

## ポリ乳酸繊維の染色試験と染色堅ろう度

*Dyeing and Colour Fastness of  
Polylactic Acid Fibers*高塚 正\*                      田原 充\*                      小河 宏\*\*  
*Tadashi Takatuka      Mitsuru Tahara      Hiroshi Ogawa*

(2002年7月16日 受理)

キーワード：ポリ乳酸繊維，染色試験，染色堅ろう度，生分解性ポリエステル，三原色分散染料

## 1. はじめに

現在、繊維製品の材料としては綿、羊毛などの天然素材よりもポリエステル、ナイロン、アクリルなどの合成繊維が多く用いられている。これは价格的に天然繊維よりも安価であることだけでなく、繊維製品の各種性能が優れていること、特に取り扱いの容易さが大きな原因と考えられる。しかし、近年になり、大量に発生する廃棄物の処理が問題となっている。これらの合成繊維は燃やせば焼却炉を痛め、埋めても分解しないという欠点があり、染色品はリサイクルも限界がある。今後の新繊維は環境負荷の小さなことが開発にあたっての必要条件となるであろう。本報では焼却すれば二酸化炭素と水になり、土中では微生物によって分解する新しいポリエステルについてその染色性を検討した。この生分解性ポリエステルは従来のポリエチレンテレフタレートではなく、トウモロコシでんぷんを原料としたポリ乳酸である<sup>1-5)</sup>。このため、適切な染料、染色法の開発がポリ乳酸繊維（以下、PLA と略記）の普及に大きな影響があると考えられる。ここではアセテート用分散染料から選択した染料を用いてPLAの染色を行い、染色温度と洗浄条件およびその染色堅ろう度について検討した。

## 2. 実験方法

## (1) 染料

PLA不織布の染色に三原色染料の住化染料テック製分散染料 Sumikaron Yellow SE-3GL CC, Sumikaron UL Red RF, Sumikaron UL Blue RF を用いた。

また、PLA織物の染色には三井BASFの中濃色用三原色染料(IP-ブラウ) Dispersol Yellow Brown C-VSE (三井BASF)、中濃色用三原色黄味赤 Palanil ECO Rubine CC (三井BASF)、中濃色用三原色赤味ブルー Palanil Dark Blue FD-3RT (三井BASF) を主に使い、他に表2に記載されている18種類の分散染料を用途別に選定して用いた<sup>6)</sup>。

## (2) 試料生地

未延伸繊維のためより原料ペレットの性質に近い目付30g/m<sup>2</sup>のPLA不織布(カネボウ繊維・カネボウ合繊より提供。ラクトロン)を三原色分散染料による基本染色条件検討に供した。

延伸繊維のため衣料用途に適したPLA紡績糸織物目付128g/m<sup>2</sup> 仕上げ幅111cm(ユニチカ製テラマック SY0065PLA100 30/1 × PLA100 30/1 平織り) およびPLAフィラメント織物 目付65.5g/m<sup>2</sup> 仕上げ幅105cm(ユニチカ製テラマック ポンジー UN2025 PLA84T36F × PLA 4T36F) を用途別PLA用染料による染色と堅ろう度試験に使用した。

## (3) 染色試験

赤外線加熱回転ポット染色機(アヒバ製AHIBANUANCE TOP SPEED)を用いて所定濃度の染液50mlの入った150ml染色容器に試料2gを入れ、所定温度(80,90,100,110,120℃)に30分間保ちつつ、35r.p.m. 正逆1分交替回転で攪拌染色し、降温・水

\* 生産技術部 繊維高分子加工グループ  
\*\* 評価技術部 産業用繊維グループ

洗・脱水・乾燥した。

#### (4) 染色布測色

カラーアナライザ（日立サイエンスシステムズ製 C-2000S 形）を用い、16 枚重ね、後分光（ハロゲンランプ白色光照明）、2 度視野、C 光源によって測定した。三原色については選定波長 黄 450nm・赤 515nm・青 620nm における反射率を測定し、染色濃度 K/S を算出した。なお、染色濃度  $K/S = (1 - \rho)^2 / 2\rho$  となる。但し、 $\rho$  は 100% を 1 とした反射率である<sup>7)</sup>。

