛を用いた羊毛織物の色を表していたように、羊毛は、本来独特の淡いクリーム色をしている。そのため、鮮美色の染色や白が要求される際の前処理として、羊毛の漂白が行われている。しかし、染色整理業界では、現在行われている漂白方法では十分な白色度が得ることができず、より高い白色度が得られる漂白技術の開発が求められている。

カラクル羊毛などの黒に近い色をした有色羊毛は、重金属媒染処理工程を経てから過酸化水素 (H_2O_2)で漂白するという方法が報告されている¹⁾。この方法は、重金属による H_2O_2 の活性化作用を利用したものである。当センターでは、これまで馬毛を始めとする有色獣毛を漂白する技術として、鉄イオン媒染 H_2O_2 漂白技術を開発している²⁾。しかし、重金属を用いた H_2O_2 漂白技術は、漂白効果が上がるものの繊維損傷が大きいという問題がある。

本研究では、この技術を羊毛織物に活用し、羊毛織物における金属媒染 H_2O_2 漂白技術の有効性を検討し、より白色度の高い漂白技術の開発を試みた。また、金属媒染による羊毛繊維損傷への影響を調べることで、繊維損傷の少ない漂白技術の開発を目指した。

2. 実験方法

2.1 金属媒染

実験には、市販の羊毛織物 (ウールトロピカル、(株)色染社製)を用いた。金属媒染の前処理として、非イオン界面活性剤 (センカ(株)製、センカノール DMN) 1g/L を溶解した温度 40℃の水溶液中で、5 分間、羊毛織物を湿潤処理した。本実験では、羊毛織物重量に対する金属イ

オン数が同じになるように、表 1 の金属硫酸塩の対繊維重量を決定した。表 1 の金属硫酸塩を溶解した水溶液中で、湿潤処理した羊毛織物を温度 40℃、時間 60 分、浴比 1 : 30 の条件でミニカラー染色試験機 ((株)テクサム技研製、MINI-COLOUR-12EL)を用いて金属媒染処理を行った。

表 1 金属硫酸塩の対繊維重量

金属硫酸塩	対繊維重量 (%o.w.f)
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$	0.25
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	0.23
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.22
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.23
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.21
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.20
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.23

2.2 H_2O_2 漂白

金属媒染した羊毛織物の H_2O_2 漂白処理は、 H_2O_2 (34%) 100%o.w.f、ピロリン酸ナトリウム 30%o.w.f、炭酸ナトリウム 3%o.w.f、センカノール DMN 1g/L の水溶液中、温度 40~80℃、時間 20~120 分、浴比 1 : 5~30 でミニカラー染色試験機を用いて処理した。

2.3 白色度

分光測色 (コニカミノルタ(株)製、CM3600d)を用いて H_2O_2 漂白処理後の試料を測色し、JIS L1916 に従い、白色度を求めた。

2.4 物性評価

エレメンドルフ引裂試験機 ((株)大栄科学精器製作所

*1 尾張繊維技術センター 機能加工室 (現素材開発室)

*2 尾張繊維技術センター 機能加工室

製、DS-6400)により、JIS L 1096 D 法 (ペンジュラム法) に従い、試料の引裂強度を測定した。また、走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製、JSM-6010LA、加速電圧 10kV) を用いて、試料表面を観察した。

2.5 染色堅ろう度

H_2O_2 漂白処理後の試料を酸性ミーリング染料 (日本化薬(株)製、KNM Yellow 5GW 0.048%o.w.f、KNM TURQ.Blue 3G 0.012%o.w.f)及びギ酸 2%o.w.f、硫酸ナトリウム 10%o.w.f を用いて、ミニカラー染色試験機で染色した。染色温度は $100^\circ C$ 、染色時間は 30 分、浴比は 1 : 20 とした。染色後の試料の染色耐光堅ろう度は、JIS L 0842 第 3 露光法により、3 級照射試験を行い、染色洗濯堅ろう度は、JIS L 0844 A 法により試験を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 媒染金属による白色度の影響

