

n-Alkyldimethyl-3-chloro-2-hydroxypropylammonium chlorides により カチオン化されたセルロース繊維の反応染料による染色

澤 裕子, 花岡 聖子, 甫天 正靖
(武庫川女子大学生活環境学部生活環境学科)

Dyeing the cationized cellulosic fibers with n-alkyldimethyl-3-chloro-2-hydroxypropyl ammonium chlorides with reactive dyes

Yuko Sawa, Seiko Hanaoka and Masanobu Hoten

*Department of Human Environmental Sciences,
School of Human Environmental Sciences,
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan*

The cationized cellulosic fibers with n-alkyldimethyl-3-chloro-2-hydroxypropylammonium chlorides having an alkyl group of different chain lengths were dyed with several reactive dyes under the recommendable dyeing recipe from the dyestuff producers. In practical dyeing recipe of cellulosic fiber with reactive dye the enormous amount of electrolyte (ex. sodium sulfate) is applied to promote the dye adsorption on the fiber prior to chemical reaction of fiber with dye. The cationized fibers resulted in a high level of dye-exhaustion in dyeing with reactive dyes without the addition of electrolyte. The order of the dye-exhaustion level in the cationized fibers having alkyl chain length of 1, 8 and 16 was different with each dye used. The dyed cationized fibers were superior in color fastness to the dyed original cellulosic fiber, whereas the dyed fiber C16 having alkyl chain length of 16 was considerably inferior in color fastness to light and wet rubbing.

1. 緒 言

セルロースの水酸基にアミノ基やアンモニウムイオンを含む置換基を結合させてセルロース繊維をカチオン化する研究は古くから行われ、カチオン化セルロース繊維の染色性に関する多くの報告がある^{1)~4)}。また、木綿に導入されたアンモニウムカチオンが抗菌活性を有することが Seong ら⁵⁾により明らかにされている。著者らはこの報告をもとにアンモニウムカチオンに付加されたアルキル基の鎖長を抗菌活性に対して有効とされる 12 から 18 にまで拡張したカチオン化剤を合成し、カチオン化セルロース繊維を調製して抗菌活性に対するアルキル鎖長の効果について研究を行った⁶⁾。

近年、セルロース繊維の染色の主役は直接染料から反応染料に替わった。しかし前報⁷⁾で明らかにしたとおり、セルロース繊維にカチオン化処理を施すことにより直接染料でも添加塩を要することなく濃色で堅牢な染色が可能となる。反応染料による染色の標準処方では染料と繊維の吸着を促進するために直接染料よりも多量の塩を添加することが不可欠であるが、これには加工コストが増すことや染色排水処理の負荷が大きいことなどの問題がある。そこで、本報では前報⁷⁾で得られた知見をもとに反応染料によるセルロース繊維の標準染色法を改善するひとつの方法としてセルロース繊維のカチオン化処理を行った。カチオン化セルロース繊維では塩を添加することなく濃染効果が得られるのか、またアンモ

ニウム窒素に付加されたアルキル基の鎖長の違いが染色性や堅牢性にどのように影響するのかについて調べた。

2. 実験

2.1 試料および試薬

2.1.1 繊維試料

前報⁷⁾と同様にカチオン化繊維 *CI* (trimethyl-3-chloro-2-hydroxypropylammonium chloride によるもの), *C8* (octyl-dimethyl-3-chloro-2-hydroxypropylammonium chloride によるもの) および *CI6* (hexadecyl-dimethyl-3-chloro-2-hydroxypropylammonium chloride によるもの) を供試料とした。また、染色堅牢度測定に使用したカチオン化ポリノジック織物も前報⁷⁾と同様に調製した。

2.1.2 試薬

染色助剤として硫酸ナトリウム (以下、SS と記す)、染色堅牢度試験試薬としてマルセル石鹼、酢酸、L-ヒスチジン塩酸塩、塩化ナトリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウムを使用した。いずれも前報⁷⁾と同様のものである。

2.1.3 染料

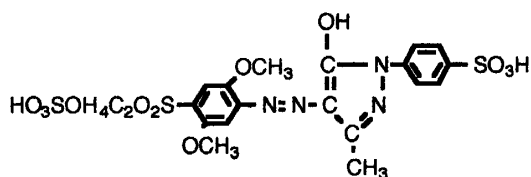
供試染料としてビニルスルホン型染料 Sumifix (住友化学)、Remazol (Hoechst) のなかから以下の10品目を選んだ。いずれも市販品を入手し、そのまま用いた。

