

感熱性高分子の利用技術に関する研究

繊維工業指導所

染色部 小林 敏弘 鈴木 雅子

1. 緒言

水溶性高分子の中には、水溶液状態である特定な温度（転移温度あるいは電点）以上の熱的刺激を受けると、白濁したり、析出不溶化するものがある。この不溶化したものを転移温度以下に戻すと再び溶解する。すなわち熱に感応して可塑的に溶解 凝固を繰り返す。

このような特徴をもつ感熱性高分子は、親水性-疎水性熱可逆型高分子とも呼ばれ、転移温度が5°Cから85°Cの範囲にあるものが数多く発表されている。¹⁾

最近、このような機能が注目されて、温度センサー、遮光窓、形状記憶高分子、感熱性増粘剤などへの応用が注目されるようになってきた。

繊維加工関係では、綿布及びポリエステル布の防染法²⁾、貴金属ヒドロゾルによる染色法がある³⁾。本研究では、転移温度が31°Cのポリイソプロピルアクリルアミド（P-NIPAM）を絹布及び綿布、絹系の浸染、捺染法における防染処法に利用して、加工工程の簡略化や新規製品の開発について検討した。

2. 実験方法

2.1 P-NIPAMの合成

試薬及び重合

N-イソプロピルアクリルアミド（NIPAM）：市販品をベンゼン/n-ヘキラン溶媒から再結晶させた後、減圧乾燥して用いた。アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）：市販品をメタノールから再結晶させた後、減圧乾燥して用いた。その他の試薬は全て市販品を用いた。

重合は、精製したNIPAM約120g及び重合開始剤AIBN約0.35gをメタノール約500mlと混合し、窒素ガスを約1時間混入した後、50°Cに昇温して攪拌した。約2時間攪拌した後、ヒドロキノン約0.3gを添加して重合を停止させ、温湯（約31°C以上）中に流入した。沈澱物を回収し、熱プレート上で乾燥させ、フィルム状のポリマーを得た。

2.2 P-NIPAMの溶解

実験室で合成したフィルム状のP-NIPAMを水で10~30%溶液濃度に溶解し、そのまま印捺用防染糊とした。

2.3 P-NIPAM防染による供試布の作製

P-NIPAM25%糊を紋章用型（厚さ150ミクロン、20mm×4）で絹布（染色堅ろう度添付白布、絹14

勿付, 10cm × 10cm) の両面に4か所, ゴムスケージで印捺, 室温乾燥し供試布とした。以下各々の条件で染色する被染布とした。

2.4 P-NIPAM 糊の酸性染料による防染試験

2.3 で作製した供試布を Suprano1 Red 3BL (c.l Acid Red158) 0.5% 溶液 (酢酸で PH 3 に調整), 浴比 1 : 50 で染色温度を各々 50, 70, 90 ° C の条件で 10 分間染色した。染色は, ウォーターバス (BM - 41 型) 中のガラスピーカー (200ml 容) で行った。染色後, 脱液し, 冷水中に被染布を浸し, ピストル型超音波洗浄機 (UW - 355 型) を使い, よく脱糊した。その後脱水, 室温乾燥した。

2.5 染色時間による防染性

染浴組成, 染色処法等は前記 2.4 に準じ, 染色温度 50 ° C 中で, 各々 5, 10, 20, 40 分間染色し, 染色時間の長短による P - NIPAM の防染性について実験した。

2.6 染浴中の染料濃度による防染性

2.4 の染色方法に準じ, 染料 c.l Acid Red 158 の 0.1, 0.5, 1, 3% の各溶液濃度で, 浴比 1 : 50, 染色温度 70 の浴中で 10 分間染色し, 染料の濃度変化と P - NIPAM の防染性について検討した。

2.7 P - NIPAM の防染性向上の検討

P - NIPAM 糊に市販のふっ素系撥水剤 (アサヒガード AG710), 着色防染剤 (ダック 204, カチオン系旋水剤) を添加し, 防染力向上について検討した。

