

毛糸の均染化技術に関する研究

防縮加工毛糸の均染化技術

堀田好幸

要 旨

羊毛防縮糸のチーズ染色における均染化の対策は、次のとおりである。

- (1) チーズ染色は、染色初期の染色速度で均染性が決まる。
- (2) 防縮糸は、染色初期に染液流量が少ないと不均染になる。チーズ染色で均染するには、40 L/分前後の染液流量が必要である。
- (3) 染色開始温度 20℃、pH を中性域として染色を開始し、染料残液濃度が 20～30 % となった時点あるいは 80℃ から、100℃ まで徐々に酸性側に pH スライドする方法で均染が得られた。

1. はじめに

近年、羊毛防縮加工法は、ヨーロッパに見られるように有機塩素系化合物 AOX の排水規制の動きに端を発して、従来のクロリネーション法から環境基準をクリアーできるような新しい方法に変わりつつある。この新しい加工法は、塩素ガスを溶かした水溶液か低濃度の次亜塩素酸ソーダ溶液を用いて数秒以内の極短時間で羊毛表面のみを処理し、続いて樹脂加工する方法である。これは、自動化された加工装置の完成が大きく寄与しているが、加工ムラの防止や羊毛繊維の品質を落とさずに最高の防縮効果が得られる方法であるため、我が国でも導入されるようになった。

一方、羊毛防縮加工糸の均染化に関する研究は、旧来の D. C. C. A. 法をベースとしたものからの展開は少なく、最近の極短時間クロリネーション防縮加工糸に関するものは殆どない。しかし、尾州地域の染色工場では、この新羊毛防縮加工チーズ糸の染色で、トラブルが発生しているにもかかわらず、その要因解析や染色速度のシミュレーションについては十分に行われていない。

そこで、不均染が原因でトラブルの発生しやすい羊毛防縮加工チーズ糸について、種々の染色条件のもとで、主に染色速度と均染性との関係を解析することにした。

2. 内 容

まず、通常の方法で染色した結果から、染ムラ発生原因を解析し、その対策法を検討することとした。

2-1 実験に使用したレーザー光計測自動染色機の概要

染色制御方法：染液濃度制御、温度制御

染色槽：チーズ染（1 kg 染）

染液流量制御：インバータ制御（0～100 Hz）

染液流量計測：電磁流量計測方式（0～100 L/分）

染液濃度計測：レーザー光染液透過方式
R レーザー（632.8 nm）

レーザー (512.4 nm)
 レーザー (488.1 nm)
 染色機制御 : MICREX-F 50, FC 9801 X
 薬剤注入 : 自動計量ドージング方式
 (注入制御 SYSMAC -
 C 200 H)
 注入量 (0~100 ml/分)
 PH計測 : ガラス電極方式
 (pH 1~14)
 ORP計測 : " (-1999 mV~+1999
 mV)
 ホストコンピュータ : PC 98-RL
 データ通信 : RS 232 C (9600 bps)

LAN (4 Mbps : Pinet III)

2-2 実験条件

2-2-1 防縮加工系の調整

表1に示すように、同一原料の羊毛トップ
 (スプリットーパッド法) あるいは原糸 (チ
 ーズ法) を通常の防縮加工法¹⁾で処理した。

原糸=梳毛メリヤス糸 2/48

2-2-2 フェルト面積収縮試験

試験用編地の編成条件

カバーファクター=0.53 (単位: インチ)

IWSフェルト収縮試験法 (IWS試験方
 法 31) で、洗濯前後の面積収縮を測定した。

表1 研究で適用した羊毛防縮加工法の特徴

試料名	防縮法	酸化力 (樹脂付着量)	加工方法	特徴	フェルト面積 収縮率 (%)	強伸度	
						強力 (gf)	伸度 (%)
防縮糸A	クロリネーション法	有効塩素量 2%	スプリット パッド法	表面処理	1.1	267	21.2
防縮糸B	酸化法	活性酸素量 3%	チーズ法	表面処理	18.3	243	17.6
防縮糸C	クロリネーション法	有効塩素量 6%	チーズ法	脱スケール処理	1.4	259	23.5
防縮糸D	クロリネーション法 + 樹脂法	有効塩素量 2% (ナイロン糸1.2%)	スプリット パッド法	表面処理	0.0	270	22.1
(原糸)					(72.6)	(278)	(20.8)

