

# 絹の染色に関する研究(7)

—ビニルスルホン系反応染料による絹の染色性について—

皆川 基・檜村 達子

## Studies on the Dyeing of Silk (Part VII)

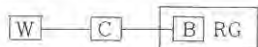
—Dyeing Affinity of Silk to Vinyl-Sulphonyl Reactive Dyes—

MOTOI MINAGAWA AND TATSUKO NARAMURA

### 序 論

絹の染色においては一般に酸性染料が多く用いられるが、このほか酸性媒染染料、反応染料、直接染料、塩基性染料、建染め染料、植物性染料などきわめて多くの染料が使用目的によって使い分けられている。しかし近年絹製品に対する鮮明な堅ろう染色が強く要望され、酸性媒染染料に代って新たに反応染料が注目されるようになってきた。

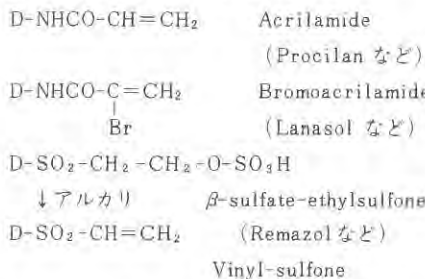
反応染料は次式に示すような構造上の特色をもち、繊維と共有結合によって固着染色する染料であり、反応形式から分類すると求核的置換反応する染料と求核的付加反応する染料とに大別される。<sup>1,2)</sup>



W: 水溶性基  
C: 発色団  
B: 接合基  
RG: 反応基

求核置換型染料としてはクロルトリアジン系染料、クロルピリミジン系染料、クロルキノキサリン系染料などがある。

また求核付加型染料としてはビニルスルホン系染料、アクリルアミド系染料などがある。

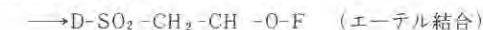
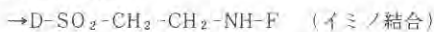
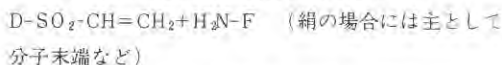
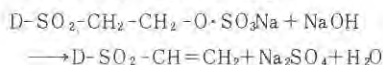


反応染料による絹(フィブロイン繊維)の染色におい

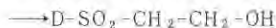
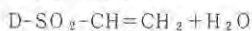
ては羊毛(ケラチン繊維)と異なり、たん白質分子中の官能基(特にシスチンの-S-S-基およびリジンなどの塩基性アミノ酸の-NH<sub>2</sub>基などが反応の対象となる)が著しく少なく、また化学反応が絹特有の微細構造に制約されるために、反応性の高いビニルスルホン系染料が適当と思われる。

ビニルスルホン基を反応基とする Remazol などの付加型反応染料は反応基としてサルフェートエチルスルホン基を有するが、染料を溶解した染浴をアルカリ性(pH 10.5-11)にすると、次式のようにビニルスルホン基を生成してフィブロイン繊維と反応し、さらにアルカリが強くなると水と反応してβ-ヒドロキシスルホン基が生成して反応しない加水分解物になる。<sup>3-8)</sup>

(フィブロイン繊維との反応)



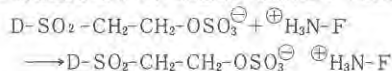
(水との反応)



(D: 染料母体, F: フィブロイン繊維)

またビニルスルホン系染料はスルホン基を有するので酸性側の染色では酸性染料の吸着機構と同様に静電結合

によって絹フィブロイン分子の末端アミノ基（羊毛ケラチン分子と異なり、アルギニン、ヒスチジン、リジンなどの塩基性アミノ酸をほとんど含まないので、側鎖アミノ基は著しく少ない）に着色し、染浴の pH の低下とともに染色量を増すが、染色物の湿潤堅ろう度が低下する<sup>3)</sup>。



そこで本研究においてはビニルスルホン系の付加型反応染料 (Remazol) を使い、縮緬の染色性におよぼす基本的な染色条件にいて検討するとともに現在最も広く用いられている酸性染料で染色した縮緬の洗たく堅ろう度についても合わせ検討を試みた。

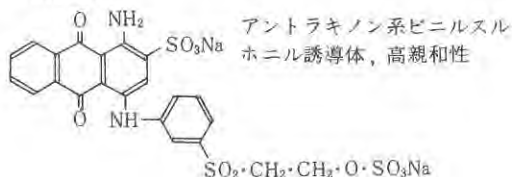
材 料

織物材料としては 600 g 付一越縮緬を使用した。

染料としては染色特性の異なる下記の 8 種類のビニルスルホン系付加型反応染料 (Remazol) と、9 種類の酸性染料を使用した。

(反応染料)

1. Remazol Yellow GGL (C.I. Reactiv Yellow 13)  
モノアゾ系ビニルスルホン誘導体, 低親和性
2. Remazol Brilliant Red 5B (C.I. Reactive Red 35)  
モノアゾ系ビニルスルホン誘導体, 中親和性
3. Remazol Turquoise Blue G (C.I. Reactive Blue 21)  
フタロシアニン系ビニルスルホン誘導体, 中親和性
4. Remazol Brilliant Yellow 7GL (—)
5. Remazol Brilliant Red BB (C.I. Reactive Red 21)  
モノアゾ系ビニルスルホン誘導体, 高親和性
6. Remazol Brilliant Violet 5R (C.I. Reactive Violet 5)  
モノアゾ (金属錯塩) 系ビニルスルホン誘導体, 高親和性
7. Remazol Brilliant Blue B (C.I. Reactive Blue 27)  
アントラキノン系ビニルスルホン誘導体, 高親和性
8. Remazol Brilliant Blue R (C.I. Reactive Blue 19)



