

反応染料による綿染色布の湿摩擦堅牢度向上

— 汚染状態の調査 —

堂ノ脇 靖巳*1 古賀 勘司*2

Improving Fastness to Wet Rubbing of Deep-Dyed Cotton with Reactive Dyes

- Investigate of the Low Fastness -

Kiyoshi Donowaki and Kanji Koga

先染め織物業界のニーズに対応するために、反応染料で染色した濃色（黒）綿布における湿摩擦堅牢度の向上を検討した。ここでは、現状レシピの見直し、染色布の洗浄効果、湿摩擦堅牢度試験後の染色布および汚染布表面の顕微鏡観測結果などから、綿布のフィブリル化が汚染の原因であることが示唆された。

1 はじめに

福岡県筑後地域には、1970年代から綿（わた）入れ半纏（はんでん）を多く生産した「先染め織物」業界があり、現在でも「久留米織」や「久留米縞」などの生産を行っている¹⁾。この織物は一般的に濃色を基調とした綿織物であり、以前から濃色品の湿摩擦堅牢度を向上させたいとの要望があった。

堅牢度の評価は、JIS L 0805「汚染用グレースケール」に定められた「級」で行っており、試験用サンプルの摩擦などの試験によって汚した試験用添付白布（以下、「白布」という。）の汚染部と、未汚染部との色差値 ΔE^*_{ab} との相関が定められている。湿摩擦堅牢度において一般的な濃色品の品質基準は2級（色差 ΔE^*_{ab} 18.1 \pm 1.0）以上であり²⁾³⁾、洗濯、汗、耐光など他の堅牢度（いずれも3~4級以上、 ΔE^*_{ab} 9.0 \pm 0.5~4.5 \pm 0.3）よりも低い設定となっている。このことから湿摩擦堅牢度向上の困難性が窺われる。

そこで、本研究では濃色である黒に染色した綿布における湿摩擦堅牢度においても、他の堅牢度と同様な3級（ ΔE^*_{ab} 9.0 \pm 0.5）以上を目指した検討を行ったので報告する。

2 実験

染料はRemazol Black B-N (Reactive Black 5) リキッドを用いた。この染料はビニルスルホン酸型の反応染料でアニオン性のスルホン酸基を複数持つため、水への溶解性が高く未反応の染料は容易に水で抽出され湿摩擦堅牢度では不利に働く可能性がある。

染色は、この染料に加えて浸透剤、助剤として硫酸ナトリウム、アルカリ（水酸化ナトリウム、または炭酸ナトリウム）を添加し、浴比1:10、反応温度60℃、60分間で染色し、水洗2回、60℃湯洗い1回、水洗2回行った。フィックス剤を用いる場合は、この後4% owfのカチオン系フィックス剤水溶液中、浴比1:10で15分間、室温で浸漬し、水洗し、乾燥した。

湿摩擦堅牢度試験はJIS L 0849の摩擦試験機II型（学振形）法にて行い、水に浸漬してピックアップ率100%の試験用添付白布（綿3-1号）で染色布を摩擦した。この評価は日本電色工業（株）製の色差計NF-333を用いて、色差値 ΔE^*_{ab} を求めた。また染色布の染色性も同じ装置で最大のK/S値で評価した。

浴中の染料濃度（mol/L）は日本分光（株）製紫外可視分光光度計V-650で吸光度を測定し、予め用意した検量線から算出した。

染色布のジメチルホルムアミド（DMF）洗浄は浴比1:10、60℃、60分間振盪機にて行った。ハイドロサルファイト還元洗浄も浴比1:10、ハイドロサルファイト2g/L、5.4ml/Lの48%水酸化ナトリウムを添加し、60℃、60分間振盪した。

電子顕微鏡観測は（株）日立製作所製S-4800を用いて行った。

3 結果と考察

3-1 レシピの見直し

湿摩擦堅牢度試験において、白布への汚染を抑えるためには、「染料の低減」、「繊維-染料の結合向上」が考えられ、後者には「塩の添加」および「カチオン系フィックス剤の添加」が挙げられる。塩の添加では、

