

## 絹繊維のエポキシ化合物による改良と染色の同時処理

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
巻/号	411
掲載ページ	p. 33-43
発行年月	1972年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 絹繊維のエポキシ化合物による 改質と染色の同時処理

塩崎英樹\*・田中芳雄\*\*・飯田 紘\*\*\*・仁科勝海\*\*\*\*

\*横浜市・神奈川県工業試験所  
\*\*横浜市・繊維高分子材料研究所  
\*\*\*入間市・埼玉県繊維工業試験場  
\*\*\*\*名瀬市・大島染織指導所  
(1971年5月14日受理)

著者らは高分子反応の立場から、無機塩存在下におけるエポキシ化合物と絹糸フィブロインとの反応について研究を行なっており、フェニルグリンジルエーテル<sup>1)</sup>、スチレンオキシド<sup>2)</sup>、およびその他の多くのエポキシ化合物<sup>3)</sup>の付加反応については既に報告した。エポキシ化合物は種々の無機塩触媒によって絹によく反応し、反応率は主として用いた溶媒の溶解度パラメータおよび塩アニオンの求核反応性に依存することが判明した。

この塩触媒反応は、塩水溶液を繊維に含浸した後、有機溶媒中でエポキシ化合物を反応させるという方式によっているので、塩水溶液に染料を共存させて同様の処理を行えば、絹糸の改質と染色の同時処理が可能であろうと期待される。酸性染料や反応染料は無機電解質の存在においてたんぱく繊維によく吸着されるので<sup>4)</sup>、また染料分子中には活性水素をもつ窒素が存在するので、染料とエポキシ化合物との繊維内における反応も可能であるから、この方式によって堅牢な染色が達成できるものと考えられる。

最近、セルロース系繊維の樹脂加工と染色との同時処理の研究が急速に進められており、またグリンジル基によってセルロースと染料との間に橋かけさせて染色する方法<sup>5)</sup>やグリンジル基を有する反応染料の開発<sup>6,7)</sup>も報告されているが、本研究はそれらとは別の方式を用いているので、まず均一で堅牢な染色と高い改質効果を得るための最適条件を見出すことを目的として実験を進めた。研究の目的からは生糸または絹糸を対象にすべきであろうが、ここでは便宜上織物を試料として検討した。

本研究を行なうに当りご援助を頂いた村瀬良一博

士、岡太昭博士、源間一郎博士に感謝の意を表すると共に、有益な助言を頂いた上坪正和科長に御礼申し上げます。

### 材料および方法

#### I. 材料

密度経24本、緯32本(21中生糸)/cm<sup>2</sup>、重さ78.8 g/m<sup>2</sup>の平織羽二重をパペイン酵素0.1%、ハイドロサルファイト0.3%、および非イオン活性剤(エマルゲン100)0.05%から成る水溶液中で70°C、2時間宛2回精練して、熱水、蒸留水の順で十分に洗浄し風乾して試料とした。この織物を10×10cmに切断して供試し、また性能試験を行なう場合には25×15cmに裁断したものを使用した。

フェニルグリンジルエーテル(PGE)、スチレンオキシド(SO)、アリルグリンジルエーテル(AGE)、メタクリル酸グリンジル(GMA)、グリンドール(G)、およびエピクロルヒドリン(E)は試薬を、またエチレングリコールジグリンジルエーテル(EDG)とグリセロールトリグリンジルエーテル(GTG)はShell Chemicals製のEpikote 562とEpikote 812、ビニルクロロヘキセンジオキシド(VDO)はチッソ(株)製のチッソノックス206、テレフタル酸ジグリンジルエステル(DGT)は日本化薬(株)製のAK737、1,4-ブタンジオールジグリンジルエーテル(BDG)はCiba製のAraldite DY 022をそれぞれそのまま使用した。

無機塩触媒および有機溶媒は特級試薬をそのまま用いた。染料は市販の酸性、反応および直接染料を用いた。

#### II. 処理方法

通常、5g/l 染料を含む 1N 塩水溶液に織物試料 (10×10cm) を常温で 5 分間浸漬した。次に試験用 マングルによって 2 回絞液し (絞り率約 90%)、50 ml 容量割合せ円筒フラスコ中でエポキシ化合物 (5%, 20%) の四塩化炭素溶液によって 70°C で 90 分間または 180 分間処理した。処理試料をアセトンで 2 回すすぎ、さらに沸騰アセトンで 30 分間抽出した後、よく水洗した。

