

酸性染料による絹の染色に 及ぼす尿素の影響

道明美保子¹⁾・大久保球子^{1)*}・清水慶昭¹⁾・木村光雄^{2)**}

- 1) 彦根市八坂町・滋賀県立短期大学 (〒 522)
 - 2) 京都市松ヶ崎御所海道町・京都工芸繊維大学 (〒 606)
- (1984年11月21日 受領)

MIHOKO DOHMYO¹⁾, MARIKO OOKUBO^{1)*}, YOSHIAKI SHIMIZU¹⁾ and MITSUO KIMURA^{2)**} :
Effect of urea on the acid dyeing of silk

The effect of urea addition on the dyeing of silk with acid dyes was investigated. Five acid dyes were used at constant pH's (4 or 5) and temperatures (30°C or 50°C).

In some cases, urea addition results in the increase in the dyeing rate. The reverse was observed in other cases. Silk did not swell by urea addition. Therefore in an acid dye-silk system, it is concluded that two mechanisms control the effect of urea addition,

- 1) urea disaggregates the dyes in an aqueous solution.
- 2) urea weakens the binding between the dye and silk.

Dyes that are easily dissolved in water are in the monomolecular state, and the second mechanism of urea addition can be advocated. As the dye becomes more hydrophobic, the two mechanisms operate. Then former mechanism is effective in the adsorption of dye on silk, hence the dyeing rate is increased by addition of urea. However a certain degree of disaggregation is necessary for the increase of the dyeing rate. If the concentration of urea is too high, the dyeing rate tends to decrease. ⁽¹⁾ Shiga Prefectural Junior College, Hikone 522; ⁽²⁾ Kyoto Technical University, Kyoto 606)

絹を酸性染料で染色するときの尿素添加の影響を調べた。用いた酸性染料は5種類で、pH4 または5, 30°C または 50°C で染色した。

尿素添加により染色速度が増加する場合と、逆に低下する場合とがある。尿素による絹の膨潤効果は殆どないことがわかったので、尿素の働きには①染料の脱会合と、②染料-絹間結合の切断の2つの作用が考えられる。

水に対する溶解度が非常に大きい染料の場合には、水溶液中で単分子もしくはそれに近い状態で存在するから、主として②の作用が強く利いて、染色速度は減少する。染料の疎水性が大きくなると、①の作用も同時に働き、染色に有利になり、結果として染色速度は増加する。このとき適度の脱会合作用が染色には有効であって、尿素濃度が高すぎると却って染色速度が低下することになる。

尿素に関する報告は非常に多岐に渡っている。例えば、尿素によるリボスクレアーゼの変性 (Harrington and Schellman, 1956; Haggins *et al.*, 1951; Neurath and Davie, 1955) や人および牛血

清アルブミンのゲル化 (Viswantha *et al.*, 1955) などが調べられている。

染色においても、羊毛の低温染色という立場からの多くの報告がある。羊毛の酸性染料による染色 (Cockett *et al.*, 1969)あるいは反応染色 (Niederer and Ulrich, 1968; Kissa, 1969) において、尿素を

* 現在 グンゼ株式会社守山工場

** 現在 三重大学

添加すると染色速度が増すことが知られている。また、尿素で前処理しても同様に染色速度が増加することが認められている (Asquith *et al.*, 1978)。

しかしながら、同じ蛋白繊維である絹については Cockett *et al.* (1969) が、羊毛の染色に関する報告の中で、僅かに触れているにすぎない。そこで、本実験では絹の酸性染料による染色において、尿素添加がどのような影響を及ぼすのかということの詳細に検討した。

材料と方法

1. 供試材料

絹は生糸から既報 (清水, 1971) の方法で精練した絹糸 (以下絹糸と称する) と、鐘紡製平織白布をノイゲン HC (1 g/l) 中、80°C で 30 min 処理後、十分に水洗し、乾燥したもの (以下絹布と称する)

を用いた。塩酸と C. I. Acid Orange 7 の飽和吸着量から求めた絹布のミノ基含有量は 1.4×10^{-4} 当量/g で、 Al^{3+} のそれから求めたカルボキシル基含有量は 1.8×10^{-4} 当量/g である (清水ら, 1983)。

用いた酸性染料は C. I. Acid Orange 7 (Orange 7 と略称), Acid Red 88 (Red 88 と略称), Acid Red 138 (Red 138 と略称), Acid Blue 138 (Blue 138 と略称) および Acid Yellow 72 (Yellow 72 と略称) で、Orange 7 と Red 88 は著者らが合成したものを、他の 3 種の染料は市販染料をそれぞれ Robinson-Mills 法 (高島ら訳, 1963) により精製したものである。これらの染料の構造式などを Table 1 に示した。

尿素は試薬特級を用いた。

2. 染色

2-1 染色速度尿素を加えたときと、加えないと

Table 1. Dyes used.