羊毛織物を各金属硫酸塩で媒染した後、温度 $60^\circ C$ 、時間 40 分、浴比 1 : 30 で H_2O_2 漂白した羊毛織物の白色度を測定した結果を図 1 に示す。Cu 媒染試料のみが、金属媒染未処理試料より白色度が向上した。これより、羊毛織物に媒染した Cu は、 H_2O_2 漂白において有効に作用し、白色度が向上することが分かった。したがって、以後、媒染金属に Cu を用いることとし、処理条件の検討を Cu で行った。

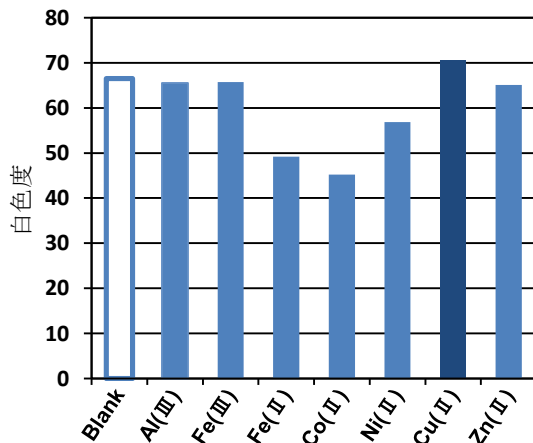


図 1 金属媒染 H_2O_2 漂白試料の白色度

3.2 Cu 媒染量による白色度と引裂強度への影響

Cu 媒染量と白色度の関係を図 2 に示す。 H_2O_2 漂白条件は、温度 $60^\circ C$ 、時間 40 分、浴比 1 : 30 であった。 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 媒染量 0.2%o.w.f までは、媒染量が増えるに伴い、羊毛織物の白色度が向上したが、0.2%o.w.f 以上では、媒染量を増やしても白色度は向上せず、徐々に低下する傾向を示した。

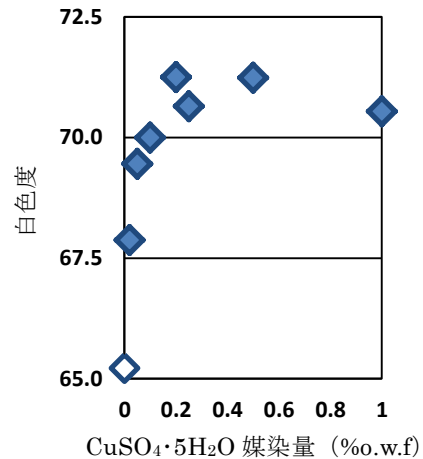


図 2 Cu 媒染量と白色度

続いて、Cu 媒染量と引裂強度 (よこ方向)の関係を図 3 に示す。また、Cu 媒染 H_2O_2 漂白処理後の羊毛織物の SEM 画像を図 4 に示す。

図 3 では、Cu の媒染量が多いほど引裂強度は低下した。図 3 と同様に、図 4 の SEM 画像からも、Cu の媒染量が増えるに伴い、繊維の損傷が大きくなっていることが観察された。これは、 H_2O_2 漂白処理時に Cu が存在することで、繊維を損傷する H_2O_2 の同種解離が起きたためである。 H_2O_2 の解離機構には、異種解離と同種解離がある。異種解離は漂白作用のあるパーヒドロキシイオン (HO_2) を生成する解離であり、漂白作用を持つ。一方、同種解離はヒドロキシラジカル ($\cdot OH$) などのラジカル類が生成し、繊維を損傷する³⁾。そのため、Cu 媒染量が多量であると、Cu が触媒となって異種解離よりも同種解離が起きやすくなり、繊維の損傷が大きくなった。羊毛織物の脆化を抑え、白色度を向上させるためには、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 媒染量を 0.2%o.w.f として処理する必要がある。

