

複合素材の染色に関する研究

—セルロース繊維の混紡品の染色技術—

広瀬繁樹、浅井弘義、羽田野早苗

要 旨

ウール／セルロース混紡品を同色染色する方法について検討した。特にセルロース用染料のウールへの汚染を減少させることに主題を置いて実験を行った。

その結果、直接染料によるウールへの汚染を防止するには、汚染防止剤を用いることによりウール汚染を減少させる効果があることが分かった。

アルカリを使用する反応染料染色ではウールの損傷が生じる。ウールの損傷はアルカリ使用量より染色温度の影響が大きく、染色温度が60℃以下の中温タイプの反応染料が適している。反応染料染色における汚染防止剤の効果は直接染料染色に比べて小さく、羊毛汚染を少なくするには、ウール汚染の少ない染料を選択することが最も重要である。

1. はじめに

最近ポリノジックをはじめ各種レーヨン素材が開発され、この繊維のもつ手触りが好まれ、レーヨン及びこれらの複合化した素材の染色加工が増加している。しかし、これら素材の染色に関する情報は他の繊維のものに比べて極めて少ない。特に、レーヨンの複合化素材は、各種繊維の欠点を相互に補うことで、機能面や感性面において一種独特の繊維素材として期待され、多用される現状となっ

ている。しかしながら、異なった繊維素材を同色に染色するには、レーヨン側と他繊維との色合わせが難しく、特にウールと組み合わせた場合、ウールへのセルロース用染料による汚染等大きな障害が生じてくる。

そこで、ウールとセルロース混紡品を同色で染色するための課題として、セルロース用染料のウールへの汚染を減少させることがあげられる。本研究では、この点を中心に実験を行った。

2. 実験方法

本実験で使用した試料、染料、染色機器および評価方法

(1) 試料

レーヨン糸：マリード40/2、タフセル1/36（東洋紡績）、ジュロン40/2（富士紡績）

繊維素繊維糸：テンセル2/48

ウール糸：梳毛糸2/48

綿布、キュプラ布、ビスコースレーヨン布（いずれも染色堅牢度用添付白布）

(2) 染料

直接染料 Kayarous（日本化薬）
 Cibafix（チバガイギー）
 Optisal（クラリアント）

反応染料 Sumifix Supra（住友化学）
 Cibacron（チバガイギー）

Kayacelon React (日本化薬)

Kayacion (日本化薬)

Drimarene (クラリアント)

(3) 使用試染機

ミニカラー (テクサム技研) 及びカラー
ペット (ニッセン) を用いた。

(4) 染色方法

特記しないかぎり、染料は対象繊維に対
して1% o.w.f.とし、浴比は1:30、昇
温は1℃/分で行った。

(5) 測定方法

1) 染料吸尽率

分光比色計 (日立製) を用いて染色浴
の吸光度を測定し、求めた。

2) 染着性、ウール汚染

染色後の試料を分光光度計 (倉敷紡績
製カラー7) で測色し、下記の式により
最大吸収波長におけるK/S値を求め、セ
ルロースへの染着性とウールへの汚染を
評価した。

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (R: \text{反射率})$$

3) 黄変指数

試料を分光光度計 (倉敷紡績製カラー
7) で測色し、下記の式により黄変指数
YIを求めた。

$$YI = (R_{650} - R_{425}) / R_{550} \times 100 \quad (R: \text{反射率})$$

3. 結果と考察

3-1 各種セルロース系繊維の染色性

セルロース系繊維には綿、麻等の天然繊維
をはじめ、ビスコースレーヨン、キュプラ及
びポリノジックレーヨン等がある。最近の特
に改質、改良したポリノジック繊維が表1に
示すように各紡績会社より市販されている。
代表的なセルロース系繊維の性能を表2示す。

