

染色難素材の染色に関する研究 —前処理による染色難素材の染色技術—

森 彬子、柴山幹生

要 旨

アラミド繊維は、高強度・難燃性等の優れた性質を持っているが、難染色性である。この研究では、アラミド繊維の特長である優れた繊維物性を低下させずに、染色性を向上させることを目的として、前処理による易染化について検討した。

前処理方法として(1)有機溶媒法、(2)硫酸法、(3)キャリヤ法、(4)カチオン化法の4つの方法を適用し、分散染料を用いた浸染法及びサーモゾル法による染色試験を行った。

その結果、浸染法においては次の方法が優れていた。

・パラ系アラミド繊維に対しては、①前処理方法；カチオン化、染色温度150℃、②前処理方法；DMSO30%、染色温度150℃、③前処理方法；DMSO30%、染色温度130℃であった。

・メタ系アラミド繊維に対しては、①前処理方法；カチオン化法、染色温度130℃、②前処理方法；カチオン化法、染色温度150℃、③前処理方法；DMSO30%、染色温度150℃であった。

また、サーモゾル法については、今回実施した前処理方法では染色性の向上に顕著な効果は認められなかった。

1. はじめに

アラミド繊維に代表されるスーパー繊維の技術進歩はめざましく、各種の新しい繊維が次々に開発されている。最も早く開発されたアラミド繊維は、コストと性能のバランスがよいため、生産量が最も多いスーパー繊維である。しかし、アラミド繊維を衣料やインテリア用途として考えた場合には、難染色性という課題を解決しなければならない。

この研究では、アラミド繊維を染色するための各種の前処理条件と染色性及び繊維物性との関連について調べた。

2. 実験方法

2. 1 試料及び染料

(1)試料

- 1)パラ系アラミド繊維紡績糸 1/30
- 2)メタ系アラミド繊維紡績糸 1/30
- 3)パラ系アラミド繊維 フィラメント糸150D
- 4)パラ系アラミド繊維織物
(混率：パラ系100%、経：2/50・緯：2/60、組織：2/1斜紋織、重量：238 g/m²)
- 5)メタ系アラミド繊維織物
(混率：メタ系95%・パラ系5%、経緯：2/60、組織：2/1斜紋織、重量：210 g/m²)
上記1)～5)の試料は、帝人㈱より提供。

(2)染料

- 分散染料：赤 C.I.Disperse Red 146
(アゾ系)
青 C.I.Disperse Blue 56
(アントラキノン系)

2.2 前処理方法

(1)有機溶媒法

- 1) ジメチルスルホキシド (DMSO：試薬特級、溶液濃度：100%、80%、50%、30%、5%、70℃×30分)
- 2) ジメチルホルムアミド (DMF：試薬特級、溶液濃度：100%、70℃×30分)
- 3) アセトフェノン (AP：試薬特級、溶液濃度：100%、70℃×30分)

(2)硫酸法

硫酸 (試薬特級、溶液濃度：100%、80%、50%、30%、70℃×30分)

(3)キャリア法

- 1) オルトフェニルフェノール (OPP：工業用、10%owf、70℃×30分)
- 2) メチルナフタレン (MN：工業用、10%owf、70℃×30分)
- 3) トリクロルベンゼン (TB：工業用、10%owf、70℃×30分)
- 4) 芳香族誘導体ポリオキシクロールフェニールエーテル (POFE：工業用、10%owf、70℃×30分)

(4)カチオン化法

カチオン化剤 (工業用、第4級アンモニウム塩化合物、10%owf、70℃×30分)

2.3 染色試験

(1)浸染法

試験機：ミニカラー試染機

(テクサム技研株式会社製)

染色条件

- ①分散染料Red・Blueを濃度3%owf、浴比1：30で未処理試料を染色。
(100℃×30分、130℃×30分、150℃×30分、180℃×30分、200℃×30分)
- ②分散染料Red・Blueを濃度3%owf、浴比1：30で前処理試料を染色。
(130℃×30分、150℃×30分)

(2)サーモゾル染色法

試験機：堅型パッダー、ヒートセット機
(辻井染機工業株式会社製)

染色条件：分散染料Blueを染料濃度1%溶液、ノニオン系染料溶解剤3g/ℓ、尿素20g/ℓ、糊剤10g/ℓで染料糊を調整、180℃×3分・200℃×3分で乾熱処理

2.4 結晶化度及び繊維物性の測定方法

(1)広角X線回折

試験機：X線回折装置

(島津製作所株式会社製)

測定法：標準広角測定

測定条件：電圧40KV、電流30mA、

ゴニオメータ測角範囲 5°～40° (2θ)

結晶化度 $X_c\% = 100\% \times (K_1 / (1 + K_2 \times (I_a/I_c)))$

K_1 , K_2 は定数 ($K_1=K_2=1$ とする)、 I_a は5°～40° (2θ) の範囲で検出されるハローピーク強度で非晶質成分の積分値であり、 I_c は、5°～40° (2θ) の範囲で検出される各ピーク強度積分値の和 (結晶成分) である。

(2)強力・伸度測定

試験機：オートグラフ引張試験機

(定速伸張形、島津製作所株式会社製)

