

酸性染料による羊毛染色

——初期染着の解析——

The Analysis of Dye Uptake at Initial Stage of Dyeing

根本嘉郎

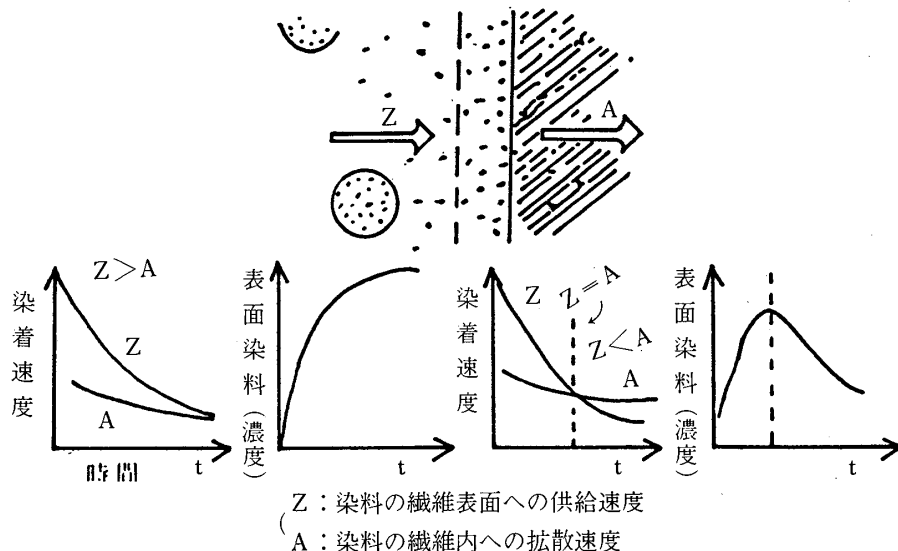
1. 緒言

有限染浴からの染色において、染色初期に染浴から繊維表面に移行し、吸尽される染料の量と分布が、均染及び摩擦堅ろう度を支配する要因になることはよく知られている。しかし、実際に染色初期の染着状態を詳しく検討した報告は、ポリエステルに対する分散染料の染色に関するSkelly¹⁾の報告以外にはあまりない。

著者は、羊毛に対する酸性染料の染色において、酸性染料の羊毛上での初期の吸着が分散染料の初期染着と同様に、固着と付着とに分けられることを見出し、染色条件によってその状態がいかに変化するかを検討したのでここに報告する。

はじめに、染色初期に染料が繊維表面に濃縮される仕組みを示しておく。染色初期には染料濃度が高いから、染料の繊維表面に到達する速度(Z)は、いちじるしく大きい。Zは染料の溶液内の拡散速度、液流、染料の繊維親和力に支配される。一方、染料の繊維内への流入には、繊維が固体であり、拡散に対する障害が大きいため抵抗がある。従って、染料の繊維内の拡散速度Aは、一般に、Zより小さい。すなわち、 $Z > A$ である。

図-1 ポリエステルの分散染料による初期染色



染色は、ZがAより大きい状態から、やがて繊維内への染料の取込み、拡散が増えて来て移行が進むと、順に染浴中の染料濃度が減少してZが小さくなり、 $Z=A$ 、 $Z<A$ の状態になり、染色が終る。この間に繊維表面濃度も刻々と変化しており、染色初期のある時間で極大濃度に達し、時間の経過とともに減少する。図-1はポリエステル分散染料による染色を模式的に示したものである。この事情は、羊毛染色でも同じである。

表面染料濃度が極大の所では、染料は狭い所に押しつめられるから、溶液中での単分子溶解の状態とは異なり、窮屈な溶解となる。従って、染料のこの濃厚溶液と繊維表面の接点では、一部の染料は、繊維側に移行しきれないで繊維表面に集合状態で存在し、また一部は析出する。析出した付着染料が存在する証拠は、Skellyの報告に示されるように、ポリエステルの分散染料による初期染色物がアセトンで抽出されることによって認められる。ポリエステルに固着された染料は、このようには、溶出しない。図-2にそれを示す。

羊毛の酸性染料による染色でも初期に、同様の抽出物が得られる。ただし、この場合は純アセトン抽出より、水を混ぜたアセトンを用いた方が有効であった。

この初期染着における繊維表面の過剰付着染料は、均染と深い関わりがあると考えられる。すなわち、折角、染料を均一に水に溶解してあったのが、繊維表面で濃縮されることにより、不完全溶解となる。また染料の繊維内へ移行する流入口（繊維の座席、ぬれの良い所、損傷を受けた所、折れ目など）は、被染物の表面にあって分布は不均一であるから、結局、染色初期の集合染料は、繊維表面の不均一度を強調することになり、不均染と直結する。また繊維表面の付着染料は、摩擦堅ろう度を低下する原因となることが知られている。

