(昭和60年10月14日受理)

染色物の摩擦堅牢度に及ぼすソーピングの効果

湘北短期大学生生活科学科 菅 沼 恵 子
 慶応義塾大学理工学部 久 野 洋

THE EFFECT OF SOAPING ON THE RUBBING FASTNESS OF DYED FABRICS

By Keiko Suganuma ^{*1} and Hiroshi Kuno ^{*2}

^{*1} (North Shore College, Nurumizu, Atsugi, Japan)

^{*2} (Faculty of Science and Technology, Keio University, Hiyoshi, Yokohama, Japan)

Dry-rubbing tests on several dyes have been carried out and the effect of soaping on the rub-fastness has been investigated from the kinetic viewpoint.

The removal process of dyes can be treated as a reversible reaction of first order. The amount of dye (x) removed from dyed fabric to white cloth after t times of rubbings can be expressed as

$$x = [A/(1 + 1/K)] [1 - 1/e^{(k_1 + k_{-1})t}] + F$$

where A , k_1 , k_{-1} , K and F are initial dye content on dyed fabric, the rate constant of transfer of dye from dyed fabric to white cloth, the rate constant of reverse process of k_1 , equilibrium constant and a constant indicating initial condition, respectively. Values of F become small by soaping for vat or naphthol dyes and in many cases they become zero within an error range. The effects of soaping on the values of x are represented by the kinetic properties. From these kinetic considerations, it has been concluded that soaping effect on the rub-fastness for vat and naphthol dyes is different from that for reactive dyes.

Linear relations have been obtained between $\ln K$ and the reciprocal of weights ($1/W$) on the white cloth. The slopes of the straight lines for all of the dyes are roughly equal and they are invariant by soaping.

Relations between $\ln k_1$ and $1/W$ are roughly linear and the slopes of the straight lines for vat and naphthol dyes tend to become large by soaping.

(Received October 14, 1985)

1. 緒 言

建築・ナフトール・反応染料では、沸騰石けん浴で染色物のソーピング処理を行う。ソーピングの効果としては、繊維表面に機械的に付着している染料を除去して、洗濯・摩擦堅牢度を高めることや、繊維内の染料の集合状態に変化を与え、色調に良い影響を与えることなどが知られている。

前回の実験¹⁾によれば、洗濯堅牢度はソーピングによ

って必ず向上しており、ソーピング時の染料の脱落量と堅牢性の間には、ほぼ一定の関係が得られている。これに対し、摩擦堅牢度はソーピングの条件によって異なり、ソーピング時の染料の脱落量とは一定の関係が得られなかった。そのため、摩擦堅牢度にはかなり複雑な要因が関与していると推測される。

一般に摩擦堅牢度は、一定荷重のもとで一定回数摩擦した後の白布の汚染で評価されている。この方法でソーピングの効果を検討する場合、摩擦堅牢度試験の限られ

た条件下での堅牢性の良否を相対的に評価し、得られた結果に対しては定性的な推論が導き出されるにすぎない。摩擦堅牢度試験を動力学的に検討した結果²⁾によれば、染料の離脱過程は可逆一次反応に従う。また、染料の摩擦堅牢度における速度論的な特性は、染料が染色布から添付白布に付着する時の速度定数 k_1 とその時の平衡定数 K によって表すことができる。ここで速度定数 k_1 と平衡定数 K は、添付白布上加わる荷重 W と一定の関係があり、時間的な変化と荷重の変化を含めて、摩擦堅牢度の特性をより定量的に評価する特性値となりうる。また、摩擦堅牢度に関しては、今日に至るまで基礎的な考察がほとんどなされていないが、動力学的な解析によってより基礎的な論議が期待できる。