(酸性染料)

1. Solar Rubine extra (C.I. Acid Red 14)  
モノアゾ系染料, 分子量: 502
2. Suminol Milling Yellow MR (C.I. Acid Yellow 42)  
ジスアゾ系染料, 分子量: 642
3. Erirosin Fast Green (C.I. Acid Green 25)  
アントラキノン系染料, 分子量: 622
4. Erio Violet 6BN (C.I. Acid Violet 15)  
トリアリルメタン系染料, 分子量: 659
5. Erythrosine B (C.I. Acid Red 51)  
キサントゲン系染料, 分子量: 880
6. Coomassie Blue BIS (C.I. Acid Blue 59)  
アジン系染料, 分子量: 670
7. Quinoline Yellow 4G (C.I. Acid Yellow 3)  
キノリン系染料, 分子量: 479
8. Lissamine Fast Yellow AES (C.I. Acid Orange 3)  
ニトロ系染料, 分子量: 452
9. Naphthol Green BN (C.I. Acid Green 1)  
ニトロ系染料, 分子量: 878

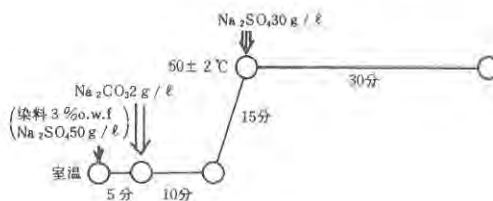
実 験 方 法

I. 精練方法

布に対して30倍量の精練液 (オレイン酸セッケン 25% o.w.f.、メタケイ酸ナトリウム 3% o.w.f.、炭酸ナトリウム 1% o.w.f.) を使い、95 ± 2℃ で90分間精練した後、さらに新しい精練液にハイドロサルファイト (2% o.w.f.) を添加し、95 ± 2℃ で60分間精練をくり返した。精練後、70℃、40℃の蒸留水で順次洗浄を行ない、残存する微量のセッケン分を除去するため、40℃の0.05%炭酸ナトリウム溶液を用いて15~20分間浸せき処理し、室温の蒸留水で十分に洗浄して試布を調製した。

II 染色方法

染色は Taiyo Incubator M-III 型 (振盪回数 100 ± 2 回/分) を使い、下記の条件で行なった。



染料：3%o.w.f.  
 硫酸ナトリウム：0～50g/l  
 炭酸ナトリウム：0～5g/l  
 染色温度：室温（15～20℃）～60±2℃  
 染色時間：60分間  
 浴比：1：40

III. 染色率ならびに染色量の測定

Digital Spectrophotometer 日立102型を用い、使用染料の極大吸収波長を求め、その波長における検量線が直線であることを確認した後、残液比色法により染色前後の吸光度を測定し、次式から染色率と1g繊維当りの染色量mgとを求めた。

$$\text{染色率 (\%)} = \frac{D - D_1}{D} \times 100$$

$$\text{染色量 (mg/g 繊維)} = C \times \frac{D - D_1}{D} \times \frac{1}{W}$$

D：染色前の染液の吸光度  
 D<sub>1</sub>：染色後の染液の吸光度  
 C：染液中の染料の量 (mg)  
 W：試布の重量 (g)

VI. 固着量の測定

25%ピリジン水溶液を用いて染色布を抽出（85±2℃ 120分間、1：40）し、上記と同様比色法により吸光度を測定し、次式により1g繊維当りの固着量(mg)を求めた。

$$\text{染料の固着量 (mg/g 繊維)} = C \times \frac{D - S - D_1}{D - D_1} \times \frac{1}{W}$$

S：ピリジン抽出液の吸光度

V. 洗たく堅ろう度

JIS L-1045に準じ、10×5cmの試験片に白布（絹布および綿布）を添付し、MC-1号機械法（Lauder-O-meterを用い、マルセルセッケン0.5%、およびモデル洗剤0.2%により、40±2℃で30分間洗浄した）に基づいて洗浄し、洗浄乾燥後試験片の変退色と添付白布の汚染の程度をそれぞれ標準灰色色票甲（変退色用グレースケール）および標準灰色色票乙（汚染用グレースケール）と比較してその堅ろう度を判定した。なおモデル洗剤としては下記の組成のものを使用した。

モデル洗剤の組成

洗 剤 成 分	配合量
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	20%
トリポリリン酸ナトリウム	30%
メタケイ酸ナトリウム	5%
CMC	1%
EDTA	2%
硫酸ナトリウム	42%

VI. 走査電子顕微鏡による観察

日本電子製JEM-100B-ASID型走査電子顕微鏡を用い、オスミウム酸で固定処理した絹布（0.5×0.5cm<sup>2</sup>）を銀接着剤により支持台に固定し、カーボン・金の二重蒸着を行ない、加速電圧10KV、70～100μAで織物の構造を観察した。

