

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：83205  
研究種目：若手研究  
研究期間：2021～2023  
課題番号：21K14690  
研究課題名（和文）カチオン染料の還元と酸化を利用したポリプロピレン繊維の染色メカニズムの解明と応用  
研究課題名（英文）Elucidation and Application of Dyeing Mechanism of Polypropylene Fibers Utilizing Reduction and Oxidation of Cationic Dyes  
研究代表者  
吉田 巧（Yoshida, Takumi）  
富山県産業技術研究開発センター・その他部局等・主任研究員  
研究者番号：80741751  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：ポリプロピレン（PP）繊維の延伸倍率が染色性に与える影響を調査した結果、染色性に繊維の非晶領域が関与している可能性が高いことが分かった。本染色法のスケールアップ研究を行った結果、液流染色機を用いて11m×0.8mのニット生地への染色に成功した。本染色法の還元工程に必要な試薬を包含したペーストを作製し、このペーストを生地上に塗布してから加熱することにより、プリント技術への応用に成功した。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた知見を活用することにより、実際の染色現場で使用されている液流染色機を用いて本染色法を再現できる可能性は高いと考える。また、表面改質等の前処理を経ないPP生地へのプリントは、本技術において他になく、画期的な手法であると考えられる。本染色法は繊維産業において、PP繊維の利用を大幅に拡大させる可能性がある。染色整理業のみならず、整布、縫製、小売等の幅広い繊維産業に好影響を与えることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：The effect of drawing ratio of polypropylene fibers on dyeability was investigated, and it was found that the amorphous region of the fiber is likely to be involved in dyeability. As a result of a scale-up study of this dyeing method, an 11m x 0.8m knit PP fabric was successfully dyed using a jet dyeing machine. A paste containing the reagents necessary for the reduction process of this dyeing method was prepared, and this paste was successfully applied to the printing technique by applying it on the fabric and then heating it.

研究分野：染色化学

キーワード：ポリプロピレン 繊維 染色 カチオン染料 液流染色機 捺染 プリント

### 1. 研究開始当初の背景

ポリプロピレン(PP)は汎用樹脂の中で最も比重が小さく、耐熱性、剛性に優れるうえ、透明性、耐水性、耐薬品性、防汚性、絶縁性も良好であり、さらに安価である。PPはこれらの優れた特性から、自動車、雑貨、家電、医療機器、繊維など様々な分野で利用されている。しかしながら、繊維用途としては、染料がまったく結合できない単純な分子構造に由来する染色性の乏しさから、ファッション性が要求される一般衣料品には向かないという短所がある。

この有用なPP繊維をアパレル分野で利用するための染色研究は、50年以上に渡り世界中で実施されている。例えば、樹脂の製造時に顔料を混練する方法(原液着色)[1]、PP繊維に染色可能な部材や官能基を導入する方法[2]、超臨界流体を用いて染料を繊維内部に浸透させる方法[3]、繊維の表面を低温プラズマ等で改質する方法[4]などがある。しかしながら、原液着色では染色可能な色の種類に限られる点や太番手の糸染めでしか行うことができない点、染色可能な部材の導入では物性の変化によるPPの良特性が低減してしまう点、超臨界流体染色では専用染色機の導入が必要でありイニシャルコストが増加する点など様々な課題がある。このような課題を解決し得るPP繊維の新たな染色法が確立すれば、PPの優れた特徴を活用した画期的な衣料品の開発につながるはずである。

### 2. 研究の目的

本研究では上述の課題を解決し、簡便で安価に、色彩豊かにPP繊維を染色する方法を開発することを目的とした。研究代表者はこの目的を達成するために、カチオン染料の還元と酸化に着眼して応用したPP繊維の新規な染色方法を考案した(図1)。この方法では、まず、沸騰した塩基性水溶液中で、還元剤を用いてカチオン染料を還元し、よりPP繊維に対する親和性と浸透性が高いロイコ体へ変換することにより、繊維内部へカチオン染料を吸収させる。続いて、この吸収させたカチオン染料を60℃の酸性水溶液中で、溶存酸素を酸化剤として再酸化処理することにより定着させる。この染色方法では、既存の方法とは異なり、PP繊維を予め改質しておく必要や、超臨界流体染色機のような大掛かりな装置を必要とせず、安価で簡便な染色が可能となる。