### Ⅲ. 試験方法

重量増加率は平衡状態の試料を 105°C で 30 分間強制熱風中で乾燥した時の処理前後の重量差から算出した。

しわ回復角は経方向のみをモンサント法によって測定した (4cm×1.5cm, 10 回の平均値)。

アミノ酸含有量は 6N HCl (100倍) により 110°C で 8 時間加水分解した試料につき柴田迅速アミノ酸分析機 AA-600 (Aminex 樹脂を充填した分離コラムを使用) を用いて分析した<sup>1)</sup>。

アルカリ溶解度は 0.5N NaOH (100倍) により 65°C で 60 分間処理した後、同温の蒸留水で洗浄し、さらに蒸留水 (常温) で中性になるまで洗浄して風乾した試料の 65% RH, 20°C における重量の

減少率によって表示した。

洗濯堅牢度は JIS L 1045-59 (MS-2 法)、耐光堅牢度は JIS L-1044-59 (カーボンアーク 20 時間照射) により試験し、変褪色度を肉眼によって判定した。なお一部の試料については島津自記色彩測定機 RC-Ⅲ により x, y, Y の値を測定して ADAMS の色差式から色差  $\Delta E$  を求めた。

## 結 果

### 1. 溶媒効果とエポキシドの濃度の影響

5g/l Procion Scarlet HR (C.I. Reactive Red 13) を含有する 1N KSCN 水溶液に絹試料を浸漬して 90% に絞液した後、5% (v/v) EDG または 20% (v/v) PGE の種々の有機溶媒液によって 70°C で 90 分および 180 分間処理した。この重量増加率と染色性におよぼす溶媒効果を第 1 表に示す。

PGE の反応に対しては四塩化炭素、ヘキサン、シクロヘキサンが良溶媒であり、これらの溶媒を用いた時に染色も良好であった。トルエンおよびメチルエチルケトンも染色性にすぐれた効果をおよぼしたが、PGE の反応率は低かった。ブタノールやヘキサノールのように水に親和性をもつ溶媒は処理中

Table 1. Solvent effect on the epoxide-silk reactions in the presence of the reactive dye\*

Solvent	Solubility parameter $\delta$	Weight gain of PGE (%)			Weight gain of EDG (%)	
		90min.	180min.	Dyeings 180min.	90min.	Dyeings
n-hexane	7.3	5.09	9.18	deep	—	—
cyclohexane	8.2	5.05	9.36	〃	—	—
carbon tetrachloride	8.6	3.16	9.21	〃	15.0	deep
xylene	8.8	—	—	—	14.7	pale
diethyl carbonate	8.8	—	—	—	10.5	deep
methyl isobutyl ketone	8.8	—	—	—	8.80	〃
toluene	8.9	2.89	6.83	〃	11.8	〃
benzene	9.2	—	—	—	9.32	slightly pale
methyl ethyl ketone	9.3	1.88	4.35	〃	—	—
chloroform	9.3	0.98	1.85	〃	2.72	deep
n-hexanol	10.5	—	8.39	pale	—	—
n-butanol	11.4	—	8.61	〃	—	—

\* The silk swatch was padded with a 1 N solution of KSCN containing 5 g/l of Procion Scarlet HR to an approximate 90% wet pickup and then treated with a solution of 20% PGE or 5% EDG in various organic solvents at 70°C for 90 and 180min.

に染料の抽出やマイグレーションを起して染着に悪影響を与えたので、アルコール類は本研究の目的には適しない。

一方、EDG は PGE よりも反応性が高く、特に四塩化炭素またはキシレン溶液中で 90 分処理した時に約 15% の重量増加率が得られたが、キシレン中では染着性が劣ったので、最適の溶媒として四塩化炭素を選んだ。

PGE 処理には前記の三溶媒が有効であったが、これらの中でヘキサンは PGE の溶解性が小さく、シクロヘキサンは高価であるので、共に実用的に難点がある。四塩化炭素は短時間の処理において PGE の反応性が劣ったので、これとヘキサンの混合溶媒を用いることを検討した。その結果、四塩化炭素：ヘキサン=1：3 (v/v) が最もよい反応率を与え、PGE の溶解性も十分に大きく、染着性も良好であることがわかったので、以後の PGE 処理にはこの混合溶媒を使用した。

さらに混合溶媒中の PGE 濃度の影響を調べた結果では、重量増加率は PGE 濃度 20% 以上でほぼ一定値を示し、染色性は 5~20% の範囲内で良好、40% 以上ではややむら染となることが判明した (70°C 処理)。また EDG 処理では四塩化炭素溶媒中の濃度が 5% 以上の時に重量増加率が 16% でほぼ一定となり (70°C, 90 分処理)、染着性は 10% 以下の時に良好であった。これらの結果から、最適エポキシド濃度として PGE 20%, EDG 5% を決定した。

