

## 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

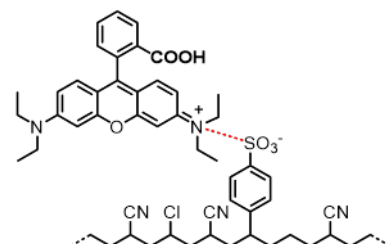
(富山県・産技研) ○吉田 巧

### 1. 緒言

ポリプロピレン(PP)は汎用樹脂中、最も比重が小さく(軽量)、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(図 1)。

この有用な PP 繊維を染色するための研究は、半世紀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(SCF)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などがある[4]。しかしながら、原液着色では染色可能な色の種類に制限がある点や太番手の糸に限られる点、染色可能な部材の導入では物性の変化やリサイクル性が低下してしまう点、SCF 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。

ポリプロピレン: 染料と結合不可



カチオン染料とアクリル: イオン結合

図 1 PP の分子構造とアクリルの染色

### 2. カチオン染料の還元と再酸化を利用した染色法

上述の課題を解決すべく、カチオン染料の還元と酸化作用に着眼して、これを応用した新規な PP 繊維の染色方法を考案した(図 2)。この方法では、まず、100°C の塩基性水溶液中、還元剤でカチオン染料を還元し、PP 繊維に対する親和性と浸透性が高いロイコ体(還元体)へ変換する。次に、このロイコ体を繊維内部へ浸透吸着させる。続いて、この吸着させたロイコ体を 60°C の酸性水溶液中で、溶存酸素を酸化剤として酸化処理することにより、カチオン染料構造に戻し、定着させる。この染色方法は、無改質の 100%PP 繊維を、事前の表面処理や SCF 染色機を用いることなく、簡便に染色できる技術である。

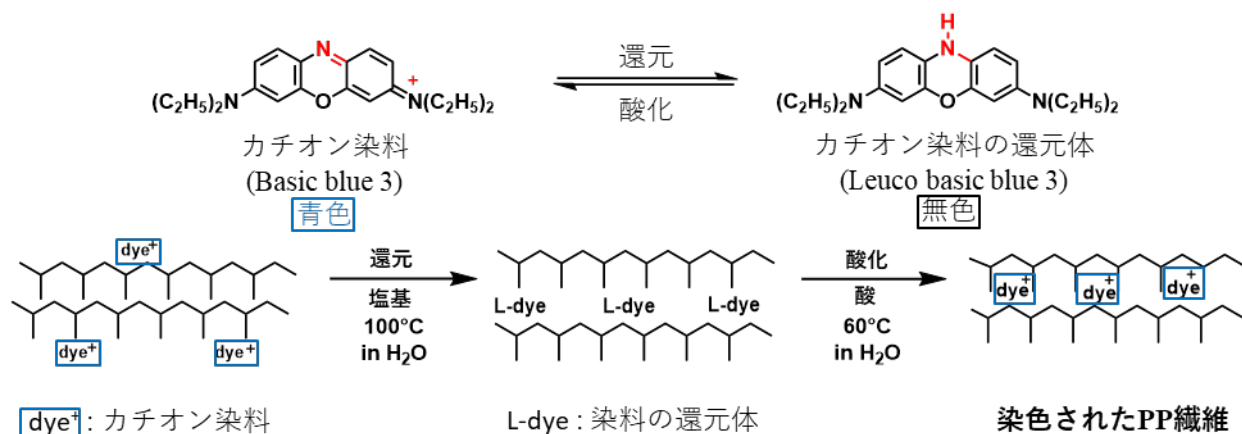


図 2 染色原理

Novel Dyeing Method for Polypropylene Fibers Utilizing Reduction and Reoxidation of Cationic Dyes, Takumi YOSHIDA: Life Materials Development Section, Human Life Technology Research Institute, Toyama Industrial Technology Research and Development Center, 35-1 Iwatakeshin, Nanto, Toyama 939-1503, Japan, Tel: 0763-22-2141, Fax: 0763-22-4604, E-mail: yoshida@itc.pref.toyama.jp

