

# 紫外線を用いた繊維および染料の表面処理による染着挙動

堂ノ脇 靖巳\*1

## Dyeing Behavior by Ultraviolet Surface Treatment of both Fibers and Dyestuff

Kiyoshi Donowaki

繊維に機能性材料を加工する際に、その固着は長期の使用でも機能を維持できるような堅牢性を保つ上で、重要な検討事項である。本研究では、繊維のみならず機能性材料の両方を改質制御することで、固着の向上を図った。これらの改質方法は、エキシマランプ（172 nm）を用いた紫外線で行い、繊維と染料との固着である染着挙動を調査したので報告する。

### 1 はじめに

機能性材料は多くの用途(例えば、色彩付与、紫外線カット等)のために開発され、繊維に固着されており、この機能保持(堅牢性)は重要な検討事項である。この問題の解決策として、機能性材料を繊維と強固に固着できるような分子設計・合成をしたり、繊維の改質<sup>1)</sup>によって繊維-機能性材料間の固着(相互作用)を高めている。事前の研究で行ったベンゾトリアゾール系紫外線(UV)カット剤(図1)によるポリアミド繊維(ナイロン、毛、絹)の機能化について紹介する。ここでは、**1**と、**1**にスルホン酸を導入した**2**を既報に従ってウェットプロセスで合成し<sup>2)</sup>、これらを各種ポリアミド繊維に固着して洗濯耐久性を検討した。この結果を図2に示す。全体的に**1**よりも**2**のUVカット率が高いことから機能性材料の改質効果が大きいと言える。また、繊維の種類で比較すると、それぞれのUVカット率、および**1**から**2**へ改質した効果が大きく異なることが明らかとなった。これらの結果から、機能保持を図るためには機能性材料の改質だけでなく、繊維の種類によっても制御できることが示唆され、「機能性材料および繊維の両方を改質制御することで機能保持をコントロールできる」という仮説を立てた。

一方、筆者は環境配慮型の加工技術として、ドライプロセスの取り組みを行っている<sup>3)</sup>。表1に機能保持におけるドライプロセスとウェットプロセスの比較<sup>4)</sup>を示す。ドライプロセスはUV、コロナ、プラズマ、電子線、火炎処理など様々な手法と用途が開発されており、乾燥工程が必要なく、簡便に処理できる利点がある。しかし、ウェットプロセスよりも材料の組合せ

毎に処理条件が異なり、固着する能力が未知数であるため、多くの知見を蓄積することは重要な研究課題であると考えられる。

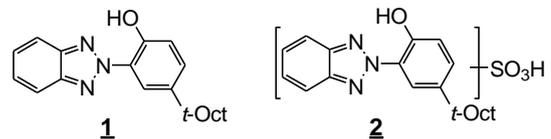


図1 事前検討した紫外線(UV)カット剤

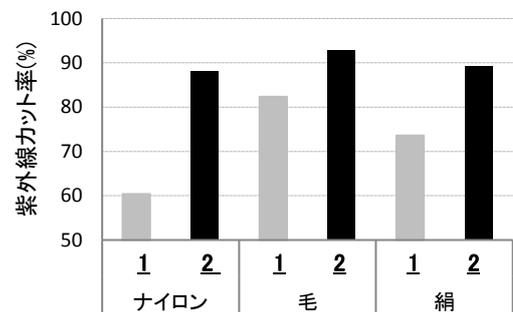


図2 UVカット剤 (**1**, **2**) とポリアミド繊維の固着

表1 ドライプロセスとウェットプロセスの比較<sup>4)</sup>

	ドライプロセス	ウェットプロセス
手法	紫外線、コロナ、プラズマ、電子線、放射線、火炎処理 等	薬品処理、プライマー処理、コーティング、電着、グラフト 等
利点	・乾燥工程なし ・不純物や不要物なし ・軽量化	・従来法で実績が多い ・大量生産向き
欠点	材料組合せ、処理条件、接着強度が未知数	・乾燥工程が必要 ・廃液・VOC処理 等

そこで、本研究では改質手法として簡便に処理でき

\*1 化学繊維研究所

るエキシマランプ (172 nm)<sup>1), 5), 6)</sup>に着目し, 上記した仮説の実証を行うと共に, 濃染化において最適な改質条件を明らかにすることを目的として取り組んだ。

