

1 目的

持続可能な社会が推進される中、セルロースナノファイバー(CNF)の用途探索が促進されている^{1), 2)}。CNF は鋼鉄と比較して軽量かつ高強度、さらに液系では分散安定性が向上するといった特性をもつ植物由来のナノ繊維である。このような特性は、綿などの糸の染色工程において、水に溶けにくい染色液(顔料分散液など)の分散性向上や加工糸の強度向上および染色堅ろう度を良くする可能性がある¹⁾。本研究では、分散剤の代替材料として CNF を染色加工液に添加し、その分散液特性と加工糸の物性変化を調べた。種々の CNF 添加量または種類が、液中の顔料粒子の分散安定性や染色加工後の糸に与える効果について評価した。

2 実験方法

2.1 染色糸の準備～染色加工液の調製および染色加工～

染色加工および物性評価する材料は綿糸 40/1[°] を選択した。生成綿糸に対して過酸化水素による精練漂白処理を行い、その後カチオン化剤 PG 処理剤浸染用を用いてカチオン化処理を施した。この綿糸を水系の染色加工液に潜らせ、染色加工を施した。染色加工液には赤色顔料のサンカラーレッド、アクリル系樹脂バインダーのハイプレックス NFS を用いた。分散剤は浸染用分散剤 PG、または分散剤の代替材料として CNF を用いて、表 1 の配合で染色加工液を調製した。手順は、蒸留水に CNF を投入し、よく撹拌した。その後顔料を分散液に入れ、最後にバインダーを投入して撹拌し染色加工液とした。「CNF なし」の液では CNF は添加せずに先述の分散剤を使用した。機械解繊処理した CNF は、A 社製造のパルプ由来 CNF で繊維長は標準、短繊維、長繊維グレードを使用した。他に、針葉樹パルプ由来の B 社製造の CNF、そして化



図 1 使用した一本糊付機および染色加工液

表 1 染色加工液の調液条件

試料名	CNF 繊維長	CNF (g/100mL)			有機系顔料 (g/100mL)	分散剤 (g/100mL)	バインダー (g/100mL)
		A社機械解繊	B社機械解繊	C社化学解繊			
CNFなし	-	-	-	-	0.1	1	5
CNF1	標準	1	-	-	0.1	-	5
CNF2	標準	0.5	-	-	0.1	-	5
CNF3	標準	0.1	-	-	0.1	-	5
CNF4	長繊維	1	-	-	0.1	-	5
CNF5	短繊維	1	-	-	0.1	-	5
CNF6	特記なし	-	-	2	0.1	-	5
CNF7	特記なし	-	1	-	0.1	-	5

学解織処理したパルプ由来の CNF は C 社サンプルを用いた。その他、染色加工液に関わる薬剤は(株)田中直染料店の製品を使用した。

糸の顔料染色は図 1 の一本糊付機(株)梶製作所 KS-7 UNISIZER)を用いた。糸を 40 m/min の速度で染色加工液に潜らせた後、80℃で乾燥した。その後、総状にした加工糸を 115℃で 4 分間熱処理して、綿糸表面に付着した顔料粒子を固着させた。

2.2 染色加工液の分散安定性評価

自転公転式攪拌脱泡装置を使用して染色加工液を調製し、液中分散安定性評価装置(Turbiscan Lab, Formulation 社製)を用いて重力沈降法に基づく分散安定性評価を行った。30 秒間隔でサンプル管のメニスカス位置(上部)から底部(下部)にかけて、光源と検出器を上下に稼働させ、光透過率(T (%))を測定した³⁾。1 サンプルにつき 30 分間測定した。

2.3 染色糸の引張強度試験

染色糸の引張強度については、全自動単糸強力試験機(メスダン社 AUTODYN300)による測定を実施した。測定条件は試料長 500 mm、引張速度 250 mm/min、初荷重 3.4 cN、測定数 80 回とした。



図 2 編みサンプル

2.4 筒編みサンプルの色彩計測

染色糸を筒編み試験機(小池機械製作所(株))を用いて編みサンプルを作製した(図 2)。色彩計測は、4 つ折りにした編みサンプルを、画像分光色彩計(倉敷紡績(株): COLOR-7s)で計測し、D65 光源時の L*a*b*表色系で評価した。

