

研究論文

羊毛繊維の金属媒染処理による白色度向上

加藤一徳^{*1}、阿部富雄^{*2}、村井美保^{*2}

Whiteness Improvement of Wool by Metal Mordanting on Bleaching

Kazunori KATO^{*1}, Tomio ABE^{*2} and Miho MURAI^{*2}Owari Textile Research Center^{*1*2}

金属(銅または鉄)媒染を利用した羊毛織物の酸化漂白を行い、羊毛織物の白色度向上に関する研究を行った。羊毛織物にあらかじめ銅イオンを媒染することにより、酸化漂白後の白色度が向上した。しかし、媒染量の増加に伴い、漂白後の羊毛織物の強度が低下する傾向が認められたため、低濃度で銅イオンを媒染する必要があった。還元漂白の併用についても検討したところ、白色度は低下する傾向が認められた。

1. はじめに

羊毛は、本来独特の淡いクリーム色をしている。鮮美色に染色する際、また晒しの白が要求される際には、一般に過酸化水素による酸化漂白処理が行われているが、十分とは言い難い。そのため、染色整理業界では、さらに高い白色度を得る漂白技術の開発が求められている。

これまでに、メラニン色素で濃色に着色した毛髪や他の動物毛などを漂白する方法として、2価の鉄イオンまたは銅イオンを繊維に媒染(金属媒染)してから過酸化水素で漂白するという方法が報告されている¹⁾²⁾。しかし、この方法では、金属イオンがメラニン色素と結合し、さらに過酸化水素を活性化する触媒となるため、色素が集中的に分解除去される³⁾。

当センターでも、鉄イオンを媒染してから過酸化水素で酸化漂白する方法が馬毛繊維などの漂白に有効であることを報告した⁴⁾。また、この結果を踏まえて金属媒染を導入した漂白処理を、羊毛の漂白に応用する研究も実施した⁵⁾。その結果、銅イオンを媒染することにより、漂白後の羊毛の白色度が向上することが認められた。しかし、電子顕微鏡観察により繊維の損傷が認められ、強度が低下した。

本研究では、羊毛の漂白に金属媒染を導入した先の研究成果を、実用技術へ発展させるため、金属媒染および酸化漂白の処理条件を詳しく検討するとともに、還元漂白を併用して、白色度や強度への影響を調べ、強度低下を抑え白色度を向上させる条件の探索を試みた。なお、使用する金属については、これまで効果が報告されている銅と鉄に注力して検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

羊毛試料として、市販の毛織物(ウールトロピカルあるいはモスリン(株)色染社製)を用いた。

2.2 金属媒染

非イオン界面活性剤センカノール DMN(センカ(株)製) 1g/Lを溶解した温度 40℃の水溶液に羊毛試料 5gを5分間浸漬した。続いて、試料に金属媒染処理を行った。処理条件は以下のとおりとし、ミニカラー染色試験機(株)テクサム技研製、MINI-COLOUR-12EL)を用いて処理した。

2.2.1 銅媒染

硫酸銅(II)五水和物を水に所定量溶解し、センカノール DMN を 1g/L 加えて媒染処理溶液を調製した。羊毛試料 5g を浸漬し、浴比 1:30、温度 40℃で 60分間攪拌した。ここで、浴比とは試料重量と浴液(媒染処理溶液)との重量比である。

2.2.2 鉄媒染

あらかじめクエン酸を 6g/L 溶解した水溶液に、硫酸第一鉄を所定量、および、センカノール DMN を 1g/L 加えて媒染処理溶液を調製した。羊毛試料 5g を浸漬し、浴比 1:30、温度 60℃で 15分間攪拌した。

2.3 過酸化水素による酸化漂白

金属媒染した羊毛試料の漂白処理は、酸化剤である過酸化水素水(過酸化水素 30%含有)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 60℃、時間 40分、浴比 1:30、1:20、1:10 でミニカラー染色試験機を用いて処理した。酸化漂白後、十分水洗し、室温で風乾した。

2.4 還元漂白

亜ジチオン酸ナトリウム(ハイドロサルファイトナトリウム)6g/L、二酸化チオ尿素 6g/L、重亜硫酸ナトリウム 8g/L を水に溶解し、浴比 1:20、80°Cで 30 分、ミニカラー染色試験機を用いて処理した。還元漂白後、十分水洗し、室温で風乾した。

