



文化学園リポジトリ

Academic Repository of BUNKA GAKUEN

服飾文化共同研究拠点／文化ファッション研究機構

Joint Research Center for Fashion and Clothing Culture / Bunka Fashion Research Institute

文化学園大学

Bunka Gakuen University

文化服装学院

Bunka Fashion College

文化ファッション大学院大学

Bunka Fashion Graduate University

文化外国語専門学校

Bunka Institute of Language

Title	反応染料によるナイロンの染色
Author(s)	高橋, 睦子; 大熊, 志津江
Citation	研究紀要 (14) (1983-01) pp.175-181
Issue Date	1983-01-31
URL	http://hdl.handle.net/10457/2872
Rights	

反応染料によるナイロンの染色

高橋 睦子* 大熊 志津江**

Dyeing Mechanism of Nylon Fiber with Reactive Dyes

Mutsuko Takahashi Shizue Okuma

I 緒言

反応染料は、1956年、イギリス ICI 社で開発された新しい型の染料で、染料分子と繊維の官能基とが化学的に反応して共有結合によって染着する。それ故に、色が鮮明である上に、一般に洗たく堅ろう性にすぐれ、このため近年市販染色繊維品への利用度が著しく増大している。セルロース繊維との反応により染着する事から始まった反応染料は、種類も増したが、現在カラーインデックスにも化学構造の発表されている染料はわずかである。

セルロースの染色についてはすでに当研究室でジクロロトリアジン系を中心に染色性(吸・固着性)、堅ろう度などについて実験してきた。

ナイロン繊維の場合、反応染料の染着は一般に染料の反応基と繊維のアミノ末端基との反応によって染着すると考えられるが、染色条件によっては酸性染料と同様に発色部のスルホン酸基とのイオン結合の可能性も十分考えられる。このためセルロース繊維の染色とは異なる染色機構が含まれる事が予想される。そこで本研究ではナイロンの反応染料による染色について、

染料構造の明らかなものの中から発色基に類似したアントラキノン系を有するものを取り上げ¹⁾、染色条件による染色性、および洗たく堅ろう度について調べ、酸性染料による染色との比較もあわせて染色機構を考察した。

II 実験方法

1) 試料

i) 試料布は、6-ナイロン (JIS規格、染色堅ろう度試験用添付白布)、平織、厚さ0.011cm、糸密度タテ44、ヨコ33本/cm、平面重0.006g/cm²、浴比1:50、0.1%の非イオン界面活性剤液、70°Cで1時間浸漬し時々攪拌して精練した。

ナイロン6

...OC(CH₂)₅NH-CO(CH₂)₅NH-OC(CH₂)₅NH

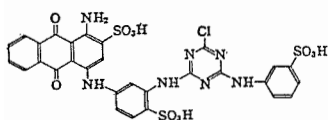
ii) 染料(図1)は、発色基にアントラキノン系を有する反応染料3種、酸性染料1種を用いた。反応染料の反応基にモノクロロトリアジン系の構造を有する ① C.I. Reactive Blue 5, 日本化薬KK製, 商標名 Kayacion Blue P-GR, ②①の反応基のクロルを加水分解した染料, ③ C.I. Reactive Blu 19, 三菱化成KK製, 商標名 Diamira Brilliant Blue R, 反応基はビニルスルホン, ④ C.I. Acid Blue 41, 三菱化成KK製, 商標名 Diacid Light Blue BR 200%。

* 本学講師 被服管理学

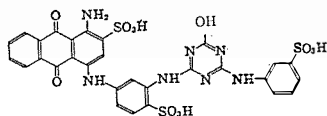
** 本学助手 被服管理学

反応染料

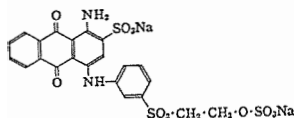
- ① C.I. Reactive Blue 5
アントラキノン系、モノクロトルリアジン系