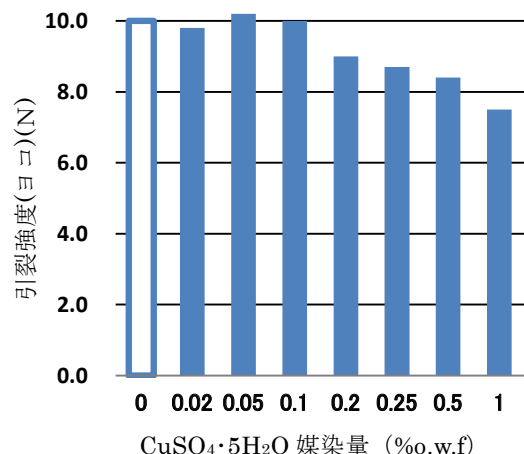


図 3 Cu 媒染量と引裂強度

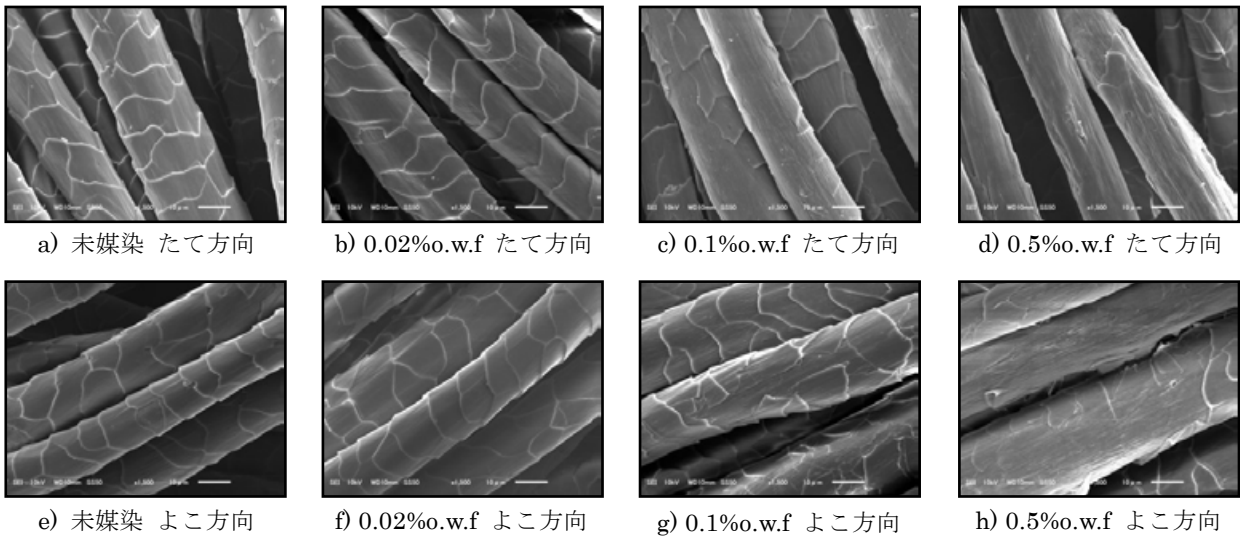


図4 Cu 媒染 H₂O₂ 漂白処理後の羊毛織物の SEM 画像

3.3 H₂O₂ 漂白温度・時間の白色度への影響

CuSO₄・5H₂O 媒染量 0.1%o.w.f で処理後、温度 40～80℃、時間 20～80 分、浴比 1：30 の条件で H₂O₂ 漂白処理した羊毛織物の白色度の結果を図5に示す。処理温度 40℃では高い白色度は得られなかった。温度 80℃で処理した羊毛織物は、短い時間で高い白色度が得られたが、処理後、羊毛織物の厚みが薄くなり、繊維脆化が大きく見受けられた。温度 60℃で処理した羊毛織物は、40分以上 H₂O₂ 漂白処理すると、80℃で処理した羊毛織物よりも高い白色度が得られた。また、処理温度 60℃では、処理後の羊毛織物の引裂強度（よこ方向）は 9.4N 以上であり、大きな繊維の脆化は無かった。よって、Cu 媒染 H₂O₂ 漂白は温度 60℃、時間 40 分以上で処理するのが適することが分かった。

