

[論 文]

染色したセルロース繊維の光劣化について

金井まゆみ・有末紘子・小原奈津子

Photodegradation of Cotton, Linen and Rayon Fabrics Dyed with Reactive Dyes

Mayumi KANEI, Hiroko ARISUE and Natsuko KOHARA

The influence of reactive dyes on the photodegradation rates of cellulosic fabrics (cotton, linen, rayon) were evaluated. Cellulosic fabrics were dyed with reactive dyes and then exposed to xenon arc lamp light for incremental doses for up to 40 days. Changes in color, tensile strength, a degree of polymerization (D. P.) and cellulose crystallinities were evaluated. After exposure each undyed cellulosic fabric showed a greater loss in tensile strength and D. P. than the dyed fabrics. Tensile strength and D. P. of dyed rayon fabrics decreased at a constant rate. The tensile strength of dyed cotton and linen also decreased similar to that of the dyed rayon, but D. P. of cotton and linen didn't decrease severely as the tensile strength. This suggests that cleavages of glycoside linkage as well as pyranose ring and/or hydrogen bonds may occur by exposure to the light. Crystallinity did not change after the exposure. From this result, it was thought that both crystalline and amorphous regions in the fibers degraded.

Key words: photodegradation (光劣化), cotton (綿), linen (麻), rayon (レーヨン), reactive dyes (反応染料)

1. 緒 言

これまで、染織文化財の保存を目的として、セルロース系繊維のひとつである麻布の光劣化機構について研究を行ってきた。しかし、セルロース繊維には、綿、麻、レーヨンなどの多様な繊維素材がある。現在染色加工された衣料品も、将来的には文化財として保存される可能性があること、セルロース系衣料品の工業染色には反応染料が多く使用されていることから、反応染料で染色したセルロース繊維の光劣化について検討することを考えた。

本研究では、セルロース系繊維である綿、麻、レーヨンを反応染料で染色し、試料として用いた。これをキセノン光で最長40日間照射して劣化試料を作成し、その光劣化について検討した。劣化の評価には、引張強度と退色(色差)、さらにセルロース分子構造の変化を追うために結晶化度と重合度の変化を追跡した。

2. 実験方法

2.1. 試料

麻(ルーラン・ルーラン社: 25/1Sの平織亜麻布)、綿(色染社: 綿ブロード, 40番手)、レーヨン(色染社: レーヨンスフモスリン, 40番手)。麻、綿布はのり抜きおよび精練漂白¹⁾を行い、レーヨンはのり抜きのみ行き染色に用いた。

染料: 以下の2種類のレマゾール染料を使用した。
①レッドB (C.I.No. Reactive Red 22) (ミムラセンリョウ)、②グリーンGDL (イエローGL (C.I.No. Reactive Yellow 37), B. グリーン6B (C.I.No. Reactive Blue 38) ミムラセンリョウによる配合)

染色: ミムラセンリョウの方法²⁾に従って以下のように染色した。5% o. w. f. の染料を蒸留水(浴比1:40)に溶かし、染浴の3%の硫酸カリウムを加えた。染浴に試料布を浸漬させ、60°C 30分攪拌し染色した。染浴に2%の炭酸ナトリウムを加え、60°C

表 1. 試料の略称と処理

略 称	処 理
麻 未染色	のり抜き→精練漂白
綿 未染色	のり抜き→精練漂白
レーヨン 未染色	のり抜き
麻 Red	のり抜き→精練漂白→赤色染料で染色→フィックス処理
綿 Red	のり抜き→精練漂白→赤色染料で染色→フィックス処理
レーヨン Red	のり抜き→赤色染料で染色→フィックス処理
麻 Green	のり抜き→精練漂白→緑色染料で染色→フィックス処理
綿 Green	のり抜き→精練漂白→緑色染料で染色→フィックス処理
レーヨン Green	のり抜き→緑色染料で染色→フィックス処理
麻 助剤	のり抜き→精練漂白→助剤のみで染色と同条件で処理→フィックス処理
綿 助剤	のり抜き→精練漂白→助剤のみで染色と同条件で処理→フィックス処理
レーヨン 助剤	のり抜き→助剤のみで染色と同じ条件で処理→フィックス処理