そこで、数種の染料を用いて、ソーピング前後における摩擦堅牢度試験を行い、動力学的な観点からソーピングの効果を検討した。

2. 理 論

摩擦による染料の離脱過程は、可逆一次反応に従い、その速度は(1)式で表される。

$$-\frac{d[A-(x-F)]}{dt} = k_1[A-(x-F)] - k_{-1}(x-F) \quad (1)$$

t : 摩擦回数

A : 染色布の染着量

k_1 : 染料が染色布から添付白布へ移動する速度定数

k_{-1} : 染料が添付白布から染色布へ戻る速度定数

x : 摩擦回数 t における添付白布上の染料量

F : $x-t$ 曲線の $t=0$ における切片

ここで、 $m = k_1 A / (k_1 + k_{-1})$ とおいて(1)式を積分すれば(2)式が得られる。

$$\ln \frac{m}{m-(x-F)} = (k_1 + k_{-1}) t \quad (2)$$

さらに(2)式を変形して(3)式が得られる。

$$\ln [m-(x-F)] = \ln m - (k_1 + k_{-1}) t \quad (3)$$

摩擦堅牢度試験によって F 及び各 t における x の値が得られる。(3)式において $\ln [m-(x-F)]$ は t の一次関数であるから、 t と $\ln [m-(x-F)]$ との直線回帰によって傾き $-(k_1 + k_{-1})$ を求めることができる。(3)式によって $-(k_1 + k_{-1})$ の値を求めるためには m が与えられていなければならない。しかし m を解析的に決定することは困難なので、試行錯誤法によって m を決定した。すなわち(3)式の左辺の m に任意の値を仮定して $\ln [m-(x-F)]$ と t との直線回帰を行い、切片 $\ln m$ を求める。この m の値は一般に仮定した m と一致しないが、 m の仮

定値を適当に変化させ、パーソナルコンピュータを用いてこの操作を繰り返すと、左辺の任意に仮定した m と切片 $\ln m$ から得られた m とが一致する m の値がたどつと決定される。この時の傾きが $-(k_1 + k_{-1})$ であり、 $k_1 = (m/A) \cdot (k_1 + k_{-1})$ によって k_1 を求めることができる。

また平衡定数 K は定義によって $K = k_1 / k_{-1}$ であるから m 、 A と次の関係が成り立つ。

$$m = \frac{A}{1+1/K} \quad (4)$$

平衡定数は(4)式によって与えられる。

3. 実 験

3.1 染色

試料：綿晒金巾 # 2023 (油化学協会) C. I. Vat Blue 12 の染色に用いた。

綿ブロード # 40 (中尾フィルター) その他の染料の染色に用いた。

染料：次の染料を用いた。染料の選択基準は、抽出操作も含めて比色定量が比較的容易であること、各部属間で染料の摩擦堅牢度に大きな差がないこと、比較的ポピュラーに用いられていること、色相は各部属とも青系、赤系を一色ずつとりあげるなどを考慮して選択した。

建染染料 I : C. I. Vat Blue 12 (三井東圧化学)

建染染料 II : C. I. Vat Violet 2 (三井東圧化学)

ナフトール染料 I : (誠和)

C. I. Azoic Coupling Component 2

C. I. Azoic Diazo Component 20

ナフトール染料 II : (誠和)

C. I. Azoic Coupling Component 2

C. I. Azoic Diazo Component 9

反応染料 I : C. I. Reactive Red 11 (日本化薬)

反応染料 II : C. I. Reactive Blue 4 (日本化薬)

染色方法

(1) 建染染料 I、ナフトール染料 I、II、反応染料 I、II は、前回³⁾と同様の方法で染色した。

(2) 建染染料 II は、インジゴ法⁴⁾に従った。すなわち、浴比 10 : 1 の水に 35% 水酸化ナトリウム溶液を対溶液 2.5%、ハイドロサルファイトを対溶液 2.3% 加え、さらに対繊維 4.2% の染料を加えて、75℃ に加熱し還元浴を作った。そして、浴比 30 : 1 まで水を加えて染色し、染色後は(1)と同様に酸化水洗を行った。

3.2 ソーピング

浴比 50 : 1 の水に 0.2% の石けんを溶解し、80℃ 以上で 30 分間ソーピングを行った。その後洗濯機で 1 分間 2 回水洗し、脱水して自然乾燥した。