また、その他の染色布については 380-780nm における 5nm 毎の反射率を測定し、染色濃度 K/S、マンセル表色値（色相 H、明度 V、彩度 C）、色濃度値  $C^*_{HVC}$  を算出した。なお、マンセル表色値から得られる 5P 基準の色相ステップ差  $\Delta H_{5P}$  および明度 V より色濃度値  $C^*_{HVC} = 0.03 \times 2^{\left(\frac{19-V}{2}\right)} \times 10^{\left(C \cdot (0.01 + 0.001 \Delta H_{5P})\right)}$  となる<sup>8)</sup>。但し、 $\wedge$  はべき乗を表している。

#### (5) 洗浄試験

洗浄試験は回転ポット染色機を用い、分散染料用洗浄剤（ニッコー技研パシパル 0-6）5g/L、20 分間、浴比 1:30 の条件において所定温度で行った。実験は④ Dispersol Yellow Brown C-VSE（三井 BASF）、⑤ Palanil ECO Rubine CC（三井 BASF）、⑦ Palanil Dark Blue FD-3RT（三井 BASF）の三原色染料 2.5%owf を用いて温度 110℃ で 30 分間染色したフィラメント織物を使用して行った。

#### (6) 染色堅ろう度試験

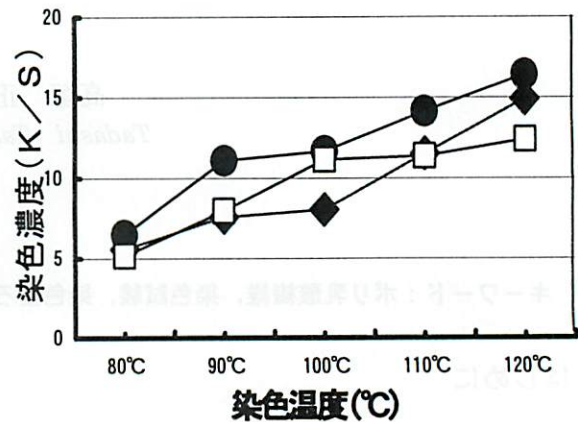
三原色の試験については標準染色濃度 1/1 になるよう三原色分散染料 2.5%owf を使用し、温度 110℃ で 30 分間染色した不織布を試料とした。

洗濯試験（JIS L 0844 A-2 法）、ドライクリーニング試験（JIS L 0860 A 法パークレン洗浄剤）、汗試験（JIS L 0848）、摩擦試験（JIS L 0849 乾燥・湿潤）、耐光試験（JIS L 0842）、昇華試験（JIS L 0854 120℃、80 分）、ホットプレッシング試験（JIS L 0850 A-1）、以上については JIS 規格に準拠して行った。ソーピング試験は回転ポット染色機を用い、分散染料用洗浄剤（ニッコー技研パシパル 0-6）5g/L、80℃、20 分間、浴比 1:30 の条件で行った。還元洗浄試験は回転ポット染色機を用い、ヒドロサルファイト 2g/L、NaOH 1g/L、非イオン活性剤 1g/L、80℃、20 分間、浴比 1:30 の条件で行った。

### 3. 結果と考察

#### (1) 三原色分散染料による基本染色条件検討

Sumikaron の三原色染料を用い、不織布に染色を行い、染色法の検討を行った。図 1 に示す染料濃度 2.5%owf での染色布における染色温度と染色濃度の関係から、染色温度が 80℃ 付近でも染着するが、染色濃度 K/S が 7 以上を示す 90℃ 以上の染色温度が望まし