表2 染色条件

	淡色	中色	色	濃色
染料	Kayakalan Yellow GL 143% 0.1% Grey BL 167% 0.1% Bordeaux BL 0.1%	Lanasol Yellow 4G 0.5% Red 6G 0.5% Blue 3G 0.5%	Eriochrom Black PV250% 1%	Eriochrom Black PV250% 4%
助剤	アニオン系脱気浸透剤0.2g/L 芒硝 5% Albegal SET 1% (1) 通常染色法 酢酸 0.3% (2) pHスライド染色法 アニオン系防染剤2.0% 酢酸ソーダ 0.5g/L 酢酸 pH 7.2→4.7	アニオン系脱気浸透剤0.2g/L 芒硝 5% Albegal B 1.5% (1) 通常染色法 酢酸 1.6% (2) pHスライド染色法 アニオン系防染剤2.0% 酢酸ソーダ 0.5g/L 酢酸 pH 7.2→4.7	アニオン系脱気浸透剤0.2g/L 芒硝 5% Avolan SNC 1% (1) 通常染色法 酢酸 2.0% (2) pHスライド染色法 酢酸ソーダ 0.5g/L 酢酸 pH 7.→4.7	アニオン系脱気浸透剤0.2g/L 芒硝 5% Avolan SNC 1% (1) 通常染色法 酢酸 2.0% (2) pHスライド染色法 酢酸ソーダ 0.5g/L 酢酸 pH 7.2→4.7
色彩値	L* = 52.06 a* = +4.99 b* = +9.37	L* = 30.73 a* = +4.06 b* = 5.56	L* = 24.30 a* = +2.87 b* = -6.86	L* = 15.32 a* = +1.22 b* = -1.51
その他	酸使用条件: 通常染色法 (原糸, pH一定)、pHスライド染色法 (防縮糸) 染色法: 染色速度制御 (染色量20~70%まで染色速度3.0%/分で一定速度) 染色機: レーザー光計測自動染色機 (チーズ染)、色彩値は原糸のチーズ中層部の値			

2-2-3 染色条件

表2に、各種防縮糸に適用した染色条件を示す。

2-2-3-1 染色速度制御法^{2)~6)}

染色法は、レーザー光による染液濃度の計測結果から染色速度一定(3%/分)の条件で自動制御する方法で行った。

2-2-3-2 染液流量の設定方法

(1)染液流量

10 L/分、25 L/分、40 L/分の3段階

(2)染液流の方向

in → out 3分間、out → in 1.5分間の自動切り替え

2-3 染色初期における染着挙動の解析結果

各種防縮糸のスケール表面形態と防縮効果の関係及び染料の初期染着性の違いについて考察する。

2-3-1 羊毛スケール層の改質状態と防縮性

図1は、羊毛繊維のスケール層がエピクチクル層、エクソクチクル層及びエンドクチクル層の3層、またシスチン含量(CYS)の違いから4層で構成していることを示すモデル図である。

この図と写真1に示す原糸の羊毛繊維表面と比較すると、写真2~5に示す防縮糸の纖

維表面の変化がよく分かる。

クロリネーション法では、特に選択的にシスチン含量の多いエピクチクル層とエクソクチクル層を分解除去していることが分かる。この改質状態に相当するのが写真2に示す防縮糸Aである。この防縮糸Aは、スケール層の厚さから見ると、エンドクチクル層のみが残っている状態である。さらに、クロリネーションの酸化力を3倍程度高めた防縮糸Cは、写真4に示すようにエンドクチクル層まで分解除去し、スケール層が完全に消失した。一方、防縮糸Bは、写真3の表面観察からも分かるように、シスチン含量の多いエピクチクル層とエクソクチクル層が完全に酸化分解されず凹凸状態で残っているため、表1に示したように防縮効果も低下した。写真5の防縮糸Dは、防縮糸Aにナイロン系樹脂を皮膜させたもので、全体に樹脂皮膜層だけスケール層が厚くなっている。しかし防縮効果は、樹脂皮膜の無いものより改善される。このことは、スケールが残存しても、各クチクル層の水中膨潤差から生じるスケールの立ち上がり防止すれば、優れた防縮効果が得られることを示している。写真6に示す酵素処理糸は、還元剤前処理後にアルカリプロテアーゼで処理したものであり、写真1の原糸と表面状態に差は無く、フェルト収縮した。