で 60 分、攪拌し染色した。染色終了後、蒸留水で色が出なくなるまで洗い、その後 2 回程度 40℃ の湯で洗浄した。

フィックス処理: 染色後、ミムラセンリョウの方法²⁾に従って以下のようにフィックス処理を行った。1% レマフィックス水溶液に試料を浸漬し (浴比 1:40) 30~40℃, 20 分間攪拌した。約 5 回蒸留水で洗浄し、陰干した。

作成した試料とその処理を表 1 に示す。

2.2. 曝露試験

WEL-6 XS DC-B・EC 型サンシャインスーパーロングライフウェザーメーター (スガ試験機) を使用して、試験槽内温度 30℃, 試験槽内湿度 55% R. H. に設定し、10, 20, 30, 40 日間キセノンアークランプで照射し、試料を曝露した。

2.3. 受光エネルギー量

曝露試験と併行して積算照度計により受光エネルギー量を測定した。キセノンアークランプ用太陽電池式積算照度計 (スガ試験機) SA-X-34 (300~400 nm), SA-X-37 (300~700 nm), SA-X-730 (700~3000 nm) を使用した。なお、機器の設定により、300~400 nm を紫外光 (UV), 400~700 nm を可視光 (VI), 700~3000 nm を赤外光 (IR) 領域とした。

2.4. 色差

多光源分光測色計 MSC-IS-2 BS (スガ試験機) を用い、未曝露試料と曝露試料との色差を測定した。C 光 2° 視野で 5 カ所の反射測定を行い、その平均値を求めた。

2.5. 引張強度試験

各種試験布のタテ糸 20 本を、20℃, 65% R. H. 下で、つかみ間隔 20 mm, 引張速度 20 mm/min で TENSILON UCT-500 型引張試験機 (オリエンテック) を用いて測定した。

2.6. 結晶化度

X 線回折装置ガイガーフレックス RAD-III B (理学電気) を用いて測定した。X 線として CuK α 線を使用し、フィルターは使用せず、ゴニオメーターで反射法で測定した。試料は劣化して外力に弱いため、試料枠に布のまま固定して測定に供した。各試料の 020 面の干渉強度から、Segál らの方法³⁾により、結晶度指数を結晶化度として算出して求めた。

$$\text{結晶化度 (CrI\%)} = (I_{020} - I_{am}) / I_{020} \times 100$$

I_{020} : $2\theta = 22.8^\circ$ における (020) 面の干渉強度

I_{am} : $2\theta = 18.0^\circ$ における非晶領域の干渉強度

2.7. 重合度測定

試料の重合度は、Evans らの方法⁴⁾により、セルローストリフェニルカーバニレイト (CTC) に誘導体化した後、HPLC (高速液体クロマトグラフィー) で測定した。

麻と綿の誘導体化: 乾燥した試料 25 mg に乾燥ピリジン 5 ml, イソシアン酸フェニル 0.5 ml を加え, 80°C 48 時間攪拌した。反応終了後, 乾燥メタノール 0.5 ml を加えてろ過し, 沈殿物を得た。これにメタノール溶液 50 ml (35 ml の水+15 ml のメタノール) を少しずつ加えて攪拌, ろ過し, 沈殿物を得た。これに少量のアセトンを加え完全溶解させ, ろ過し, その濾液をメタノール中に滴下して沈殿物をろ過し, CTC 試料を得た。

レーヨンの誘導体化: レーヨン 25 mg を 1 晩水で膨潤させて吸ろ過し, ピリジンで置換, 最終的に乾燥ピリジンで完全に置換した。この試料に乾燥ピリジン 5 ml, イソシアン酸フェニル 0.5 ml を加え, 80°C 48 時間攪拌した。反応終了後, 乾燥メタノール 0.5 ml を加えてろ過し, 沈殿物を得た。これにメタノール溶液 50 ml (35 ml の水+15 ml のメタノール) を少しずつ加えて攪拌, ろ過し, 沈殿物を得た。これを CTC 試料とした。

