アゾ系分散染料によるポリ乳酸染色布の光変退色挙動

群馬県繊維工業試験場 茂木貴美代・中村 敬・久保川博夫・小松秀和

Light Fastness of Azo Disperse Dyes on Polylactide Fabrics

Kimiyo Mogi, Takashi Nakamura, Hiroh Kubokawa and Hidekazu Komatsu

Textile Research Institute of Gunma Prefecture, 5-46-1 Aioi-cho, Kiryu-shi 376-0011 Japan

Abstract: The photofading behaviors of azo disperse dyes on polylactide fabrics were investigated. The fabrics were dyed with 1% owf of 12 commercial dyes, whose chemical structures are known. When they were exposed to a carbon arc light source, their discoloration increased with increase in exposure time. The photofading behavior was proved to be correlated with the chemical structures. The dyes containing cyanoethyl or acetoxyethyl group as 4'-substituent, Disperse Red 50, Red 82 and Orange 30, showed high light fastness. Cyano or chloro group showed a positive effect on the light fastness, and methyl group did a negative one. The samples of Disperse Red 50 and Red 82 showed the highest light fastness grades, 4.19 and 4.00, respectively. Their light fastness depended on the amount of sorbed dye, and a deeper color fabric tended to have a higher light fastness than a paler color one. The light fastness of the fabric dyed with 0.01% owf of Disperse Red 50 was ca. 4 grade lower than that of 2% owf. The sample of Disperse Red 82 showed a similar dependence on the amount of sorbed dye, but the light fastness was not so strong in comparison with Disperse Red 50.

(Received 19 February, 2001; Accepted 18 April, 2001)

1. 緒 言

ポリ乳酸は澱粉等のグルコース含有化合物を素原料とする非石油系樹脂であり、生分解性を有するとともにコンポスト化が可能であることから、循環社会対応型の高分子材料として近年注目を集めている。この樹脂を熔融紡糸して得られるポリ乳酸繊維は、ポリエステルやナイロンに近い繊維物性を持ち、これまでの医療・環境保護用途といった特殊用途だけでなく、衣料分野も含めた汎用素材としての展開が期待されている[1-5]。

衣料等への用途展開を目指すには、他素材で行われている様々な加工技術の適用性の検討が必要であるが[6]、その中で最も重要な加工技術として染色加工がある。現在のところ、ポリ乳酸繊維はポリエステル用の分散染料で染色されており、その消費科学的性能についても実用レベルでは評価が進められている。しかし、基礎的検討に関しては、あまり試みられた例がない。

そこで本研究では、化学構造が既知の 12 種類のアゾ系分散染料を用いてポリ乳酸布を染色し、それらの光変退色挙動について詳細な検討を行った。そして、変退色挙動の速度論解析の結果と染料の化学構造との相関性について考察を試みた。

2. 実 験

2.1 供試布、染料および試薬

ポリ乳酸布は、カネボウ合繊(株)のラクトロンから平織物を製織して用いた。経糸は 83 3dtex t24 の双糸(上撚り Z460T/m, 下撚り S490T/m), 密度 37 本/cm, 緯糸は 166.7dtex t48 の無撚糸, 密度 24 本/cm であった。

使用したアゾ系分散染料は、構造既知の市販染料 12 種とした。表 1 にそれらの分子構造と商品名, CI name をまとめた。染色布の洗浄には非イオン系界面活性剤ソーバー NF (モーリン化学(株))を用いた。その他の試薬として酢酸(国産化学(株)特級)を用いた。

2.2 試料の調製

ポリ乳酸布の染色は、回転ポット式染色試験機 MINI-COLOUR (テクサム技研(株))を用いて行った。試料布は約 9×110cm に裁断して重量を測定し(約 10g), 蒸留水に浸して軽く絞った後に、染色液とともにポットに装着した。染色液は、後述の量の染料と酢酸を 1g/L の濃度で含有し、浴比 1:20 となるように調整した。染色温度は、50℃で 5 分保持した後、20 分で 100℃まで昇温して 60 分間保持した。染色終了後は水洗し、その後にソーバー NF 2g/L 水溶液中で 60℃、10 分間の洗浄を行い、表面に付着した余分な染料を除去した。さらに水洗、脱水、乾燥を行い試料と

Table 1 Functional groups in structures, commercial names and CI names of azo dyes.

