

酸性染料によるポリアミド繊維の染色について

尾 関 清 子

I 緒 言

現在用いられているポリアミド繊維は大部分66タイプと6タイプのものであって、いずれもアミノ基、カルボキシル基および酸アミド基を有しているので、染色は蛋白質繊維とはほぼ同様と考えられるが、 $-\text{CH}_2-$ の数が多くしかも染色関与基が少いので、より疎水性を示しかつ典型的な、熱可塑性を有してアセテートと同様の染色性も備えている。従って、絹、毛羊用の染料に対して親和性があると同時にアセテート用染料もよく染色する。

実際にポリアミド繊維に用いられている主要な染料は分散型アセテート用染料並に酸性染料であって、このうち酸性染料は大部分のものが相当の染色力を有し、かつ洗濯堅牢度がすぐれている上色相が広範囲にわたっているので分散染料についてかなり使用されている。

酸性染料にはアゾ染料に属するものとアントラキノン染料に属するものがあるが、いずれも染色的性質により均染性染料と不均染性染料とに大別されている。

均染性酸性染料の蛋白質繊維に対する染色は、主として繊維のもつ染色関与基 $-\text{NH}_2$ との間のイオン結合によるものと考えられていて、染浴に酸を加えてそのpHを減少させることによって著しく染色率を増大させることができる。これに対しポリアミド繊維にありては、 $-\text{NH}_2$ の含有量が蛋白質繊維に比し少いので、このようなイオン結合による染色は当然少くなることが想像されるが、一方強酸性浴では酸アミド基への染色が起ることが考えられるので、染浴のpH低下は染色率の増大にかなりの効果を及ぼすことになる。

つぎに不均性染色酸性染料は蛋白質繊維に対しては、イオン結合以外の例えばファンデルワールス力その他の結合力が相当強く働くことが考えられ、染色は中性ないし弱酸性で行われるが普通であるが、ポリアミド繊維に対しても同様の染色機構で染色するとすれば、染浴のpH以外の染色条件が染色率にかなり影響を与えるものと考えられる。

この研究に於いては、均染性および不均染性酸性染料によりポリアミド繊維を染色する際、染浴のpHすなわち染浴に加える酸の量および染色温度等の染色条件が染色率に対して何れの染料の場合に如何なる程度の影響を及ぼすかを実験的に明らかにすることを目的として行った。

II 実 験 方 法

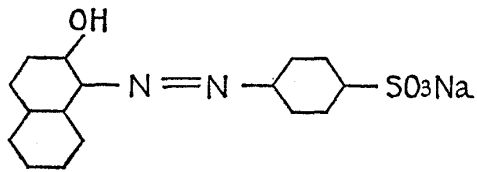
酸性アゾ染料およびアントラキノン酸性染料の各々について次のような均染性および不均染

性染料をえらび、これらの染料を用いて下記の染色条件にてポリアミド繊維を染色してその染色率を求めた。

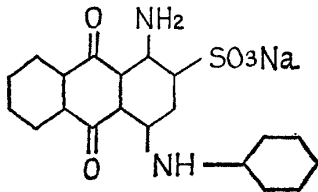
使用染料

均染性染料

Orange II

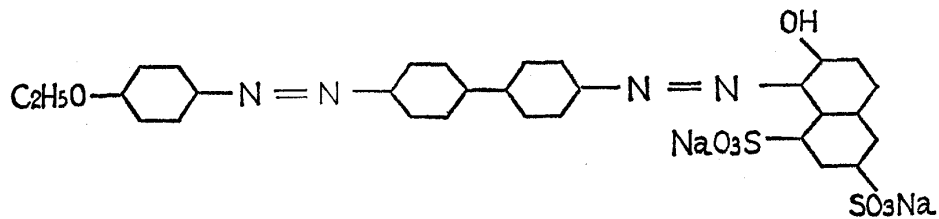


Antraquinone Blue SWF conc.