測定法：JIS L 1015 化学繊維ステープル

試験・強力伸度試験方法準用

JIS L 1013 化学繊維フィラメン

ト試験・強力伸度試験方法準用

測定条件：

試料長200mm、引張速度200mm/min

3. 結果と考察

3. 1 前処理方法が強力伸度にあたえる影響

各前処理を行った、パラ系アラミド繊維(150D)の強力伸度の測定結果を図1、図2に示す。

(1)有機溶媒前処理法

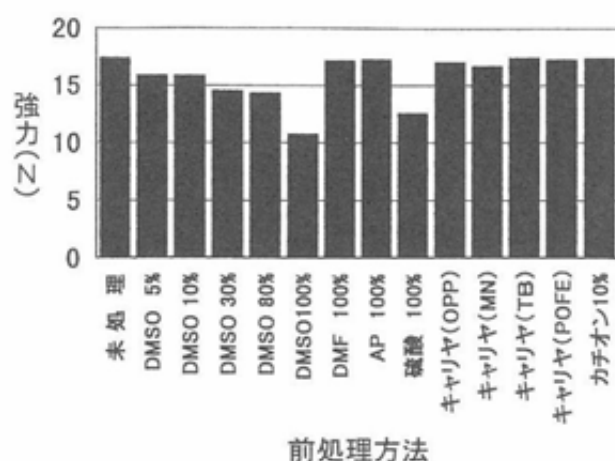


図1 前処理方法と強力の関係(試料:パラ系150D)

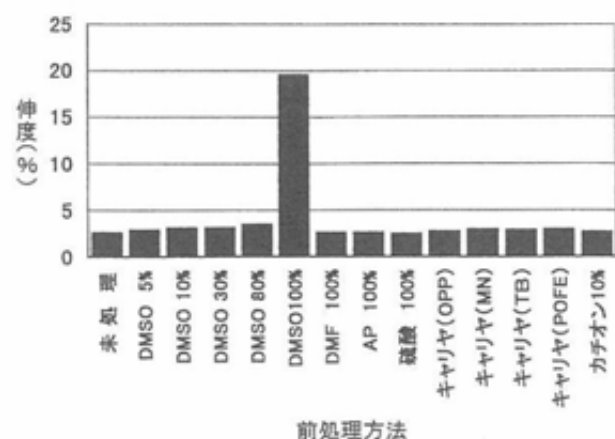


図2 前処理方法と伸度の関係(試料:パラ系150D)

図1、図2に示すように、DMSO処理は濃度の上昇に伴い強力が低下し、濃度100%では未処理系の62%に低下した。また、同処理の伸度は、濃度5%から30%までは未処理と同程度であったが、濃度100%で急激に大きくなり、未処理に対して7.25倍であった。

DMF (ジメチルホルムアミド)、AP (アセトフェノン) による前処理では未処理系に対し、強力・伸度ともほとんど変化がなかった。

(2)硫酸前処理法

溶液濃度100%前処理では、未処理系の強度の72%に強力が低下したが、伸度への影響はほとんどなかった。

(3)キャリア及びカチオン化前処理法

キャリアMN (メチルナフタレン) で強力が4%低下したが、それ以外のキャリア及びカチオン化の各前処理では未処理系に対し強力伸度ともほとんど変化がなかった。

3. 2 染色条件の検討

(1)浸染法による試験結果

1) 未処理での染色性

図3、図4に示すように、アントラキノン系分散染料(青)、アゾ系分散染料(赤)のいずれもパラ系よりも、メタ系の方が染まりやすかった。

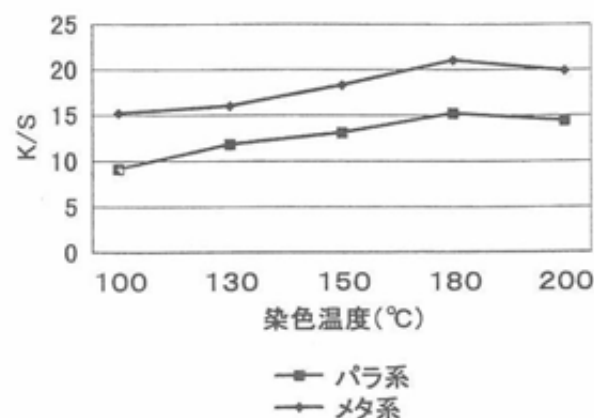


図3 未処理アラミド繊維の染色温度と染色性(試料:パラ系・メタ系、各温度×30分、Blue3%owf)

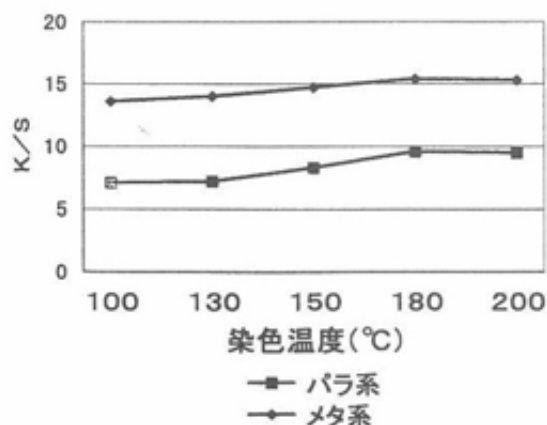


図4 未処理アラミド繊維の染色温度と染色性 (試料:パラ系・メタ系、各温度×30分、Red3%owf)

染色温度の影響で見ると、図3に示すようにアントラキノン系分散染料（青）は、パラ系メタ系いずれも温度の上昇に伴いK/S値が高くなり、180℃でピークを示し、200℃ではやや低下した。180℃でのK/S値はパラ系15.2、メタ系21であった。