HPLC 分析: CTC 試料 0.5 mg に, テトラヒドロフラン (THF) 9.5 ml と, THF 4 ml+トルエン 20 μ l 溶液を 500 μ l 分取して加え, 完全に溶解した。これをシリンジフィルター (ミリポア) を使用してバイアルに採取し, 20 μ l を HPLC で分析した。

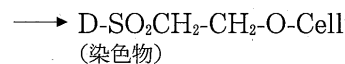
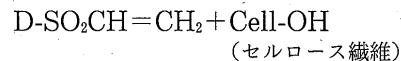
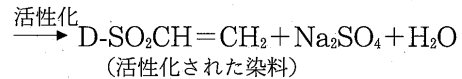
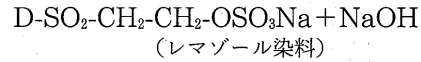
分析機器および条件: 島津紫外光分光光度計検出器 SPD-6 A にクロマトパック CR-3 A を接続した。8 mm \times 300 mm Shodex カラム (KF-804, 805, 806), プレカラム KF-800 D を装着し, 236 nm, 移動相特級 THF, 流速 1.0 ml/min で測定した。

3. 結果および考察

3.1. 染色について

試料として, セルロース系繊維の中でも衣料用として利用頻度が高く, 結晶化度や重合度の異なる綿, 麻, レーヨンを用いた。これを反応染料であるレマゾール染料 (付加型染料) を用い, 赤色, 緑色に染

色した。レマゾール染料の一般的な付加反応式を以下に示す⁵⁾。染料のもつ反応基は, 低温中性水溶液中で加水分解が比較的ゆるやかであるので, 溶液中に繊維をひたして染料を吸収させた後, アルカリを添加してアルカリ性にしてから化学結合 (共有結合) を起こさせる。



助剤について: 染色物の堅牢度を高めることを目的に染色後の処理剤として用いる。染料と結合して水に難溶性のキレート化合物を生成するカチオン性有機化合物が主に助剤として用いられる。本研究で用いたフィックス剤の成分はポリアミン縮合物 (カチオン) である。大部分のポリアミンは金属イオンと安定な錯体を形成する。ポリアミンの一般的な式を下記に示す⁶⁾。



3.2. 受光エネルギー量

受光したエネルギー量と劣化との関係を調べるために, 曝露試験と併行して積算照度計により受光エネルギー量を測定した。未染色試料を曝露したときの受光エネルギー量を表 2 に示す。

表 2. 受光エネルギー量

照射期間	UV+VI+IR (MJ/m ²)
10日	863
20日	1775
30日	2690
40日	3608

3.3. 色差

未曝露試料を基準として, 曝露試料との色差を測定した。染色試料について, 色差と受光エネルギー量との関係を図 1 に示す。受光エネルギー量の増加

とともに、色差は増加し、各試料とも、GreenよりもRedの方が退色が進んだ。40日曝露後の試料では、色に関わらず、綿 (Redの色差43) が最も退色しやすく次にレーヨン (38)、麻 (36) の順であった。退色の傾向を繊維別に見ると、レーヨンは受光エネルギー量の増加とともに直線的に退色が進んだ。一方、綿と麻は曝露の初期に著しく退色が進み、曝露の後半では退色は緩やかとなった。これら退色の進み方の特徴は、繊維の結晶化度の差 (綿の結晶化度78%、麻78%、レーヨン34%) に関係していると考えられる。結晶化度の低いレーヨンは染料の染着座席が多く、退色が直線的に進んだ。結晶化度の高い綿と麻は元々染着座席がレーヨンに比べて少ない。曝露初期に退色が直線的に進んだため、曝露後半では必然的に退色が緩やかになったと考えられた。

3.4. 引張強度

未染色の綿、麻、レーヨンの引張強度保持率と受光エネルギー量との関係を図2に示す。繊維別に見ると、レーヨンは直線的に強度低下し、麻は約2000 MJまでは直線的に、これ以降からは徐々に強度低下した。綿は曝露初期に急激に強度低下 (35%) し、その後は徐々に低下した。レーヨン > 麻 > 綿の順で、綿が最も強度低下しやすかった。

