

## マロニル残基を含むアゾ染料による絹/合成繊維の染色

道明美保子<sup>1)</sup>・井上吉教<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)

(1992年1月16日受領)

MIHOKO DOHMYOU<sup>1)</sup>, YOSHINORI INOUE<sup>1)</sup>, YOSHIAKI<sup>1)</sup> SHIMIZU<sup>1)</sup> and MITSUO KIMURA<sup>2)</sup>:

Dyeing of silk/synthetic fibers with azo-dyes containing a malonic acid group or a malonic ester group

Equilibrium adsorption of two azo-dyes containing a malonic acid group (Dye A) and a malonic ester group (Dye B) on silk, nylon and polyester was determined in one bath for two fibers or separately, and the adsorption isotherms for dyeing with Dye B were examined. The dyeing rate of Dye B for silk/nylon and colour fastness to washing of dyed silk and dyed nylon with Dye A and Dye B were also examined.

All the adsorption isotherms in the dyeing with Dye B were of the partition type. The dye uptake of the same dyebath concentration was higher in the following order: nylon > silk > polyester.

It was observed based on the data of the dyeing rate and colour depth that silk/nylon could be dyed in one bath and the fastness to washing of the dyed fabrics with both dyes was low to some extent.

(<sup>1)</sup>Shiga Prefectural Junior College, Hikone 522; <sup>2)</sup>Mie University, Tsu 514)

マロニル残基を含む2種のアゾ染料(マロン酸型のAおよびマロン酸エステル型のB)を用いて絹、ナイロン、ポリエステルを一定温度で別浴あるいは同浴で平衡染色し、吸着等温線を求めた。また、絹、ナイロンについては染色速度と染色物の洗濯堅牢度も調べた。B染料の各繊維に対する吸着等温線は分配型を示した。同一染料濃度における染着量の多い順は次の通りである: ナイロン > 絹 > ポリエステル。染色速度の測定と色濃度の測定から酸エステル型染料を用いることにより、絹/ナイロン混紡の一浴染色が可能であることがわかった。

また、洗濯堅牢度は両方の染料ともやや低めであることがわかった。

着物需要の減少から絹の内需は減少傾向にある。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、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。これらの混紡品の染色は、コストの低減、水の消費の減少、省エネルギーの立場から同種染料で1段階で行われることが望ましい。

W. M. Whaleyらはマロニル残基を含む染料のあるものは、木綿とポリエステルの混紡品に対して一浴染色が可能であるという報告をしている(Whaley and Dellian, 1983)。しかし、これらの染料を絹と合成繊維の混紡品に対しては適用していない。そこで、本研究では、マロニル残基を含む新しいアゾ染料を合成し、それらを用いて絹、ナイ

\*

ロン，ポリエステルを別浴あるいは同浴では平衡染色し，吸着等温線と吸着の熱力学パラメータを求めて染色性を検討した。さらに，絹とナイロン染色物について洗濯に対する染色堅牢度を調べた結果について報告する。

材料と方法

1. 織物資料

絹試料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，乾燥して使用した。ナイロン6（関西衣生活研究会，実験用試料布）とポリエステル（帝人製）は80℃の温水で30分洗浄し，乾燥して実験に供した。

2. 染料

平衡吸着実験に用いた2種のマロニル残基を含むアゾ染料は次項に示す方法でp-アミノアゾベンゼンとエチルマロニルクロリドより合成した。比較のために用いたC. I. Disperse Red 1はジアゾ化したp-ニトロアニリンを2-（N-メチルアニリノ）エタノールにカップリングさせて合成し，エタノールから再結晶して精製したものを用いた。これらの染料の化学構造と分子量をTable 1に示した。

3. マロニル残基を含むアゾ染料A，Bの合成法と同定

染料Bの合成：p-アミノアゾベンゼン（0.01モル）とエチルエーテル（30ml）を三角フラスコに入れてかくはんし，トリエチルアミン（0.01モル）をゆっくり加えた。次に，この混合物中にエチルエーテル（5ml）に溶解してあるエチルマロニルクロリド（0.011モル）をゆっくり滴下し，30分かき混ぜる。反

Table 2 Intermediates used.

