

反応型分散染料による 絹の染色

1. はじめに

絹は天然繊維の中で唯一の長繊維であり、その美しい光沢や柔軟な肌ざわり、また吸湿性、保温性に優れているなどの特性のために、古来より貴重な繊維としてその地位を占めてきた。ところが、高機能性の合成繊維の出現によってその需要は減少している。そこで、絹を新しい素材として使用する手法として、原料繭による差別化、生糸加工による差別化、化学加工による改質¹⁾などが行われている。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。

一方、このような繊維としての展開とは別に、絹タンパクの特性を生かし、新しい素材としての他の分野への適用が試みられており、一部実用化もされている。例えば、絹を溶液化し、機能性食品（シルク飲料、シルクゼリー）としての利用²⁾、絹フィルム、絹不織布への酵素の固定化^{3) 4)}、生体適合性に優れていることから人工皮膚、人工血管などへの応用、粉末にして化粧品として利用、絹フィルムの分離膜としての利用^{5) 6) 7)}などが挙げられる。すなわち、絹を新しい素材として新たな利用面を開拓する研究は今後さらに拡大の一途をたどるものと考えられる。

また、染色性という面から考えると、絹には、天然染料、合成染料を問わず、アニオン性、カチオン性のほとんど全ての染料が染着するという特徴を持つ。これは他の繊維には見られない大きな特徴である。

絹を非イオン性染料を用いて染色することは、実用的にはこれまで特殊な場合を除いて行われていない。しかしながら、絹の用途を拡大するため、天然繊維（羊毛、木綿など）あるいは合成繊維（ポリエステル、ナイロンなど）との混紡や複合が今後盛んになると推定され、非イオン性染料による染色の必要性が大きくなると予想される。天然繊維と合成繊維の混紡品の染色は通常二浴法で行われる⁸⁾。しかし、薬品量の減少、省水、省エネルギーのためには一浴法で染色することが望ましい。一浴染色は絹/羊毛や絹/セルロースにおいては実用化されているが⁹⁾、絹/合成繊維の場合は多くの問題点があるため、まだほとんど行われていない。

合成繊維の染色においてよく用いられている分散染料は通常、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。実際に絹/化学繊維の複合素材の染色において、淡色染めには分散染料

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ろう度が低いという欠点がある。一方、反応染料には逆に洗濯堅ろう度が大きいことをその特徴としている。そこで、反応型分散染料に注目し、化学構造の異なる反応型分散染料を合成し、絹に対する吸尽並びに固着挙動と洗濯堅ろう度を検討した。次に、同じ反応型分散染料であっても、化学構造の違いによって絹に対する染着挙動がどのように異なるかを検討した。さらに、絹/ポリエステル、絹/ナイロン6の染色を試みた。

2. 反応型分散染料の構造

反応型分散染料は水溶性基を持たない反応染料であり、分散染料であって反応基を有するものということができる。

染料母体は化学構造別には大抵アゾまたはアントラキノン染料である。反応基としてはモノおよびジクロロトリアジン、ジクロロピリミジン、 β -クロルエチルアミン、エピクロロヒドリンなど多種類のものが見られる。

3. 材料と方法

1) 試料

絹布はカネボウ製平織白布（14日付羽二重）を非イオン界面活性剤ノイゲンHC（1g/l）で洗浄し、水洗後、乾燥して用いた。ナイロン6（関西衣生活研究会、実験用試験布）とポリエチレン（帝人製）は80℃の温水で30分洗浄し、乾燥して実験に用いた。

2) 染料

用いた反応型分散染料は、スルファトエチルスルホン系（染料A）、モノクロロトリアジン系（染料B）およびジクロロトリアジン系（染料C）と同じスルファトエチルスルホン系反応型分散染料でも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る4種の新しい染料（染料D, E, F, G）の7種類である。

