

木綿の染色における濃染固着剤の効果 に関する研究 (第1報)

—酸性染料による染色に対するカチオン性濃染固着剤の効果—

(2008年4月28日受付; 2008年11月17日受理)

聖母女学院短期大学	横山 早美
滋賀県立大学	道明美保子
元・神戸女子大学	木村 光雄
京都工芸繊維大学	浦川 宏

Studies on the Effect of Thickening Agent on the Dyeing of Cotton Cloth.
Part 1: The Effect of Cationic Thickening Agent on the Dyeing with Acid Dyes

Hayami YOKOYAMA*, Mihoko DOUMYOU**, Mitsuo KIMURA***
and Hiroshi URAKAWA****

*Seibo Jogakuin Junior College, Kyoto, Japan

**University of Shiga Prefecture, Hikone, Japan

***Formerly Kobe Women's University, Kobe, Japan

****Kyoto Institute of Technology, Kyoto, Japan

Abstract

For the development of dyeing system with natural coloring matters on the cellulosic fiber, the effect of thickening and fixation with cationic polymer was investigated. In this paper, pretreatment conditions with cationic polymer and dyeing with typical acid dyes on cotton cloth and transmission of dye through cellophane film were examined for getting basic information. In these experiments, the molecular size and inorganic/organic balance of dye were important for uptakes which may relate to pretreatment concentration with cationic polymer. From these results, color depth (CD) as proportional value of amounts of dye uptake, fixing rate (FD) and magnification of thickening (MT) were calculated. Furthermore, the relative affinity ($RA = CD \cdot FD \cdot MT$), which was defined as an overall parameter for coloring matters, was useful for estimation of dyeing behavior.

(Received April 28, 2008; Accepted November 17, 2008)

Key words: *dyeing of cotton, cationic thickening agent, acid dye, relative affinity*

(Journal of the Japan Research Association for Textile End-Uses, Vol.50, pp.69-75, 2009)

要 旨

セルロース系繊維に対する天然色材の染色機構をカチオン性高分子による濃染と固着の効果から検討した。本報では、基本的な知見を得るためにカチオン性高分子による前処理条件および典型的な酸性染料による木綿の染色とセロハンへの透過に関する実験を行なった。これらの実験において、染料の分子サイズと無機性/有機性バランスがカチオン性高分子による前処理濃度との関連で染色に対して重要であることを知った。得られたこれらの結果から、染色量に対応する値として色濃度 (CD)、固着率 (FD) そして濃染倍率 (MT) を算出した。さらにこれらの色材についての包括パラメーターとして設定した相対的親和力 ($RA = CD \cdot FD \cdot MT$) は染色挙動を検討するのに有効であった。

キーワード: 木綿の染色, カチオン性濃染固着剤, 酸性染料, 相対的親和力

1. はじめに

合成万能の時代は過ぎて、現在はバイオマスの活用が大きな命題となっている。中でも木綿などのセルロース系繊維のより広範囲の活用とそれらに対する天然の色材の適用が強く望まれている。しかしながら、セルロース系繊維は一般に天然色素に対する親和性に乏しいので、洗たくに堅ろうな濃色染めを得難いという問題を有している。そのために従来から各種の濃染固着用の助剤が開発されており、著者らもジアルキルジメチルアンモニウム系のカチオン性高分子の中から、主としてアニオン性および非イオン性の色素に対して大きな濃染固着効果を有するものを見出している。しかしながら、天然染料となる染料植物には通常 2 種類以上の天然色素が含まれており、さらには媒染を行う必要もあるために、いずれの濃染固着剤についてもそれらの詳細な機構は未だ解明されていない。

そこで本報においては、これらの天然色素の染色における濃染固着助剤の効果を解明するための指針を得ることを目的として、まず、セルロース系繊維に対する親和力が小さくて実用には供し得ない簡単な酸性染料を用いておこなった濃染と固着の効果に関する結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 試料

濃染固着剤として、ジアルキルジメチルアンモニウム系カチオン性高分子(分子量約 20 万、里田化工製、以下 M11 と略称)を用いた。基本的な化学構造を Fig. 1 に示した。