この図からセルロース繊維の染色性は繊維
によってその性質が異なることが分かる。そ

こで、セルロース系繊維の染色性を把握する
ため、7種類のセルロース系繊維を同浴で染
色し (浴比1:20)、その染色性を調べた。染
色条件は下記により行った。

(1) 試料

マリード、タフセル、ジュンロン、テンセル
綿、キュプラ、ビスコースレーヨン

(2) 染色条件

ア. 染料 Kayarous Supra Blue 4BL conc

芒硝 5g/l

温度および時間 90℃ 30分

昇温 50℃~90℃ 30分

イ. 染料 Cibafix Green E-B

芒硝 12.5g/l

温度および時間 95℃ 60分

昇温 30℃~95℃ 25分

ウ. 染料 Cibacron Red C-R

芒硝 40g/l

ソーダ灰 20g/l

温度および時間 60℃ 60分

昇温 40℃~60℃ 30分

表3に示すように直接染料、反応染料染色
ともキュプラのK/S値が最も高く、綿が最も
低い結果となった。ポリノジックレーヨンで
あるマリード、ジュンロン、タフセルやテン
セルはその中間の値を示した。また、テンセ
ル、タフセルと比較してマリード、ジュンロ
ンは高い値を示した。

表1 市販ポリノジック繊維名

メーカー	ブランド
ダイワボウ	ポリノ
富士紡績	ジュンロン
鐘紡	鐘紡コブロン
三菱レイヨン	ハイボラン
日本紡績	日紡ポリノジック
日本レーヨン	日レ・ポリノジック
帝人	ポリコット
東邦レーヨン	トービス M63
東洋紡績	タフセル、マリード

表2 セルロース系繊維の物性³⁾

	ポリノジック	レーヨン	強カスフ	H.W.M.	テンセル	コットン
織度 (d)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
引っ張り強度 (乾) (g/d)	4.50	2.70	3.80	4.20	4.80	2.90
引っ張り強度 (湿) (g/d)	3.50	1.70	2.80	3.00	4.20	3.00
乾湿強力比 (%)	78	63	74	71	88	103
引っ張り伸度 (乾) (%)	12.0	17.0	22.0	14.0	13.0	10.0
引っ張り伸度 (湿) (%)	13.0	20.0	25.0	17.0	18.0	12.0
結節強度 (g/d)	2.30	1.50	1.90	1.80	3.70	2.50
ループ強度 (g/d)	2.30	1.60	2.20	—	—	3.90
5%伸長時湿潤応力 (g/d)	1.20	0.40	0.30	0.80	1.35	0.70
0.5g/d 荷重時湿伸度 (%)	2.50	7.00	9.00	4.00	2.00	5.60
同上 (5%苛性ソーダ後) (%)	3.50	13.00	18.00	9.00	2.20	4.00
5%苛性ソーダ後の湿強度 (g/d)	3.00	1.20	1.40	2.00	4.00	2.60
水膨潤度 (%)	68	87	70	72	—	40
染料吸収度 (%)	76	49	47	—	23	38
平均重合度	500	300	350	400	500	2,500

テンセルは、フジボウ愛媛の測定値による。

これらのことから、レーヨンの種類、銘柄が違っていると染色性が異なり、複合された素材の色合わせがいかに困難なものかを知ることができる。

表3 セルロース繊維の染色性

	K/S 値		
	Kayarous	Cibafix	Cibacron
ジュンロン	5.4	13.1	13.8
マリード	5.8	12.5	15.5
テンセル	4.5	10.7	11.2
タフセル	3.8	12.2	8.9
綿	4.1	5.0	3.5
キュブラ	10.2	22.8	24.8
レーヨン	6.1	13.2	7.4

3-2 染色条件と染料吸尽率との関係

直接染料染色における芒硝使用量の違いによる染色挙動の変化を調べるため、下記条件で染色し、染料吸尽率の変化を調べた。

(1) 試料 マリード、タフセル

(2) 染色条件

染料 Kayarous Supra Blue 4BL conc

芒硝 1.7、3.3、5.0、6.7g/l

温度および時間 90℃ 30分

図1に示すようにマリードは60℃付近で最も吸収が高くなり、それ以降はほぼ一定で平衡となっている。一方、図2に示すようにタフセルの染料吸尽曲線は、90℃で30分染色した状態でも平衡状態に達せず、同じポリノジックレーヨン素材でも銘柄によってその吸尽特性はかなり異なっていることが分かった。