染料Aは住友化学㈱から供与されたものを用いた。染料BとCは文献^{10) 11)}の方法に従って合成した。

染料D, E, F, およびGはp-スルファトエチルスルホン化アニリンをジアゾ化し、N,N-二置換アニリンとカップリングさせて合成して用いた。

これらの染料の化学構造と分子量をTable 1に示した。

Table 1 Reactive disperse dyes used

Dye	Chemical Structure	Molecular Weight
A		446.42
B		362.62
C		350.19
D		443.49
E		445.50
F		413.46
G		487.52

3) 染色

染料に少量のアセトンを加え、湿潤、溶解し、緩衝溶液を加えて染色した。

所定の時間染色後、試料を取り出し、未反応染料をメタノールで抽出した。染色絹および染色ナイロンはそれぞれ塩化カルシウム/水/エタノール(1/8/2、モル比)および90%(V/V)ギ酸溶液を用いて加熱溶解し、室温にまで冷却後定容した。その溶液を比色して得た吸光度をもとに、固着染料量を計算した。吸尽染料量は固着染料量に抽出された染料量(吸尽されたが、反応はしていない染料量)を加えて求めた。用いた反応型分散染料はポリエステルに対して殆ど固着が認められなかったため、ポリエステルの場合は残液比色法により吸尽染料量のみを決定した。

4) 洗濯堅ろう度

染色した絹布の洗濯堅ろう度はJIS A-6号に従って調べた。

4. 結果と考察

4.1 反応型分散染料による絹の染色

絹/合成繊維混紡の一浴染色を行うためには、予じめ絹との反応性が大きい反応型分散染料を選ぶ必要がある。

そこで、3つのタイプの異なる反応型分散染料

(染料A, B, C)の絹に対する染色挙動(吸尽および固着)を調べた結果、次のようなことが明らかになった。①染料Aは約pH8で最大吸尽および最大固着を示す。②染色速度は温度の上昇と共に早くなる。③一般に、染料Aの絹に対する固着は他の染料BやCのそれより高い(Fig. 1)。④染料Bは約pH6で最大吸尽を示し、固着は一般に低い。⑤染料Cは吸尽も固着も低い。

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ろう度(Table 2)など総合的に判断すると、スルファトエチルスルホン系反応型分散染料が絹の染色には最も適していると考えられた。

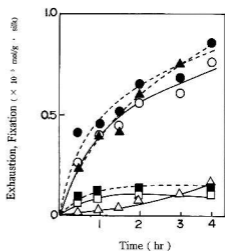


Fig. 1 Dyeing rate of dye A, B, and C for silk (pH8, 70°C) (●)A, exhaustion, (○)A, fixation (▲)B, exhaustion, (△)B, fixation (■)C, exhaustion, (□)C, fixation

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

4.2 絹に対するスルファトエチルスルホン系反応型分散染料の染色

同じスルファトエチルスルホン系反応型分散染料であっても、化学構造の違いによって絹に対する染色挙動（吸尽と固着）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系反応型分散染料を合成して検討した。その結果、最も疎水性の染料 F（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 G（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（Fig. 2）。染料 F 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 1.2×10^{-4} mol/l で殆ど一定となった（Fig. 3）。染料 D と E はアルキル基（染料 D の場合はメチル基、染料 E 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。

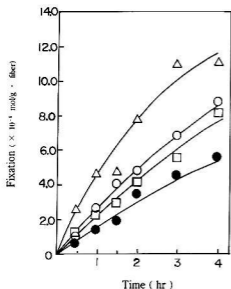


Fig. 2 Dyeing rate of dye D, E, F, and G for silk (pH6, 90°C): (○) D, (□) E, (△) F, (●) G

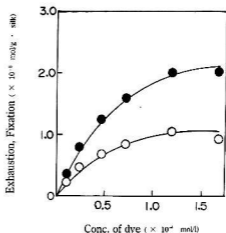


Fig. 3 Effect of concentration of dye F on dye uptake for silk, (pH6, 90°C, 1hr): (●) exhaustion, (○) fixation

