

羊毛の濃染化技術に関する研究

羊毛濃染化要素技術の解析

荒井 清

要 旨

羊毛をキトサンーヘキサメチレンジアミン(HMDA)で前処理すると濃染できる。この前処理に使ったキトサン、HMDAを凝集剤として再利用して、着色排水の脱色ができる。この脱色した水は染色に再利用できる。

1 はじめに

濃く、鮮明に染められると言うことは生活における選択肢を広げるうえでのぞましいことである。更に重要なことは染料の吸尽率、利用率を高めて、また、これに伴う助剤の削減、省略をして水質汚濁の防止、省資源を図ることである。

濃染化法としては、羊毛に対してはシリコンなど低屈折率の樹脂で繊維表面を被覆する方法、プラズマ処理により表面にクレーターを作る方法、1-ヒドロキシエチルゲン-1,1-ジホスホン酸などのホスホネート類、メチルアミン、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミン類での前処理、液体アンモニアによる前処理がある。綿に対してはグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド(Glytac)、1,1-ジメチル-3-ヒドロキシアゼチジニウムクロライド(DMA-AC)などがある。

一方、天然素材、環境保全(水については最近、着色排水)、リサイクル、生分解プラ

スチックなどが最近、キーワードになっている。この点、羊毛は優れた機能をもった天然素材であるが、高品質化を指向するなら、加工剤も天然素材を使用するというこだわりが生ずる。

この研究では、最後のバイオマスとして自然界に多量に存在し、生分解性のキトサンを前処理剤として使った。また、これを排水処理剤として再利用し、さらに、この処理水を染色用水として再利用した。

2 実 験

(1) 表面処理により光の反射を減少させる方法

ア 樹脂による表面加工

2/60×2/60染色布を樹脂液に浸漬し、ローラーで80%ピックアップに脱水し、乾燥、熱処理した。樹脂としては、フッ素、シリコン、ウレタンを用いた。

イ プラズマ処理

染色布を下記の条件で処理した。

ガスの種類	酸素
圧力	0.1トール
電力	300W
処理時間	3分
電極間距離	10cm
試料寸法	20cm×20cm

(2) 繊維の改質により染料の吸尽率を高める方法。

ア アミン-キトサン処理

2/60×2/60の平織毛織物をメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン5%溶液で55℃、60分処理し、遠心脱水、乾燥後、0.1%キトサン、1%酢酸溶液で60℃30分処理し、遠心脱水、乾燥した。

イ N-メチロールアクリルアミド(MAA)-メチルアミン処理

織物を5%MAA溶液に浸漬し、ローラーで80%ピックアップに脱水し、乾燥後、150℃で2分間熱処理し、これを1%リン酸二水素ナトリウム、2%メチルアミン沸騰水溶液で60分間処理し、遠心脱水、乾燥した。

ウ キトサン-ヘキサメチレンジアミン(HMDA)処理

0.5%キトサン、2%酢酸溶液に浸漬し、ローラーで80%ピックアップに脱水し、乾燥し、15%HMDAで同様に処理した。

エ 排水処理

(ア) カチオン染料の排水

0.01%染料溶液300mlにウの処理で使用したキトサン0.5g相当、溶解したモリブデン酸アンモニウム1gを順次投入し、攪拌、静置した。

(イ) 他の染料の排水

1%owfで染色した残浴300mlにウの処理で使用したHMDA3g、溶解した塩化

コバルト1gで同様に処理した。

オ 排水再利用

エの方法で処理した水を使って染色を行った。

カ 測色

布はクラボ-カラー7、排水はHITACHIHIV-3200可視紫外分光光度計を用いた。

3 結果及び検討

(1) 表面処理

ア 樹脂による表面処理

K/Sが未処理21.60に対し、シリコン24.49、フッ素22.18、ウレタン22.09であった。

イ プラズマ処理

未処理の21.60が39.43になった。

表面処理ではプラズマ処理の効果が抜群であることがわかる。

(2) 繊維の改質

ア アミン-キトサン処理

メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンで前処理した織物を2%owfカヤノールミリンググリーンBWで染色した場合のK/Sはそれぞれ15.28、19.53、5.39でジメチルアミンが最も効果的であった。

