

絹に対する分散染料の染着

清水慶昭・道明美保子・木村光雄

Adsorption of the Disperse Dyes on Silk

Yoshiaki SHIMIZU, Mihoko DOHMYOU and Mitsuo KIMURA

(May 18, 1989受理)

平成元年9月15日

滋賀県立短期大学学術雑誌第36号抜刷

絹に対する分散染料の染色

清水慶昭・道明美保子・木村光雄*

Adsorption of the Disperse Dyes on Silk

Yoshiaki SHIMIZU, Mihoko DOHMYOU and Mitsuo KIMURA

(May 18, 1989受理)

1. ま え が き

着物の需要が低下し、また輸入生糸が増加したことが新しい絹の用途を促した結果、絹の需要が増え、生糸の著しい価格の上昇という事態を生んでいる¹⁾。絹の新しい需要拡大の1つの大きな方向は洋装分野への進出であり、そのため他の天然繊維との混紡あるいは合成繊維との混紡が行われている。これらの混紡品を染色する場合、羊毛と絹の混紡品のような場合には酸性染料、酸性媒染染料あるいは反応染料を用いることにより、1浴染色が可能である²⁾。しかしながら、絹と合成繊維の混用品については、一部には1浴染色も可能な場合もあるが、まだ技術的困難や濃色が得られないなど、いろいろな問題点を含んでいる。

そこで、本研究では絹と合成繊維の混用品を1浴で、同じ色濃度に染色するあるいは異色染を行うための基礎的データを得ることを目的として、絹に対する各種分散染料の染色性と洗濯堅牢度を調べた。また、分散染料は他の部属の染料に比べて比較的簡単な構造をしているため、染色機構の解明にも好都合であるので、そのことについても若干の考察を行った。

2. 実 験

2.1 絹 試 料

家蚕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。

柞蚕絹布は中国製平織物を家蚕絹と同様に洗浄処理して使用した。

2.2 染 料

平衡吸着実験に用いた2種の分散染料C. I. Disperse Red 4とRed 11はそれぞれ市販染料を、前者はエタノールから、後者はメタノールから再結晶して精製したものを用いた。これらの染料の構造式と分子量を

Table. 1 Disperse dye purified for the adsorption experiment

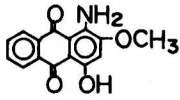
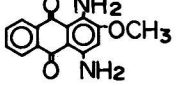
C. I. Disperse	Chemical Structure	Molecular Weight
Red 4		269.26
Red 11		268.27

Table. 1に示した。

そのほか、各種の市販分散染料を精製せずに用いた。また、比較のために市販の酸性染料、建染染料および直接染料も用いた。

2.3 染 色

C. I. Disperse Red 4とRed 11の場合は秤量した染料を2mlエタノールに溶解し、pH 5の緩衝溶液(0.01M-(CH₃COOH+CH₃COONa))200mlと共に、染色ビンに入れ、一定温度の恒温槽中に一夜静置した。絹布を投入後、染色速度測定の場合には所定の時間毎に取り出し、50%メチルセロソルブ溶液で吸着染料を抽出した。抽出液を定容後、比色定量して吸着染料量を求めた。一方、残浴25mlを温いうちにピペットでとり、50mlのメスフラスコ中に入れ、メチルセロソルブで常温で定容し、これを比色して未吸着染料濃度を求めた。

また、平衡染色実験においてはRed 4を用いた場合は70°C、80°Cおよび90°Cで、いずれも48hr染色した。Red 11を用いた場合は、70°Cで96hr、80°Cで72hr、90°Cで48hr染色した。吸着染料量および未吸着染料濃度の求め方は上述と同様である。

市販分散染料による染色法については、次に簡条書で示す：

○ Miketon Polyester Blueによる染色

* 三重大学教育学部

5%染め。浴比1:50, 85°C, 30 min. 分散剤として、ノニポール100を染料と同量添加。

- Dianix Blue, Navy Blue による染色
5%染め。浴比1:50, 85°C, 30 min. 助剤として、染料と同量のロート油及び試料と同量の酢酸を使用。

- Dianix Diazo Black T conc. paste による染色及びジアゾ化

カップリング成分(2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸またはβ-ナフトール) 0.1gに染料と同量のロート油を添加。浴比1:50, 85°C, 30 min 下漬。絹1gに対し、0.4gのDiazo Blackを亜硝酸ナトリウム(1g/200ml)と硫酸0.1mlの混合溶液でジアゾ化。下漬布をジアゾ化液に通してカップリング。