図4から、アゾ系分散染料（赤）は、アントラキノン系分散染料（青）と比較して、温度上昇による染色性への影響が小さいためK/S値が低く、ピーク値はパラ系で9.6、メタ系で15.4であった。

2) 前処理方法による染色性の違い

①有機溶媒前処理法

図5、図6に示すように、DMSO、DMF、AP各100%での前処理に対してメタ系では染色性の向上はいずれも認められなかった。一方

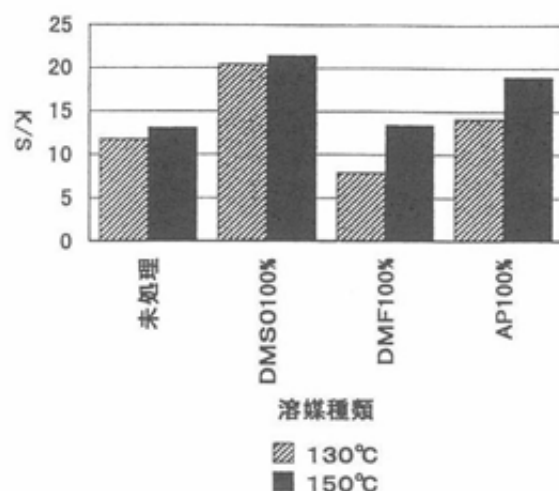


図5 有機溶媒前処理と染色性(パラ系、Blue3%owf)

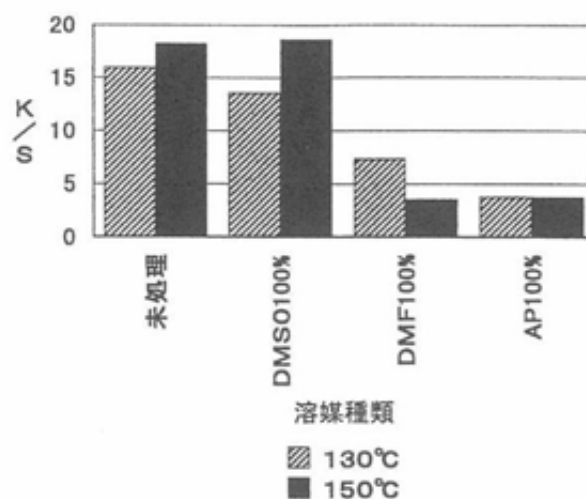


図6 有機溶媒前処理と染色性(メタ系、Blue3%owf)

パラ系ではDMSO及びAP前処理で染色性の向上が認められ、DMSO100%前処理、染色温度150℃で最も効果があり、未処理K/S値13.1に対し21.5に著しく向上した。

そこでDMSOについて、その濃度の影響を調べるために濃度を5～100%に変化させ、パラ系・メタ系に対してそれぞれ染色温度150℃、Blue染料3%owfで染色したときのK/S値

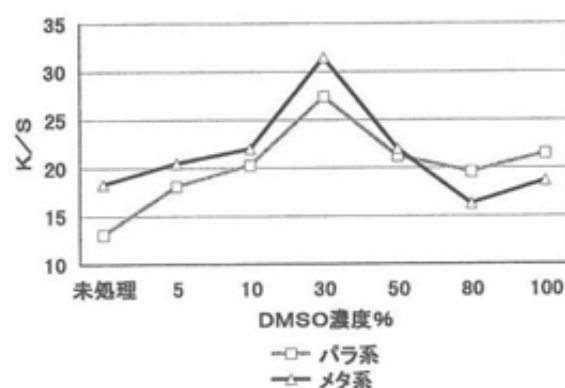


図7 DMSO前処理の染色性 (試料:パラ系・メタ系、150℃×30分、Blue染料3%owf)

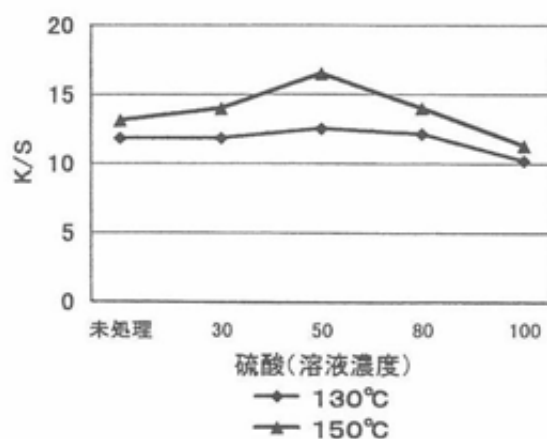


図8 硫酸前処理の染色性 (パラ系、各温度×30分、Blue 3 %owf)

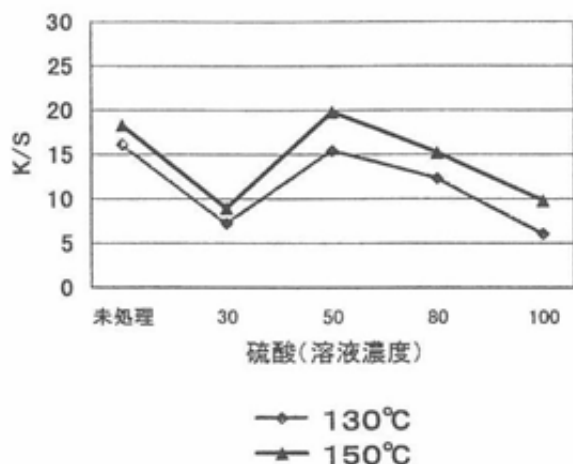


図9 硫酸前処理の染色性
(メタ系、各温度×30分、Red 3 %owf)