2.5 白色度測定

分光測色計(CM-3600d、ミノルタ(株)製)を用いて過酸化水素漂白処理後の試料を測色し、JIS L 1916 に従い、白色度を求めた。

2.6 強度

エレメンドルフ引裂試験機(DS-6400、(株)大栄科学精器製作所製)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。

2.7 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡(JSM-6010LA、日本電子(株)製)を用いて、加速電圧 10kV で試料表面を観察した。

2.8 蛍光 X 線分析

エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置(EDX-900HS、(株)島津製作所製)により、試料に残留した金属の蛍光 X 線強度(ピーク面積)を測定した。測定条件は、印加電圧 50kV、電流 1000 μ A、照射面積 ϕ 10mm、真空雰囲気とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 銅媒染を前処理とした酸化漂白

3.1.1 媒染量による白色度への影響

銅イオンの媒染量を変化させるため、媒染処理溶液中の硫酸銅(II)五水和物の濃度を 0、0.1、0.2、0.4、0.8%o.w.f.とした。媒染処理後に浴比 1:10 で過酸化水素により酸化漂白した試料の白色度および引裂強さを、**図 1**に示す。ここで、未処理とは媒染および漂白処理をする前の試料のことである。

未処理試料の白色度は 42 で、硫酸銅濃度 0%o.w.f.つまり銅イオンを媒染せず酸化漂白のみ処理した試料の白色度は 67 であった。銅イオンを媒染することにより白色度は増加し、72 となった。漂白のみの試料と比べて白色度は向上していることが認められた。これは、先行研究の結果⁵⁾と同様であった。しかし、銅の媒染量の増加による白色度の顕著な変化は認められなかった。

試料の引裂強さは、硫酸銅の濃度の増加、つまり銅イオンの媒染量の増加に伴い、著しく低下する傾向が認められた。

過酸化水素が漂白剤として作用するには、過酸化水素を、漂白作用のあるパーヒドロキシイオンや、非常に強い酸化作用のあるヒドロキシラジカルに解離する必要が

ある。過酸化水素の水溶液に銅や鉄などの重金属イオンが存在すると、主にヒドロキシラジカルが生成するといわれている³⁾。銅イオンが低濃度であれば、生成したヒドロキシラジカルが漂白を促進し、白色度の向上に有効であったが、高濃度では、繊維を損傷する原因となり、強度が低下したと考えられる。

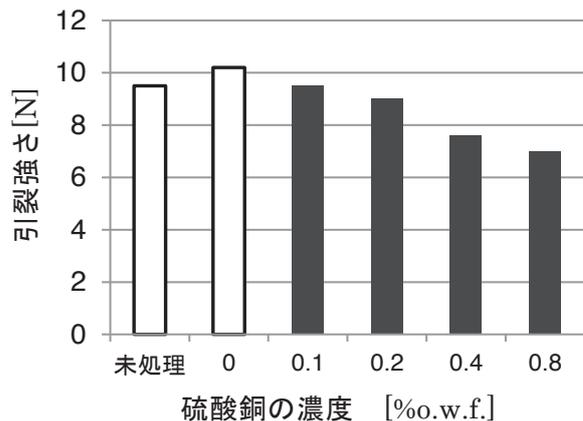
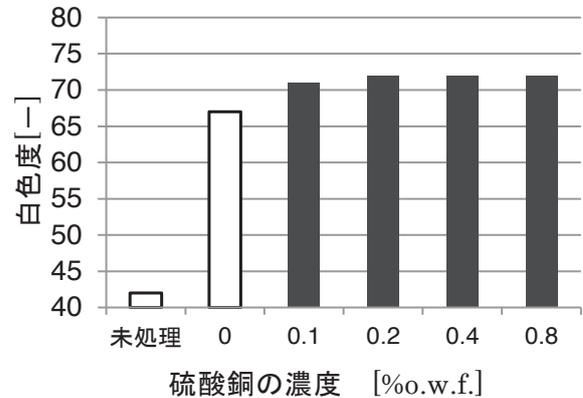