実験結果およびその考察

1. ビニルスルホン系反応染料（Remazol）の染色特性について

染色特性の異なる Remazol Yellow GGL, Remazol Turquoise Blue G, Remazol Brilliant Blue B, Remazol Brilliant Red BB, Remazol Brilliant Red 5B, Remazol Brilliant Violet 5R, Remazol Brilliant Blue R および Remazol Brilliant Yellow 7GL などの8種の求核付加型反応染料を用い、標準染色法により規定条件下で縮緬を染色し、染料の親和性が絹フィブロイン繊維への染色ならびに固着におよぼす影響についてみると、図-1のように、Remazol Yellow GGL などの低親和性の染料では一般に低い染色量を示す。また Remazol Turquoise Blue G および Remazol Brilliant Red 5B などの中親和性の染料では溶解度の高い（60g/l）Remazol Turquoise Blue G ではきわめて低い染色量を示すが、溶解度の低い（30g/l）Remazol Brilliant Red 5B では比較的高い染色量を示すことが認められる。一方 Remazol Brilliant Yellow 7GL, Remazol Brilliant Red BB, Remazol Brilliant Violet 5R, Remazol Brilliant Blue B および Remazol Brilliant Blue R などの高親和性の染料では一般に高い染色を示し、特に Remazol Brilliant Yellow 7GL および Remazol Brilliant Blue R などの溶解度の小さい（10～20g/l）染料では著しく高い染色量を示す傾向が認められる。

一方上記8種類の Remazol 染料で染色した縮緬の染料固着性についてみると、Remazol Brilliant Yellow 7GL, Remazol Brilliant Violet 5R, Remazol Brilliant Blue R および Remazol Brilliant Red 5B などの高一中親和性の溶解度の低い（10～30g/l）染料では一般に高い固着量を示し、繊維と強く結合することが認められるが、Remazol Brilliant Red BB, Remazol Brilliant Blue B, Remazol Turquoise Blue G および Remazol Brilliant Yellow GGL などの高一低親和性の溶解度の高い（60～75g/l）染料ではいずれも低い固着量を示す傾向が認められた。

このように Remazol 染料による縮緬の染色においては固着性が高く高一中親和性の溶解度の低い染料を使用するのが好ましい。一般に Remazol 染料による羊毛ケラ



染料：3% (o.w.f)  
 硫酸ナトリウム：50 g/l  
 炭酸ナトリウム：2 g/l  
 染色時間：60分間  
 染色温度：室温→60±2℃  
 液比：1:40  
 (脱着条件)  
 抽出液：25%ピリジン水溶液  
 抽出時間：120分間  
 抽出温度：85±2℃  
 液比：1:40

図-1 ビニルスルホン系染料 (Remazol) による縮緬の染色特性について

チン繊維の染色では親和性の高い染料ほど染料固着性も増すといわれているが、このような現象は繊維の官能基に基因するものと思われる。ビニルスルホン系染料の官能基に対する相対反応性の順序はシステインのチオール基-SH>末端アミノ基-NH<sub>2</sub>>ヒスチジンのイミダゾール基のイミド-NH->リジンの側鎖アミノ基-NH<sub>2</sub>>セリンの水酸基-OHであり、特にチオール基とはpH2~10の範囲で強く反応することが認められ、これらの反応は染料のビニル基へ活性水素化合物が共役付加するためと考えられている。

したがってグリシン、アラニン、セリンおよびチロシンなどの4種の特定のアミノ酸によって構成されている絹フィブロイン繊維の染色においては羊毛ケラチン繊維に比し、著しく不都合な点が多いが、主として末端アミノ基、セリンおよびチロシンの水酸基などが反応の対象になるものと思われる。

II. 標準染色法について<sup>9)</sup>

Remazol Brilliant Yellow 7GL, Remazol Brilliant Violet 5R および Remazol Brilliant Blue R などの3種の高親和性の溶解度の低い(10~20 g/l)反応染料を用い、標準染色法により規定条件下で染色し、各染色過程における縮緬の染色性についてみると、図-2のように、いずれも第1段階の染色過程の中性染浴中では比較的安定な反応性を示し、また酸性染料の場合と同様に、硫酸ナトリウムなどの中性塩を添加すると繊維に対する親和性が高まり、特にモノアゾ系金属錯塩およびアントラキノン系染料母体とする Remazol Violet 5R および Remazol Brilliant Blue R などでは染色時間が増すにつれて染色率もかなり増加する傾向が認められる。

また Remazol染料の中性染浴に炭酸ナトリウムを添加した第2段階の染色過程についてみると、絹フィブロイン繊維に対する親和性が急激に増大し、染色時間が増すにつれて高い染色率を示す傾向が認められる。しかしさらに硫酸ナトリウムを補足添加する第3段階の染色過程では、ほとんどその添加効果が認められない。

このようにビニルスルホン系反応染料 (Remazol) による縮緬の染色においては硫酸ナトリウムなどの中性塩や、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性塩の添加により、親和性が増し、染料はアルカリの存在下で絹フィブロイン繊維に共有結合などで強く固着されるが、アルカリ添加後の硫酸ナトリウムの補足添加の効果はほとんど無視できるものと思われる。

しかし Remazol 染料の構造が明らかでなく、染料母体に酸性染料、金属錯塩染料などが用いられているので、本実験においては以下標準染色法により染色を行なった。

III. 染料濃度について

Remazol Brilliant Yellow 7GL, Remazol Brilliant Violet 5R, Remazol Brilliant Blue R および Remazol Turquoise Blue G などの4種のビニルスルホン系反応染料を用い、縮緬を標準染色法により規定条件下で染色し、染浴中の染料濃度が染色量ならびに固着量におよぼす影響についてみると、図-3、図-4のように、Remazol Brilliant Yellow 7GL, Remazol Brilliant Violet 5R および Remazol Brilliant Blue R などの高親和性の染料では染料濃度が増すにつれて直線的な比例関係をもって染色量が増大するが、Remazol Turquoise Blue G などの中親和性の染料では染料濃度の増加に伴う染色量の割合が比較的低く、直線的な比例関係を示さないことが認められる。