### 3. 基礎研究

この方法のビーカースケール(染色対象生地:  $5 \times 5$  cm)における、最適染色条件を検討したところ、還元処理工程は、染料(1%o.w.f.)、還元剤(D-グルコース: 2 g/L)、NaOH(1 g/L)を容器に投入し、100 °Cで30分間加熱、酸化処理工程は、60 °Cの酢酸水溶液(3 g/L)に30分間浸漬するというものであった。

最適化した染色条件を用いて、様々な構造既知のカチオン染料に対して染色実験を行った。その結果、赤色系ではフェニルフェナジン、黄色系ではアクリジン、青色系ではフェノオキサジン由来の主骨格を持つカチオン染料が本染色方法に有効であることが確認できた(図3)。

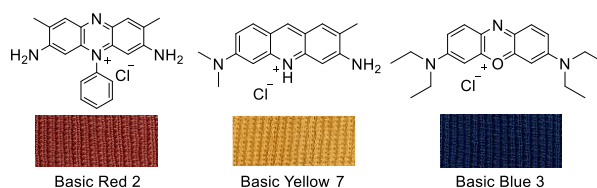


図3 有効な主骨格を持つ染料

### 4. スケールアップ研究



図4 ポット染色の結果

染色実験を行った。その結果、想定した青色ではなく、紫色に染色された。ここで、Basic Blue 3の類縁構造を持つメチレンブルーが、アルカリ条件下、紫色のメチレンバイオレットに変換されるという報告がある[5][6]。本実験においても、同様な変換が進行したと考え、紫色に染色された生地から $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を用いて染料を抽出し、その抽出液に対してLC-MS分析を行ったところ、メチレンバイオレット類縁体の $[\text{M}+\text{H}]^+$ に相当する $m/z$  269.12が観察された。この変換の原因は、ポットスケールよりも染色容器の容量が増加したことから、還元を妨げる空気や水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、還元をより円滑に進行させることを目的とし、還元剤量を16 g/Lに増加して実験を行った結果、良好な染色結果を得ることができた(図5)。

本染色法の実用化を目指し、回転ポット染色試験機及び小型液流染色機を用いて、スケールアップ研究を行った。まず、ポット染色機を用いた実験では、還元剤をビーカー実験で用いたD-グルコースから、より強力なヒドロサルファイトナトリウムに変更し、その添加量を2 g/Lから8 g/Lに増加したところ、A4サイズのニット生地の染色に成功した(図4)。

次に、ポット染色実験と同様な試薬投入比率(染料は Basic Blue 3)で小型液流染色機を用いて、11 mのニット生地に対して



図5 液流染色の結果

### 5. 捺染への応用

まず、染料、アルカリ剤、還元剤及び糊剤を混合することにより、本染色方法の還元工程に必要な試薬をすべて包含したペーストを作製した。次に、このペーストを生地上に塗布し、加熱処理を行うことにより、捺染への応用を検討した。



図6 捺染した生地

染料を Basic Blue 3、還元剤としてヒドロサルファイトを用いて実験したところ、生地への染着は認められたが、その色味は紫色であった。この原因は、スケールアップ研究の場合と同様に、雰囲気中の酸素の影響であると推定した。そこで、還元剤をより空気酸化を受けにくいロンガリットに変更して実験を行ったところ、青色に染色することができた(図6)。

### 6. 結言

カチオン染料の還元と再酸化を利用して、染色不可能とされるPP繊維を簡便に染色する技術を開発した。本技術の液流染色や捺染への応用では、雰囲気中の酸素が妨げとなったが、使用する還元剤をより強力なものにすることにより、良好な染色結果を得ることができた。本研究成果は、PP繊維の軽量、強力、速乾、防汚といった特徴を活かした画期的なスポーツウェア等の開発に繋がると考える。

### 7. 参考文献

[1] *Polypropylene An A-Z Reference*, 1999. [2] *Japan Patent* P2015-148027A, 2015. [3] *Coloration Tech.*, **128**, 51-9, 2012. [4] *Fibers Polym.*, **8**, 123-9, 2007. [5] *Bunseki Kagaku*, **52**, 881-5, 2003. [6] *The Hiyoshi review of the natural science*, **48**, 11-30, 2010.

### 8. 謝辞

本研究はJSPS 科研費 JP21K14690 の助成を受けたものです。