*1 化学繊維研究所

*2 筑後染織協同組合

硫酸ナトリウムを使用して綿のカチオン化を行い、アニオン性染料との親和性を向上させる⁴⁾。カチオン系フィックス剤の添加は、綿に固着・堆積したアニオン性染料の中和・水不溶化が目的であり⁵⁾、いずれも湿摩擦堅牢度の向上が期待できる。

そこで、染料、硫酸ナトリウム、カチオン系フィックス剤の添加量について検討を行った。実験条件は、予め系統的な実験から浸透剤2 g/L、染料15 %owf、硫酸ナトリウム300 g/L、炭酸ナトリウム20 g/L、カチオン系フィックス剤10 g/Lを基本条件として、染料、硫酸ナトリウム、カチオン系フィックス剤、それぞれの濃度変化を行った。この時の染色性をK/S値（数字が大きいほど濃色）、湿摩擦堅牢度を汚染性として ΔE^*_{ab} （数字が小さいほど高堅牢度）で調査した。

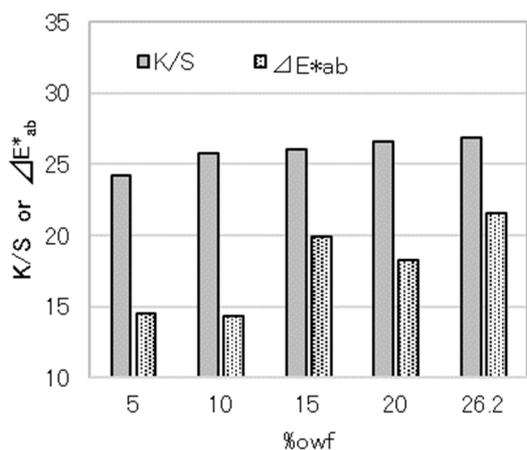


図1 染料によるK/Sおよび湿摩擦堅牢度の汚染性 ΔE^*_{ab} 挙動

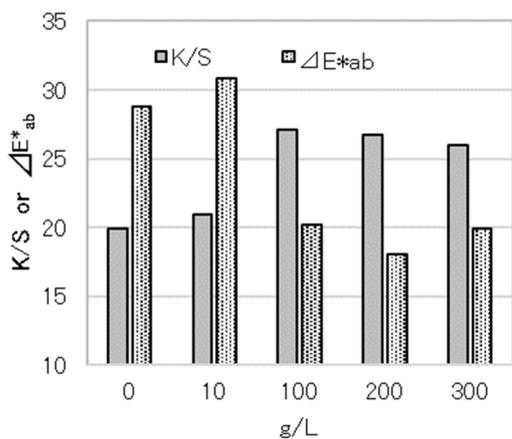


図2 硫酸ナトリウムによるK/Sおよび湿摩擦堅牢度の汚染性 ΔE^*_{ab} 挙動

図1に染料濃度によるK/Sおよび ΔE^*_{ab} を示す。この

ことから、染料濃度が増えるほど染色性は濃色になるが、汚染性も大きくなった。図2には硫酸ナトリウム濃度によるK/Sおよび ΔE^*_{ab} を示す。この結果からは、同じ染料濃度でも硫酸ナトリウムを添加することで染色性の向上と汚染性の抑制が達成できることが明らかとなり、塩の添加効果が明らかとなった。また、図3にはフィックス剤についての結果を示すが、染色性には影響はなく、汚染性抑制の効果は最大で ΔE^*_{ab} 7以上であった。

しかしながら、図1~3いずれの ΔE^*_{ab} も14以上（2級相当）であり、最も汚染性が低いもの（図1の染料濃度5および10 %owf）では所望の濃色が得られていなかった。これらの結果から、染料、硫酸ナトリウム、フィックス剤添加量の見直しでは汚染性の目標値（ ΔE^*_{ab} 9.0±0.5）達成は困難であると考えられる。