1. C.I. Reactive Yellow 37 (Y-37)

Remazol Yellow GL, monoazo

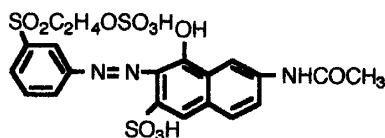
2. C.I. Reactive Yellow 17 (Y-17)

Remazol Golden Yellow G



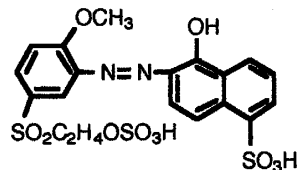
3. C.I. Reactive Orange 7 (Or-7)

Remazol Brill. Orange RR



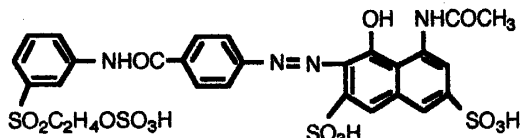
4. C.I. Reactive Red 22 (R-22)

Remazol Red B



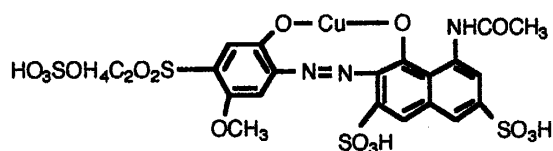
5. C.I. Reactive Red 21 (R-21)

Sumifix Brill. Red BB



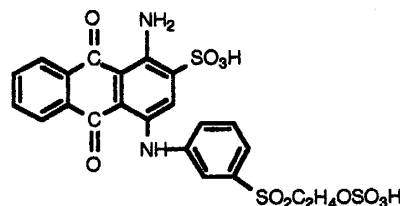
6. C.I. Reactive Violet 5 (V-5)

Remazol Brill. Violet 5R



7. C.I. Reactive Blue 19 (B-19)

Sumifix Brill. Blue R



8. C.I. Reactive Blue 77 (B-77)

Remazol Turquoise Blue, Phthalocyanine

9. C.I. Reactive Brown 16 (Br-16)

Remazol Brown 3G, monoazo

10. C.I. Reactive Black 31 (Bk-31)

Remazol Black RLN, disazo

2.2 実験方法

2.2.1 カチオン化セルロース繊維の染色

供試繊維 *C0*, *CI*, *C8*, *CI6* の反応染料 R-21 および B-19 による染色は上下振盪染色機 (上野山工機) を用い、浴比 1:100, 染料濃度 3% o.w.f., 50°C, 30 分の吸着を行った。さらに炭酸ナトリウム 20g/l を添加して 30 分染色した。なお、未処理繊維 *C0* については SS を 0-100g/l の範囲で添加した。

染色堅牢度測定のための試料布は上記と同様の条件で染色した。染色後にソーピング (弱アルカリ性洗剤; モノゲン 1g/l の溶液中で 95-100°C, 5 分) 処理を行い、ソーピングの有無について比較した。

また、初期の染料吸着過程における供試繊維間の差に関する知見を得るため染色実験を試みた。染色は上下振盪染色機を用いて浴比 1:100, 染料濃度 5.0%o.w.f. で 50°C, 30 分行った。C0 では染色開始 5 分後に 80g/l の SS を添加し、さらに 20 分後に炭酸ソーダ 20g/l を添加した。染色率は常法により分光光度計 UV-2200(島津)を用いて測定した染色後残浴の吸光度から算定した。