を、図7に示す。

パラ系・メタ系ともほぼ同様の挙動を示し、DMSO濃度30%前処理でピークを示した。

パラ系では、未処理のK/S値13.1に対し、ピークのK/S値27.4、またメタ系では未処理のK/S値18.3に対してピークのK/S値31.5であった。

②硫酸前処理法

図8、図9に前処理時の硫酸濃度及び浸染時の染色温度の変化に対するK/S値を示す。

パラ系、メタ系とも染色温度150°Cの方が染色温度130°CよりもK/S値が高い。一方、前処理時の硫酸濃度については、いずれの場合も硫酸濃度50%でK/S値がピークを示すものの、メタ系では未処理に対して、K/S値の低下がみられるなど全般に硫酸前処理法による染色性の向上効果は乏しい。

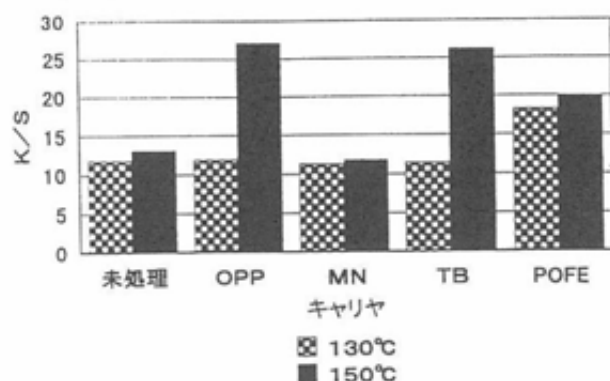


図10 キャリヤ前処理の染色性
(試料:パラ系150D、各温度×30分、Blue3%owf)

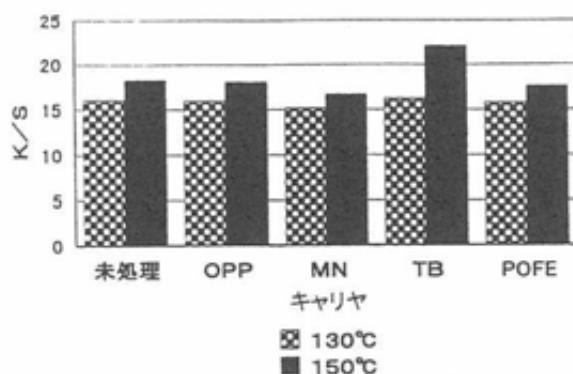


図11 キャリヤ前処理の染色性
(試料:メタ系1/30、各温度×30分、Red3%owf)

パラ系において最も効果があったのは、硫酸濃度50%、染色温度150°Cのときで、未処理のK/S値13.1に対してK/S値16.5であった。

③キャリヤ前処理法

図10、図11に示すようにOPP (オルトフェニールフェノール)、MN (メチルナフタレン)、TB (トリクロルベンゼン)、POFE (芳香族誘導体) の4種類のキャリヤのうち、染色性の向上効果が認められたものは、染色温度の影響があるものの、パラ系においては、OPP、TB、及びPOFE、また、メタ系においてはTBであった。

これらのうち、染色温度の影響を見てみると、POFEは染色温度130°Cと同150°Cではほとんど差がなく、染色温度150°Cの場合、未処理のK/S値13.1に対し、K/S値は19.9であった。

一方パラ系OPP及びTB、メタ系TBは染色温度の影響が大きく、染色温度130°Cでは未処理とほとんど変わらなかったが、染色温度150°Cで、パラ系OPPでは未処理K/S値13.1に対し、150°C K/S値27.1、同じくパラ系TBでは未処理K/S値13.1に対し、150°C K/S値26.2、またメタ系TBでは未処理18.3に対し、150°C K/S値22.1と、染色性が向上し、特にパラ系においては染色温度の上昇による効果が著しかった。

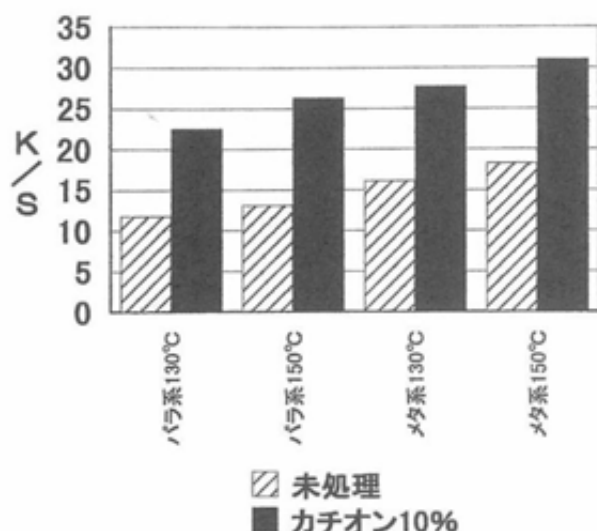


図12 カチオン化処理の染色性
(各温度×30分、Blue染料 3 %owf)