未染色および染色した綿布の引張強度保持率と受光エネルギー量との関係を図3に示す。いずれの試料も受光エネルギー量の増加とともに強度は低下した。処理条件別に見ると、Green・Red > 助剤 > 未染色の順で未染色が最も強度低下した。この結果から綿の場合、助剤や染色が繊維自体の劣化を抑制していることがわかった。

同様にレーヨンの引張強度保持率と受光エネルギー量との関係を図4に示す。処理条件別に見ると、Green > 未染色・助剤 > Redの順でRedが最も強度低下した。いずれの試料も受光エネルギー量の増加とともに強度は低下し、直線的に強度低下した。麻の引張強度保持率と受光エネルギー量との関係を図5に示す。処理条件別に見ると、Green > 未染色・助剤 > Redの順でRedが最も強度低下した。染色布は直線的に強度低下をしたが、未染色布と助剤は

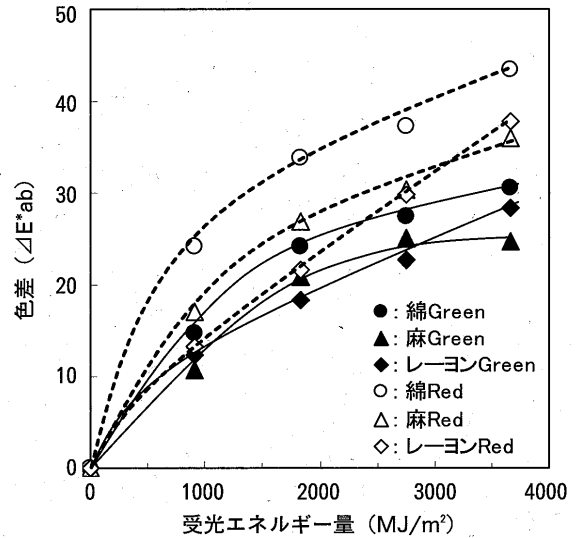


図1. 色差と受光エネルギー量との関係

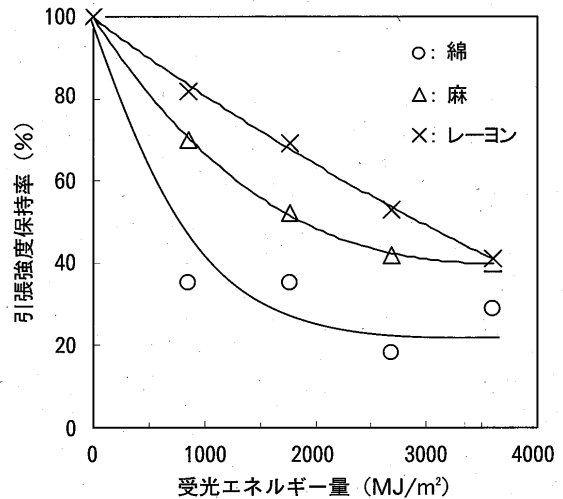


図2. 引張強度保持率と受光エネルギー量との関係 (未染色)

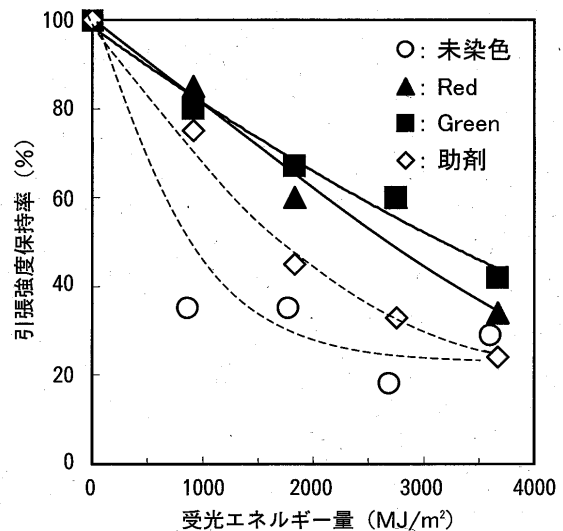


図3. 引張強度保持率と受光エネルギー量との関係 (綿)