Intermediates	Chemical Structure	Maker
p-Amino-azobenzene	$\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{NH}_2$	Wako pure chemical industries
Ethylmalonic chloride	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	Aldrich

応終了後，吸引ろ過した。沈澱ピーカーに移し，未反応のp-アミノアゾベンゼンを除去するため，約1N塩酸を加えて充分かき混ぜた後，沈澱物をろ別・洗浄した。乾燥した沈澱をメタノールから再結晶して精製した。m.p.145-146℃。p-アミノアゾベンゼンとエチルマロニルクロリドの化学構造と入手先をTable 2に示した。

染料Aの合成：染料B 0.007モルと水酸化カリウム0.007モルをエチルアルコール50mlと共にナス型フラスコに入れ，還流下に3時間加水分解した。吸引ろ過後，沈澱をピーカーに移し，0.1N塩酸で中和した。再び吸引ろ過し，沈澱を充分水洗し，減圧乾燥した。メチルセロソルブから再結晶して精製した。m.p.196-197℃。

染料AおよびBの同定と精製の確認は赤外吸収スペクトルと融点測定により行った。すなわち，染料Aの赤外吸収スペクトル（Fig.1）中にはカルボキシル基の-OH伸縮振動による吸収が3060cm<sup>-1</sup>，アミド基のC=O伸縮振動に基づく吸収が1645cm<sup>-1</sup>に強く現れており，染料Bの赤外吸収スペクトル（Fig.2）ではエステル基のC=O伸縮振動に由来する1722cm<sup>-1</sup>の吸収，C-O伸縮振動による1189cm<sup>-1</sup>の吸収，アミド基のC=O伸縮振動による1660cm<sup>-1</sup>の吸収が特徴的である。また，両方の染料について1600cm<sup>-1</sup>付近にアゾ基の伸縮振動に基づく吸収が見られた。これらの吸収を決め手として染料AおよびBを確認した。また，これらの染料の精製は前記の溶剤中で一定融点を示すまで再結晶を繰り返して行った。

4. 染色

精秤した染料を2mℓのエタノールに溶解し，分散剤として非イオン界面活性剤ノイゲンHC（3g/ℓ）を含んだpH6の緩衝溶液 [0.1M-(CH<sub>3</sub>COOH+CH<sub>3</sub>COONa)] 200mℓと共に，染色ビン

Table 1 Dyes used and those inorganicity / organicity-value

Dye	Chemical Structure	Molecular Weight	Inorganicity / organicity
A	HOOC-CH <sub>2</sub> -CONH-O-N=N-O	283.28	1.37
B	EtOOC-CH <sub>2</sub> -CONH-O-N=N-O	312.35	0.76
Red 1	$\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	314.34	0.77

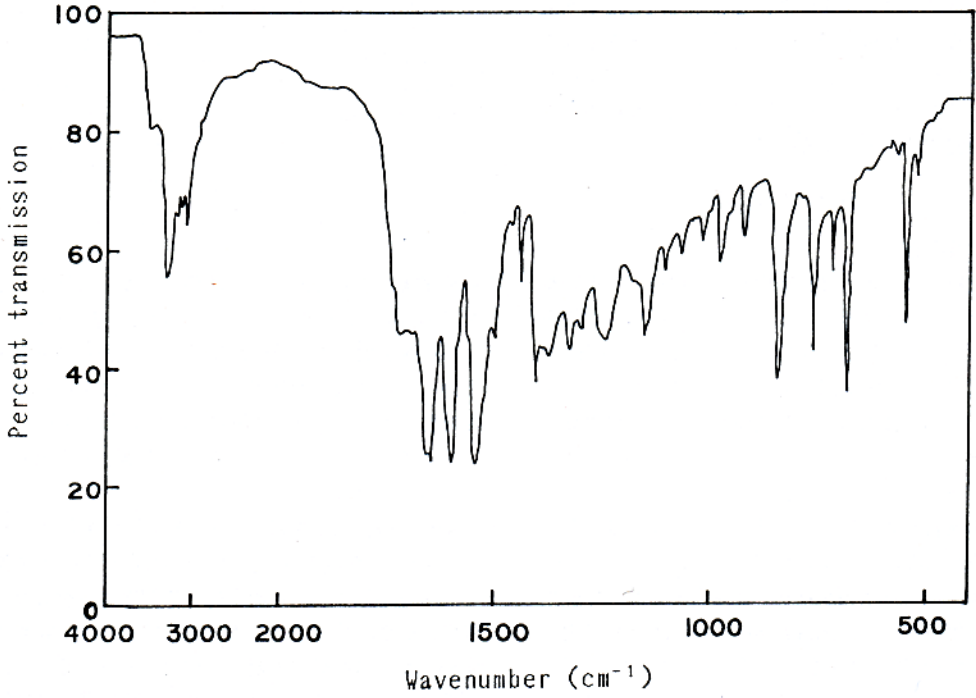


Fig.1 Infrared spectra of dye A.