- ② C.I. Reactive Blue 5 の
加水分解



- ③ C.I. Reactive Blue 19
アントラキノン系、ビニルスルホン系



酸性染料

- ④ C.I. Acid Blue 41
アントラキノン系

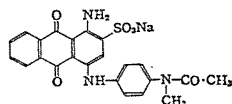


図 1 使用染料

以上4種は粗染料(市販品のまま)を使用した。ただしこれらの粗染料は食塩塩析法により精製²⁾し、精製染料に対する比純度を求めた。比純度はそれぞれ染料の極大吸収波長での吸光度により求めた。その結果から、C.I. Reactive Blue 5は64.6%、C.I. Reactive Blue 19は92.9%、C.I. Acid Blue 41は98.6%であった。また、②の加水分解染料³⁾は、炭酸ナトリウムを添加してpH 浴を12になるように調整して染料を溶解後、75°Cで24時間加熱して加水分解し、塩析濾別した。

2) 方法

i) 染色率を残留比色法により測定するため染色にさきだち、各染料の酸性、中性、アルカリ染浴での吸収スペクトル、 λ_{max} を分光光度計(島津ボシュロム、スペクトロニック20A)で求め検量線を作成した。その各染浴での変化の様子を図2に示す。

ii) 反応染料、酸性染料の染色量の比較それぞれの染料につき濃度、pH、温度による平衡染色量の比較を次のように行なった。

反応染料の場合の染色条件⁴⁾

染料:

- ① C.I. Reactive Blue 5 0.5・1.0・2.0% o.w.f.
② " 加水分解染料 "
③ C.I. Reactive Blue 19 "

繊維: ナイロン各1g

助剤: 吸着段階 中性浴 (pH. 7.0)

Na₂SO₄ 30 g/l

酸性浴 (pH. 3.8)

HCOOH 1.0% o.w.f.

Na₂SO₄ 30 g/l

固着段階 アルカリ浴 (pH. 10.3)

Na₂CO₃ 7.0% o.w.f.

浴比: 1:100

温度: 60・75・90°C

時間: 吸着15・30・60・120・180分

固着15・30・60・120・180分

(吸着180分)

染色後水および50°Cの温湯 100 ml で5分ずつ各1回洗う。その後ソーピングを行う。これは非イオン界面活性剤 2 g/l, 1:100の浴比で90°C以上にて10分間処理、後温湯 100 ml で1回洗いさらに水洗 100 ml 2回行う。

染色方法は反応染料ではいずれもアルカリの存在で反応固着させるが、これに先だち初めに①染料を酸性浴および中性浴で繊維に吸着させ(吸着段階)、後に②アルカリ浴にして反応固着させて染色した。

酸性染料の場合の染色条件

- 染料: ④ C.I. Acid Blue 41 0.5・1.0
・2.0% o.w.f.

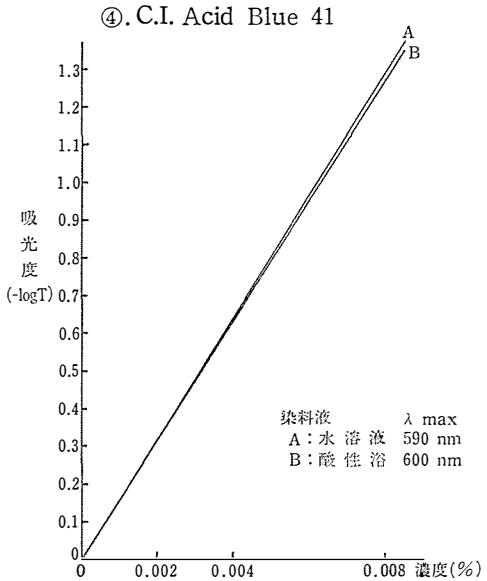
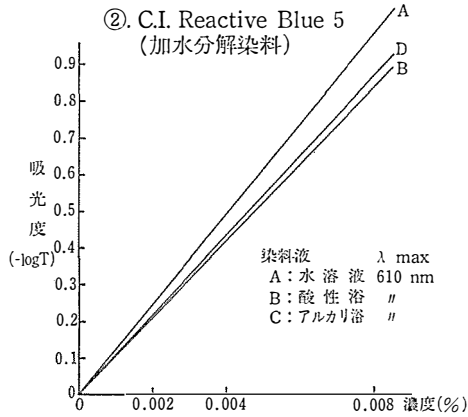
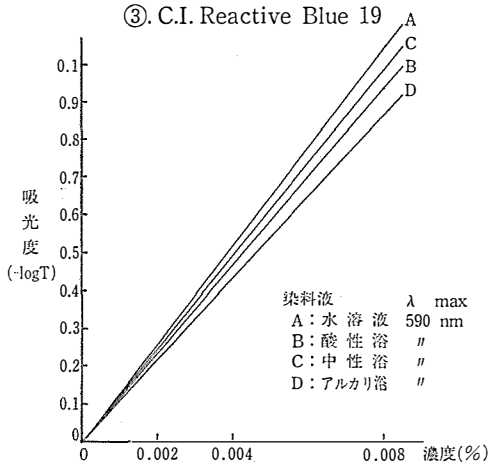
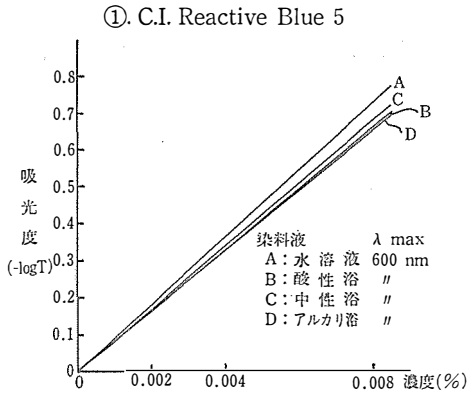