2.5 摩擦堅ろう度試験による評価

摩擦堅ろう度試験は、摩擦堅牢度試験 II 形(JIS L 0849 に準拠)の乾燥試験と湿潤試験を行った。条件は、編みサンプル(幅 20 mm×長さ 150 mm に裁断)に対し、200 g の荷重で 100 回往復した。綿製摩擦布の汚染度をグレースケールおよび画像分光色彩計により評価した。

3 結果と考察

3.1 染色加工液の分散安定性評価

図 3 に CNF1 の染色加工液の透過率を経時時間で測定したチャートを示す。液中に分散する物質の沈降速度は、複数の要因で決定される。その一つとして粒子のサイズがあり、一般的に小さいほど沈降しにくく、サンプル管の上部の光透過率の増加量も小さいとされる。測定開始直後(0 min)では試験管上澄み部の光透過率は 1%未満であったが、時間経過とともに 3.5%程度まで増加が確認でき、底部においては光透過率の減少が確認された。他の CNF 添加の染色加工液についても、いずれも 30 分以内に上澄み部の光透過率の増加を確認した。これは液中の CNF が徐々に沈降していることを示している。CNF 添加の染色加工液を光学顕微鏡観察した結果、顔料の凝集体が確認された(図 4)。当初、CNF が顔料に吸着することで顔料同士の凝集を抑制するかつ、分散性の向上⁴⁾を期待したが、本研究での調液条件では、種々の CNF と顔料粒子表面の相互作用が弱いと推察する。

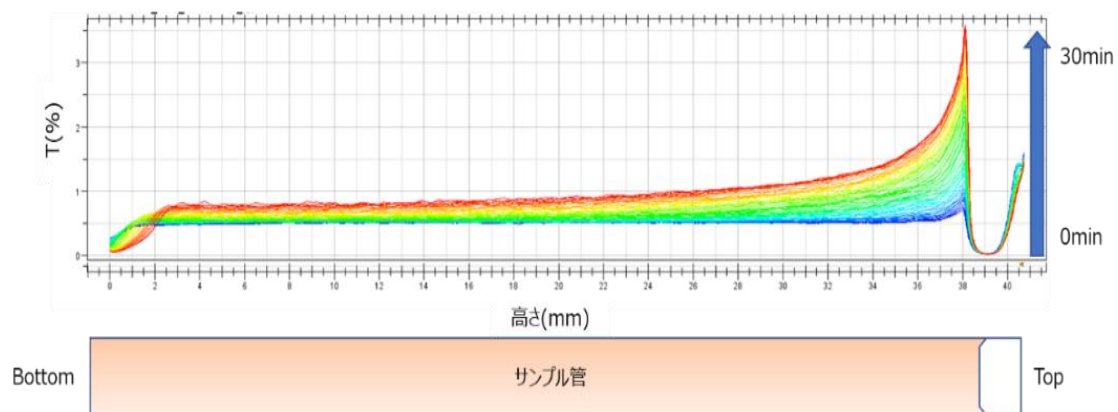


図 3 機械解繊 CNF を添加した染色加工液の分散安定性評価結果

3.2 染色糸の引張強度測定

引張強度試験の結果を表 2 に示す。染色加工液への CNF の添加量を 1.0 wt%、0.5 wt%、0.1 wt% (CNF1～3)とし、引張強度に対する CNF 濃度の依存性、CNF の繊維長(CNF1、CNF4、CNF5)の変化による差異、解繊方式の違い(CNF1 と CNF6)、製造元の違い(CNF1 と CNF7) を比較した。いずれも平均強度 280 cN 前後、平均伸度 4%前後であった。顕著な物性変化や CNF の種類による傾向は確認できなかった。染色糸を解撚し光学顕微鏡観察した