イ N-メチロールアクリルアミド(MAA)-メチルアミン処理

MAA-メチルアミンで処理後、1%ラナゾール3Rで染色したところ、K/Sが3.5から12.05に向上した。

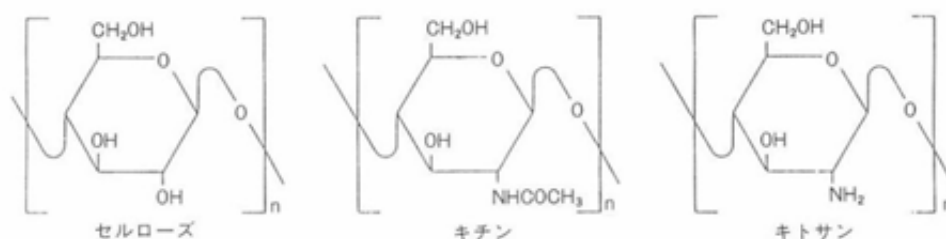


図1 キチン、キトサンの構造

ウ キトサンーヘキサメチレンジアミン（HMDA）処理

キチン、キトサンは図1のとおりセルロースのC2の位置の水酸基がそれぞれアセチルアミノ基及びアミノ基で置換した化学構造をもっている。キチンは溶解が困難であるが、キトサンは有機酸などに溶解する。キトサンの溶解性は表1のとおりである。凝固させるにはトリポリリン酸ソーダ、モリブデン酸アンモニウム、フェリシアン化カリ、各種アルカリを用いる。

表1 キトサンの溶解性

溶 媒	室温溶解	加温溶解	不 溶
0.1Mギ酸	水溶液	○	
0.1M酢酸	"	○	
水			○
エタノール			○
クロロホルム			○
ジメチルエーテル			○
N,N-ジメチルアセトアミド			○
1% 硫酸	水溶液	○	
1% 硝酸	"	○	
1% リン酸	"	○	
1% 塩 酸	"	○	
1% L-アスコルビン酸	"	○	
1% ニコチン酸	"	○	
1% 乳 酸	"	○	
1% プロピオン酸	"	○	
1% コハク酸	"	○	
1% L-グルタミン酸	"	○	
1% グルコン酸	"	○	
1% シュウ酸	"	○	
1% アクリル酸	"	○	
1% P-トリス（メチル）フェノール	"	○	

※0.5gのキトサンを100mlの溶媒に添加し溶解性を判定。

反応染料1%及び3%owfで染色した場合のK/S及び洗濯堅ろう度を表2に示す。HMDAのみで前処理したものと、HMDAーキトサン処理したものをラナゾールブルー3R3%owfで染色した結果は表3のとおりで、キトサンーHMDAの方が大きなK/S値を示し、またHMDAのみでは固着も十分でない。

表2 処理による濃染効果

染 料 名	染色 濃度 %owf	K/S		洗たく堅牢度		
		処理前	処理後	変色	汚 染	
					毛	綿
ドリマランレッドF3GLS	1	2.00	8.90	5	5	5
	3	7.82	25.02	5	5	5
ドリマランブルーFB	1	2.67	10.50	5	5	5
	3	19.15	36.12	5	5	5
ドリマランゴールデンエローF3RL	1	5.04	21.35	5	5	5
	3	31.57	40.66	5	5	5
ドリマランターキスブルーG	1	3.78	17.10	5	5	5
	3	18.66	30.60	5	5	5
ドリマランスカーレットFWL	1	2.66	13.75	5	5	5
	3	12.80	30.63	5	5	5
ドリマランエローF3GL	1	2.65	9.92	5	5	5
	3	19.68	23.87	5	5	5
ラナゾールブルー3R	1	4.87	18.63	5	5	5
	3	17.45	37.14	5	5	5
ラナゾールブラックB	1	2.79	10.44	5	5	5
	3	6.26	23.45	5	5	5
ラナゾールエロー4R	1	3.41	14.07	5	5	5
	3	22.18	28.68	5	5	5

表3 HMDAのみとキトサンーHMDAの処理効果

処 理 法	波 長	K/S
HMDAのみ	680	32.54
キトサンーHMDA	650	36.09

エ 排水処理

反応染料に対する処理効果を表4に、酸性染料に対してを表5に、直接染料に対してを表6に、カチオン染料に対してを表7に示す。従来、処理が容易であると言われていた酸性染料、直接染料より、逆に反応染料の方が良い結果が得られた。カチオン染料はやはり、やや効果が劣った。酸性染料ではレベリング染料に対する効果が小さい。