図 2 (①~④) 各染料の pH 別による検量線の変化

・繊維：ナイロン各 1 g
 助剤：HCOOH 1.0% o.w.f. (pH. 3.8)
 Na_2SO_4 10.0% o.w.f.
 浴比：1 : 100
 温度：75°C
 時間：15・30・60・120・180分

反応染料，酸性染料とも残浴の吸光度を測定し，さきの検量線から吸・固着率，染色率を求めた。

iii) 洗たく堅ろう度

上記の反応染料 3 種，酸性染料 1 種について下記の染色条件で染色したナイロン布の洗たく

に対する堅ろう度を調べた。

すなわち，染料濃度 2.0% o.w.f.。染色時間，反応染料では酸性浴吸着 (pH. 3.8) 60分で終了のものと，酸性浴吸着 60分の後，アルカリ浴固着 (pH. 10.3) 60分のもの。酸性染料は酸性浴で 60分。温度はいずれも 75°C。助剤はさきの染色性の実験と同じ条件として染色した。反応染料のソーピングも前記実験と同様に行った。

洗たく堅ろう度試験方法は，JIS・L・0844'73 洗たくに対する染色堅ろう度試験方法の A-1 に基づき，試験片は 10×5 cm とし，この表面に 5

×5cmの大きさのナイロンと毛の添付白布を隣接配列し、四辺を縫いつけた。

ラウンドオメーターにより、温度 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 、せっけん5g/l液を100ml(鋼球10個)、30分間洗たくした。判定は、試験片を変退色用グレースケール(JIS・L・0804'77)、添付白布を汚染用グレースケール(JIS・L・0805'77)の各5段階にて原布との色差を視覚判定した。

III 結果および考察

平衡染色を行った実験結果から、反応染料、C.I. Reactive Blue 5の酸性浴吸着で染料濃度0.5% o.w.f.の低濃度の場合、温度の影響による吸・固着率-時間曲線は図3のようになる。温度 $60 \cdot 75 \cdot 90^\circ\text{C}$ の順で染色初期の吸着率が高くなっているが、180分ではほとんど差がなく、100%に近い値を示している。染浴温度 75°C の場合、酸性浴吸着15分で88.2%の値を示し、他の染料についてもほぼ同様の結果を示した。そこで以下には、 75°C の染色条件についてのみ取り上げて報告する。

まず反応染料 C.I. Reactive Blue 5について、 75°C における染料の濃度による吸・固着-時間曲線を図4、5に示す。吸着段階において、酸性および中性浴からの染色では、酸性浴(pH. 3.8)での吸着が極めて大きく0.5% o.w.f.は30分で98.6%の吸着率を示している。その後

はほぼ平衡となる(図4)。それに比べて、中性浴(pH. 7.0)吸着(図5)においては、180分でも20%に満たない低い吸着率を示す。180分吸着操作後のアルカリ添加による固着過程