一方 Remazol Brilliant Yellow 7GL, Remazol Brilliant Blue R および Remazol Brilliant Violet 5R な

(Remazol Brill. Yellow 7GL (Remazol Brill. Violet 5R) (Remazol Brill. Blue R)

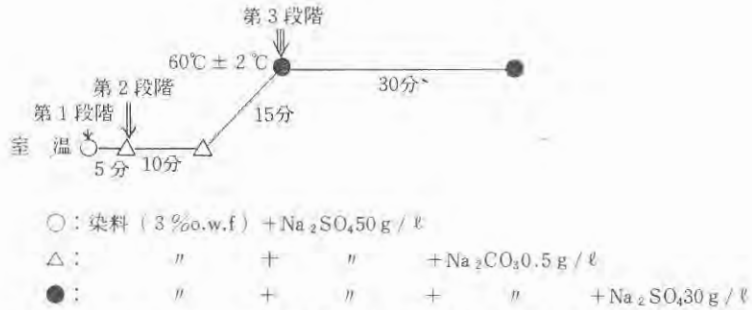
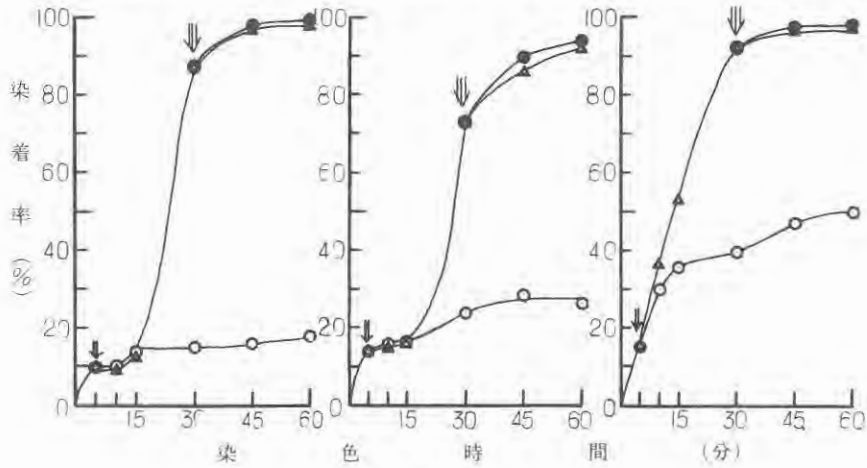


図-2 Remazol 染料による縮緬の染着率-時間曲線 (標準染色法)

どの高親和性の染料では一般に求核置換型反応染料に比し、多少低い固着量を示し、染料濃度が3%o.w.f以下では染料濃度と染料固着量との間には直線的な比例関係が認められるが、染料濃度が3%o.w.f以上の高濃度になると染着量に対する固着量の割合が減少し、特にRemazol Brilliant Yellow 7GL およびRemazol Brilliant Violet 5Rなどにその傾向が顕著に認められる。

またRemazol Turquoise Blue Gなどの中親和性の染料では高親和性の染料に比し、染着量に対する固着量の割合が極めて低く、染料濃度の増加に伴ってさらに固着量の割合が低下する傾向が認められる。

このようにRemazol染料による縮緬の染色においては染料濃度は染色する色相によって決定しなければならないが、高親和性の染料でも3%o.w.f以上の高濃度になると染料固着量が低下するので個々の染料の固着量すなわちカラーイーロードや、硫酸ナトリウムなどの中性塩添加量を増して染料固着量を増す、いわゆるビルドアップ性などを充分考慮しなければならない。

なお染料の使用量が多くなるほど同一染色時間内では

平衡に達しにくくなる傾向が認められるので、染色時間の面からも改善し得ると思われるが、実際には染色時間をできるだけ短縮し、染色法を単一化する傾向が強い。

したがって染料使用量を増してカラーイーロードを高めることはほとんどなく、個々の染料によって異なるビルドアップ性や、アルカリ性電解質による反応性および染色温度特性との組み合わせで改善されねばならないものと思われる。

#### VI. 硫酸ナトリウム濃度について

Remazol Brilliant Yellow 7GL, Remazol Brilliant Violet 5R およびRemazol Brilliant Blue Rなどの3種の高親和性の反応染料を用い、縮緬を標準染色法により規定条件下で染色し、硫酸ナトリウムの添加量が染着量ならびに固着量におよぼす影響についてみると、図-5のように、Remazol Brilliant Yellow 7GL およびRemazol Brilliant Blue Rでは硫酸ナトリウムの無添加染浴でも高い染着量を示し、染浴中の硫酸ナトリウムの添加量が増すにつれてさらにわずかながら染着量を増し、30g/l濃度前後ではほぼ平衡に達する傾向が認められる。