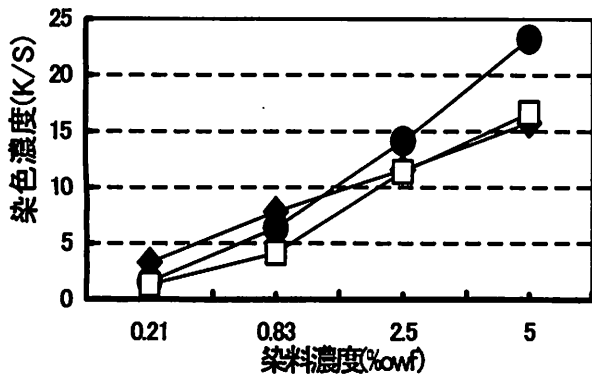


- : Sumikaron UL Red RF
- : Sumikaron UL Blue RF
- ◆ : Sumikaron Yellow SE-3GL conc.

図 1 PLA 不織布に対する染色温度と染色濃度の関係（染料濃度：2.5%、染色時間 30 分間）

く、高温になるほど染色濃度が上昇することがわかった。しかし、120℃まで昇温すると風合いが硬く、品質が悪くなるなど物性面に影響することから染色温度として、品質が下降しはじめる前の 110℃が最も適していることがわかった<sup>9)</sup>。しかし、90~100℃でも実用に耐えるレベルの濃度に染着されているので 130℃ 近くの高圧染色が必要とされるレギュラーポリエステルと異なり、100℃以下での染色しかできない常圧タイプの染色機でも一定レベルの実用性のある染色物が得られるものと思われる。

次に、図 2 に示す染色温度 110℃での染色布における染料濃度と染色濃度との関係から、一般的な 100% 濃度に調整された市販染料と同様、染料濃度 2.5%owf でほぼ 1/1 の標準染色濃度となり、1/12、1/3、1/1、2/1 の染料濃度と視覚の染色濃度 K/S が正比例の関係にあることが見いだした。すなわち、染料濃度を調整することにより淡色から中濃色まで容易に色合わせ（カラーマッチング）可能であることを示唆している。



- : Sumikaron UL Red RF
- : Sumikaron UL Blue RF
- ◆ : Sumikaron Yellow SE-3GL conc.

図2 PLA不織布に対する染料濃度と染色濃度の関係 (染色温度110℃、染色時間30分間)

一方、表1に示すように、洗濯、汗、耐光、ホットプレッシングの染色堅ろう度は全て優秀であった。特に、耐光性がすぐれていることはPLAの構成単位である乳酸による染料分解が少なく、繊維内部まで染着しているためと思われる。また、摩擦、昇華試験については3級程度の思わしくない試料もあるが、衣料品としては合格の範囲であった。しかし、ドライクリーニング、ソーピング、還元洗浄は1級ないし1-2級と常に悪かった。これは、一つにはドライクリーニング液、ソーピング剤、還元洗浄液のいずれにも分散染料

の移行を促進するとされている非イオン界面活性剤が配合されているためであろう。そして繊維内部で共有結合・イオン結合のような強固な結合を持たず固溶体として存在する分散染料が、ドライクリーニングではより親和性の高い有機溶剤層へ移行するため、色落ちする主原因と考えられる。また、ソーピング、還元洗浄時に80℃と染料脱着可能温度まで昇温しているため、浴中の非イオン界面活性剤に引き出されるのが主原因と考えられる。