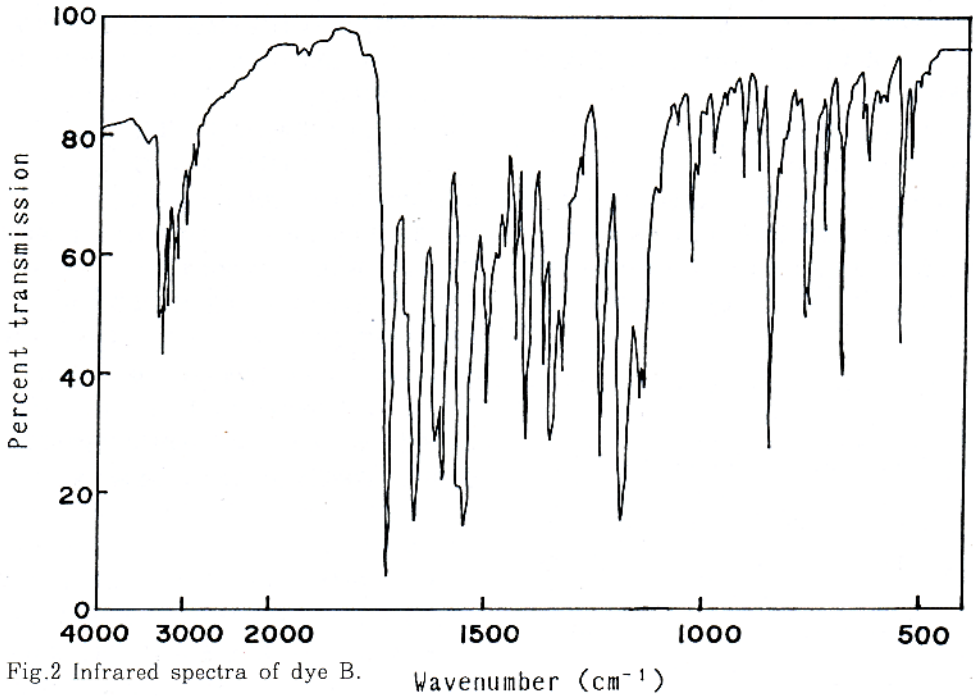


Fig.2 Infrared spectra of dye B.

に入れ、一定温度の恒温槽中に一夜静置後、繊維試料を投入し、70℃で96hr、80℃で48hr、90℃で24hrそれぞれ染色した。染色後に試料を取り出し、50%1,4ジオキサン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を温かいうちにピペットでとり、50mlメスフラスコ中に入れ、1,4ジオキサンで常温定容し、これを比色定量して未吸着染料濃度を求めた。

5. 洗濯堅牢度試験

洗濯堅牢度はJIS-L0844, A-2法によって判定した。

6. 染色布の測色

染色布のY値を測色色差計（日本電色工業測色色差計ND-K5型）で測定した。

結果と考察

1. 平衡染色

マロニル残基を含むアゾ染料Aによって、絹、ナイロンおよびポリエステルを別浴で染色したときの平衡吸着実験の結果をFig.3に示した。

染着量はナイロンが最も多く、次いで絹、ポリエステルの順であった。繊維間の差は大きく、ポリエ

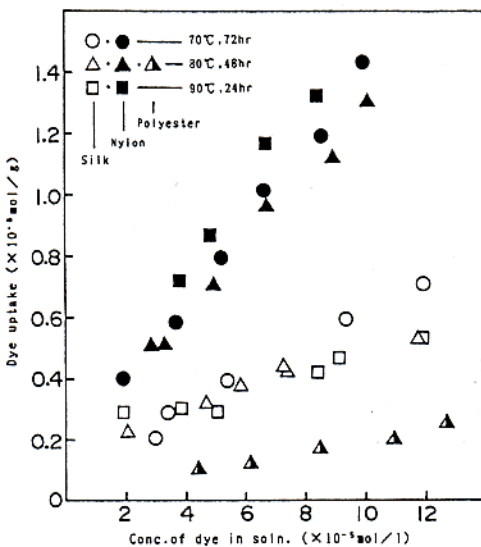


Fig.3 Adsorption isotherms of azo dye A for silk, nylon and polyester (at pH6).