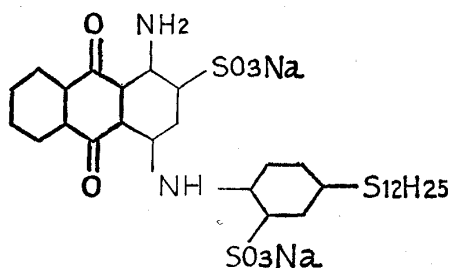


不均染性染料

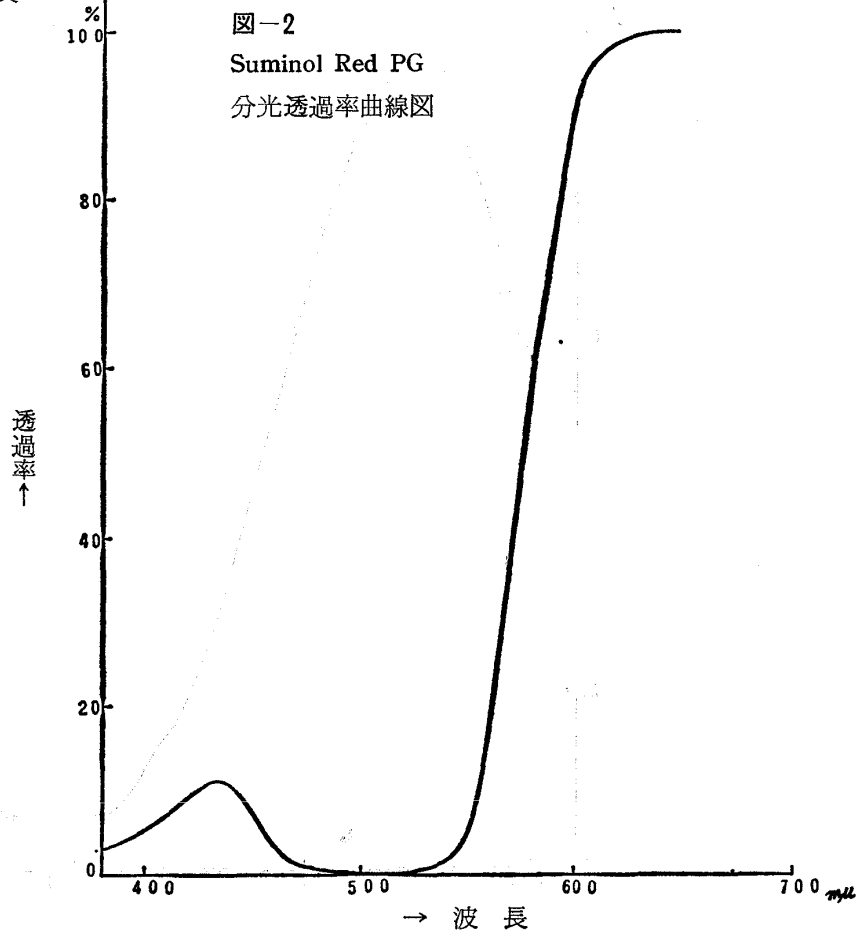
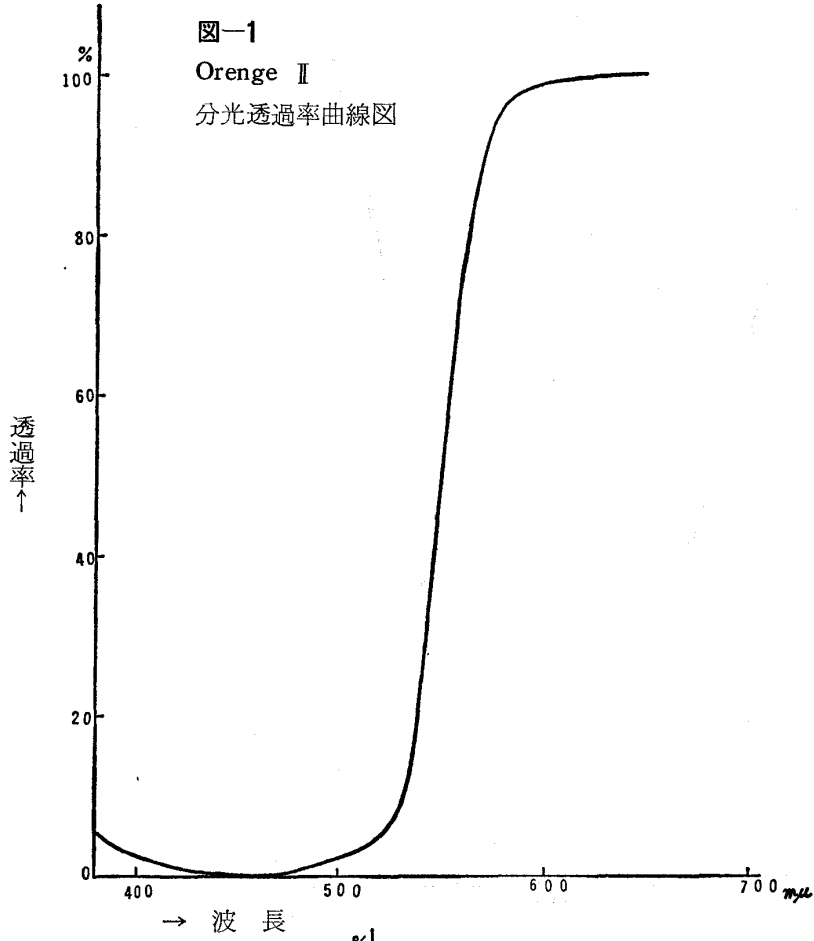
Suminol Red PG

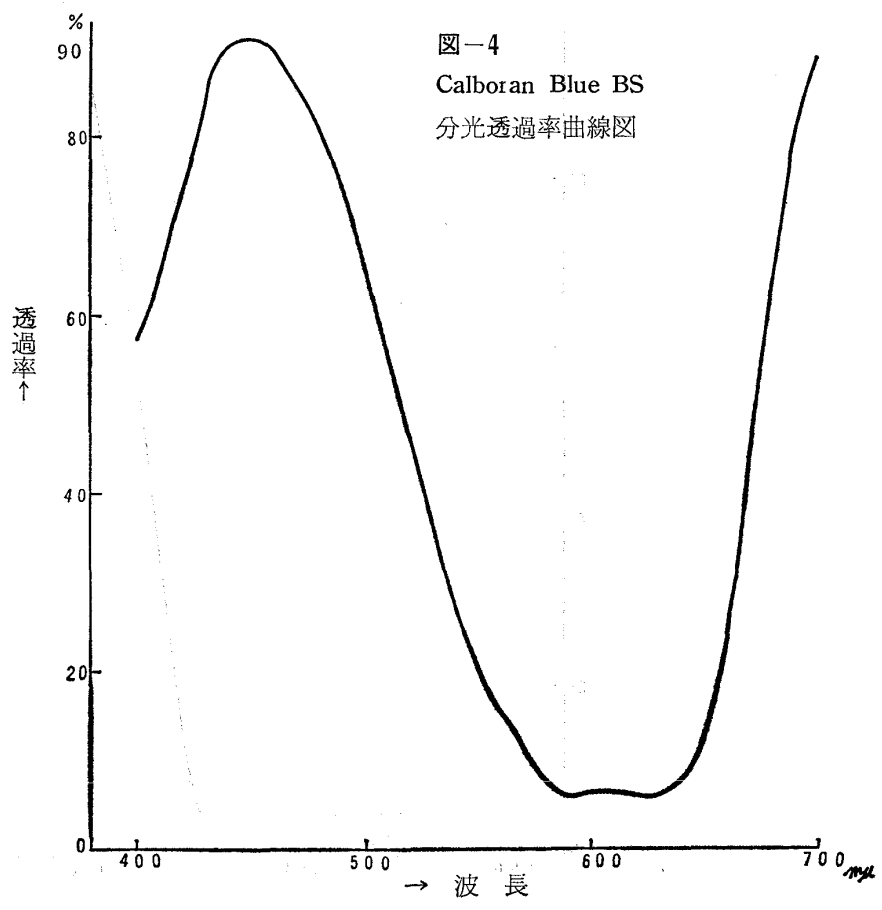
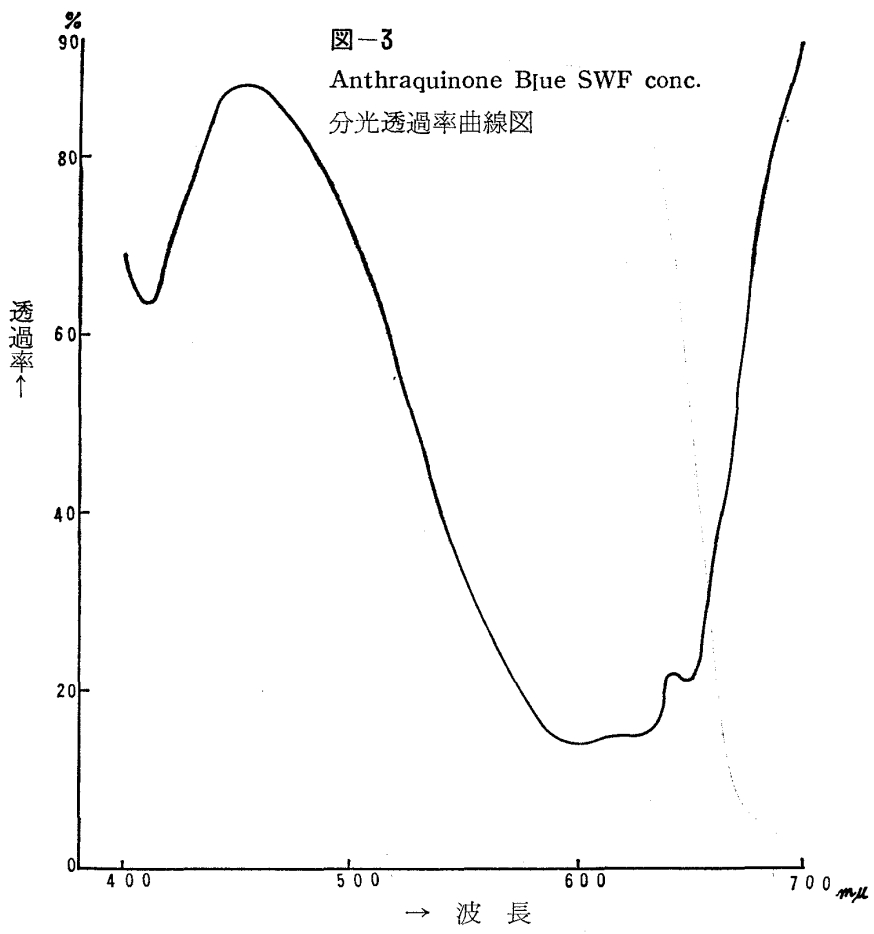