その他の種類の染料による染色は常法に従って行った。

2.4 洗濯堅牢度試験

洗濯堅牢度はJIS-L 0844-1976, B-2法によって判定した。

Table. 2 Hue and colour fastness to washing of the dyed domestic silk with the disperse, acid, vat and direct dyes, respectively

	Dye	Colour (日本色彩研標準色彩図表A)	変退色・汚染(級)		
			洗濯布	絹	綿
Disperse	Dianix Blue BG-FS	つよい青	5	2	3
	" U-SE	つよい緑みの青	5	3	3
	" AC-E	あかるい青	4	3	3
	" Navy Blue	こい緑みの青	5	4	4
	Diazo Black	+2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸	5	4	4
	Diazo Black	+β-ナフトール	5	4	4
	Miketon Polyester Blue	くらい青	4	3	3
Acid	カルコン Cr化	くらい青	4	4	5
	" Co化	こい青	4	4	5
	Acid Milling Sky Blue	さえた青	3	2	3
	" Red	さえた赤	5	2	2
Nylon Black	黒	5	3	2	
Vat	Mikethren Brill. Pink	黄みのヒツク	4	4	4
	" Blue	にぶい黄緑	3	4	4
Direct	Deep Black EX	黒	3	2	1

Table. 3 Hue and colour fastness to washing of the dyed Chinese tussler silk with the disperse, acid, vat and direct dyes, respectively

	Dye	Colour (日本色彩研標準色彩図表A)	変退色・汚染(級)		
			洗濯布	絹	綿
酸	Acid Milling Sky Blue	つよい青	4	2	2
	" Red	さえた赤	5	2	2
	Nylon Black	黒	5	3	2
建染	Mikethren Brill. Pink	黄みのヒツク	4	4	4
	" Blue	クレイタの黄緑	3	4	4
分散	Miketon Polyester Blue	にぶい青	4	3	3
直接	Deep Black EX	黒	4	2	1

3. 結果と考察

3.1 市販分散染料および他の部属の染料による絹の染色

市販の分散染料および酸性、建染および直接の各染料によって、家蚕絹および柞蚕絹を染色して得られた染色物の色相と洗濯堅牢度試験の結果をTable. 2およびTable. 3にそれぞれ示した。

分散染料で染色した絹の洗濯堅牢度は一般に低いといわれているが、本実験で用いた分散染料は比較的洗濯堅牢度が良好である。特に、Dianix Navy BlueおよびDiazo Blackをナフトエ酸やβ-ナフトールにカップリングさせた場合に優れた結果が得られた。

柞蚕絹の分散染色物は一般に家蚕絹のそれより、洗濯堅牢度が低いといわれているが、本実験で得た染色物のそれは家蚕絹の場合と殆ど差がないという結果であった。

3.2 絹に対するC. I. Disperse Red 4およびRed 11の染色速度

C. I. Disperse Red 4の絹に対する染色速度をpH

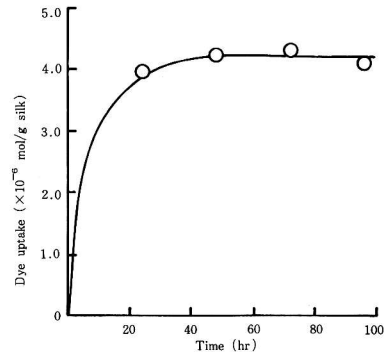


Fig. 1 Dyeing rate of silk with C. I. Disperse Red 4 in the buffer solution of pH 5 at 70°C

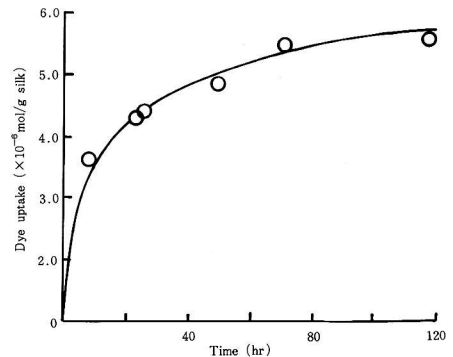


Fig. 2 Dyeing rate of silk with C. I. Disperse Red 11 in the buffer solution of pH 5 at 70°C