図 1 種々の濃度で銅イオンを媒染した漂白試料の白色度および引裂強さ

図 2 に銅イオンを種々の濃度で媒染し、漂白した試料の電子顕微鏡写真を示す。未処理、および低濃度で銅イオンを媒染した場合、羊毛の表面に特徴的なうろこ状のスケールは残存するが、高濃度媒染(0.4 または 0.8%o.w.f.)では、スケールの多くが脱落していることが観察され、繊維が損傷していることが認められた。また、漂白後の試料に銅が残留するかどうかを蛍光 X 線分析により調べた。その結果を**図 3**に示す。銅イオンの媒染量に比例して、漂白後も銅が残留していることが分かった。

以上の結果より、銅イオンの媒染により、過酸化水素の漂白が促進され、白色度の向上に効果的であったが、媒染量を増加させると、繊維が損傷し、強度が低下した。したがって、比較的低濃度で銅イオンを媒染する必要があると考えられた。

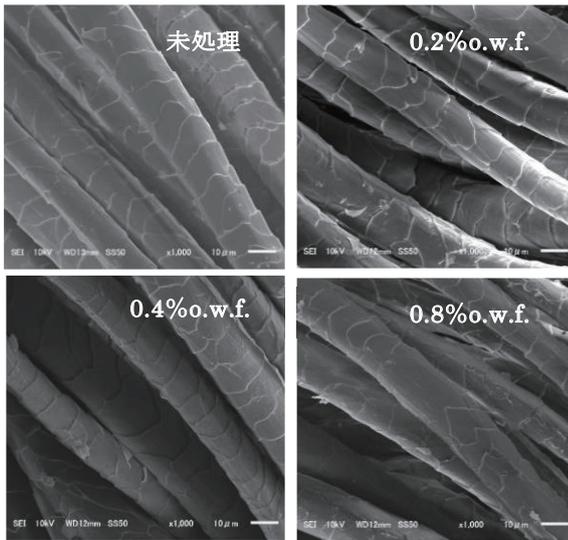


図2 銅イオンを種々の濃度で媒染した漂白試料の電子顕微鏡写真

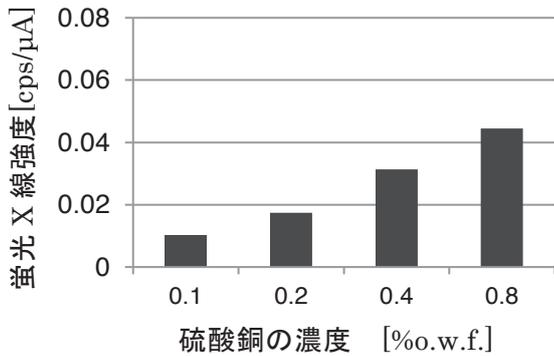


図3 銅イオンを種々の濃度で媒染した漂白試料に残留した銅の蛍光 X 線分析

3.1.2 酸化漂白時の浴比による白色度への影響

濃度 0.2%o.w.f. で銅イオンを媒染した試料の漂白条件を検討するために、漂白処理液の浴比を変化させた。ここで、過酸化水素水の濃度は試料重量に対して 100%o.w.f. で一定であるので、浴比を変化させることは、漂白処理液中の過酸化水素の濃度を変化させることになる。図4に種々の浴比で漂白した試料の白色度および引裂強さを示す。

浴比を 1:30、1:20、1:10 と変えて浴液の量を少なくすることで、過酸化水素の濃度を増加させた。その結果、漂白後の白色度が増加する傾向が見られた。しかし、引裂強さは徐々に低下し、未処理試料を基準とした強度保持率は、浴比が 1:30、1:20、1:10 の場合で、それぞれ 97.9%、94.7%、87.3%となった。