また、本研究ではこのカチオン染料染色法を浸染に比べてより環境負荷の低いプリント技術(捺染)へ応用することを目指した。

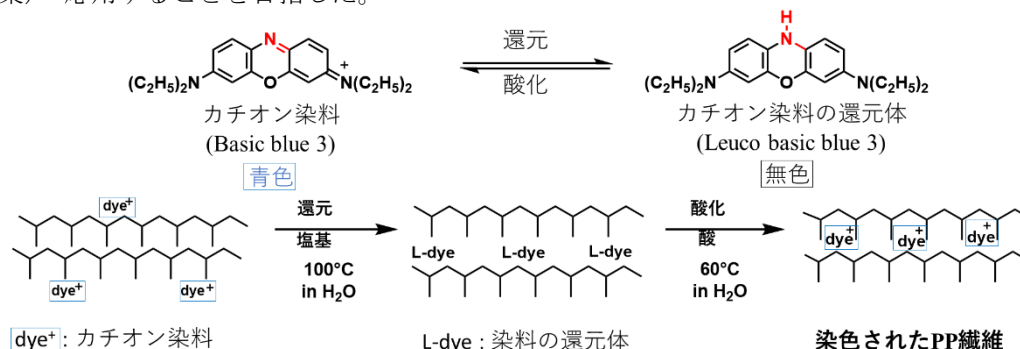


図1 カチオン染料を用いたPP繊維の推定染色機構

### 3. 研究の方法

#### (1) PP糸の延伸倍率が染色性に与える影響

カチオン染料染色法における、繊維の結晶化度や延伸倍率の影響を調査する目的で、マルチフィラメント製造装置を用いて、原料樹脂ペレット(紡糸グレードPP)から延伸倍率やフィラメント数の異なる複数水準の糸を作製した。作製した糸において、樹脂吐出量が同量(12 g/min)で、フィラメント数: 12 F、延伸倍率: 未延伸(巻取速度 150 m/min)、2倍(巻取速度 300 m/min)、3倍(巻取速度 450 m/min)、5倍延伸(巻取速度 750 m/min)のものと、フィラメント数: 48 F、延伸倍率: 未延伸、3倍、5倍延伸のものに対して、示差走査熱量測定(DSC)及び染色-測色試験を行った。

#### (2) スケールアップ研究

これまでガラスビーカースケールで染色実験に取り組んできたが、本技術の実用化を目指し、まず染色ポット、次に小型液流染色機を用いて段階的にスケールアップ実験を実施した。

#### ① 回転ポット染色試験機を使用した染色

試験機付属の染色ポットに、蒸留水とPPニット生地、カチオン染料1% o. w. f、還元剤、水酸化ナトリウム1 g/Lを加え、蓋をした。次に、ポットを染色試験機MINI-COLOUR(株式会社テクサム技研)にセットし、室温から100℃まで加熱し、60分間100℃を維持した。それから、70℃まで冷却し、容器からPP布を取り出して、濃度が3 g/Lの60℃の酢酸水溶液に30分間浸漬し

た。その後、浸漬した PP 布を取り出し、水でよく洗い室温で乾燥した。

## ②小型液流染色機を使用した染色実験

小型液流染色機(オノモリ社製 MINI-KSPD-10)に、水道水 130 L、PP ゴム編生地 11 m×0.8 m(4.3 kg)、還元剤、アルカリ剤、染料(Basic Blue 3)を投入し、100℃で 60 分間染色した。その後、60℃の酢酸水溶液で 30 分間処理した。

### (3)プリントへの応用

プリント技術への応用を目指し、糊剤に染料(Basic Blue 3)、アルカリ剤、還元剤を溶解してペーストを作製した。このペーストを PP ゴム編生地に塗布し、加熱することにより捺染を行った。その後、ソーピングを行った。

## 4. 研究成果

### (1)PP 糸の延伸倍率が染色性に与える影響

DSC では、12F、48F ともに延伸倍率の順に結晶化が進行していることがそれぞれの DSC 曲線から確認できた。染色-測色試験では、染料として Basic Blue 3 を用いて染色し、測色計を用いて色を測定したところ、12F、48F ともに延伸倍率の順に、 $L^*$ が大きくなり、より淡色に染色された(表 1)。この原因として、延伸により分子鎖が配向され、染料が侵入する繊維内の非晶領域量の減少とパッキングの増大が生じ、染料の侵入が妨げられたため、染着量が減少したと考えられる。

また、12F と 48F の濃染度を比較すると、同じ延伸倍率であっても 48F の方がより淡色に染色されることが明らかとなった。これは、48F ではフィラメント当たりの繊度がより細くなったことから、前述の結晶化及び配向の影響を強く受けたためであると推量する。

本研究成果により、カチオン染色法では繊度及び延伸倍率が染色性に影響を及ぼすということが明らかとなり、図 1 に示した染色メカニズムに支持を与えた。

表 1 染色-測色試験の結果

Entry	Filament	Drawing ratio	Fineness(tex)	$T_m(^{\circ}C)$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1	12	1	69.7	157.4	17.47	0.91	-9.31
2	12	2	35.5	158.3	16.19	0.78	-8.30
3	12	3	23.8	160.4	18.17	1.05	-15.55
4	12	5	14.3	167.1	25.46	-0.34	-23.21
5	48	1	71.4	157.3	18.37	1.39	-17.25
6	48	3	23.2	162.8	27.87	-3.57	-24.77
7	48	5	14.9	169.6	36.21	-4.64	-27.62

