(昭和 59 年 2 月 23 日受理)

絹のカチオン染料による染色

鳥取大学教育学部 曽根健夫・中井由紀
京都教育大学教育学部 山崎 隆
京都工芸繊維大学繊維学部 相宅省吾

DYEING OF SILK WITH CATIONIC DYES

By Takeo Sone^{*1}, Yuki Nakai^{*1}, Takashi Yamazaki^{*2} and Seigo Ooya^{*3}

^{*1} (Faculty of Education, Tottori University, Koyama-cho, Tottori, 680 Japan)

^{*2} (Faculty of Education, Kyoto Educational University, Fushimi-ku, Kyoto, 612 Japan)

^{*3} (Kyoto University of Industrial Art and Textile Fibers, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan)

Silk has an acidic, basic and hydrophobic groups, so that it may be dyeable by heat-transfer printing with cationic or disperse dyes.

To obtain fundamental and theoretical information regarding dyes and dyeing conditions for silk or mixed yarn fabrics composed of silk and synthetic fibers, an attempt was made to investigate the dyeing of silk with cationic dyes.

The conclusions obtained are summarized as follows:

1. According to the thermodynamical interpretation, the binding force of a cationic dye, C.I. Basic Red 18, to silk is smaller than that of a levelling dye, C.I. Acid Orange 7.
2. Van der Waals and hydrophobic interactions, besides ionic one, seems to be operative in the adsorption of the cationic dye.
3. Dyeing rate is influenced greatly by pH of the dye bath, so that the pH values must be kept at constant values to obtain the stable and reproducible dyeing.
4. The fastness to sunlight was the highest with blue color dyes having anthraquinone chemical structure as compared to those having other chemical structures. Red color dyes except for an insulation type azo dye, C.I. Basic Red 18 do not show good fastness.

Almost all yellow dyes examined show good fastness for the practical use.

5. In regard to the fastness to the washing, the fastness of the dyes to dry cleaning seems to be fast enough for practical use, but those to water or the washing are not sufficiently high as almost in the same level with that of levelling acid dyes.

(Received February 23, 1984)

1. 緒 言

絹は本来優雅な光沢、特有の手触り、程よい弾力性と強靱性ならびに保温性と吸放湿性等、衣料用繊維としての優れた特性を備えており、総合的見地からの優秀性は、

全繊維中でも第1位といわれるが、耐久性、耐摩擦性、黄変等欠点とされる性質も少なからず備えている¹⁾。これに対し、合成繊維は一般に、染色性、吸湿性は乏しいが、耐久性、耐摩擦性は優れている。一般的にみて、絹と合成繊維は互に反対の性質を備えているといえる。こ

これらのことから、絹と合成繊維は互に持合わさない長所を生かして、一体化した混紡等の形態で今後発展すべきものと考えられる。

絹は酸性基のほか疎水性基をも含んでいるので、カチオン染料または分散染料に親和性を有するものと考えられる。それ等の染料は熱昇華性を有するので、先に述べた混紡製品を熱転写捺染し得るものと考えられる。

カチオン染料は衣料用染料中最も色相が鮮明であり²⁾、絹をより美しく染色するという願いを満足させるものである。また少量の染料でよく着色し得る高い効率を有し、染色時に繊維に完全に吸収され易いため、排水処理が容易である等³⁾多くの利点を有している。

絹は現今主に酸性、直接、金属錯塩等の染料により染色されているが、特に鮮明色が要求される場合は、旧型塩基性染料(以下塩基性染料)が用いられる場合がある。しかしアクリル繊維用に開発されたカチオン染料は未だ用いられていないようである。

カチオン染料(塩基性染料も含む)による絹の染色技術または染色に関する断片的データの紹介はみられるが、染色学的論文はみられない。絹あるいは絹と合成繊維等との混紡製品を、工業的に効率よく染色するには、染料及び染色条件に関する基礎理論的知見の集積が必要とされる。このことからカチオン染料による絹の染色を染色学的に検討し、若干の知見を得たので発表する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