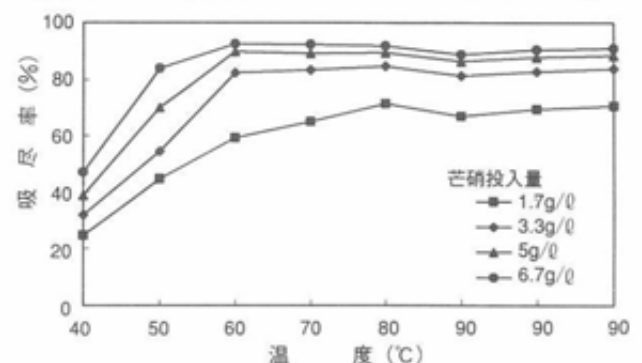


図1 染料吸尽曲線 (マリード)

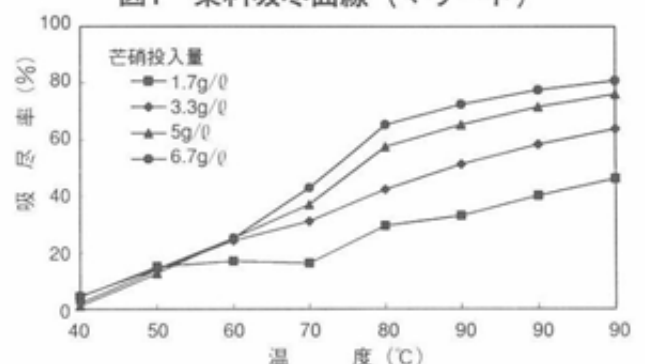


図2 染料吸尽曲線 (タフセル)

また、レーヨンへの染料吸尽は芒硝の濃度に依存し、芒硝を多く投入するほど吸尽率が高くなる。しかし、芒硝を過剰に使用すると染色ムラや染料の凝集が起こるので、注意が必要である。

3-3 直接染料によるレーヨン／ウールの染色

3-3-1 混用比とウール汚染との関係

直接染料によるレーヨン／ウール混紡品の染色は、ウールへの直接染料の汚染が特に問題となる。特に混用比が違ったとき、ウールへの汚染の程度が異なると予想され、染色での色合わせをことのほか難しくする原因と言われている。

そこで、ウールとレーヨンの混用比を変えて、直接染料のウールへの汚染の傾向を調べるため下記の方法で実験した。

(1) 試料 マリード、タフセル

(2) 染色条件

染料 Kayarous Supra Blue 4BL conc

芒硝 3.3g/l

温度および時間 90℃ 30分

昇温 40℃～90℃ 30分

表4に示すようにマリード／ウール、タフセル／ウールともにレーヨンの混用比が小さくなるほどそのK/S値も小さくなり、それとともにウールのK/S値も小さくなって汚染が減少した。しかしながら、レーヨン混用比の

減少の割合どおりにはK/S値は減少しなかった。また、マリードの混用よりタフセルの混用の方がウールへの汚染が大きかった。これは、マリードの方がタフセルより染色性が良いため、染浴の染料濃度が低下し、ウールへの汚染が小さくなったと推察できる。

3-3-2 ウール汚染防止剤の効果

直接染料染色でのウールへの汚染を防止するため、ウール／ナイロン混紡品に用いられるナイロンレジスト剤を羊毛用汚染防止剤として用い、その効果について検討した。レーヨン／ウールの混用比は1：1とした。

(1) 試料 タフセル

(2) 染料

Cibafix Blue E-G

Cibafix Scarlet E-B

Cibafix Yellow E-R

Optisal Red 7B

Optisal Dark Blue GL

Optisal Yellow 2RL

(3) 汚染防止剤

Erional RF (チバガイギー) 2%o.w.f.