Dye No.	X ₁	X ₂	Y	R ₁	R ₂	Commercial name	CI name
1	H	H	H	H	C ₆ H ₅	Seriline Orange 5R 300	Disperse Orange 1
2	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	Foron Brill. Orange ERL 200	Disperse Orange 25
3	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	Cibacet Red 2GNN	Disperse Red 17
4	Cl	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	Serisol Fast Crimson BD 150	Disperse Red 13
5	Cl	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	Foron Scarlet E2GFL 150	Disperse Red 50
6	Cl	H	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	Intrasil Orange H-2GFS	Disperse Orange 44
7	Cl	H	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	Foron Scarlet S-3GFL	Disperse Red 54
8	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	Intrasil Red MG	Disperse Red 65
9	Cl	Cl	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	Seriline Yellow Brown R-LS 150	Disperse Orange 30
10	Cl	Cl	Cl	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	Seriline Red Brown R-FS 150	Disperse Brown 1
11	CN	H	H	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	Seriline Red 3B-LS	Disperse Red 82
12	CN	H	CH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	Seriline Rubine 2B-LS 150	Disperse Violet 33

した。

2.3 光変退色挙動の評価方法

試料の光変退色の促進試験は、カーボンアーク灯光耐光試験機（スガ試験機製）を用い、JIS L 0842[7]に準拠して行った。試験片は40×35mmの大きさとし、ブルースケール1～6級の標準退色時間に合わせて、2, 4, 8, 16, 32 および 64 時間の照射を行った。照射後は試験片を一日以上暗所に放置した。

試料の測色は、分光測色計（ミノルタ製）を用い、10°視野、D65光源、波長範囲400-700nmの条件で行った。露光による変退色は、ISO 105-A05[8]に規定される変退色等級値GS_cを用いて評価した。耐光堅ろう度は、寺主らの方法[9]を参考にして、変退色量から以下のように求めた。

露光による変退色量ΔGS_c（ΔGS_c=5-GS_c）が露光時間tのべき乗根に比例すると仮定するならば、GS_cは式1のように表される。

$$GS_c = 5 - at^{1/n} \quad (1)$$

ここで、aおよびnは定数である。

耐光堅ろう度は、試料が変退色4級（GS_c=4）相当の標準退色に達するまでに要する露光時間t_{4g}（t_{4g}=(1/a)ⁿ）を、ブルースケール各級のそれらと比べることで評価される。本実験における露光条件では、ブルースケールが規定する各耐光等級Nと標準退色までに要する露光時間t_{4g}との関係が、t_{4g}=2^Nであることから、ブルースケールの変退色は次式で表される。

$$GS_c = 5 - 0.5^{0.5Nt^{1/2}} \quad (2)$$

式2に、GS_c=4、t=t_{4g}を代入すると、耐光等級Nを表す式3が求められる。

$$N = n \ln a / \ln 0.5 \quad (3)$$

この式3により、実測されたΔGS_c（=5-GS_c）を式1に当てはめて得られるaおよびnから、耐光等級値Nを求めた。

3. 結果と考察

3.1 染色した試料の染色濃度

実用染色では濃度を表す指標として染料使用量(%owf)が常用されるため、今回の試料調整では、染料使用量を1%owfに統一した。一方、光変退色性は、同一染料による染色布でも染色濃度によって異なることが一般的に知られている。そこで、試料の染色濃度をISO 105-A06のΔL値[10]とKubelka-Munkの式によるK/S値(K/S=(1-R)²/2R、K: 吸光係数、S: 散乱係数、R: 表面反射率)で評価した。それらの結果を表2に示す。

ISO 105-A06ではΔLが±0.5以内のとき、1/l標準濃度であると規定している。ΔLは正の場合には1/l標準濃度

Table 2 Color concentration of the dyed polylactide fabrics. (1%owf)