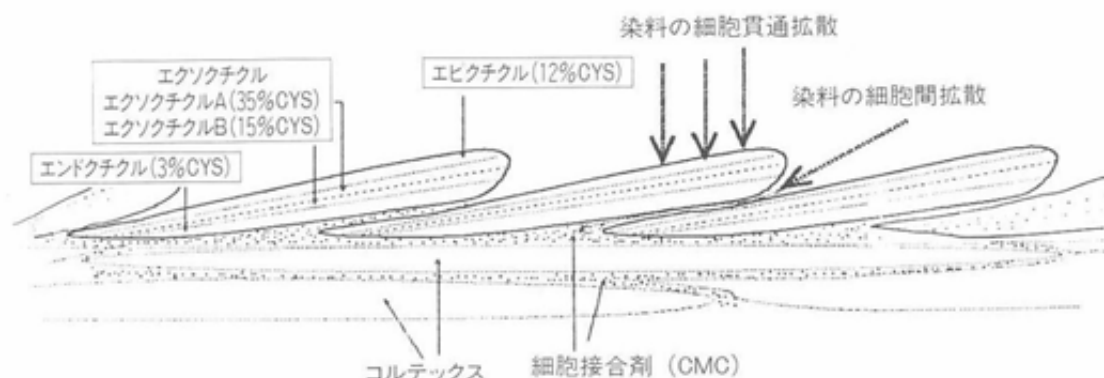


図1 羊毛スケール層のモデルと染料拡散経路

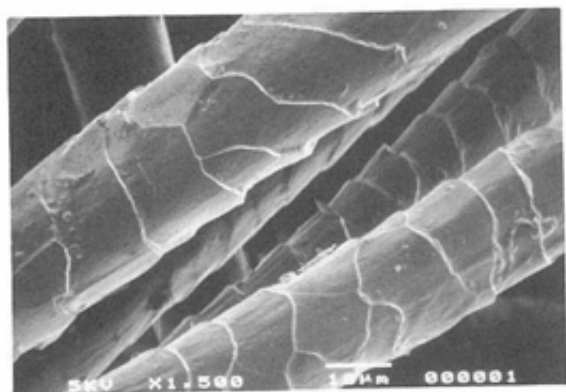


写真1 原糸

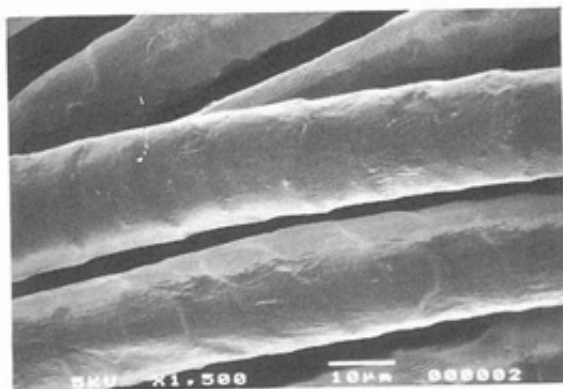


写真2 防縮糸A (クロリネーション法)

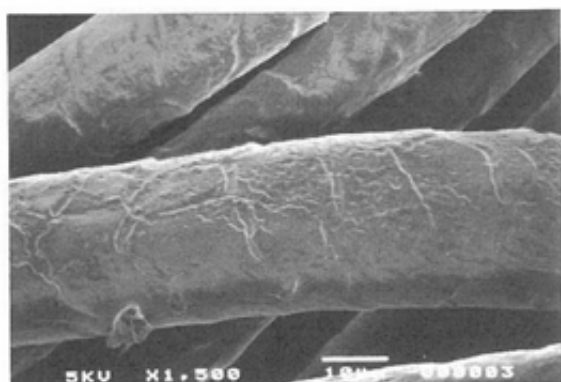


写真3 防縮糸B (酸化法)

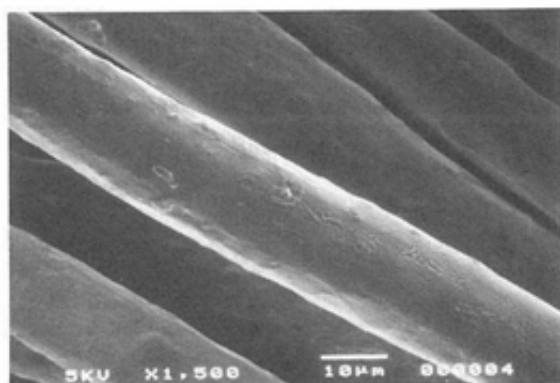


写真4 防縮糸C (クロリネーション法)

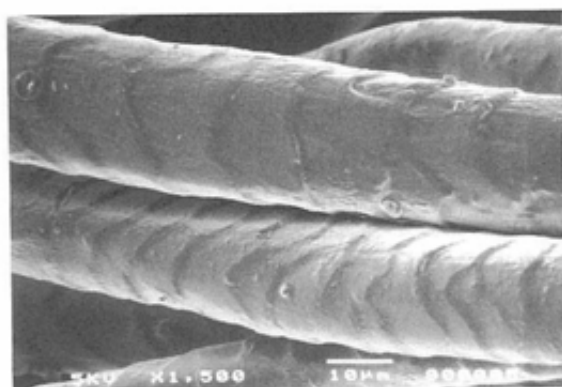


写真5 防縮糸D (クロリネーション
+ナイロン系樹脂法)

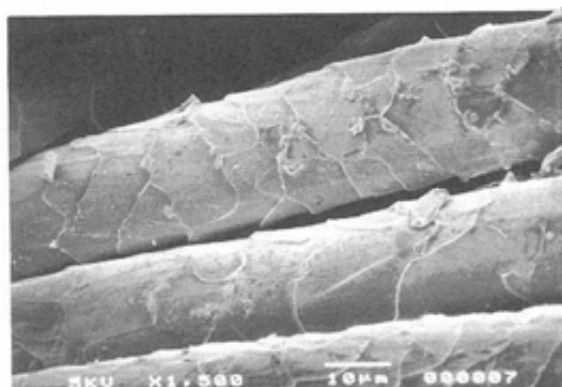


写真6 酵素処理糸

IWS スーパーウォッシュ加工の基準を満たすには、洗濯試験の結果より、セーター類でフェルト面積収縮が10%以下でなければならないが、クロリネーション法では1%前後の面積収縮しか示さず、優れた防縮性が得られた。