また, 着色防染剤を印捺一蒸熱後, 更に印捺部上に P - NIPAM 糊を二層に重ね, それぞれの防染力を補強しあう方法についても実験した。

防染糊の調整

- (1) P - NIPAM25% 糊
- (2) P - NIPAM25% 糊 + ふっ素系撥水剤 (1 : 1)
- (3) P - NIPAM25% 糊 + カチオン系着色防染剤 (1 : 1)
- (4) カチオン系着色防染剤 蒸熱 P - NIPAM25% 糊

染浴組成及び染色方法

染料	c.l Acid Red 158 0.5% (溶液%)	(1) ~ (4) の防染糊を印捺し, 温室乾燥した供試布を前記ウォーターバス中のガラスピーカーで染色後, 所定の脱水, 水洗, 乾燥を行った。
染浴 PH	3 (酢酸で調整)	
染色温度・時間	70°C, 10分	
浴比	1 : 50	

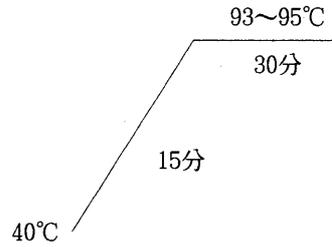
2.8 染色方法の検討

すぐれた防染糊であっても染色法によっては、その効果を十分に発揮できない場合がある。P - NIPAM 防染法に適応する染色法について検討した。

(1) 浸染法

染浴組成は2.7に準じ、被染布を湿潤し、右図の昇温プログラムにより、所定の時間染色した。

染色後、脱水 水洗 乾燥した。



(2) 振り付け・蒸熱固着法

染浴組成、浴比は(1)に同じ。処法は次のように行った。

冷水で被染布を湿潤後、直ちに70℃の染浴中で被染布を振り付け、脱液後

アルミ製蒸熱器(10l容)中で100℃、30分間蒸熱し、染料を固着

水道水で水洗、脱糊、乾燥した。(脱糊は(1)、(2)とも超音波洗浄機を利用)

2.9 各染料に対するP - NIPAMの防染性

絹繊維は直接、錯塩、反応性、媒染、建染、硫化染料など各種の染料で染色できるので、代表的な染料についてP - NIPAMの防染性を実験した。

供試布は、2.3で作製したものをを用い、各染料による、それぞれの染色方法は次表のNo.1~5に示す通りである。

硫化建染、硫化染料の染色は、通常、染色後にソーピングを行うが、本実験では省略した。

染浴組成及び染色法

No.	染料	溶液 %	助 剤	温度 °C	時間 分	浴比 倍	処 法
1	C.1. ダイレクトブルー 106	0.5	酢 酸 (PH4)	70	10	50	振り付け→脱水→蒸熱(100°C・30分)→水洗
2	C.1. アシドレッド 158	0.5	酢 酸 (PH4)	70	10	50	同 上
3	イソラン グリーン K-FG	0.5	酢 酸 (PH4)	70	10	50	同 上
4	C.1. サルファーブラック 11	1.0	硫化ソーダ 1% ぶどう糖 2% (溶液%)	90	5	50	振り付け→染色→空気酸化(30分)→水洗
5	C.1. サルファーブルー 7	1.0	硫化ソーダ 2% ぶどう糖 4% (溶液%)	90	10	50	同 上

3. 防染部分の判定

P - NIPAM 糊で防染した絹布を、各々の染料、所定の条件、処法で染色した試料の防染部分（20mm）の白場を、測色色差計（SM - 2SCH 型）で3カ所測色し、平均値で明度（ L^* ）、彩度（ C^* ）、色相角（ H° ）、色差（ E^* ）、について、原布（染色堅ろう度添付白布・絹）の水洗、乾燥したものと比較し、防染部分効果について判定した。

4. 結果及び考察

4.1 染色温度による P - NIPAM の防染性

c. 1 アシドレッド 158, 0.5% 染色による実験結果は、表1及び図1に示す。

染料濃度、染色時間が同じ場合、染色温度が高くなるにつれ、明度（ L^* ）が小さく、彩度（ C^* ）、色差（ E^* ）は逆に大きくなり、白場が汚染される。

いいかえれば染色温度が高くなるに従って、P - NIPAM の防染効果が薄れる傾向を示した。

表1 染色温度による汚染

染色温度 \ 測色項目	L^*	C^*	H°	ΔE^*
ブランク	86.9	0.81	146	—
50 °C	86.9	1.59	50	1.86
70 °C	84.7	4.93	30	5.78
90 °C	97.0	12.15	22	14.90