実験に用いた絹は京都工芸繊維大学において製糸、精練された長繊維と、市販14匁付羽二重である。前者は次の条件でさらに処理してから用いた。

マルセル石けん0.5%, 炭酸ナトリウム0.5%を含む液(浴比1:50)の中で、70~80℃において約40分間洗浄し、後約50℃の温流水にてよくすすぎ、次いで室温のイオン交換水にてすすぎ、最後に酢酸の微酸性水溶液中にしばらく浸漬した後、脱水、風乾した。得られた絹繊維の繊度は1.0dである。染色には約150mmの長さに切断して用いた。後者も次の条件で処理してから用いた。

非イオン系界面活性剤(第一工業製薬株式会社製、ノイゲンET140)の0.2%液(浴比1:50)中で、70~80℃にて約40分間洗浄し、後約50℃の温流水中にてよくすすぎ、次いで室温のイオン交換水によりさらによくすすぎ、後脱水し風乾した。

日光堅ろう度の絹との比較のために用いた羊毛は、市販の羊毛モスリンである。カチオン染料可染ポリエステルは東レ株式会社製ルミレットのメリヤス地である。それらは絹の場合と同じ条件で洗浄した。

絹の洗浄、緩衝液の調製、染料精製用溶媒には試薬特級品をそのまま用いた。カラム充填用活性アルミナはカラムクロマトグラフ用特級試薬を用いた。

2.2 染料及び染料の精製

染色量の測定を伴う場合は、C.I. Basic Red 18(以下Red 18), C.I. Basic Blue 5(以下Blue 5), C.I. Basic Blue 3(以下Blue 3)を用いた。

Red 18の精製は活性アルミナを吸着剤とし、メタノールを溶媒として、カラムクロマトグラフィー法により精製した。化学構造を次に示す。

Blue 5及びBlue 3は前例⁴⁾に準じて、希薄塩酸酸性のメチルアルコールと水との混合溶媒(pH1.7)を用いて、再結晶を3回繰返して精製した。それぞれの染料の化学構造式を次に示す。

Blue 5

Blue 3

日光、水、洗たく及びドライクリーニングに対する各染色堅ろう度試験用試料の作製には、各種のカチオン染料または塩基性染料の市販品をそのまま用いた。

2.3 染 色

絹の各種染色堅ろう度試験用試料は、助剤等を含まない染料水溶液で染色した。この場合の染料濃度は対繊維重量約3~5%, 浴比1:50である。70~80℃にて約1時間染色し、後約50℃の温水にて軽くすすいだ後風乾した。

羊毛及びカチオン染料可染ポリエステルの場合には、絹の場合と同様助剤等用いず、同じ染料濃度及び浴比で、90~95℃にて約1時間染色した。後約40℃の0.5%石けん水溶液にて軽くすすぎ、水洗風乾した。

染料の平衡吸着量及び染色速度測定の場合には、緩衝溶液を用いて各種pHの染料溶液を調製した。それら各染料溶液中の緩衝剤の濃度は次の通りである。

pH4.0: 酢酸 8.2×10^{-2} mol/l, 酢酸ナトリウム 1.8×10^{-2} mol/l

pH5.0: 酢酸 2.9×10^{-2} mol/l, 酢酸ナトリウム 7.0×10^{-2} mol/l

10^{-2} mol/l

pH6.0: 酢酸 6.0×10^{-3} mol/l, 酢酸ナトリウム 0.1 mol/l

pH7.0: トリスマレイン酸 5.0×10^{-2} mol/l, 水酸化ナトリウム 4.8×10^{-2} mol/l

pH8.0: ホウ酸 5.0×10^{-2} mol/l, ホウ砂 1.2×10^{-2} mol/l

pH9.0: グリシン 5.0×10^{-2} mol/l, 水酸化ナトリウム 8.8×10^{-3} mol/l

pH10.0: 炭酸水素ナトリウム 2.2×10^{-2} mol/l, 炭酸ナトリウム 2.7×10^{-2} mol/l

染色平衡に到達するのに 30℃で約 7 日, 50℃で約 5 日, 70℃で約 3 日, 90℃では 1 日であることを確認した。浴比は約 1:150。染料吸着量は, 染浴残液の吸光度測定から算出した。用いた機器は日立分光光度計モデル 100-50 型である。