4.3 スルファトエチルスルホン系反応型分散染料による絹と合成繊維の同時染色の試み

用いた染料はスルファトエチルスルホン系反応型分散染料の中で、最も疎水性のもの（染料 F）と最も親水性のもの（染料 G）である。

同浴で絹とポリエステルを染色した結果、これらの染料はポリエステルに対して殆ど染着しなかった（Fig. 4, Fig. 5）。反応型分散染料 F および G の絹/ナイロン 6 に対する染着量に及ばず染浴 pH の影響を調べた結果を Fig. 6, Fig. 7 に示した。

絹に対する染料 F および G の染着量は pH8 で最大になり、ナイロンに対するそれは pH6-8 で高かった。また、吸尽量に対する固着量の割合がかなり高い。pH6 における絹に対する両染料の染着量はナイロンに対するそれに近い値となっている。そこで、絹およびナイロンに対する反応型分散染料 F と G の染色速度を pH6 で測定した。これらの反応型分散染料の絹に対する染色速度は、ナイロンに対するそれと大きな差はなかった。このことは染着量と染料濃度の関係においても同様であった。すなわち、絹の反応型分散染色における吸尽量あるいは固着量と染料濃度の関係はナイロンの場合とそれほど違わないということである。より疎水性のナイロン 6 に対する最大染着量は約 2.6×10^{-3} mol/g である。この量はナイロン 6 のアミノ末端基量¹²⁾ より少ない。このことがナイロン 6 と絹が同じ位に吸着する理由である。

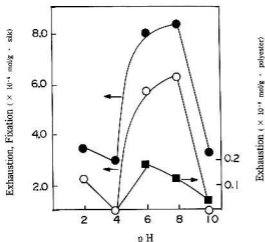


Fig. 4 Effect of dyebath pH on the uptake of dye F by silk and polyester (1 hr, 90 °C):
 (■) Polyester, exhaustion
 (○) Silk, fixation
 (●) Silk, exhaustion

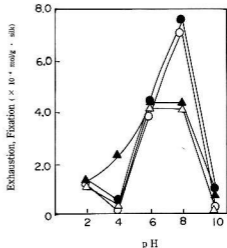


Fig. 6 Effect of dyebath pH on the uptake of dye F by silk and nylon (1 hr, 90 °C)
 (▲) Nylon, exhaustion, (△) Nylon, fixation
 (●) Silk, exhaustion, (○) Silk, fixation

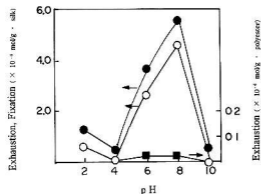


Fig. 5 Effect of dyebath pH on the uptake of dye G by silk and polyester (1 hr, 90 °C):
 (■) Polyester, exhaustion
 (○) Silk, fixation
 (●) Silk, exhaustion

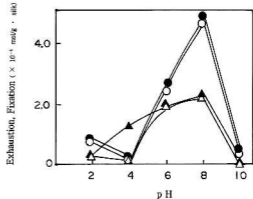


Fig. 7 Effect of dyebath pH on the uptake of dye G by silk and nylon (1hr, 90 °C)
 (▲) Nylon, exhaustion, (△) Nylon, fixation
 (●) Silk, exhaustion, (○) Silk, fixation

以上のことより、2種類のスルファトエチルスルホン系反応型分散染料2種類を用い、絹とナイロンをpH6で染色すれば1浴で同程度に染色することが可能であることがわかったが、絹/ポリエステルについては所期の目的を達成することが出来なかった。

5. おわりに

天然繊維と合成繊維の混紡が増大すると予想される現在、この方面の研究が一層進展することを望んでいる。絹と合成繊維混紡特に絹とポリエステル混紡については、更に新規の反応型分散染料が合成され、十分満足できる染色結果が得られることを期待する。