以上の結果より、低濃度で銅イオンを媒染し、低浴比(1:10)で酸化漂白する処理条件が、多少の強度低下があるが、白色度の向上には好ましい。

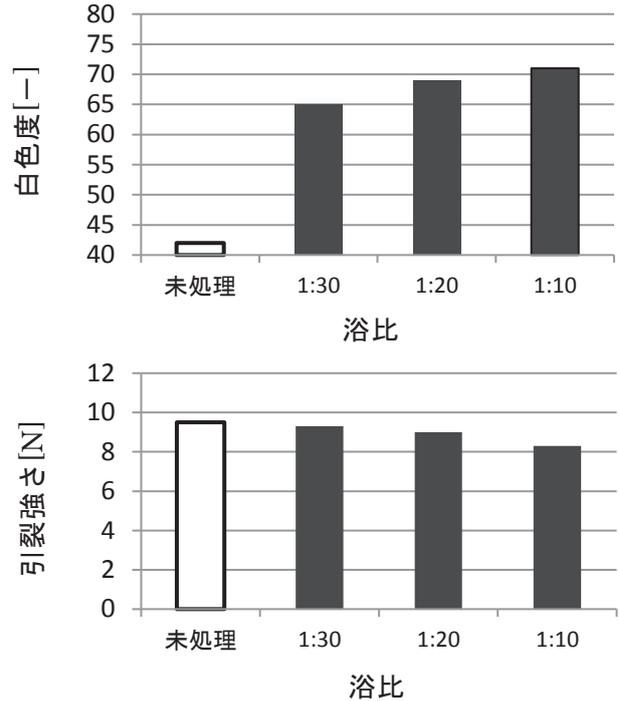


図4 銅イオンを媒染後、種々の浴比で漂白した試料の白色度および引裂強さ

3.2 鉄媒染を前処理とした漂白

次に、鉄イオンの媒染に着目した。鉄イオンの媒染量を変化させるため、媒染処理溶液に溶解した硫酸第一鉄の濃度を 0、0.3、3、30、60%o.w.f. とした。媒染処理後に過酸化水素で漂白した試料の白色度を図5に示す。ここで、未処理とは媒染および漂白処理をする前の試料のことである。

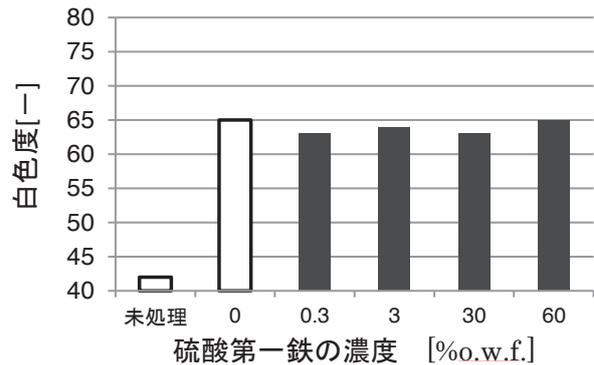


図5 種々の濃度で鉄イオン媒染した漂白試料の白色度

未処理試料の白色度は 42 で、硫酸第一鉄濃度 0%o.w.f. つまり鉄イオンを媒染せず漂白のみ処理した試料の白色度は 65 であった。鉄イオンの媒染量を増加させても白色度の向上は認められなかった。

これまで、鉄イオンを媒染した例は、着色の強い動物毛に対して主に報告されている¹⁾。動物毛のメラニン色

素に鉄イオンを結合させた後、過酸化水素と鉄イオンによりメラニン色素を集中的に酸化分解・除去するというものである。本研究の羊毛試料はメラニン色素で濃く着色されているわけでないため有意な効果は認められなかったと考えられる。

3.3 還元漂白の併用効果

羊毛の漂白では、通常過酸化水素による酸化漂白や、ヒドロサルファイトナトリウムなどを使用した還元漂白が行われる。単独では十分な漂白効果が得られない場合には酸化漂白後、還元漂白が併用される。

本研究で、還元漂白の併用効果を検討した。種々の濃度で媒染し、浴比を 1:10 として酸化漂白した後、還元漂白した試料の白色度を図 6 および図 7 に示す。ここで、図 6 は銅イオンを媒染した場合、図 7 は鉄イオンを媒染した場合の結果である。また、羊毛試料としてトロピカルを使用した。図 6 の結果のみ、モスリンを用いた。モスリンはトロピカルと比較して、その白色度は 1 程度高い。この差は織物を構成する糸の番手や目付の差であり、素材の差ではない。したがって、一連の媒染・漂白処理において白色度の変化の傾向はトロピカルと同様である。

