

絹に対する非イオン性染料の  
染色性に関する研究

(三重大教) 木村 光雄、(滋賀県立短大) 道明 美保子  
(同上) 清水 慶昭

1. 緒言.

絹の新用途開発の一環として、各種繊維との混用や複合が試みられている。それに伴って、染色においても従来の絹の染色に用いられて来た酸性染料、直接染料などのアニオン性染料以外の染料の適用を図る必要が生じている。その中で、分散染料などの非イオン性染料については夙に絹に対するかなり良好な染着性が認められていたが、洗濯等に対する堅牢度の低さの為に実用に供せられず、また、染着機構に関する定量的な測定もなされていなかった。

しかしながら、他の合成繊維等との混用や複合の為に絹に対する非イオン性染料の染着に関する熱力学パラメーターの測定値が必要であり、また、洗濯等の堅牢度を改善する為の試みも必須である。

本報においては数種のアゾ系並びにアントラキノン系の分散染料を用いて絹に対する等温染着平衡を測定し、標準親和力、染色熱及びエントロピー変化のそれぞれの値を求めて染着機構を考察した。また、タイプの異なる反応分散染料を用いて絹に対する吸着と固着の挙動を測定し、洗濯堅牢度の改善に関する検討を行った結果等について報告する。

2. 試料と実験の方法.

2.1. 試料.

供試絹：鐘紡kk製平織白布(14目付羽二重)を非イオン界面活性剤ノイゲンHC(1g/l)で洗浄して使用した。

染料：分散染料7種(表1)

反応分散染料3種(表2)

2.2. 分散染料による染色.

染料をエタノールに溶解し、pH5またはpH6の緩衝溶液を100倍量加え一夜放置して染浴を調製した。浴比1:1000、染色温度70、80及び90℃。

染色終了後、残液濃度を比色定量した。染着量は染色布から染料を有機溶剤で抽出して比色定量した。

表1. 使用した分散染料

染料略号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	染料略号
Orange 3	H	H	染料略号 Red 4
Orange 1	H		染料略号 Red 11
MHAB	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	
Red 19	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	
Red 1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	

### 2.3. 反応分散染料による染色.

染料をアセトンに溶解し緩衝液を100倍量加えて染浴(浴比 1: 1000)を調製した。所定温度に達した後、絹布を投入して染色した。

染色布から未反応染料をメタノールで抽出除去した後、染色布をCaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-EtOH混液に溶解して、固着染料量を比色定量した。なお、メタノール抽出された未反応染料量と固着染料量を加えた値を吸尽染料量として使用した。

### 3. 結果と考察.

#### 3.1. 分散染料の等温吸着平衡測定結果.

絹に対する分散染料の等温吸着平衡の測定結果の例を図1~4に示した。図1~3で得られた吸着等温線はいずれもナイロンや羊毛に対する場合<sup>1)</sup>と同様には直線を与え、図3に見るように或る染料濃度から吸着量が一定となる。従って、絹に対する分散染料の吸着もやはり分散型と考えることが出来、次式から各温度における標準親和力(-Δμ°)を算出した。なお、内部容積Vには0.28 l/kg<sup>2)</sup>を使用した。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln [D]_r / [D]_s \cdot V = RT \ln K / V$$

次に、標準親和力の温度変化から吸着熱(-ΔH°)を、さらに標準親和力と吸着熱から標準エントロピー変化(ΔS°)を算出した。

しかしながら、同じ分散染料でもOrange 3のように繊維中で集合し易いと考えられる染料の場合は図4に示したように、むしろFreundlich型と考えられるような結果を与えた。従って、この場合には低濃度における直線部分の勾配Kを用いて標準親和力を算出した。

得られた分散染料の吸着の熱力学パラメーターの値を表3にまとめて示した。

表2. 使用した反応分散染料

染料略号

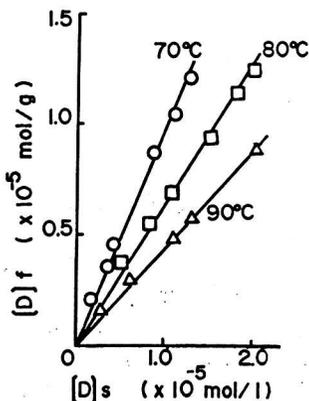
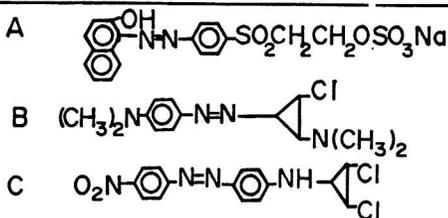


図1. MHABの吸着等温線(pH 6).

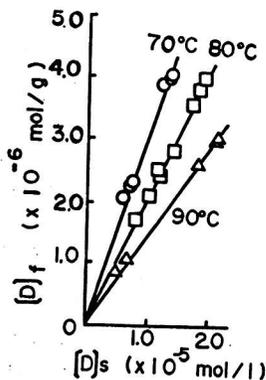


図2. Red 11の吸着等温線(pH 5).

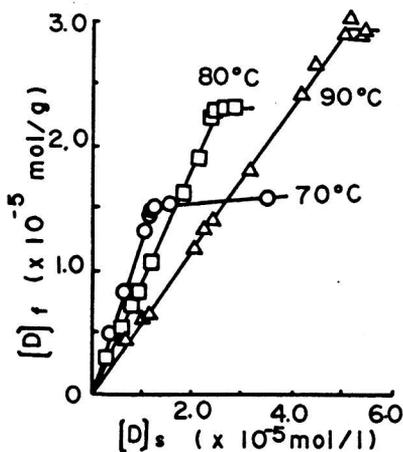


図3. Red 1の吸着等温線 (pH 6).