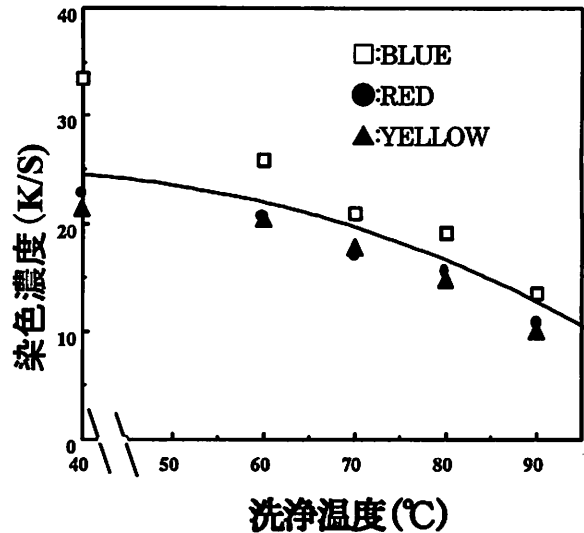


図3 染色濃度と洗浄温度の関係

表1 PLA不織布の染色堅ろう度試験結果一覧

試験項目	試験布	等級判定
洗濯試験 汗試験 ホットプレッシング試験	全色	変退色5級/汚染5級
摩擦試験	黄	乾燥・汚染3-4級/湿潤・汚染3級
	赤	乾燥・汚染5級/湿潤・汚染4-5級
	青	乾燥・汚染4-5級/湿潤・汚染4級
耐光試験	全色	変退色4级以上
ドライクリーニング試験	全色	変退色1-2級/汚染4-5級(アセト)
昇華試験	黄	変退色5級/乾燥・汚染3-4級/湿潤・汚染3級
	赤	変退色5級/乾燥・汚染5級/湿潤・汚染4-5級
	青	変退色5級/乾燥・汚染4-5級/湿潤・汚染4級
ソーピング試験	黄	変退色1-2級/汚染3-4級(PLA)/汚染1-2級(綿)
	赤	変退色1級/汚染3級(PLA)/汚染1-2級(アセト)
	青	変退色1-2級/汚染3-4級(PLA)/汚染1-2級(ポリエステル)
還元洗浄試験	黄	変退色1級/汚染4-5級(PLA)/汚染2級(綿)
	赤	変退色1-2級/汚染1-2級(PLA)/汚染1級(アセト)
	青	変退色1級/汚染4級(PLA)/汚染1-2級(アセト)

今回、非イオン界面活性剤を用いた洗浄を60~90℃の温度において行ったところ、図3に示すように脱色は洗浄温度を上げるとともに大きくなっていくことがわかった。そのため、還元洗浄などの洗浄処理は染料脱着が起こりにくい温度である70℃以下、洗浄効率から考えれば60~65℃で行い、時間的にもより短くするほうが安全である。

## (2)用途別 PLA 用染料による染色と堅ろう度

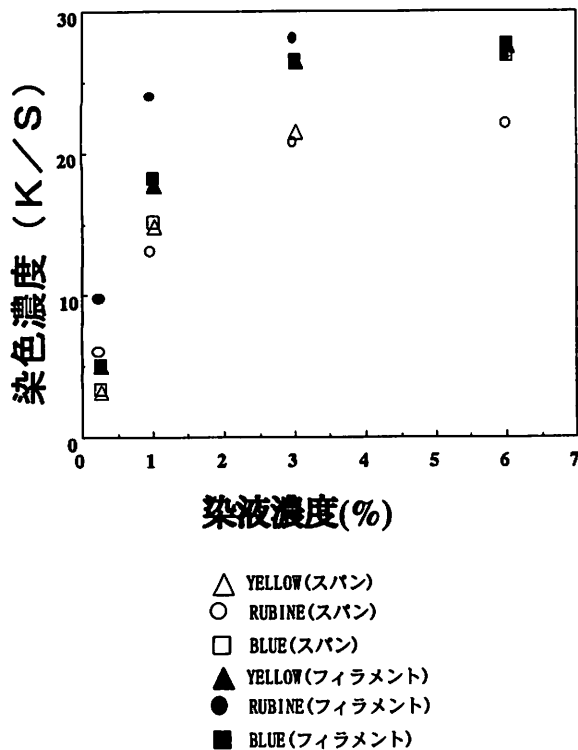


図4 フィラメント糸と紡績糸の染色性

図4に示すように、三井BASF中~濃色用3原色染料として④高濃度イエロー、⑤高濃度黄味赤、⑦高濃度赤味ブルーを選定し、各0.25, 1.00, 3.00, 6.00%owfで染色した結果、染料濃度に応じて淡色から濃色へと染色濃度が変化した。通常の三原色に比べ、④は橙色、⑤はルビー色、⑦は青紫色と少し偏っている<sup>10)</sup>。また、図4からわかるようにフィラメント織物と紡績糸織物では染色性が異なり、中濃度において特にフィラメント織物が濃く染まる傾向がある。PLAはフィラメント織物と紡績糸織物といった異なった糸ではカラーマッチングに注意を要することがわかった。