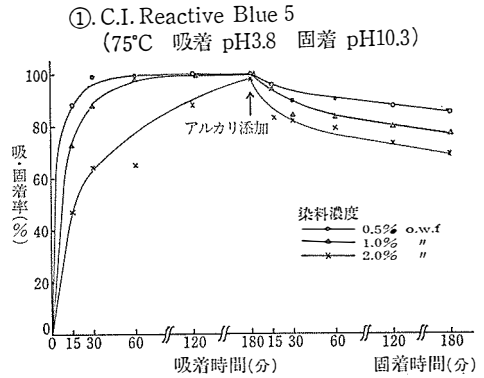


図4 吸・固着率・時間曲線

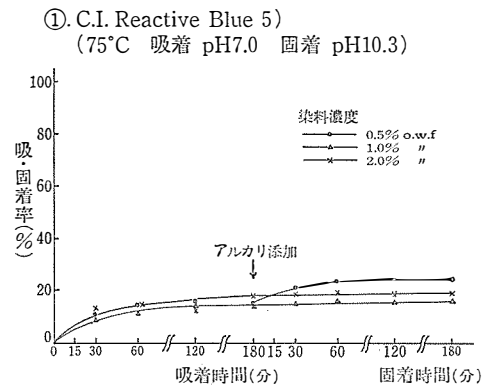


図5 吸・固着率・時間曲線

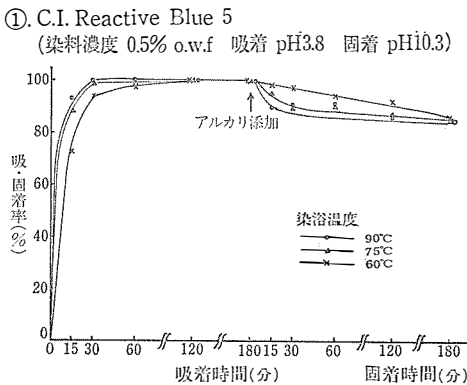


図3 吸・固着率・時間曲線

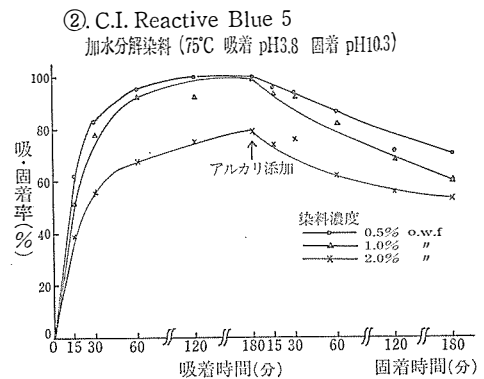


図6 吸・固着率・時間曲線

③ C.I. Reactive Blue 19
(75°C 吸着 pH3.8 固着 pH10.3)

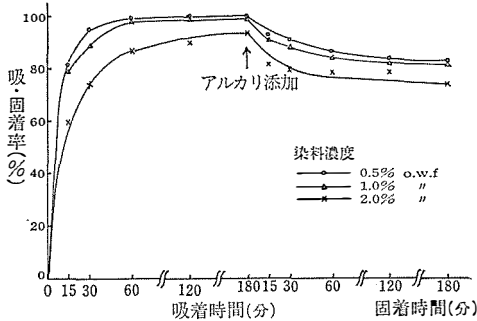


図 7 吸・固着率・時間曲線

③ C.I. Reactive Blue 19
(75°C 吸着 pH7.0 固着 pH10.3)

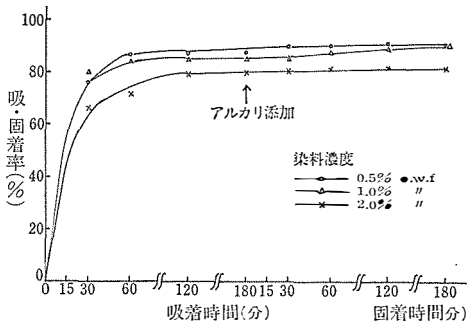


図 8 吸・固着率・時間曲線

④ C.I. Acid Blue 41
(75°C pH3.8)