ステルの場合にはほとんど染着しなかった。また、染着量の温度依存性は明確になかった。

この染料はカルボキシル基を有し、酸性染料としても働く可能性があるが、塩基性アミノ酸含有量がより多い絹に比べて、ナイロンの方が良く染まったこと、および染浴pHが6であることを考えると、分散染料としての挙動の寄与の方が大きいと推定される。

同様に染料Bを用いて染色したときの平衡吸着実験の結果をFig.4に示した。

染料Bの場合も染着量が多い順はナイロン、絹、ポリエステルで、やはりポリエステルは殆ど染着しなかった。温度が低いほど染着量は多く、吸着等温線は直線であった。すなわち分配型の吸着を示す。この傾向は絹に対する他の分散染料の吸着と同様である（清水ら、1989; Shimizu et al., 1989）。

そこで、絹とナイロンに対する染料Bの染着の熱力学パラメータを次のようにして求めた。

染料Bの絹とナイロンに対する吸着等温線の直線の勾配から分配係数  $K = [D]f / [D]s \cdot V$  ( $[D]f$ : 染着量,  $[D]s$ : 未染着染料濃度,  $V$ : 内部

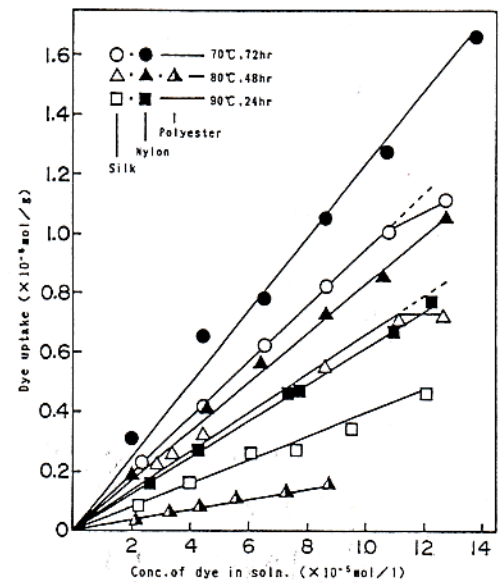


Fig.4 Adsorption isotherms of azo dye B for silk, nylon and polyester (at pH6).

Table 3 Thermodynamic parameters of the dyeing of silk and nylon with azo dye containing a malonic acid ester group and a disperse dye

Dye	Fiber	pH	Temp (°C)	K	$-\Delta\mu^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta S^\circ$ (e.u.)
B	Silk	6	70	339	3.97	-11.30	-15.09
			80	243	3.85		
			90	134	3.54		
B	Nylon	6	70	500	4.24	-8.38	-12.10
			80	344	4.10		
			90	254	3.99		
Red 1	Silk	6	70	4089	5.67	-8.82	-9.19
			80	2875	5.59		
			90	2004	5.48		

Table 4 Colour fastness to washing of the dyed silk and nylon with dye A and B

Dye	Fiber	Tendering	Assesing change in color	
A	Silk	3-4	Silk stain	Cotton stain
			5	5
A	Nylon	4	Nylon stain	Cotton stain
			4-5	5
B	Silk	3-4	Silk stain	Cotton stain
			4-5	5
B	Nylon	3	Nylon stain	Cotton stain
			4	5

で絹は0.28 l/Kg, ナイロンは0.221 l/Kg (岡部・岩垂, 1988))を次式に代入し, 染着の標準親和力 ( $-\Delta\mu^\circ$ ) を求めた。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln K \tag{1}$$

