

■研究題目

塩基性染料によるキチン・キトサン／セルロース複合繊維の染色

氏名：富田麻好

学籍番号：0133023

指導教員：道明美保子

■研究の目的・意義

キチン・キトサンとは、キチンとキトサンの混合物で通常はキチン 10～20%、キトサン 80～90%を含んでいる。キチンは1811年にフランスのブラコノーによってキノコから単離され、「ファンジン」と命名された。その後、フランスの科学者オジールによって、この物質が生物の外皮に存在することからギリシャ語の「封筒」という意味のキチンと命名され現在に至っている。このようにキチンの発見の歴史は古い¹⁾。

キチンは「N-アセチル-β-D-グルコサミン」が5000以上結合した分子量100万以上の多糖である。これはセルロースと非常によく似た化学構造をしている。甲殻類、昆虫類の外骨格、軟体動物の骨格や殻、菌糸類などに含まれ、これら生物の骨格形成に関与している物質である。現在のところ、カニ・エビの甲殻から単離されている。また、バイオマスとして注目され、機能は幅広く、工業、医療、農業、水産、食品、化粧品などの分野で製品化と研究が進められている²⁾。

このように様々な分野で応用されているキチン・キトサンの研究において、繊維としての有効利用が挙げられる。キチン・キトサンには抗菌性、抗カビ性、生分解性があり²⁾、清潔で環境に優しい繊維といえる。

先行研究ではアニオン性天然染料(梔子)、非イオン性天然染料(蒺安)、カチオン性天然染料(キハダ)、酸性染料(C. I. Acid Orange 7)、及び反応染料とキチン・キトサン／セルロース複合繊維 CR(20)との染色性が検討されている。

本研究ではまだ検討がされていない合成染料の塩基性染料とキチン・キトサン／セルロース複合繊維との染色性を調べるのが研究の目的

である。

塩基性染料(英 basic dye)は、W. H. Perkin が1856年に発明した最初の合成染料のモーベイン以来、古くから知られているものが多い。化学構造上の特徴は、酸性基を含まず、色素イオンが水溶液中で陽イオンになる染料である。芳香族環に置換した広義のアミノ基(—NH₂、—NHR、—NR₂など)が塩酸などの酸成分と塩をつくっている。色相が鮮明で、少量の染料で高い着色効果を示す。日光堅ろう度は低い。主用途は紙、皮革その他の雑貨染色、インク、油脂の着色、写真感光色素、指示薬などである³⁾。

本研究で用いる塩基性染料(メチレンブルー)はチアジン系塩基性染料(C. I. Basic Blue 9)である。ρ-アミノジメチルアニリンからチオ硫酸法によってつくられる。銅赤色粉末、水、エタノールに易溶する。耐光性はきわめて弱いが、木綿、スフをタンニン媒染で青く染める。また、羊毛、絹、皮革の染色のほか、レーキとしても用いられる。その他にも、医療診断用色素、殺菌剤、鎮痛剤などとしても用いられる⁴⁾。

CR(20)をメチレンブルーで染色することにより、キチンの抗菌性や抗カビ性、生分解性に塩基性染料の特性が加えられた繊維となる。CR(20)はいろいろな染料で染色することができるが、塩基性染料での染色を検討することによって新たなキチン・キトサン／セルロース複合繊維の特性が見出され、キチン利用の一助となることが期待できる。

■研究の概要と方法

1. 試料

1.1 塩基性染料…C. I. Basic Blue 9 (メチレンブルー)

1.2 キチン・キトサン/セルロース複合繊維「クラビオン」中に含まれるキチン・キトサン量が20%の試験糸(CR(20)と略記する)

1.3 JIS染色堅ろう度試験用多織交織布

2. 実験方法

2.1 吸収スペクトル曲線

C. I. Basic Blue 9をイオン交換後蒸留した水(pH5.97)、及び50%メタノール溶液に溶解した染液の吸収スペクトル曲線を紫外可視分光光度計で測定した。

2.2 検量線

次の場合において、染料濃度 $1\sim 13\times 10^{-5}$ mol/lの間で染液を作り、レシオビーム分光光度計で最大吸収波長の吸光度を測定し、検量線を作成した。

- ・イオン交換後蒸留した水に溶解した場合
- ・各種緩衝溶液中に溶解した場合
- ・50%メタノール溶液に溶解した場合

2.3 染色量に及ぼす染浴pHの影響

CR(20)を染料濃度8%o.w.f、pH2~11、浴比1:1200、30℃で48時間染色後、試料を取り出し、50%メタノール溶液で抽出し、抽出液を比色定量して、あらかじめ作成しておいた検量線より染色量を求めた。