(4) 染色条件

芒硝 12.5g/l

温度および時間 100℃ 25分

図3、4に示すとおり、Cibafix及びOptisal染料とも汚染防止剤を使用することにより、K/S値は約半分程度となり、ウールへの汚染

表4 混用比とウール汚染との関係(直接染料)

混用比		K/S 値	
タフセル：ウール		タフセル側	ウール側
10	0	4.8	
8	2	4.5	0.9
6	4	4.1	0.9
5	5	4.5	0.8
4	6	3.7	0.7
2	8	3.0	0.5

混用比		K/S 値	
マリード：ウール		マリード側	ウール側
10	0	4.2	
8	2	4.2	0.6
6	4	3.8	0.6
5	5	3.9	0.6
4	6	3.8	0.5
2	8	3.0	0.4

が大きく減少した。汚染防止剤は直接染料のウールへの汚染を防止する効果があることを示した。

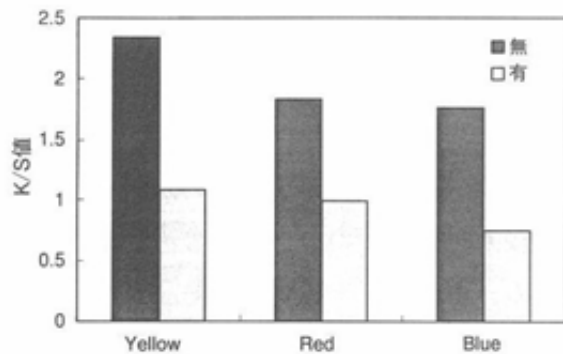


図3 汚染防止剤の効果 (Cibafix)

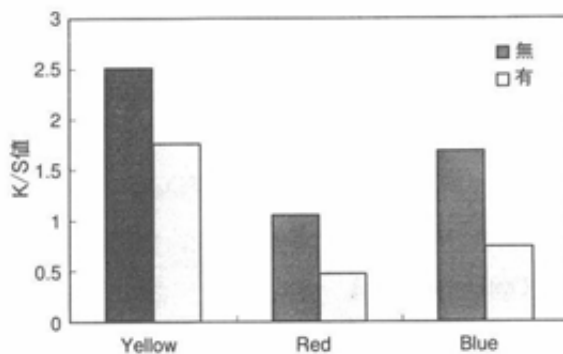


図4 汚染防止剤の効果 (Optisai)

3-4 反応染料によるレーヨン／ウールの染色

3-4-1 アルカリによるウールの強度低下および黄変

表5に市販されている反応染料の反応基及び冠称名について示した。一宮、尾西地区の染色工場ではビニルスルフォンタイプの染料が多く使用されている。この染料はアルカリを用いて染色される。しかし、日本化薬から市販されているKayacelon React染料はアルカリを使用しないで染色できる特徴を持った染料で、ウール／セルロース混紡品の染色には最も適した染料であることはよく知られているが、全ての濃度には対応できないと言われ、濃色にはアルカリを用いる反応染料が利用されている。

このため、ウールとの混紡品の染色においては、アルカリによるウールの損傷が生じるため、適切な温度及びアルカリ使用量を検討する必要がある。そこで、ソーダ灰、芒硝使用量及び温度（40℃及び80℃）を変えて処理

表5 主要反応染料開発の流れと分類

反 応 基	基 本 型			改 良 型			異種2官能型	
		市販	冠称名		市販	冠称名	市販	冠称名
トリアジン	$X1=X2=Cl$	1956	Procion MX	$X1=Cl, X2=OCH_3$	1968	Cibacron Pront	1980	Sumifix Supra
	$X1=Cl, X2=NHR$	1957	Procion Cibacron Kayacion Sumifix H	$X1=Cl, X2=NHR$ 反応基2個	1968	Procion HE Kayacion ES		
				$X1=F, X2=NHR$	1978	Cibacron F Levafix EN		
スルファト エチルスルフォン (ビニルスルフォン)		1957	Remazol Sumifix				1986	Cibacron C
ピリミジン	$X1=X2=X3=Cl$	1960	Drimarene X,Z	$X1=X2=F, X3=Cl$	1970	Levafix EA Drimarene K,R	1988	Levafix