また, 染色熱 ( $\Delta H^\circ$ ) および染色の標準エントロピー変化 ( $\Delta S^\circ$ ) はそれぞれ(2)式および(3)式から求めた。

$$\Delta\mu^\circ / T = \Delta H^\circ / T + C \tag{2}$$

C: 積分定数

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{3}$$

得られた結果をTable 3に示した。なお, 比較のために求めたC.I.Disperse Red 1の値を同表に示した。

染料Bの絹およびナイロンに対する染着は発熱反応で, 染色温度が低い程より大きな分配係数と標準親和力の値が得られた。また, 絹とナイロンを比べ

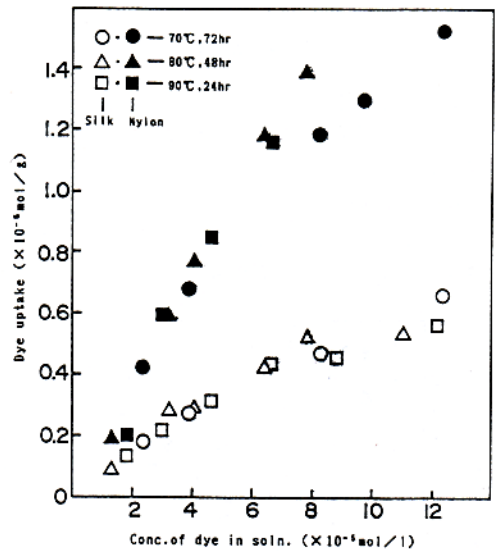


Fig.5 Distribution of azo dye A between silk and nylon in one bath (at pH6)

ると, ナイロンの方が分配係数と標準親和力は大きかった。分散染料Red 1と比べると, 染料Bの絹に対する分配係数と標準親和力はかなり小さい。

次に, 染料Aを用いて同浴で絹/ナイロンを染色したときの吸着等温線をFig.5に, 絹/ポリエステルを染色したときの吸着等温線をFig.6に示した。

同様に, 染料Bを用いて同浴で絹/ナイロンを染色したときの吸着等温線をFig.7に, 絹/ポリエス

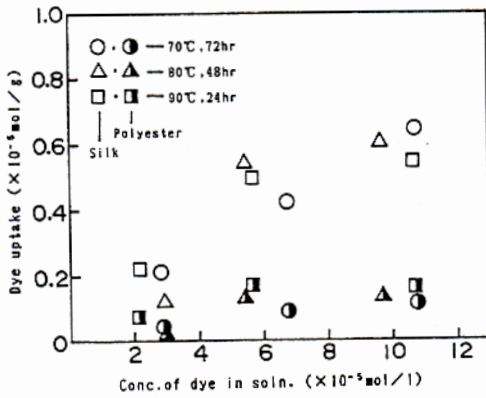


Fig.6 Distribution of azo dye A between silk and polyester in one bath (at pH6)

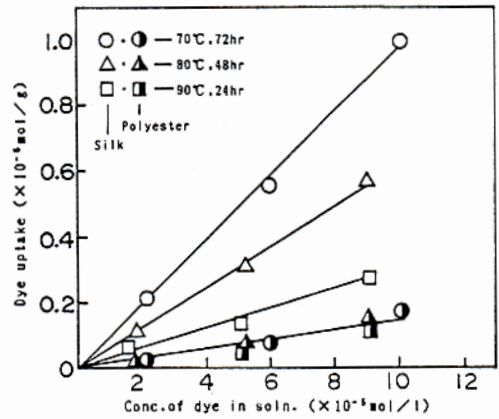


Fig.8 Distribution of azo dye B between silk and polyester in one bath (at pH6)

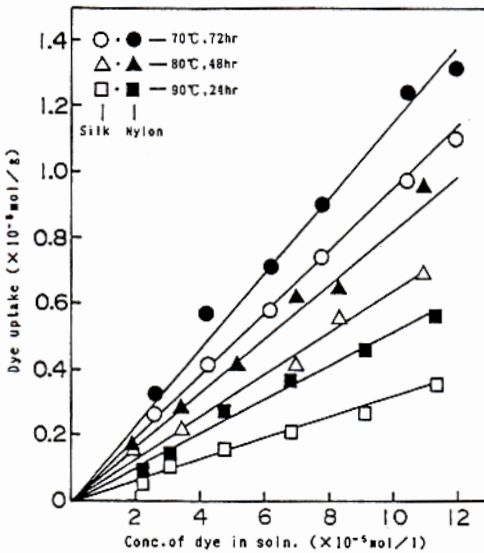


Fig.7 Distribution of azo dye B between silk and nylon in one bath (at pH6)