2.4 染色堅ろう度試験

染色堅ろう度試験は, 次に示す JIS 規格に準じて行なった。

日光に対する堅ろう度試験: JIS L0841 直射日光法,
第 2 露光法

水に対する堅ろう度試験: JIS L0846

洗たくに対する堅ろう度試験: JIS L0844, B-1 号

ドライクリーニングに対する堅ろう度試験: JIS L0860

3. 結果と考察

3.1 絹に対するカチオン染料の吸着

一般に染色における染料の基本的性質は, 繊維に対する親和力と, 繊維内部における拡散速度で代表され, 実際の染色速度はこの両因子に大きく支配される。これらの値は, その染料の, その繊維に対する染色性のよい指標を与えるものである。このことから, 代表的なカチオン染料として, Red 18⁶⁾を選び, その染料の絹に対する吸着を検討した。

3.1.1 Red 18 の吸着等温線

異なった pH 溶液における Red 18 の吸着等温線を図 1 に示す。pH3.2 の場合は酢酸のみで pH を調整し, 他は酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液を用いた。

絹フィブリンの等電点は約 3.8~5.6⁶⁾ の範囲にあるとされ, pH3.2 ではフィブリンのカルボキシル基の電離は非常に少ないものと考えられる。図に示された pH3.2 の場合の吸着等温線は, 僅かに湾曲しているが直線に近い形を示している。

pH4.0 の場合は, 吸着等温線は Langmuir 型よりむしろ Freundlich 型に類似しているように思われる。繊維中の染料吸着量の対数または逆数を, 染浴中の染料量の

対数または逆数に対してそれぞれプロットしたが, いずれの場合も僅かではあるが直線から背離れた。このことは, この吸着等温線を, Freundlich または Langmuir 吸着等温式のみで説明することが困難であることを示す。

pH5.0 及び pH6.0 の場合には, pH4.0 の場合よりも, 染料のイオン結合的吸着の割合が増大することが予想される。このことはアクリル繊維 (Courtelle) において認められている⁸⁾。図 2 に pH5.0 の場合の 30℃, 50℃, 70℃及び 90℃における Red 18 の吸着等温線を示す。この吸着等温線は Langmuir 型に類似しているように思われる。仮に Langmuir 型であるとする, 繊維中の染料吸着量 $(D)_F$ の逆数を, 染浴中の染料量 $(D)_S$ の逆数に対

Fig. 1. Adsorption isotherms of C.I. Basic Red 18 on silk in various pH dye solution at 50 °C.

Fig. 2. Adsorption isotherms of C.I. Basic Red 18 on silk. Dyeing was carried out in pH 5.0 buffer solution at various temperature.

Fig. 3. Reciprocal relationship between the concentration of the dye and the amount of the dye on the fiber.

してプロットすると直線が得られるはずである。そこでこの吸着等温線を与えたデータについて、 $1/(D)_F$ を $1/(D)_S$ に対してプロットすると図3に示す直線が得られた。pH6.0の場合もpH5.0の場合と同様に、 $1/(D)_F$ を $1/(D)_S$ に対してプロットすると直線が得られたので、吸着等温線をLangmuir型と見なした。

3.1.2 カチオン染料吸着の熱力学的パラメーター

Red 18のpH5.0及び6.0の場合の吸着等温線がともにLangmuir型を与えたので、それぞれの場合の吸着の親和力 $-\Delta\mu^0$ を、前例⁹⁾に準じてGilbert-Ridealの式(1)を用いて求めた。

$$-\Delta\mu^0 = 2RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2RT \ln [D]_S \quad (1)$$

