

反応分散染料による絹の染色

道明美保子¹⁾・井上吉教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)

(1987年6月22日 受領)

MIHOKO DOHMYO¹⁾, YOSHINORI INOUE¹⁾, YOSHIAKI SHIMIZU¹⁾ and MITSUO KIMURA²⁾:
Dyeing of silk with reactive disperse dyes

The dyeing behavior (exhaustion and fixation) of reactive disperse dyes of three types for silk was examined. Reactive disperse dyes used were a sulfatoethylsulfonfyl dye (Dye A), monochlorotriazinyl dye (Dye B) and dichlorotriazinyl dye (Dye C). Dye A exhibited the maximum exhaustion and the maximum fixation at about pH 8. The dyeing rate was faster with the temperature. In general the fixation of Dye A for silk was higher than that of two other dyes. Dye B exhibited the maximum exhaustion at about pH 6, the fixation was generally low. Both the exhaustion and the fixation of Dye C for silk were low. From the aboved results, it was concluded that Dye A of the sulfatoethylsulfonfyl type was most suitable for the reactive disperse dyeing of silk. (¹⁾Shiga Prefectural Junior College, Hikone 522;²⁾Mie University, Tsu 514)

3つのタイプの反応分散染料の絹に対する染着挙動(吸尽および固着)を調べた。用いた反応分散染料はスルファトエチルスルホン型染料(A染料)、モノクロロトリアジン型染料(B染料)およびジクロロトリアジン型染料(C染料)である。A染料は約pH8で最大吸尽および最大固着を示した。染色速度は温度の上昇と共に早くなった。一般に、A染料の絹に対する固着は他の2つの染料のそれより高かった。B染料は約pH6で最大吸尽を示し、固着は一般に低かった。C染料は吸尽も固着も低かった。以上の結果から、スルファトエチルスルホン型のA染料が絹の反応分散染色には最も適当であると結論される。

和服需要の減退から、絹の内需は減少傾向にある(間, 1986)。このような状況を打開するため、洋装分野へ積極的に進出する機運が高まっている。そのためには、新素材の開発が急務であり、原料繭による差別化、生糸加工による差別化、繰糸技術による差別化および化学加工による改質などが試みられている。繰糸技術による差別化には例えば、合成繊維との複合が挙げられる。

このような情勢から、絹と合成繊維の混紡や複合が今後盛んになると推定されるが、コスト低減、省

エネルギーの立場から、これらの基質の染色は同種染料で、1段階で行われることが望ましい。合成繊維の染色においてよく用いられる分散染料は通常、絹の染色に使用されることはない。しかしながら、混紡品としての絹の染色に用いられるようになることが予想される(絹/化学繊維の複合素材の染色において、淡色染めには実際に分散染料がよく用いられている)。ところが、分散染料には一般に洗濯堅牢度が低いという欠点がある。一方、反応染料は逆に洗濯堅牢度が大きいことをその特徴としている。

そこで、反応分散染料で絹を染色すればよいのではないかと考え、タイプの異なる3種の反応分散染料の絹に対する吸尽並びに固着挙動を調べた。

材料と方法

1) 絹試料

絹布はカネボウ製平織白布(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、水洗後、絶乾して用いた。

2) 染料

用いた反応分散染料はスルファトエチルスルホン型(染料A)、モノクロルトリアジン型(染料B)およびジクロルトリアジン型(染料C)である。これらの染料の化学構造と分子量をTable 1に示した。染料Aは住友化学(株)から供与されたものを用いた。染料Bは文献(Inoue *et al.*, 1981)の方法に従って合成した。染料Cは次項に示す方法で合成したものを用いた。

3) ジクロルトリアジン染料Cの合成法

塩化シアヌル3.75 mmolを三角フラスコに入れ、アセトン300 mlに溶解し、0°Cに冷却する。その中に4-ニトロ-4'-アミノアゾベンゼン3.72 mmolをゆっくり加えて10分間攪拌する。次に、炭酸水素ナトリウム水溶液(濃度:100 g/l)30 mlをゆっくり加える。この溶液を0°C~5°Cで30分間攪拌した後、反応物を冷却水に注ぎ、生じた沈澱を吸引ろ過する。沈澱を冷水でよく洗浄してから、減圧乾燥した。