2. 実験

2.1 試料

羊毛：ポプリン、エタノール／ベンゼン精製。

染料：C.I. Acid Blue 78, C.I. Acid Yellow 23, C.I. Acid Red 54, 市販品をRobinson Millsの方法で精製。

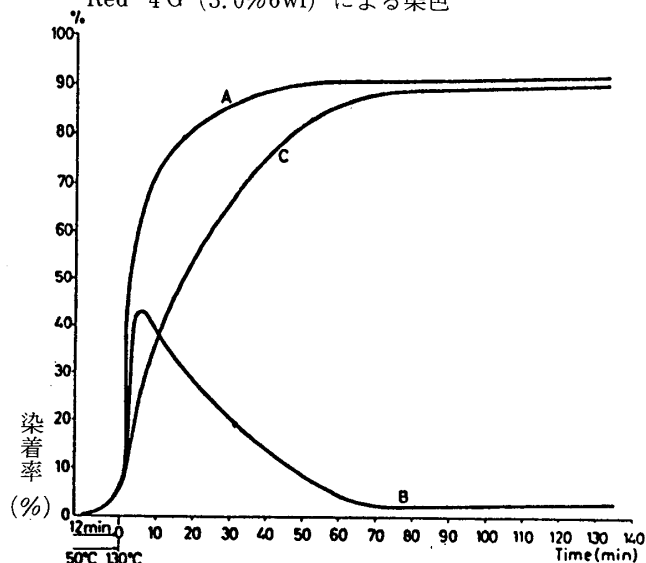
2.2 染色条件

恒温槽中の100ml試験管中に、染料0.5%owf, 硫酸1~3%owf, 硫酸ナトリウム10~30%owfを含む40mlの染色液を調整し、40~60℃の定温度で羊毛1gを加え、毎分120回往復振動で染色。

2.3 分析

処定時間染色後、試験管から羊毛を取出し、秤量して付着水量を求め、アセトン／水（75

図-2 ポリエステルの分散染料Terasil Brilliant Red 4G (3.0%owf) による染色



A = 染着率, B = アセトン抽出染料率, 付着染料率
C = 固着染料率 A = B + C

／25) 混液で洗浄し，洗浄母液を併せて比色定量して付着染料濃度を求める。

$$C_E^{\#} = \frac{C_E^{\sigma} \ell_E - C_R^{\sigma} \ell_R}{W}$$

C_E^{σ} : アセトン／水 抽出染料濃度 (g/l)

ℓ_E : アセトン／水 抽出液量 (l)

W ; 羊毛の乾燥重量 (kg)

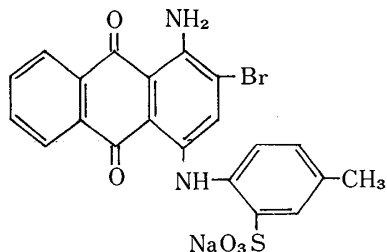
ℓ_R : 羊毛の付着残液量 (l)

C_R^{σ} : 残液染料濃度 (g/l)

$C_E^{\#}$: 羊毛上の付着染料濃度 (g/kg)

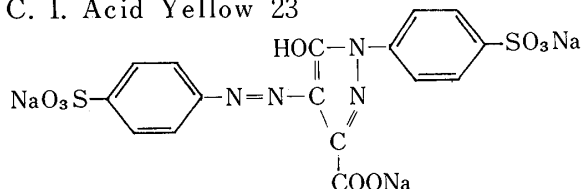
付着染料を除いた布から，ピリジン/水 (50/50) 抽出により吸着染料濃度 C_A^{ϕ} (g/kg) が得られる。

C. I. Acid Blue 78



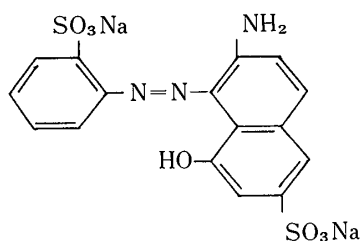
I

C. I. Acid Yellow 23



II

C. I. Acid Red 54



III

3. 実験結果および考察

羊毛を硫酸および硫酸ナトリウムの存在下で比較的低温 (40~60°C) で染色し，染色初期の $C_E^{\#}$, C_A^{ϕ} を求めた。結果の一例を図-3 に示す。 $C_E^{\#}$ は染色初期に増大し，染色時間の経過とともに減少する。図-4, 5, 6 は染色条件による $C_E^{\#}$ の変化を示している。 $C_E^{\#}$ は，I > II > III の順であり，モノスルホン酸の染料の方が，ジスルホン酸の染料より多い。また，染色条件による $C_E^{\#}$ は，図-4, 5 に示すようになり，硫酸ナトリウムが多いほど，硫酸が少ないほど多い。これは， $C_E^{\#}$ が染色速度と関連し，緩染になるほど増大することを示している。すなわち，染料の羊毛繊維内拡散は，初期低温染色では不十分であるため，染料は表面に過