2.2.2 染色堅牢度試験

染色堅牢度試験は下記の 4 項目について実施した。

耐光堅牢度: JIS L-0842(1988) カーボアーク灯光に対する染色堅牢度試験方法 第 3 露光法

洗濯堅牢度: JIS L-0844(1986) 洗濯に対する染色堅牢度試験方法 A-2 法

汗堅牢度: JIS L-0848(1978) 汗に対する染色堅牢度試験方法 A 法

摩擦堅牢度: JIS L-0849(1971) 摩擦に対する染色堅牢度試験方法 II 法

2.2.3 反射率スペクトルの測定

染色試料布の反射率スペクトルは分光測色機 CM2002(ミノルタ)を用いて 400-700nm の範囲で測定した。

3. 結果と考察

3.1 カチオン化セルロース繊維の染色

未処理布 C0 とカチオン化繊維 C1, C8, C16 について反応染料に対する染色性の違いを明らかにした。

まず、反応染料 R-21 および B-19 について 2.2.1 に記した方法で染色率を測定し、SS 添加量とカチ

オン化の効果を一明らかにした。

Fig. 1. に示すように、3%o.w.f. の R-21 および B-19 の C0 に対する染色率は添加塩により 2-2.5 倍になった。そのために必要な SS 添加量は 60-80g/l であり、直接染料の場合は 30%o.w.f.(浴比 1:100 のとき 3g/l に相当)であったことに比べると格段に多い⁷⁾。カチオン化された繊維への染色率は R-21 では 100g/l, R-19 では 50g/l の SS を添加した場合よりも大きく、添加塩なしで十分な染色性が得られた。ここで用いたふたつの染料の場合は染色率の増大は C16 が最も大きく、アルキル鎖長の長いものが大きい傾向であった。標準処方による限られた染色条件での結果であるが、実用の観点からは添加塩なしに染料吸着を増進させることができ、アルキル鎖長 C8 以上では染色浴に残され廃液される染料も 3%o.w.f. の濃度レベルは 20%以下となることがわかった。さらに広い濃度範囲にわたり染色速度、染色平衡の両面からの量論的な検討が必要である。本報では実用における染色初期段階の染料吸着性に限り、カチオン化の効果とアルキル鎖長の違いによる影響について染料品目を拡張して調べた。

10 品目のビニルスルホン型反応染料による染色初期段階の染料吸着性について実験を行った。各染料についてカチオン化繊維 C1, C8 および C16 の染色量と、80g/l の SS を添加した C0 の染色量とを比較して Fig. 2. に示した。いずれの反応染料についても、C0 とカチオン化繊維との染色量の差は明白であった。カチオン化繊維のうち最大のものと繊維 C0 とを比べると、カチオン化繊維の染色量は 1.6-3 倍大きかった。さきの R-21 および B-19 の実

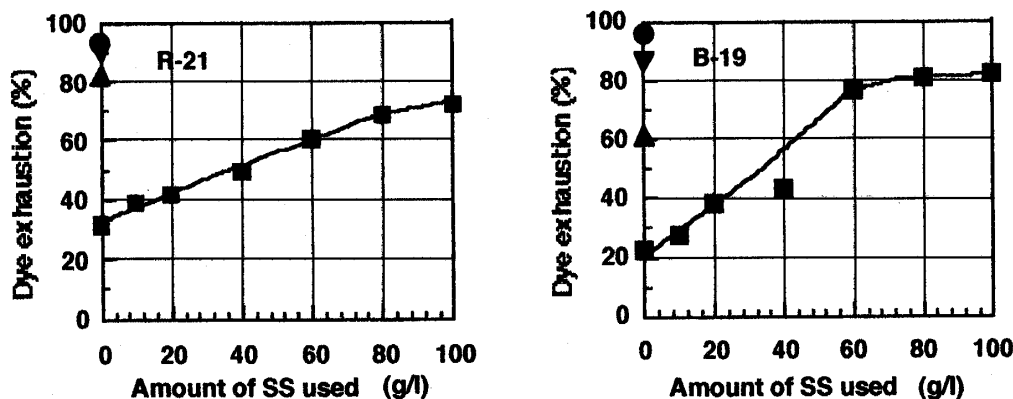


Fig. 1. Effect of alkyl chain length in cationizing agents on dye exhaustion in dyeing the cationized cellulosic fibers with reactive dyes of 3%o.w.f. and the influences of amount of sodium sulfate(SS) in the dyebath to dye exhaustion to original cellulosic fiber.