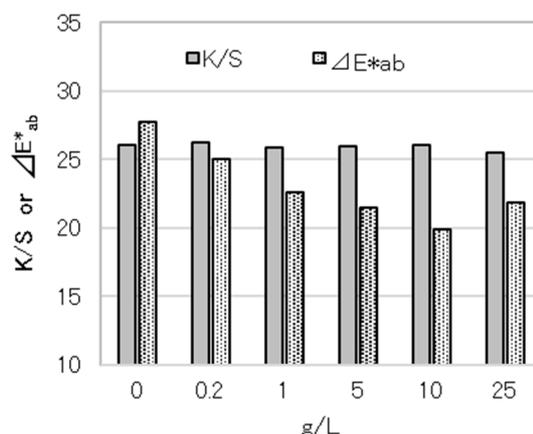


図3 フィックス剤によるK/Sおよび湿摩擦堅牢度の汚染性 ΔE^*_{ab} 挙動

3-2 染色布の洗浄

湿摩擦堅牢度試験で汚染する原因の一つとして、染料（色素）の脱落が考えられる。そこで、予め脱落する染料を除くことで堅牢度向上が図れる可能性がある。そこで、染色布をジメチルホルムアミド（DMF）洗浄、およびヒドロサルファイト還元洗浄を行った。

図4にDMF洗浄による染色性K/S、 ΔE^*_{ab} 、洗浄後にDMF浴中に抽出された染料濃度を示す。この結果から1回の洗浄でほとんど染料が抽出でき、染色布の色の影響もなかった。しかし、汚染性は洗浄前、洗浄回数を増やしても変化がなかった。

また、図5にはヒドロサルファイト還元洗浄の結果を示す。この方法はポリエステル染色において有効な洗浄方法である。洗浄浴中の抽出染料は徐々に減

少しだが、3回目の洗浄で染料濃度は 9×10^{-5} mol/Lであり、DMF1回目の洗浄よりも10倍以上も抽出でき、洗浄後の染色布の色にも影響しなかった。しかしながら、汚染性 ΔE^*_{ab} は2程度減少したのみで、DMF洗浄した時と同程度であった。

以上の結果から、染色布の洗浄によって染料（色素）を抽出・除去しても湿摩擦堅牢度は改善できないことが明らかとなった。

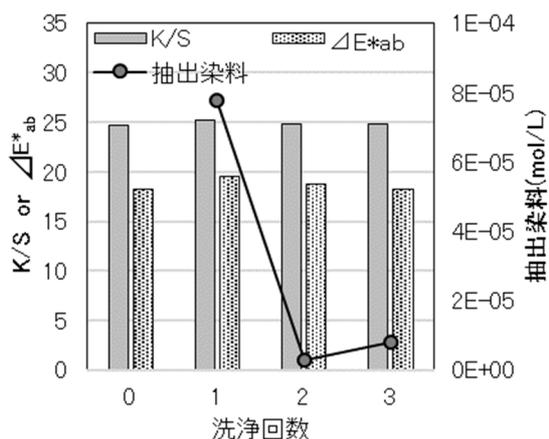


図4 染色布のDMF洗浄によるK/Sおよび湿摩擦堅牢度の汚染性 ΔE^*_{ab} 挙動

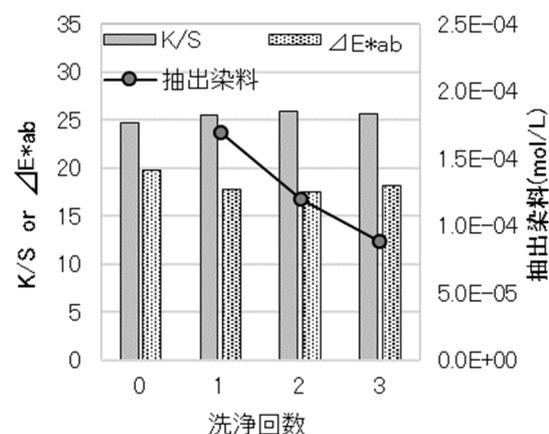


図5 染色布のハイドロサルファイト還元洗浄によるK/Sおよび湿摩擦堅牢度の汚染性 ΔE^*_{ab} 挙動

3-3 繰り返し湿摩擦堅牢度試験

次に、物理的な表面摩擦によって染色布の染料（色素）を除去する繰り返し湿摩擦堅牢度試験を実施した。この実験は、同じ染色布を、試験毎に新しい白布に代えて摩擦した。11回まで行った結果を図6に示す。この結果から、汚染性 ΔE^*_{ab} は18.7から最小10.2まで減少し、目標値（ 9.0 ± 0.5 ）に近づいた。