### (2)スケールアップ研究

#### ①回転ポット染色試験機を使用した染色

容量 480 mL のポットに、水 100 mL と 10 cm×13 cm の生地(4 g)、染料の Basic Blue 3 を入れ、これまでの研究に従い[5]、還元剤の D-グルコースを濃度が 2 g/L となるように加え、染色を行った。その結果、ビーカースケールで実施した場合と比較して淡色の染め上がりとなった。この原因は、ビーカースケールよりも容器容量が増加したことにより、還元工程を妨げる容器中の酸素の影響が強まったためであると推定した。そこで、還元剤をより強力なヒドロサルファイトナトリウムに変更し、添加量も増加したところ、ビーカースケールで実施した染色結果と同等の濃度及び色合いに染色することができた。次に、染色ポットの容量をより大きな 990 mL に変更し、水 300 mL と A4 サイズ生地(13 g)を入れ、前記の試薬及び添加比率で染色したところ、濃色かつ高彩度に染色することができた。また、青色染料以外に、赤(Basic Red 2)、黄色(Acriflavine)、オレンジ(Basic Orange 14)及びそれらの混合染料を用いて同スケールで染色を行ったが、いずれも良好な染色結果であった(図 2)。



図 2 回転ポット染色の結果

## ②小型液流染色機を使用した染色実験

小型液流染色機を用いて11 m×0.8 mの生地に対して染色実験を行った。その結果、①で実施したポット染色と比較して、還元工程の妨げとなる染色機内の酸素量がより増加したことから、着色は確認できたものの、想定した色味にはならず、堅ろう度も低かった。そこで、還元剤の投入量を増加させたところ、想定した青色に染色することができた(図3)。液流染色機は多くの染色整理企業が採用していることから、本研究結果により、このカチオン染色法を実機に応用できる可能性は高まった。

## (3)プリントへの応用

プリント技術への応用を目指し、本染色方法の還元工程に必要な試薬を全て包含したペーストを作製し、生地に塗布して湿熱又は乾熱条件下で加熱処理を行った。当初、液流染色に使用した還元剤と同じものを使用したか、想定した色味に染色できなかった。そこで、還元剤を空気酸化に強いものに変更したところ、乾熱条件下において10 cm×14 cmの青色の柄をプリントすることに成功した(図4)。表面改質等の前処理を経ないPP生地への捺染は、本技術において他になく、画期的な手法であると考えられる。



図3 液流染色した生地(11×0.8 m)

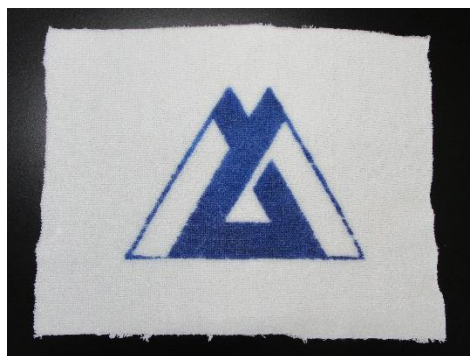


図4 プリントした生地

## <参考文献>

- [1] J. K-Kocis, *Polypropylene An A-Z Reference*, Springer Netherlands (1999).
- [2] S. Asiaban and S. Moradian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2162 (2011).
- [3] K. Miyazaki, I. Tabata, and T. Hori, *Coloration Tech.*, **128**, 51 (2012).
- [4] S. Shahidi, M. Ghoranneviss, B. Moazzenchi, A. Rashidi, and D. Dorrnanian, *Fibers Polym.*, **8**, 123 (2007).
- [5] T. Yoshida and M. Segi, *Journal of Fiber Science and Technology*, **77**, 46 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 吉田 巧	4. 巻 36
2. 論文標題 カチオン染料の還元と酸化を利用したポリプロピレン繊維の染色メカニズムの解明と応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 富山県産業技術研究開発センター研究報告	6. 最初と最後の頁 53
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 吉田 巧	4. 巻 37
2. 論文標題 カチオン染料の還元と酸化を利用したポリプロピレン繊維の 染色メカニズムの解明と応用	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 富山県産業技術研究開発センター研究報告	6. 最初と最後の頁 54
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 吉田 巧	4. 巻 38
2. 論文標題 カチオン染料の還元と酸化を利用したポリプロピレン繊維の 染色メカニズムの解明と応用	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 富山県産業技術研究開発センター研究報告	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉田 巧
2. 発表標題 カチオン染料の還元と再酸化を利用したポリプロピレン繊維の新規な染色方法
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉田 巧
2. 発表標題 カチオン染料の還元と再酸化を利用したポリプロピレン繊維の新規な染色方法
3. 学会等名 2023年繊維学会秋季研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関