

## 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着

道明美保子<sup>1)</sup>・清水慶昭<sup>1)</sup>・木村光雄<sup>2)</sup>

- 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)

(1988年7月25日 受領)

MIHOKO DOHMYO<sup>1)</sup>, YOSHIAKI SHIMIZU<sup>1)</sup> and MITSUO KIMURA<sup>2)</sup>: Dyeing of silk with reactive disperse dyes of sulfatoethylsulfonyl type

Four reactive disperse dyes of sulfatoethylsulfonyl type were synthesized. These dyes are the same in fundamental structure but are different in substituents attaching to amino group. The dyeing behavior (exhaustion and fixation) of these dyes for silk was examined.

The dyeing rate of the most hydrophobic dye C (it possesses two methyl groups) was the fastest and that of most hydrophilic dye D (it possesses two hydroxyethyl groups) was the slowest. As dye C has the strong hydrophobic property and therefore the low solubility in water, exhaustion and fixation of this dye for silk became most constant at the dye concentration of about  $1.2 \times 10^{-4}$  mol/l (dyeing condition: 1% dyeing, pH 6, 90°C, 1 hr). Dyes A and B displayed the reasonable affinities for silk by the increase of the substantivity owing to alkyl group (methyl group in dye A and ethyl group in dye B) and the temperate increase of the solubility in water owing to hydroxyethyl group. (<sup>1)</sup> Shiga Prefectural Junior College, Hikone 522; <sup>2)</sup> Mie University, Tsu 514)

スルファトエチルスルホン型の4種の反応分散染料を合成した。これらの染料は基本構造は同じであるが、アミノ基に付いている置換基が異なっている。これらの染料の絹に対する染着挙動(吸尽と固着)を調べた。最も疎水性の染料C(2個のメチル基をもつ)の染色速度が最も速く、そして最も親水性の染料D(2個のヒドロキシエチル基をもつ)のそれは最も遅かった。染料Cは疎水性が強く、従って水に対する溶解度が低いので、この染料の絹に対する吸尽と固着は染料濃度が約  $1.2 \times 10^{-4}$  mol/l で殆ど一定となった(染色条件: 1%染色, pH 6, 90°C, 1 hr)。染料AとBはアルキル基(染料Aの場合はメチル基, 染料Bの場合はエチル基)によって直接性が増加し、ヒドロキシエチル基によって水に対する溶解度が適度に増加するため、絹に対して良好な親和性を示した。

絹繊維の用途の多様化に伴い、絹と合成繊維の混紡や複合が今後益々盛んになると推定される。これら基質の染色を同種染料で1浴法で行うならば、省

エネルギーやコスト低減につながることになる。

合成繊維の染色においてよく使用される分散染料は、絹染色に適用するとき、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、洗濯堅牢度が高いことをその特徴としている。そこで、絹/合成繊維混紡織物の染色に反応分散染料を用いれば

本研究の概要は、日本家政学会第40回大会(1988)において発表した。

よいのではないかと考えられる。

前報(道明ら, 1988)では, 絹に対する反応分散染料の染色挙動の基礎データを得るため, タイプの異なる3種の反応分散染料(モノクロルトリアジン型, ジクロルトリアジン型およびスルファトエチルスルホン型)の絹に対する染色性を調べた。種々の点から判断すると, これらの中ではスルファトエチルスルホン型反応分散染料が, 絹の染色に最適であることを明らかにした。本報では, 同じスルファトエチルスルホン型であっても, 化学構造の違いによって絹に対する染色挙動がどのように異なるかを, 4種の新しいスルファトエチルスルホン型反応分散染料を合成して検討した結果について報告する。

本文に入るに先だち, 親切に染料中間体を御提供頂いた住友化学株式会社に深甚の謝意を表する。

### 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, 真空乾燥機で絶乾して用いた。

#### 2) 染料

用いた反応分散染料は4種類で, p-スルファトエチルスルホニルアニリンをジアゾ化し, N, N-二置換アニリンをカップリングさせて合成した。これらの染料の化学構造と分子量を Table 1 に示した。

#### 3) 染色

染料を緩衝溶液(pHの調整に用いた電解質の種類は既報(Dohmyo et al., 1985)と同じ)200 ml

と共に染色ビンに入れる。一定温度に達してから絹布0.2g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, 未反応の染料を除くため, 絹布をメタノールで抽出処理した。メタノール処理後の染色絹を塩化カルシウム: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

#### 1. 温度の影響

染色温度を変えたときの絹に対する反応分散染料AおよびBの染色速度曲線を, Fig.1およびFig.2に示した。温度が高い程, 吸尽量並びに固着量が多いことがわかる。この傾向は他の2種の染料についても同様であった。

