

新しいタイプの市販反応染料による絹の染色

道明美保子¹⁾・清水慶昭¹⁾・木村光雄²⁾

1) 彦根市八坂町・滋賀県立短期大学 (〒 522)

2) 津市上浜町・三重大学教育学部 (〒 514)

(1986年3月20日 受領)

MIHOKO DOHMYO¹⁾, YOSHIAKI SHIMIZU¹⁾ and MITSUO KIMURA²⁾: Dyeing of silk with new types of marketed dyes

The reactivity of four selected types (Kayacelon React dye, Cibacron Pront dye, Verofix dye and Sumifix Supra dye) of reactive dyes, which were recently developed and marketed, was analysed.

Of these reactive dyes the Verofix dye showed a reactivity comparable to that of the Remazol dye commonly used for the dyeing of silk. When silk was dyed with Verofix Blue BL under the following conditions,

pH: 7, Temperature; 100°C, liquor: goods ratio; 50:1, Time; 1 hr
exhaustion and fixation were 62.3% and 57.0%, respectively.

Based on these values it appears that the Verofix dye could be effectively used in the dyeing of silk. (¹⁾Shiga Prefectural Junior College, Hikone City 522; ²⁾Mie University, Tsu City 514)

比較的最近開発され、市販されている反応染料の中から4種 (Kayacelon React 染料, Cibacron Pront 染料, Verofix 染料および Sumifix Supra 染料) を選び、絹に対する反応性を調べた。これらの染料のうち、絹の反応染色によく用いられている Remazol 染料に匹敵する固着率を示したのは Verofix 染料であった。Verofix Blue BL を用いて、pH 7, 100°C, 浴比 1:50 で絹を 1 hr 染色したときの吸尽率は 62.3%、固着率は 57.0% で、充分実用染色に供することができると思われる。

反応染料の需要は増加し続けており、国内では、1979年にセルロース繊維用染料としては直接染料などを抜いて、使用量が最も多くなった (藤岡・安部田, 1980)。蛋白繊維についても日光堅ろう度、湿潤堅ろう度の優れた反応染料の何用量はますます増加すると考えられる。

反応染色物の洗濯堅ろう度が高いのは、もちろん繊維-染料間結合が共有結合であることに由来する。従って、反応染料がその特徴を発揮するには反応率が高いかあるいは反応率は若干低くても染色物中から未反応染料 (および加水分解染料など) が除去されていればよい。コスト低減の立場からは反応率が高い方が望ましい。

いろいろなタイプの反応染料がこれまでに市販されているが、絹に対する反応率が高い反応染料は極めて少ない。1965年以前に市販された染料の中ではジクロロトリアジン染料 (Procion MX, Mikacion) とスルファトエチルスルホン染料 (Remazol, Sumifix) が絹に対してよく固着することがわかっている (Wirnik and Tshkalin, 1962; 清水, 1975)。しかしながら、それ以後に市販された別のタイプの反応染料の絹に対する反応性については、殆ど明らかにされていない。僅かに Yushu (1983) がジクロロプロピルミジン染料を絹の染色に用いたときの架橋の生成を立証したり、Rohrer (1985) が Lanazol 染料と Cibacron F 染料について、固着度

に及ぼす塩添加や浴比の影響などを調べている程度である。

そこで、1966年以降に市販された反応染料の中から4種類を選び、これらの染料の絹に対する反応性を調べた結果について報告する。

材料と方法

1) 絹試料

絹布は既報（道明ら、1985）と同様に、鐘紡製平織白布（14目付羽二重）を精製して用いた。

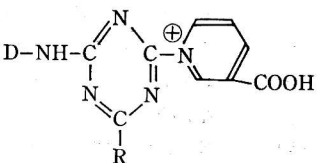
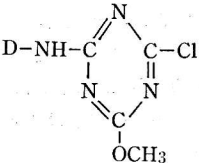
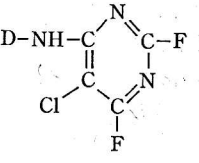
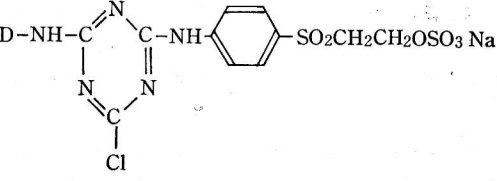
2) 染料

