(昭和52年8月18日受理)

ビスコースレーヨンへの酸性基および疎水基の導入ならびにカチオン(塩基性)染料による染色物の耐洗たく堅ろう度

東京工業大学工学部 砺波 宏明
鳥取大学教育学部 曽根 健夫
京都工芸繊維大学繊維学部 山崎 隆

INTRODUCTION OF ACID GROUPS AND HYDROPHOBIC GROUPS INTO VISCOSE RAYON AND FASTNESS TO WASHING OF THE FABRICS DYED WITH CATIONIC DYES

By Hiroaki Tonami*, Takeo Sone** and Takashi Yamazaki***

* (Department of Textile and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

** (Faculty of Education, Tottori University, Koyama-cho, Tottori City, Japan)

*** (Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Sakyo-ku, Kyoto City, Japan)

In order to improve dyeing property with cationic dyes and fastness to washing, acid and hydrophobic groups were introduced into a viscose rayon fabric.

Acid groups were introduced by oxidizing the fabric with sodium metaperiodate and further treating with sodium bisulfite. Hydrophobic groups were introduced by treating with various isocyanate.

The relations between chemical structure of alkyl groups introduced into the fabric and washing fastness of dyed products were studied.

Results were as follows:

(1) The fabric being introduced the acid groups indicates good dyeing property for cationic dyes, but it shows poor fastness to washing.

(2) By introducing acid and hydrophobic groups simultaneously the fabric is dyed with cationic dyes in high yield and the fastness to washing is much improved.

(3) The fastness to washing is increased with carbon numbers of linear alkyl groups of the isocyanates.

(4) Methyl and ethyl groups are not effective to improve the fastness to washing but propyl and buthyl groups are effective.

(Received August 18, 1977)

1. 緒 言

各種改質セルロース繊維のカチオン染料(塩基性染料を含む)による染色に関する報告は数多く見られるが^{1~3)}、濃厚、堅ろうに染色することを目的とする報告は見当たらない。われわれはかつて、PVA繊維において、導入された疎水基と、その繊維の耐洗たく染色堅ろう度との関

連について、概略的に考察したことがある^{4,5)}。今般の研究はセルロース繊維としてビスコースレーヨンを選び、それに酸性基と疎水基を導入し、カチオン染料により、濃厚且堅ろうに染色することと、導入された疎水基と染色物の耐洗たく堅ろう度との関連を検討することを目的としたものである。

従来の染色物に対する耐洗たく堅ろう度上昇法は、何

れも染料と処理剤との何らかの結合の効果によるものであり、また最近の研究に、染料に疎水基を導入することにより、染料と繊維間の親和力が上昇するという内容が報告されているが⁶⁾、繊維に疎水基を導入することにより、染色物の耐洗たく堅ろう度を上昇させる系統的な研究報告は未だ見られない。われわれは酸性基が導入されているビスコースレーヨンに、疎水基を導入することにより、酸性基に結合しているカチオン染料の耐洗たく堅ろう度を著しく向上させることができた。この研究が、染色物の耐洗たく堅ろう度を系統的に検討する一つの手掛りを与えるものであろうとも考え、実験を行った結果、若干の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

市販ビスコースレーヨン繊維布(1cm幅、縦37本、横27本、縦横共125d/25f)を用いた。非イオン界面活性剤(第一工業製薬K.K製ノイゲンEA120)の0.2%溶液により、75℃で30分間よく攪拌しながら洗浄し、後温流水でよくすすぎ、精製水により更に洗浄後風乾した。

メタ過ヨウ素酸ナトリウムは試薬特級を、亜硫酸水素ナトリウム、各種イソシアネートおよびジメチルホルムアミド(DMF)はいづれも試薬1級をそのまま使用した。

2.2 セルロースへの酸性基および疎水基の導入ならびに生成物の染色

セルロースへの酸性基導入法は数多く発表されている^{1~3,7~11)}。しかし今般の研究はそれらのうちの最適の方法を選定して用いる必要はなく、取あえず酸性基さえ導入すればよいので、かつてPVA繊維の場合に用いた方法¹²⁾を便宜上準用した。

疎水基の導入法も種々の方法が考えられるが、最も簡便な方法として、イソシアネートによるセルロース水酸基のウレタン化¹³⁾によった。それらの反応の基本的型式を次に示す。