用いた酸性染料は C. I. Acid Orange 7 (Acid

Orange II), C. I. Acid Yellow 1 (Naphthol Yellow S), C. I. Acid Red 88 (Roccelline) および C. I. Acid Red 85 (Acid Red PG) の 4 種類で、Table 1 にその化学構造、分子量および略称を示した。OR II, NYS および ROC は試薬をそのまま使用し、ARP は市販染料を Robinson-Mills の方法¹⁾により精製して用いた。

染色には木綿平織白布(中尾フィルター製染色試験布)と繊維のモデルとして透析用セロハンフィルム(平均厚さ 乾燥時 20 μ m, 湿潤時 40 μ m, 旭化成研究所より供与)を用いた。木綿布は非イオン性界面活性剤ノイゲン HC 1g/l を使い、浴比 1:100, 80°C で 30 分間処理後、イオン交換蒸留水ですすぎ洗いをした後、絶乾して実験に用いた。

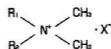


Fig.1 Basic chemical structure of M11.

2-2 M11 による木綿布の前処理

木綿布の前処理をする際の最適な浴 pH およびカチオン性高分子 M11 濃度を検討するために、アルカリ剤に NaOH を使い、濃度 0.2~5.0 g/l, カチオン性高分子 M11 0.0~30.0 g/l, 浴比 1:50, 80°C で 30 分間処理後イオン交換蒸留水で十分洗浄した後、絶乾して実験に用いた。

Table 1 Chemical structure of dyes used (OR II, NYS, ROC, ARP).

C.I. Acid	Chemical structure	Molecular weight	Symbol
Orange 7		350	OR II
Yellow 1		368	NYS
Red 88		400	ROC
Red 86		802	ARP

2-3 M11による木綿布およびセロハンフィルムの前処理

2-2で得た結果をもとに、いずれの場合もNaOHを加えたM11の水溶液中、浴比1:50、85~90℃で30分間処理した。それぞれの場合におけるM11とNaOHの量の比その他はいずれも後述のとおりである。

2-4 供試染料による染色

木綿布の最適前処理条件の検討のために、OR II濃度0.3% o.w.f, pH4, 浴比1:300, 50℃で

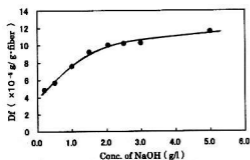


Fig. 2 The relationship between amount of NaOH and Df.

1時間染色し、セロハンフィルムの場合にはOR II濃度2% o.w.f, 浴比1:100, 50℃で24時間染色した。その他の場合はいずれもOR II濃度2% o.w.f, 浴比1:50, 85℃で30分間染色した。木綿布の場合の染着量Df(g/g・fiber)は染色前後の染液を比色し、別に作成した検量線をもとに染着量を算出する残浴比色法により求めたが、同時に後述のような色濃度CD値の測定も行った。

セロハンフィルムの場合、分光光度計のガラスセルに貼り付けて吸光度 $-\log T$ を測定した。なお、吸光度の測定は、日本分光製紫外可視分光光度計V-55型および島津製分光光度計UV-mini 1240型を、測色はコニカミノルタ製Color reader CR-13型をそれぞれ使用した。

3. 結果および考察

3-1 最適前処理濃度比の決定

前処理の濃染固着処理に用いるアルカリ剤の影響の検討は、M11 10g/l, NaOH濃度0.5~5.0 g/l, 浴比1:50, 80℃で木綿布を30分間前処理した。その後、OR IIで染色し、染着量を求めた。得られた結果をFig. 2に示した。

NaOH 2.0g/l程度でほぼ平衡に達し、それ以上処理濃度が高くなっても染着量の増加はほとんど認められなかった。

次に、最も有効なM11の濃度の検討には、NaOH 2g/l, M11 0.5~30.0 g/l, 浴比1:50, 80℃で木綿布を30分間処理した。その後、OR IIで染色し、染着量を求めた。OR IIの染着性に与えるM11

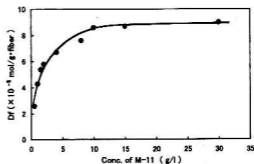


Fig. 3 The relationship between amount of M11 and Df.