Calboran Blue BS



先ず染浴の染料濃度の測定に用いるため、各染料についての検量線を作製した。すなわち各染料の水溶液について EPU-2A型 日立分光光度計を用いて400~700muの各波長の透過率を測定して最も吸収率の大なる波長を求めた。各染料の分光透過率曲線を図-1~4に示す。





また最大吸収波長は次のようであった。

Orange I	460m μ
Suminol Red PG	500m μ
Anthraquinone Blue SWF conc.	625m μ
Calboran Blue BS	600m μ

ついでその波長の光について各種濃度の染料溶液の吸光度を測定し、これをもとに検量線を作製した。

ポリアミド繊維としては東レナイロンタフタ (110d—110d) を使用し、染色条件は次の如くである。

染料	3%
酢酸濃度	0%、0.005%、0.05%、1%、20%
染浴比	1 : 100
染色温度	50°C、60°C、70°C、80°C、90°C
染色時間	40分

ナイロン布 2 g を正確に秤取し、その 3% に相当する染料 (0.06 g) を水に溶解しこれに酢酸を添加して浴量 200cc の染浴をつくる。これを所定の温度に加熱した後ナイロン布を浸し攪拌しつつ一定温度を保って染色した。この際染浴上に還流冷却器を附して、蒸発による染浴の減少を防いだ。

40分染色の後染布を取り出し温湯および水にて充分洗滌し、洗滌水は染浴と合せ、この液を分光光電光度計にかけて最大吸収波長光の吸光度を測定し、予め作製した検量線を用いて染料濃度を求めた。次にこの値から染色残浴中の染料の量の被染布に対する割合を計算しこれよりナイロン布に染着した染料の量の被染布に対する割合を求めた。以上の操作を酢酸濃度を染色温度の異なる各染浴毎に行った。