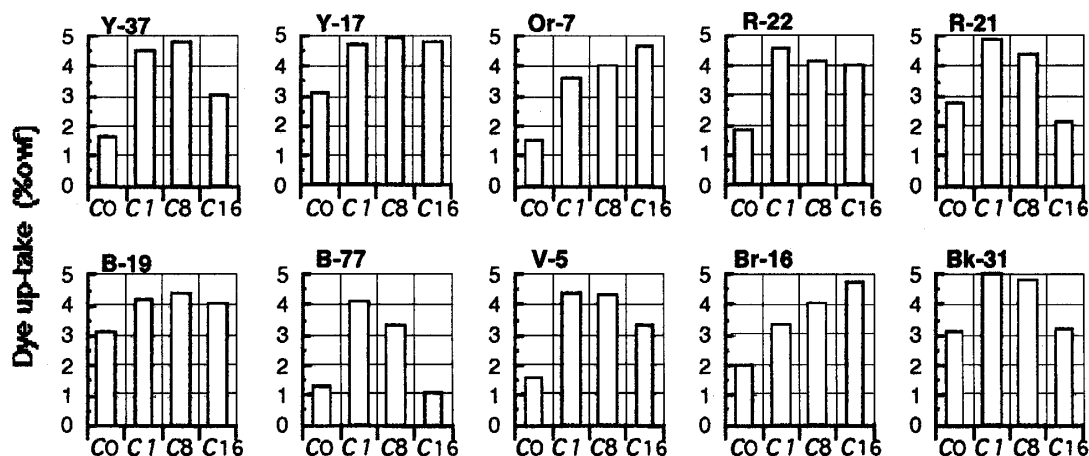


Fig. 2. Dye up-take of various dyes in dyeing for 30min at 50°C to the cationized cellulosic fibers having different alkyl chain length, of 1, 8 and 16, comparing with that to C0 by adding 80g/l of sodium sulfate into the dyebath.

験では染着率はアルキル鎖の長さの順に大きくなったが、染色初期の染料吸着に定まった大小関係は見出せなかった。Or-7, Br-16では $C1 < C8 < C16$ であったが、R-22, R-21, V-5, B-77, Bk-31では逆順であり、R-21ではさきの実験結果と異なった。Y-37やB-19ではC8が最も染着量が大きかった。また、きわめて分子が大きいフタロシアン系染料のB-77ではC16への染着が繊維C0よりも小さくなった。この結果は単に50°C, 30分の染色条件における染色過程の現象であり、期待する吸着性等を論じるにはさらに定量的な検討を必要とする。

反応染料のC1, C8, C16に対する吸着力の差違や大小関係については、ほぼ同じ分子量をもつアニ

オン染料モデルとして化学構造の明らかな酸性染料を使用して平衡染色を行い、その結果を報告した⁸⁾。

3.2 染色布の色相

R-21およびB-19による染色布の反射率スペクトルをFig. 3.に示す。両染料ともSSの添加量増加にともない、反射率は全波長にわたりほぼ同等の比率で低下して濃色化が進んだ。SS無添加で染色したC1布の反射率スペクトルは、SSを80g/l添加したC0布の場合よりも全波長にわたりさらに低下し、濃色化が進んだ。さらにアルキル鎖が長くなるほど反射率は一層低く濃色になった。C16布では両染料ともわずかな波長シフトがみられ、色相差が観察された。これらの差異は直接染料の場合に比べ

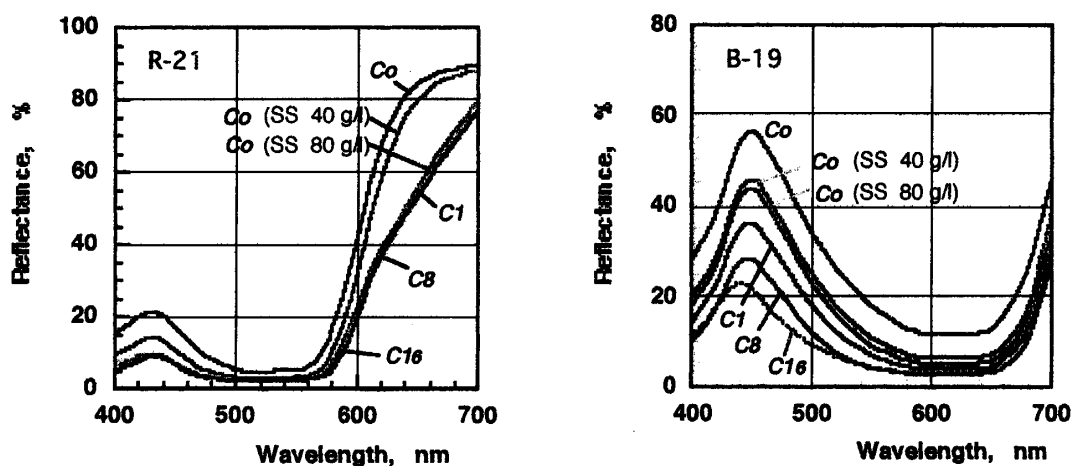


Fig. 3. Reflectance spectra of the dyed fabrics of C1, C8 and C16 with reactive dyes (R-21 and B-19) (3% o.w.f.) without sodium sulfate (SS) comparing to those of the dyed fabrics of C0 by adding SS of different concentrations.