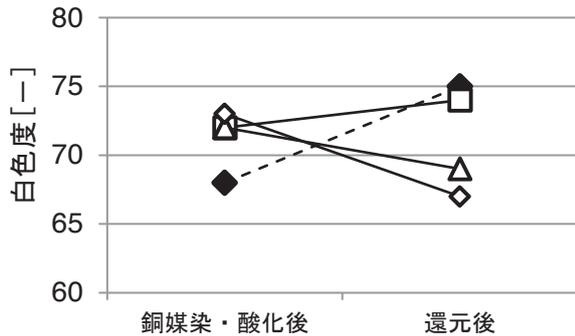


図 6 種々の濃度で銅イオンを媒染後、酸化漂白と還元漂白をした試料の白色度(試料:モスリン) 硫酸銅の濃度 ◆:0%o.w.f.、□:0.05%o.w.f.、△:0.1%o.w.f.、◇:0.2%o.w.f.

銅イオンを媒染した場合、まず酸化漂白後の白色度は、媒染濃度 0%の場合、つまり媒染なしと比較して高かった。還元漂白後の白色度は、媒染なしの場合に向上した。しかし、銅イオンを媒染すると、還元漂白で白色度が低下する傾向が認められた。銅イオンの媒染量が多いと低下傾向が著しかった。現時点では還元漂白で白色度が低下した理由は明確でない。しかし、銅イオンの媒染量が多いと、酸化漂白において繊維は損傷を受けることが、電子顕微鏡による表面観察や強度の評価から認められた(図 1、図 2、図 4)。また、銅が残留していることも認められた(図 3)。このことから、媒染・酸化漂白による織

維の劣化や残留銅の存在が、還元において白色度低下の一因となっていると推測している。銅イオンを媒染する場合、還元漂白を行わないことが望ましいと考えられた。

一方、鉄イオンを媒染した場合、白色度は、媒染なしと変化がなかった。したがって、鉄イオンの媒染は、これまでの報告例のとおりメラニンなどの色素で濃く着色している場合には有効であるが、羊毛試料の白色度向上には効果がないと考えられる。

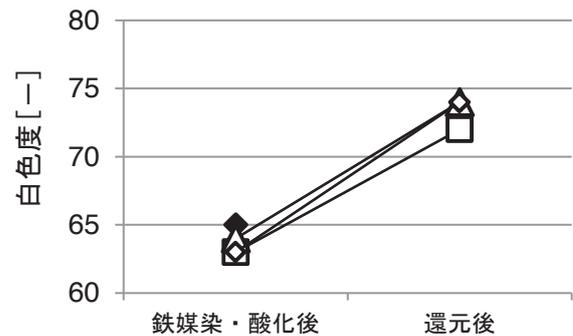


図 7 種々の濃度で鉄イオンを媒染後、酸化漂白と還元漂白をした羊毛試料の白色度 硫酸第一鉄の濃度 ◆:0%o.w.f.、□:0.3%o.w.f.、△:3%o.w.f.、◇:30%o.w.f.

4. 結び

- (1) 銅媒染により、酸化漂白後の白色度は向上した。酸化漂白の際、低浴比(1:10)で、過酸化水素濃度を上げることで、白色度は向上した。
- (2) 還元漂白を併用したところ、銅イオンを媒染した場合、還元漂白後に白色度の低下が見られた。
- (3) 鉄イオンを媒染したところ、媒染なしと比較して白色度に有意差はなかった。

以上より、銅媒染により白色度の向上は認められるが、これ以上の向上は困難と考えられる。さらなる向上には、未媒染の場合も含めて、酸化・還元漂白併用条件を詳しく検討し、白色度向上のための処方を見いだしていく必要があると考えられた。

文献

- 1) Ariyajavin K., et.al: *Textile Res. J.*, **71**, 487(2001)
- 2) Sayed M. M., et.al: *Fibers and Polymers*, **15**, 2297 (2014)
- 3) 田阪雅計, 改森道信: *加工技術*, **37**, 326(2002)
- 4) 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**, 132(2004)
- 5) 松本望, 村井美保, 伊藤靖天: *あいち産業科学技術総合センター研究報告*, **6**, 132(2017)