濃度の影響を Fig. 3 に示した。M11 の処理濃度が 0.5g/l 程度から染着量が急激に増加し、10g/l 程度でほぼ平衡に達することが認められた。これらの結果から、前処理剤としては M11 と NaOH の処理濃度比を 5:1 とするのが最も適していると考えられるので、(M11 10g+NaOH 2g)/100ml を前処理原液として、以降は必要に応じてこれを希釈して浴比 1:50, 80~90℃ で 30 分間処理することにした。

3-2 色濃度 CD および固着率 FD, 濃染倍率 MT の測定

前述のように、大半の天然染料の場合には固着染料量の定量が困難であることから、それに代わる相対的な目安として色濃度 CD を使用することにした。これは染色布を測色して得た三刺激値の Y 値から $CD = [\log(100/Y)]$ として求められたものである。なお、CD 値は先に報告したとおり染着量にほぼ比例することが見出されている²⁾。

染色した染料のうち前処理による濃染と固着の効果を検討するために、染色布を JIS L 0844-1976, B-1 法 (洗たく堅ろう試験法) に準

拠して洗たくをし、洗たく前の色濃度を CD_0 、洗たく後の色濃度を CD_s とした。さらに洗たく前後の CD 値の比から固着率 $FD(\%) = (CD_s/CD_0) \times 100$ を求めた。また前処理なしの木綿布に対する CD_s との比から濃染倍率 MT を算出した。すなわち、 $FD(\%)$ は固着効果に、 MT は濃染効果に対応するものとした。

本報での酸性染料の染着量 D_f と CD 値との対応も Fig. 4 および Fig. 5 に示したように、いずれもほぼ直線関係が得られた。

3-3 濃染固着効果と染料の化学構造との関連

前項の結果に基づいて、前処理による濃染固着効果と染料の化学構造との関連を検討するため、木綿布に対する前処理剤濃度 0.05~2.00 g/g · fiber, 浴比 1:50, 85~90℃ で 30 分間前処理した。なお、これらの染色においては、最も基本的な条件 (染色における助剤の与える影響を考慮に入れない) での濃染固着効果を検討するために、いずれも助剤を添加せず、染料濃度 2% o.w.f, 浴比 1:50, 85℃ で 30 分間染色した。しかし、染料の溶解度を高めるために ROC の場合は、 Na_2CO_3 の添加により染浴を pH10

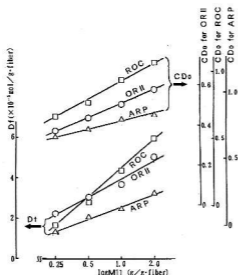


Fig. 4 The relationship between D_f and CD_0 by concentration of pre-treatment. D_f : Dye uptake, CD_0 : amount of color depth before washing.

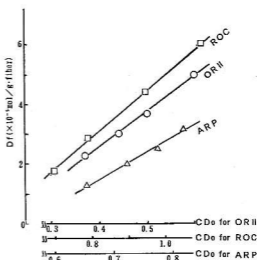


Fig. 5 The relationship between D_f and CD_0 D_f : Dye uptake, CD_0 : amount of color depth before washing.

Table 2 Magnifications of thickening and relative affinities with concentrations of pre-treatment by M11.

Dye	M.W. — I/O	Conc. of M11 (g/g·f)	Df ($\times 10^4$ mol/g)	CD ₀	CD _s	FD (%)	MT	RA
OR II	350 — 3.0	n. p.	1.78	0.214	0.056	26.2	1.00	0.01
		0.10	—	0.269	0.097	36.1	1.73	0.06
		0.25	2.21	0.366	0.143	39.1	2.55	0.14
		0.50	2.92	0.439	0.247	56.3	4.41	0.61
		1.00	3.64	0.499	0.324	64.9	5.79	1.22
2.00	4.89	0.588	0.424	72.1	7.57	2.31		
NYS	358 — 4.1	n. p.	—	0.004	0.000	—	—	—
		0.10	—	0.047	0.000	—	—	—
		0.25	—	0.064	0.000	—	—	—
		0.50	—	0.115	0.032	27.8	—	—
		1.00	—	0.138	0.052	37.7	—	—
2.00	—	0.144	0.059	41.0	—	—		
ROC	400 — 2.5	n. p.	1.13	0.427	0.256	60.0	1.00	0.15
		0.10	—	0.630	0.539	85.6	2.11	0.97
		0.25	1.69	0.687	0.596	86.8	2.33	1.21
		0.50	2.78	0.785	0.717	91.3	2.80	1.83
		1.00	4.32	0.953	0.903	94.8	3.53	3.02
2.00	5.97	1.095	1.065	97.3	4.16	4.31		
ARP	802 — 2.6	n. p.	0.92	0.312	0.221	71.0	1.00	0.16
		0.10	—	0.635	0.584	92.0	2.64	1.42
		0.25	1.26	0.657	0.624	95.1	2.82	1.67
		0.50	2.02	0.720	0.685	95.1	3.10	2.02
		1.00	2.49	0.779	0.752	96.5	3.40	2.47
2.00	3.20	0.819	0.806	98.4	3.65	2.89		