るときわめて少なく、染色処方上で補正が可能な範囲であった。長鎖アルキルアンモニウムとの相互作用はテトラキスアゾ系の直接染料 **Direct Black 22** のように大きな共役構造を有する色素分子との間では起こりやすく、顕著な色相変化を呈した。これに比べてシンプルな色素分子からなる反応染料では、長鎖アルキルアンモニウムの作用は大きな色相変化を惹起するには至らないと考えた。

3.3 染色布の染色堅牢度

カチオン化処理されたポリノジック織物の反応染料による染色布は添加塩を要することなく実用可能な濃色化ができた。しかし、それら濃色の染色物が

実用的な染色堅牢度レベルに達しているのか、またカチオン化による反応基の減少が染色堅牢度の劣化となって顕れないか、さらに直接染料 **Direct Black 22** において顕在化した特異な相互作用が係わり染着した染料は堅牢度試験での物理的、化学的な外力に耐えることができるかなど、いずれも興味深く実用的にも注目すべき課題である。このような視点で染色堅牢度試験を行った結果を **Table 1.** にまとめた。ソーピングにより未反応の染料を除去した染色布を試験の対象にしたが、カチオン化処理の効果を知るためソーピング前の染色布についても試験を行い、両者の比較を行った。

Table 1. Color fastness of the dyed cationized cellulosic fabrics with reactive dyes

[After soaping]

The dyed fabrics with		C.I.Reactive Red 21			C.I.Reactive Blue 19				
		C0 SS used 80g/1	Cationized			C0 SS used 80g/1	Cationized		
Fastness test method	C1		C8	C16	C1		C8	C16	
Light ^{a)}		6	5	6	<3	6	6	5	<3
Washing ^{b)}	Change	4-5	5	4	4	5	5	4-5	3-4
<Method A-2>	Staining to cotton	5	5	4-5	4	5	5	5	5
	to wool	5	5	5	5	5	5	5	5
Perspiration ^{c)}	<Acid> Change	5	4-5	4-5	5	5	5	5	5
	<Method A> Staining	5	3-4	3-4	4-5	5	4-5	5	5
<Method A>	<Alkali> Change	5	3-4	4-5	5	5	5	4-5	4-5
	Staining	4-5	2-3	3	3-4	5	4-5	5	5
Rubbing ^{d)}	Staining Dry	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
<Method II >	Wet	4	3	3	1-2	3-4	3-4	3	2

[Before soaping]

The dyed fabrics with		C.I.Reactive Red 21			C.I.Reactive Blue 19				
		C0 SS used 80g/1	Cationized			C0 SS used 80g/1	Cationized		
Fastness test method	C1		C8	C16	C1		C8	C16	
Washing ^{b)}	Change	4-5	4	3-4	1-2	4-5	5	4-5	1-2
<Method A-2>	Staining to cotton	4-5	5	4-5	3-4	5	5	5	5
	to wool	5	5	5	5	5	5	5	5
Perspiration ^{c)}	<Acid> Change	5	3-4	3-4	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5
	<Method A> Staining	2-3	3-4	3-4	4-5	3-4	4-5	4-5	5
<Method A>	<Alkali> Change	4-5	4	4	3-4	5	5	5	5
	Staining	2	3-4	4	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5
Rubbing ^{d)}	Staining Dry	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
<Method II >	Wet	3	3	3	1-2	3-4	3-4	3	2

a) by Testing methods for Color fastness to carbon arc lamp light; JIS L0842(1988)

b) by Testing methods for Color fastness to washing and laundering; JIS L0844(1986)

c) by Testing methods for Color fastness to perspiration; JIS L0848(1978)

d) by Testing methods for Color fastness to rubbing; JIS L0849(1971)

耐光堅牢度は *C16* 布を除いて両染料ともに 5 級以上で優良であった。*C16* 布では 3 級未満で、染着挙動や染色布の色相には現れないが、染着状態は通常の反応染料の場合と違い不良な状態であると推察した。

洗濯堅牢度は *R-21* ではソーピング後のすべての試料において変退色および汚染ともに 4 級以上で良好であった。*B-19* では *C16* 布の変退色が 3-4 級であった。一方、ソーピング前の *C16* 布は両染料とも変退色が 1-2 級で実用に適さないレベルであった。しかし、*C1* 布や *C8* 布では *B-19* で 4-5 級が維持され、*R-21* でも *C8* 布の変退色は *C0* 布より低い程度であった。ソーピング抜きでこのレベルの堅牢度が維持できたことから、カチオン基への吸着は染料の化学結合を効果的に促進したことが推察できる。