2.4 染色速度

CR(20)を染料濃度8%o.w.f、pH8.07、浴比1:1200、30℃、40℃、50℃で1、2、4、8、12、24、48、72、144時間染色した。

2.5 染色平衡実験

CR(20)を染料濃度2、4、6、8、10、 12×10^{-5} mol/l、pH7.05及びpH10.13、浴比1:1200、30℃で24時間、40℃で12時間、50℃で8時間染色した。

2.6 各種繊維に対する染色性

多織交織布を染料濃度 6.41×10^{-5} mol/l、pH10.22、浴比1:250、30℃で24時間染色した。※2.3から2.6までの各実験で染色した試料を自然乾燥した後、多光源分光測色計で測色し、得た分光データからK/S値を求めた。

K/S値は(1)式から求めた。

$$K/S=(1-R\lambda)^2/2R\lambda-(1-r\lambda)^2/2r\lambda\cdots(1)$$

Rλ:波長λにおける染色系の反射率

R:Y値/100

rλ:波長λにおける未染色系の反射率

λ:染色系の最大吸収を示す波長(Y:665nm)

2.7 抗菌性試験

染料濃度 10.70×10^{-5} mol/l、pH10.22、浴比1:1200、40℃、21時間染色したCR(20)の抗菌性試験を関日本紡績検査協会に依頼した。

■結果と考察

以上の実験から得られた結果、及び、それらについての考察は次の通りである。

1. 吸収スペクトル曲線

C. I. Basic Blue 9をイオン交換後蒸留した水(pH5.97)に溶解した色素は665nmに吸収のピークを示した。また、紫外部246nmと292nm、可視部615nmに吸収の山が見られた。一方、50%メタノール溶液に溶解した色素は660nmに吸収のピークを示した。また、紫外部246nmと292nmに吸収の山が見られた。C. I. Basic Blue 9は青緑色~緑色を表している。イオン交換後蒸留した水に比べて、50%メタノール溶液に溶解した際のほうがやや青色よりで、同じ濃度でも吸光度が高かった。

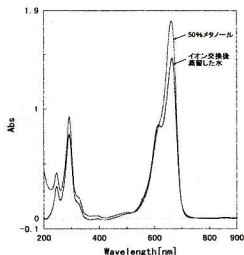


図1 C. I. Basic Blue 9の吸収スペクトル曲線

2. 検量線

2.1 イオン交換後蒸留した水に溶解した場合

C. I. Basic Blue 9をイオン交換後蒸留した水に溶解した場合の検量線の式は $y=0.7412 \times 10^5 x$ となった。

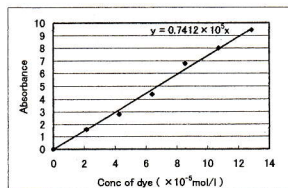


図2 イオン交換後蒸留した水に溶解した場合の検量線 (λ_{max} 665nm)

2.2 各種緩衝溶液に溶解した場合

各種緩衝溶液に溶解した場合の検量線の式はイオン交換後蒸留した水に溶解した場合と比べても大差はなく、それぞれほぼ同じになった。

表1 C. I. Basic Blue 9を各種緩衝溶液に溶解した場合の検量線の式

pH	検量線の式	pH	検量線の式
2.18	$y=0.7452 \times 10^5 x$	7.05	$y=0.7381 \times 10^5 x$
3.14	$y=0.7212 \times 10^5 x$	8.03	$y=0.7452 \times 10^5 x$
3.94	$y=0.7446 \times 10^5 x$	9.26	$y=0.7453 \times 10^5 x$
4.86	$y=0.7281 \times 10^5 x$	10.06	$y=0.7103 \times 10^5 x$
5.90	$y=0.7269 \times 10^5 x$	10.98	$y=0.7028 \times 10^5 x$

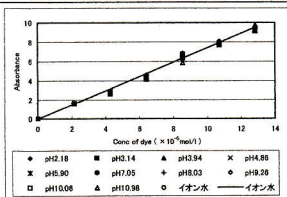


図3 各種緩衝溶液及びイオン交換後蒸留した水に溶解した場合の検量線 (λ_{max} 665nm)

2.3 50%メタノール溶液に溶解した場合

50%メタノール溶液に溶解した場合の検量線の式は $y=0.9394 \times 10^5 x$ となった。イオン交換後蒸留した水に溶解した場合と比べて、傾きが大きく、吸光度が高くなった。