し、ウールの強度及び黄変指数を測定し、ウールへの影響を調べた。

表6に示すように処理温度40℃では、ソー

ダ灰の使用量が増加してもウールの強度への影響は少ない。80℃の条件では、ソーダ灰使用量がわずかでも強度の大幅な低下がみられ、

表6 アルカリおよび芒硝使用量とウールの強度低下

ソーダ灰 投入量 (g/l)	芒硝 投入量 (g/l)	強度低下率 (%)	
		温度	
		40℃	80℃
0	0	0.0	0.4
2.5	0	0.0	14.3
5	0	0.0	19.8
10	0	0.7	23.4
15	0	0.0	30.0
20	0	0.7	29.1
30	0	0.0	27.2
10	0	0.7	23.4
10	5	3.5	22.9
10	10	2.1	20.6
10	20	2.3	19.9
10	30	0.6	15.9

*処理時間 30分
浴比 1:60

使用量の増加に伴って強度は低下するが、ソーダ灰15g/l以上では強度低下はほぼ一定となる結果を示した。また、芒硝は温度が高い条件で使用量を増加させると強度低下を緩和する効果が示された。

温度についてさらに細かく検討すると、図5に示すように60～70℃の間でウールの強度低下は急激に大きくなることが分かり、ソーダ灰使用量より温度条件がウールの損傷への影響が強いことが分かった。

黄変についても同様の傾向がみられ、60℃を超えると急激に黄変が進む傾向を示した(図6)。

このことから、レーヨン/ウールをアルカリを用いる反応染料で染色するには60℃以下

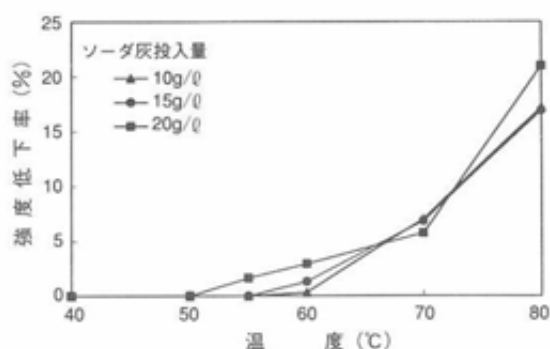


図5 アルカリによるウールの強度低下

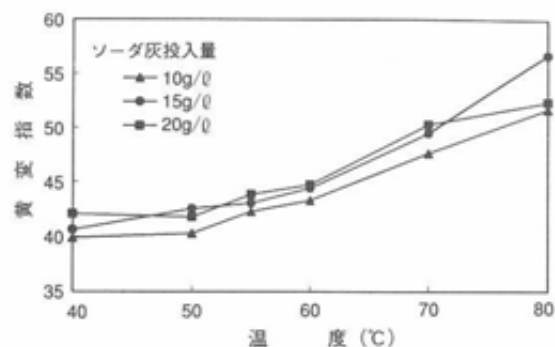


図6 アルカリによるウールの黄変

で染色する必要があると思われる。また、最適染色温度が低い染料は、反応性が高いため、均一に染色するなど取り扱いが難しく、均染性なども考慮に入れるとウール/レーヨン混紡品を反応染料で染色するには50℃前後に最適染色温度を持つような中温タイプの反応染料が適切である。