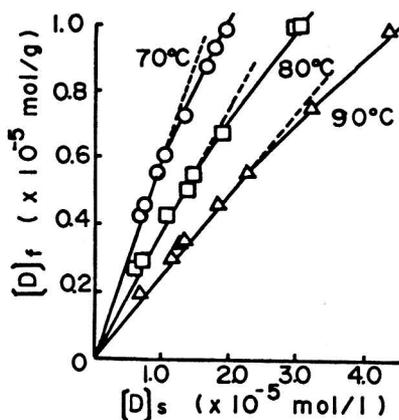


図4. Orange 3の吸着等温線 (pH 6).

表3. 絹に対する分散染料の吸着の熱力学パラメーター.

染料	pH	温度 (°C)	K (l/g)	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta S^\circ$ (e.u.)	I/O
Orange 3	6	70	0.54	5.2	9.7	-13.1	0.65
		80	0.37	5.0			
		90	0.25	4.9			
Orange 1	5	70	32.9	---	---	---	0.50
		80	12.5				
		90	10.5				
MHAB	6	70	0.95	5.5	10.4	-14.1	0.81
		80	0.63	5.4			
		90	0.41	5.3			
Red 19	6	70	0.31	4.8	9.5	-13.8	1.03
		80	0.21	4.7			
		90	0.14	4.5			
Red 1	6	70	1.28	5.7	9.9	-12.2	0.77
		80	0.87	5.6			
		90	0.57	5.5			
Red 4	5	70	0.75	5.4	11.0	-16.4	1.17
		80	0.47	5.2			
		90	0.31	5.1			
Red 11	5	70	0.29	4.7	9.7	-14.5	1.07
		80	0.20	4.6			
		90	0.13	4.5			

得られた結果を見ると、染料温度が低い程、大きな分配係数及び標準親和力の値が得られ、染色熱は9.5~11.0kcal/mol程度の値を与えている。

用いたアゾ系の分散染料を無機性/有機性値(I/O値)の小さい順に並べると、Orange 1 < Orange 3 < Red 1 < MHAB < Red 19となるのに対し、標準親和力(または分配係数)はOrange 1 > Red 1 > MHAB > Orange 3 > Red 19となって、I/O値の小さい方すなわち疎水性の大きい方が標準親和力は大きいという傾向が見られる。この中で、MHAB及びRed 1がOrange 3より標準親和力が大きいのはそれぞれ染料分子中のメチル基或はエチル基と絹の疎水性部分との間の分散力の寄与によるものと考えられる。また、MHAB、Red 19及びRed 1中のアルコール性水酸基は染料分子の親水性

を増加させるが、絹への吸着には寄与しないと考えられる。

アントラキノン系の分散染料であるRed 11はアゾ系のRed 19とほぼ等しいI/O値を持ち、標準親和力の値もほぼ同じである。しかしながら、分子中にフェノール性水酸基を有するRed 4はRed 11より親水性が大きいにも拘らずRed 11より大きな標準親和力を与えている。これはアミノ基よりも水酸基の方が絹と強く水素結合や極性ファンデルワールス力などで相互作用する為と推定される。

### 3.2. 反応分散染料による染色。

絹に対する3種の反応分散染料の吸尽と固着の挙動を染浴のpH、温度、濃度、時間等を変化させて検討した。

スルファトエチルスルホン型反応分散染料(A)はpH 8で吸尽量ならびに固着量が最も多くなるが、その値は染色温度、染浴濃度と共に変化する。モノクロルトリアジン型反応分散染料(B)の場合、吸尽量は弱酸性～弱アルカリ性で多いが、固着量が少なく、pH 10で若干高い程度である。また、ジクロルトリアジン型反応分散染料(C)はA及びBに比べて吸尽量も固着量も著しく少ない。これらの染料による染色速度の例を図5に示した。

これらの結果をみると、AとBの吸尽量の時間変化はほぼ等しく、Cのそれは著しく小である。また、固着量についてはAが他の二つより非常に多い。さらにこれらの染色布について、JISL0844-70, A-6号に従って行った洗濯堅牢度試験結果を表4に示したが、堅牢度はA ≧ C > Bの順であって、Aが最も良好な結果を与えた。

以上の結果から、染料の水に対する溶解度、絹に対する染色速度、固着量、固着率、洗濯堅牢度などを総合的に判断すると、スルファトエチルスルホン型反応分散染料が絹の染色には最も適しているものと考えられる。

- 1) 上甲恭平、古賀城一；纖維学会誌、43, T294 (1987)
- 2) 金丸 競；化学と工業、12, 89 (1959)

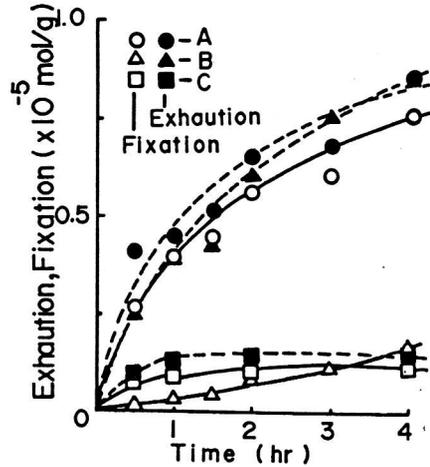


図5. 反応分散染料の染色速度。  
(pH 8, 70°C)

表4. 洗濯堅牢度測定結果。

染料	変退色	絹汚染	綿汚染
A	4	4 - 5	5
B	3	3 - 4	2 - 3
C	4	4 - 5	4 - 5