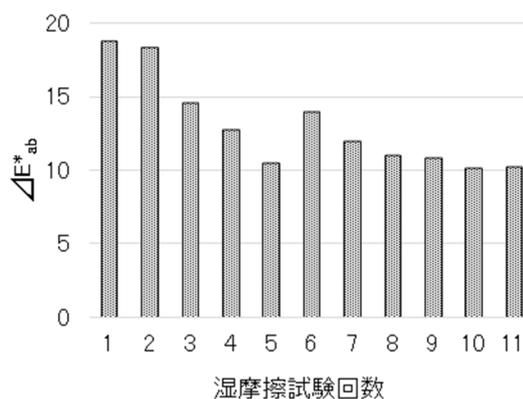


図6 繰り返し湿摩擦堅牢度試験の結果

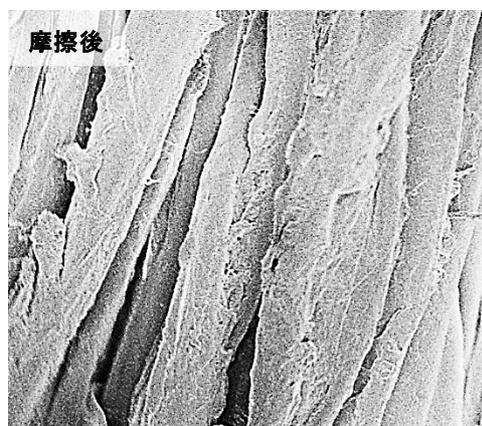
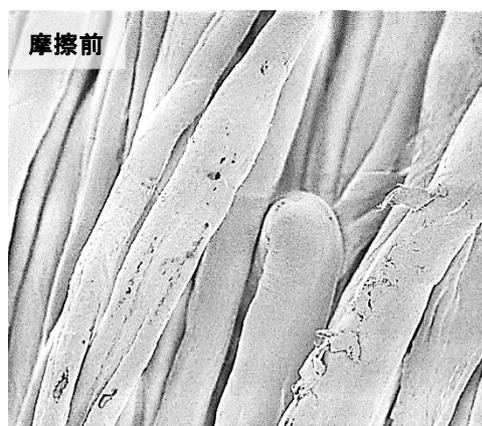


図7 染色布の電子顕微鏡写真（1000倍）
上：摩擦前，下：1回湿摩擦後

3-4 染色布、汚染布表面の電子顕微鏡観察

物理的な表面摩擦によって、汚染性の改善がみられたため、染色布および汚染した白布の表面を電子顕微鏡で観測した。この結果を図7，8に示す。図7は摩擦前（上写真），1回湿摩擦後（下写真）で、1000倍に拡大した染色布表面であるが、明らかに摩擦後は綿の表面が乱れており、フィブリル化した様子が見取れる。一方、図8は同じく摩擦前（上写真），と1回湿摩

擦後（下写真）における白布汚染部の電子顕微鏡写真である。湿摩擦後には摩擦前には見られない微細なフィブリルが図7よりも多く観測でき、電子顕微鏡のスケールから数 μm 以下であることが分かる。

以上の結果から、湿摩擦によるフィブリル化を抑制することができれば、湿摩擦堅牢度の向上が図れる可能性がある。

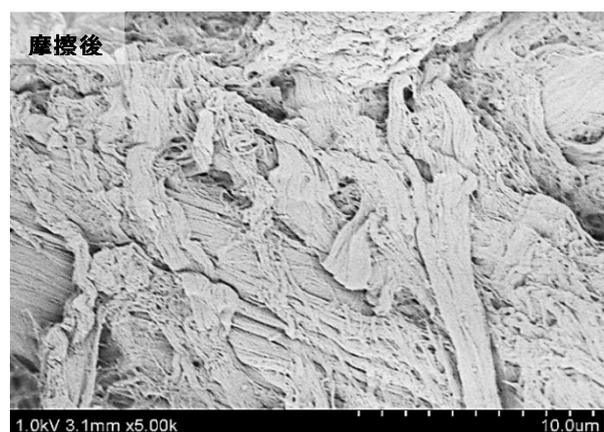
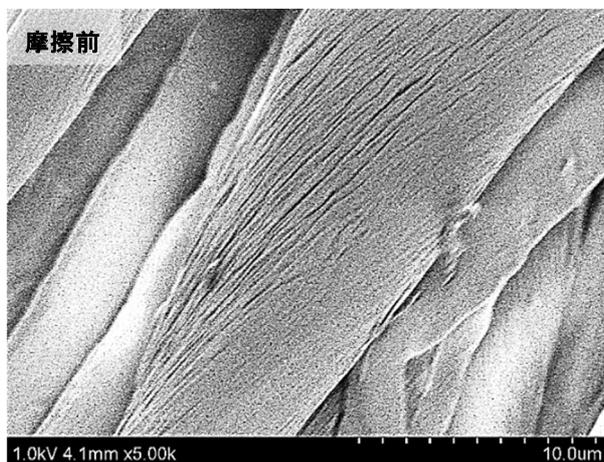