4) 染色

染料に2 mlのアセトンを加え、湿潤~溶解し、緩衝溶液[pHの調整に用いた電解質の種類は既報

(Dohmyo *et al.*, 1985)に同じ。]を加えて、全量を200 mlとして染色ビンに入れる。一定温度に達してから絹布0.2 gを投入して染色した。所定の時間染色後、染色布を取り出し、未反応染料を除くためメタノールで抽出処理した。メタノール処理後の染色布を塩化カルシウム/水/エタノール(1/8/2,モル)混合溶液中に入れ、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。吸尽染料量はメタノール抽出液の比色により求めた染料量(絹に吸着したが、反応していない染料量)を固着染料量に加えて求めた。

結果と考察

1. 絹に対するスルファトエチルスルホン型反応分散染料の染色

スルファトエチルスルホン型反応分散染料Aで絹を染色したときの、染浴pHの影響を調べた結果をFig. 1に示した。吸尽量はpH8で最も多く、それよりpHが高くても低くても吸尽量は少なくなる。同様に、固着量もpH8位で最も多い。これを水溶性基を有するスルファトエチルスルホン型反応染料C.I. Reactive Blue 19の絹に対する染色性(Dohmyo *et al.*, 1985)と比較すると、反応分散染

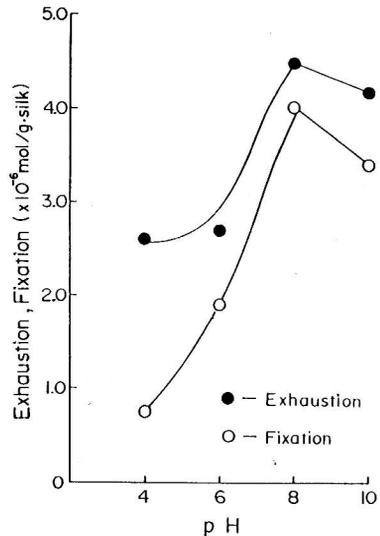


Fig. 1. Effect of dyebath pH on the exhaustion and the fixation of dye A for silk (90°C, 1hr).

Table 1. Reactive disperse dyes used

Dye	Chemical Structure	Molecular Weight
A		446.42
B		362.82
C		390.19

: triazine ring

料では低 pH での吸尽量が少ない。水溶性反応染料は通常、反応しないあるいは反応量の少ない pH 領域においては酸性染料に類似の挙動をする。C.I. Reactive Blue 19 の場合、低 pH 領域がそれに該当するので吸尽量が多い。

次に、一定染料濃度 (0.002 g/l)、一定 pH (=8) で、温度変化させたときの、吸尽量と固着量を Fig. 2 に示した。

高温ほど吸尽量並びに固着量は多く、時間と共にそれらは増加し、4 時間後でもまだ増加傾向にあることがわかる。

染料濃度の影響を調べたのが Fig. 3 であり、吸尽量並びに固着量は染料濃度 (染浴の全染料濃度) が高くなるにつれて、しだいに増加している。また、吸尽量に対する固着量の割合が相当高いことがわかる。

2. 絹に対するモノクロトルリアジン型反応分散染料の染着

モノクロトルリアジン型反応分散染料 B で絹を染色したときの、染浴 pH の影響を調べた結果を Fig. 4 に示した。吸尽量は強酸性では低く、弱酸～弱アルカリ性で高い。一方、固着量は pH 2-8 で低く、pH 10 でかなり高い。これはトリアジン核の反応基である塩素原子の反応性が弱いからであるが、pH 10 付近になると絹構成アミノ酸中のチロシンやセリンのフェノール性水酸基、アルコール性水酸基が解離

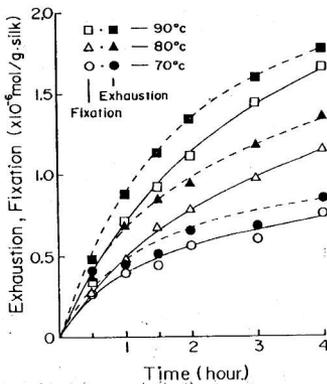


Fig. 2. Dyeing rate of dye A for silk at pH 8.