染料は Kayacelon React 染料, Cibacron Pront 染料, Verofix 染料および Sumifix Supra 染料を市販品のまま用いた。また、比較のため Remazol 染料も用いた。これらの染料の化学構造の基本型を Table 1 に示した。ただし、Dは染料母体を表わす。

3) 染色

絹布 0.4g を精秤し、2% o. w. f. の染料を溶解してある緩衝溶液 (pH3—11) 中にて、100°C、浴比

Table 1. Dyes used.

Trade name of dye	Fundamental chemical structure
Kayacelon React	
Cibacron Pront	
Verofix	
Sumifix Supra	
Remazol	DS-O ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ Na

1 : 100 で 1 hr 染色した。pH の調製には既報（Dohmyo *et al.*, 1985）と同じ電解質を用いた。所定の時間染色後に染色布を取り出し、残浴を比色

した。（50%尿素+1%ノニポール）水溶液による染色布の3分間煮沸処理を4回繰返し、未反応染料を除去し、抽出液を比色した。別に、染色布を塩化

カルシウム/水/エタノール (1/8/2, モル比) 混合溶液中で加熱溶解し, 冷却後定容してから比色し, 固着染料量を求めた。

すなわち, 固着率は(1)式に示したように全染料量 (D_0) から残浴染料量 (D_1) と抽出された染料量 (D_2) を差し引いて求める方法と, 直接染色布を溶解し, 比色・定量する方法を併用した。

$$\text{固着率 (\%)} = \frac{D_0 - (D_1 + D_2)}{D_0} \times 100 \quad (1)$$

吸尽率は(2)式から求めた。

$$\text{吸尽率 (\%)} = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \times 100 \quad (2)$$

結果と考察

1. pH の影響

絹に対する各種反応染料の吸尽率および固着率に及ぼす染浴 pH の影響を調べた結果の例を Fig. 1 (a)~(f) に示した。

Cibacron Pront 染料は低 pH で吸尽率が大きい, pH が高くなるにつれて急激に吸尽率は小さくなり, pH 6 以上では殆ど染まらない。固着率は総じて小さい。この染料の場合, 塩素原子に対して m 一位にあるメトキシ基の電子吸引性により, 塩素原子が活性化されるわけであるが, 固着率が低いのは活性化が弱いか, それとも活性化が強すぎて加水分解が著しいかのどちらかであると推定される。

Sumifix Supra 染料も低 pH で吸尽率は高く, pH の上昇と共に吸尽率は低下する。固着率は pH 7~8 で最も高く, それより pH が低くても高くても固着率は低くなる。Sumifix Supra 染料は 2 官能性であるが, その 1 つはモノクロロトリアジン核である。モノクロロトリアジン型反応染料は触媒などを用いない限り, 絹に対する反応性は小さい (Bakker and Johnson, 1973) から, 結局この染料のもう 1 つの反応基であるビニルスルホン基が絹との反応に大きく寄与していることになる。

Kayacelon React 染料は傾向的には Cibacron Pront 染料と類似しているが, それよりほどの pH においても固着率が高い。染料構造中のピリジン核の窒素原子が陽電荷を担っているので, トリアジン核の炭素と窒素原子間の電子は窒素側に偏っている。強い親電子試剤が接近し, 衝突すると親核置換反応が起こる。絹中の官能基はセルロース中の解離

水酸基 ($-\text{O}^-$) より親核性が小さいので, セルロースとの反応 (森村, 1985) に比べ, 固着率が著しく低いと考えられる。Morimura and Ojima (1985) によれば, この染料の反応性はジクロロトリアジン型染料やジクロロキノキサリン型染料より, 僅かに劣っている。