④カチオン化前処理法

第4級アンモニウム塩化合物によるカチオン化前処理を行った試料について、染色温度130℃及び150℃で染色し、その染色性向上効果を調べた。

図12に示すように、パラ系・染色温度130℃においては、未処理のK/S値11.8に対し、カチオン化処理後K/S値で22.5、また染色温度150℃においては、未処理のK/S値13.1に対し、処理後はK/S値26.3となり染色性の大幅な向上が認められた。

メタ系については、染色温度130℃においては、未処理のK/S値16.1に対し、カチオン化処理後K/S値で27.7、また染色温度150℃においては、未処理のK/S値18.8に対し、処理後はK/S値31.3となり、パラ系よりもさらに染色性の向上が認められた。

3) 前処理による染色性向上効果の比較

図13に、今回適用した各前処理法から、染色性向上効果が顕著であった前処理を選んで示す。パラ系については、キャリアOPP-染色温度150℃、キャリアTB-染色温度150℃、DMSO30%-染色温度130℃及び150℃、カチオン化-染色温度150℃がほぼ同等で染色性

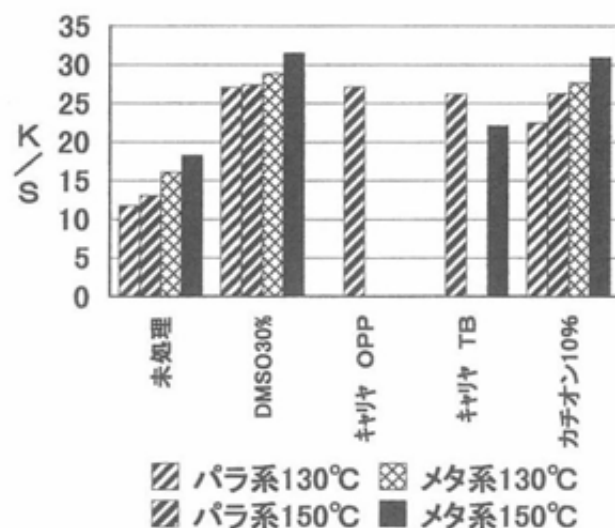


図13 前処理による染色性向上効果の比較
(各温度×30分、Blue染料 3 %owf)

が優れており、K/S値は、26.0～27.4であった。

同様に、メタ系については、染色温度130℃においてDMSO30%処理でK/S値28.9、カチオン化処理でK/S値27.7、また染色温度150℃においては、DMSO30%処理でK/S値31.5、カチオン化処理でK/S値31.1であった。

4) 染色温度と強力伸度の関係

図14、図15に、未処理のパラ系アラミド繊維(150D)に対する染色温度による強力と伸度の測定結果を示す。強力は、未染色原糸17.4Nに対し、温度130℃で11.5%減少した。温度150℃及び180℃については温度130℃と同様であったが、温度200℃においては更に減少し17.7%であった。

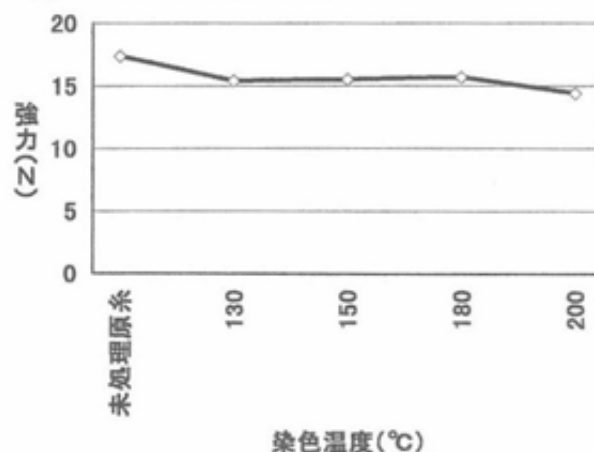


図14 染色温度による強力変化
(パラ系150D、未処理に各温度×30分、Blue3%owf)

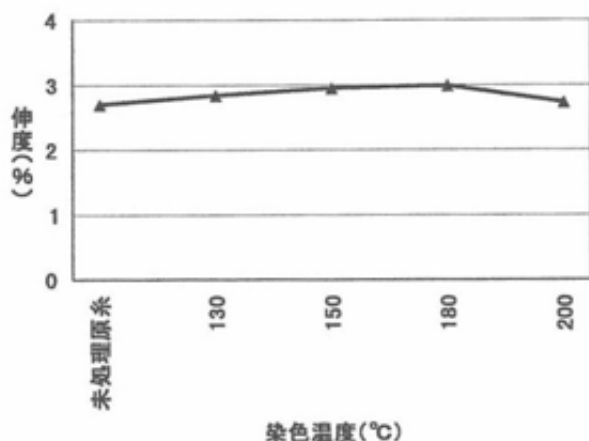


図15 染色温度による伸度変化
(試料:パラ系150D, 未処理に各温度X30分、Blue3%owf)

伸度については、未処理2.7%に対し、温度の上昇に伴い若干増加し、温度180℃でピークを示し、2.99%であった。

5) 結晶化度と染色性の関係

①結晶化度の測定結果

前処理によるアラミド繊維の構造への影響を調べるため、広角X線回折で、結晶化度の

測定及びX線画像を撮影した。その結果を表1、写真1～6に示す。

a. パラ系：写真1～3に未処理とDMSO前処理したパラ系のX線画像を示す。

DMSO100%前処理を行うと未処理46.8%から43.9%に結晶化度が減少した。それ以外の前処理は、未処理と比較して47～49%の範囲で、僅かに結晶化度が増加した。

b. メタ系：写真4～6に未処理とDMSO前処理したメタ系のX線画像を示す。

未処理の結晶化度40.9%がDMSO50%処理で33.6%、硫酸80%の前処理で35.5%に減少した。逆に、DMSO100%処理では、51.4%と結晶化度が高くなった。