Ⅲ 実験結果

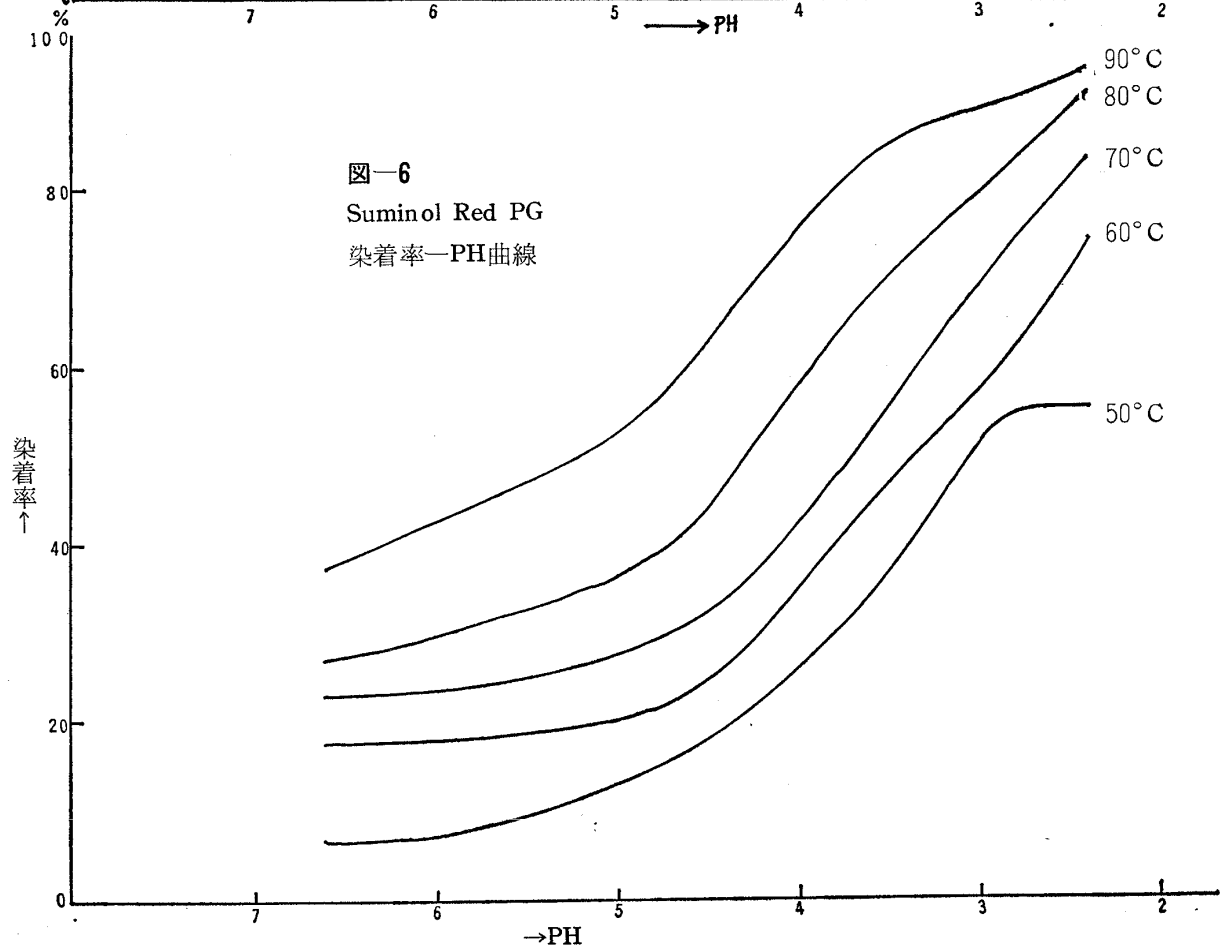
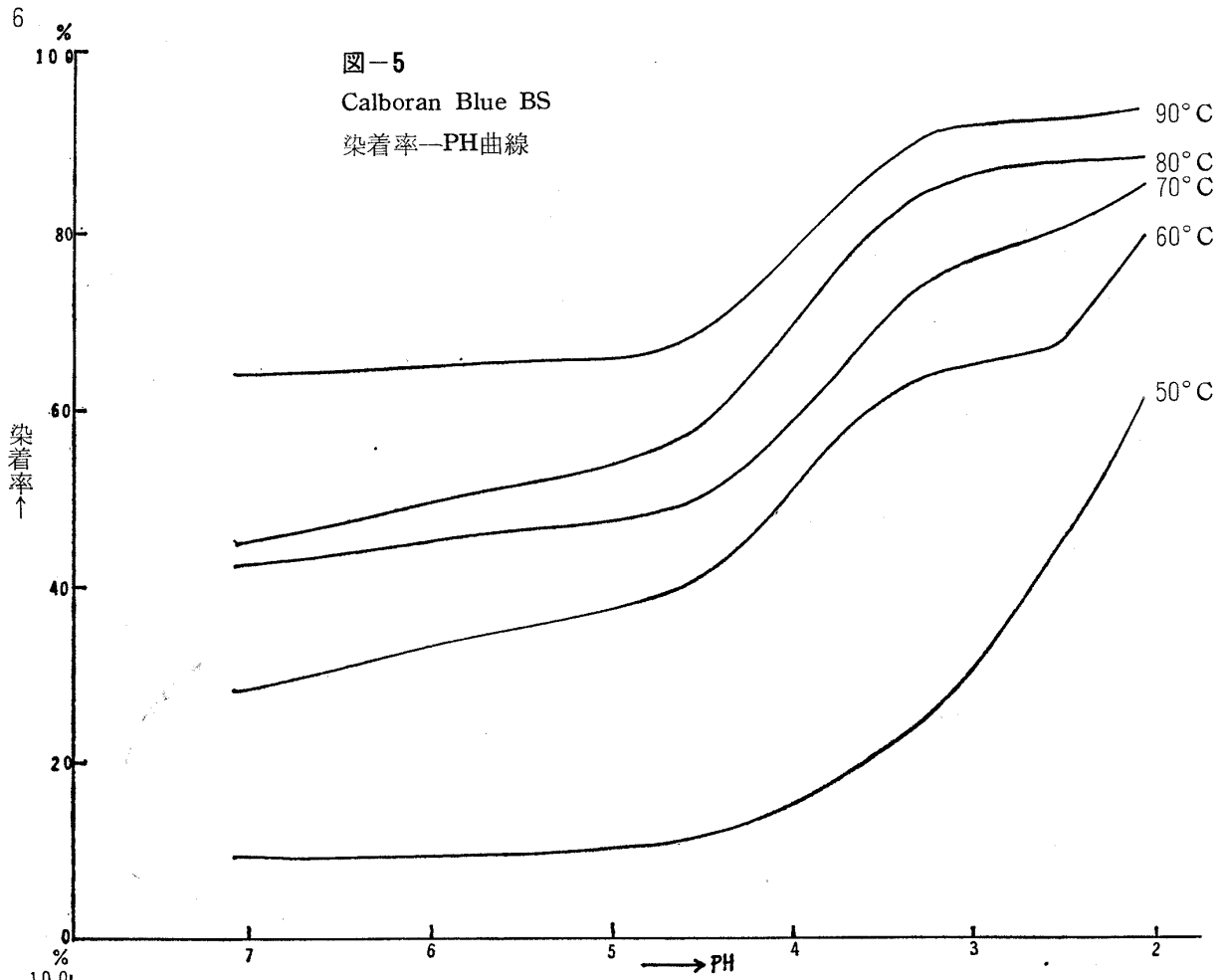
各々の条件の下にナイロン布を染色した残浴の濃度から次式により染着率を求め、これを図示すれば図—5～図—12の如くになった。