## 2. 塩効果

次に 5g/l Procion Scarlet HR または Remazol Golden Yellow G (C.I. Reactive Yellow 17) の共存下における KSCN 触媒濃度がエポキシドの反応量におよぼす影響を検討した。第 1 図にみるように PGE による重量増加曲線は既報<sup>1)</sup>の染料を含まない場合よりも勾配がゆるやかであり、0.75~1 N KSCN の時に最高の重量増加率が得られた。一方、EDG は Procion 染料共存下の 90 分処理において 0.5N KSCN ではほぼ一定の重量増加率を与えたが、ピニルスルホン型 (スルファートエチルスルホン基) の Remazol 染料共存下においてはモノクロロトリアジン型 Procion 染料共存下よりも重量増加率が低かった。2 官能性 EDG は KSCN を含まない染料溶液のみを含浸した絹に対して 90 分処理で 3~6% の

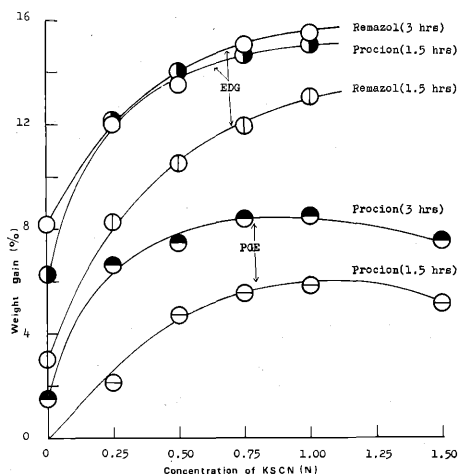


Fig. 1. Effect of KSCN concentration on the weight gain of silk. The silk swatch padded with a solution of KSCN and 5g/l Procion Scarlet HR or Remazol Golden Yellow G was treated with PGE or EDG at 70°C for 1.5 or 3.0 hr.

重量増加率を与えたが、染着は全く起らなかった。

続いて塩触媒の種類について検討した。5g/l Procion Scarlet HR を含む種々塩類の 1N 水溶液を含浸した絹を 70°C で PGE (180分) および EDG (90分) によって処理した時の重量増加率と染着性を第 2 表に示す。中性あるいは弱酸性無機電解質を用いた場合にすぐれた染着性が得られたが、塩基性塩を触媒にした場合には染着性がやや劣った。SCN<sup>-</sup> および S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> の塩が特に大きい反応量とすぐれた染着性を与えた。強塩基性を示す KCN は染着効果において劣り、絹の脆化も著しかった。

## 3. 処理時間、水分量の影響

エポキシド処理時間と絹の重量増加率および染着性との関係を第 3 表に示す。Procion 染料、Remazol 染料ともに PGE あるいは EDG による 60 分処理ではほぼ完全に染着されたが、エポキシドの反応は 90 分間でも未だ平衡に達しないようである。

塩水溶液含浸絹とエポキシドとの反応においては反応系に水分の存在することが重要であるが<sup>1)</sup>、染料共存下においては繊維の水分含有量が過剰であると含浸させた染料がエポキシド処理中にマイグレーションを起してむら染になる危険性がある。そこで

Table 2. Salt effect on the epoxide-silk reactions in the presence of the reactive dye\*

Salt	Nucleophilic parameter $E_N$	pH of 1N salt soln. **	PGE		EDG	
			Weight gain (%)	Dyeings	Weight gain (%)	Dyeings
NaOCOCH <sub>3</sub>	0.95	8.2	—		9.74	slightly pale
NaCl	1.24	6.2	2.69	deep	8.20	deep
LiCl	1.24	6.6	3.44	"	10.0	"
NaSCN	1.83	5.7	7.77	"	13.0	"
KSCN	1.83	5.9	8.09	"	15.0	"
NaI	2.06	9.1	—		10.8	slightly pale
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.52	6.2	7.96	"	10.6	deep
KCN	2.79	11.5	— 0.3	pale	19.4	pale
NaHCO <sub>3</sub>	—	8.1	6.07	slightly pale	—	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	11.5	7.20	"	—	

\* The silk swatch was padded with a 1 N solution of various salts containing 5 g/l of Procion Scarlet HR to a 90 % wet pickup and then treated with a solution of 20 % PGE in mixed solvent or 5 % EDG in CCl<sub>4</sub> at 70°C for 180 and 90 min., respectively.

\*\* pH of distilled water, 5.80.