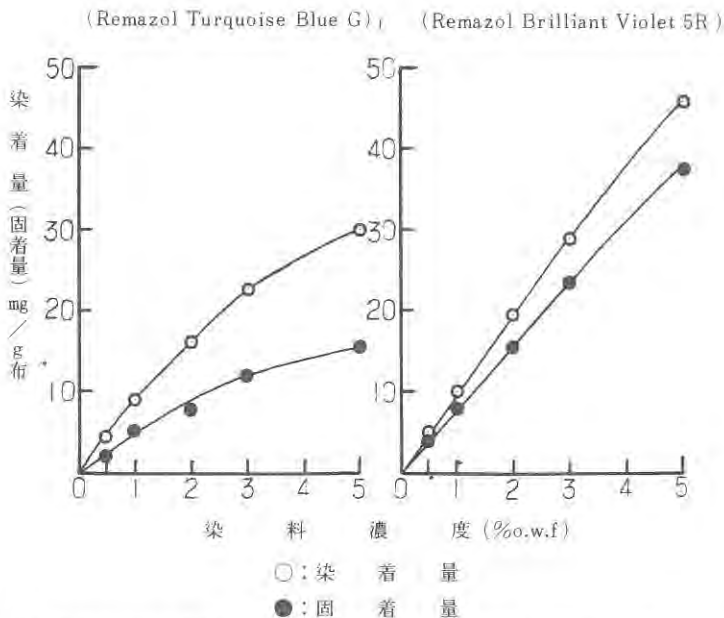


図-3 染浴中の染料濃度が縮緬の染着量ならびに固着量におよぼす影響について

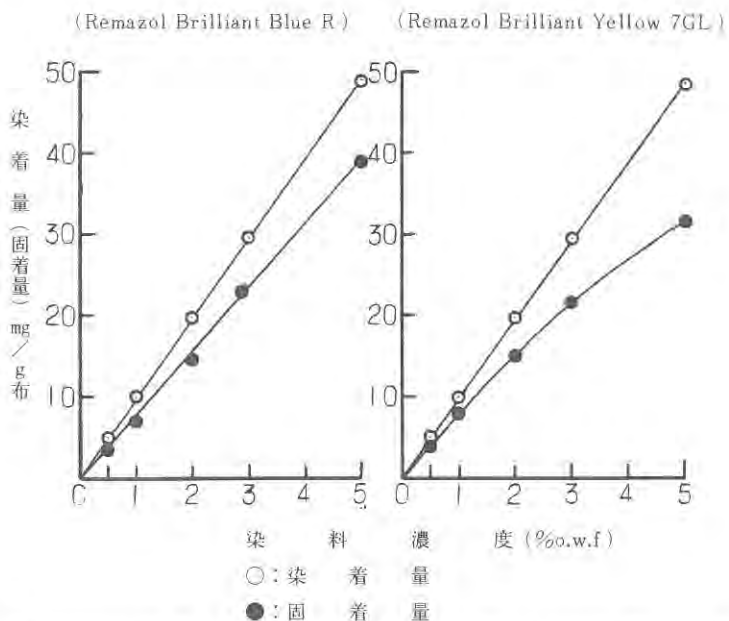


図-4 染浴中の染料濃度が縮緬の染着量ならびに固着量におよぼす影響について

しかし Remazol Brilliant Violet 5R などのモノアゾ系の高親和性染料においては硫酸ナトリウムの無添加染浴では比較的低い染着量を示すが、染浴中の硫酸ナトリウムの添加量を増すにつれて著しく染着量が増す傾向が認められる。

一方染浴中に添加する硫酸ナトリウムの濃度と染料固

着量との関係についてみると、いずれの染料においても染浴中の硫酸ナトリウムの濃度が増すにつれて染着量と同様に固着量も増加する傾向が認められる。

このように高親和性のビニルスルホン系染料による縮緬の染色においては一般に硫酸ナトリウムなどの中性塩の量を減じてカラーイーロードの低下は比較的小さいも

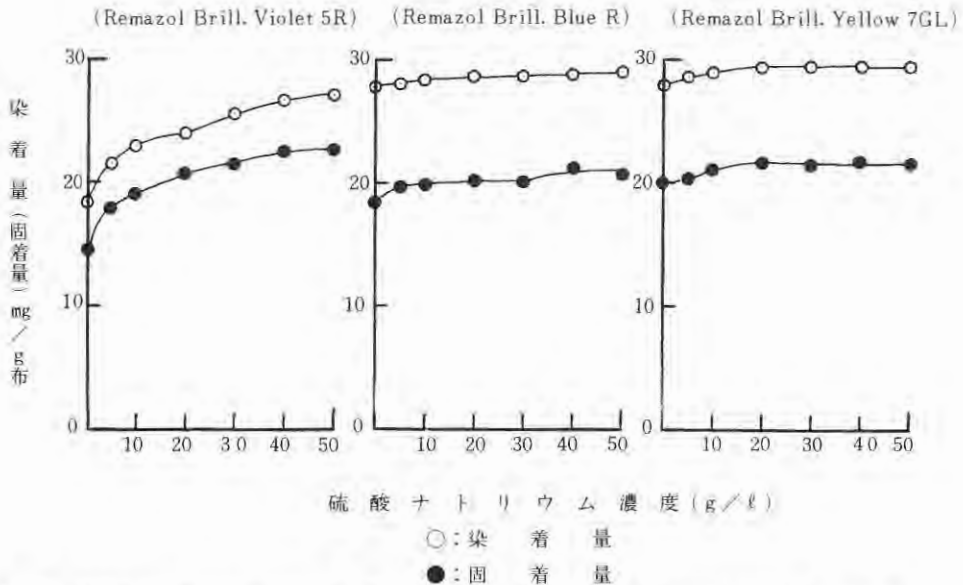


図-5 染浴中の硫酸ナトリウムの添加量が縮緬の染着量ならびに固着量におよぼす影響について

のと思われるが、一方ビルドアップ性のすぐれた染料も認められる。

#### V. アルカリ性電解質濃度について

Remazol Brilliant Yellow 7GL, Remazol Brilliant Violet 5R および Remazol Brilliant Blue R などの3種の高親和性の反応染料を用い、縮緬を標準染色法により規定条件下で染色し、炭酸ナトリウムの添加量が染着量ならびに固着量におよぼす影響についてみると、図-6のように、いずれの染料においても染浴中に添加する炭酸ナトリウムの濃度が0.3g/l前後で最も高い染着量を示し、染浴中の炭酸ナトリウムの添加量が増すにつれて染着量が低下する傾向を示し、Remazol Brilliant Yellow 7GL および Remazol Brilliant Blue R などでは比較的染着量の低下が少ないが、Remazol Brilliant Violet 5R などの高親和性のモノアゾ系ビニルスルホン染料ではその傾向が顕著に認められる。