2-3-2 初期染着量の違いと繊維内への染料浸透経路

羊毛防縮加工糸のチーズ染色で、染ムラの

原因に染色初期の極端に速い染着性が挙げられる。

図2は、染色初期の染め足を緩慢にする目的で、染色助剤の条件を替えて各種防縮糸の染着性を求めたものである。原糸と防縮糸の初期染着状態の違いを色彩値 L^* で示したものであり、 L^* が大きいほど染着量が少ない。図中の結果 L 値は、羊毛用反応染料を用いたことと、20℃で10分後に染浴から試料を取り

出し、十分に水洗し、繊維表面に浮遊している染料を除去した後、室温で風乾しているの
で、繊維内に染着した量の目安と考えてもよ
い。

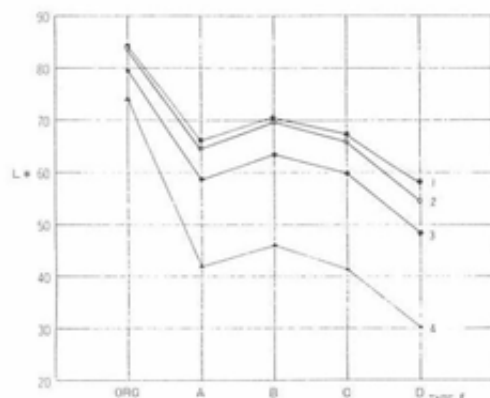


図2 各種防縮糸の初期染着量の違い

染料: Lanazol Red 6G 2% o.w.f.
Blue 3G 2% o.w.f.
Yellow 4G 2% o.w.f.
温度・時間: 20℃×10分
助剤: 芒硝 5% o.w.f.
助剤: ①pH9.0(ソーダ灰), Avolan SNC 1.0% o.w.f.
②アニオン系防染剤2% o.w.f., Alcgal SET 1% o.w.f.
③Alcgal B 1.5% o.w.f.
④酢酸2% o.w.f., Alcgal B 1.5% o.w.f.
(①~④のうち、いずれか一つを適用)

試料: ORG (原糸)
A (防縮糸A: クロリネーション法)
B (防縮糸B: 酸化法)
C (防縮糸C: クロリネーション法)
D (防縮糸D: クロリネーション+ナイロン系樹脂)

原糸は、L*が75~85の範囲にあるので、染色初期の20℃×10分では、染色助剤の条件を替えてもほとんど染着しないことがわかる。しかし、いずれの防縮糸もPHが酸性側では、L*が30~46の範囲にあり、かなり染色が進むことになる。このことは、原糸の染色性で明かなように、スケール表面にあるシスチン含量の多いエピクチクル層が、非常に緻密な構造であることを示し、染料の繊維内拡散を阻害していることになる。言い替えれば、この緻密な網状構造を示すスケール層が分解除去されると、図1に示すように染料は各スケール層の間から繊維内部に拡散する他、低温でもスケール層の表面から容易に繊維内に浸透拡散する。

スケール表面に高シスチン含量のクチクル

層が残っている防縮糸Bは、やや染料浸透が阻害されていることが、実験結果からわかる。

さらに重要なことは、防縮糸AとCの比較である。防縮糸Cは、脱スケール処理で完全にスケール層が無いにも関わらず、エンドクチクル層が残っている防縮糸Aと初期染着量では大差ないことである。これは、低シスチン含有量のエンドクチクル層は、表面からも染料を浸透させることを示している。

一方、防縮糸Aにカチオン性を示すナイロン系のポリアミドエピクロルヒドリン樹脂を皮膜した防縮糸Dは、アニオン系の染料が吸着しやすくなるので、更に染着率が増加し、樹脂層を透過して染料が繊維内部に短時間に拡散していくことがわかる。また、図中の防縮糸Aと防縮糸DのL*値の差が樹脂皮膜による染着性の増加を示しており、今回の助剤条件の違いでは大差ないことから、やはり染着特性を変えるには羊毛自体について注目しなければならないことを示している。

これらの初期染着性は、PHが酸性ほど高くなるが、一般的な傾向として羊毛表面形態に依存した。

以上のことを、まとめると次のようになる。

- 1) 染色初期の染着性を緩慢にする最も効果的な方法は、PHを高めること及び染着抑制助剤の使用である。
- 2) 低温域で、原糸(未処理糸)はほとんど初期染着しない挙動から、染色昇温中、染料はスケールの中から内部拡散することが推定できる。
- 3) 防縮糸の染着性は、スケール表面でシスチン含量の多い緻密な網状構造が分解除去されているのでスケールの有無に関係なく、染料はスケール表面からも内部拡散する。絹の染着特性により近づくようになる。