5, 70°Cで測定した結果を Fig. 1 に, Red 11 の同じ条件下における絹に対する染色速度を Fig. 2 に示した。

Fig. 1 から, Red 4 は pH 5, 70°C で 48 hr で, また, Fig. 2 からは Red 11 が pH 5, 70°C で 72 hr で充分, 平衡に達することがわかった。そこで, 平衡染色の場合には実験の項に示したような染色時間を各温度において設定した。

3. 3 平衡染色

C. I. Disperse Red 4 及び Red 11 の家蚕絹に対する平衡染色実験の結果を, Fig. 3 および Fig. 4 に示した。

吸着等温線はどちらも全て直線で, 分配型である。このことは羊毛に対する分散染料の染着³⁾や絹に対する大部分のアゾ系分散染料の染着⁴⁾ (一例を Fig. 5 に示す) と同様である。

直線の勾配 $K = (D)f / (D)s$ ($(D)f$: 染着量, $(D)s$: 未染着染料濃度) を次式に代入し, 染着の標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ$) を求めた。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln (D)f / (D)s \cdot V \quad (1)$$

なお, V は内部体積であり, 0.28 l/kg^5 とした。また, 染色熱 (ΔH°) および染着の標準エントロピー変化 (ΔS°) はそれぞれ(2)式および(3)式から求めた。

$$\Delta\mu^\circ / T = \Delta H^\circ / T + C \quad (2)$$

C: 積分定数

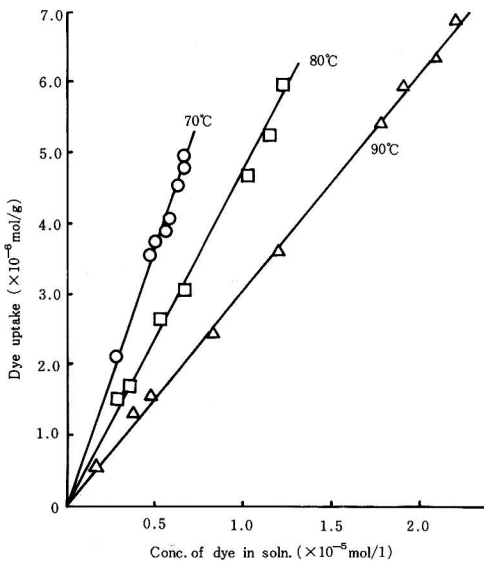


Fig. 3 Adsorption isotherm of C. I. Disperse Red 4 on silk in the buffer solution of pH 5

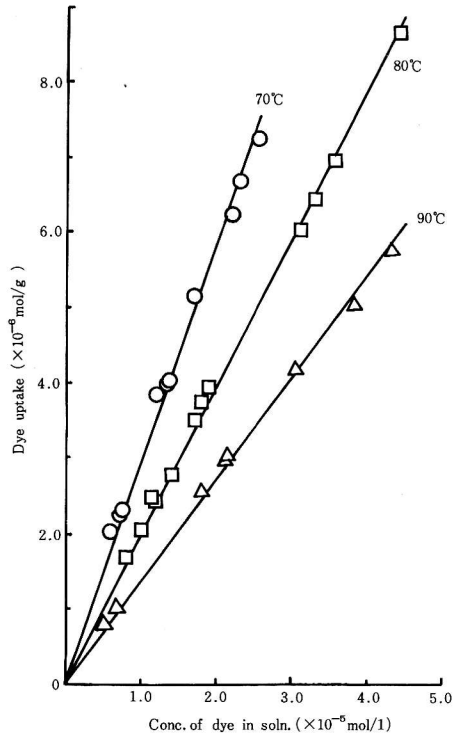


Fig. 4 Adsorption isotherm of C. I. Disperse Red 11 on silk in the buffer solution of pH 5