今日では染料は合成染料が一般的になってきてい

るが、天然染料の持つ微妙な色合いの美しさは人工合成品では表現できないものがあり、現在も工業染色用としては根強い需要がある。私たち生物を取り巻く地球上の環境が天然の姿から逸脱してきた今日、地球上の生物が共存共栄していくために改めて自然を見直す必要があろうかと思う。天然染料は従来、絹を含む天然繊維のみに適用されてきたが、最近、天然染料で合成繊維を染める試みがなされている¹⁵。前述のように、天然繊維と合成繊維の混紡が増大すると予想される現在、天然染料による混紡品の染色の可能性に興味があるところである。

引用文献

- 1) 岡 和男, "絹の消費動向と新素材の開発" 講演要旨集, 1 (1986).
- 2) 平林 潔, 繊維学会シンポジウム予稿集 1990(c), c-20 (1990).
- 3) 朝倉哲郎, 出村 誠, 繊維誌, 45, 252 (1989).
- 4) 朝倉哲郎, 北山源吾, 出村 誠, 酒井治利, 金子正夫, 栗岡 総, 小松計一, H 蚕雑, 60,

- 466 (1991).
- 5) T. Ilirotso, S. Nakajima, A. Kitamura, K. Mizoguchi, and Y. Suda, *Sen-i Gakkaishi*, 44, 72 (1988).
- 6) A. Kitamura, A. Shibamoto, and M. Demura, *Sen-i Gakkaishi*, 44, 193 (1988).
- 7) 吉田大介, 呉 軍, 杉原秀樹, 濱川州博, 石渡勉, 三石賢, 日蚕雑, 67, 183 (1998).
- 8) 加藤弘, 於保正弘, 宮澤光博, 日蚕雑, 64, 540 (1995).
- 9) 笹倉正明, 染色工業, 37, 44 (1989).
- 10) Y. Inoue, Y. Kamo, M. Togo, Y. Hsu, T. Kcumi, and H. Kitajima, *Chm. Lett.*, 1981, 1733 (1981).
- 11) 遠明美保子, 井上吉教, 清水慶昭, 木村光雄, 日蚕雑, 57, 39 (1988).
- 12) 黒木彦彦, "染色理論化学", 榎書店, 東京, p.43.
- 13) 木村光雄, "自然の色と染め", 木魂社, 東京, p.101-114 (1997).

Comment

絹の特性と研究

榎 村 光 雄

神戸女子大学大学院

絹が蚕蛾の吐出する繭糸から成っていることは周知の通りであるが、その絹に取って代るべくして発明されたレーヨン、アセテート、ナイロンなどの人造繊維のどれよりも絹は優れた被服適性を有していることはあまり知られていない。

蚕蛾にとって繭が必要なのは蛹を保護する為の僅か1週間程の間にしか過ぎないのであるから、自然の摂理からしても絹繊維は極く単純に出来ている筈である。事実、絹繊維の微細構造は羊毛や木綿と比べれば随分と簡単である。合成繊維屋はあまり認めたらぬが、それでもその絹を超えられなかったのは自然の力の大きさと言うべきであろう。

しかしながら、これに関しては絹が往時一部の特権階級だけのものであった為に、美しい高嶺の花として特別扱いされていたということにも原因があって、その優れた点に絹屋自身も気が付かなかったと言うべきなのかも知れない。

さらに、研究面でも、絹繊維の産類が他の繊維より極めて少ないことから、これ迄は単に成分が同じ蛋白質であるというだけで、大抵の物性が羊毛と同じであるとして片付けられてしまっ、絹繊維の様々な物性についての研究が十分なされて来たとは言えず、未だ不明な点が多く残されていることは確かなところである。

本報の著者をはじめとする我々の研究グループが絹繊維の優れた物性に着目し、衣料としての最も重要な因子である染色性に関する総合的な研究を開始してから約20年になる。その間、絹繊維のみが現行の殆ど全ての染料に対して実用的な染着性を有することを発見した他多くの知見を得て、約30報の学会誌報告を作成してきた。本報もこれらの成果の環を成しているものであって、合成繊維用の染料が適用出来るという絹のオールラウンドでの染着性の利点を活用したものである。