このような実験から、染料の繊維内拡散経路が推定できるようになったが、逆に防縮糸の均染化には初期の染着抑制が最も重要な要素であることが分かる。

2-4 チーズ染色における染色挙動の解析

2-4-1 通常染色法での染色速度と染ムラの関係

通常染色法でチーズ染色試験を行った結果から、チーズ内外層の色差が最も大きかった中色染のクロム染色の結果について図3に示す。試料は、防縮糸Aとそれにナイロン樹脂を皮膜した防縮糸Dの二つの結果である。

染工場で染色する一般的な防縮糸は防縮糸Dに相当し、また試験結果から防縮糸Aと防縮糸Dの差で、樹脂皮膜の染色性に及ぼす影響を次に示すように明かにできた。

染色最高温度 100℃まで染色速度制御が最大で 3.0%/分の直線パターン（染色速度一定）で染料吸収速度を自動制御しているので、染液攪拌条件（原糸で流量 30 L/分）が適切ならば図中の原糸染色結果にも見られるように、チーズ内外層の色差が 0.5 以内で均染化が可能となる。しかし、防縮糸では図中の染液濃度の計測結果②に示すように防縮糸Aで

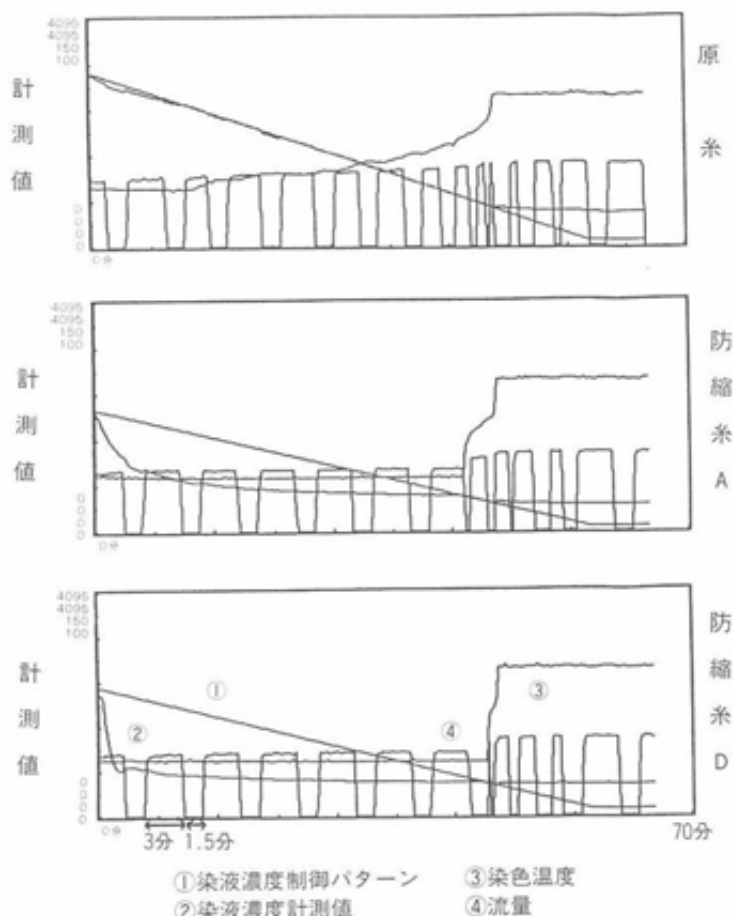


図3 羊毛防縮加工糸の染色挙動の解析結果

染色法：通常染法（pH 一定）

染料：Eriochrom Black PV250% 1%

試料	染色速度	特徴	染色ΔE
原糸	染色速度制御 (3%/分)	80℃で吸尽終了	0.5以内
防縮糸A	初期染色速度 (9%/分)	40℃×9分で "	2以上
防縮糸D	初期染色速度 (25%/分)	40℃×3分で "	3以上

初期染色速度 9%/分、防縮糸Dでは 25%/分と染料投入直後から急速な染料吸収が始まり、染色速度が自動制御出来なかった。防縮糸では、それぞれ染色開始から 9 分及び 3 分で、染色槽の染料がほとんど吸尽されてしまい、昇温が染着に寄与する効果は防縮糸Aで使用染料の約 5%、防縮糸Dでは逆に昇温で染料の一部が羊毛から吐き出され、染着に寄与する効果がほとんど得られなかった。

染色結果としてチーズの芯部が濃い染ムラが発生し、染色後のチーズ内外層の色差で 3 以上となった。通常染色法では、含金染色、反応染色は不均染となり、クロム濃色染でも不均染の傾向が見られた。