3.3 染色量の測定

染色布及びソーピング布の染色量は、比色によって求めた。建築染料Ⅰ、Ⅱについては、97%濃硫酸に溶解し、それぞれ815, 685 nmにおける吸光度を溶解後直ちに測定した。ナフトール染料Ⅰ、Ⅱについては、60℃加温ピリジン液で染料を抽出し、それぞれ580, 530 nmにおける吸光度を測定した。また反応染料Ⅰ、Ⅱは、10%酢酸水溶液90℃で抽出し、それぞれ550, 595 nmにおける吸光度を測定した。

3.4 摩擦堅牢度試験(乾燥)

学振型摩擦堅牢度試験機を用い、摩擦用白綿布には、#40の綿ブロード(5×5 cm)を用いた。染色布をタテ方向に平行して長く、22×25 cmに切り、試験機にセットした。次に200 gの荷重を持つ摩擦子の先端に白綿布をかぶせ、さらに0, 50, 100, 200, 400 gの分銅をのせて、試験片上10 cm間を毎分30回の速さで1~200回往復させた。測定は20℃, 65%の恒温恒湿内で行い、同一条件で5回くり返し実験を行った。

3.5 添付白布上に付着した染料の定量

染料で汚染された添付白布の反射率を平沼反射率計SPR-3を用いて測定した。一枚の試験布につき汚染部を中央、上向きに置き4か所測定した。このうちの適当数の汚染添付白布について、染色布の染色量の定量と同様の方法を用いて、染料を溶解または抽出し、10 mlのメスフラスコで調整して、染料付着量を比色によって求め、反射率-濃度の検量線を求めた。Kubelka-Munkの均一拡散反射の理論によれば、吸光度係数(K)、光の

散乱係数(S)、表面反射率(R)との間には、 $K/S = (1-R)^2/2R$ が成り立ち、染色布の反射率を R 、未染色(原布)の反射率を R_0 とした時、 $f = (1-R)^2/2R - (1-R_0)^2/2R_0$ の値は、染料濃度にはほぼ比例することが知られている⁵⁾。そこで検量線は縦軸に f の値を、横軸に染料濃度をプロットした。添付白布上に付着した染料の量は、反射率を測定し、この検量線を用いて求めた。

ナフトール染料Ⅰの検量線を図1に示した。染色布とソーピング布とでは直線が異なり、建築染料Ⅰ、Ⅱ、ナフトール染料Ⅱについても、相異の程度に差はあるが、同様の傾向が見られた。また、反応染料については染色布とソーピング布とは同一の直線が得られた。

4. 結果及び考察

4.1 初期条件 F

摩擦回数 t に対して、添付白布に付着した染料量 x をプロットした図を図2~図5に示した。 F は $x-t$ 曲線の $t=0$ における x 切片の値である。各条件のソーピング前後における F の値と染色布の染料濃度 A との比を表1に示した。 F/A の値が 1.00×10^{-4} 以下は誤差範囲で0とみなした。 F は荷重が増加するに従って大きくなる傾向がある。また建築・ナフトール染料では、未ソーピングの場合 F 値は存在するが、ソーピング後は低下し誤差範囲内ではほとんど0になるものが多い。反応染料はソーピング前後で F 値に変化は無く、ほとんど0である。これらの結果から、 F はソーピングによって脱落する最も弱い力で布に付着している染料量であると推測される。

4.2 添付白布への汚染量 x とソーピングの効果

ソーピングが $x-t$ 曲線に及ぼす効果は、染料によって異なる。ナフトール染料Ⅰ(図2, 図3)では、染料付着量 x がソーピングによって必ずしも低下するとは限らない。両者の付着量の大小関係は摩擦回数 t に依存し、 t の小さい領域では未ソーピング布の方が付着量は大きい、 t の大きい領域では逆にソーピング布の方が高くなる。荷重600 gではこの傾向は特に著しい。

これに対して建築染料Ⅰ(図4, 図5)では、与えられた荷重の範囲で、 x の値はソーピングによって必ず小さくなる。建築染料Ⅱ, ナフトール染料Ⅱ, 反応染料Ⅰ、Ⅱについても同様の結果が得られた。特に反応染料Ⅰ、Ⅱはソーピングによる x の低下が最も著しく、未ソーピングの場合の約60%になった。

しかしソーピングによってある量の染料は脱落するから、ソーピング布の染色量は未ソーピング布より低下している。従来ソーピングによって摩擦堅牢度が向上すると言われるのは、ソーピング時に脱落した染料量は無視

Fig. 1. Calibration curves of surface reflectance-dye content for the staining white cloth with naphthol dye I.