Dye No.	ΔL	K/S
1	1.08	12.39
2	-3.28	17.40
3	3.52	12.21
4	-3.38	19.85
5	-4.35	21.53
6	12.04	5.71
7	-3.47	19.67
8	-2.78	18.39
9	0.12	15.57
10	-0.99	15.79
11	-2.95	20.66
12	2.69	12.28

Fig. 1 Photofading of the azo disperse dyes on polylactide fabrics. Dye 4 (◆), Dye 5 (▲), Dye 6 (□), Dye 7 (○)

より淡色であり、負の場合はそれより濃色であることを示し、K/S 値と負の相関がある。また K/S 値は、理論的には染着量と比例関係にある。

今回の試料は、Dye 6 が他と比べて低濃度であったことを除き、染色濃度に極端な違いはなく、いずれも 1/1 標準濃度に近いことが確認された。そこで、これらの試料をそのまま光変退色挙動の評価に供した。

3.2 光変退色挙動と染料構造との相関性

カップリング成分 4 位のアミノ基の置換基(R1, R2)のみが異なる Dye 4, 5, 6 および 7 の 4 種類の染料で染色した試料について、得られた光変退色挙動の結果を図 1 に示す。図中の曲線は、前述の式 1 を用いて回帰計算を行ったものである。

この図から、最も光変退色が遅延される、言い換えれば耐光性に優れる試料は Dye 5 の試料であることが分かる。Dye 7 の試料は Dye 5 の結果に近い挙動を示すが、8 時間以降の結果をみると、変退色は Dye 5 より若干進んでいることが分かる。他の 2 試料、Dye 4 および 6 は非常に速い光変退色を示し、特に Dye 6 は 2 時間という短い照射で 4 級を下回った。

J. F. Dowson ら[11]は、アゾ系分散染料で染色したポリエステル繊維の耐光堅ろう性に関して、4 位のアミノ基の置換基として存在するアセトキシエチル基やシアノエチル基が耐光堅ろう性を向上させると報告している。今回の結果でも、シアノエチル基 1 個を有する Dye 5 と、さらにアセトキシエチル基をも有する Dye 7 の試料が、それを持たない Dye 4 より高い耐光性を示した。これらの結果は、彼らの報告と一致している。しかし、シアノエチル基 2 個を有する Dye 6 の結果は、最も速い変退色を示しており、この報告のポリエステル繊維に関する知見とは一致していない。Dye 6 の試料に関しては、染色濃度が他の試料より低かったことが影響している可能性があるが、その詳細は現在のところ不明である。

次に、4 位のアミノ基は同一でジアゾ成分の置換基が異

Fig. 2 Photofading of the azo disperse dyes on polylactide fabrics. Dye 2 (○), Dye 5 (▲), and Dye 8 (■)

なる Dye 2, Dye 5 および Dye 8 の試料について、光変退色挙動の結果を図 2 に示す。この図から、Dye 2 と Dye 8 の試料の変退色は、Dye 5 の結果に比べてかなり速く進行することが分かる。檜原[12]は、アゾ系染料のベンゼン環に塩素原子やシアノ基のような電子吸引性の置換基が結合すると、窒素原子の電子密度が低下し、耐光堅ろう度が向上することを報告している。塩素 1 個を置換基として有する Dye 5 の試料が Dye 2 よりも高い耐光性を示した結果は、この知見と一致する。また、Dye 8 の結果については、6 位のメチル基の電子供与性が塩素の効果を緩和したため、Dye 2 よりわずかに高い耐光性に留まったと推測される。

図 3 に Dye 3, 4, 11, 12 の試料について光変退色挙動を示す。Dye 3 および 4 は 4 位のアミノ基が同一であり、Dye 3 は 6 位にメチル基、Dye 4 は 2 位に塩素が置換している。これらの結果でも、上述と同様に、電子吸引性の塩素を有する Dye 4 の方が電子供与性のメチル基を有する Dye 3 よりも高い耐光性を示していた。この 2 染料は、他の染料に比べて非常に速い光変退色挙動を示した。詳細については分からないが、4 位のアミノ基に存在するヒドロキシエチル基の影響が大きいのではないかと推測している。Dye 11 および 12 は 4 位のアミノ基が同一であり、Dye 11 は 2 位にシアノ基、Dye 12 は 2 位にシアノ基と 6 位にメチル基が結合している。これらの比較からも、メチル基が結合している Dye 12 の試料の方が、若干速い光変退色を示すことが分かる。しかし、2 位の置換基が塩素であった Dye 4 と Dye 3 ほどの顕著な差が見られなかった。これについては、アミノ基が異なるので断定はできないが、シアノ基の誘起効果がハロゲン原子より大きいのではないかと推測している。