3-4-2 染料とウール汚染との関係

各種反応染料を用い、レーヨン/ウールを1:1の混用比で染色し、ウールへの汚染を下記条件で染色し、ウール汚染の程度を調べた。なお、各染料とも3原色について行った。

(1) 試料 タフセル

(2) 染色条件

ア. 染料 Sumifix Supra Red 4BNF 150%

Sumifix Supra Yellow 3RF
150% gran

Sumifix Supra Blue BRF 150%
gran

Cibacron Red C-R

Cibacron Yellow C-2R

Cibacron Blue C-R

芒硝 20g/l

温度および時間 60℃ 30分

イ. 染料 Kayacion Red E-88N

Kayacion Yellow ES4R

Kayacion Blue E-NB

芒硝 20g/l

温度および時間 80℃、30分

ウ、染料 Kayacelon React Blue CN-MG

Kayacelon React Red CN-3B

Kayacelon React Yellow CN-ML

芒硝 12.5g/l

温度および時間 100℃、30分

図7に示すようにウールへの汚染の程度は、染料の種類によってかなり異なり、本実験で選択した染料の範囲内では、Cibacron染料で染色を行ったときのウール側のK/S値が、他の染料で染色したときに比べて小さく、汚染が少なかった。また、Kayacelon染料で染色を行ったときのように、同じ種類の染料でも色相が異なることによって汚染の度合いに大きな違いがみられた。以上のことから、各種染料の個別の特性を把握することが非常に重要であることが分かった。

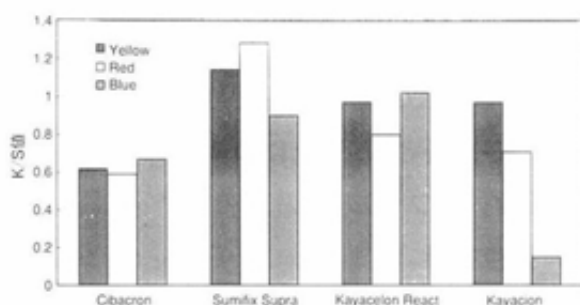


図7 反応染料染色におけるウールへの汚染

3-4-3 反応染料染色によるウール汚染の低減

反応染料染色に汚染防止剤を用いてレーヨン/ウール（混用比1:1）を染色し、汚染防止剤の効果を検討した。

(1) 試料 タフセル

(2) 染料

Sumifix Supra Blue BRF 150% gran

Cibacron Blue C-F

Drimarene Navy K-BNN gran

(3) 染色条件

芒硝 15g/l

温度および時間 60℃ 30分

(4) 汚染防止剤

Erional RF 3% o.w.f.

Erional PWX（チバガイギー） 3% o.w.f.

Nylofixan P liquid（クラリアント） 3% o.w.f.

図8に示すように本実験の範囲では、どの染料で染色した場合においても汚染防止剤の効果は、直接染料染色に比べてあまりみられなかったが、防染剤の種類などなお検討する必要があると思われる。

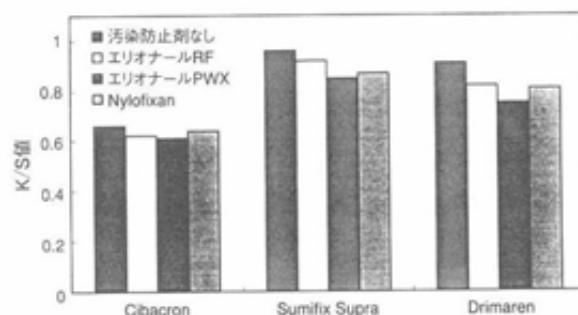


図8 反応染料染色における汚染防止剤の効果

3-4-4 混用比とウールの汚染との関係

レーヨン/ウールを混用比を変えて反応染料で染色し、ウールへの汚染を調べた。

(1) 試料 マリード、タフセル

(2) 染色条件

染料 Cibacron Blue C-R

芒硝 13g/l

ソーダ灰 15g/l

温度および時間 60℃ 30分

表7に示すように直接染料で染色したときと同様、レーヨンの混用比が小さくなるほどウールの汚染も減少した。また、マリードの混紡の方がウールへの汚染が少なかった。

3-4-5 反応染料の酸に対する安定性

レーヨン/ウール混紡品を二浴で染色する

表7 混用比とウール汚染との関係(反応染料)