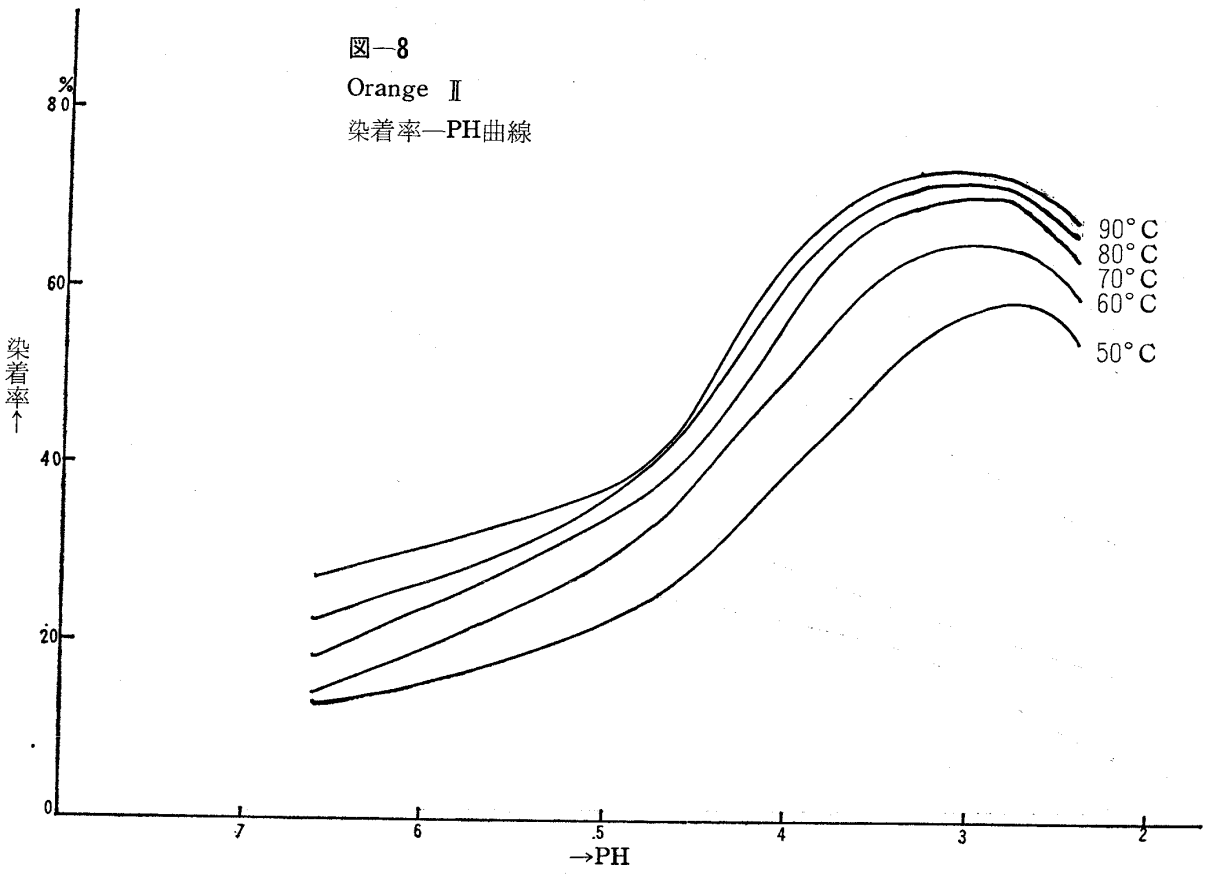
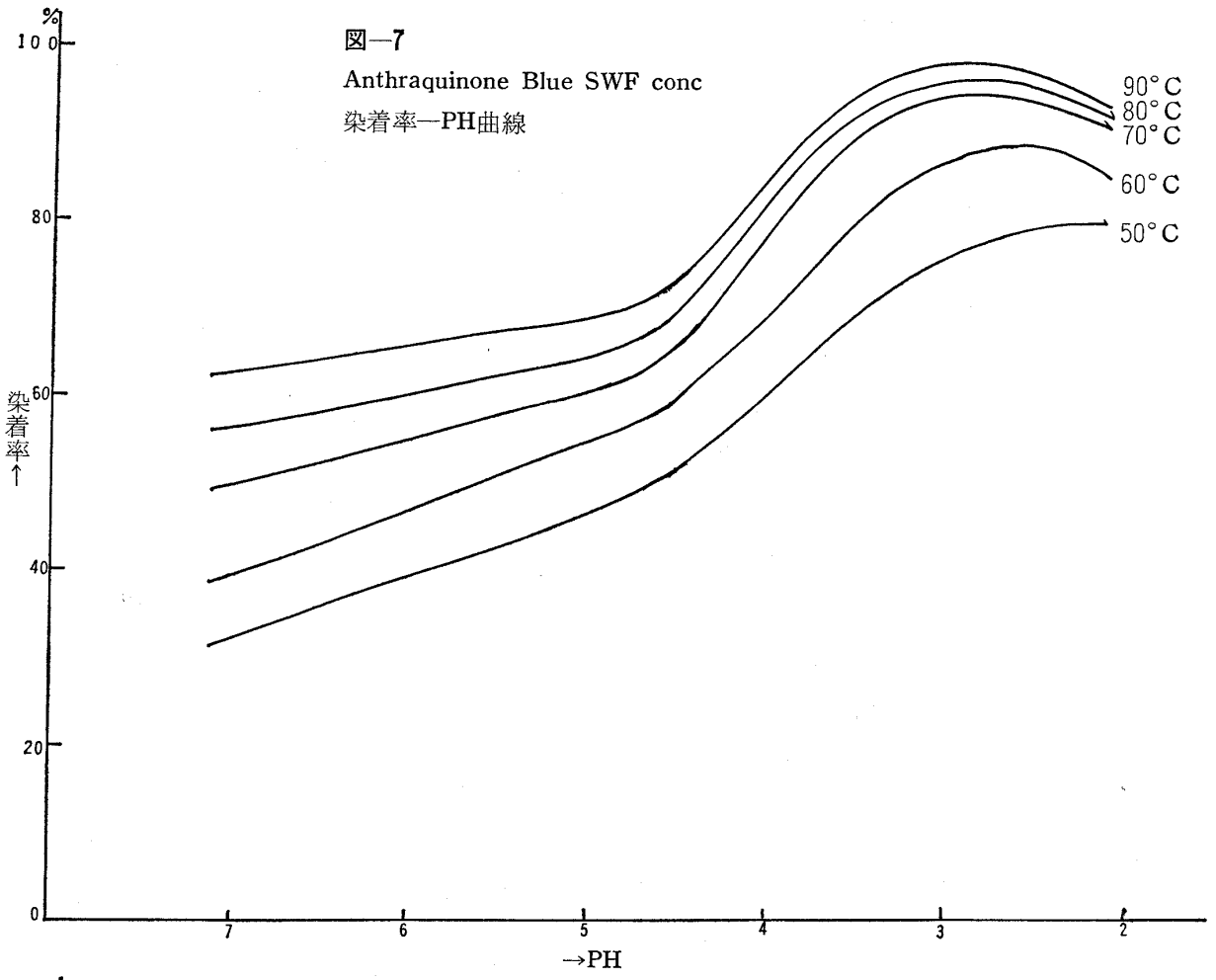
$$\text{染着率} C = B/A + B \times 100 (\%)$$