一方染浴中に添加する炭酸ナトリウムの濃度と固着量との関係についてみると、いずれの染料においても染浴中に添加する炭酸ナトリウムの濃度を増すと、染料固着量は染着量にほぼ類似の傾向を示し、Remazol Brilliant Blue R および Remazol Brilliant Violet 5R などの染料においては染浴中への炭酸ナトリウムの添加量が0.5 g/l 前後の低濃度で最も高い固着量を示し、Remazol Brilliant Yellow 7GL および Remazol Brilliant Violet 5R では炭酸ナトリウムの添加量が0.5~1 g/l 以上の濃度でほぼ一定に達するが、Remazol Brilliant Blue

R などの高親和性のアントラキノン系ビニルスルホン染料では炭酸ナトリウムの添加量を増すにつれて染料固着量はさらに低下することが認められる。

このように Remazol 染料による縮緬の染色においては炭酸ナトリウムなどのアルカリの適量添加(0.3~0.5 g/l)により染料の親和性が著しく増し、染着量および固着量も増大するが、炭酸ナトリウムの添加量が多過ぎると染料の加水分解を不必要におこしてかえって染着量が減少することが認められる。

なおアルカリ性電解質としては炭酸ナトリウムなどの他にリン酸-3-ナトリウム、水酸化ナトリウムなども使用されるが、縮緬の染色においては染色後の風合いを考慮すると炭酸ナトリウムなどの弱アルカリ性電解質が適当と思われる。

高親和性の Remazol 染料は染色温度が低くなると多量のアルカリが必要とされるが、前記のようにアルカリの添加量には限界があるので、低温染色においては染色時間を長くしてカラーイールドを高める必要がある。

#### VI. 洗たく堅ろう度について

縮緬の染色は従来工芸的な手法によるものが多く、色相に重点がおかれ、さらに染め替えなども考慮されるので、一般に湿潤ならびに洗たく堅ろう度が低く、特に濃色染めではその傾向が顕著に認められる。

また生糸の弾性的性質をたくみに利用した一越縮緬、変り無地縮緬、駒輪子縮緬、紋輪子縮緬およびフラットクレープなどの強撚糸使用織物(Plate 1)の染色にお

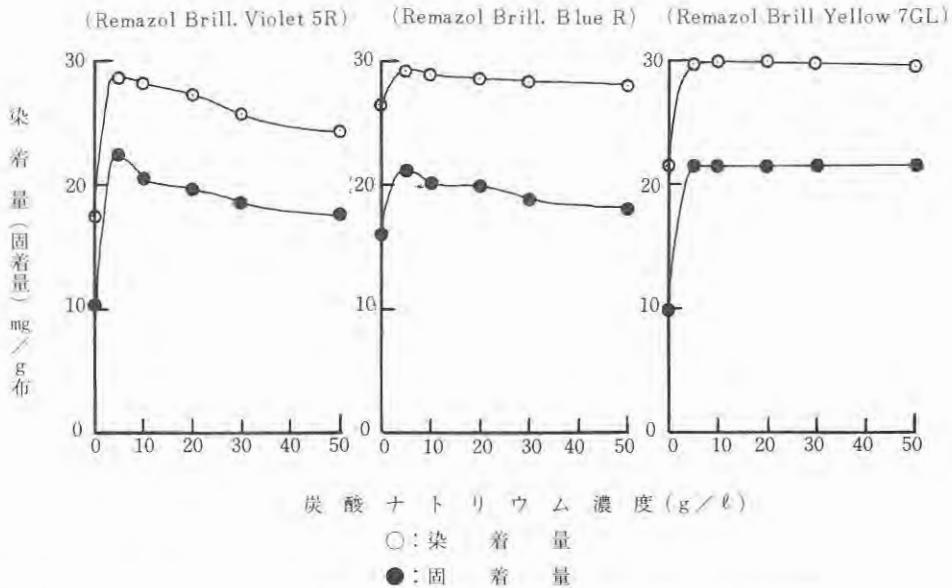


図-6 染浴中の炭酸ナトリウムの添加量が縮緬の染着量ならびに固着量におよぼす影響

いは染浴中でよ糸強撚糸の撚り戻りのためにかさ高になってたて糸の crimp が増したり、また糸密度が高いために糸の freedom が減少したりするので、他の絹織物に比し糸自体にかかる張力が大きくなって染色性の低下や、糸内部の応力むらによる染めむらなどがおこりやすいことが指摘されている。<sup>10,11)</sup>

そこでまず染色特性の異なる 8 種類のビニルスルホン系染料で染色した縮緬と、9 種類の酸性染料で染色した縮緬の洗たく堅ろう度を J I S, L-1045 に準じそれぞれ比較すると表-1, 表-2 のように、ビニルスルホン系染料では Remazol Brilliant Red BB などの溶解度の高い一部の染料を除いては変退色および汚染(絹布, 綿布)とも極めてすぐれた堅ろう度を示すことが認められる。