次にこの三原色染料によってフィラメント糸織物を染色し、その染色堅ろう度を測定した。その結果は表2に示すとおりであるが、染色堅ろう度は中~濃色1~6%owf濃度での耐光3~4級~4級以上、洗濯4級~5級と良好だが摩擦は乾湿とも2級、2~3級があり、濃色になるほど悪くなった。しかし、3.00%owfで染色した布を前述したように

非イオン界面活性剤を用いて60℃の温度において洗浄を行ったところ、摩擦堅ろう度は乾試験で4級から4~5級、湿試験で4級となり、60℃における洗浄で染色堅ろう度が大きく改善できることがわかった。

表2に示したのは洗浄前の染色堅ろう度であるが、すべての染料で洗濯試験は良好な結果を得た。しかし、摩擦堅ろう度は低い値のものが多く見られた。これは60℃で非イオン界面活性剤を用いて洗浄を行うことによって、かなり改善できると考えられるが、PLA染色の最大の課題であろう。

耐光試験についてはターキス色への唯一の染料③を3.00%owfで染色した結果、2級と悪かったが、この染料については、昔から羊毛、綿染色などで配合染料では出せない独特の鮮やかな色合いであるターキス色の耐光が悪いのは当然と受け止められている。そのため、ファッション性重視で室内用、短期使用に限定するなど用途に注意する必要がある。その他、淡色では3級の試料も見受けられるが、おおむね耐光堅ろう度においては良好な結果が得られた。

## 4. おわりに

PLAは生分解性合成繊維の中でも、強力が5.5g/dとレギュラーポリエステルの4.5~5.5g/d並に大きく、また、風合い、光沢などの物性が特に優れ、ポリエステルに代わる汎用繊維としておおいに期待されている。しかし、衣料用途に展開するには染色加工技術の確立が必須である。そこで、(1)アセテート染色用分散染料からPLAに用いることが可能な三原色染料を選定し、その染色法を検討した結果90~100℃でも実用染色が可能であるが、110℃で30分間の染色がカラーイーロッドおよび物性低下のバランス上、最適と判断された。そして、(2)単品染料では染料濃度と染色濃度が正比例することがわかった。しかし、(3)一般衣料用として必須項目の染色堅ろう度は一応満足できても、ドライクリーニングおよび温度70℃以上での洗浄処理では脱色が激しく、変退色、汚染とも不合格であり、注意を要する。そして、特徴的な染料を含む用途別各種PLA用染料染色による検討の結果、多くは染色性、堅ろう度が良いが、鮮明色の耐光性、濃色の摩擦堅ろう度に課題が残った。なかでも、(4)三原色配合では出すことの出来ない鮮明なターキス、レモンイエローを染色するための染料の使用にあたっては耐光性が良くないこと、(5)選定されたネービーやブラックは濃色でも堅ろう度が高く実用性の高い染料であるが、三原色用染料であるイエロー、レッド、ブルーを濃色に使うとき