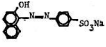
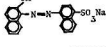
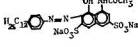
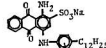
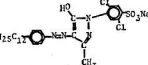
Dye (C. I. Acid)	Chemical Structure	Molecular Weight	Inorganicity/Organicity
			Value
Orange 7		350.3	2.98
Red 88		400.4	2.50
Red 138		677.7	3.07
Blue 138		687.8	2.84
Yellow 72		617.6	1.48

Table 2. Dyeing Condition

Dye used	Weight of silk	Dyeing (%)	pH	Temp. (C°)	Stirring	pH control	liquor : good ratio
Orange 7	yarn 1 g	2% o. w. f.	4	30	non	non	100 : 1
	fabric 0.4 g	3% o. w. f.	4	50	run	run	150 : 1
Dyes other than Orange 7	fabric 0.4 g	3% o. w. f.	5	30	non	non	150 : 1
				50	or	or	
					run	run	

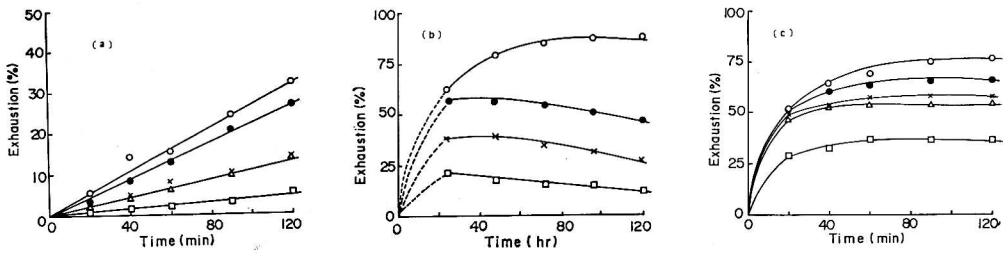


Fig. 1. Effect of urea on the dyeing rate of silk with C. I. Acid Orange 7 at pH 4.

- (a) at 30°C without stirring and pH control.
 (b) at 50°C without stirring and pH control.
 (c) at 50°C under stirring and pH control.

きの絹に対する酸性染料の染色速度を調べるため、Table 2 に示すような各条件で染色を行った。

染色中、適当な時間毎に染液 1 ml をピペットでとり、Red 88 の場合は N, N-ジメチルアセトアミドと緩衝溶液で、Orange 7 と Blue 138 の場合は緩衝溶液で、25 倍に希釈して比色した。また、Red 138 と Yellow 72 の場合は 50% ピリジン溶液により、染色布から染料を抽出し比色した。いずれも、別に作成した検量線をもとに未染着染料量または染着量を算出し、それらの値を基に吸尽 (%) を求めた。

なお、pH の調節は酢酸と酢酸ナトリウムによって行い (イオン強度=0.1)、pH のコントロールは東亜電波 pH STAT (HSM-10 A) を用いて行った。

2-2 平衡染色 絹布 0.2 g を染料溶液 (濃度: 1×10^{-4} mol/l) 中、pH 4 または pH 5 で、30°C、24 hr または 1 週間染色した (浴比 2,500:1)。染色開始から 5 hr まではモーターを用いて攪拌した。染色後、50% ピリジン溶液により染色布から染料を抽出し、比色定量して染着量を求めた。

結 果

1. C. I. Acid Orange 7 による絹の染色速度に及ぼす尿素の影響

Orange 7 による絹糸の染色 (pH 4) に及ぼす尿素の影響を調べた結果を、Fig. 1(a), (b) および (c) に示した。図中の記号はそれぞれつぎのような尿素濃度に対応するが、それは Fig. 2 以下においても同様である。

Fig. 1(a) から、30°C においては尿素添加により、

Concentration of urea	
Symbol	(g/l)
○	0
●	100
×	200
△	300
□	400

染色速度は著しく低下し、しかも尿素濃度の増加と共にその低下度が大きくなるのがわかる。

つぎに、50°C において pH コントロールをしないで染色したときは、Fig. 1(b) に示したように、尿素を添加した場合には約 24 hr 経過後に最大吸尽 (%) に達し、それ以後はだいに吸尽 (%) は減少する。