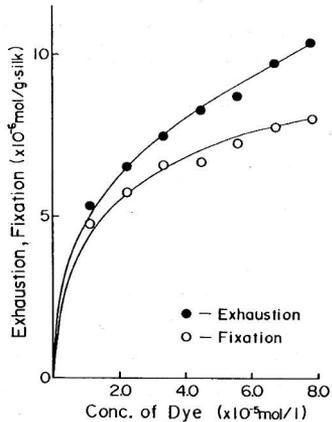


Fig. 3. Effect of the concentration of dye A on the exhaustion and the fixation for silk (pH 8, 90°C, 1 hr).

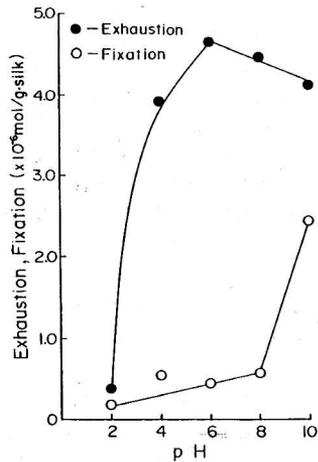


Fig. 4. Effect of dye bath pH on the exhaustion and the fixation of dye B for silk (70°C, 1 hr).

するため、染料との反応性が大となり、固着量が増加したと考えられる。

一定染料濃度 (0.002 g/l)、一定 pH (=6) で、

温度変化させたときの、吸尽量および固着量を Fig. 5 に示した。吸尽量並びに固着量は時間と共に増加している。しかしながら、この染料は A 染料に比べると、固着量が少ないことがわかる。pH 8 において行った同様な実験では、吸尽量は pH 6 の場合と殆ど変わらなかったが、固着量はかなり多くなった。

染料濃度の影響を調べた結果を Fig. 6 に示した。低濃度 ($<1 \times 10^{-4}$ mol/l) では、吸尽量および固着量は直線的に増加するが、それより高濃度ではそれらは僅か増加するにすぎない。すなわち、高濃度に

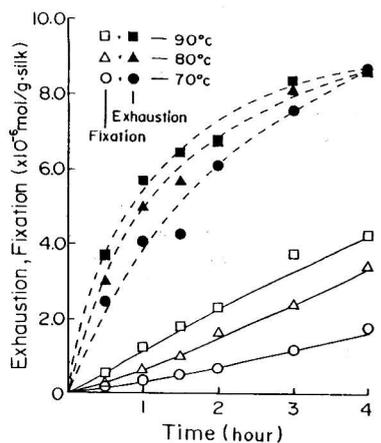


Fig. 5. Dyeing rate of dye B for silk at pH 6.

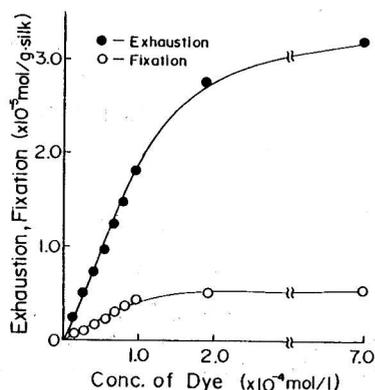


Fig. 6. Effect of the concentration of dye B on the exhaustion and the fixation for silk (pH 6, 90°C, 1 hr).

しても反応量はそれ程増加しない。

3. 絹に対するジクロロトリアジン型反応分散染料の染色

絹に対するジクロロトリアジン型反応分散染料 C の吸尽量および固着量に及ぼす染浴 pH の影響を調べた結果を Fig. 7 に示した。吸尽量は酸性側で高く、固着量は中性～弱アルカリ性で高くなっている。しかしながら、吸尽量の絶対量は A, B 染料に比べて著しく少ない。C 染料の水に対する溶解度が極めて小さいことが大きな要因である。

絹に対する C 染料の染色速度を調べたのが Fig. 8 であり、2 時間位で吸尽量並びに固着量はほぼ一定値になる。

次に、染料濃度の影響を調べた結果を Fig. 9 に示した。染料濃度の増加と共に、吸尽量および固着量はしだいに増す。しかしながら、全染料濃度が約 8×10^{-5} mol/l のとき、C 染料の吸尽量は A 染料の約 1/4, B 染料の約 1/6 にすぎない。