○: before soaping
●: after soaping

Table 1. The ratio of amount of dye at $t=0$ to that of dye in the original fabric.

(1) before soaping

Dye \ rubbing weight (g)	200	250	300	400	600	Mean value
Vat dye I	4.74×10^{-3}	4.97×10^{-3}		5.51×10^{-3}	5.76×10^{-3}	5.26×10^{-3}
Vat dye II	6.54×10^{-4}	7.94×10^{-4}	8.44×10^{-4}	9.66×10^{-4}	1.09×10^{-3}	8.70×10^{-4}
Naphthol dye I	2.19×10^{-4}	2.95×10^{-4}	3.91×10^{-4}	5.16×10^{-4}	6.32×10^{-4}	4.11×10^{-4}
Naphthol dye II	1.33×10^{-4}	2.56×10^{-4}	1.45×10^{-4}	1.95×10^{-4}	5.59×10^{-4}	2.58×10^{-4}
Reactive dye I	0		0	0	0	0
Reactive dye II	0	3.74×10^{-4}	2.64×10^{-4}	3.86×10^{-4}	4.34×10^{-4}	2.92×10^{-4}

(2) after soaping

Dye \ rubbing weight (g)	200	250	300	400	600	Mean value
Vat dye I	0	0	0	0	0	0
Vat dye II	4.88×10^{-4}	3.04×10^{-4}	4.26×10^{-4}	7.92×10^{-4}	8.12×10^{-4}	5.64×10^{-4}
Naphthol dye I	0	0	0	0	0	0
Naphthol dye II	0	0	0	0	0	0
Reactive dye I	0		0	1.08×10^{-4}	1.38×10^{-4}	6.2×10^{-5}
Reactive dye II	0	1.42×10^{-4}	0	5.60×10^{-4}	6.93×10^{-4}	2.79×10^{-4}

Fig. 2. Amount of dye (x) removed by rubbing as a function of the number of rubbing time (t) for naphthol dye I before soaping. Rubbing weight: 200g (Δ), 250g ($\bullet$), 300g ($\blacktriangle$), 400g ($\circ$), 600g ($\square$). Dye content of dyed fabric is 7.77×10^{-5} mol/g. Fig. 3. Amount of dye (x) removed by rubbing as a function of the number of rubbing time (t) for naphthol dye I after soaping. Symbols are the same as in Fig. 2. Dye content of dyed fabric is 6.87×10^{-5} mol/g.

Fig. 4. Amount of dye (x) removed by rubbing as a function of the number of rubbing time (t) for vat dye I before soaping. Symbols are the same as in Fig. 2, except 500g (■). Dye content of dyed fabric is 3.14×10^{-5} mol/g.

Fig. 5. Amount of dye (x) removed by rubbing as a function of the number of rubbing time (t) for vat dye I after soaping. Symbols are the same as in Fig. 2. Dye content of dyed fabric is 2.90×10^{-5} mol/g.

できるとして、添付白布の汚染の程度をのみ比較して言われてきたことと思われる。摩擦による染料の離脱過程が一次反応に従うならば、汚染量 x は染色布の染料濃度にはほぼ比例する。そこでソーピングによる真の効果は染色布の染料濃度を A とした時、 $x/A-t$ 曲線によって与えられる。図6に反応染料Ⅱ、荷重 600g の場合のソーピング布及び未ソーピング布の $x-t$ 曲線を、また図7にそれぞれの $x/A-t$ 曲線を示した。その結果、反応染料の場合に汚染量 x が低下するのは、ソーピングによる染色布自身の濃度低下によるもので、堅牢度の上昇は小さいことがわかる。建染染料Ⅰ、Ⅱ、ナフトール染料Ⅱに関して同様の処理を試みた。前2者に関しては、 x/A の値はソーピング布の方が小さくなり、ソーピングの効果認められた。ナフトール染料Ⅱは t が 0~200 回の範囲内では x/A の値はソーピング布の方がやや小さくなった。このように染料の汚染量 x は摩擦回数及び摩擦