ただし、 R は気体定数 $1.987 \text{ (cal/deg. mol)}$ 、 T は染色温度($^{\circ}\text{K}$)、 $\theta = [D]_F/[S]_F$ 、 $[D]_F$ は繊維中の染料吸着量(mol/kg)、 $[S]_F$ は繊維の染料飽和吸着量(mol/kg)、 $[D]_S$ は $[D]_F$ と平衡にある染浴の染料濃度(mol/l)を示す。

染色熱 ΔH^0 及びエントロピー変化 ΔS^0 は、常法に従い次式(2)及び(3)を用いて求めた。

$$\Delta H^0 = \left(\frac{-\Delta\mu_1^0}{T_1} - \frac{-\Delta\mu_2^0}{T_2} \right) / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

$$\Delta S^0 = \frac{1}{T} (\Delta H^0 - \Delta\mu^0) \quad (3)$$

pH5.0の場合の30°C、50°C、70°C、90°Cについて、 $-\Delta\mu^0/T$ を $1/T$ に対してプロットすると図4となる。4点は一直線上にのらないが、平均勾配から染色熱を求め、その値と親和力から(3)式を用いてエントロピー変化を求めた。pH6.0の場合も同様に計算し、得られた値を表1に示す。均染酸性染料C.I. Acid Orange 7の40~80°Cにおけるそれらの値¹⁰⁾と比較すると、親和力は大体同じ値であるが、染色熱は2/3の小さい値を示した。

次に、分子量、疎水性の異なる3種のカチオン染料の吸着の熱力学的パラメーターを求め、分子量、疎水性が吸着に及ぼす効果について検討した。

染料としてBlue 5, Red 18, Blue 3を選んだ。これらの染料のpH5.0、70°Cにおける吸着等温線を図5に示す。Blue 5及びBlue 3の吸着等温線はともにLangmuir型を示したので、それらの染料の親和力はRed 18の場合と同様にGilbert-Ridealの式を用いて求めた。染色熱及びエントロピー変化も先の(2)、(3)式を用いて求めた。得られた値を表2に示す。染料の疎水性の評価は無機性値と有機性値の比¹²⁾で表した。Blue 5の無機性値と有機性値の比は1.03となり、Red 18では1.35、Blue 3では1.45となる。疎水性はBlue 5が最も強く、Blue 3が最も弱いことになる。

これら3種の染料の吸着の熱力学的パラメーターの値を比較すると、Langmuir型(以下L型)吸着の親和力は大きく異ならないが、分子量が大きく、疎水性が最も強

Fig. 4. Effect of the temperature on the affinity.

Table 1. Thermodynamic parameters of dyeing equilibrium on silk.

pH	Dyeing Temp °C	$-\Delta\mu^0$ kcal/mol	$-\Delta H^0$ kcal/mol	ΔS^0 cal/mol. deg.
6.0	30	11.13	3.85	19.77
	50	11.54		19.26
	70	12.08		19.75
5.0	30	10.58	3.64	24.11
	50	10.87		23.33
	70	11.37		23.59
	90	11.83		23.83

The dye used was C.I. Basic Red 18.

Fig. 5. Adsorption isotherms of various dyes on silk. The dyeing was carried out in pH 5.0 dye solution at 70°C.

- C.I. Basic Blue 5
- △— C.I. Basic Red 18
- C.I. Basic Blue 3

Fig. 6. Relation between pH values of dye bath and saturation dye adsorbed on silk. The dyeing was carried out at 50°C. Dye used was C.I. Basic Red 18.

Table 2. Thermodynamic parameters for dyeing of silk with various dyes.

Dyes	Dyeing Temp. °C	$-\Delta\mu^0$ Kcal/mol	$-\Delta H^0$ Kcal/mol	ΔS^0 cal/mol. deg.	
C. I. Basic Blue 5	30	11.06	6.57	14.82	M.W. = 426
	50	11.34		14.76	Inorg./Org.
	70	11.66		14.84	= 1.03
C. I. Basic Red 18	30	10.58	4.62	19.77	M.W. = 487
	50	10.87		19.26	Inorg./Org.
	70	11.37		19.75	= 1.35
C. I. Basic Blue 3	30	10.60	3.69	22.81	M. W. = 360
	50	11.15		23.10	Inorg./Org.
	70	11.52		22.82	= 1.45

