

# 染色加工がセルロースナノファイバーに与える効果の検討

色染化学チーム 上坂 貴宏

## 要 旨

木質パルプを機械的若しくは化学的にナノサイズまで解繊して製造されるセルロースナノファイバー（以下 CNF）を高性能複合素材として産業利用しようとする研究開発が、活発化している。本研究では、繊維長の異なる CNF に対して染色加工が与える効果について検討した。その結果、CNF の繊維長に関わらず反応染料により鮮やかに染色されることが分かった。染色加工により CNF の水中での粒子サイズが低下することが分かった。また、染色加工による水中での粒子サイズの低下は、繊維長が短い程、その効果が大きいことが分かった。

## 1. 緒 言

セルロースは、天然由来の高分子材料であり、植物細胞の細胞壁および繊維の主成分で、天然の植物質の 1/3 を占め、地球上で最も多く存在する炭水化物である。ここ数年来、木質パルプを機械的若しくは化学的にナノサイズまで解繊して製造される CNF のサンプル提供が複数企業から開始され、種々の分野でその用途開発に向けた取り組みが活発化してきている<sup>1),2),3)</sup>。一方、同じセルロース素材からなる綿糸や綿布は、古くから人間の生活に深くかかわっており、これまでに種々の染料とそれに適用した染色加工技術が開発され、実用に供されている。この染色加工技術は、同じセルロースからなる CNF に対しても応用が見込める。このことから、CNF を基材として、セルロース系繊維への染色加工技術・技法を応用した新規色材の開発について検討を行っている。染色加工技術を活用した CNF 新規色材の開発が可能となれば、プラスチックの着色、インクとしての利用等、通常の糸や布帛への染色以外に新たな産業への展開が可能である。本稿では、繊維長の異なる CNF に対して染色加工が与える効果について検討した結果を報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 材料

CNF は株式会社スギノマシン社製 BiMFi-s シリーズの中から、繊維長が標準の WMa-10005 (WMa)、繊維長が短い AMa-10005 (AMa)、及び、繊維長が極短の FMa-10005 (FMa) を使用した。CNF の染色に用いる染料は、住化ケムテック株式会社製反応染料 Sumifix® Supra Red LF-3B を使用した。

### 2.2 反応染料による CNF の染色

CNF の染色は株式会社テクサム技研製多色回転ポット染色試験機 (MINI-COLOUR) を用いて行った。染色条件を図 1 に示す。染色濃度は 10%owf、中性塩濃度は 50g/L、アルカリ濃度は 18g/L、昇温速度は 5°C /min である。

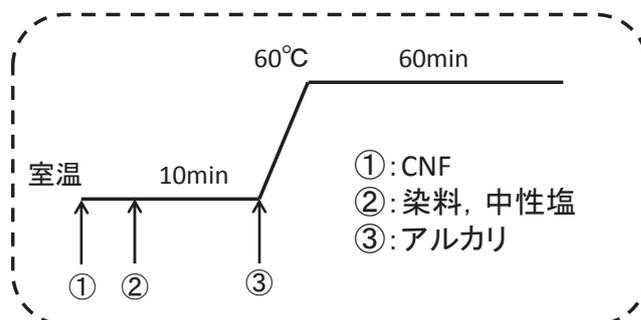


図 1 CNF の染色条件

### 2.3 染色加工が CNF の水分散性に与える効果

染色 CNF 水分散液の分光分析は、日立ハイテクノロジー製紫外可視分光光度計 (U-3100) を用いて行った。セル長は 10mm、積分球内径は  $\phi 60$ mm である。

堀場製作所製レーザー回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 (Partica LA950V2) を用いて、CNF、及び、染色 CNF の水中での粒度分布を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 CNF の染色

図 2 に染色した CNF の 1wt% 水分散液の様子を示す。各 CNF とも染色により鮮やかに染色されていることが分かる。目視での観察ではあるが、AMa の水分散液の