表4 反応染料に対する処理効果

染 料	波 長	透 過 率	
		処理前	処理後
ラナゾールブラックB	582nm	18.00%	90.50%
ラナゾールレッドB	515nm	0.50%	91.00%
ドリマラン			
エローF-3GL	398nm	15.60%	80.00%
ゴールデンエローF-3RL	395nm	6.20%	87.50%
スカーレットF-WL	513nm	1.80%	90.00%
レッドF-2GLS	515nm	10.10%	93.50%
ターキスブルーG	660nm	0.00%	97.50%
ブルーFB	612nm	34.28%	96.00%

表5 酸性染料に対する処理効果

染料名	波長	透過率	
		処理前	処理後
カヤカランスカーレットGL	508	65.9	93.7
ダイアシッドアリザリンライトブルー4GL	668	0.82	85.9
ダイアシッドレベリングエローNR	424	22.8	97.9
カヤカランエローGL	448	52.7	100.0
アリザリンブルーMB	391	14.0	79.3

表6 直接染料に対する処理効果

染料名	波長	透過率	
		処理前	処理後
スミライトスブラレッド	385	0.4	83.5
インドゾールネービーSF-BL	616	15.6	92.0

表7 カチオン染料に対する処理効果

染料名	波長	透過率	
		処理前	処理後
スミアクリルブルーN-SL	591	0	87.5
ダイアクリルレッドGRL-W	391	0	87.5

オ 排水再利用

スミライトスブラレッド4LB及びドリマラングリーンGNに対する再利用結果をそれぞれ表8、9に示す。

表8 再利用水を使用したスミライトスブラレットによる染色

試料	用水	L	a	b	ΔE
未処理布	新水	58.53	29.58	7.54	7.53
	再利用水	52.52	27.28	3.64	
処理布	新水	41.89	37.93	9.59	5.39
	再利用水	36.60	37.46	8.68	

表9 再利用水を使用したドリマラングリーンGNによる染色

試料	用水	L	a	b	ΔE
未処理布	新水	67.17	-31.95	12.74	3.66
	再利用水	65.40	-29.41	10.77	
処理布	新水	54.98	-41.48	10.44	3.00
	再利用水	57.08	-39.52	9.61	

以上の羊毛前処理、排水処理、排水再利用を組み合わせることにより図2のような水、薬剤、再利用システムが構成される。

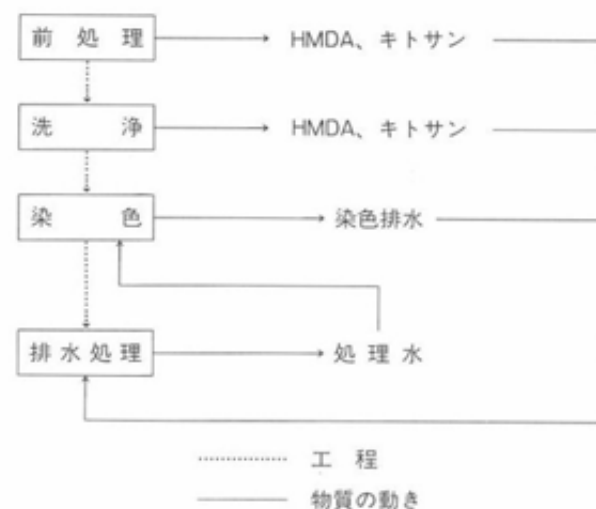


図2 水、薬剤再利用システム図

4 まとめ

(1) 表面処理としてシリコン、フッ素、ウレタン樹脂加工、プラズマ処理が有効であるが、中でもプラズマ処理が際だって良い結果をもたらした。

(2) アミン-キトサン処理、N-MAA-メチルアミン処理、キトサン-HMDA処理などの繊維改質は表面処理よりも効果が大きかった。

(3) キトサン-HMDA処理に用いたキトサン、HMDAを排水処理剤として再利用して、十分な脱色効果が得られた。

(4) キトサン-HMDAで処理して得られた水は染色用水として再利用できた。