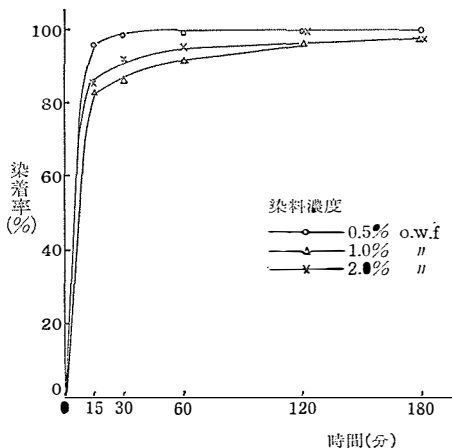


図 9 染色率・時間曲線

で、酸性浴吸着条件(図4)では、0.5% o.w.f. 染料濃度のもので30分で約10%脱落し、その後はほぼ平衡固着を示している。中性浴吸着(図5)では、アルカリ固着過程で同じく0.5% o.w.f. 染料濃度では30分経過後で約10%固着率が上がった他は、染料濃度1.0・2.0% o.w.f. は、いずれも180分まで変化せず、低い固着率カーブを示している。

さらに、C.I. Reactive Blue 5 の反応基を加水分解した染料②については、75°C、酸性浴吸着で同様に染色を行った結果を図6に示す。反応基を持たない染料であるが、染料濃度0.5% o.w.f., 60分で90%以上の良好な吸着カーブを示している。その後のアルカリ添加による固着では徐々にカーブが低下している。酸性浴で良好な吸着を示している事から、発色部のスルホン酸基とのイオン結合による染着が起っていると考えられる。

C.I. Reactive Blue 19 の結果は図7, 8 に示す。さきの Blue 5 に比較して酸性浴、中性浴の吸着率はいずれも高く、その差はかなり少ない。しかしやはり、酸性浴の方が吸着率は高く、0.5% o.w.f., 60分ではほぼ100%近く吸着され、その後は平衡吸着となる。アルカリ添加での固着過程では、酸性浴で吸着したもの(図7)は、60分で約15%固着率が低下し、180分経過後も、まだわずかながら低下する傾向が見られて平衡固着には至っていない。中性浴でのアルカリ添加後の固着率(図8)では、吸着後の低下は認められず、そのまま平衡固着か、あるいはわずかずつの上昇が見られる。

発色部化学構造の類似したアントラキノン系の酸性染料 C.I. Acid Blue 41の酸性浴で染色した結果を図9に示す。染料濃度0.5% o.w.f. 15分ではほぼ100%に近い極めて良好な染色率を示し、2.0% o.w.f. でも60分で90%以上の染色率、120分以降は平衡状態となっている。

以上図4~8に示した反応染料での吸・固着一時間曲線から、酸性浴吸着が図9の酸性染料、染色率一時間曲線の染色状況と同様のカーブを示している事から、反応染料でも酸性染料

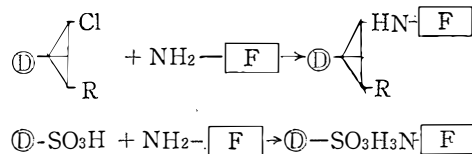


図 10 反応染料とナイロンの反応
 D : 染料の染色母体
 R : 染料の反応基
 F : ナイロン繊維の母体構造

表 1 洗たく堅ろう度試験結果

	染料名	染谷	変退色(級)	添付白布	汚染(級)
反応染料	①. C.I. Reactive Blue 5	酸性	5	ナイロン	5
				毛	5
		アルカリ性	5	ナイロン	5
				毛	5
	②. ①の加水分解染料	酸性	5	ナイロン	5
				毛	5
	アルカリ性	5	ナイロン	5	
			毛	5	
③. C.I. Reactive Blue 19	酸性	5	ナイロン	5	
			毛	5	
	アルカリ性	5	ナイロン	5	
			毛	5	
酸性染料	④. C.I. Acid Blue 41	酸性	5	ナイロン	5
				毛	4-5

と同様に発色部のスルホン酸基とのイオン結合の寄与が大きい事が推定される。すなわち、染色条件により、反応染料のナイロンの染色においては、染料の反応基と繊維の末端アミノ基との共有結合のみでなく、染料発色部のスルホン酸基とナイロンの末端アミノ基とのイオン結合の寄与が大きいと考えられる(図10)。

そこで、それら4種の染料によるナイロン繊維布の染色物について、洗たく堅ろう度を調べた。ここで実験にとりあげた4種の染料では、表1の結果の通り、酸性浴吸着のみのものと、アルカリ固着まで染色操作したものととの区別はなく、ナイロン試験片の変退色、添付白布のナイロン、毛の汚染とも、いずれも5級で堅ろう