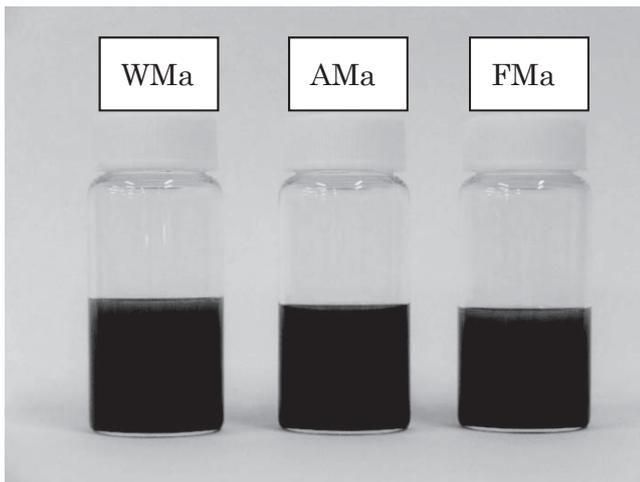


図2 染色 CNF 水分散液

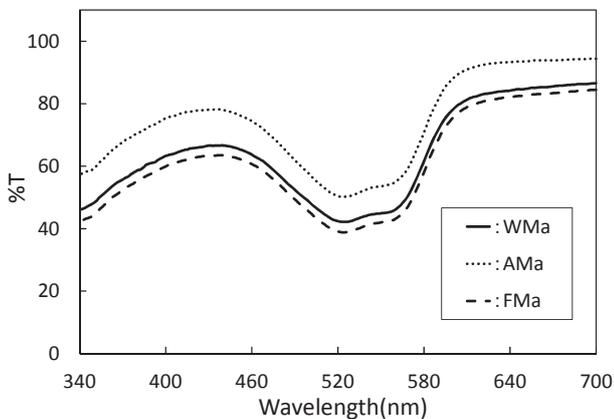


図3 染色 CNF 水分散液の分光スペクトル

方が若干濃色であった。同じく目視での判定で、染色前の段階で AMa が他に比べて透明度が高い傾向にあったことから、光の反射が少なくなり、より濃色に見えるのではないと思われる。この現象については、3. 2 で説明する。

### 3.2 染色加工が CNF の水分散性に与える効果

図3に染色 CNF 水分散液の分光スペクトルを示す。図に示すように、どの CNF も、スペクトルの形状に大きな差異が見られていない。このことから、同一染料での染色であれば、CNF の繊維長が異なっても染色 CNF の発色には影響を与えないと思われる。詳細な色評価は今後行っていく予定である。

また、AMa について見てみると、他の CNF に比べて全体的な透過率が高くなっており、この結果からも、AMa は他の CNF に比べて透明度が高いことが分かる。

図4に未染色 CNF の粒度分布の測定結果を示す。図

に示すように、CNF の繊維長によって、水中での分散状態が異なることが分かる。ピーク頂点での粒径を比較すると  $WMa < FMa < AMa$  となっており、繊維長と水中での粒子サイズには相関が認められないことが分かる。

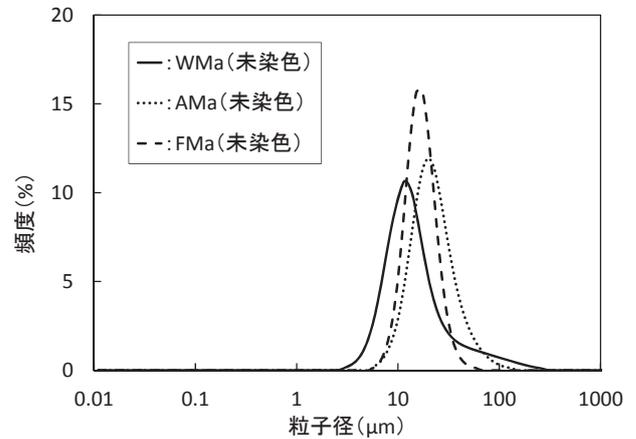


図4 未染色 CNF の粒度分布

図5から図7に染色加工が CNF の粒度分布に与える効果を示す。

WMa については、染色 CNF が、未染色に比べてピークが若干左側にシフトしている (図5)。染色加工により水中での粒子サイズが縮小していることがわかる。

AMa についても、染色 CNF が、未染色 CNF に比べてピークが左側にシフトしていることが分かる (図6)。WMa に比べてピークのシフト量が大きく、また、ピーク幅が狭くなっていることが分かる。染色加工により水中での粒子サイズが縮小しており、その効果は WMa のそれよりも大きいと考えられる。

FMa については、染色により、ピークが大きく左側にシフトし、約  $0.2 \mu m$  を頂点とするピークと、約  $6.0 \mu m$  を頂点とするピークに分離している (図7)。ピークが分かれる事についてはさらに詳細な検討が必要であるが、少なくとも FMa は染色加工により水中での粒子サイズがかなり縮小し、3つのサンプルの中で最もその効果が大きいと考えられる。