Fig. 6. Amount of dye (x) removed by rubbing as a function of the number of rubbing time (t) for reactive dye II with the rubbing weight 600g.
○ : before soaping (Dye content 1.89×10^{-5} mol/g)
● : after soaping (Dye content 1.20×10^{-5} mol/g)

Fig. 7. The ratio (x/A) of the amount of removed dye to that of dye in the original fabric with the number of rubbing time (t) before (○, broken line) and after (●, solid line) soaping for reactive dye II with the rubbing weight 600g.

子上の荷重に依存し、単純に一定回数、一定荷重のもとでの値でソーピングの効果と比較することは困難である。

x に及ぼすソーピングの効果は速度定数 k_{-1} 及び平衡定数 K を用いて評価することができる。本実験の結果を(3)式に従って解析し、得られた m に関して $\ln[m - (x-F)]$ を t に対してプロットした図を図8に示した。本実験に用いた染料のすべてについて図8のような直線関係が得られ、 $\ln[m - (x-F)]$ と t との相関係数は 0.9 以上で平均 0.98 であった。理論式に従って得られた m 、 k_1 、 k_{-1} の値を表2に示した。また平衡定数 K は(4)式によって与えられる。本実験で得られた結果によれば、 k_1 、 k_{-1} 、 K のオーダーはそれぞれ $10^{-8} \sim 10^{-4}$ 、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ であるから、 x/A は次のように近似できる。

Fig. 8. The relation between $\ln[m-(x-F)]$ and t for reactive dye II after soaping. Symbols are the same as in Fig. 2.

Table 2. The values of m , k_1 , and k_{-1} : Naphthol dye I, soaping
(Dye content = 6.87×10^{-5} mol/g)

rubbing weight (g)	m	k_1	k_{-1}
200	9.741×10^{-7}	9.15×10^{-5}	6.35×10^{-3}
250	1.228×10^{-6}	9.82×10^{-5}	5.40×10^{-3}
300	1.411×10^{-6}	1.34×10^{-4}	6.38×10^{-3}
400	1.563×10^{-6}	1.65×10^{-4}	7.08×10^{-3}
600	1.914×10^{-6}	2.33×10^{-4}	8.15×10^{-3}

$$\frac{x}{A} = K \left(1 - \frac{1}{e^{k_{-1}t}} \right) + \frac{F}{A} \quad (5)$$

(5) 式から付着量 x に及ぼすソーピングの効果は、平衡定数 K 、速度定数 k_{-1} 及び F/A の値によっておおよそ把握できることがわかる。

4.3 速度定数 k_1 及び平衡定数 K

速度定数 k_1 は、染料が摩擦によって染色布から添付白布へと移動する場合の速度定数である。前回の実験²⁾で、 k_1 の自然対数は添付白布に加わる荷重 W の逆数と直線関係にあることがわかっていて、本実験に用いられた染料について $\ln k_1 - 1/W$ プロットを図9に示した。 k_1 の値は建染染料、ナフトール染料では一般的に低荷重では未ソーピング布よりソーピング布の方が小さいが、荷重が大きくなるに従って逆にソーピング布の方が大きな値となる。染料によっては直線からのバラツキの大きいものもあるが、直線の傾きはソーピング布の方が大きくなる傾向が認められた。 k_1 は W に依存するが、この直線の傾きと切片は染料固有の特性値となりうる。この場合直線の傾きは染料が離脱する場合のポテンシャル障壁と、また切片 S は染色布の表面状態などと関連があり、それらがソーピング操作によって変化するのはないかと推

Fig. 9. The relation between the rate constant k_1 and the reciprocal of rubbing weight on the white cloth for dyeings before soaping (○, broken line) and after soaping (●, solid line).