ただし A : 残液中の染料の被染布に対する割合 (%)

B : 染着した染料の被染布に対する割合 (%)

図—5～図—8 は各染料について染色に用いた酢酸量が染着率に及ぼす影響を示すもので、このうち不均染性酸性染料である Calboran Blue BS および Suminol Red PG について示した図—5 および図—6 によれば、いずれも酢酸の添加量の増大すなわち染浴の pH 値の低下に伴い染着率は増している。





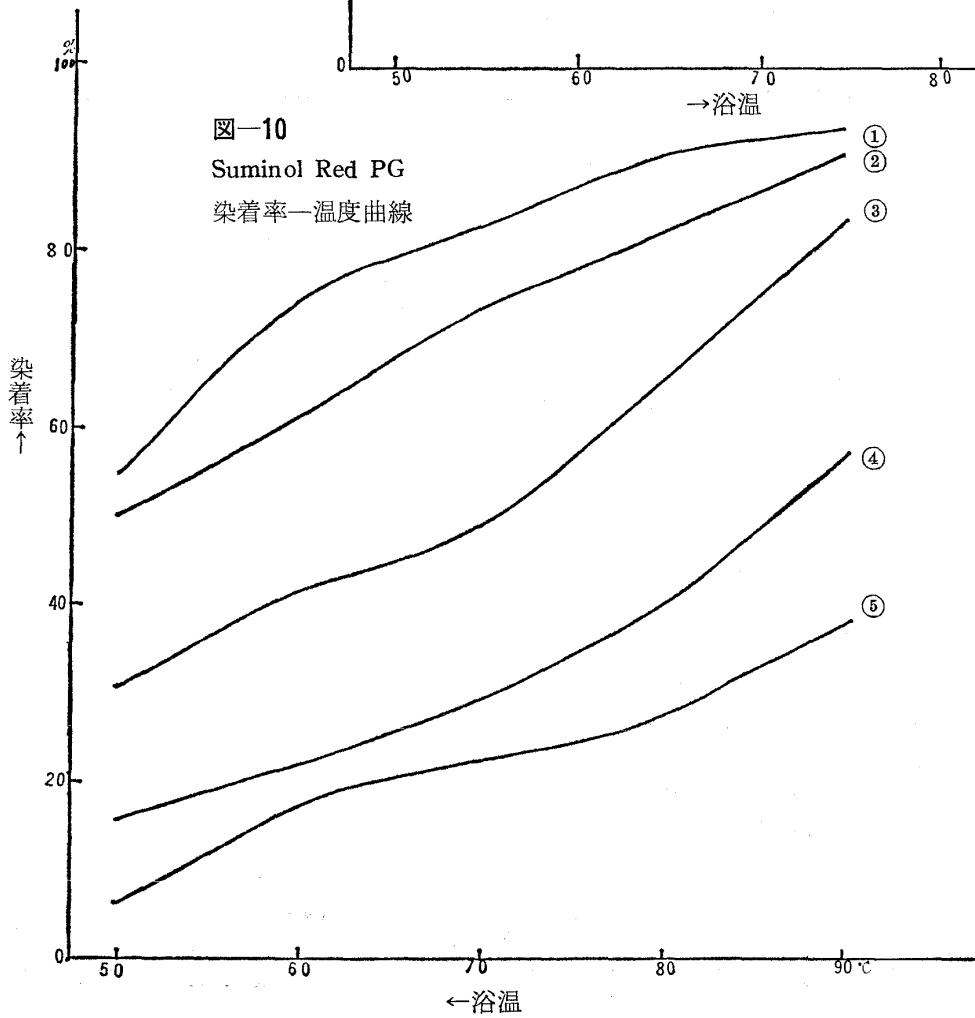
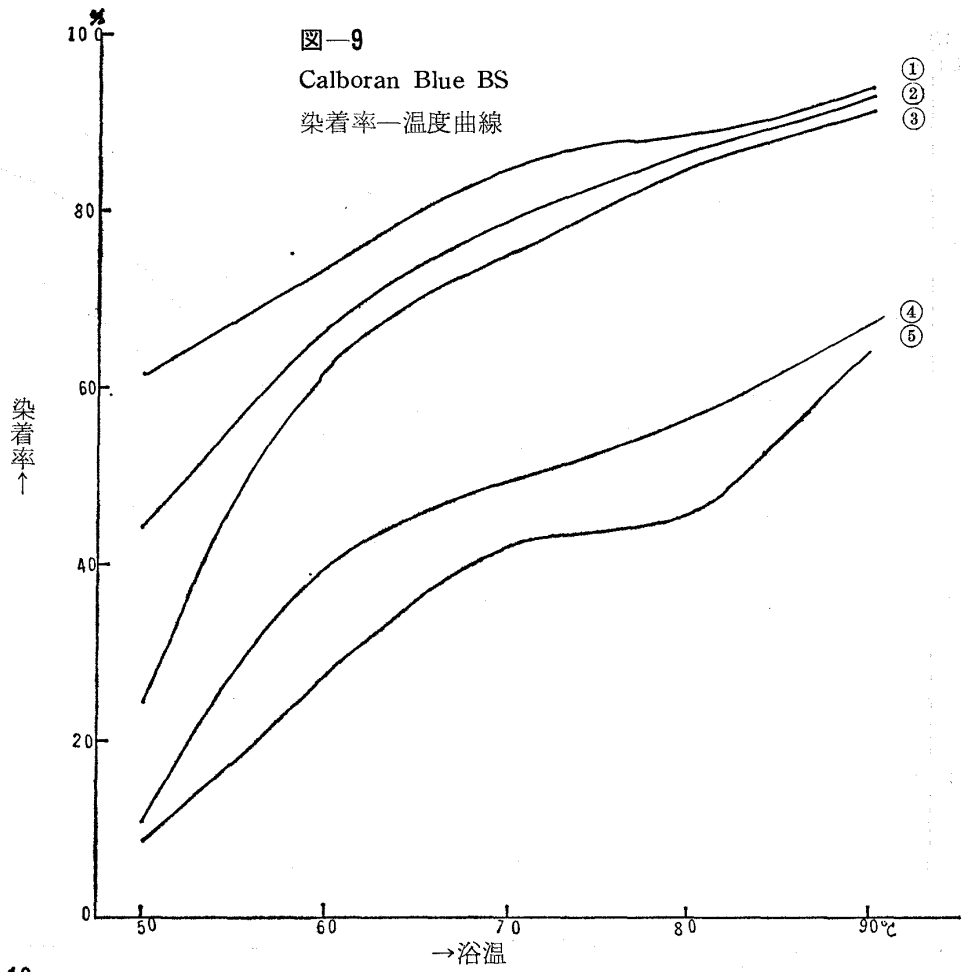