図8 汚染布（白布）の電子顕微鏡写真（5000倍），
上：摩擦前，下：1回湿摩擦後

3-5 フィブリル化抑制による湿摩擦堅牢度向上の調査

フィブリル化抑制効果の予備試験として、同じセルロース繊維のレーヨンを使って同じ実験を試みた。用いたレーヨンは短繊維の綿と異なって長繊維に紡糸しているためフィブリル化し難いと考えられる。

綿およびレーヨンの染色方法は同じ条件で行い、湿摩擦堅牢度試験では試験用添付白布も従来の綿に加えてレーヨンでも実施し、比較した。これらの汚染性 ΔE^*_{ab} の結果を図9に示す。まず、染色布を比較するとレーヨン染色布による汚染性は9.9となり、綿の約半分、堅牢度は向上した。また、白布をレーヨン白布wに変更すると、綿、レーヨン染色布とも ΔE^*_{ab} は4.5

以下となり、目標値（ 9.0 ± 0.5 以下）を十分達成でき、両方の染色布での差がなくなった。このことから、綿染色布のフィブリル化を抑えることができれば、湿摩擦堅牢度の向上が図れること、フィブリル化する綿は、主に水に浸漬・脱水した白布であることが示唆された。この結論は、染色布（図7）と白布（図8）の湿摩擦後の電子顕微鏡写真と整合性がある。

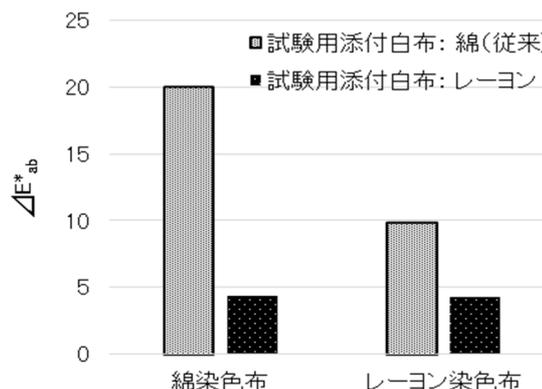


図9 レーヨンを用いた染色布および白布の効果

4 まとめ

以上の結果から、湿摩擦に対する堅牢度向上を図るためには、綿のフィブリル化を抑制する必要があることが示唆され、この結果は文献5)と同様な結論であった。今後は、綿の分子間架橋、表面の摩擦力を減少させる加工を検討し、公定法における湿摩擦堅牢度において3級（ ΔE^*_{ab} 9.0 ± 0.5 ）以上の目標値達成を図る予定である。

5 参考文献

- 1) 竹内正敏：SEN'I GAKKAISHI（繊維と工業），52巻，No. 4，pp. 182-183（1996）
- 2)（一財）ボーケン品質評価機構：ボーケン基準（繊維製品）生地・製品検査 品質基準一覧（2019）（オンライン）[https://www.boken.or.jp/order/qstandard/qstandard\(japan\).pdf](https://www.boken.or.jp/order/qstandard/qstandard(japan).pdf)
- 3)（一財）カケンテストセンター：品質基準2020年改訂版（2020）（オンライン）https://www.kaken.or.jp/cms/kaken/files/KAKEN_STD_J.pdf
- 4) 今田邦彦：繊維機械学会誌（繊維工学），55巻，No. 3，pp. 122-123（2002）
- 5) 島田幸二郎，今田邦彦：SEN'I GAKKAISHI（繊維と工業），71巻，No. 12，pp. 612（2015）