反応染料はセルロースの水酸基と共有結合することにより染着する<sup>4) 5)</sup>。つまり、染料によりセルロース表面を化学修飾することと同義である。このため、結合した染料の存在がセルロース間の水素結合を阻害することになり、水中の粒子サイズの低下を示すと考えられる。また、その効果は、FMa, AMa, WMa の順に大きい。つ

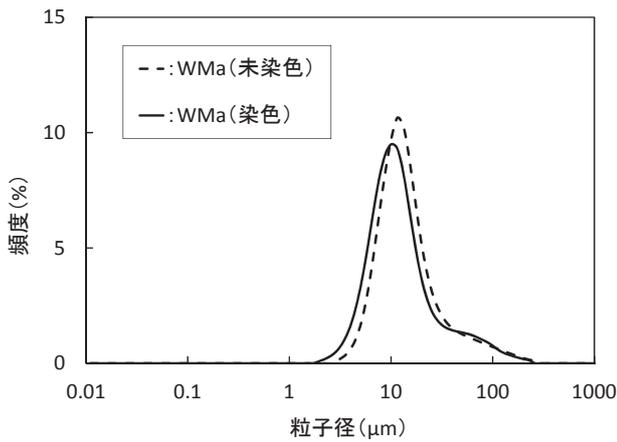


図5 染色加工が WMa の粒度分布に与える効果

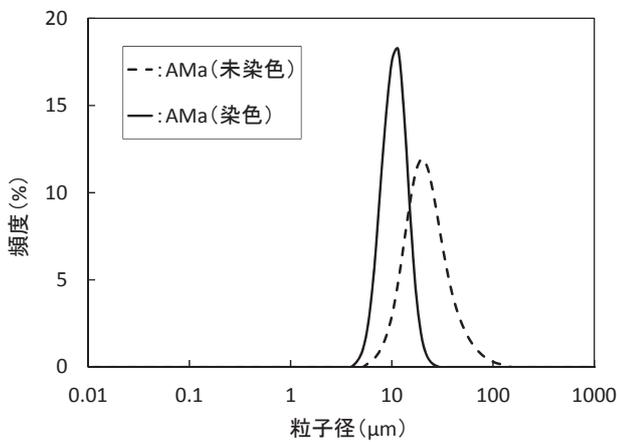


図6 染色加工が AMa の粒度分布に与える効果

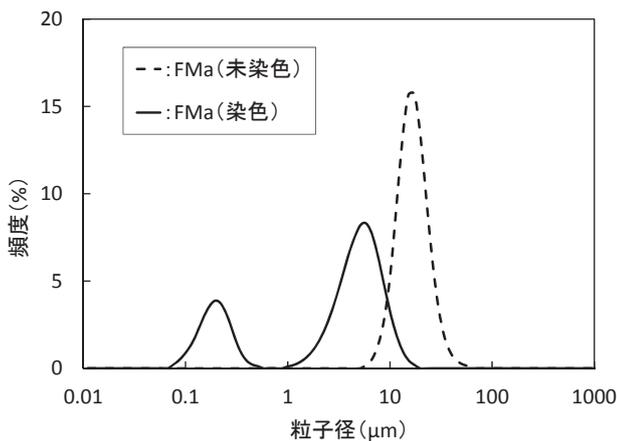


図7 染色加工が FMa の粒度分布に与える効果

まり CNF の繊維長が短い程、染色加工により粒子サイズが大きく低下すると考えられる。

#### 4. まとめ

繊維長の異なる CNF に対して反応染料を用いた染色加工を行い、その効果を検討した。結果を以下に示す。

- ・繊維長に関わらず鮮やかに染色されることが分かった。
- ・染色加工により CNF の水中での粒子サイズが低下することが分かった。
- ・染色加工による水中での粒子サイズの低下は、繊維長が短い程、その効果が大きいことが分かった。

#### 参考文献

- 1) 矢野浩之：高分子, 60 (2011) pp.525-526
- 2) 第 310 回京都大学生存圏シンポジウム予稿集 (2016)
- 3) 仙波健, 伊藤彰浩, 上坂貴宏, 北川和男, 佐藤明弘, 矢野浩之：プラスチック, 63 (2012) pp.26-31
- 4) 新染色加工講座1 染料・顔料, pp.131 (1971)
- 5) カラーリング技術 実教出版 pp.124