图-11 Anthraquinone Blue SWF conc

染着率—温度曲线

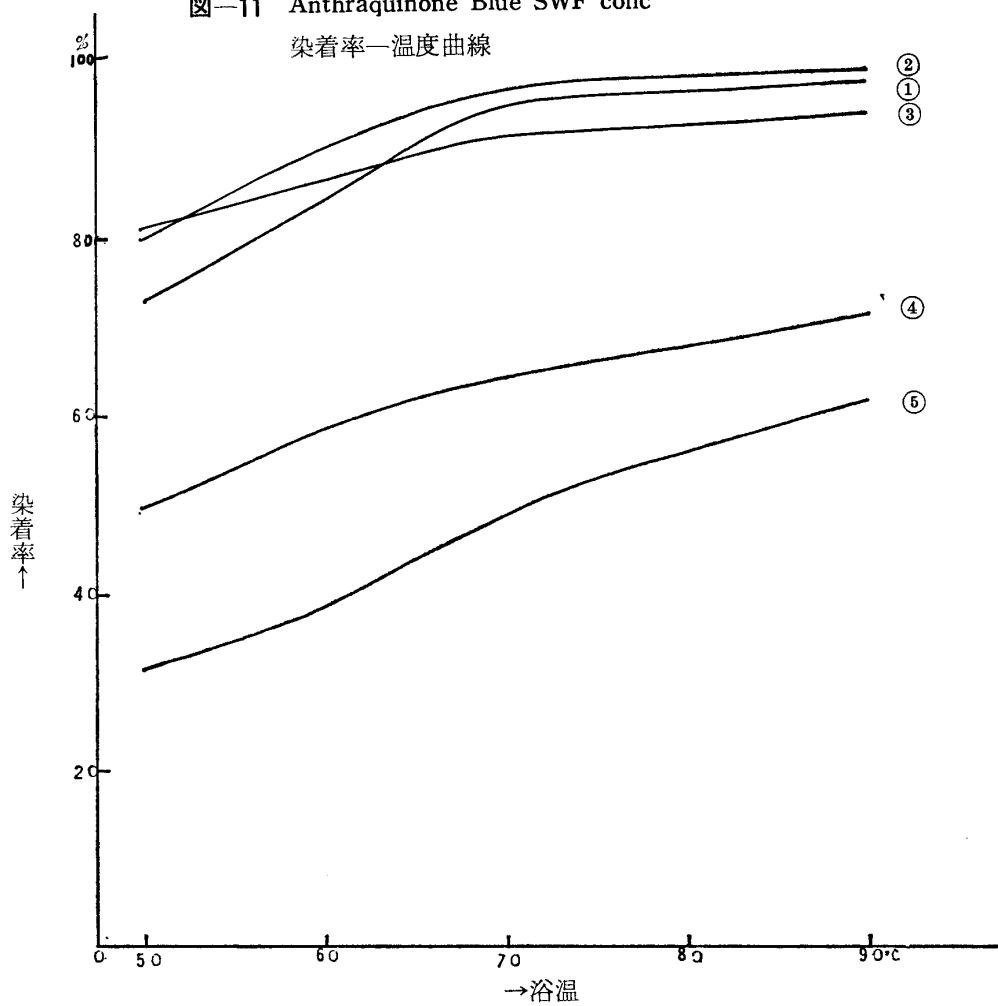
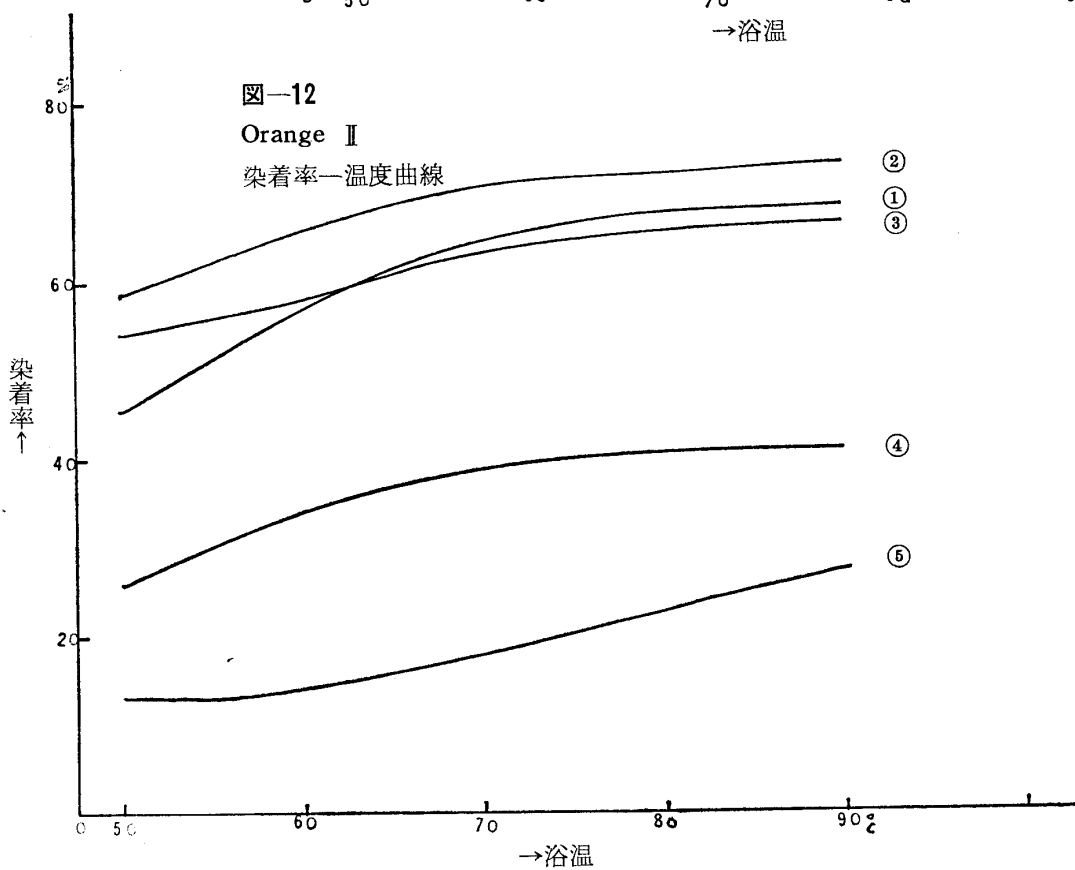