2.2.1 メタ過ヨウ素酸ナトリウムによるセルロースの酸化反応

セルロースが過ヨウ素酸により酸化されて、ジアルデヒドセルロースになることは既に明らかにされている¹⁴⁾。

反応温度30℃において、0.01~0.05M/l濃度のメタ過ヨウ素酸ナトリウム溶液により、処定の時間反応させた。反応の浴比は1:20であった。反応終了後冷流水(10~15℃)によりよく洗浄し、風乾後次の反応に供した。

なお反応生成物中のカルボニル基の定量は塩酸セミカルバジッドを用いての方法によった¹⁵⁾。

2.2.2 ジアルデヒドセルロースのスルホン化反応

ジアルデヒドセルロースに亜硫酸水素ナトリウムを付加させることにより、スルホン基を導入した。

亜硫酸水素ナトリウムの濃度は5%であり、反応温度は85℃、反応時間は60分であった。反応は恒温槽中に保持された空気冷却器を付した容器に、反応溶液が処定の温度に到達後、布を投入し、時々攪拌しながら処定の時間反応させた。反応の浴比は1:20であった。

反応後布を取出し、10~15℃の冷水でよく洗浄し、10~15℃の室温で風乾した。

反応生成物中のイオウの定量はシェンゲル法により、前報と同様に行った¹⁶⁾。

2.2.3 スルホン基が導入されたセルロースのウレタン化による疎水基の導入

試料中の残存水酸基を各種のイソシアネートによりウレタン化して疎水基を導入した。

反応は130℃の恒温槽中に保持された処定量のDMFとイソシアネートを入れた試験管で行った。反応溶液の温度が処定の温度に到達後、105℃±3℃の熱風乾燥器中で2時間乾燥させた布を軽く同心円状に巻き込んで、す早く反応容器に挿入し、時々攪拌しながら処定の時間反応させた。反応終了後試料を取出し、DMFで数回、その後アセトンで数回液を取換えて洗浄した。

反応の浴比は1:20であった。

反応生成物中の窒素の定量はセミクロキエルダール法で常法に従って行った。

2.3 反応生成物の染色および洗たく堅ろう度試験

染料：各種カチオンおよび塩基性染料

染料濃度：2% O.W.F.

染色温度：95℃

染色時間：60分

浴比：約1:100

洗たく堅ろう度試験

旧JIS L-1045 BC-2号によった。すなわち固型洗たく石ケン0.5%、無水炭酸ソーダ0.2%を含む溶液で、

浴比 1:100 で $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ において 30 分間撹拌しながら洗たくした。後処理は $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の温水で 1 分間づつ 2 回洗い、次いで $26^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の 0.01% の希酢酸溶液で 1 分間洗い、さらに $26^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の水で 1 分間洗い後汚紙で水分を吸収後風乾した。等級の判定はグレースケールによった。

2.3.1 染料吸着量および固着量の測定

染色残浴の吸光度法から求めた染料吸着量と、その吸光度による測定の結果得られた各種染色量の染色物の表面反射率から求めた K/S 値間の直線関係をグラフの上で確認しておき、そのグラフを検量線として、未知の染料吸着量および、洗たく後残留する染料固着量を、表面反射率から求めた K/S 値を mg 数に換算して求めた。

吸光度法は常法に従って行い、マラカイトグリーンの場合には波長 420 nm で測定した。表面反射率の測定の場合には波長 490 nm で測定した。

測定に用いた機器は島津製作所製 SP-20 型と、SP-20 A 型に付属表面反射率測定装置を付設したものであった。

2.3.2 耐日光堅ろう度の測定

日光法により測定した。なお堅ろう度の等級の判定はブルスケールと比較して求めた。

2.3.3 引張り強度の測定

トーションバランスとセニメーターを用いて前報の通り行った¹⁷⁾。

3. 結果と考察

3.1 ビスコースレーヨンの酸化条件と反応生成物の染料吸着量および固着量との関係

ビスコースレーヨンの処理における第 2 段階の反応である亜硫酸水素ナトリウム付加反応と、第 3 段階の反応であるイソシヤネートによるウレタン化反応の処理条件を一定にしておいて、第 1 段階の反応であるメタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度を変えて反応させて得た生成物の染料吸着量および固着量を測定した。実験結果を図 1 に示す。図から、メタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度が 0.01 ~ 0.03 M/l の範囲内では、濃度が高いほど、また反応時間が長いほど染料吸着量および固着量が増加するが、0.05 M/l と高くなると、反応時間が 30 分以上の場合には、染料吸着量はむしろ減少し、染料固着量は急激な減少を示すことがわかる。このことは高濃度のメタ過ヨウ素酸ナトリウムを用いて長時間酸化すると、セルロースの水酸基がより多く酸化されて、その結果残存水酸基が減少し、そのウレタン化による疎水基の導入量が減少するため、染色中に染料の脱着が起ったり、洗たく中に染料の流出がより起り易くなるためと思われる。