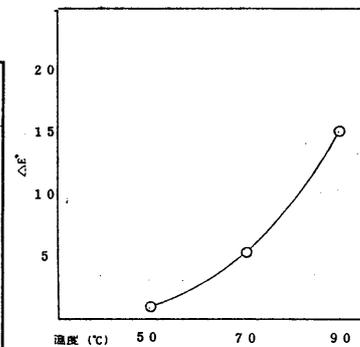


図1 染色温度による汚染

4.2 染色時間による P - NIPAM の防染性

染浴中の染料濃度、染色温度は同じで、染色時間を变化させた場合の実験結果は、表2及び図2に示す。

染色時間を延長させるに従って、白場の汚染は高くなるが、5分と10分では、大差はない。

20分をこえると急に汚染がめだち、P - NIPAM が長時間の染色には耐えられないことがわかる。参考までに染色堅ろう度汚染用のカラスケール（赤）での4 - 5級の E^* 値が3.51 - 4.4級が6.3 - 4級が9 - 9.8なので、この数値と対比してみれば、防染効果がどの位かは想像できる。

実際の酸性染料による絹糸染色では、90 - 95 °C に昇温後、30 - 35分間は染色するので、P - NIPAM を従来の染色方法で染色するのは問題がある。

表2 染色時間による汚染

染色時間 \ 測色項目	L*	C*	H°	ΔE*
50℃ ・ 5分	86.5	1.81	77	1.3
" ・ 10分	86.9	1.59	50	1.8
" ・ 20分	83.2	5.96	31	7.2
" ・ 40分	82.9	8.38	33	9.6

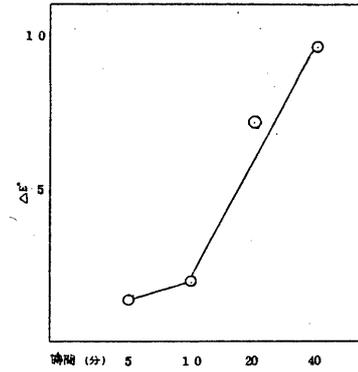


図2 染色時間による汚染

4.3 染料濃度による P - NIPAM の防染性

染浴中の染料濃度を変えて、P - NIPAM がどの程度まで防染できるかを実験し、測色した数値が表3及び図3である。

P - NIPAMの防染性は、染浴の染料濃度に関係し、染料濃度が濃くなればなる程、白場が汚染し、防染効果がなくなる傾向となった。

参考までに、実験した染料濃度が、実用の染色における染料濃度と対比してみると、右のような染料濃度となり、実験の染料濃度が、実際の染色濃度と、かなりかけ離れたものになっている。

通常、酸性染料の絹糸染色では、濃色染めであっても、10%位の染料濃度であるから、考慮する必要がある。

実験の濃度 (溶液%)	実用の濃度 (0. W. f%)
0.1 %	5 %
0.5 %	25 %
1.0 %	50 %
3.0 %	150 %

(両者の浴比を 1 : 50 とした場合)

表3 染料濃度と防染性 (70℃・10分)

染料濃度 \ 測色項目	L*	C*	H°	ΔE*
0.1 %	85.2	3.0	27	3.9
0.5 %	82.8	8.2	28	9.5
1.0 %	79.9	12.9	20	15.1
3.0 %	77.3	17.2	26	20.1