いBlue 5の親和力及び染色熱が最も大きく、正のエントロピー変化が最も小さい。分子量が最も小さく、疎水性が最も弱いBlue 3は、親和力は他に比べて特に小さくはないが、染色熱は最も小さく、エントロピー変化が正值で最も大きいことがわかった。

3.1.3 飽和吸着量に及ぼす染浴のpH値

染浴のpH値の増大とともに、絹のカルボキシル基の解離が進み、カチオン染料の飽和吸着量が增大すると考えられることはすでに指摘した。

Red 18の飽和吸着量と染浴のpH値との関係について検討した。結果を図6に示す。pH3からpH6までpH値が上昇するとともに、飽和吸着量は増大し、pH7から9で一たん増大は停滞し、10以上で再び増大することがわかった。一般に塩基性染料はカチオン染料も含めて、強アルカリ浴では色素塩基の解離が抑制され、色素

イオン濃度が減少し、コロイド状集合体を形成する。実験結果は、pH値の上昇による絹のカルボキシル基の解離の増大と、染料色素イオン濃度の減少および染料のコロイド状集合体の絹疎水部への吸着などが作用し合い、結果的にpH値が7~9で飽和吸着量が一たん最大値を示したのと考えられる。pH値10以上で再び吸着量が増大するのは、絹の加水分解が急速に増大したものか、あるいはチロシンの水酸基に対する染料吸着によるもの¹⁸⁾と思われる。正確なことは今後の詳細な研究によって明らかにしたい。

3.1.4 染色速度に及ぼすpH値の影響

異なったpH値の染浴におけるRed 18の染色速度曲線を図7に示す。図から50°Cにおいては約60分で見掛け上平衡に近い吸着量を示すことがわかる。またpH値の上昇とともに染色速度は増大するが、特にpH4.0とpH5.0

Fig. 7. Dyeing-rate curves for C.I. Basic Red 18 on silk in various pH dye bath at 50 °C.

の間に急激な増大がみられた。このことは染色に用いた絹の等電点と関連があるものと考えられる。

この図は染浴の pH 値によって染色速度の制御が可能であることを示すものであり、また染浴中の染料の安定性を保ち、再現性のある染色を行なうには、染浴の pH 値を一定に保つことの必要性を示すものである。

3.1.5 染色平衡に及ぼす電解質の影響

先に述べたように、絹の染色には染浴の pH 値を一定に保つ必要があり、このために染浴に緩衝液の使用が要求される。このことから染色平衡に及ぼす電解質の影響について検討した。

緩衝溶液を用いて染色した場合と、そうでない場合の Red 18 の吸着等温線を図 8 に示す。破線で示した pH 5.0

Fig. 8. Influence of the electrolytes on the adsorption of the dye on silk. The dyeing were carried out for 48 hrs at 70 °C. The dye used was C.I. Basic Red 18.

----- pH 6.0 In buffer solution.
 ——— pH 6.0~5.7 pH was not adjusted.
 ----- pH 5.0 In buffer solution.
 ——— pH 4.9~4.7 pH was adjusted with acetic acid.

と pH 6.0 は酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液を用いて求めたものであり、実線で示した pH 6.0~5.7 は染料のみの水溶液の場合であり、pH 4.9~4.7 は酢酸のみで pH を調整した溶液について求めたものである。図から pH 5.0 の緩衝溶液を用いて求めた平衡吸着量は、pH 4.9~4.7 の場合よりも pH 値を考慮しても相当多いことを示している。pH 6.0 の場合も pH 6.0~5.7 の場合よりも若干平衡吸着量が多いことが示されている。これと類似の現象は酸性染料の場合¹⁴⁾にもみられ、電解質が染色促進剤として作用するものと考えられる。

それぞれの pH 値の場合の吸着の親和力を求め表 3 に示した。緩衝溶液を用いた場合の方が、そうでない場合に比べ、L 型吸着の親和力が小さいことが示されている。この原因としては、電解質無機カチオンの絹に対する親和力は小さいが、ビニロンを塩基性染料で染色する場合におけるように¹⁵⁾、染料カチオンを絹から追出すためと考えられる。