また現在絹の染色に最も多く使用されている酸性染料では一般に洗たく堅ろう度は著しく低く、特にジスアゾ系染料およびアジン系染料を除く他の染料ではその傾向が顕著に認められる。

一方使用した洗剤(マルセルセッケンならびにモデル合成洗剤)間の堅ろう度の差異についてみると、Remazol 染料による染色物ではあまり明確な差異は認められないが、酸性染料による染色物では染料構造により堅ろう度に差異が認められ、ジスアゾ系染料, アントラキノン系染料, トリアリルメタン系染料, アジン系染料およびニトロソ系染料では合成洗剤による洗たく堅ろう度がセッケンの場合に比し、低く判定される。

このようにビニルスルホン系の求核付加型反応染料による絹の染色においては現在広く使用されている酸性染料の場合に比し、著しく高い洗たく堅ろう度を示すこと

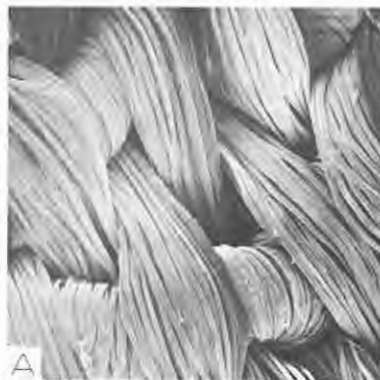






Plate I. 強撚糸を使用した絹織物

- A. 一越縮緬
- B. 変り無地縮緬
- C. 駒輪子縮緬
- D. 紋輪子縮緬
- E. フラットクレープ  
(走査電子顕微鏡)

が認められ、ビニルスルホン系染料の多くが他の反応染料にない抜染性すなわちロンガリットCなどで白抜し得ることなどを考慮するならば和服地の染色分野への応用も十分に期待される。

### 総 括

本研究では洗たく堅ろう度、湿潤堅ろう度が高く、鮮明な色相を特徴とする求核付加型反応染料のRemazol染料(ビニルスルホン系染料)を用いて絹フィブロイン

表-1 Remazol染料で染色した縮緬の洗たく堅ろう度

染 料	洗剤の種類	変退色	汚 染	
			絹 布	綿 布
Remazol Yellow GGL	セッケン	5 級	5 級	5 級
	合成洗剤	5	5	5
Remazol Brill. Red 5B	セッケン	4~5	5	4~5
	合成洗剤	4~5	5	5
Remazol Turquoise Blue G	セッケン	4~5	5	5
	合成洗剤	4~5	5	5
Remazol Brill. Yellow 7GL	セッケン	5	5	5
	合成洗剤	5	5	5
Remazol Brill. Red BB	セッケン	4~5	4~5	5
	合成洗剤	4~5	5	4~5
Remazol Brill. Violet 5R	セッケン	5	5	4~5
	合成洗剤	5	5	4~5
Remazol Brill. Blue B	セッケン	4~5	5	5
	合成洗剤	4~5	5	5
Remazol Brill. Blue R	セッケン	4~5	5	5
	合成洗剤	4~5	4~5	5

表-2 酸性染料で染色した縮緬の洗たく堅ろう度

染料	洗剤の種類	変退色	汚 染	
			絹 布	綿 布
Solar Rubine extra	セッケン	1 級	2 級	1 級
	合成洗剤	1	2	1
Suminol Mill. Yellow MR	セッケン	3	1	2
	合成洗剤	3	1	1
Eriosin Fast Green	セッケン	2	1	2
	合成洗剤	2	1	1
Erio Violet 6 BN	セッケン	1	2	4~5
	合成洗剤	2	1	4
Erythrosine B	セッケン	1	1	2
	合成洗剤	1	1	1
Coomassie Blue BIS	セッケン	3	3	4~5
	合成洗剤	3	2	4
Quinoline Yellow 4G	セッケン	1	2	2
	合成洗剤	1	2	1
Lissamine Fast Yellow AES	セッケン	1	2	4~5
	合成洗剤	1	1	4
Naphtol Green BN	セッケン	1	3	2
	合成洗剤	1	3	1

繊維を染色し、標準染色法における染色性について検討するとともに、J I S L-1045に準じ染色布の洗たく堅ろう度についてもあわせ検討を行なった。

1) ビニルスルホン系反応染料 (Remazol 染料) による絹の染色においては溶解度の小さい (10~30g/ℓ) 高-中親和性の染料を用いると、一般に高い染着量および固着量を示すことが認められる。

(2) 染浴中の染料濃度は染色する色相によって決定しなければならないが、高親和性のビニルスルホン系反応染料でも3%o.w.f.以上の高濃度になると染料の固着量が低下するので、個々の染料の色力や、ビルドアップ性を十分に考慮しなければならない。

(3) ビニルスルホン系反応染料による絹フィブロイン繊維の染色においては染浴中の硫酸ナトリウムの濃度が増すにつれて染着量ならびに固着量も増加するが、高親和性の染料では一般に硫酸ナトリウムの添加量がある程度減じてもカラーイーロードの低下は比較的少なく、アルカリ添加後の硫酸ナトリウムの補足効果はほとんど無視できるものと思われる。

(4) ビニルスルホン系反応染料による絹フィブロイン繊維の染色においては炭酸ナトリウムなどのアルカリ性電解質の適量 (0.3~0.5g/ℓ) 使用により、染料の親和性が著しく増し、染着量ならびに固着量が增大するが、炭酸ナトリウムの添加量が多すぎると染料の加水分解を