Verofix 染料は染料構造によって, その染色挙動がかなり異なるが, 全体的には Remazol 染料に酷似しており, 固着率も高い値を示す。ピリミジン核の 4 位のフッ素原子と 5 位の塩素原子の電子吸引効果が 2 位のフッ素原子を活性化している。清水 (1975) はスルファトエチルスルホン型反応染料である C. I. Reactive Blue 19 によって, 絹を染色した場合に, pH 7~8 において約 80% という非常に高い固着率を得ている。このときは精製染料を用いていること, そして本実験で用いた市販染料 Remazol Brilliant Orange RR の場合の絹に対する最大固着率が 35.3% であることを考慮すると, Verofix Blue BL について得られた固着率 41.3% (pH 7) という値は相当に高いといえることができる。

つぎに, 各染料について最大固着率を示す pH において, 80°C で染色したときの吸尽率並びに固着率を Table 2 に示した。同じ pH で浴比を変えたときの 100°C における吸尽率と固着率も同表に示した。

染色温度が 80°C から 100°C に上昇すると, 吸尽率は若干増加する (Verofix Blue BL など) か, 大きく増加する (Kayacelon React Red CN-3B など)。固着率は Remazol 染料を除き, 大きく増加している。また, 浴比が小さくなると, 吸尽率並びに固着率は大抵の場合, かなり増加した。温度の上昇は, 繊維との反応速度の増加が水との反応速度の増加を上回る場合に固着率の増加をもたらす。一方, 浴比が小さくなることは相対的に染料濃度が増すことになるから, このことも繊維との反応速度の増加につながることになる。

以上のように, 絹の反応染色によく用いられている Remazol 染料に匹敵する固着率を示したのは Verofix 染料であって, Verofix Blue BL を用いて, pH 7, 100°C, 浴比 1:50 で絹を 1 hr 染色したときの吸尽率は 62.3%, 固着率は 57.0% で, 充分実用染色に供することができると考えられる。