I/O: Inorganic/Organic ratio (calcd. for $-\text{SO}_3\text{H}=250$, $\text{Na}^+=500$).

Conc. of M11: pre-treatment amounts of M11 g/g·fiber, n.p.: no pre-treatment

CD₀: amounts of color depth before washing, CD_s: amounts of color depth after washing

FD (%): fixing rate = $(\text{CD}_s/\text{CD}_0) \times 100$

MT: magnification of thickening = CD_s by pre-treatment / CD_s by n.p.

RA: relative affinity = CD_s · FD · MT

程度に調整し、また、ARP の場合は、30% アルコール溶液として染色した。

各染料についての染色結果と染染固着効果 (CD₀, CD_s, FD % および MT) を Table 2 に示した。なお、前処理なしでの染色結果は n.p. として記載した。また、各染料間の結果を比較するために、各染料の分子量 (M.W.) および無機性/有機性値 (I/O 値) も併せて記載した。I/O 値の中で $-\text{SO}_3\text{H}$ と Na^+ は文献記載に従ってそれぞれ 250 および 500 として算出した³⁾。

前処理剤濃度が各種染色物の洗たく後の色濃度 CD_s におよぼす影響を Fig. 6 に示した。

モノアゾ染料の OR II と ROC の場合は全濃度でほぼ分子量の差に見合った変化を示したが、ROC の 2 倍の分子量を有する ARP の場合には ROC に比し、色濃度の増加を示すかと思われたが色濃度の増加は認められなかった。これは ARP が細長い形のジスアゾ染料であることや I/O 値が ROC と同程度であるためと考えられる。

また、OR II とほぼ同じ分子量を有する NYS の場合は、低い前処理濃度での吸着が洗たくによって全て脱落してしまったが、このことはセルロース繊維との親和性に影響を与えるとされる染料分子中のアゾ基を持たないことや、NYS

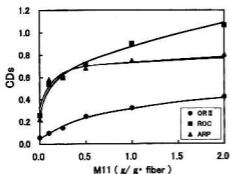


Fig.6 CDs by concentration of pre-treatment.

の I/O 値 4.1 がセルロース繊維の 2.9³⁾ と比べて大きすぎるなどによるものであろうと推定される。

3-4 相対的親和力の設定

染料で得られた結果を比較考察するには、洗たく後の色濃度 CDs 値の他にも固着の度合いを示すものとしての FD 値およびの濃染の度合いを示すものとしての MT 値も併せて考える必要がある。これらの3つの因子を総合した値として相対的親和力 $RA (= CDs \cdot FD \cdot MT)$ を設定した。従って、RA 値が高い程濃染固着が大きくなるが、各前処理濃度によって変化している。異なる染料間の濃染固着効果を比較するためには、一定の前処理濃度に対する RA 値を比較すればよいことになる。

それぞれに算出した値は Table 2 に示したが、各染料についての前相対的親和力 RA 値を前処理濃度の対数値に対してプロットした結果を Fig. 7 に示した。

OR II と ROC の場合はほぼ同じ傾向で変化し、処理濃度が 0.5 g/g fiber 辺りで折れ曲がるのが認められたが、ARP の場合には認められなかった。

また、ROC と OR II は同じような形をしたモノアゾ染料であることから、ROC の RA 値の方が少し大きいのは、分子サイズの違いと I/O バランスが少し小さい(疎水性が大きい)ことなどによると考えられる。また、ARP の場合は分子サイズが細長く、アニオンサイトが一方に偏っていることなどから、前処理濃度の低い時は

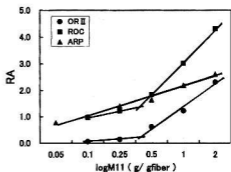


Fig.7 RA by concentration of pre-treatment.