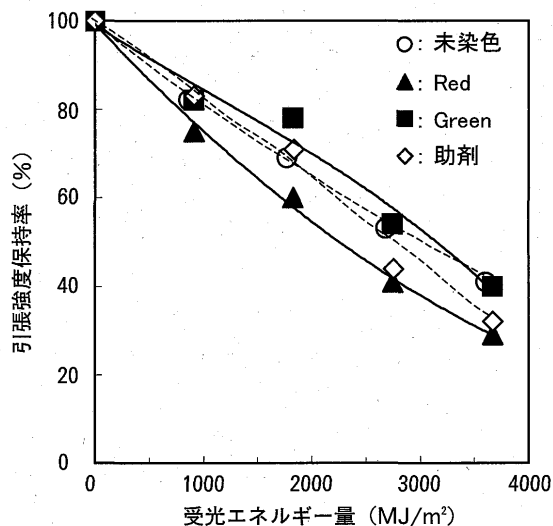


図4. 引張強度保持率と受光エネルギー量との関係 (レーヨン)

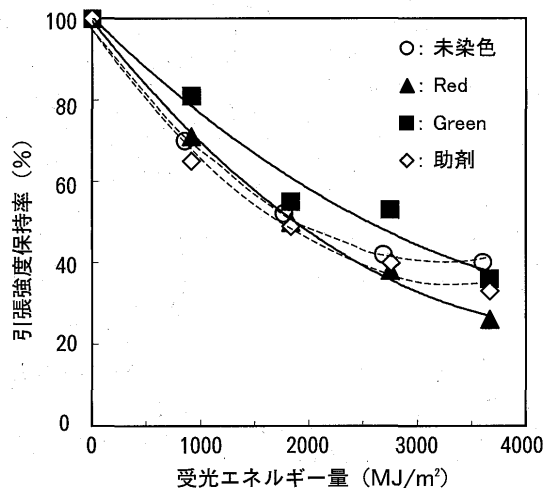


図5. 引張強度保持率と受光エネルギー量との関係 (麻)

約 2000 MJ 以降は緩やかに強度低下する傾向を示した。レーヨンと麻に関しては各試料の差は少なく、綿で見られたような染色による劣化の抑制効果は認められなかった。

3.5. 結晶化度

未曝露試料と 40 日間曝露後試料の結晶化度を表 3 に示す。レーヨン Green を除いて、曝露前後で結晶化度に大きな変化は見られなかった。これらの結果より、キセノン光を照射しても結晶領域に変化が起ころなかったかあるいは、結晶領域、非晶領域のどちらにも同程度の分解が起こっていることが考えられる。しかし、40 日間曝露後の試料の強度低下は著しく、未曝露試料の 25~40% に低下したことを考慮すると結晶、非晶領域ともに分解が起こっている可能性も考えられる。

3.6. 重合度

未染色の綿、麻、レーヨンの重合度保持率と受光エネルギー量との関係を図 6 に示す。いずれの試料も受光エネルギー量の増加とともに重合度は低下した。繊維別に見ると、麻>レーヨン>綿の順で、綿が最も重合度低下しやすかった。いずれの試料も曝露初期に著しく重合度低下した。そして、曝露後半で綿と麻の重合度低下が緩やかとなる一方、レーヨンの重合度低下は続いた。

表 3. 曝露前後の結晶化度

略 称	未曝露 (%)	40日曝露後 (%)
麻 未染色	78	78
麻 Red	78	76
麻 Green	76	78
麻 助剤	82	80
綿 未染色	78	78
綿 Red	78	78
綿 Green	78	78
綿 助剤	80	80
レーヨン 未染色	34	32
レーヨン Red	32	30
レーヨン Green	34	26
レーヨン 助剤	32	30