Table 3. Influence of the electrolytes on the affinity of the adsorption of C.I. Basic Red 18 on silk.

pH	$-\Delta G^\circ$ kcal/mol	pH Adjusting Agents
6.0	12.08	CH ₃ COOH, CH ₃ COONa
6.0~5.7	14.14	Unadded
5.0	11.37	CH ₃ COOH, CH ₃ COONa
4.7~4.9	14.54	CH ₃ COOH

The dyeing was carried out at 70 °C.

3.2 染色堅ろう度試験

3.2.1 日光に対する染色堅ろう度

三原色を中心にした各種カチオン染料及び塩基性染料による絹染色物の日光に対する堅ろう度(以下日光堅ろう度)を、羊毛及びカチオン染料可染ポリエステル(以下 C.D.ポリエステル)(東レ, LUMILET)と比較して表 4 に示した。絹では、青色はアンスラキノン系が 4~6 級の比較的良好な値を示した。またこの値は羊毛や C.D.ポリエステルの場合の値と大差なく、むしろやや優れている。アゾ系の染料が最も低く、次いでメチン系、オキサジン系、トリフェニルメタン系の順に良好のように思われる。これらの青色染料も C.D.ポリエステルの場合の値に劣るが、羊毛の場合より優れている。赤色は絶縁型アゾ系の Red 18 がやや良好であるが、他のアゾ系は低く、メチン系の方がこのアゾ系よりやや優れているように思われる。黄色はメチン、シアニン、アゾ各系とも優れた値を示した。羊毛及び C.D.ポリエステルも絹と同じ

Table 4. Color fastness to sunlight.

Dyestuff	C.I. Name	Chemical Structure	Silk	Wool	Polyester*
Sumiacryl Blue R	Basic Blue 21	Anthraquinone	5		
Astrazon Blue FGL	Basic Blue 44	Anthraquinone	4	4	3
Aizen Cathilon Blue 5GLH	Basic Blue 45	Anthraquinone	5~6	4	3
Astrazon Blue F	-----	Anthraquinone	4~5	1~2	4~5
Aizen Cathilon Blue 3RLH	Basic Blue 47	Anthraquinone	5		
Astrazon Blue 5RL	Basic Blue 62	Methine	1~2	1	3
Astrazon Blue FRR	Basic Blue 69	Methine	1~2	1	3~4
Deorlene Blue BR	Basic Blue 49	Oxazine	2	1	6
Deorlene Blue 5G	-----	Oxazine	2~3	1	5
Astrazon Blue B	Basic Blue 5	Triphenyl methane	3	1	2~3
Maxilon Blue RL	Basic Blue 40	Azo	1		
Maxilon Blue GL	Basic Blue 42	Azo	1	1	6
Aizen Cathilon Blue NRLH	Basic Blue 67	Azo	1	1	6
Sumiacryl Brill. Red N-B	-----	Methine	3~4	2	4
Sumiacryl Brill. Red N-4G	Basic Red 14	Methine	2~3	2~3	2~3
Aizen Cathilon Red RH	Basic Red 37	Methine	4	2~3	2~3
Deorlene Brill. Red R	Basic Red 27	Methine	2	1~2	1~2
Aizen Cathilon Red GTLH	Basic Red 18	Azo	4~5	2~3	5
Deorlene Fast Red CBL	Basic Red 22	Azo	1~2	1	5
Aizen Cathilon Red GLH	Basic Red 38	Azo	2	1~2	5
Aizen Cathilon Red BLH	Basic Red 39	Azo	1	1~2	4~5
Aizen Cathilon Red SGH	-----	-----	3~4	3~4	2~3
Aizen Cathilon Yellow 3GLH	Basic Yellow 11	Methine	5~6	5~6	5~6
Aizen Cathilon Yellow GLH	Basic Yellow 14	Methine	6	5	5~6
Aizen Cathilon Brill. Yellow 5GLH	Basic Yellow 12	Cyanine	7	7	7
Sevron Yellow 3RL	Basic Yellow 15	Azo	6		
Deorlene Fast Yellow 4RL	Basic Yellow 32	Azo	6~7		
Deorlene Green JJO	-----	-----	4		
Aizen Cathilon Green BH	Basic Green 3	Triphenyl methane	1		
Aizen Cathilon Brown RH	-----	-----	1		
Aizen Cathilon Violet FRLH	-----	Anthraquinone	6		
Aizen Cathilon Violet 3BLH	-----	Azo	3		
Primocyanine 6GX	Basic Blue 1	Triphenyl methane	1		
Basic Blue GO	Basic Blue 25	Thiazine	1~2		
Rhodamine 6GCP	Basic Red 1	Xanthene	2		
Safranin OK	Basic Red 2	Azine	1		
Auramine O	Basic Yellow 2	Diphenyl methane	1		
Malachite Green	Basic Green 4	Triphenyl methane	2		