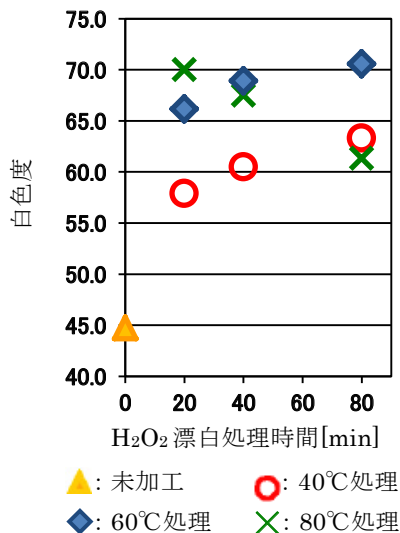


図5 H₂O₂ 漂白処理時間・温度と白色度

3.4 H₂O₂ 漂白浴比の白色度への影響

Cu 媒染羊毛織物の H₂O₂ 漂白浴比と白色度の関係を図6に示す。図6は、CuSO₄・5H₂O 0.2%o.w.f で処理した羊毛織物を、温度 60℃、時間 40 分、浴比 1：5～30 の条件で H₂O₂ 漂白処理した結果である。浴比が 1：10 において最も高い白色度 75 が得られ、H₂O₂ 漂白のみを行った羊毛織物と比べ、白色度が 10.0%向上した。これは、低浴比の方が、H₂O₂ 漂白浴中の薬品濃度が高くなり、羊毛織物と HO₂ の接触効率が良いためであると考えられる。

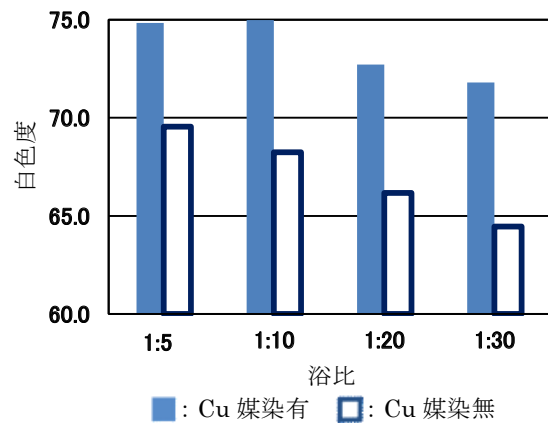


図6 H₂O₂ 漂白浴比と白色度

続いて、H₂O₂ 漂白浴比と引裂強度（よこ方向）の関係を図7に示す。低浴比ほど引裂強度が低下した。これは、浴比が小さいほど H₂O₂ 漂白浴中の薬品濃度が高く、繊維脆化が速く進んだためである。最も高い白色度が得られた浴比 1：10 では、同条件で H₂O₂ 漂白処理のみを行

った羊毛織物と比べて引裂強度保持率が 87%であった。

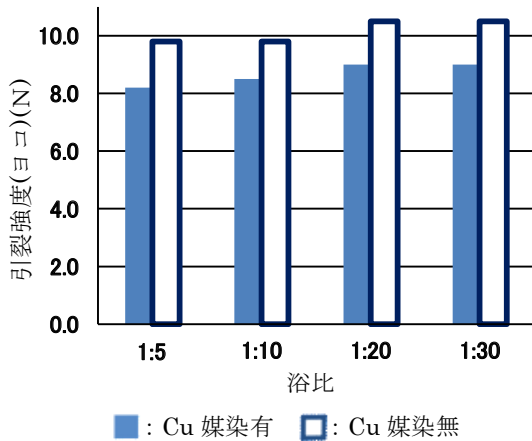


図7 H₂O₂ 漂白浴比と引裂強度

3.5 Cu 媒染 H₂O₂ 漂白工程数の検討

羊毛織物を CuSO₄・5H₂O 0.2%o.w.f 添加した H₂O₂ 漂白液中で処理すること (1 浴処理) で白色度が向上するかどうか、工程の簡略化を検討した。温度 60℃、時間 40～120 分、浴比 1 : 10 の条件で処理を行った。Cu 媒染をした後に、同条件で H₂O₂ 漂白 (2 浴処理) した羊毛織物と 1 浴処理した羊毛織物の白色度の結果を図 8 に示す。これより、Cu 媒染後、H₂O₂ 漂白を行う 2 浴工程で処理する方が、白色度の向上が大きいことが分かった。これは、羊毛織物に Cu が吸着しているために、毛織物上で効率良く H₂O₂ の分解が促進されているためである。しかし、図 8 より H₂O₂ 漂白液に、Cu を添加しておくだけでも H₂O₂ 漂白液で処理するものよりも白色度が向上することが分かった。