4. 洗濯堅牢度

以上 3 種の反応分散染料で、絹を pH 8, 70°C, 1 時間染色したときの、染色速度を Fig. 10 にまとめた。染料 A と B の時間の経過による吸尽量の増加

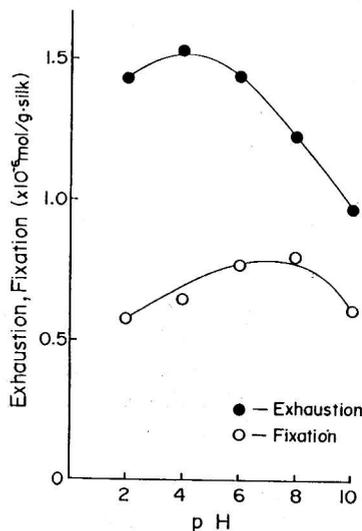


Fig. 7. Effect of dye bath pH on the exhaustion and the fixation of dye C for silk (50°C, 1 hr).

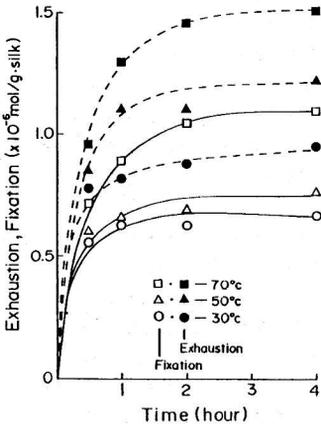


Fig. 8. Dyeing rate of dye C for silk at pH 8.

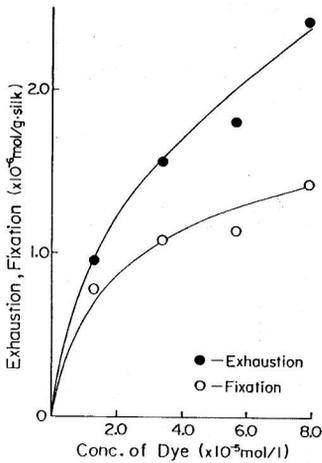


Fig. 9. Effect of the concentration of dye C on the exhaustion and the fixation for silk (pH 8, 70°C, 1 hr).

はほぼ等しく、染料Cのそれは著しく小さい。固着量は既述のように、染料Aが最も多い。これらの染料で染色した絹布の洗濯堅牢度を JISA-6 号に従って、調べた結果が Table 2 であるが、A染料およ

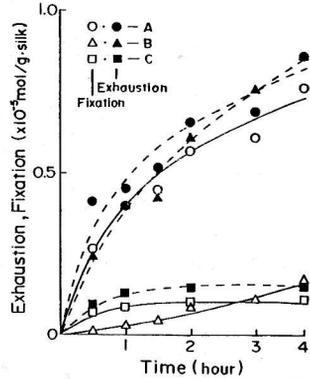


Fig. 10. Dyeing rate of dye A, B and C for silk (pH 8, 70°C, 1 hr).

Table 2. Fastness to washing

Dye	Tendering	Silk Stain	Cotton Stain
A	4	4-5	5
B	3	3-4	2-3
C	4	4-5	4-5

びC染料で染色した絹布が洗濯に対して堅牢なことがわかる。A染料もC染料も固着率(固着量/吸尽量)が高いからと考えられる。

以上、3つのタイプの異なる反応分散染料の絹に対する染色性を調べたが、反応分散染料の水に対する溶解度、絹に対する染色速度、固着量、固着率及び染色物の洗濯堅牢度など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と考えられる。

文 献

DOHMYO, M., SHIMIZU, Y. and KIMURA, M. (1985): J. Seric. Sci. Jpn., 54, 181-185.
 間 和夫 (1986): “最近の天然・化学繊維の特化加工と素材” 講要, 1-4.
 INOUE, Y., KAMO, Y., TOGO, M., HSU, Y.-C., KEUMI, T. and KITAJIMA, H. (1981): Chemistry Letters, 1981, 1733-1736.