

研究論文

羊毛繊維の改質による低環境負荷染色技術

廣瀬繁樹^{*1}、山本周治^{*2}、藤田浩文^{*3}

Low Negative Environmental Impact Dyeing Technology by the property modification of the Wool Fiber

Shigeki HIROSE^{*1}, Syuji YAMAMOTO ^{*2} and Hirofumi FUJITA ^{*3}Owari Textile Research Center ^{*1*2*3}

低環境負荷薬剤や酵素を用いて羊毛繊維を改質し、羊毛繊維を通常より低い温度で天然染料染めする方法について検討した。改質剤として過酸化水素を選定し、この過酸化水素を活性化させる薬剤にアルカリ剤および金属塩を用いた。そして、この活性化した過酸化水素により羊毛の処理（過酸化水素処理）を行った。その結果、羊毛を改質し、通常より低い温度で天然染料染めすることが出来た。また、過酸化水素処理後、さらに酵素処理を行うことでより濃色に染めることが出来た。

1. はじめに

低環境負荷の新規な染色技術の開発について取り組むため、昨年度は、天然染料や酵素のような天然物を用いて羊毛繊維を染色する環境にやさしい染色技術について検討した。

具体的には、酸化酵素であるラッカーゼを天然染料に作用させる酵素処理を行い、この染料により羊毛を染色することを試みた。

本年度は、羊毛繊維を低環境負荷薬剤を用いて改質し、環境負荷の低い条件（通常より低い温度）で天然染料染めする方法について検討した。

過酸化水素は、最終的には水と酸素に分解するため環境にやさしい酸化剤と言われ、工業的な利用は増加してきている。そこで、改質剤としてこの過酸化水素を選択し、過酸化水素による羊毛布帛の改質について検討した。

過酸化水素は安定性が良く、単独では水溶液中でほとんど酸化作用を示さないが、過酸化水素の水溶液をアルカリ性にするか、重金属が存在する状態にすれば、過酸化水素は活性化し、解離を促されて非常に強力な酸化力を持つヒドロキシラジカルを生成するといわれている。この活性化した過酸化水素の強力な酸化力に着目して本研究に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 試料および使用薬剤

実験用羊毛布帛には、市販されているウールサージ（たて 2/48、よこ 2/48、密度たて 76.5 本/インチ、よこ 69.0 本/インチ、目付 280g/m²）を用いた。

また、本研究で使用した薬剤は次のとおりである。過酸化水素（34.5%）、アンモニア（28%）、水酸化ナトリウム（特級）、硫酸アルミニウム 14-18 水和物、硫酸銅（Ⅱ）5 水和物、硫酸鉄（Ⅱ）7 水和物、塩化マグネシウム 6 水和物、硫酸マンガン（Ⅱ）4-6 水和物、硫酸ニッケル（Ⅱ）6 水和物。

酵素剤には、中性プロテアーゼであるオリエンターゼ 10NL（エイチビーアイ㈱製）を用いた。

2.2 染色

染料には市販の液体天然染料を用いた。使用した染料は、インド茜、ウコン、カテキュー、クチナシ、コガネバナ、ザクロ、スオウ、ダイオウ、チョウジ、ラックダ、ログウッドの 11 種類である。染色機はカラーペット（日本染色機械㈱製）もしくはミニカラー（テクサム技研㈱製）を使用した。染料濃度 20%o.w.f.、染色温度・時間は 85℃×30 分とした。染色後、水洗を行った。

2.3 金属塩処理

カラーペットもしくはミニカラーを使用し、先媒染と同様な手法で、羊毛布帛を各種金属塩により 85℃で 30 分間処理した。その後、水洗を行った。

2.4 染色性の評価

各染色布を分光測色計 CM3600d（ミノルタ㈱製）により、L*を測定し、過酸化水素処理羊毛の染色性を評価した。L*の値が大きいほど明度が大きくなることから、本実験では、L*の値が小さいほど濃色に染まった、つまり、染色性が向上したと判断した。結果については、未処理試料を染色した布帛（金属塩による過酸化水素処理の場合は金属塩処理のみした後に染色した布帛）の L*

^{*1} 尾張繊維技術センター 機能加工室 ^{*2} 尾張繊維技術センター 機能加工室（現三河繊維技術センター 製品開発室）
^{*3} 尾張繊維技術センター 機能加工室（現素材開発室）

値を 100 として百分率で表している。

2.5 染色堅ろう度試験

染色後の羊毛布帛について染色堅ろう度を以下の方法で評価した。

摩擦堅ろう度試験 JIS L0849 摩擦試験機Ⅱ型

3. 実験結果及び考察

3.1 羊毛繊維の改質方法の検討

羊毛布帛の過酸化水素処理において、アルカリ剤による活性化方法および金属塩による活性化方法について検討した。

過酸化水素処理は、所定の処理温度に達してから試料を投入し、30 分間処理を行った。

過酸化水素処理羊毛の染色性の評価は、各処理布をカテキュー染料により一浴で染色し、染色布の分光測色により行った。染色に関しては、カラーペットを用い、浴比は 1 : 60 とした。