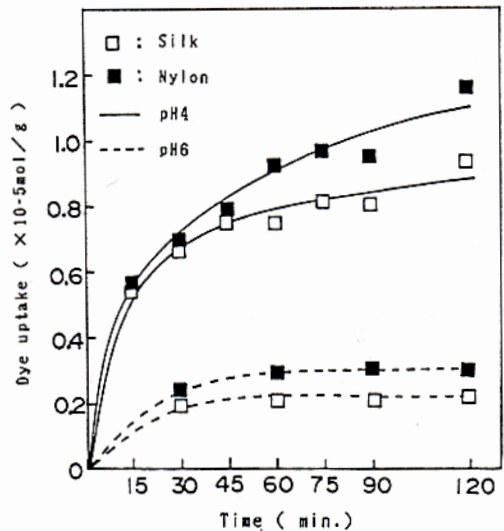


Fig.9 Dyeing rate of dye B for silk and nylon in one bath (pH4 and 6, 90°C)

テルを染色したときの吸着等温線をFig.8に示した。

その結果、別浴でも同浴でも染着量はほとんど変わらないことが明らかになった。

染料Bを用い、絹およびナイロンをpH4とpH6の緩衝液中で一浴で染色したときの染色速度の測定結果をFig.9に示した。

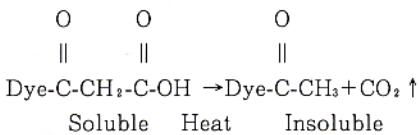
染着量はpH6よりpH4の方が大であり、pH6では約60分でほぼ平衡状態に達するが、pH4では120分でも吸着量は僅かに増加する傾向がある。

絹／ナイロンの混紡の一浴染色を行う場合は、45分ではほぼ同一染着量に染色できるが、さらに染色時間を長くすると、絹とナイロンの染着量に差が出てくる。

一方、染色布の測色の結果を示すと、45分染色した絹およびナイロンのY値はそれぞれ72.1、62.3で、120分染色した場合のY値はそれぞれ69.9、61.0であった。染色時間45分の絹とナイロンのY値の差は

9.8, 120分での差は8.9となる。抽出法により求めた絹とナイロンの染色量の差とは少し異なる傾向を示したが、色濃度としてはほぼ同程度であるということができる。

マロニル残基をもつカルボン酸型アゾ染料を絹/ポリエステルに適用するならば、染色の第一段階ではカルボン酸基が電離して水溶性の染料となり、絹を染める。第二段階で染色物を加熱することにより、次次に示すように (Waley and Dellian, 1983) 染料は不溶性となる分散染料として働き、疎水性のポリエステルに染着するので、同浴2段階で絹/ポリエステル混紡の染色が可能であると推定される。



しかしながら、本実験で用いたカルボン酸型アゾ染料Aの水に対する溶解度が小さいこと、また、ポリエステルの染色温度が80°Cで、この繊維に対する適用温度としては低過ぎるため、絹/ポリエステルの同浴染色は不成功であった。さらに今後は高温染色すること等検討をする必要がある。

今回の染色条件では染料Bを用いることによって絹/ナイロンの混紡の一浴染色が可能であることが

わかった。

## 2. 洗濯堅牢度試験

マロニル残基を含むアゾ染料AおよびBによって絹、ナイロンを染色して得られた染色物の洗濯堅牢度試験の結果をTable 4に示した。

染色した絹、ナイロン布の変退色はあまり差がなかったが、両方共に若干低めであった。また、2つの染料とも木綿は汚染しない。しかしながら、ナイロン染色物のナイロン布に対する汚染の方が絹染色物の絹布に対する汚染に比べて大きかった。

## 文 献

- 岡部瑞穂・岩垂芳男 (1988) : 酸性モノアゾ染料による合成および半合成繊維の染色性と染色堅牢度に及ぼすアルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロリドの効果, 家政学会誌, 39(10), 1081-1089.
- 清水慶昭・道明美保子・木村光雄 (1989) : 絹に対する分散染料の染着, 滋短大誌, 36, 1-4.
- Shimizu, Y., Nakajima, T., and Kimura, M (1989): Dyeing of silk with disperse azo dyes, J. Seric. Sci. Jpn., 58(2), 106-111.
- W. H. Whaley and K. Dellian (1983): New Malonic Acid Dyes For PET/Cotton Blends, American Dyestuff Reporter, 72, 28-39.