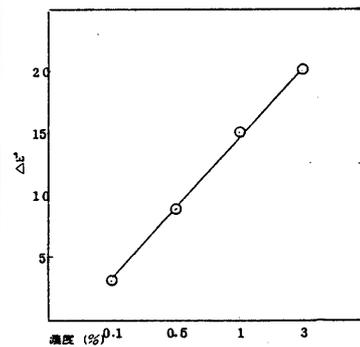


図3 染料濃度による汚染

4.4 攪水剤添加の効果

P-NIPAM 糊に攪水剤を添加して、防染性を向上させようと実験したもので、その結果を表4に示す。

良い結果を示したのは、No.4の着色防染剤とP-NIPAMを二段に印捺したもので、単にNIPAMと混合したものより、数段と防染効果があることがわかった。

しかし、攪水性のた着色防染剤上にP-NIPAMを印捺するのは困難で、作業の時間や労力を要し、実験の目的である省力化にはならない。

一方、ふっ素系攪水剤を添加したNo.1のものは、測色値の色差(E^*)からは同程度と思われるが、視感ではかなり差がある。これは、測定の際の単純な理由からである。

注意して明度(L^*)、彩度(C^*)を見れば、視感の判定が必ずしも偏見でないことが理解してもらえるものと思う。

P-NIPAM中へ挑水剤を添加した防染糊は、調整値後は均一に混合しているが、数時間すると分離して、再度攪伴しても容易に混合しない。

一夜間以上放置すると、さらに分離し、防染糊の使用が困難となる。

4.5 染色方法の検討

P-NIPAMに適した染色方法を検討したもので、測色データを表5に示す。

従来法の高温、長時間にわたる染色では、P-NIPAMの防染が不十分であった。

P-NIPAMは、転移点以上であれば疎水性になるといわれているが、30分以

上も染色を続けると、接着不十分な糊層が薄くなったり、糊層中のわずかな気泡が破れ、そこへ染料が浸入するといったことが考えられ、従来の染色方法をそのまま適用することは難しい。

一方、蒸熱固着法であれば、振り付け時の染液浸漬時間も短く、蒸熱時は高温、長時間になっても、被染布上の染液量が浸染法のそれと比較し、極めて少量であるから汚染が少ないものと思われる。

しかし、蒸熱法で問題となるのは、蒸熱中にP-NIPAMが軟化して、互いにとりあう布に付着して、防染しなくてもよい部分まで防染してしまう点がある。蒸熱時に被染布の間にしきりを入れる工夫が必要である。

表4 攪水剤添加による防染効果

防染糊	測色項目	L^*	C^*	H^\square	ΔE^*
1. P-NIPAM 単独		80.9	9.0	42	7.6
2. No.1 糊 + ふっ素 攪水剤		84.5	6.9	40	7.5
3. No.1 糊 + 着色 防染剤		79.1	11.0	32	13.7
4. 着色防染剤→蒸熱→No.1 糊		85.5	2.7	83	2.8

表5 染色方法による汚染

染色法	測色項目	L^*	C^*	H^\square	ΔE^*
浸染法		78	17.5	42	20
蒸熱法		86	5.2	77	5

4.6 各染料に対する防染性

直接，酸性，錯塩，硫化，硫化建染の5種類の染料について試験した結果の測定値を表6に示す。

どの染料に対しても，P-NIPAMの防染性は大差がなく，平均して良い防染効果を示した。

なお，強いて考察を加えれば，錯塩染料と硫化染料に対し，P-NIPAMが染色中に着色する。

P-NIPAMの物理的防染に，化学的防染を付与すれば，更に期待するものが得られる。

この時，P-NIPAMに還元防止剤や金属塩類を添加した時，P-NIPAMが分離したり，塩折りすることが考えられるので注意する必要がある。

表6 各染料に対する防染性

	L*	C*	H°	ΔE*
C.1. D・ブルー 106	84.7	1.3	159	2.2
C.1. A・レッド 158	85.6	5.2	76	5.2
C.1. A・グリーン	85.7	6.2	125	5.2
C.1. S・ブラック 11	84.6	2.9	107	3.2
C.1. S・ブルー 7	79.9	1.0	123	7.0

5. 結 言

感熱性高分子の用途は，これまでいろいろなアイデアはあったが，産業用の用途開発はなく，また合成も実験室でごく少量のものであったが，本実験のような実用化への試みが多くなされれば，量産化への道がひらけ，コスト的にも採用が可能になると思われる。

今後も感熱性高分子のような高機能性材料の染色加工工程への利用を検討していく予定である。

本研究を行うに当たって，ご指導をいただいた工業技術院高分子材料研究所・高分子反応研究室，伊藤昭二主任研究官に感謝いたします。

参考文献

- 1) 伊藤昭二ら：新規アクリルアミド系高分子の感熱特性，昭和62年度繊維高分子材料研究所研究発表会資料
- 2) 伊藤昭二他：特開昭64-14383
- 3) 中尾幸道他：特願昭63-237980