3.1.1 アルカリ剤による活性化方法の検討

過酸化水素と活性化効果のあるとされるアルカリ剤を併用し、過酸化水素の活性化効果を検討した。まず、アルカリ剤にアンモニアもしくは水酸化ナトリウムを用い、過酸化水素処理における温度の影響について検討した。また、高温で分解してアンモニアを発生し、過酸化水素を活性化させる効果があるとされる尿素についても検討した。過酸化水素処理の条件は、次のとおりである。

過酸化水素 100ml/l

処理温度 40、50、60、70℃

浴比 1 : 60

アルカリ剤 アンモニア 33g/l もしくは

水酸化ナトリウム 2g/l

まず、アルカリ剤にアンモニアおよび水酸化ナトリウムを用いて処理した羊毛布帛の染色性を評価した結果を図 1 および図 2 に示す。アンモニアを用いて活性化した過酸化水素処理の場合、処理温度 40℃では、L*値の減少はみられないが、処理温度が上昇するにつれ、L*値は減少し、より濃色に染まったことがわかる。処理温度 70℃では、L*値は大きく減少して 70%未満となり、染色布は大幅に濃色に染まった。しかしながら、羊毛布帛の明らかな損傷（収縮）をともなった。水酸化ナトリウムを用いた場合でも、アンモニアにより活性化した場合とほぼ同様の傾向を示した。処理温度 70℃では、アンモニアと比較して、水酸化ナトリウムを用いて処理した場合の方がより濃色に染まり、その活性化効果は高かった。

次に、尿素についての結果を図 3 に示す。過酸化水素処理は、アルカリ剤にアンモニアおよび水酸化ナトリウムを用いて処理した場合と同様の方法で行った。ただし、

尿素 80g/l、処理温度 65、70、75、80℃とした。

アルカリ剤にアンモニアおよび水酸化ナトリウムを用いて処理した場合と同様に、処理温度の上昇とともに、L*値は減少し、濃色に染まったことがわかる。しかしながら、80℃で処理した場合でも、L*値は 80%未満となることはなく、本研究の条件においては濃色化の程度は少なく、尿素による活性化効果は低いことがわかった。