Fig. 1 Amount of dye adsorbed and fixed as a function of the oxidation time and concentration of sodium metaperiodate.

The oxidized products were treated with 5% sodium bisulfite at 85°C for 60 min. and that treated products were washed with cold water (12°C) and dried at room temperature (15°C).

The sulfonized products were dried at 105°C for 2 hrs. and treated with 4.7% DMF solution of Hexamethylene Diisocyanate (HMDI) for 1 hr.

The urethanized products were dyed with malachite green at 95°C for 1 hr.

Washing was carried out with soap containing sodium carbonate at 60°C for 30 min.

これらの関係を確認する目的で、亜硫酸水素ナトリウムの付加およびウレタン化反応条件を一定にしておいて、0.05 M/l 濃度のメタ過ヨウ素酸ナトリウムで酸化反応時間を変えて反応させた試料について、導入された酸性基量および疎水基量と、それらの試料の染料吸着量および染料固着量との関係を調べた。酸性基量はイオウ含有量で、疎水基量は窒素含有量で表わした。実験結果を図 2 に示す。すなわち酸化反応時間が長くなるにつれて、イオウ含有量は増大し、反対に窒素含有量は減少するこ

Fig. 2 Amount of dye adsorbed and fixed or content of nitrogen and sulfur as a function of the oxidation time.

Viscose rayon was oxidized with 0.05M/L concentration sodium metaperiodate at 30 °C and treated with 5% sodium bisulfite at 85 °C for 60 min. and further treated with HMDI at 130 °C for 60 min.

とがわかる。また酸化時間が30分位いのものが最も染料吸着量および染料固着量が多いことがわかる。このことは疎水基がある程度以上あれば、イオウ量すなわち酸性基量に比例して染料吸着量および染料固着量が増加することを示している。しかし一方窒素量すなわち疎水基量がある程度以下に減少すれば、酸性基量の増大にもかかわらず染料吸着量および染料固着量は減少し、染料固着量はむしろ疎水基量に比例して大きく減少することがわかった。

3.2 カルボニル基と亜硫酸水素ナトリウムの結合

セルロースの酸化により生成するアルデヒド基への亜硫酸水素ナトリウムの付加の間接的な確認と、どのような割合で付加するかを知る目的で酸化セルロースのカルボニル基と、それに付加したと思われる亜硫酸水素ナトリウムのイオウ量を測定した。実験結果を図3および表1に示す。図からカルボニル基にはほぼ比例して亜硫酸水

Fig. 3 Relation between content of sulfur and content of carbonyl groups.

Table 1 Relation between oxidation time and content of carbonyl groups or content of sulfur atoms.

Viscose rayon was oxidized with 0.05 M/L concentration sodium metaperiodate at 30 °C and it was further treated with 5% sodium bisulfite at 85 °C for 60 min.

Oxidation time with NaIO ₄ (min)	CO m mol/100g	S m mol/100g	CO/S
10	17.19	6.05	2.84
20	26.37	7.43	3.54
30	33.13	9.50	3.48
40	38.53	12.80	3.00
60	50.41	16.8	3.00

素ナトリウムが付加するように思われる。表1には酸化時間毎のカルボニル基量およびそれに付加した亜硫酸水素ナトリウムのイオウ量を示した。表から大体カルボニル基3個に対して亜硫酸水素ナトリウム1個が結合するように思われる。

酸化条件であるメタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度が0.05 M/lの場合には、約30分位の酸化の時最も染料固着量が多いので、その場合には大略何個のグルコース基に1個の割合でグルコース環が開環するかを計算すると、約18個のグルコース基に1個の割合でカルボニル基が存在することになり、グルコース環1カ所開環して、2個のカルボニル基が生ずることから、グルコース基約36個に1個の割合で酸化開環していることになる。しかしビスコースレーヨンの平均的結晶化度を仮に50%とすると、非晶領域ではグルコース基約18個に1個の割合で開環しているものと思われる。