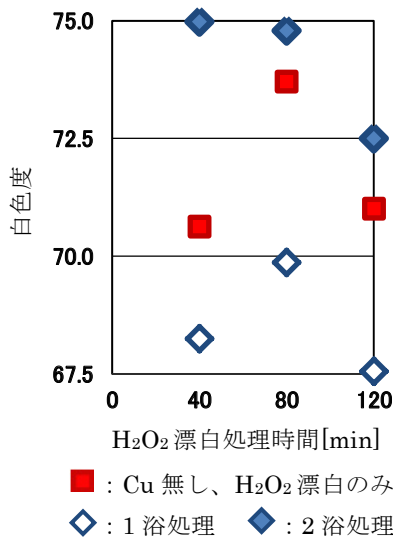


図8 Cu 媒染 H₂O₂ 漂白工程数と白色度

3.6 Cu 媒染による染色堅ろう度への影響

染色堅ろう度に用いた試料は、0.2%o.w.f CuSO₄・5H₂O 媒染後、最も高い白色度が得られた H₂O₂ 漂白浴比 1:10 で処理した羊毛織物、浴比 1:30 で処理した羊毛織物、及び H₂O₂ 漂白のみを行った羊毛織物である。各種漂白処理布の洗濯と日光の染色堅ろう度の結果を表 2 に示す。Cu 媒染 H₂O₂ 漂白法で処理した羊毛織物は、金属未媒染 H₂O₂ 漂白法で処理した羊毛織物と同等の染色堅ろう度が得られ、Cu 媒染による洗濯と耐光堅ろう度への影響は少ないことが分かった。

表2 染色堅ろう度 (洗濯・日光) 結果 (単位:級)

	白色度	洗濯堅ろう度		耐光堅ろう度
		変退色	汚染	
Cu→H ₂ O ₂ (浴比 1 : 10)	75.0	3	4 (毛) 5 (綿)	3 以上
Cu→H ₂ O ₂ (浴比 1 : 30)	71.8	4	4 (毛) 5 (綿)	3 以上
H ₂ O ₂ のみ (浴比 1 : 30)	64.5	4	4 (毛) 5 (綿)	3

4. 結び

本研究では、金属媒染を利用した羊毛織物の H₂O₂ 漂白後の白色度向上を試みた。羊毛織物にあらかじめ Cu 媒染することで、H₂O₂ 漂白後の白色度が向上した。媒染濃度 CuSO₄・5H₂O 0.2%o.w.f で媒染後、浴比 1 : 10、処理温度 60℃、処理時間 40 分において H₂O₂ 漂白した羊毛織物が最も高い白色度 75.0 が得られ、金属未媒染羊毛織物と比べ白色度が 10.0% 向上し、引裂強度保持率は 87% であった。羊毛織物を適切な Cu 媒染 H₂O₂ 漂白条件で処理することで、繊維脆化を抑えて羊毛織物の白色度を向上することができる。また、Cu 媒染による H₂O₂ 漂白羊毛織物の染色堅ろう度 (洗濯・日光) への影響はほとんど無いことが分かった。

付記

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構平成 27 年度「研究成果展開事業マッチングプランナープログラム探索試験」の研究開発にて実施した内容の一部である。

文献

- 1) 国際羊毛事務局技術センター：羊毛染色技術ダイジェスト, **2**, 1-23(1987)
- 2) 金山賢治, 浅井弘義, 山本周治：愛知県産業技術研究所研究報告, **3**, 136 (2004)
- 3) 田阪雅計, 改森道信：加工技術, **37**(5), 326(2002)