* Cation dyeable polyester (LUMILET, Toray Co. Ltd.)

位の値を示している、それらと混紡した場合、日光堅ろう度のうえでの問題はないと思われる。

三原色以外では、緑は堅ろうな染料が得にくいといわれるが、Deorlene Green JJO がやや良好な値を示した。

代表的な塩基性染料数種についての測定結果は表に示すようにカチオン染料に比べ、全般的に大部低い値を示した。

測定試料が布と糸では、全般的に布の方が低く判定され、染料により差の大小があり、それらについては低い方の値を採った。

3.2.2 水、洗濯、ドライクリーニングに対する堅ろう度試験

試験結果を表 5 に示す。水に対する堅ろう度はカチオ

ン染料の場合、変退色は 4 級ないし 5 級であって、悪い値ではないが、汚染に対する値、特に絹に対する値が悪いように思われる。この値は加古らが発表している¹⁶⁾直接染料(Sirius Supra Brown G)の値に劣るが、酸性染料(Kayanol Red 3 RL)よりやや良い値を示している。

洗濯に対する堅ろう度は、変退色、汚染ともに水に対する値よりもさらに悪いが、縮緬の場合に測定された数種の酸性染料の堅ろう度¹⁷⁾よりやや良い値を示している。

ドライクリーニングに対する堅ろう度は、カチオン染料では、変退色はほとんどが 5 級を示し、汚染も 4 級ないし 5 級を示した。

以上の各試験結果からみて、カチオン染料による絹の

Table 5. Color fastness to water, to washing and to dry cleaning.

Dyes	Fastness to Water			Fastness to Washing			Fastness to Dry Cleaning		
	Staining		Change in Color	Staining		Change in Color	Staining		Change in Color
	Silk	Cotton		Silk	Cotton		Silk	Cotton	
Aizen Cathilon Blue 5GLH	4	4	5	3	4	3	5	5	5
Deorlene Fast Blue BL	2	3	4	1~2	3	3	5	4	5
Sumiacryl Blue R	2~3	3	4	2~3	3	2	5	5	5
Astrazon Blue FGL	1~2	3	4	1~2	2	3	5	4	5
Astrazon Blue B	1~2	3	4	1~2	2	3	5	4~5	5
Aizen Cathilon Yellow GLH	3~4	4	5	2~3	3	4	5	5	5
Astrazon Yellow 5G	3~4	4	5	3~4	4	4	5	5	5
Sevron Yellow 3RL	2~3	3	5	2	3	4	5	4	5
Maxilon Yellow 3GL	3	3~4	5	3	3~4	4	5	5	5
Aizen Cathilon Orange GLH	3	3~4	4~5	3	3~4	4	5	5	5
Aizen Cathilon Red GTLH	3	3~4	4~5	3	3~4	3	5	5	5
Aizen Cathilon Red RH	3~4	3~4	4~5	2~3	3	4	5	5	5
Primocyanine 6GX	1~2	3	4	2	2~3	3	4	3~4	5
Basic Blue GO	1~2	3	4	2	2~3	2	4~5	3~4	5
Auramine O	1~2	3	4	2~3	3	3	5	4~5	5
Chrysoidine	2	2	3	2	2~3	2	4~5	4	5
Bismark Brown G	2	2	3	2	2~3	2	4~5	4	5
Rhodamine 6GCP	1	2	4	2	3	3	4	3	4~5
Safranin OK	2	2	3	1~2	2	3	4	3	4~5
Magenta	1	2	4	1~2	2	3	4	3~4	4~5
Malachite Green	1~2	3	4	1~2	2	2	5	5	5