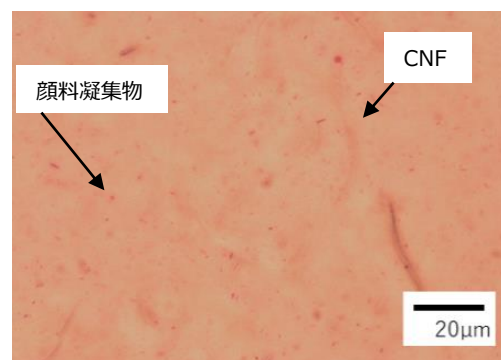


図 4 染色加工液中の顔料と CNF の分散状態

結果、綿糸の外側(表面)に顔料が色濃く観察された(図 5)。このことから、綿糸の外側には顔料が多く付着しており、CNF も繊維間(綿糸の内側)ではなく、ほとんどが綿糸表面に付着していると推察される。CNF 濃度を増加させた場合、CNF の分散不良や液中成分の沈殿速度の加速化、加工糸の風合を変化させてしまうことが懸念されるが、繊維間に CNF が入り込み繊維間の摩擦を高めて綿糸の強度が変化すると推察する。

表 2 染色糸の引張強度測定結果

試料名	荷重[cN]	伸度[%]
	平均	平均
CNFなし	276.9	4.1
CNF1	272.5	4.0
CNF2	274.4	3.6
CNF3	283.9	3.4
CNF4	285.8	3.1
CNF5	266.7	4.5
CNF6	282.6	3.5
CNF7	282.9	3.6

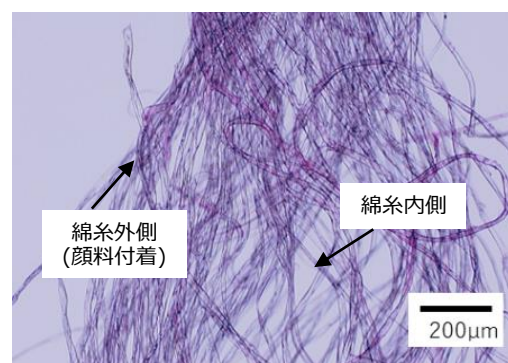


図 5 染色糸の顔料付着の様子

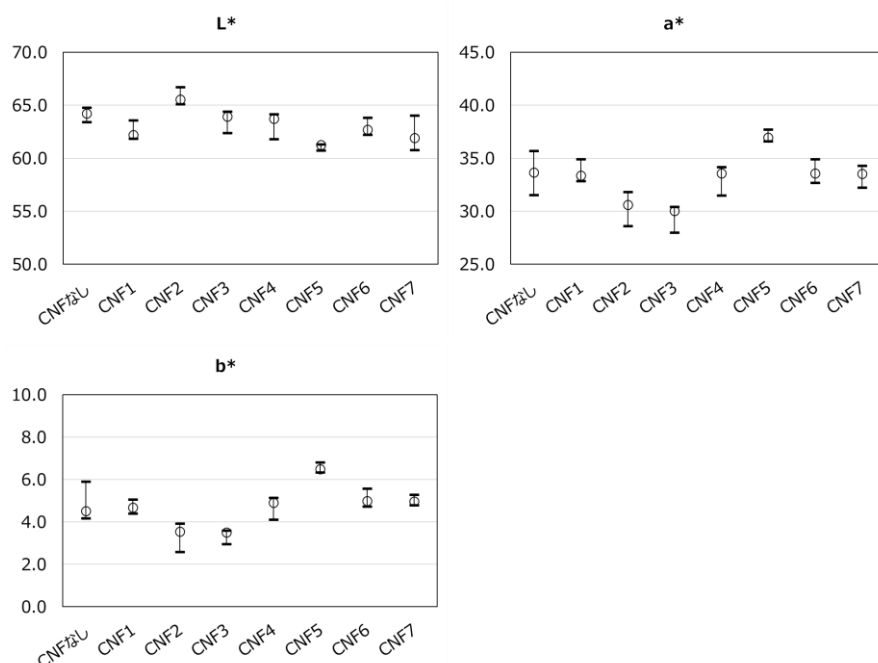


図 6 CNF 添加による L* (明度)、a* (色相)、b* (彩度) 値の変化

3. 3 筒編みサンプルの色彩計測

D65 光源時の L*a*b* 表色系で評価した結果を図 6 に示す。CNF の添加により綿糸の表面積が増加し、それに伴って顔料粒子の付着量の増加による数値の変化を期待していた。短繊維グレード添加の CNF 5 の色度(a*と b*値)が、他のサンプルと比較して増加する(色味が鮮やかになる)といった傾向を示した。しかし、他のサンプルでは、CNF の添加量や繊維長に関わらず、添加による相関関係を明らかにできなかった。また、図 4 において観察された通り、CNF 周囲への顔料の凝集等が確認できていないため、仮に CNF と顔料粒子が相互作用するような化学構造に改質できれば、繊維の染色性に明確な変化あると期待する。