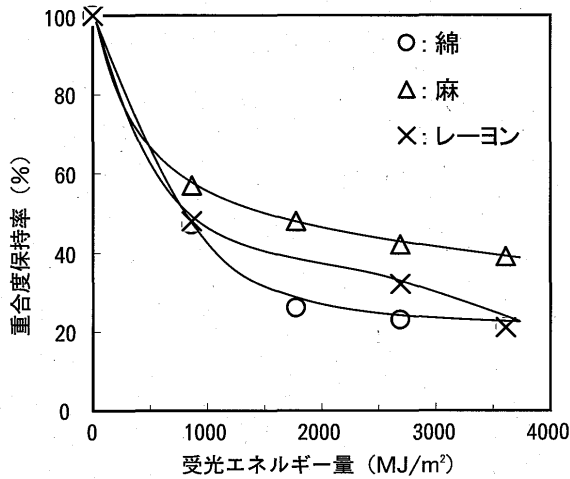


図6. 重合度保持率と受光エネルギー量との関係 (未染色)

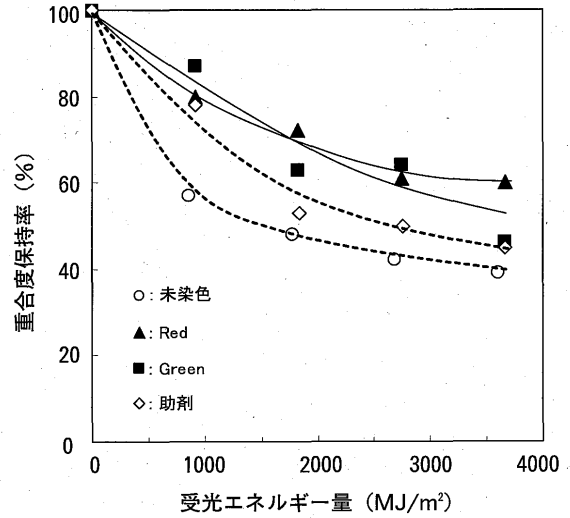


図9. 重合度保持率と受光エネルギー量との関係 (麻)

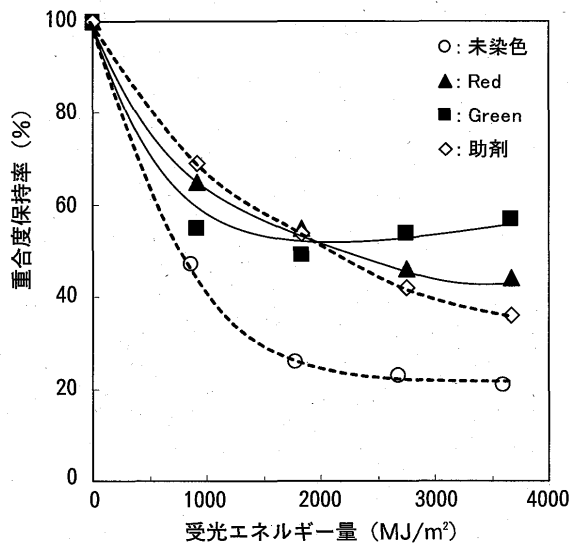


図7. 重合度保持率と受光エネルギー量との関係 (綿)

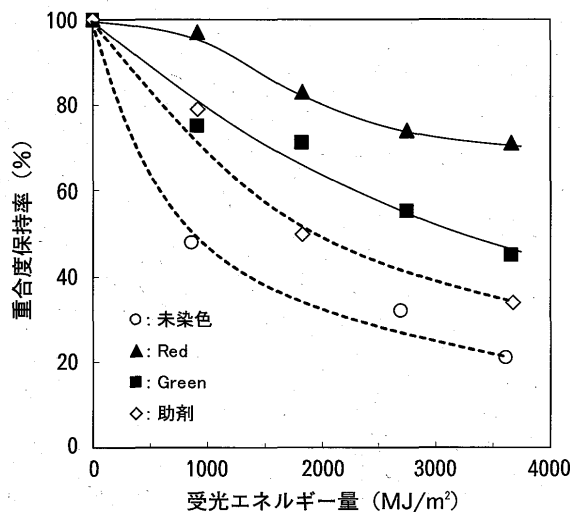


図8. 重合度保持率と受光エネルギー量との関係 (レーヨン)