Table 3. Effect of epoxide-treating time on weight gain and dyeings of silk fabric

## (1) PGE-KSCN

Treating time (min.)	Procion Scarlet HR				Remazol Golden Yellow G			
	Weight gain (%)	Chromatic coefficient		Brightness Y	Weight gain (%)	Chromatic coefficient		Brightness Y
		x	y			x	y	
60	5.20	0.540	0.331	23.7	4.85	0.453	0.451	64.9
120	7.55	0.537	0.335	24.6	5.77	0.453	0.450	63.2
180	10.3	0.549	0.333	22.9	7.24	0.446	0.449	64.9

## (2) EDG-NaSCN

Treating time (min.)	Procion Scarlet HR		Remazol Golden Yellow G	
	Weight gain (%)	Dyeings	Weight gain (%)	Dyeings
45	7.87	deep	7.75	deep
90	13.1	"	12.5	"
180	18.4	"	15.2	"

\* The silk swatch was padded with 1 N solution of thiocyanate containing 5 g/l of the dye and then treated with the epoxides at 70°C.

Table 4. Effect of water content in silk on weight gain and dyeings.\*

Water content (%)	Weight gain (%)	Chromatic coefficient		Brightness
		x	y	Y
10	0.54	0.472	0.403	52.5
15	1.16	0.439	0.391	56.9
80	5.09	0.427	0.385	59.9
110	6.88	0.414	0.383	60.9
200	4.63	0.414	0.383	61.0

\* The silk swatch was padded with 1N solution of KSCN containing 5 g/l of Remazol Golden Yellow G to 100% wet pickup, then partly dried or sprayed with water, and treated with 20% solution of PGE in mixed solvent at 70°C for 180 min.

Table 5-1. Effect of various dyes on weight gain of PGE in the presence of KSCN\*

Dye	C. I. number	Weight gain (%)	Dyeings
Procion Scarlet HR	Reactive Red 13	9.92	deep
// Scarlet GS	// Red 8	8.67	//
// Blue H5RS	// Blue 13	9.77	//
// Brill. Orange HGRS	// Orange 2	6.07	//
// Brill. Orange GS	// Orange 1	8.08	//
// Brill. Yellow H4GS	// Yellow 18	5.97	//
Mikacion Scarlet 2G	//	8.43	//
// Blue 3GS	// Blue 1	2.56	//
// Brill. Red 8BS	// Red 11	4.94	//
Remazol Golden Yellow G	// Yellow 17	6.00	//
// Brill. Orange 2R	// Orange 7	3.22	//
// Red B	// Red 22	5.71	//
Diamira Brill. Red BB	//	6.79	//
// Brill. Orange GGD	//	6.59	//
// Brill. Green 6B	//	4.65	//
Procilan Organge GS	//	5.16	//
Supranol Orange G	Acid Orange 56	6.56	slightly pale
Kayanol Red RS	// Red 99	4.32	//
Soluble Blue 3M	// Blue 22	6.06	//
Isolan Scarlet KBL	//	6.22	deep
Mitsui Brill. Milling Green BX	// Green 9	8.07	//
// Direct Fast Scarlet 4BS	Direct Red 23	7.35	pale
// Direct Brown M	// Brown 2	4.77	//
Nippon Fast Orange S	// Orange 26	5.34	//

\* The swatch was padded with 1N solution of KSCN containing 5 g/l of the dye and then treated with 20% solution of PGE at 70°C for 180 min.

Table 5-2. Effect of various dyes on weight gain of EDG in the presence of KSCN \*

Dye	Weight gain (%)	Dyeings
Procion Scarlet HR	15.1	deep
// Brill. Orange HGRS	14.7	//
// Brill. Orange GS	15.3	//
Mikacion Brill. Red 8 BS.	13.4	//
Remazol Golden Yellow G	13.0	//
// Brill. Orange 2R	14.6	slightly pale
// Red B	15.2	//
Procilan Orange GS	10.9	deep
Kayanol Red RS	10.8	slightly pale
Soluble Blue 3M	13.7	not colored
Isolan Scarlet KBL	14.0	pale
Mitsui Brill. Milling Green BX	13.3	slightly pale

\* The swatch was padded with 1N solution of KSCN containing 5 g/l of the dye and then treated with 5% EDG at 70°C for 90 min.