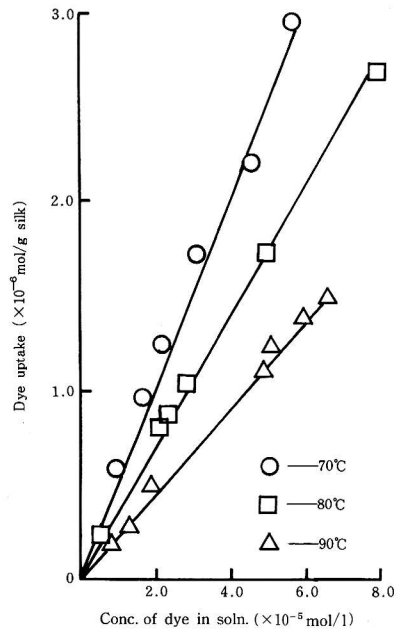


Fig. 5 Adsorption isotherm of 4-hydroxy-4'-nitrobenzene on silk at pH 6

Dye (C.I. Disperse)	pH	Temp (°C)	K (1/g)	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	ΔH° (kcal/mol)	ΔS° (e.u.)	Inorganicity/ Organicity
Red 4	5	70	0.749	5.38	-11.04	-16.37	1.17
		80	0.469	5.21			
		90	0.306	5.05			
Red 11	5	70	0.293	4.74	-9.69	-14.45	1.07
		80	0.195	4.59			
		90	0.134	4.45			

Table 4 Thermodynamic parameters of the dyeing of silk with the disperse dyes and those inorganicity/organicity-value

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

得られた着色の熱力学パラメータを Table. 4 にまとめた。

アントラキノン系分散染料の絹に対する着色は発熱反応であり、また、着色によってエントロピーは減少する。このことはアゾ系分散染料の場合と同様であり、発熱量も同程度の値である。

Red 11 は無機性/有機性一値の近いアゾ系分散染料 C. I. Disperse Red 19 の親和力にほぼ等しい。一方、Red 4 は分散染料としては比較的無機性/有機性一値が大きい部類に入るが、親和力は相当に高い。

Red 4 と Red 11 は共にアントラキノン系分散染料で、4 位の置換基が前者は水酸基で、後者はアミノ基である点が異なるだけであるが、その絹に対する親和力には大きな差がある。これには、絹に対する水素結合の難易と、染料分子内水素結合などが関与していると推定される。

4. ま と め

各種の市販分散染料によって染色した家蚕絹及び柞蚕絹の洗濯堅牢度を調べた。分散染料染色物の中には、他の部属の染料の洗濯堅牢度に匹敵する良好な洗濯堅牢度を示すものがあることが明らかになった。

アントラキノン系分散染料である C. I. Disperse Red 4 と Red 11 の絹に対する吸着等温線は分配型で、このことは大部分のアゾ系分散染料の絹に対するそれと同様である。これらの染料の絹に対する吸着は発熱反応で、吸着熱はそれぞれ -11.04 Kcal/mol および -9.69 Kcal/mol であった。また、 80°C における吸着の標準親和力は 5.21 Kcal/mol および 4.59 Kcal/mol 、エントロピー変化は -16.37 e.u. および -14.45 e.u. であった。

謝 辞

家蚕絹布を御供与いただいたカネボウ(株)長浜工場に深謝する。また、実験に協力された三重大学教育学部卒業生木村早百合さんに謝意を表する。

なお、この研究の概要は日本家政学会第 38 回大会(昭和 61 年 5 月, 岡山)および第 29 回染色化学討論会(昭和 62 年 7 月, 東京)で発表した。

文 献

- 1) 生谷吉男: 染色工業, 37 (1989), 54-62.
- 2) 笹倉正明: 染色工業, 37 (1989), 44-53.
- 3) K. Joko and J. Koga: Sen-i Gakkaishi, 43 (1987), T 294-T 299.
- 4) Y. Shimizu, T. Nakajima and M. Kimura: J. Sericult. Sci., 58 (1989), 106-111.
- 5) 金丸 競: 化学と工業, 12 (1959), 89.

Summary

The colourfastness to washing of the domestic silk and Chinese tussler silk fabrics dyed with the various commercial disperse dyes was determined. It was found that a few dyeing with the disperse dyes had a high fastness to washing competing with that of the silk dyed with the other types of dye.

The adsorption isotherms of C. I. Disperse Red 4 and Red 11 on silk which are of the anthraquinone dye were the partition type as those in case of most disperse azo dyes. Adsorption of these dyes on silk was the exothermic reaction and the heats of adsorption were -11.04 Kcal/mol and -9.69 Kcal/mol , respectively. The affinities of adsorption were 5.21 Kcal/mol and 4.59 Kcal/mol , the entropy changes were -16.37 e.u. and -14.45 e.u. , respectively.