3. 4 筒編みサンプルの摩擦堅ろう度試験

摩擦堅ろう度試験を行い、グレースケール判定と試験前後の綿製添付白布の測色結果(色差(ΔE))を表 3 に示す。また、図 7 に乾燥試験後と湿潤試験後の汚染された綿白布を示す。乾燥試験において、CNF を添加した一部のサンプルは、グレースケール判定で 5 等級相当であり、CNF1~6 の ΔE 値は CNF なしと比較して小さく算出された。綿糸の表面にナノ繊維が付着していることから、摩擦に対

表 3 摩擦堅ろう度試験によるグレースケール判定結果および色差計測結果

試料名	乾燥試験		湿潤試験	
	グレースケール判定	$\Delta E^{1)}$	グレースケール判定	$\Delta E^{1)}$
CNFなし	4-5	2.6	2-3	14.2
CNF1	4-5	2.6	2-3	13.3
CNF2	5	2.2	2-3	12.8
CNF3	4-5	2.5	2-3	13.6
CNF4	5	2.2	2-3	15.6
CNF5	5	1.8	3	13.7
CNF6	5	1.5	3	12.8
CNF7	4	3.6	2	21.3

1) 試験前の綿白布との色差

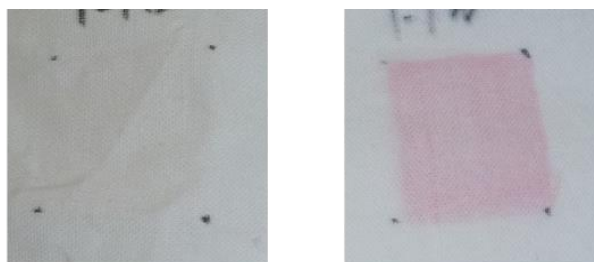


図 7 摩擦堅ろう度試験後の綿白布の汚染状態 (左: 乾燥試験後、右: 湿潤試験後)

して表面の強度向上も示唆されたが、明確な優位性は確認できなかった。湿潤試験において、CNF1～3、5、6 は CNF なしと比較して ΔE 値が小さい傾向にあった。一方で CNF7 は、両試験での顕著な堅ろう度の低下が確認された。同原料・同処理の CNF でも製造元によって特性差があることがわかった。

4 まとめ

今回 CNF を染色加工液に添加し、その効果について種々の評価を行った結果、下記の通りの知見が得られた。

- ・染色加工液中の顔料粒子の分散安定性に寄与しない。
- ・加工糸の引張強度に大きな影響を与えない。
- ・加工糸の $L^*a^*b^*$ 表色系を評価した結果、明確な優位差は確認できなかった。
- ・摩擦堅ろう度の乾燥試験では、一部サンプルで堅ろう度の僅かな向上が示唆された。

以上、CNF 添加による明確な優位性が見られなかった。その有無をより明確にするため、CNF と顔料、およびバインダーといった個々の作用についての調査が課題である。

謝辞

本研究の推進にあたり、分析装置を利用させていただきました静岡県工業技術研究所富士工業技術センターに感謝致します。

参考文献

- 1) 東みなみ, 鹿児島県工業技術センター研究報告, No.33, 13 (2019)
- 2) 山口智久, 白井圭, 齊藤将人, 静岡県工業技術研究所研究報告, 第 12 号, 69 (2019)
- 3) Y. Saito, S. Iwamoto, N. Hontama, Y. Tanaka, T. Endo, Cellulose, 27, 3153 (2020)
- 4) 熊谷明夫, 遠藤貴士, 足立真希, 紙パ技協誌, 第 73 巻, 第 5 号, 470 (2019)

(問合せ先 新田恭平)