絹に対する4種の反応分散染料のpH6, 90°Cにおける染色速度をFig.3(吸尽)およびFig.4(固着)にまとめた。

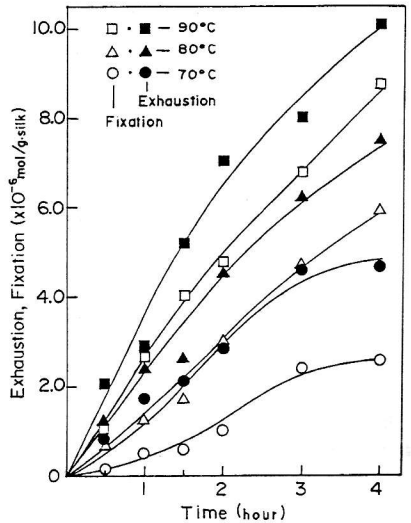
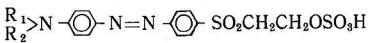


Fig. 1. Dyeing rate of dye A for silk at pH 6.

Table 1. Dyes used

Dye	R	Chemical Structure	Molecular Weight
A	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	443.49
B	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	445.50
C	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	413.46
D	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	487.52



疎水性の大きいC染料の染色速度が最も大で、親水性の大きいD染料の染色速度は最も小さいことが

これらの図から明らかである。

2. 染料濃度の影響

反応分散染料による絹の染色において、全染料濃度を増加させたときの吸分量および固着量を調べ、A染料について得られた結果をに Fig. 5 示した。

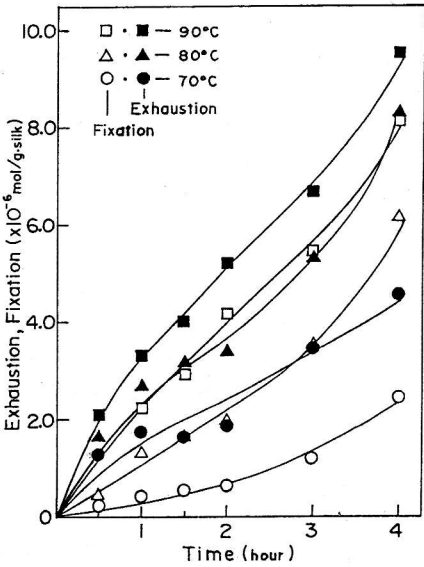


Fig. 2. Dyeing rate of dye B for silk at pH 6.

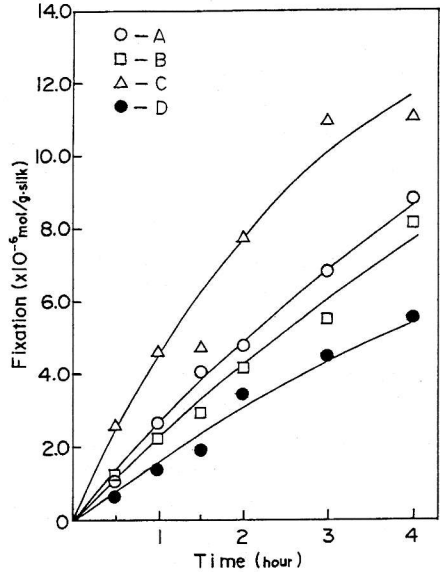


Fig. 4. Dyeing rate of dye A, B, C and D for silk (pH 6, 90°C).

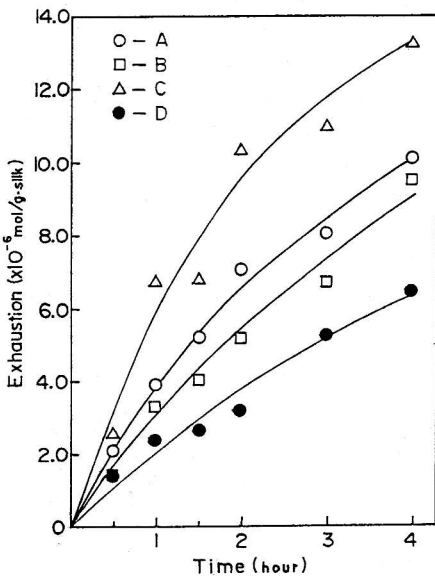


Fig. 3. Dyeing rate of dye A, B, C and D for silk (pH 6, 90°C).

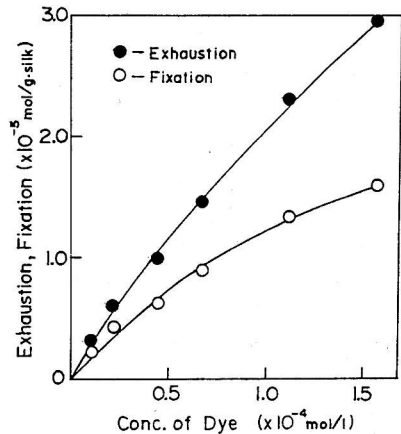


Fig. 5. Effect of concentration of dye A on dye uptake for silk (pH 6, 90°C, 1 hr).