Color Fastness Test to Water: JIS L-0846

Color Fastness Test to Washing: JIS L-0844

Color Fastness Test to Dry Cleaning: JIS L-0860

染色物の洗浄にはドライクリーニングが最も適当であるものと思われる。

会昭和 58 年度年次大会研究発表会(昭和 58 年 5 月 31 日, 東京)において発表した。

4. 結 論

染料吸着の親和力は均染性酸性染料のその値と大差ないが、染色熱は小さく、全般的にみて酸性染料より結合力は小さいものと思われる。

染色速度は染浴の pH 値の影響を大きく受ける。したがって再現性のある安定した染色を行なうには、pH 値を常に一定に保つことが必要である。

日光に対する堅ろう度は、青色はアンスラキノン系染料が最も高く 5~6 級を示すものもあった。赤色は絶縁型アゾ系にやや良好な染料があるが全般的に低い値を示した。黄色はいずれの系統の染料も 5~7 級の高い堅ろう度を示した。

各種洗浄に対する堅ろう度は、水及び洗濯に対して低い値を示した。ドライクリーニングに対しては良好であり、測定したほとんどの染料が 4~5 級を示した。

付記：本研究は財団法人賞誉会から奨学寄附金の補助を受け実施したものであり謝意を表します。また京都工芸繊維大学木村光雄先生より懇切なる助言をいただきました。深く感謝の意を表します。本研究の一部は繊維学

文 献

- 1) 福田紀文；繊維学誌，**38**，P-15 (1982)
- 2) 飯塚雅夫；繊維と工業，**2**，449 (1969)
- 3) 猪狩範夫；繊維学誌，**33**，P-385 (1977)
- 4) V. Rossbach, H. Muller, D. Nissen; *Textilverdlung*, **9**, 339 (1974)
小堤 稔, 川上一夫, 今込 博；染色工業，**15**，188 (1967)
- 5) 小堤 稔, 川上一夫, 今込 博；染色工業，**15**，200 (1967)
- 6) 皆川 基，「絹の科学」，関西衣生活研究会，p. 128 (1981)
木戸猪一郎；「繊維材料各説」，三共出版，p. 90 (1978)
- 7) 三石 賢，加藤 弘；「続絹糸の構造」(北条舒正編)，信州大学繊維学部，p. 558 (1981)
- 8) W. becmann; *J. Soc. Dyers Col.*, **77**, 616 (1961)
- 9) 加古 武，片山 明，黒木宣彦；日蚕雑，**47**，168 (1978)
- 10) 三石 賢，加藤 弘；「続絹糸の構造」(北条舒正編)，信州大学繊維学部，p. 561 (1981)

- 11) 加藤 弘; 織学誌, **31**, T-239 (1975) 32 (1961)
 - 12) 藤田 穆; 「化学実験学第二部, 基本操作篇Ⅱ」, 15) 黒木宣彦; 「染色理論化学」, 横書店, p. 477
河出書房, p. 229 (1944) (1976)
 - 13) 三石 賢, 加藤 弘; 「続絹糸の構造」(北条舒正 16) 加古 武, 片山 明; 織学誌, **23**, p. 437 (1982)
編), 信州大学繊維学部, p. 553 (1981) 17) 皆川 基; 「絹の科学」, 関西衣生活研究会,
14) Gensaku Aida; *J. Faculty of Textile Science* p. 128 (1981)
and Technology Shinshu University, No. 27,
-