## 2 実験方法

### 2-1 材料の選定

繊維は反応性が乏しいポリプロピレン布 (PP) ((株) 色染社) およびポリエステル布 (PET) ((一財) 日本規格協会 JIS L 0803 準拠 試験用添付白布) を用い, 染料には図3に示すようにアントラキノン系塩基性染料で疎水性が異なる1,4-ジアミノアントラキノン **3** (東京化成工業 (株)) と Oil blue N **4** (SIGMA-ALDRICH®) を用いた。

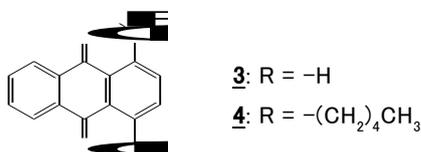


図3 検討した染料の分子構造

### 2-2 紫外線照射

紫外線照射装置は浜松ホトニクス (株) 製小型エキシマランプ光源 EX-mini (波長 172 nm, 照射強度 50 mW/cm<sup>2</sup>以上) を用い, ランプからサンプル表面間距離が 3 mm で, 任意の時間, 照射を行った。このとき, 表面を均一に照射できるようにサンプルを固定するために, 繊維両端にスライドガラスを置いた。

### 2-3 染色方法

アセトンに 0.5 %owf の染料と 5 %owf 酢酸を溶解させ, PP または PET を完全に浸漬する浸染法で, 1 時間, 60 °C で振盪させて染色した。その後, 水洗を行い, 自然乾燥させた。

### 2-4 染色評価

染色の評価は日本電色工業 (株) 製色差計 NF-333 を用いて, 未処理の PP または PET を標準とした色差値 ΔE\* を測定し, 淡色から濃色までを複数段階に分割して評価した。

### 2-5 表面分析

赤外分光光度計 (IR) はサーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製 Nicolet 6700 を用いて全反射測定 (ATR) 法にて行った。X線光電子分析装置 (XPS) は (株) 島津製作所製 ESCA-3400 にて測定した。

## 3 結果と考察

### 3-1 繊維の改質

表 2 に XPS の結果から求めた酸素 (O) と炭素 (C) の比 O/C を示すが, PP, PET とも 5 分の紫外線照射で 1.4~1.5 倍の酸素量の増加が観測できた。また図 4 には PP の照射時間毎の IR スペクトルを示すが, 1 分以上の照射で 1600, 3000 cm<sup>-1</sup> 付近のピークが観測でき, このことから繊維表面にカルボニル基, 水酸基の導入が示された<sup>7)</sup>。

表 2 繊維表面改質による XPS の O/C 比変化

	PP	PET
0min (未処理)	0.109	0.293
5min 処理	0.148	0.462

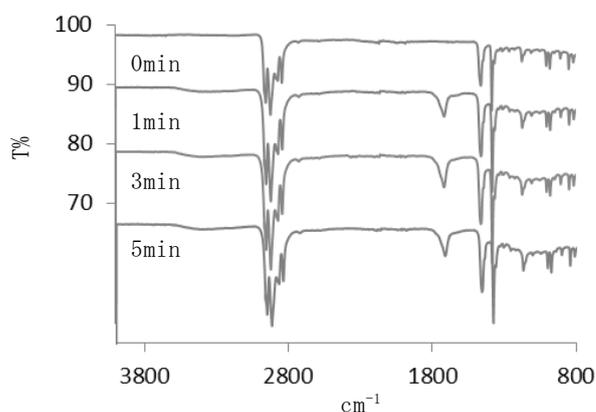


図 4 表面改質した PP の IR スペクトル変化

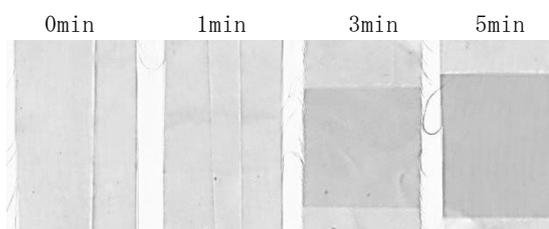


図 5 PET の照射時間に対する **3** の染色挙動

これらの改質した繊維と未処理の染料を用いて染色試験を実施した。代表例として **3** で染色した PET を図 5 に示す。0 分 (未処理) および 1 分処理では染色は見られなかったが, 3 分以上では染色でき, 5 分では濃染化され, 紫外線照射の表面改質による染色効果が示された。また 3 分, 5 分処理を染色した PET はサ

ンプル両端が防染された。これは照射時にサンプルを固定するためのスライドガラスが原因である。スライドガラスは 400 nm 以下の紫外線を透過しないことから、この染色結果は紫外線表面改質による染着であると言える。