他の前処理では、未処理よりも結晶化度がやや大きくなる結果となった。

②結晶化度と染色性

表1及び図16、図17の結果から、メタ系パ

パラ系アラミド繊維の広角X線画像

(写真1：未処理、写真2：DMSO100%、写真3：DMSO50%、いずれも未染色)

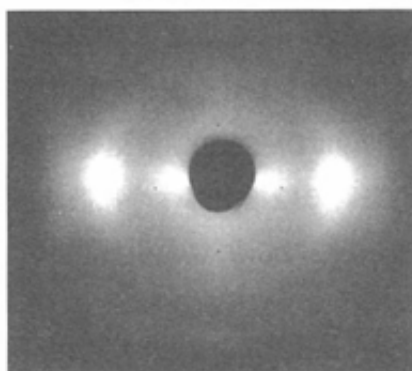


写真1

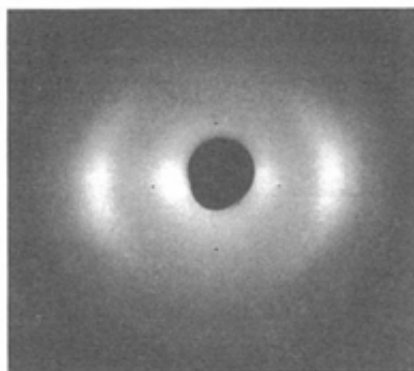


写真2

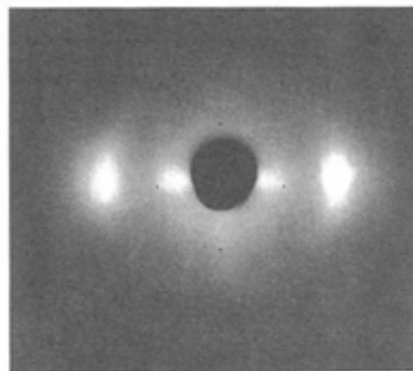


写真3

メタ系アラミド繊維の広角X線画像

(写真4：未処理、写真5：DMSO100%、写真6：DMSO50%、いずれも未染色)

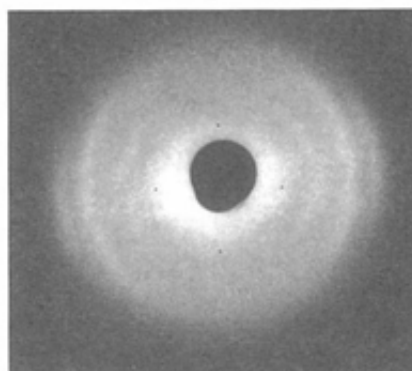


写真4

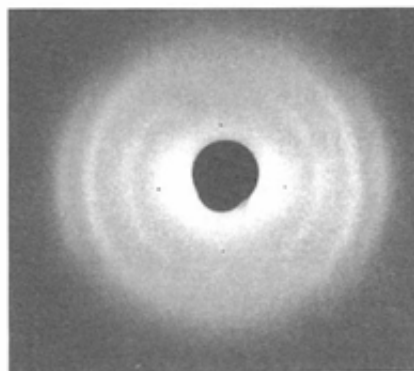


写真5

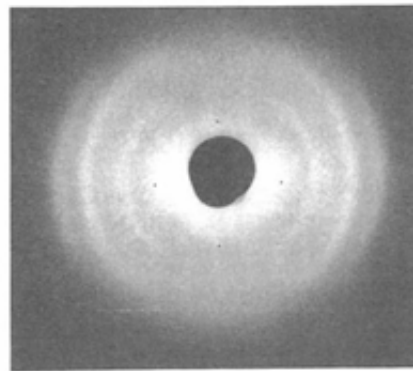
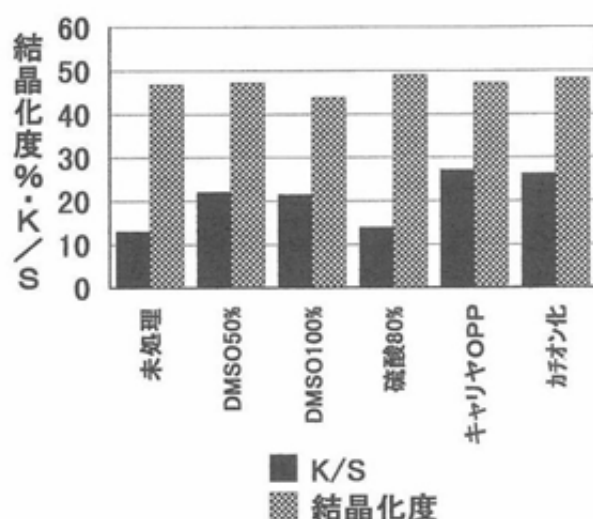
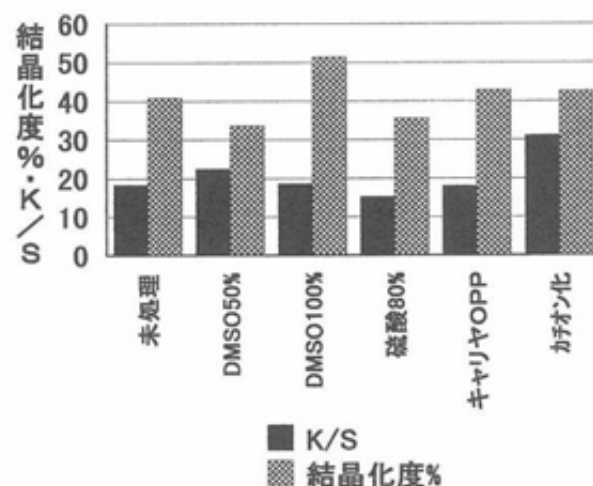