ROC とほぼ拮抗しているが、前処理濃度が高いと CDs にはわずかな増加が認められるが、FD (%) や MT 値に影響がでてくるので RA 値に差が生じるのではないかと考えられる。

これらの染料の前処理濃度と RA 値の関係で、それぞれの特徴が表れるのは前処理濃度が 0.25 ~ 1.0 g/g fiber での RA 値であるので、この範囲の濃染固着効果を検討することにより、染料の特徴をおおよそ見当をつけることができると考えられる。

3-5 前処理セロハンフィルムへの吸着と透過

カチオン性高分子で前処理することによって、木綿繊維の非晶領域にどのような影響をおよぼしているかについての一つの目安として、セロハンフィルムへの吸着と透過の実験を試みた。

すなわち、セロハンフィルムを (a) 0.25g/g, (b) 0.5 g/g, (c) 1.0 g/g および (d) 2.0 g/g fiber の各濃度で処理して、それぞれ水中に浸

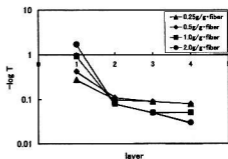


Fig.8 Penetration and adsorption of OR II in stacked film (pre-treated film on the first layer)

漬しておき、同じく浸漬しておいた無処理のフィルムを5枚積み重ねた上へ(a)~(d)を1枚ずつ乗せて積層を作成した。これをORIIの染浴中に投入し染液を循環させながら恒温槽中で50°Cで24時間染色した。染色後、各層のフィルムをガラスセルに張り付けて吸光度を測定し、これをCD₀に対応するものとして使用した。

得られた結果をFig. 8に示した。データの差を見易くするために対数値を使用した。

1層目への吸着量は前処理濃度に対応しているが、2層目の吸着量はいずれもほぼ同量であった。このことは前処理濃度の如何に関わらず染料分子はフィルムを通過しており、前処理したM11分子によって通過が妨げられていないことを示している。また、3層目は前処理濃度の低い方が多く吸着しているのは1層目への染料の吸着量が少なく、前処理濃度の高いものに比べて残浴染料濃度が高いため吸着量が増加したと考えられる。

4. 結言

本報において得られた結果から、濃染と固着の効果は、一定条件下での洗たく後の色濃度CD₅の多少と同時に固着率FD(%)および濃染倍率MTが重要な要件となり、これらを染料の構造から考察すると、濃染と固着を左右する因子は、染料分子のアニオン性、染料の分子サイズと形および無機性/有機性(I/Oバランス³⁾)が重要なものと考えられた。

これらの染料についての前処理濃度と相対的

親和力RA値との関係ではそれぞれの特徴が表れた。また、前処理濃度0.25~1.0g/g・fiberでのRA値でその特徴が顕著であり、いくつかの染料間の濃染固着効果を判定するにはそれぞれの染料のこれらの値を比較すればおおよその見当をつけることができると考えられる。

また、M11による前処理は、セルロース系繊維のモデルとしてのセロハンフィルムへの吸着と透過の結果や木綿布の前処理による濃染と固着の状況から、前処理はNaOHによって木綿の非晶領域を膨潤させたなかで行なわれたものであって、M11の分子の一部が非晶領域を被覆して染着座席を増加するが、2層目・3層目は染料が透過しているため、M11分子が非晶領域全体を被覆するものではないと考えられる。M11分子は膨潤したセルロース系繊維の非晶領域の一部に入り、繊維の水酸基と一部結合し、その他のカチオン性基が染料分子の吸着サイトになっていると考えられる。

引用文献

- 1) 根本嘉郎・生源寺治雄・高島直一:「染色の物理化学」(T. Vicherstaff 著), 丸善, 東京, 17-18 (1963)
- 2) 木村光雄・清水慶昭:日本家政学会誌, 45, 245 (1994)
- 3) 黒木宜彦:「解説 染色の化学 (改訂版)」, 横書店, 東京, 29-33 (1997)