不必要にひきおこし、染着量が減少する。

(5) ビニルスルホン系反応染料による絹の染色布においては現在最も広く使用されている酸性染料の場合に比し、著しく高い洗たく堅ろう度を示すことが認められる。またビニルスルホン系染料は他の反応染料にない抜染性などを有するので、このような点を考慮するならば縮緬などの絹織物の染色分野への応用も十分に期待される。

文 献

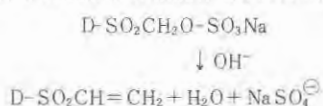
- (1) W.F.Beech: Fibre-Reactive Dyes., 251 (1970)
- (2) C.L.Bird, W.S.Boston: The Theory of Coloration of Textiles, 329 (1975)
- (3) 日本学術振興会染色加工第120委員会編: 新染色加工講座(4), 154 (1971)
- (4) A.N.Derbyshire, G.R.Tristram: J. Soc.Dyers Col., 81, 584 (1965)
- (5) 黒木宣彦: 繊維加工, 20, 939 (1968)
- (6) J. Shore: J. Soc. Dyers col., 84, 408, 413, 545 (1968)
- (7) J. Shore: J. Soc. Dyers Col., 85, 14 (1969)
- (8) F.Osterloh: Melliand Textilbre., 49, 1444 (1968)
- (9) ヘキストジャパン編: 技術資料, J-016 (1971)
- (10) 皆川 基: 大阪市立大学家政学部紀要, 19, 49 (1972)
- (11) 皆川 基: 染色工業, 22, 69 (1974)

### Summary

The reactive dyes being totally dependent on the reactive groups for their function of exhaustion on fibers, are much released from the structural restrictions as a chromogen molecule, and as a result a wide variety of dyes having distinctive color is available. Also it is said to be superior in wet fastness properties.

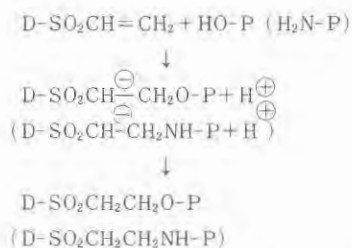
Reactive dyes may be broadly classified according to their reactive groups, into substitution mechanism reactive dyes, such as, chlorotriazine derivatives, chlorpyrimidine derivatives, chloroquinoxaline derivatives and chloropyridazone derivatives, and addition mechanism reactive dyes, such as, vinyl sulphone derivatives and acrylamide derivatives.

Vinyl sulphone dyes, such as, Remazol are available as a sulphate ethyl sulphone dyes. The ester type is activated by the desorption reaction of alkali and becomes a vinyl type, and is followed by a conjugated addition.

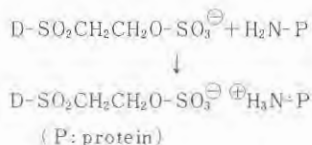


Vinyl sulphone dyes react strongly with the thiol group (-SH) of cysteine within a pH range of 2-10. In weak acids they also react with the terminal amino group of proteins, the imidazole group (-NH-) of histidine, the side chain amino group (-NH<sub>2</sub>) of lysine, the hydroxide group (-OH) of serine or tyrosine, however, not so strongly as with the thiol group. These reactions are thought to be due to the conjugated addition of active hydrogen compound to the vinyl group. Therefore, since silk fibers, unlike wool fibers, contain practically no thiol group, the existence of terminal amino group and hydroxide group is of importance.

Several theories have been advanced as to the mechanism of the reaction between the vinyl sulphone dyes and protein fibers.



In the acidic reaction, an ionic bond similar to the adsorption of acid dyes to protein fibers may be considered.



In the dyeing of silk by Remazol dyes, a covalent bond is formed in the alkaline side, between the dye and the fiber, however, it is necessary to select a dye which has reactive group and chromophore suited to the chemical structure of silk protein.

In the present study, addition mechanism reactive dyes, such as, Remazol were used to investigate the fundamental dyeing conditions which influence the dyeing affinity of crape, and also the color fastness to washing of the dyed material.

1) In the dyeing of silk by vinyl sulphone dyes, a high degree of color fixing is generally noted, when dyes with a low solubility and with a high to medium chemical affinity are used.

2) In the high affinity vinyl sulphone dyes, the color yield diminishes comparatively little, even if the amo-

unt of sodium sulfate is decreased to a certain extent. The effect of the supplementary addition of sodium sulfate after the addition of alkali is negligible.

3) In the dyeing of silk by vinyl sulphone dyes, the addition of alkali, such as, sodium carbonate in proper amounts (0.3-0.5g/l) markedly increases dye affinity. It also increases exhaustion and fixing, however, when the amount of sodium carbonate exceeds the proper amount, an unnecessary hydrolysis of the dyes occurs and decreases the exhaustion.

4) Although, the dye concentration is determined by the color concentration is raised to over 3%, the fixing decreases. Consequently, the color concentration and build-up of the individual dye must be taken into consideration. As the amount of dye used increases, equilibrium cannot be reached within the same length of time. Consequently, actually, there is a tendency to shorten the dyeing time and to unify the dyeing method. Therefore, it is better to improve color yield not by increasing the amount of the dye, but by combining the different build-up properties of various dyes, reactivity due to alkaline electrolytes and specificity of dyeing temperature.

5) Silk materials dyed with vinyl sulphone dyes exhibit a stronger color fastness to washing than materials dyed by acid dyes, which are most widely used at present. Also, since vinyl sulphone dyes possess the property of discharge printing, there is every possibility that they may be used advantageously in the dyeing of crepe.