最適水分量について検討した。5g/l 染料を含む 1N KSCN 水溶液を絹試料に含浸 (100%) 絞液した後、乾燥または水スプレーによって含水量を種々変えて PGE 処理した場合の重量増加率と染着量を第 4 表に示す。重量増加率は水分量が約 100% の時に最大となり、水分量 15% では反応がほとんど起らなかった。染着性は 100% 以下の水分量においてはいずれも良好であるが、200% 水分量ではむら染になり重量増加率も減少した。結局、反応量と染着量とからみて 90~100% の水分量が最適であろう。

#### 4. 染料の影響

市販染料のいくつかを選抜して KSCN 共存下で絹に含浸した後、PGE および EDG 処理して重量増加率と染着性を比較検討した。この結果を第 5-1 表と第 5-2 表に示す。

反応性染料はすべて良好に染着したが、重量増加率は用いた染料によって相違がみられる。この相違は染料の反応基および発色団の構造によるようにみえ、特に PGE 処理の場合に著しい違いがある。すなわち、重量増加率の最大と最小の差は約 4 倍にも達し、特に高い重量増加率をもたらす染料は Procion Scarlet HR, Procion Blue H5RS, Procion Scarlet GS, Mikacion Scarlet 2G, Procion Brill Orange GS などである。EDG 処理においては染料間の相違がそれ程著しくないため、PGE 処理による重量

増加率の相違する原因は PGE の 1 官能性や芳香核を有することなどにあると想像されるが、染料の化学構造が大部分不明であるので詳しいことはわからない。

酸性染料を用いた時の染着性は反応性染料の場合とほぼ同等かあるいはやや劣った。Soluble Blue 3M のみはエポキシド処理によって発色に著しい変化が観察された。すなわち、含浸時の青色がエポキシド処理中に徐々に褪色して薄青色になった。そして処理後の水洗によって PGE 処理絹は中庸の青色に復色したが、EDG 処理絹は全く復色しなかった。この染料の発色団は水溶液中でイオン解離し易いのでエポキシドとも反応し易いと考えられ、そのために発色が影響をうけるのであろう。しかし復色する理由はわからない。直接染料についても簡単に検討を加えたが、分子量が大きく塩共存下で塩析し易いので満足すべき結果は得られなかった。

#### 5. エポキシドの影響

Procion Scarlet HR と KSCN の共存下における種々エポキシド処理による絹の重量増加率と染着性を第 6 表に示す。モノエポキシドの中では PGE の他に SO および E もすぐれた染着効果を示したが、重量増加率は低かった。AGE は重量増加率は高かったが、処理中に染料が幾分溶脱し、G は著しく染料を溶脱してむら染となった。また GMA はこの

Table 6. Effect of various epoxides on weight gain and dyeings in the presence of KSCN and Procion Scarlet HR\*

Epoxide	Treating temp. °C	Weight gain (%)		Dyeings.
		90 min.	180 min.	
PGE	70		9.51	deep
AGE	//		9.05	dyestuff extracted partly
GMA	//		26.7	epoxide polymerized
SO	//		2.41	deep
E	//		5.06	//
G	//		12.8	dyestuff extracted notably
VDO	//		9.35	dyestuff extracted partly
DGT	//	6.98	10.1	deep
EDG**	//	12.8	16.0	//
//	50		14.0	//
GTG**	70	12.5	15.8	//
//	50		13.2	//
BDG**	70	6.46	9.41	//

\* The swatch was padded with 1N solution of KSCN containing 5 g/l of the dye and then treated with 20 % solution of epoxide.

\*\* 5 % solution of epoxide.

混合溶媒中でビニル重合を起こして繊維を硬化させたので、これらは本目的には適しない。

一方、多官能性エポキシドは一般に高い重量増加率を与え、EDG、GTG、BDG および DGT は染着効果もすぐれていたが、VDO は染料の溶脱を引起した。

#### 6. 絹の活性アミノ酸残基の変化

5g/l Procion Scarlet HR を含有する 1N NaSCN

水溶液を含まれた絹を PGE および EDG によって 70°C で 180 分間処理した場合の活性アミノ酸含有量を第 7 表に示す。比較のために染料を含まない同様に処理絹の分析値も示した。

エポキシド-絹塩触媒反応はチロシン、アルギニン、リジン、ヒスチジン残基に対して起ることがあきらかであり、セリンに対する反応はこの条件下ではわからない。またアスパラギン酸およびグルタミン

Table 7. Active amino acid content of silk fibroin treated with epoxides in the presence of salt and dye (mole/10<sup>5</sup>g)\*

Amino acid	PGE-dye (9.45%)	PGE-no dye (10.2%)	EDG-dye (12.4%)	EDG-nodye (17.9%)	Untreated
Serine	136	136	138	132	139
Tyrosine	25.0	18.9	36.0	9.77	63.1
Histidine	0.22	0.06	trace	trace	1.63
Lysine	trace	trace	trace	trace	2.32
Arginine	4.04	3.34	4.73	2.06	4.87
Aspartic acid	17.6	18.2	17.4	17.1	18.4
Glutamic acid	13.4	13.5	13.4	13.0	13.6

\* The silk swatch was padded with 1N solution of NaSCN containing 5g/l of Procion Scarlet HR or without dye, and then treated with 20 % PGE or 5 % EDG at 70°C for 180 min.