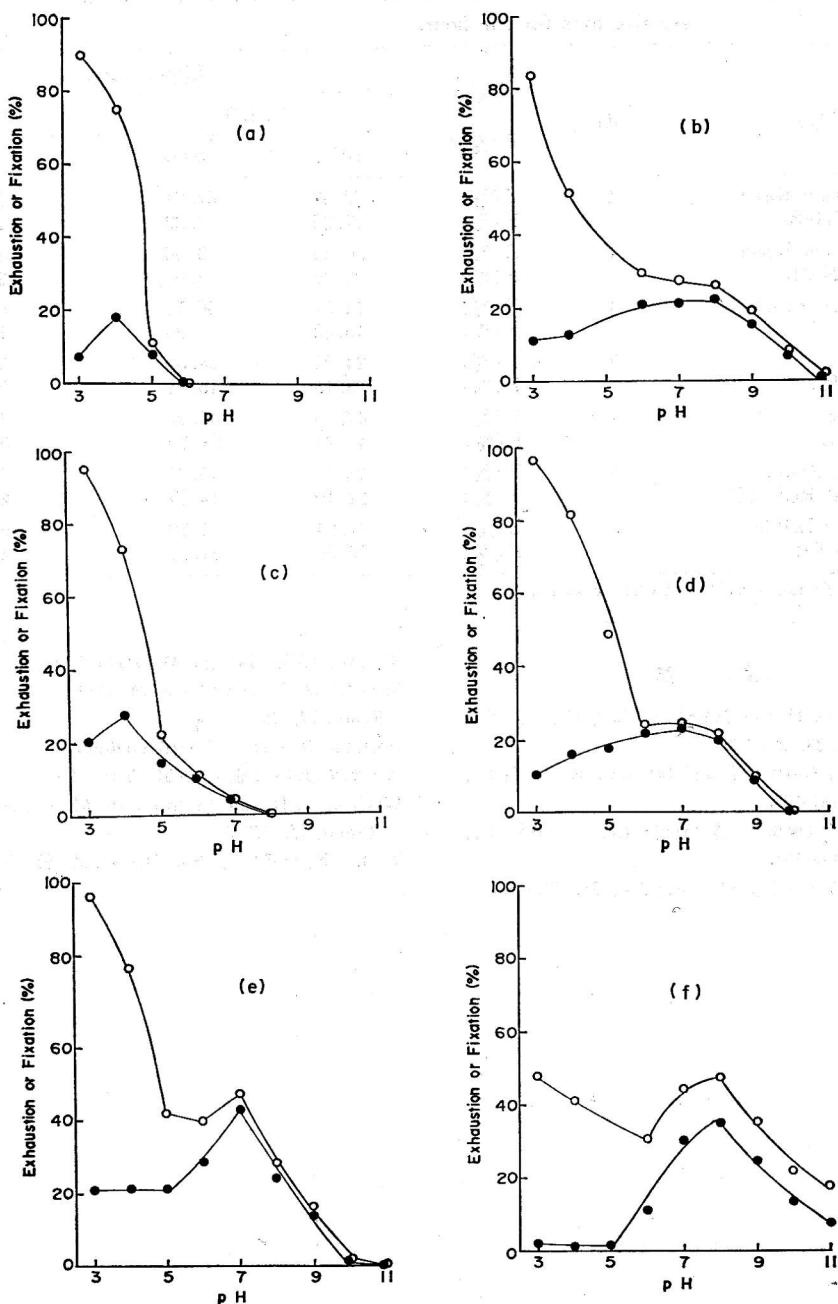


Fig. 1. Effect of the dyebath pH on exhaustion and fixation of reactive dyes for silk (100°C, 1hr).

○ : Exhaustion, ● : Fixation

(a) Cibacron Pront Red G, (b) Sumifix Supra Brilliant Red 2BF, (c) Kayacelon React Red CN-3B, (d) Verifix Red FBL, (e) Verifix Blue BL, (f) Remazol Brilliant Orange RR.

Table 2. Exhaustion and fixation in the dyeing of silk with the various reactive dyes for one hour.

Dye	pH	E (%) [*] F (%) [*]	Liquor ratio		
			1 : 100		1 : 50
			100°C	80°C	100°C
Kayacelon React Blue CN-BL	4	E (%)	72.57	67.24	77.81
		F (%)	27.95	4.22	14.11
Kayacelon React Red CN-3B	4	E (%)	80.33	63.66	87.19
		F (%)	25.09	8.90	29.44
Cibacron Pront Red G	4	E (%)	74.51	56.76	68.08
		F (%)	15.83	5.90	16.78
Verofix Red FBL	7	E (%)	24.22	24.03	31.05
		F (%)	23.18	16.21	24.24
Verofix Blue BL	7	E (%)	47.15	43.97	62.27
		F (%)	41.29	31.20	57.00
Sumifix Spura Brilliant Red 2BF	8	E (%)	25.21	15.77	26.59
		F (%)	22.10	14.34	21.51
Remazol Brilliant Orange RR	8	E (%)	47.24	41.30	62.74
		F (%)	35.30	31.51	41.76

* E (%) : Exhaustion (%), F (%) : Fixation (%).

文 献

- BAKKER, P. G. H. and JOHNSON, A. (1973): J. Soc. Dyers Col., **89**, 203-208.
- DOHMYO, M., SHIMIZU, Y. and MITSUO, K. (1985): 日蚕雑, **54**, 181-185.
- 道明美保子・大久保球子・清水慶昭・木村光雄 (1985): 日蚕雑, **54**, 143-148.
- 藤岡清悟・安部田貞治 (1980): 染色工業, **28**, 580-588.
- 森村直樹 (1985): 織学誌, **41**, P114-P119.
- MORIMURA, N. and OJIMA, M. (1985): Am. Dyestuff Repr., **74**, 28-36.
- ROHRER, R. (1985): Textilveredlung, **20**, 85-87.
- 清水慶昭 (1975): 織学誌, **31**, T180-T185.
- WIRNIK, A. D. and TSCHEKALIN, M. A. (1962): Textil-Praxis, **17**, 577-580.
- YUSHU, X. (1983): J. Soc. Dyers Col., **99**, 56-59.