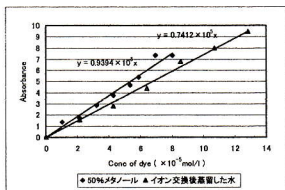


図4 50%メタノール (λ_{max} 660nm)及びイオン交換後蒸留した水 (λ_{max} 665nm)に溶解した場合の検量線

3. 染色量に及ぼす染浴 pH の影響

3.1 染色系 K/S 値による染色量の検討

染色量は染浴 pH に依存し、低 pH 域 (pH2~5) ではほとんど染着せず、中性域 (pH6~8) で急激に染色量が増加し、高 pH 域 (pH10~11) では染色量が多かったが、増加はほとんど見られなかった。

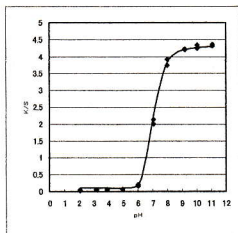


図5 染色量に及ぼす染浴 pH の影響 (K/S 値)

3.2 染色系を 50%メタノール溶液で抽出する方法による染色量の検討

50%メタノール溶液で抽出できたのは pH6 まででそれ以上になると染料が残留し、全て抽出することはできなかった。予備実験を行い、pH11 付近で染色した染色系から染料を抽出するための試薬として 50%メタノール溶液に決定したが、染色条件が異なっていたため、染色量が少なかったと思われる。高 pH 域でも染色量が少なくなるような染色条件で行うと、抽出しきることが可能かもしれないが、その他の試薬の検討

であると考えられる。

4. 染色速度

染浴温度 30℃では24時間、40℃では12時間、50℃では8時間で染色量がほぼ平衡に達した。染浴温度が高いほど短い時間で平衡に達した。

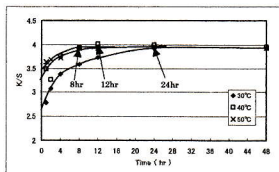


図6 各染浴温度による染色速度 (K/S値)

5. 染色平衡実験

染浴温度 30℃、40℃、50℃では染色に及ぼす温度依存性は少ないと考えられる。図7, 8から、両 pH とも染料の吸着はラングミュア型をとると考えられる。ラングミュア型とは繊維上に染色座席があると考えるものである。溶液の濃度を増すと、繊維内の染料濃度は一定の限界、飽和染色量に近づく⁵⁾。

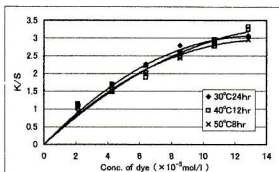


図7 染浴 pH7.05 における吸着等温線 (K/S 値)

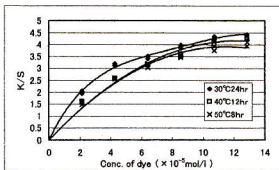


図8 染浴 pH10.13 における吸着等温線 (K/S 値)

6. 各種繊維に対する染色性

多織交織布を C. I. Basic Blue 9 で染浴 pH10.22 で染色した場合、たんぱく繊維である羊毛、絹の染着量が多かった。たんぱく繊維は塩基性染料とイオン結合が起こるので、よく染色する。次にアセテート、ナイロン、レーヨン、綿の順に多くなり、アクリル、ポリエステルと続いた。今回の実験では CR (20) で染色量の多かった pH10 で染色したため、このような結果になった。塩基性染料の性質によると、染浴の pH が高いと染料の凝集が生じ、染色量の減少が考えられるので、中性域よりの pH でも検討の余地があると考えられる。

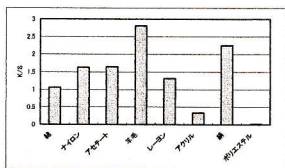


図9 試験布に対する C.I. Basic Blue 9 の染色性 (染浴 pH10.22)

7. 抗菌性試験

例) 日本紡績検査協会による抗菌性試験の結果から、C. I. Basic Blue 9 で染色した CR (20) には抗菌性があることがわかった。これは塩基性染料がもつ殺菌性によるものだと考えられる。

■引用文献

- 1) 奥田拓道:『キチン・キトサンの科学』東洋医学舎, 東京, p30-33 (1998)
- 2) 松永亮:『サクセス 100 選健康シリーズ 奇跡のキチン・キトサン 健康をまもり現代病をやっつけるカニ殻パワーの秘密』サクセスマーケティング, 東京, p3, 4, 12, 47, 53, 54, 125, 132, 133 (1993)
- 3) 矢部章彦, 林雅子:『新版 染色概説』光生館, 東京, p20, 21 (1994)
- 4) 日本学術振興会 染色加工第 120 委員会編:『染色事典』朝倉書店, 東京, p340 (1993)
- 5) 近藤一夫:『染色の科学』建帛社, 東京, p79, 80 (1996)