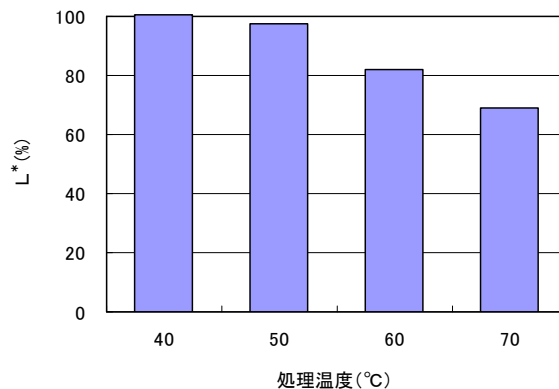


図 1 過酸化水素処理（アンモニア）の効果

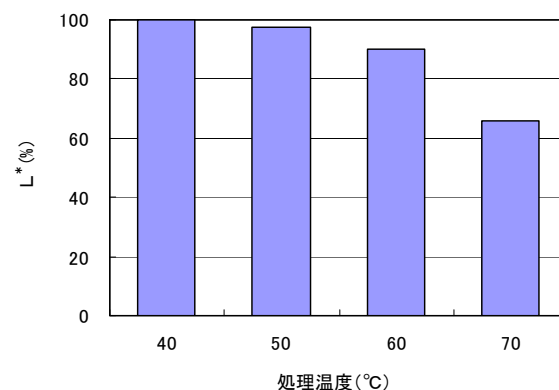


図 2 過酸化水素処理（水酸化ナトリウム）の効果

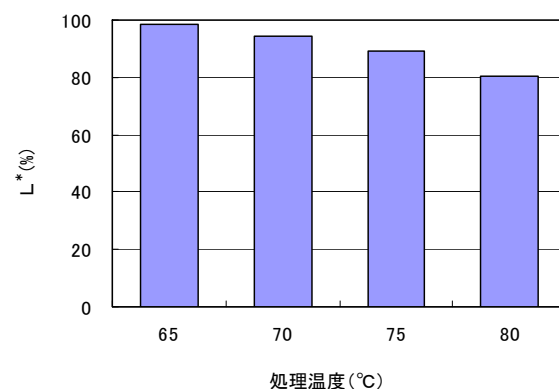


図 3 過酸化水素処理（尿素）の効果

3.1.2 金属塩による活性化方法の検討

金属塩による過酸化水素の活性化方法について検討した。金属塩には、硫酸銅(Ⅱ)および硫酸ニッケル(Ⅱ)の 2

種類を用いた。

まず、カラーペットを用い、金属塩濃度 3g/l、浴比 1 : 60 で羊毛布帛を金属塩処理した。

次に、カラーペットを用いて過酸化水素処理を行った。処理条件は、次のとおりである。

過酸化水素 100ml/l

処理温度 30、40、50℃

浴比 1 : 60

金属塩により活性化した過酸化水素処理における温度の影響について検討した結果を図 4 に示す。硫酸ニッケル(II)を用いた場合、温度が高くなっても L*値の減少はみられず、本研究の条件範囲においては活性化効果が低いことがわかった。硫酸銅(II)を用いた場合については、温度が高くなるにしたがって、L*値は減少し濃色となり、活性化の効果が高くなったことがわかる。

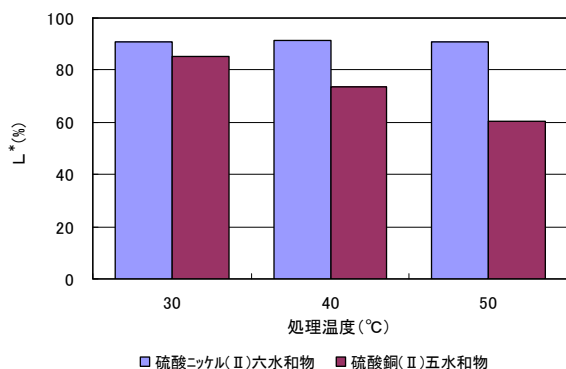


図 4 過酸化水素処理（金属塩）の効果

3.2 過酸化水素処理羊毛繊維の染色性の検討

各種活性化方法により過酸化水素処理を行った羊毛布帛の染色性について、各種液体天然染料を用いてミニカラーで染色を行うことで評価した。

過酸化水素処理は、3.1 とほぼ同様の方法で行った。ただし、使用機器にはミニカラーを用い、試料を投入し所定の処理温度に到達後、30 分間処理を行った。基本条件は、次のとおりである。

過酸化水素 100ml/l

浴比 1 : 40

アルカリ剤による活性化において、アルカリ剤には、アンモニア 30g/l もしくは水酸化ナトリウム 2g/l を用いた。過酸化水素処理温度・時間は 60℃×30 分とした。金属塩には、硫酸アルミニウムおよび硫酸銅(II)、硫酸鉄(II)、塩化マグネシウム、硫酸マンガン(II)、硫酸ニッケル(II)の 6 種類を使用した。ただし、硫酸鉄(II)の使用時には、アスコルビン酸を金属塩処理時には 5g/l、過酸化水素処理時には 2.5g/l の濃度で併用した。過酸化水素処理温度・時間は 50℃×30 分とした。

各種染料で染色した過酸化水素処理羊毛布帛の L*値測定結果を表 1 に示す。ウコンで染色した場合、過酸化水素処理の濃染効果はあまり認められなかった。一方、カテキュー、コガネバナ、ザクロ、ダイオウ、チョウジ、ラックダイ、ログウッドで染色した場合、過酸化水素処理を行わなかった羊毛布帛より、過酸化水素処理した布帛の L*値が 10 以上減少した条件が複数あった。特に、カテキュー、コガネバナ、ラックダイで染色した場合、L*値が 20 以上減少した条件が存在した。染料の種類によっても濃染効果の発揮されやすいものがあることがわかった。天然染料については成分などの詳細な情報などの知見の蓄積も少ないこともあり、現状ではその理由について把握できていないが、今後検討していきたい。

硫酸アルミニウム、塩化マグネシウム、硫酸マンガン(II)、硫酸ニッケル(II)を使用した場合は、どの染料による染色においても濃染効果はみられず、今回の条件範囲においては、過酸化水素の活性化効果が低かったためと思われる。