次に、Dye 1, 9 および 10 の試料について、光変退色挙動を図 4 に示す。Dye 9 は 2, 6 位に、Dye 10 は 2, 6 位および 6 位に塩素原子を置換基として有している。Dye 10 は Dye 9 より多くの塩素をもっているにもかかわらず、明らかに耐光性が劣っている。その原因としては、4 位のアミ

Fig. 3 Photofading of the azo disperse dyes on polylactide fabrics. Dye 3 (△), Dye 4 (○), Dye 11 (■), and Dye 12 (◆)

Fig. 4 Photofading of the azo disperse dyes on polylactide fabrics. Dye 1 (●), Dye 9 (▲), and Dye 10 (■)

ノ基に存在する2個のヒドロキシエチル基の影響が大きいと思われる。Dye 3 および 4 の結果と同様に、ヒドロキシエチル基は光変退色反応を促進することが推測され、3 個の塩素原子による耐光性の向上効果が引き下げられたものと考えられる。Dye 1 は 4 位のアミノ基にフェニル基を有しているが、その光変退色挙動は Dye 10 とほぼ同等であった。

以上の 12 試料の光退色挙動について、前述の式 1 および 3 を用いて解析した結果を、まとめて表 3 に示す。この表では、 n , a および N の他に、相関係数 r^2 を示している。いずれの染料についても高い相関係数が得られ、式 1 によって光変退色挙動がよく表されることが分かった。Dye 1, 3 および 4 はアセテート用染料であるが、ポリ乳酸繊維上での耐光堅ろう度は特に低い値となった。また Dye 6 については、ポリエステルにおける耐光堅ろう度は 7 級と極めて良好な耐光性を示すことが知られているが[12]、これも低い値であった。この染料に関しては、その原因のひとつとして、前述したように染色濃度が低かったことが影響していると思われる。

Table 3 Analysis of the photofading and the light fastness on polylactide fabrics.

Dye No.	n	a	r^2	N
1	1.17	0.17	0.960	3.04
2	1.18	0.17	0.967	3.02
3	1.24	0.5	0.974	1.29
4	1.19	0.23	0.983	2.50
5	0.91	0.04	0.995	4.19
6	2.15	0.74	0.958	1.05
7	1.04	0.08	0.991	3.83
8	1.24	0.18	0.967	3.09
9	1.02	0.07	0.985	3.88
10	1.34	0.21	0.971	3.02
11	0.79	0.03	0.970	4.00
12	1.08	0.11	0.985	3.47

また表 3 において、耐光堅ろう度 4 級を満たすものは Dye 5 と Dye 11 のみであった。一般に衣料用途で要求される耐光堅ろう度は 3 級以上であり、一部の試料を除いては、その基準をクリアしているものの、ポリエステル繊維での一般的知見と比較すると、かなり低いレベルに留まったと言える。染色布における染料の光分解は、基質である繊維自体の光吸収の影響も大きく受けることから[13]、繊維の構造的特性の違いに起因している可能性も考えられ、これについても、今後検討する必要があると思われる。

3.3 光変退色挙動の染色濃度依存性

良好な耐光堅ろう性を示した Dye 5 および 11 について、光変退色挙動の染色濃度依存性を検討した。各染料について、使用量を 0.01 から 2%owf まで 6 段階に変化させて試料を調製し、それらについて得られた光変退色挙動を図 5 および 6 に示す。これらの結果から、Dye 11 では染料使用量が異なっても光変退色挙動はそれほど大きく変わらないのに対し、Dye 5 の場合には使用量の低下に伴って光変退色が促進されることが分かる。