剝析出し、付着染料となると推論される。ただし、図-6に示すように $C_E^{\#}$ が40°Cで、50°Cより減少するのは、低温のため染色の絶対値が低下したことによると解せられる。

図-3 羊毛染色物の経時変化

Dye I; 0.5% owf, Na_2SO_4 ; 30% owf, H_2SO_4 ; 3% owf, Temp; 60°C, LR; 40

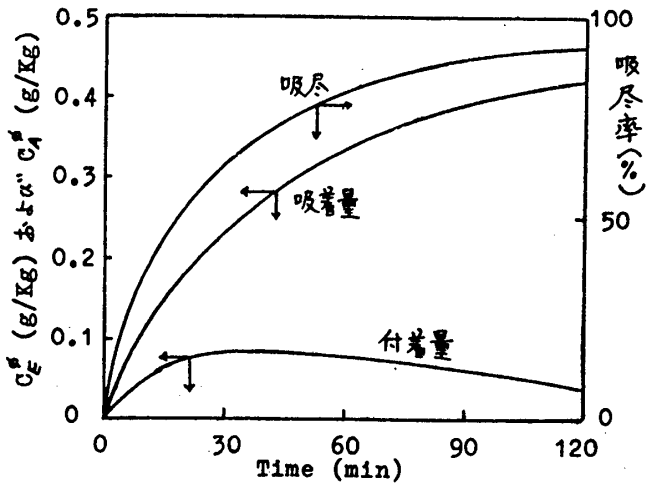


図-4 付着染料と染色条件 硫酸ナトリウムの効果

Dye I; 0.5% owf, H_2SO_4 ; 1% owf, Temp; 50°C, LR; 40, Time; 20 min.

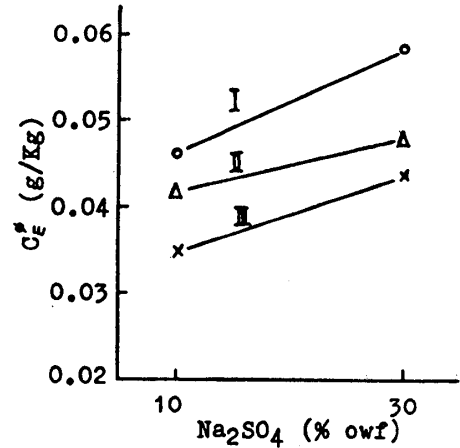


図-5 付着染料と染色条件 硫酸の効果

Dye I; 0.5% owf, Na_2SO_4 ; 30% owf, Temp; 50°C, LR; 40, Time; 20 min.

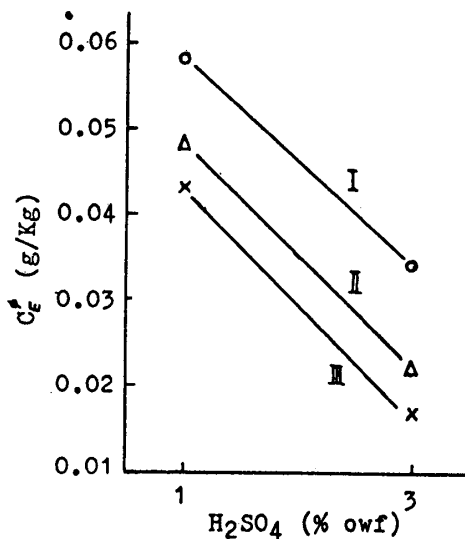
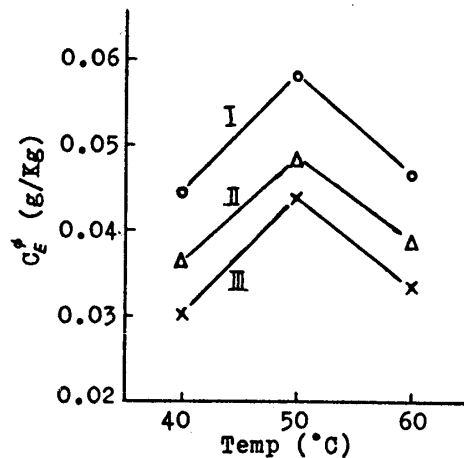


図-6 付着染料と染色条件 温度効果

Dye I; 0.5% owf, Na_2SO_4 ; 30% owf, H_2SO_4 , 1% owf, LR; 40, Time; 20 min.