Table 8-1. Some properties of epoxide-treated silk fabrics\*

Sample number	Epoxide	Dye	Treating time (min.)	Weight gain (%)	Crease recovery (deg.)		solubility with 0.5N NaOH (%)	Wash fastness rating			Light fastness rating to carbon arc (20hr)
					dry	wet		Change in color	Staining on silk cotton		
1	PGE	—	90	5.69	135	124	8.35				
2	〃	—	180	8.21	139	127	7.05				
3	〃	Scarlet HR	90	5.02	140	119	8.70	5	5	5	3
4	〃	〃	180	9.05	134	122	6.90	5	5	5	3
5	〃	Gold. Yellow G	90	4.72	145	120	9.37	5	5	5	3
6	〃	〃	180	8.30	140	121	7.30	5	5	5	3
7	E	—	180	5.50	143	136	5.10				
8	〃	Scarlet HR	180	5.31	138	127	5.47	5	5	5	3
9	AGE	—	180	10.4	132	133	12.0				
10	〃	Scarlet HR	180	10.1	141	127	12.5	5	5	5	2
11	EDG	—	90	15.4	142	157	4.55				
12	〃	Scarlet HR	90	14.7	143	142	4.71	5	5	5	3
13	GTG	—	90	14.9	139	158	5.10				
14	〃	Scarlet HR	90	14.0	137	145	5.46	5	5	5	3
15	Untreated control**				113	116	23.0	4-5	4	4	3

\* Silk fabric (Habutae) was padded with 1N solution of KSCN containing 5 g/l of the dye and then treated with epoxides at 70°C.

\*\* Dyed in the bath acidified by acetic acid.

Table 8-2. The color difference of the epoxide-treated silk before and after the irradiation of carbon arc (20 hr)\*

Sample number	irradiation	Chromatic coefficient		Brightness Y	Color difference $\Delta E$
		x	y		
3	before	0.534	0.331	25.5	4.4
	after	0.514	0.328	27.2	
4	before	0.526	0.331	26.1	5.6
	after	0.500	0.327	29.3	
5	before	0.430	0.442	67.2	7.8
	after	0.419	0.426	68.1	
6	before	0.423	0.432	69.1	6.1
	after	0.412	0.423	69.3	
8	before	0.535	0.332	25.5	6.8
	after	0.504	0.328	28.9	
10	before	0.508	0.330	27.4	4.4
	after	0.487	0.325	29.7	
12	before	0.539	0.334	26.4	5.4
	after	0.517	0.332	27.8	
14	before	0.504	0.329	30.2	7.4
	after	0.496	0.328	30.5	

\* See foot note of Tabl 8-1.

Table 9. Effect of alkali and formic acid-pyridine treatments on the color of silk treated with EDG in the presence of NaSCN and Procion Scarlet HR

Dye in solution g/l	Weight gain (%)	Original			0.5 N NaOH				HCOOH-pyridine				
		x	y	Y	Solubility (%)				x	y	Y	ΔE	
					x	y	Y	ΔE					
Untreated		0.324	0.330	81.9	23.0								
0	18.7	0.327	0.344	80.8	2.80								
1	18.0	0.481	0.322	32.8	2.93	0.472	0.320	33.7	2.8	0.494	0.323	33.7	1.2
3	18.1	0.528	0.325	26.1	2.89	0.507	0.322	28.1	4.8	0.529	0.324	26.4	0.5
5	18.1	0.541	0.325	24.9	3.04	0.521	0.323	26.4	4.5	0.541	0.326	25.1	0.8
10	18.1	0.566	0.327	21.8						0.551	0.326	23.7	3.1

\* Treated with 5% EDG in CCl<sub>4</sub> at 70°C for 90 min.

ン酸残基にも反応すると思われるが、塩酸分解法では定量できない。反応の主体は PGE, EDG ともにチロシン残基であることが明らかであり、この反応は染料共存下ではかなりの程度阻害された。

#### 7. 処理繊維の性能

染料と塩の存在下でエポキシド処理した絹試料のしわ回復角、アルカリ溶解度、洗濯堅牢度および耐光堅牢度を試験した。この結果を第8-1表に示す。PGE は繊維に架橋を形成し得ないので、湿防しわ性を向上しないが、多官能性の EDG および GTG は染料の共存下においても絹繊維の防しわ性を著しく向上した。しかし染料を含まない場合よりも湿しわ回復角は 10~15 度低かった。耐アルカリ性と乾しわ回復角は染料共存による影響をうけず著しく増加した。