### 3-2 繊維および染料改質による染着

染料の改質も紫外線照射時間を変化させてサンプルを作製し、上記と同様に処理時間を変化させた繊維との染着性を評価した。これらの結果を図6に示す。染料の処理時間を横軸に、繊維の処理時間を縦軸にし、淡色から濃色までを4段階で表した等高線を示す。この結果から、疎水性が異なる**3**と**4**では濃染化できる改質条件が大きく異なることが示された。

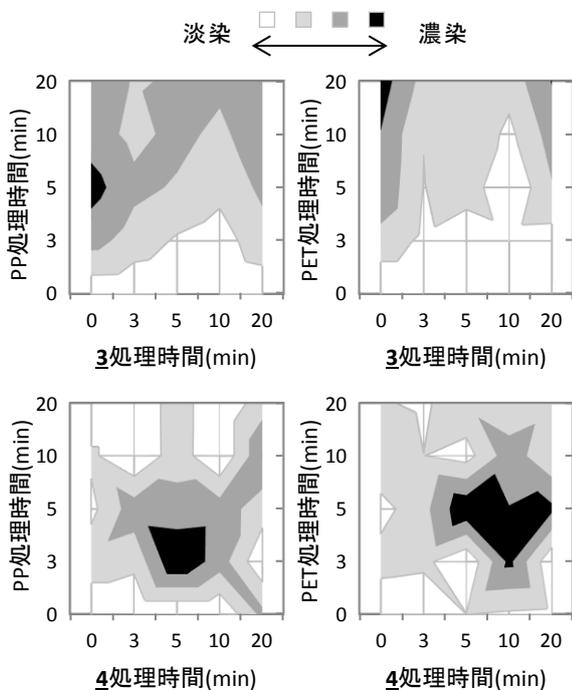


図6 染料**3**、**4**を用いたPPとPETの染色等高線

**3**では染料の改質効果はなく、繊維の改質にて染着量が向上した。PPが5分処理、PETが20分で最も濃染化でき、繊維の種類によって改質条件が異なることも示された。20分以上照射すると繊維の溶融が観られたため実施しなかったが、PPでは5分以上行っても染着性が低下し、より長く紫外線照射を行えば良い訳ではないことが示され、濃染化に最適な照射時間があることが明らかとなった。これは繊維の改質によってカルボニル基や水酸基を導入して繊維表面がアニオン化されるが、カチオン性のアミノ基を有する**3**と相互作用し

易い最適な改質条件と表面状態が繊維の種類によって異なるためであると考えている。

一方、疎水性官能基を有する**4**でも、繊維の改質効果が観られたが、**3**と異なって染料の改質効果も見られた。最も濃染化した条件は、PPの染色ではPPが3分処理と**4**が5分処理、PETの染色ではPETが5分処理と**4**が5分処理であり、PETの方が広範囲で濃染化できた。ここでも繊維および染料を長く照射すれば良い訳ではなく、それぞれ濃染化に最適な照射時間があることが示された。この結果から濃染化において、繊維と染料の両方を改質する必要があると言える。

### 4 おわりに

当初、仮説を立てた「染料および繊維の両方を改質制御することで機能保持をコントロールできる」をUV表面改質方法によっても実証でき、濃染化に最適な改質条件を見出した。本稿では染料の分析については割愛したが、上記した繊維のアニオン性と染料のカチオン性とのイオン相互作用の他、疎水性も絡めた機構であると考えており、今後、改質条件による構造変化の解析を行い、同時に表面状態も評価して固着機構の解明を行っていく予定である。

最後に、本研究はJSPS科研費 JP15K00775の助成を活用させて頂きました。

### 5 参考文献

- 1) 後藤景子：SEN'I GAKKAISHI(繊維と工業)，69(7)，pp. 202-209(2013)
- 2) K. P. Ghiggino, A. D. Scully, S. W. Bigger, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **25**, pp. 1619-1631(1987).
- 3) 堂ノ脇靖巳，野崎裕司：JETI, Vol. 66, No. 4, pp. 88-91(2018)
- 4) 高田忠彦：表面技術，pp. 16-17(1989)
- 5) 遠藤真一，鈴木信二：光技術情報誌「ライトエッジ」，No. 40, pp. 53-62(2014)
- 6) 保坂正喜，浅田匡彦，石森元和：DIC Technical Review, No. 5, pp. 45-49(1999)
- 7) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill: SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS, pp. 153-161, (株)東京化学同人(1983)