3.3 各種イソシヤネートで疎水化された反応生成物の染料吸着量および固着量

酸化およびスルホン化反応条件を一定にして、イソシヤネートの種類を変えて疎水化した生成物について、疎水基の大きさの違いによる耐洗たく堅ろう度への効果を比較検討した。実験の結果を図4に示す。先ずわかることは、極く少量のイソシヤネートで処理しても、どのイソシヤネートでも未処理に比べて染料吸着量が著しく増大することである。しかし染料固着量は各イソシヤネートにより大きく異なり、アルキル基の炭素数の多いものほど耐洗たく堅ろう度が高いことがわかる。メチルおよびエチルイソシヤネートで疎水化しても染料固着は起こらず、Nプロピルイソシヤネートから急激に染料固着が増大することがわかる。イソシヤネートのアルキル基の炭素数と、染料固着能の関係を図5に示した。染料固着能を染料吸着量に対する固着量の割合を100分率で表わした。図に示すように炭素数2以上では直線的に増大することがわかる。

Fig. 4 Amount of dye adsorbed and fixed as a function of concentration of various isocyanate.

Before this reaction viscose rayon were oxidized with 0.02 M/L concentration sodium metaperiodate at 30 °C for 60 min. and further treated with 5% sodium bisulfite at 85 °C for 60 min.

Fig. 5 The quality of washing fastness as a function of carbon numbers of alkyl groups of used isocyanate.

3.4 反応生成物の染料吸着等温線

酸性基および疎水基を導入された生成物に対する塩基性染料の染色機構を知る目的で染料吸着等温線を求めた。実験の結果を図6に示す。図が示す曲線はラングミュア型の吸着等温線であり、染色活性点に対する染料吸着であるように思われる。導入された酸性基に対する塩基性染料のイオンの結合と、また導入された疎水基に対する疎水結合も考慮されねばならないが、実験結果からでは酸性基に対する結合が主たる結合であるように思われる。このことから導入された疎水基は、染料の染色に直接関係せず、洗たく時における染料の流出を何等かの作用で阻止する効果を有するものと考えられる。

3.5 反応生成物の引張り強度

基本的反応型式で既に示したように、ビスコースレーヨンは、酸化、スルホン化およびウレタン化反応を順次受けるが、強度低下が最も起こり易いと考えられるのは、グルコース環の開環をとらう酸化の過程と思われる。そこでスルホン化とウレタン化の条件を一定において、メタ過ヨウ素酸ナトリウムの濃度を变化させて処理したものについて、引張り強度を測定してそれぞれを比較検討した。測定結果を図7に示す。図から0.02 M/l 濃度までで処理すれば強度低下が起こらないことがわかる。従ってこの条件でビスコースレーヨンを酸化し、適当な条件で後処理をすれば、そのものはカチオン染料により濃厚かつ堅ろうに染色され、引張り強度低下のないものであることがわかる。

Fig. 6 Adsorption isotherm of dye.

The fabrics used for this measurement has been treated with 0.02 M/L concentration sodium metaperiodate at 30 °C for 60 min. and with 5% sodium bisulfite at 85 °C for 60 min. and further with HMDI at 130 °C for 60 min.

The treated fabrics were dyed with malachite green at 95 °C for 60 min.

3.6 染色物の耐洗たくおよび耐日光堅ろう度

各種のカチオン染料により染色された試料の耐洗たくおよび耐日光堅ろう度の測定結果を表2に示す。用いた染料の中には耐洗たく堅ろう度の全く上昇しないものもあったが、殆んどが4~5級の耐洗たく堅ろう度を示した。耐洗たく堅ろう度の高いものに耐日光堅ろう度の高いものが多くみられ、両者の間に何らかの関連があるように思われる。

4. 結 論

ビスコースレーヨンに種々条件を変えて酸性基および疎水基を導入し、それら反応生成物のカチオン染料に対する染料吸着量および固着量を比較検討し、以下に述べる結論を得た。

1. 酸性基導入法として、メタ過ヨウ素酸ナトリウムによるセルロースのジアルデヒド化およびそれへの亜硫酸水素ナトリウムの付加によるスルホン化反応は定量的に進行する。

Fig. 7 Tensile strength of fibers as a function of concentration of sodium metaperiodate. The fibers were oxidized with sodium metaperiodate at 30 °C for 60 min.