写真6

表1 広角X線回折によるDMSO前処理試料の結晶化度測定結果

パラ系アラミド繊維			メタ系アラミド繊維		
前処理	写真	結晶化度	前処理	写真	結晶化度
未処理	1	46.8%	未処理	4	40.9%
DMSO 50%	3	47.2%	DMSO 50%	6	33.6%
DMSO100%	2	43.9%	DMSO100%	5	51.4%
硫酸80%		49.0%	硫酸80%		35.5%
キャリアTB		47.2%	キャリアTB		42.9%
カチオン化		48.2%	カチオン化		42.5%

図16 前処理の結晶化度と染色性の関係
(試料：パラ系150D、各前処理)図17 前処理の結晶化度と染色性の関係
(試料：メタ系1/30、各前処理)

ラ系とも硫酸処理以外は、前処理で染色性は向上するが、結晶化度の大小で染色性の良否を決めることはできないことが分かった。

この研究に使用したアラミド繊維は、表2に示すポリエステル (PET)、綿及びラミーよりも、結晶化度が低いことが分かる。しかし、

表2 代表的な繊維の結晶化度

繊維	結晶化度 (%)
木綿	60
ラミー	50
レーヨン	40
羊毛	25
絹	30
アクリル	25
ポリエステル	55

染色試験では、結晶化度が低いアラミド繊維が未処理では難染色性であり、前処理を行うことで染色性を向上できる。

写真1～6のX線画像の結果では、パラ系もメタ系も未処理に比較してDMSOの前処理で結晶構造が変化している。

これらのことから、アラミド繊維に前処理を行うことで、その難染色性の要因と考えられる、微細構造が変化したものと考えられる。

6) 繊維内部への染料拡散状態の観察

写真7～9にメタ系アラミド繊維へのBlue染料の拡散状態を示す繊維断面観察の結果を示す。写真7は未処理のメタ系アラミド繊維の染色断面写真、写真8はカチオン化処理の染色断面写真、写真9はDMSO30%前処理の染色断面写真で、染料の繊維内部への拡散状態を見たものである。(3%owf, 染色温度150℃)