表2 PLA フィラメント織物の染色堅ろう度

染料名	染料濃度 (owf)	染色堅ろう度(等級)					
		耐光		洗濯試験		摩擦試験	
		20H照射	変退色	汚染PET	汚染綿	乾燥	湿潤
①Dispersol Flavine XF grain (三井 BASF)	3.00%	○	○	○	○	3	2-3
②Dispersol Blue XF grain (三井 BASF)		3	○	○	○	○	4
③Dispersol Turquoise XF grain (三井 BASF)		2	○	○	○	4	4
④Dispersol Yellow Brown C-VSE (三井 BASF)		3-4	○	○	○	3-4	3-4
⑤Palanil ECO Rubine CC (三井 BASF)		○	○	○	○	3-4	2-3
⑥Dispersol Rubine C-B 150 Gr. (三井 BASF)		4	○	○	○	3	2-3
⑦Palanil Dark Blue FD-3RT (三井 BASF)		○	○	○	○	3-4	3
⑧Trial Blue 01 (三井 BASF)		4	○	○	○	3	2-3
⑨Trial Navy 01 (三井 BASF)		○	○	○	○	4	3-4
⑩Trial Black 01(三井 BASF)		○	○	○	○	○	4
⑪Miketon ECO Yellow CC-E (三井 BASF)		4	○	○	○	4	3-4
⑫Miketon ECO Red CC-E (三井 BASF)		4	○	○	○	○	4
⑬Sumikaron Yellow SE-3GL conc. (住化)		○	○	○	○	3-4	3
⑭Sumikaron UL Red RF (住化)		4	○	○	○	○	○
⑮Sumikaron UL Blue RF (住化)		4	○	○	○	3-4	○
⑯Dianix Yellow AC-E (TYACE) (Dystar)		4	○	○	○	4	3-4
⑰Dianix Red AC-E 01 (TRACE1) (Dystar)		4	○	○	○	○	3-4
⑱Dianix Dark Blue S-LF01(TBDSL1) (Dystar)		○	○	○	○	○	○
④Dispersol Yellow Brown C-VSE (三井 BASF)	6.00%	4	○	○	○	3-4	3
⑤Palanil ECO Rubine CC (三井 BASF)		○	○	4	4	2-3	2
⑦Palanil Dark Blue FD-3RT (三井 BASF)		○	○	○	○	2	1-2
⑨Trial Navy 01 (三井 BASF)		○	○	○	○	3	2-3
⑩Trial Black 01(三井 BASF)		○	○	○	○	4	3-4
④Dispersol Yellow Brown C-VSE (三井 BASF)	0.25%	3	○	○	○	○	○
⑤Palanil ECO Rubine CC (三井 BASF)		4	○	○	○	○	○
⑦Palanil Dark Blue FD-3RT (三井 BASF)		3	○	○	○	○	○
⑪Miketon ECO Yellow CC-E (三井 BASF)		4	○	○	○	○	○
⑫Miketon ECO Red CC-E (三井 BASF)		○	○	○	○	○	○
⑧Trial Blue 01 (三井 BASF)		4	○	○	○	○	○

4-5以上(耐光4級以上)は○で表示

には、耐光、洗濯は良いが、摩擦についてはあまり良くない染料が多く含まれており染色後の洗浄の必要性が認識される。

#### 参考文献

- 1) 谷山陽一, 加工技術, 33,263-269(1998)
- 2) 近藤義和, 産技研月例セミナー資料 97-016 ポリ

乳酸系生分解性樹脂・繊維“ラクトロン”大阪府技術協会(1998)

- 3) 小原仁実, 防菌防黴, 26,227-215(1998)
- 4) 望月政嗣, 講演会資料「ポリ乳酸のフロンティアと新展開—環境調和型素材としての可能性—」, 13-19, 高分子学会エコマテリアル研究会(2000)
- 5) 山田太志, 染色加工技術講演会資料「ポリ乳酸繊維テラマック」, 大阪染色加工技術研究会(2001)
- 6) 山口一志, 染色加工技術講演会資料「ポリ乳酸織

- 維の染色」，大阪染色加工技術研究会(2001)
- 7) 村田幸男，工業測色学，359-364，繊維社(1968)
  - 8) 寺主一成，色材色彩工学，30-39，色染社(1983)
  - 9) 高塚正，近藤敬，菅井実夫，平成 11 年度研究発表会要旨集 C-26 ポリ乳酸繊維の染色性と染色堅ろう度，90-91，大阪府立産業技術総合研究所
  - (1999)
  - 10) 高塚 正，田原 充，平成 13 年度地域産業集積活性化支援事業「複合新素材の新染色法の調査と実証的研究」報告書，第 2 章ポリ乳酸繊維の染色試験と染色堅ろう度，47-57，大阪染色加工技術研究会(2002)