汗堅牢度は *B-19* ではソーピング後の全試料が 4-5 級以上で良好であった。*R-21* ではカチオン化繊維の汗堅牢度は変退色、汚染ともに *C0* 布に比べて劣る傾向がみられたが、最低値でも 3-4 級以上であったので濃色としては許容できた。また、ソーピング前の *C0* 布は染料の脱着が起こるため汚染級数が低かったが、カチオン化による改善が両染料ともに認められた。濃色の堅牢度としては酸性汗でも許容範囲にあり、*B-19* はアルカリ汗でも 4-5 級を示した。アルカリ汗の汚染級数が 2-3 級であった *R-21* でもソーピングにより濃色で許容できるレベルの堅牢度を確保できた。

摩擦堅牢度では全般に *R-21* が *B-19* より劣る結果を示した。ソーピングを行ったにも拘わらず、*C1* 布、*C8* 布とも湿摩擦堅牢度は 3 級レベルであり、*C16* 布は *R-21* は 1-2 級、*B-19* では 2 級でソーピングによっても改善されなかった。

4. 総括

本研究ではアルキル鎖長が 1, 8, 16 と異なるカチオン化セルロース繊維の反応染料による染色について調べた。とくにカチオン化効果とアルキル鎖長の差から染着性への影響について考察を行った。

- 1) 市場で最も多く使用されるビニルスルホン型染料 Sumifix(住友化学), Remazol(Hoechst)から 10 品目を選び、染色初期段階の染料吸着における繊維のカチオン化効果を明らかにした。
- 2) 反応染料による染色では、染着率向上のためにきわめて多量の塩(SS)の添加が不可欠である。しかし、カチオン化繊維 *C1*, *C8*, *C16* に対する

反応染料による染色(3% o.w.f., 50°C, 30分)の結果、未処理繊維 *C0* の通常染色処方(SS50-100g/l 添加)による場合に比べて、無添加でも色濃度は顕著に濃く、染着率も上回ることが明らかになった。また、染着率はアルキル鎖長の長い繊維で大きく、明らかなカチオン化の効果が示された。

- 3) 染色初期段階の染着量は、ほとんどの染料で SS を 80g/l 添加した *C0* よりもカチオン化繊維で大きかったことから、カチオン化は染色初期の染料吸着を促進する効果が大きいことが明らかであった。しかし、アルキル鎖長の違いによる効果は明確ではなく、染着量との間に定まった関係を見出すことはできなかった。
- 4) 反応染料では直接染料の場合にみられたような *C16* 染色繊維の色相異常は観察されなかった。しかし、染着された染料分子の状態を反映するいくつかの染色堅牢度特性では顕著な劣化が見られた。このことから他の供試繊維への反応染料の染着とは異なった染着機構による染着が推察される。分子の大きいテトラキスアゾ系黒色直接染料のように、染色繊維の色相変化が明確に現れなかったのは反応染料がシンプルな色素共役系をもつ染料であるためと推察した。
- 5) 反応染料では繊維のカチオン化により染料アニオンの強固な結合を促すため *C0* 布に比べ堅牢度は明らかに改善された。ソーピング後の試料では *B-19* より堅牢度が劣る *R-21* でも濃色の堅牢度の許容値を満たしていた。但し、*C16* 布の染色試料は耐光および湿摩擦の堅牢度特性において不良であった。堅牢度に関しては長いアルキル鎖長が染着状態に悪影響を与えると推察した。

文献

- 1) Evans, G.E., Shore, J. and Stead, C.V., *J.S.D.C.*, **100**, 304-315(1984)
- 2) Lewis, D.M. and Lei, X., *Text. Chem. Colorist*, **21**, 23-28(1989)
- 3) Wu, T.S. and Chen, K.M., *J.S.D.C.*, **108**, 388-394(1992)
- 4) Kamel, M., Kamel, M.M., Youssef, B.M. and Shokry, G.M., *J.S.D.C.*, **114**, 101-104(1998)
- 5) Seong, H.S. and Ko, S.W., *J.S.D.C.*, **114**, 124-129(1998)
- 6) 澤裕子, 山林智映, 甫天正靖, 武庫川女子大紀

要(自然科学), **48**, 19-26(2000)

7) 澤裕子, 花岡聖子, 甫天正靖, 武庫川女子大紀

要(自然科学), **49**, (2001)投稿中

8) 澤裕子, 花岡聖子, 甫天正靖, 武庫川女子大紀

要(自然科学), **49**, (2001)投稿中