であり、反応染料、酸性染料および染色過程の吸・固着の別による差はあまり見られていない⁹⁾。これは、染料の分子量がいずれも大きく親和性が高いアントラキノン系であるためと推定できる。

さらに、染色に含まれるイオン結合と共有結合の寄与がそれぞれどの程度のものであるかを念のためにこれら染料のうち、C.I. Reactive Blue 5 ①とその反応基を加水分解した染料②で、酸性浴吸着および、酸性浴吸着後アルカリ浴固着したナイロン染色布4種について、ピリジン水溶液⁹⁾(ピリジン：水=1：1)での抽出を行った。ピリジン水溶液中で昇温加熱する事による染料の繊維からの抽出は次のように行っ

た。浸漬抽出時間5時間、浴比1:200温度70°Cにて攪拌。そのあとナイロン布を取り出し抽出液の吸光度を分光々度計で測定し、あらかじめ測定しておいた吸収スペクトル λ max, 検量線から残浴比色した。

その結果、各々の間に染料溶出量に差が見られ、加水分解した染料②の酸性浴吸着のみのものと、酸性浴吸着後アルカリ浴固着したもの、および活性染料①の酸性浴吸着したものなどに染料溶出が多く見られた。一方、活性染料①のアルカリ浴固着を行った染色布では、まったく溶出がない事から、反応基をもたない加水分解染料ではイオン結合のみの結合で染着され、活性染料の場合は、溶出がまったくない事から、イオン結合とともに共有結合の寄与が大きいと推察された。

IV ま と め

従来の染料では繊維との間にイオン結合、水素結合あるいは、ファンデルワールス結合の生ずることなどにより、染着する⁷⁾と考えられているが、反応染料ではセルロース繊維と共有結合するもの²⁾として注目、利用されている。

ナイロン繊維の反応染料の染着も、繊維の末端アミノ基(ナイロン6)と染料の反応基との反応により固着する⁴⁾と考えられている⁴⁾が、染色条件によっては、繊維の末端アミノ基と染料のスルホン酸基とのイオン結合による染着も含まれると考えられる(図10)。

そのため本研究では、反応染料、酸性染料の染色性について比較する目的で実験をすすめた。

すなわち反応染料の反応基とナイロン繊維の末端アミノ基との共有結合による反応染着に加え、染料発色部のスルホン酸基とのイオン結合の可能性を推測して、ナイロン繊維の反応染料による染色について、アントラキノ系染料① C.I. Reactive Blue 5 モノクロルトリアジン系と、②その加水分解染料、③ C.I. Reactive Blue 19 ビニルスルホン系の染料を用い、染料

濃度、液のpH. 温度を変えて、染色性、洗たく堅ろう度について、④酸性染料 C.I. Acid Blue 41による染色ともあわせて染料の染色機構を考察した。

実験の結果から反応染料のナイロンの染色で C.I. Reactive Blue 5 のモノクロルトリアジン系と、C.I. Reactive Blue 19 ビニルスルホン系の酸性浴染色では、染料のスルホン酸基と繊維の末端アミノ基間にイオン結合の寄与が含まれる事が明らかとなった。さらにイオン結合と共有結合の寄与を明らかにするため行った C.I. Reactive Blue 5 ①とその反応基を加水分解した染料②について、染着性、洗たく堅ろう度、および染料溶出実験の結果から、アルカリ浴固着により染料の反応基との共有結合に加えて、イオン結合の寄与があることが明らかとなった。

本研究に当り、終始ご指導いただいたお茶の水女子大学教授林雅子先生、実験にご協力いただいた、本学卒業生高橋範子氏に深く感謝申し上げます。

本研究は、昭和56年10月、日本家政学会第33回総会において発表したものに追加実験をし、まとめたものである。

参 考 文 献

- 1) 染料便覧, 丸善
- 2) 家政学実験シリーズ6, p. 158 産業図書
- 3) 化学大辞典2, p. 382 共立出版
- 4) 新染色加工講座8, p. 12 共立出版
- 5) 新染色加工講座1, p. 132 共立出版
- 6) 化学大辞典7, p. 559 共立出版
- 7) 黒木宣彦: 染色理論化学, p. 2 楨出版
- 8) 高橋範子: 反応染料によるナイロンの染色 S55年度卒論