2-4-2 均染化要因の解析

防縮糸は、図 3 に示したように通常染色法では低温域の染色開始時点から急激に染着し、

40℃でほとんどの染料がチーズ糸に吸収される。いずれの染料種でも染色速度の比較で見れば、各防縮糸は次のようになった。

大← 染色速度→小

防縮糸 D>防縮糸 C>防縮糸 A>防縮糸 B>>>原糸

このような防縮糸の均染化要因を明らかにするために、種々条件で染色試験を行い表 3 に示すような結果に要約することができた。その中で、均染化に重要な要素は、染色初期 pH、染色初期温度及び染液流量であった。

防縮糸の均染化は、染色初期の染着をいかにして抑制するかであるが、それと同時に羊毛表面に一端吸着した染料をチーズ内で均一にマイグレーションさせれば、均染性が改善される。図 4 と図 5 は、このことを想定して、羊毛表面に浮遊する染料の量と pH 値及び温

表 3 羊毛防縮加工糸の染色特性 (不均染要因解析)

項 目	条 件	現 象	均染化
通 常 pH 値	温度	20～40℃×3～10分で吸尽終了	×
pH ス ラ イ ド 法	20℃	5.5前後で急激な初期染着	△
〃 (7.2→4.7)	80℃	残液濃度30～20%から緩慢に吸尽	◎重要
染料マイグレーション	pH	中性域から低pH程減少：中性染色	◎重要
〃	温度	50℃以上で無し：20℃染色	△
染 液 攪 拌	流量	防縮加工糸では40L/分前後で均染	◎重要

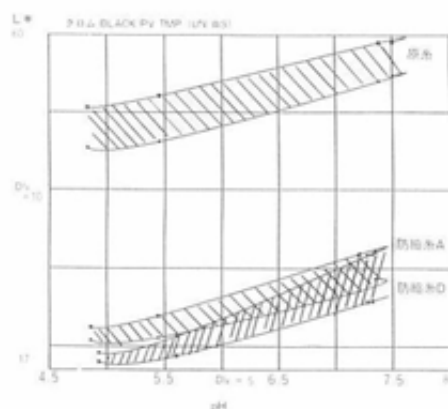


図 4 L*値で見た染料の羊毛表面浮遊量 (斜線部分)と繊維内染着量との関係

結果：pH値とL*の関係

染料：Eriochrom Black PV250% 4.0%

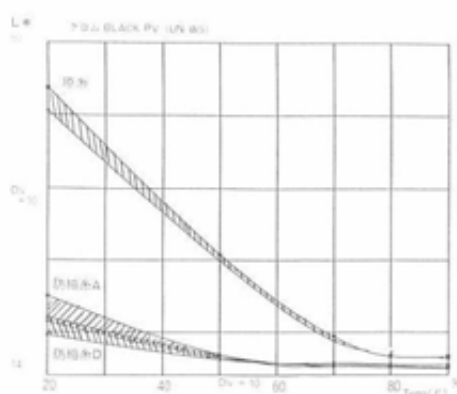


図 5 L*値で見た染料の羊毛表面浮遊量 (斜線部分)と繊維内染着量との関係

結果：染色温度とL*の関係

染料：Eriochrom Black PV250% 4.0%

度の関係をクロム濃色染で求めたものである。PH値は、高いほどさらに低温ほどチーズ内をマイグレーションできる染料の量が多いことを示している。通常染法ではPH値よりも、温度がこの浮遊染料の量を決める要因となった。防縮糸は、濃色染の条件であっても、50℃以上では、浮遊染料が無く、原糸の80℃に比べると、低温域の染色で、羊毛表面に吸着した染料のほとんどが内部に染着されることが分かる。これは、丁度図3の結果と一致している。しかし、低温域では、まだリング染色の状態であった。

2-5 防縮糸の均染化染色法

表3に示したように、種々の染色試験の結果から、どの染料種にも適用できる防縮糸のチーズ染色法を表4のように決めた。この方法の特徴は、PHが弱アルカリから中性、20℃で染色初期に表面吸着した染料をチーズ内で均一にマイグレーションさせ、その後昇温で徐々に染料を繊維に染着させ（出来れば染色速度制御が望ましい）、染料の残液濃度が20～30%もしくは80℃前後から徐々にPHスライドと昇温で残りの染料を平衡吸尽率まで吸収させる方法がよい。これは、浴中の染料残液濃度が20～30%より薄くなると染料吸収速度が遅くなる他、80℃まで昇温すれば、たとえ浴中に染料が残存していても、それ以降の昇温で、それほど染着性が鋭敏とならな

いので、PH低下と昇温でより合理的に染色速度制御ができる。染色初期の中性染色では、含金染色で残液濃度20%、反応染色で残液濃度30%、クロムで残液濃度40%で80℃となり、これ以降PHスライドで染色を進めた。