洗濯に対する変褪色および汚染はすべてのエポキシド処理絹試料が JIS 5 級と優秀な成績を示した。しかしカーボンアーク20時間照射による変褪色は肉眼検査により 3 級と判定され、対照区と変らなかった。

これらの処理試料の染着度を表わす刺激値と耐光試験による変褪色を表わす色差値を第8-2表に示す。AGE および GTG の染着度がやや低い、他はすべて高い染着度を有し、カーボンアーク照射による変褪色は PGE または EDG と Procion Scarlet HR との組合せ試料は比較的小さく、色差値が 4.4~5.6 であった。これらの結果からエポキシドの中では EDG がこの方式の処理に最も適しているといえるであろう。

#### 8. 染料濃度と染着量

1N NaSCN 水溶液中の Procion Scarlet HR の濃度を 0~10g/l まで変えて絹試料を前処理し、さらに四塩化炭素中で 5% EDG によって 70°C, 90分間処理した。この場合の染着度、および 0.5N NaOH 処理あるいはギ酸-ピリジン処理による褪色度(色差)を第9表に示す。

染着は染料濃度が 3g/l 以上ではほぼ一定となり、0.5N NaOH 処理(65°C, 60分)によって約3%の重量減少が起るにもかかわらず、かなりの染料がアルカリ処理後にも繊維内に残留した。そしてギ酸-ピリジン水溶液(pH 2.4)により2分間ずつ4回煮沸処理を行なっても 5g/l 以下の染料共存下の処理試料においては染料の抽出はほとんど起らなかった。この処理は羊毛中の未反応染料を完全に抽出するといわれているので<sup>8)</sup>、EDG 処理絹中では単に物理的に固着されている染料は少ないように思われる。

#### 考 察

第1図に示した実験結果から、塩は染料の吸収を助長させると共に、エポキシド-絹反応を促進させる触媒作用も果すことが明らかである。この触媒反応はイオン開始機構によるので<sup>1)</sup>、水分量の影響も著しかった(第4表)。そしてこの触媒効果は塩アニオンの求核反応性と相関々係をもつようにみえる。しかし CN<sup>-</sup> のような塩基性の大きいイオンはたんに繊維を脆化させるばかりでなく、染料を吸収させる効果が小さいので本方式の処理には適しない(第2表)。

第1表の結果から溶媒の影響も顕著に認められ、

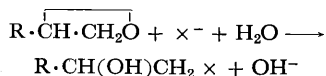
特に実用的な見地からいえば溶媒の選択は経済的、装置的に非常に重要である。エポキシド-絹反応は用いた溶媒の溶解度パラメータ値と高い相関々係をもつことは既報<sup>7)</sup>で詳しく述べた(パラメータ値10付近の溶媒が最小の反応率を与える)。しかし染料共存下においてはパラメータ値の大きいメタノール、エタノールなどは染色効果の点から不適當であり、反応率と染色とを考慮に入れるとパラメータ値8前後の溶媒が最適であろうということが予想される。PGEの溶媒として用いたヘキサソ/四塩化炭素混合液体の溶解度パラメータ値は次式<sup>9)</sup>によって計算できる:

$$\delta m = \sum V_i \delta_i$$

ただし、 $\delta m$  は混合液体の、 $\delta_i$  は混合液体中の成分  $i$  のそれぞれ溶解度パラメータ値であり、 $V_i$  は成分  $i$  の容量混合比である。四塩化炭素およびヘキサソのパラメータ値 8.6 および 7.3 を代入して  $\delta m = 7.6$  が得られ、この値は  $n$ -オクタンに相当する。 $n$ -オクタンも PGE-絹反応の良溶媒であると予想されるが、非常に高価であるために本実験から除外した。なお PGE と EDG の最適溶媒が違う理由はそれぞれのエポキシドの溶解度パラメータ値が相違することによるのであろう (PGE の方が低い)。

Procion Scarlet HR の染料構造は不明であるが、この染料のモノクロルトリアジニル基は繊維の反応性基と親核置換反応を行なう性質を有するので、本実験の中性条件下でもこの反応の可能性が考えられる。羊毛のリジンおよびヒスチジン残基は中性条件下でもこのタイプの染料と化学反応するので<sup>10)</sup>、これらの活性残基に対しては染料とエポキシドとの競合反応が起るであろう。また染料母体のアミノ基、イミノ基、フェノール水酸基、スルホン基はエポキシドと反応するので<sup>11,12)</sup>、エポキシドに対する染料と絹との競合反応も起るものと考えられ、この反応機構はきわめて複雑な様相を呈するであろう。