さらに、式 3 を用いて、それぞれの染料の各濃度における耐光堅ろう度を求め、K/S 値に対してプロットすると図 7 が得られた。Dye 5 と Dye 11 の試料の耐光堅ろう度の染色濃度依存性には著しい相違があり、Dye 5 は高濃度領域では Dye 11 より優れた耐光性を示すにもかかわらず、低濃度領域では Dye 11 に劣る結果となった。Dye 5 の低濃度領域の耐光堅ろう度は、高濃度領域と比べて 4 級程度も低下していた。

染色布の耐光性に関しては、淡色なほど堅ろう度が低下することが一般的に知られている[14]。図 7 の結果でも染色濃度と耐光堅ろう度には正の相関が認められ、ポリ乳酸繊維の場合でも一般的傾向を示すことが分かった。Dye 5 の低濃度領域における極端な耐光堅ろう度の低下については、Dye 11 とは異なる光変退色機構によるものであり、そのひとつの可能性として、染料分子の染色状態に何らかの関連があるのではないかと考えている。このような染料

Fig. 5 Photofading of Dye 5 on the polylactide fabrics. Amounts of the dyes were 0.01 (○), 0.03 (△), 0.1 (□), 0.3 (●), 1 (▲), and 2%owf (■).

Fig. 6 Photofading of Dye 11 on the polylactide fabrics. Amounts of the dyes were 0.01 (○), 0.03 (△), 0.1 (□), 0.3 (●), 1 (▲), and 2%owf (■).

の違いによる染色濃度依存性の差異の原因解明については今後の課題である。

4. 結 論

本研究では、ポリ乳酸布をアゾ系分散染料で染色し、光変退色挙動ならびに耐光堅ろう度について検討した。染料の分子構造と耐光性には相関が認められ、4'位のアミノ基にアセトキシエチル基やシアノエチル基を有する染料による染色布は、良好な耐光堅ろう性を示した。また、芳香環の置換基の影響としては、電子吸引性の塩素やシアノ基は耐光性の向上に寄与し、電子供与性のメチル基は逆に低下させることが示唆された。1%owfで良好な耐光堅ろう性を示した染料について染色濃度依存性を検討した結果、染料によって相関の程度は異なるが、耐光堅ろう度は染色濃度と正の相関があり、淡色よりも濃色の方が良い耐光性を示すことが分かった。

Fig. 7 Relationships between the color concentration and the light fastness of the polylactide fabrics dyed with Dye 5 (●) and Dye 11 (▲), respectively.

文 献

1. M. Mochizuki, *Sen'i Gakkaishi*, **52**, 200 (1996).
2. M. Kaimori, *Kakou Gijutsu*, **35**, 300 (2000).
3. S. Murase, *Senshoku Kogyo*, **46**, 558 (1998).
4. Y. Kondo, *Senshoku Kogyo*, **46**, 563 (1998).
5. Y. Kondo and Y. Taniyama, "Shin-Sozai '97 Fuyugou", *Nihon Kogyo Syuppan*, **8**, 14 (1997).
6. H. Kubokawa, M. Ohta and T. Hatakeyama, *Sen'i Gakkaishi*, **55**, 290 (1999).
7. Japanese Industrial Standards Committee, "Test methods for colour fastness to ultraviolet carbon arc lamp light, (JIS L 0842)", Japanese Standards Association (1996).
8. International standard, Textiles - Tests for color fastness - Part A 05, of grayscale rating, (ISO 105 - A05) (1996).
9. K. Teraji and T. Sato, *Sen'i Seihin Shohi Kagaku*, **29**, 162 (1988).
10. International standard, Textiles - Tests for color fastness - Part A 06, Instrumental determination of 1/1 standard depth of color, (ISO 105 - A-06) (1995).
11. J. F. Dowson, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **99**, 186 (1983).
12. T. Hihara, *Senshoku Kogyo*, **44**, 523 (1988).
13. N. Katsuda, S. Yabushita, K. Otake, T. Omura and T. Tkagishi, *Dyes and Pigments*, **31**, 291 (1996).
14. K. Ninomiya, *Senshoku Kogyo*, **28**, 15 (1980).