图-12

Orange II

染着率—温度曲线



これに対し、均染性酸性染料である Anthraquinone Blue SWF および Orange II について示した図一7 および図一8 では、染浴の pH 値が7より3あたりまでは酢酸の添加量が増すに従って染着率が增大する点は不均染性酸性染料と同様であるが、pH が約3の値を越して更に低下すると、逆に染着率の低下が見られる。

また、いずれの染料の場合も pH 7~4.5 あたりまでは、pH 値の低下に伴う染着率の増大の程度はゆるやかでありそれ以上に pH 値が低下すると比較的急激に染着率が増すことを示している。

つぎに図一9 図一12は 染色温度と染着率の関係を 示すもので（図中 ①は酢酸20%、②は1%、③は0.05%、④は0.005%、⑤は酢酸を含まぬ場合まぬ場合を示す）このうち 図一9 および図一10は不均染性酸性染料の、図一11および図一12は 均染性酸性染料についてのものである。いずれの場合も 染色温度の上昇に伴い染着率は増しているが、不均染性染料の場合は 曲線の傾斜が均染性染料の場合より一般的に急で、温度の上昇に伴って急激に染着率が 増大することを示している。このことは 図一5~図一8 に於いても、各図の5本の 曲線の間隔が不均染性染料のものが均染性染料のものより比較的 広くなっていることから推察することができる。

IV 考 察

緒言に述べた如く、ポリアミド繊維の有する染着関与基は蛋白質繊維と同様の ものである。均染性酸性染料の場合は主としてその染着関与基とのイオン結合 により染着が行われると考えられる。従ってこの場合には 染浴へ酢酸を添加すれば、繊維の有する-COOH基の解離を妨げて、-NH₃⁺への染料アニオンの結合が容易になり、染着率が 増大すると考えられる。しかし、酢酸の添加量がある程度以上、すなわちこの 実験では染色温度により多少の差はあるが、染浴の pH が大体3を越して 低くなる程度以上に行われると、染着率は逆に低下するのはこの附近から 酸アニオンの妨害作用が著しくなる結果であろうと考えられる。従って酢酸は ある程度までは促染の効果をあらわすが、過剰に用いると染色を抑制する 作用をなすわけである。

不均染性酸性染料は均染性染料に比し分子量は大であり、水溶液は大なり小なりコロイド 的性質を有する。この場合には染着は均染性染料と同様のイオン結合のみならず、それ以外 の作用が相当強く働くことが考えられるすなわち染色現象が一種の有機溶媒による抽出 操作であるとの考えかたからすれば、疎水性の大きいポリアミド繊維分子に対する親和力 は、比較的親水性の大なる均染性染料より、疎水性の大なる不均染性染料の方が 大きいであろうと考えられる。特に典型的な不均染性酸性染料である Calbon Blue BS の如く長鎖アルキル基を有する ものの親和力は大きいはずであり、従ってかかる染料が繊維内へ侵入し、繊維分子に 密に接近すれば、そこに働くファンデルワールス力は分子量の比較的小さい染料に 比してはるかに大きいものと想像される。

しかしポリアミド繊維の構造は天然繊維に比し結晶領域が多く、ミセル間隙の大きさあるいはミセル間隙への入口の大きさは小さいと考えられるので、不均染性染料の如き大なる分子の繊維内への侵入は難しく、特にこれがコロイド粒子を形成しているとすれば、なお一層困難であるといえる。従ってこの種の染料の場合には、染浴を加熱して液温を高めれば、染料粒子は凝集を解いて分散度が高くなり、一方繊維もそのミセル間隙や入口がひろがるので、染料分子の侵入は容易になるわけである。従って温度の上昇に伴う染着率の増大は均染性染料より著しく大きくなり、たとえ酢酸添加が過剰の場合でも、この実験の範囲内では染着率の低下が見られないのであろう。

つぎに、この実験では市販染料をそのまま実験に用いた。一般に市販染料中には無機塩類その他の物質が混在していることが考えられるので、それらの作用がある程度染色結果に影響しているものと想像される。例えば中性の無機塩類が含まれているとすれば、これらは均染性染料に対しては緩染の働きをするが不均染性染料に対してはむしろ促染の効果を示すはずである。従ってこの実験に於いて得られた染色結果は、単に染浴の pH、染浴の影響のみを示しているとはいえない。しかしこれら不純物の量は染色結果にそれ程大なる影響を及ぼす程多量とは考えられず、またこの実験の目的から見て、酢酸、温度等の影響の大体の傾向を知るため無視することとした。

V 結 言

ポリアミド繊維を酸性染料にて染色する場合の染浴の pH と温度の影響についての研究は、別にこと新しいものではない。すなわち均染性酸性染料では一般に pH による染着の相違の変化が著しく温度の影響は比較的少いのに対し、不均染性酸性染料では一般に pH による染着差は小さく、温度の影響が強くあらわれる等の事実はすでによく知られたことである。

しかしながら筆者が先に私学研修福祉会より派遣された41年度内地留学生として、染色に関する研修を実施して来た間に、染色化学的知識を深める目的でこの問題と実験的に取組み、上記四種の染料のみについてはあったが、一応予想された結果が得られたので報文としてまとめて見た次第である。

最後に本研究において終始御指導を頂いた名古屋工業大学佐々木宏先生に深く感謝申し上げる。