羊毛上の付着染料は、図-7のような溶解性を示す。すなわち、付着染料は、水にも100%アセトンにも抽出され難く、アセトン/水 (75/25) で最大溶解することがわかる。染料ナトリウムは水に溶解するが、アセトンに不溶である。これらの結果は、付着染料が羊毛上のアミノカチオン座席にスルホン基を向けて配向した染料の集合体であることを示唆する。染料集合体は、羊毛とイオン相互作用しているため疎水化しており、水では湿潤がocこり難い。アセトンが加わると、抽出液の表面張力が低下し、溶解性が増大すると考えられる。しかし、

染料ナトリウムはアセトン不溶解であるため、アセトン/水が (75/25) を過ぎると再び溶解性は減少すると推論される。

単独染料で得られたこれらの結果は、配合染料でも同様に得られる。ただし、染料相互間には相互作用がないことを予備実験で確かめた。結果は、染料 I, II, III の C_E^* の総計について図-8 に示した。単独染料の時と同様に pH が高いほど、硫酸ナトリウムが多いほど付着染料が増大する。染色温度では、50°C が最大になる。染色結果の分散分析は、表-1 のようであり、表面付着に対して温度、硫酸、硫酸ナトリウムが危険率 1% で有意である。

図-7 羊毛上の付着染料の溶解性

Dye I; 0.5% owf, Na₂SO₄; 30% owf, H₂SO₄; 1% owf, Temp; 50°C, LR; 40, Time; 20 min.

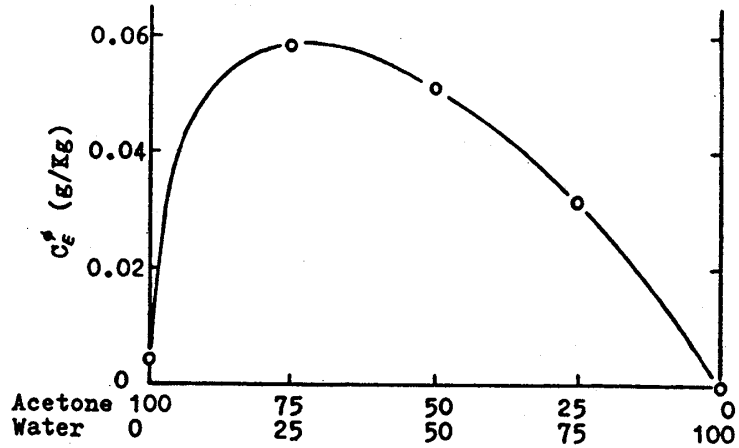


図-8 3種染料の配合染色と付着染料

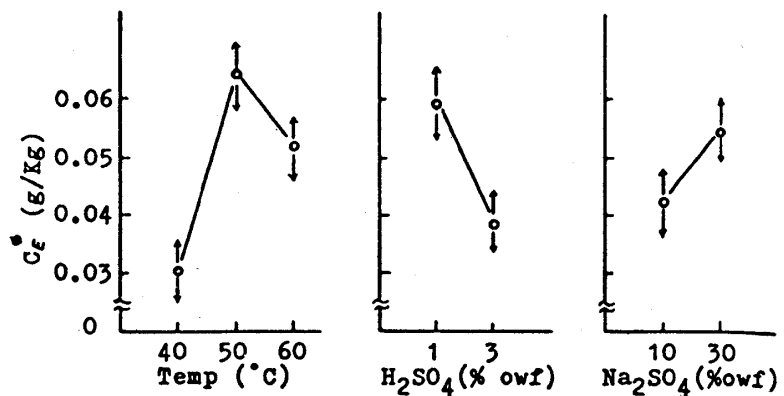


表-1 配合染色付着染料の分散分析

要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	判定
Temp.	93.2	2	46.6	46.6	**
H ₂ SO ₄	52.2	1	52.2	52.2	**
Na ₂ SO ₄	18.8	1	18.8	18.8	**
誤差・他	6.8	7	1.0	1.0	
計	171.0	11			

文献

- 1) J. K. Skelly, *Textilveredlung*, 8, 102 (1973)