さらにまたエポキシドは一般に過剰の塩と水の存在において次式のように塩基を生成するので<sup>13)</sup>、塩濃度が高い時染料の反応基はチロシンおよびセリンの水酸基に対してもエポキシドと競合反応するかも知れない:



第7表のアミノ酸分析値から、チロシンの反応量は染料の共存下では減少したので、チロシンに対する競合反応の可能性はかなり高いものと思われる。アルギニンに対しても同じことがうかがわれるが、リジンおよびヒスチジンは含有量が小さくしかも処理によって急速に消失したので、これらの競合反応はこの分析値からはわからない。

しかし得られた染色は非常に堅牢であり、アルカリ処理やギ酸-ピリジン抽出に対してかなり安定であったので(第9表)、染料の多くが絹またはエポキシドとあるいはこれら双方と化学反応していることはかなりの程度確実のように思われる。

このような方式によって絹繊維の改質と染色を同時に実施することは、適正な条件を設定することにより可能であると思われる。現在、総状で処理するための試作装置によりさらに実用的に検討中でありこの結果は他日報告する予定である。

## 摘 要

絹繊維の性能改善と染色とを同時に行なうことを目的として、無機電解質塩と染料とを含む水溶液に織物試片を浸漬して約90%になるように脱液した後、水不溶性の有機媒体中でエポキシ化合物によって処理する方法につき検討した。塩は絹繊維への染料(反応、酸性)の吸着を助長すると共にエポキシ化合物と絹との反応を促進する働きを示した。そして、小規模実験において、均一で堅牢な染色と繊維性能の著しい改善が達成されることがわかった。エチレングリコールジメチルエーテルによって染料と  $\text{SCN}^-$  とを含有する絹を  $70^\circ\text{C}$  で90分間処理した時、洗濯堅牢度5級(汚染、変褪色)、耐光堅牢度3級を有する織物が得られ、しかも耐アルカリ性と防しわ性も著しく向上した。ギ酸-ピリジン抽出やアルカリ処理に染料が耐えることから、染料はエポキシ化合物、絹のいずれかあるいは双方と化学結合するものと推察した。

## 文 献

- 1) TANAKA, Y. and H. SHIOZAKI (1969): Makromol. Chem. **129**, 12-34.
- 2) SHIOZAKI, H. and Y. TANAKA (1970): J. Polymer Sci. A1, **8**, 2791-2806.
- 3) SHIOZAKI, H. and Y. TANAKA (1971):

- Makromol. Chem. **143**, 25-45, 113-114.
- 4) BALDUEVA, G. I. and M. V. KORCHAGIN (1968): Technol. Tekstil. Prom. No. 3, 80-84; Chem. Abst. **69**, 78353m (1968).
- 5) RUPIN, M. (1970): Melliland. Textilber. **51**, 829-838.
- 6) 北尾弟次郎・高木功男・黒木宣彦・小西謙三 (1960): 工化 **63**, 141-145.
- 7) MONCRIEFF, R. W. (1967): Dycr. **138**, 655-657.
- 8) COCKETT, K.R.F., I. D. RATTEE and C. B. STEVENS (1969): J. Soc. Dyers Col. **85**, 113-114.
- 9) SCOTT, K. L. and M. MAGAT (1945): J. Chem. Physics. **73**, 173-177.
- 10) SHORE, J. (1968): J. Soc. Dyers Col. **78**, 413-422.
- 11) IWAKURA, Y., T. KUROSAKI, K. UNO and Y. IMAI (1963): J. Polymer Sci. C. No. 4, 673-698.
- 12) 中原安治 (1964): 織学誌 **20**, 319-323.
- 13) PARKER, R. E. and N. S. ISSACS (1959): Chem. Revs. **59**, 737-799.

### Summary

#### Dyeing and chemical modification of silk fiber by treatment with epoxide in the presence of salt and dye

By

Hideki SHIOZAKI, Yoshio TANAKA, Hiroshi IIDA and Katsumi NISHINA

In order to dye and modify the silk fiber at the same time, silk swatches padded with an aqueous solution of a salt and a dye were treated with epoxides in organic solvents which are insoluble in water. Silk fabric was found to absorb easily the dye with the help of the salt, which also catalyzed the reaction with epoxides.

The most effective results were obtained by the treatment of silk with EDG in  $CCl_4$  solution at 70°C for 60-90 min., after the silk was padded with 0.5-1.0 N aqueous solution of thiocyanates containing 3-5 g/l Procion dyes. The silk fabrics treated with EDG had 15% of the weight gain 140° or more of crease recoveries (warp) in both dry and wet states, the decreased alkali solubility and the improved color fastness to washing. The dye on silk could not be extracted by aqueous solution of formic acid and pyridine at boiling point.

(Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, Yokohama)