Table 2. Fastness to washing and to light of dyed fabrics.

Dyestuff	Fastness		
	to washing		to light
	treated	untreated	
Deorlene Fast Red CBL	1	1	2
Diacryl Supra Red GRL	2	1	1
Aizen Cathilon Red GLH	4	1	2
Sevron Red GL	5	1	6
Diacryl Supra Blue 5GL	4	1	4~5
Astrazon Blue 3RL	5	1	4~5
Cathilon Blue 3RLH	5	1	4~5
Aizen Cathilon Yellow GLH	4	1	4
Sevron Yellow L	5	1	4
Astrazon Yellow 3G	4	1	1
Cathilon Green BH	4	1	1
Malachite Green	4	1	1
Astrazon Red Violet FRR	4	1	2
Aizen Cathilon Violet FRLH	4	1	4
Aizen Cathilon Brown BRH	1	1	1

2. 疎水基導入法としての各種イソシアネートによるセルロース水酸基のウレタン化反応は簡単であり且定量的に進行する。

3. カチオン染料により濃厚且耐洗たく堅ろう度の優れた染色物を得る条件は、導入する酸性基と疎水基の量の配分にかかっている。

4. 導入する疎水基が鎖式構造の場合には、炭素数の多いものほど、その数に比例して耐洗たく堅ろう度が上昇する。

5. 適当な条件により酸性基および疎水基が導入されたビスコースレーヨン、カチオン染料により濃厚かつ堅ろうに染色され、引張り強度低下は起らない。

付記：その後の研究により酸性基導入法はカルボキシメチル化またはアルカリセルロースのプロパンサルトンによる処理の方が効果的であり、またそれらの場合でも疎水基の効果は変わらないことが判明した。

本研究を行うに当たり、熱心に実験に協力された私学研修員鳥取家政高校教諭出谷美智子氏に感謝の意を表します。

本研究は昭和52年6月15日繊維学会年次大会(東京)で発表した。

文 献

- 1) C. J. Lupton and J. E. Loughlin; *Text. Res. J.*, **45**, 92 (1975)
- 2) 関間正雄; 繊維誌, **33**, T-103 (1977)
- 3) 辻和一郎, 後竹葉子, 畑 直美, 中尾時枝; 繊維誌, **33**, T-133 (1977)
- 4) 曾根健夫, 山崎 隆, 相宅省吾, 村岡雍一郎; 繊維誌, **27**, 416 (1971)
- 5) 曾根健夫, 山崎 隆, 相宅省吾, 村岡雍一郎; 繊維誌, **28**, 323 (1972)
- 6) E. J. Siepnann; *Text. Chem. and Col.*, **7**, 46 (1975)
- 7) J. D. Turner; *Text. Res. J.*, **45**, 354 (1975)
- 8) Truman L. Ward, Ruth R. Benerito, and Ralph J. Berni; *Text. Res. J.*, **42**, 119 (1972)
- 9) P. M. Reinhardt and J. S. Bruno; *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 387 (1966)
- 島田真智子, 栗原 均, 滝上昭治, 中村好雄; 繊維誌, **33**, T-109 (1977)
- 10) 藤本礼造, 辻和一郎; 繊維誌, **30**, T-280 (1974)
- 11) 池田徹雄, 池田洋子, 伊東澄子, 辻和一郎; 繊維誌, **30**, T-295 (1974)
- 12) 曾根健夫, 山崎 隆, 相宅省吾, 麓 泉; 繊維誌, **24**, 442 (1968)
- 13) 曾根健夫, 坂本くみ子, 山崎 隆, 相宅省吾; 第18回染色化学討論会講演要旨集, P 106 (1976)
- 14) Jackson and Hudson; *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2049 (1937)
- G. F. Davidson; *J. Text. Inst.*, **32**, T118 (1941)
- 高橋 璋, 高橋史朗; 繊維誌, **30**, T-35 (1974)
- 15) 渡辺貞良, 桑名謙一; 紙パ技協誌, **10**, 524 (1956)
- 16) 曾根健夫, 山崎 隆, 相宅省吾, 村岡雍一郎; 繊維誌, **29**, T-21 (1973)
- 17) 曾根健夫; 繊維誌, **30**, T-115 (1974)