染料の拡散状態を示す顕微鏡による繊維の断面写真

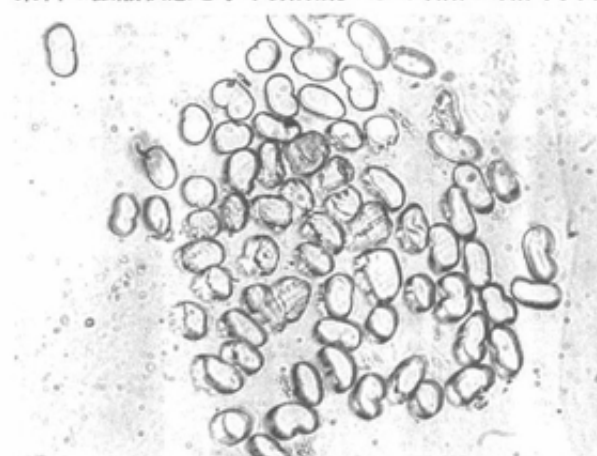


写真7：メタ系未処理

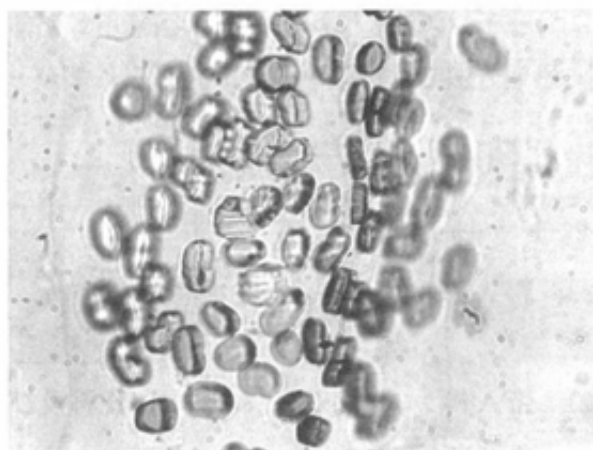


写真8：メタ系カチオン化前処理

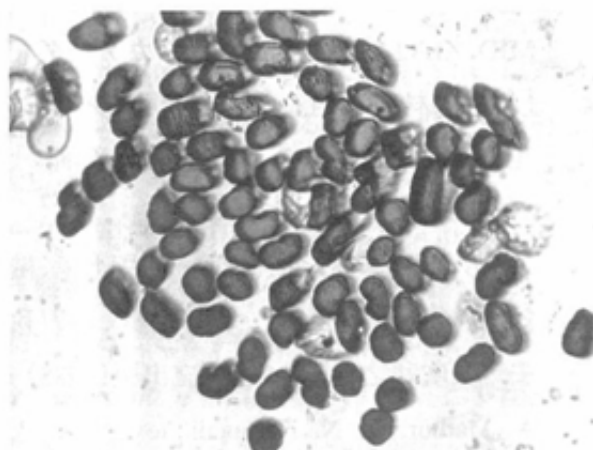


写真9：メタ系DMSO30%前処理

a. 最も染料拡散の効果があつた前処理は、DMSO処理であつた。未処理やカチオン化処理に比べると、DMSO処理は繊維の内部まで染料が浸透していることがわかる。

b. カチオン化された繊維にはその中心部に亀裂が入り、そこに染料が浸透染着していることが認められた。

c. 未処理の繊維には、繊維断面の外層に薄く不均一にBlue染料が付着している状態が観察された。

3) 前処理方法の総合的検討

今回適用した分散染料による浸染において、アラミド繊維の繊維物性を低下させずに染色性を向上させる前処理方法を次により総合的に検討した。

①前処理による染色性の向上効果及び繊維

への染料の固着・浸透性、②前処理による強力の低下、③染色温度による強力の低下。

その結果、下記条件での前処理方法が優れていた。

(なお、キャリヤOPP—染色温度150℃、キャリヤTB—染色温度150℃については、K/S値が高く、強力低下も少なかったが、評価条件①の染料の固着性に問題があり、キャリヤで前処理すると繊維の表面に分散染料がターリングを生じ、手指に染料が粘着する現象を生じたため実用性を考えて除外した。)

a. パラ系アラミド繊維に対しては

(1)前処理方法 カチオン化、
染色温度150℃

(2)前処理方法 DMSO30%、
染色温度150℃

(3)前処理方法 DMSO30%、
染色温度130℃

b. メタ系アラミド繊維に対しては

(1)前処理方法 カチオン化法、
染色温度130℃

(2)前処理方法 カチオン化法、
染色温度150℃

(3)前処理方法 DMSO30%、
染色温度150℃

(2)サーモゾル法による染色試験結果

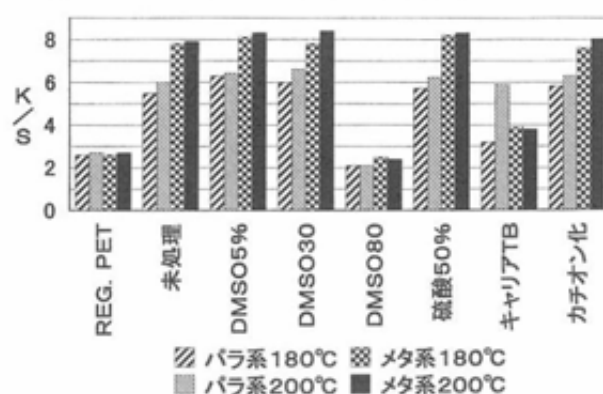


図18 サーモゾル法による染色試験結果
(試料:パラ系及びメタ系の繊維、Blue染料1%溶液濃度)

図18にサーモゾル染色法による試験結果を示す。

今回適用した4種類の前処理方法では、顕著な染色性の向上は認められなかった。

DMSO前処理で若干の染色性向上が認められ、パラ系200℃染色においては未処理のK/S値6に対して6.6、またメタ系200℃染色においては、パラ系よりもやや向上し、未処理K/S値2.7に対して、K/S値8.4であった。

4. おわりに

アラミド繊維に分散染料を用いて、4種類の前処理による染色試験をした結果、強力を低下させずに染色性を向上させる前処理条件は次の通りであった。

(1)浸染においては、有効な前処理方法及び染色温度を見いだすことができた。

1)パラ系アラミド繊維に対しては、①前処理方法；カチオン化、染色温度150℃、②前処理方法；DMSO30%、染色温度150℃、③前処理方法；DMSO30%、染色温度130℃であった。

2)メタ系アラミド繊維に対しては、①前処理方法；カチオン化法、染色温度130℃、②前処理方法；カチオン化法、染色温度150℃、③前処理方法；DMSO30%、染色温度150℃であった。

(2)サーモゾル法については、今回適用した前処理方法では顕著な効果は認められなかった。

参考文献

- 1) 帝人(株)：Technora® 技術資料及びカタログ
- 2) 帝人(株)：コーネックス® 技術資料及びカタログ
- 3) DUPONT TORAY KEVLAR, LTD:ARAMID KEVLAR 技術資料及びカタログ
- 4) 「新繊維材料入門」 宮本武明・本宮達也 著、p3、p64～72、日刊工業新聞社（1992）
- 5) 「高分子新素材・高強度・高弾性率繊維」 高分子学会編 太田利彦・功刀利夫・矢吹和之著、p. 64、共立出版（1988）
- 6) A. Mathur, A. N. Netravali ; text, Res., J., 66, NO.4, (1996) Mechanical Property Modification of Aramid Fibers
- 7) 「分散染料のすべて」日本染色新聞社編、p60、p90、日本染色新聞社（1975）
- 8) 特開昭 61-275487
- 9) 特開昭 61-47883
- 10) 特開昭 63-190085
- 11) 特開昭 63-30318
- 12) 特開昭 63-6185
- 13) 特開平 4-289279
- 14) 特開平 5-209372
- 15) 特開平 8-60534