3.3 染色堅ろう度の検討

3.2 で染色した染色布のうち、カテキュー染料を用いた染色布について摩擦堅ろう度を評価した。その結果を表 2 に示す。

未処理試料の場合、摩擦堅ろう度（乾）は 4 級であるが、摩擦堅ろう度（湿）については 2 級となった。これ

表 1 各種染料で染色した過酸化水素処理羊毛布帛の L*値測定結果

	インド藍	ウコン	カテキュー	クチナシ	コガネバナ	ザクロ	スオウ	ダイオウ	チョウジ	ラックダイ	ログウッド
過酸化水素	101	99.4	92.8	101	98.4	97.3	98.0	98.2	98.8	99.8	96.5
過酸化水素 + アンモニア	99.1	100	76.8	99.2	91.1	86.6	89.7	87.2	91.7	88.7	81.7
過酸化水素 + 水酸化ナトリウム	100	101	82.1	100	89.6	87.4	91.5	90.1	92.9	99.7	83.6
硫酸アルミニウム + 過酸化水素	107	101	101	103	102	102	97.5	106	106	102	92.1
硫酸銅(II) + 過酸化水素	93.9	109	64.4	83.8	71.9	86.0	101	89.7	87.9	51.2	82.3
硫酸鉄(II) + 過酸化水素	94.2	95.9	91.2	93.0	96.5	90.5	90.2	92.7	92.8	81.6	87.5
塩化マグネシウム + 過酸化水素	99.7	98.5	96.3	101	101	98.8	99.4	100	99.6	104	96.8
硫酸マンガン(II) + 過酸化水素	104	103	96.5	98.0	108	104	101	103	103	99.2	104
硫酸ニッケル(II) + 過酸化水素	109	101	97.1	102	104	104	116	105	104	97.7	118

は、染料が羊毛内部まで浸透していないことによると思われる。染色性が大きく向上した、アンモニアや水酸化ナトリウムを用いて過酸化水素処理した羊毛布帛は、摩擦堅ろう度(湿)は低下し、1～1-2級となった。なお、硫酸アルミニウムを用いて過酸化水素処理した場合については、金属塩処理のみ行った布帛の摩擦堅ろう度が(乾)2級、(湿)1-2級であり、摩擦堅ろう度の低さは過酸化水素処理による影響ではないと考えられる。

また、硫酸銅(Ⅱ)を用いて過酸化水素処理した羊毛布帛は、試験中に羊毛布帛が形状を維持できないほどに生地が損傷していた。

表2 摩擦堅ろう度評価

	乾	湿
未処理	4	2
過酸化水素	4-5	2
過酸化水素 + アンモニア	4-5	1
過酸化水素 + 水酸化ナトリウム	4-5	1-2
硫酸アルミニウム + 過酸化水素	2-3	1-2
硫酸鉄(Ⅱ) + 過酸化水素	4	2
塩化マグネシウム + 過酸化水素	4	2
硫酸マンガン(Ⅱ) + 過酸化水素	4	2
硫酸ニッケル(Ⅱ) + 過酸化水素	4	2

3.4 酵素による後処理の検討

羊毛の改質効果のさらなる向上を目的に、過酸化水素処理と酵素処理との併用についても検討を試みた。3.2で用いた各種活性化方法(硫酸銅(Ⅱ)を除く)により過酸化水素処理を行った布帛を試料として、酵素濃度10% o.w.f、浴比1:30、処理温度・時間50℃×60分の条件で酵素処理を一浴で行った。処理した布帛をカテキュー染料により酵素処理していない布帛と一浴でミニカラーにより染色して染色性を評価した結果を表3に示す。金属塩による活性化を行った場合を除いて、酵素処理を行った羊毛布帛はL*値が大きく減少し、大幅に濃色に染まったことがわかる。過酸化水素処理(アルカリ剤による

活性化)に酵素処理を併用することにより、大きく染色性を向上できることがわかった。これは、過酸化水素処理による前処理により酵素が羊毛に作用しやすくなったためと思われる。

表3 後処理として酵素処理した羊毛布帛のL*値

酵素処理	なし	あり
未処理	100	92.2
過酸化水素	98.0	91.4
過酸化水素 + アンモニア	86.0	72.8
過酸化水素 + 水酸化ナトリウム	89.4	73.9
硫酸アルミニウム + 過酸化水素	100	98.7
硫酸鉄(Ⅱ) + 過酸化水素	96.3	96.6
塩化マグネシウム + 過酸化水素	94.6	97.0
硫酸マンガン(Ⅱ) + 過酸化水素	99.8	94.6
硫酸ニッケル(Ⅱ) + 過酸化水素	103	99.0

4. 結び

低環境負荷薬剤である過酸化水素を活性化させて羊毛繊維を改質し、羊毛繊維を通常より低い温度で天然染料染めする方法について検討した。過酸化水素を活性化させる薬剤にアルカリ剤および金属塩を用いる過酸化水素処理により、羊毛を改質し、通常より低い温度で天然染料染めすることが出来た。さらに、過酸化水素処理後、酵素処理を行うことでより濃色に染めることが出来ることが分かった。

また、過酸化水素処理の染色性への影響は染料により異なり、一部の染料を除いて過酸化水素処理による濃染化効果が確認できた。

しかしながら、改質効果の高い活性化方法により過酸化水素処理を行った羊毛布帛は明らかな損傷および収縮をとめた。また、過酸化水素処理により染色性が大きく向上した羊毛布帛は、摩擦堅ろう度(湿)が低下するなど低下することなどが今後の課題である。