綿布の重合度保持率と受光エネルギー量との関係を図7に示す。いずれの試料も受光エネルギー量の増加とともに重合度は低下した。処理条件別に見ると、Green>Red・助剤>未染色の順で未染色が最も重合度低下した。

レーヨンの重合度保持率と受光エネルギー量との関係を図8に示す。処理条件別に見ると、Red>Green>助剤>未染色の順で未染色が最も重合度低下した。

麻の重合度保持率と受光エネルギー量との関係を図9に示す。処理条件別に見ると、Red・Green>助剤>未染色の順で未染色が最も重合度低下した。

いずれの繊維も、未染色布よりも助剤・染色処理の方が重合度が保持されていることから、助剤や染色が繊維の劣化を遅くさせていることが考えられた。

引張強度と重合度との関係を見ると、繊維の結晶化度の違いにより低下の仕方が異なった。未染色試料では、結晶化度の小さいレーヨン(34%)は、重合度は緩やかに低下をつづけ、強度は直線的に低下した。結晶化度の大きい綿(78%)と麻(78%)は曝露の後半で重合度の低下が緩やかになり、同様に強度低下も低下が穏やかであった(図2, 6)。一方、染色試料について見ると、結晶化度の小さいレーヨンは、重合度は緩やかに低下をつづけ、強度は直線的に低下した。結晶化度の大きい綿と麻は曝露の後半で重合度の低下が緩やかになっても、強度は低下しつづけた。この結果は、セルロースの主鎖切断以

外にもセルロース分子に変化が起きていることを示唆している。その要因として、セルロースの2, 3位の水酸基がカルボニル基へ変換し、さらに酸化が進み2, 3位間が酸化開裂してアルデヒド基あるいはカルボキシル基が導入されることや、6位の酸化、セルロース分子間の水素結合の切断が考えられ、これらにより重合度低下が穏やかになっても強度低下が続いたと考えられた。

4. 総括

綿、麻、レーヨンを反応染料で染色し、ウェザーメーターを用いてキセノン光で曝露試験したところ、次のような結果が得られた。

繊維の基質によらず、染色布および助剤加工布は、未染色布と比較して重合度低下が抑制された。このことから、染色と助剤加工が劣化を抑制していることが明らかとなった。

染色布については、結晶化度の違いにより重合度低下と強度低下について低下の仕方が異なった。結晶化度の小さいレーヨン(34%)は、強度も重合度も低下しつづけた。一方、結晶化度の大きい綿(78%)と麻(78%)は曝露の後半で重合度の低下が緩やかとなっても、強度は低下しつづけた。この結果から、セルロースの主鎖切断以外にセルロースの水酸基の酸化、2, 3位間の開環、分子間の水素結合の切断が起これり、強度が低下し続けたことが考えられた。

曝露前後に結晶化度の変化が認められなかったことから、セルロース繊維の結晶部と非晶部分の両方で分子の分解が起きている可能性が考えられた。

引用文献

- 1) 日本学術振興会染色加工120委員会編集, 「新染色加工講座5」, 共立出版, pp. 78-83 (1972)
- 2) ミムラセンリョウ, 染色百科ガイド2002 ver. 3, 三村商店, p. 4 (2002)
- 3) L. Segál, J. J. Creely, A. E. Martin, Jr., and C. M. Conrad, *Text. Res. J.*, **29**, pp. 786-794 (1959)
- 4) *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, pp. 3291-3303 (1989)
- 5) (社)東京都私立短期大学協会編, 「染色加工学」, 酒井書店・育英堂, p. 40 (1985)

6) 「化学大辞典」, 東京化学同人, p. 2241 (1989)

(かねい まゆみ 生活環境学科)
(ありすえ ひろこ 現代教養学科)
(こはら なつこ 現代教養学科)