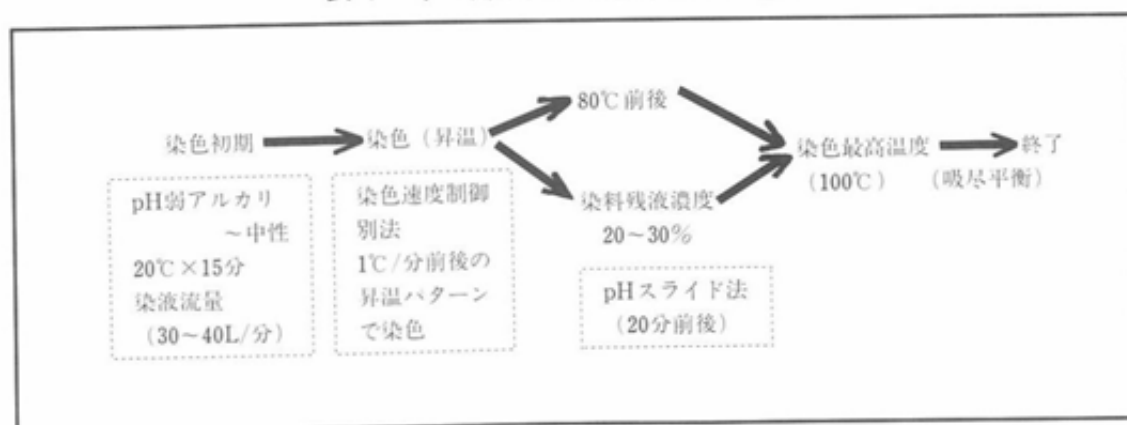
図6にクロム中色染の結果を示す。この結果は、図3に示す防縮糸Dの改良染色法である。チーズ内を流れる染液の流量を40 L/分前後とし、この方法で染色速度制御を行ったので、染色初期の急激な染着性を抑制し、チーズ内外層の色差で0.5以内（図7）の結果が得られ、防縮糸の均一なチーズ染色が可能となった。

2-6 チーズ染色での均染性と流量の関係

通常糸では、余り問題とならなかった染液流量が、防縮糸では均染化に非常に重要な影響を及ぼすことが、図7の結果で分かる。

これは、防縮糸の場合、繊維内への染料拡散速度は、PHが高くても速いので、拡散速度に負けない、染液流量が必要となる。流量が少ないと、染液がチーズ内を通過する前に最初の接触部分と最後に染液が出る部分との間で染着性の差が発生する。チーズ染色ではチーズ内外層の色差0.5以内の均染性を得るには、防縮糸の場合では安全性を見て、最低30～40 L/分の流量が必要となることが、図7の結果から分かる。反応染色では、色差0.5以内の染色結果を得るためには、原糸でも40

表4 羊毛防縮加工糸標準染色処方例



L/分の染液流量が必要であることも分かった。

さらに、重要なことは、表5に示すように、原系で設定したチーズ内を流れる流量が低流量ほど防縮糸では低下する事実である。その傾向は、防縮糸Dより防縮糸Aのほうが強いが、流量10 L/分では、染料種にもよるが50~30%低下した。その原因は、防縮糸Aのほうが防縮糸Dよりも膨潤しやすく、それが染液の流れを妨害することによるものである。また、流量低下の現象がそのまま図7に示す染色結果の不均染化に反映していることも明らかとなった。そして、昇温とともに染液流量は増大するが、防縮糸の場合には、低温での染液流量の低下は、そのまま染ムラの原因になる可能性が大きい。

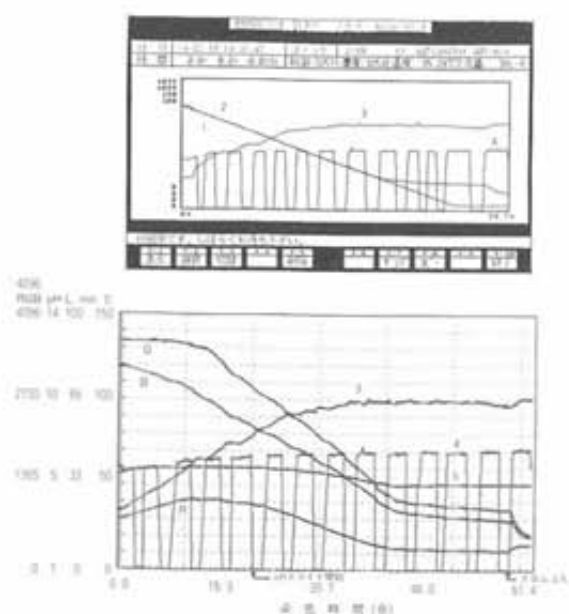


図6 80°C pHスライド染色法の染色結果 (図3防縮糸Dの改良染色法)

試料：防縮糸D
染料：Eriochrom Black PV250% 1%
染色法：染色速度制御
pHスライド 80°C × 20分 (4.7まで)
上図：染色速度制御結果
下図：染色過程の計測結果
計測：Rレーザー (632.8nm)
Gレーザー (512.4nm)
Bレーザー (488.1nm)
①染液濃度制御パターン
②染液濃度計測値 (Gレーザー)
③染色温度 ④染液流量 ⑤pH