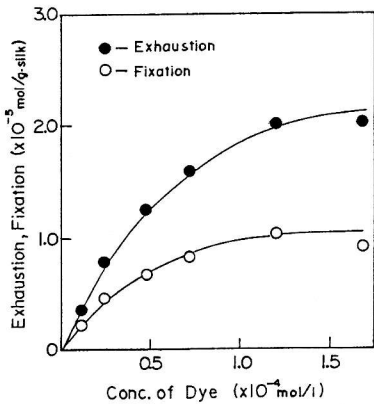


Fig. 6. Effect of concentration of dye C on dye uptake for silk (pH 6, 90°C, 1 hr).

染料濃度の増加と共に、吸分量、並びに固着量が增加する。BとD染料はA染料とほぼ同様の傾向を示すが、C染料の場合には水に対する溶解度が小さいため、Fig. 6に示すように全染料濃度が $1.2 \times 10^{-4}$  mol/l位のところで固着量はほぼ一定になる。

### 考 察

絹と染料の反応速度を $R_s$ 、染料の加水分解速度を $R_w$ とすると、相対的反應速度は次式で与えられる。

$$\frac{R_s}{R_w} = \frac{K_s[\text{Silk}-\text{NH}_2]}{K_w[\text{OH}^-]} \cdot \frac{[D]_f}{[D]_s}$$

ここで、 $K_s$ は絹と染料の反應速度定数、 $K_w$ は染料と水の反應速度定数、 $[\text{Silk}-\text{NH}_2]$ は染料との反應にあずかる絹中官能基の濃度、 $[D]_f$ は染色量、 $[D]_s$ は未染色染料濃度である。

染料の種類によって違いがあるのは $K_s$ 、 $K_w$ および $[D]_f/[D]_s$ （すなわち、直接性）である。 $R_s/R_w$ が大きいために $K_s$ が大きい、 $[D]_f/[D]_s$ が大きい必要がある。染料中のスルファエチルスルホン基のビニル基への変化（脱離反応）は極めて早く、絹との反應に関与するのはビニルスルホン型であるから（Dohmyo *et al.*, 1984）、反応性を問題にする

際にはビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）の電子状態を考えればよい。ビニルスルホン染料と絹との反應は親核付加反応であるから、ビニル基の末端メチレンの炭素上の電子密度が低いほど絹と反応し易い。従って、染料構造中のアミノ基についている置換基が電子供与性であると反応性は弱くなる。すなわち、 $K_s$ は小さくなる。逆に、置換基が電子吸引性であると反応性は強くなり、 $K_s$ は大きくなる。

メチル基（ $-\text{CH}_3$ ）は電子供与性であるのに、C染料の固着量が多い、従って相対的反應速度が大きい（Fig. 4）のは、2個のメチル基による疎水性の増加によって $[D]_f/[D]_s$ が大きくなり、それが $K_s$ の低下を補って余りあるからである。染料の疎水性の増加によって $[D]_f/[D]_s$ が著しく増すことは、絹に対する分散染料の染色を調べた結果（清水ら、1987）からも明らかである。ところが、C染料は疎水性が大きすぎるため、水に対する溶解度が小さくて、染料濃度を増しても吸分量および固着量は増加しない（Fig. 6）ことになる。

一方、電子吸引性の水酸基を2個有しているD染料は $K_s$ は大であるはずであるのに、染色時間の経過による固着量の増加速度は他の染料より少ない（Fig. 4）。これは2個のヒドロキシエチル基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）の導入によって親水性が増したため、 $[D]_f/[D]_s$ が小さくなったからである。ここで用いた4種の反応分散染料中のアミノ基についている置換基はその $K_s$ に与える影響より、直接性への影響の方が大きいということである。

それ故、水単独系からの染色においては、1個のヒドロキシエチル基によって適度に親水性を与え、1個のアルキル基によって疎水性の増加をもたらしているA染料およびB染料が、絹の反応分散染色に適當であると考えられる。

### 文 献

- DOHMYO, M., SHIMIZU, Y. and KIMURA, M. (1984): J. Seric. Sci. Jpn., 53, 64-68.  
 DOHMYO, M., SHIMIZU, Y. and KIMURA, M. (1985): J. Seric. Sci. Jpn., 54, 181-185.  
 道明 美保子・井上 吉教・清水 慶昭・木村 光雄 (1988): 日蚕雑, 57, 38-42.  
 清水 慶昭・細川 昭代・中嶋 哲生・木村 光雄 (1987): 第29回染色化学討論会講要, 12-15.