混用比		K/S 値	
タフセル：ウール		タフセル側	ウール側
8	0	10.57	
6	2	10.11	0.83
4	4	7.58	0.7
2	6	4.92	0.53

混用比		K/S 値	
マリード：ウール		マリード側	ウール側
8	0	8.32	
6	2	8.29	0.48
4	4	7.21	0.48
2	6	6.07	0.38

とき、はじめにレーヨンを染色し、その後ウールを染色する場合、ウールに適用する染料によって染浴のpHが異なる。この時、pHの違いによってレーヨンを染色した染料の変色が起こるかどうかなど確かめるため、次の方法で検討した。

はじめに、反応染料でレーヨン／ウールを染色し、レーヨン側のK/S値を測定した。その後、新浴でウール側を染色するときと同じ条件（染料は使用しない）で処理した後、再びレーヨン側のK/S値を測定して、反応染料の酸に対する安定性を検討した。

(1) 試料 マリード

(2) レーヨンの染色条件

染料 Cibacron Blue C-R

芒硝 13g/l

ソーダ灰 15g/l

温度および時間 60℃ 30分

(2) ウールの染色条件

ア. pH=4

酢酸アンモニウム 3% o.w.f.

酢酸 2% o.w.f.

温度および時間 100℃ 30分

イ. pH=5.7

酢酸 0.64% o.w.f.

芒硝 10% o.w.f.

温度および時間 100℃ 30分

ウ. pH=7.5

酢酸アンモニウム 5% o.w.f.

温度および時間 100℃ 30分

図9に示すようにpH=4、5.7、7.5について行ったがほとんどレーヨンの色相には変化はなく、ウール側の染色条件、特にpHの違いによる影響は認められなかった。

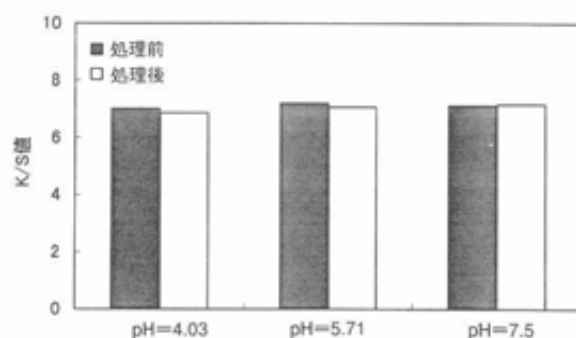


図9 反応染料の酸に対する安定性

4. まとめ

ウール／レーヨンの染色におけるセルロース用染料のウール汚染を中心に検討した。その結果次のことが分かった。

ア. 混用比、素材の影響

直接染料による染色、反応染料による染色ともにレーヨンの混用比が大きくなるほどウールへの汚染が大きく、また、初期吸尽の大きいレーヨンを使用した方がウールへの汚染が減少する。ウール汚染はレーヨン素材の染色性に依存することが分かった。

イ. 直接染料によるレーヨン／ウールの染色

直接染料で染色する場合、汚染防止剤を使用することにより、ウール汚染を防止する効果がある。

ウ. 反応染料によるレーヨン／ウールの染色

レーヨン／ウールのレーヨン側をアルカリを用いる反応染料で染色するには60℃以下で染色できる反応染料を選択

することにより、アルカリによるウールの損傷を最低限にすることができることが分かった。

以上、ウール／レーヨン混紡品の染色上の一部の課題について検討したが、今後とも機会をとらえて、これら素材に関する染色について検討していく予定である。

最後に、この研究に際しご協力をいただき

た関係者各位に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 改森；染色工業，43，P.554～560（1995）
- 2) 今田；テキスタイル&ファッション，13，P.278～286（1996）
- 3) “ニューレーヨンの実際知識”，P.76、85，繊維社