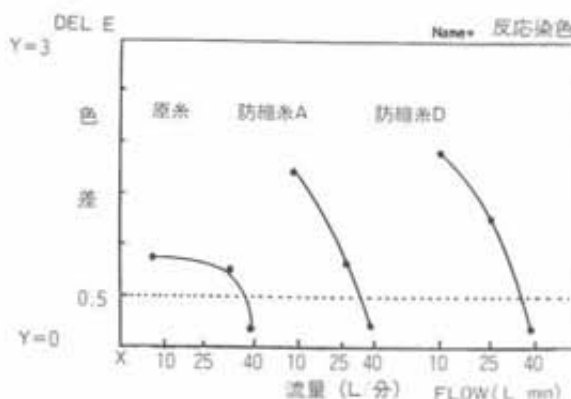
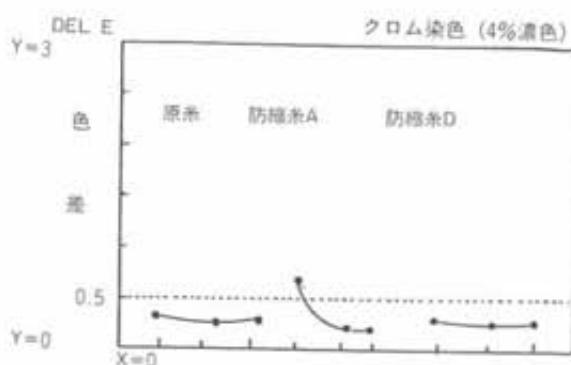
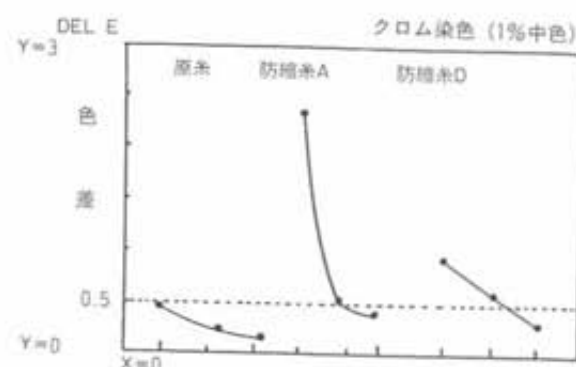
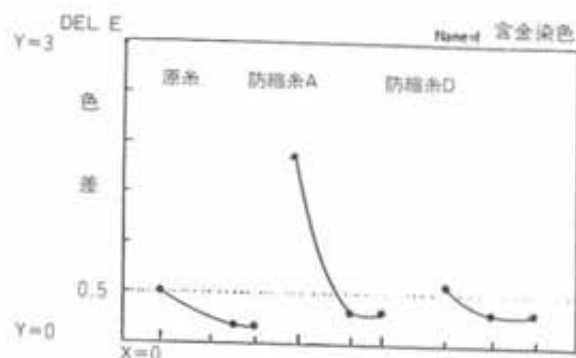


図7 染液流量と均染性との関係

染液流量：10L/分、25L/分、40L/分
染色法：染色速度制御
色差：チーズ染色後 (芯部と外層部との比較)

表5 防縮糸の温度による流量変化

目 標 値		10(L/分)	25(L/分)	40(L/分)
試 料	温度変化		20℃→100℃	20℃→100℃
			20℃→100℃	20℃→100℃
含 金 染 色	原 糸	10→13	25→30	40→46
	防縮糸A	6→10	21→30	30→41
	防縮糸D	7→14	20→30	34→45
反 応 染 色	原 糸	10→13	25→31	39→46
	防縮糸A	5→11	20→30	31→38
	防縮糸D	9→13	22→31	37→45
クロム 染 色 (中)	原 糸	7→13	25→33	38→48
	防縮糸A	5→12	17→25	26→38
	防縮糸D	6→12	18→30	38→46
クロム 染 色 (濃)	原 糸	7→13	25→33	39→49
	防縮糸A	5→12	18→29	26→38
	防縮糸D	7→11	20→30	38→46

3. おわりに

不均染原因の解析と均染化の対策を考える場合には、染色中の染着挙動を正確に計測して、その結果から対処することが大切である。一般染色工場では、個々のチーズ糸の巻密度の違いで発生する流量の違いや、チーズキャリアの上下での染液流量の違いなどが、防縮糸の染色ではそのまま染ムラの発生につながる危険性もある。さらに羊毛防縮糸は、通常糸に比べて、染料が容易に繊維内部に浸透できないバリエーションが無いため染色速度が速くなるので、それに対応した染色法を考えねばならない。

参考文献

- 1) 改森：染色工業, 41(1993)347
- 2) 堀田, 森：テキスタイル&ファッション, 6(1989)252
- 3) 堀田, 森：日本繊維機械学会第41回年次大会研究発表要旨集(1988)
- 4) 堀田：テキスタイル&ファッション, 8(1992)391
- 5) 堀田：テキスタイル&ファッション, 9(1993)542
- 6) 堀田：テキスタイル&ファッション, 10(1993)263