測されるが、物理的意義の解釈についてはさらに詳細な研究を要するものと思われる。

またこれらの染料について $\ln K - 1/W$ プロットを試みた(図10)。その結果得られた直線の傾きは、6種の染料すべてについて類似した値を示し、しかも同一の染料においては、未ソーピング布とソーピング布とで差がほとんど見られないという興味深い結果を示している。

Fig. 10. The relation between equilibrium constant K and the reciprocal of rubbing weight on the white cloth. Symbols are the same as in Fig. 9.

また切片の値は一般にソーピング布の方が低い値となったが、ナフトール染料では逆に高くなっている。

4.4 ソーピングによる染着状態の変化と摩擦堅牢度

本実験の結果は、建染・ナフトール染料と反応染料とでは相異点が多い。たとえば、反射率-付着染料濃度の検量線は前2者についてはソーピング前後で異なるのに対して、反応染料は変化がない。 F 値についても同様の結果が得られている。さらに $x/A-t$ 曲線は反応染料については与えられた条件下でソーピング前後の差がほとんどないのに対し、建染・ナフトール染料では変化があり、前者はソーピングによって低下するが、後者は増加するものがある。

建染・ナフトール染料ではソーピングによって繊維の表面に付着した染料が除去されるだけでなく、染料自身も変化するとされている⁶⁾。たとえば Valko はソーピング前後での染料の結晶性の変化を結晶化の難易によって3つのグループに分けている。また Sumner ら⁷⁾はソーピングによる吸収スペクトル及び光二色性の変化に注目し、ソーピング前後の染料の配向状態の違いを分類し、十分なソーピング時間のもとでは、染料の配列は平行配

列から垂直配列に変化するものが多いと述べている。このような変化は反応染料では観察されていない。さらに建染・ナフトール染料は水不溶性であるのに対して反応染料は水溶性である。そのため、建染・ナフトール染料では染料の凝集・分散状態なども、ソーピング前後でかなり異なるものと思われる。このような諸観察より、上に述べた摩擦堅牢度試験における相違は、染料の凝集・分散状態・結晶性・配向性などの変化によるものと推測される。

5. 結 論

数種の染料の摩擦堅牢度試験を行い、動力学的観点からソーピングの効果を調べた結果、次のことが明らかとなった。

(1) 摩擦による染料の離脱過程は、可逆一次反応に従い、 F 値はナフトール、建染染料ではソーピングによって小さくなり、ほとんどの場合0となる。反応染料ではソーピング前後の F の値に変化は見られない。

(2) 染料が摩擦によって添付白布を汚染する量 x に及ぼすソーピングの効果は、速度定数 k_{-1} 、平衡定数 K によって評価できる。ソーピングによって堅牢度は必ずしも向上するとは言えない。

(3) 速度定数 k_1 について $\ln k_1 - 1/W$ プロットの傾きはソーピング布の方が大きくなる傾向を示した。また平衡定数 K に関して、 $\ln K - 1/W$ プロットから得られる直線の傾きは、ソーピング前後でほとんど差がなく、また、染料の種類にも依存しなかった。

(4) 摩擦堅牢度に及ぼすソーピングの効果は、建染・ナフトール染料と反応染料とは異なっており、前2者については、ソーピングによる付着染料及び染料の染着状態に質的な変化が推察されるが、後者については、摩擦堅牢度(乾燥)に関する限り質的な変化は考えられない。

染料をご提供いただきました三井東圧化学(株)ならびに日本化薬(株)に感謝致します。

文 献

- 菅沼恵子, 家政誌, **32**, 432 (1981)
- Keiko Suganuma and Hiroshi Kuno; *J.S.D.C.*, **102**, 100 (1986)
- 菅沼恵子, 家政誌, **34**, 427 (1983)
- 近藤一夫, 「染色の科学」, 建帛社, p. 234 (1978)
- 中垣正幸編, 「被服整理学実験書」, 光生館, p. 156 (1976)
- 黒木宣彦, 「染色理論化学」, 横書店, p. 220 (1973)
- H. H. Sumner, T. Vickerstaff and E. Waters; *J.S.D.C.*, **69**, 181 (1953)