これは染色中に尿素が分解し、発生したアンモニアによって染浴 pH が上昇するためで、ちなみに 96 hr 後では染色開始時より、1.3—1.6 単位の pH 上昇が観察された。

そこで、50°C の場合に pH をコントロールして (このとき攪拌を伴う) 染色した。その結果を示したのが、Fig. 1(c) である。やはり尿素添加により染色速度は低下する。

2. C. I. Acid Red 88 による絹の染色に及ぼす尿素の影響

Orange 7 よりも疎水性で会合し易い (Zollinger *et al.*, 1961) Red 88 を用いて、同様に絹の染色速度に及ぼす尿素の影響を調べた。pH 5、30°C の結果を Fig. 2(a) に、pH 5、50°C の結果を Fig. 2(b) に示した。

30°C の場合は、尿素濃度 100 g/l のときに最も

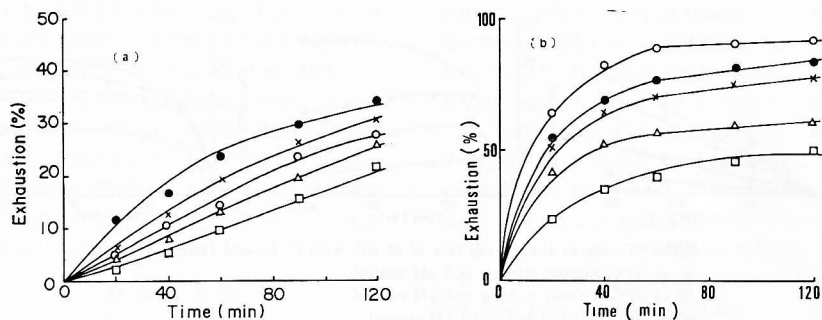


Fig. 2. Effect of urea on the dyeing rate of silk fabric with C. I. Acid Red 88 at pH 5.
 (a) at 30°C without stirring and pH control.
 (b) at 50°C under stirring and pH control.

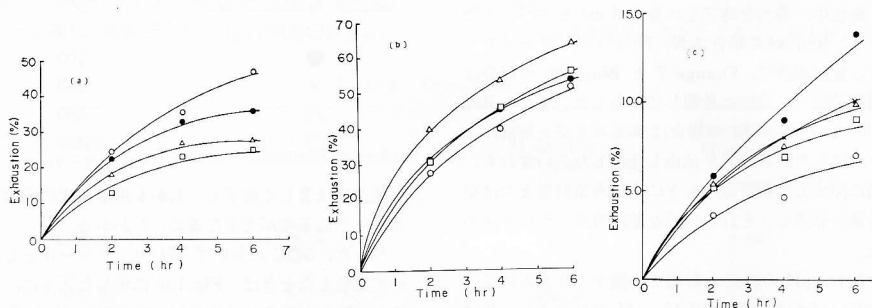


Fig. 3. Effect of urea on the dyeing rate of silk fabric with Carbolan dyes at pH 5, 30°C.
 (a) with C. I. Acid Red 138.
 (b) with C. I. Acid Blue 138.
 (c) with C. I. Acid Yellow 72.

染色速度が大である。すなわち、尿素濃度 (g/l) が 100 と 200 の場合に染色速度は無添加の場合より大で、300 と 400 の場合には無添加の場合より小となっている。

50°C の場合には、Orange 7 の場合と同様に尿素を加えると染色速度は小さくなり、速度の減少は尿素濃度が増加すると大きくなる。

3. 長鎖アルキル基を有する酸性染料による絹の染色速度に及ぼす尿素の影響

つぎに、長鎖アルキル基を有する 3 種類の酸性染料 (市販染料の冠称は Carbolan), Blue 138, Red 138 および Yellow 72 を用いて、絹を染色した場合の染色速度に及ぼす尿素添加の影響を調べた結果を、Fig. 3(a), (b) および (c) に示した。

Red 138 の場合には尿素添加により、染色速度が減少し、その減少度は尿素濃度の増加と共に大となっている。それに対して、Blue 138 と Yellow 72 においては尿素添加によって染色速度は増加している。Blue 138 においては尿素濃度 300 g/l のとき、また Yellow 72 においては尿素濃度 100 g/l のとき最も染色速度が大である。

4. 平衡染色に及ぼす尿素の影響

尿素を加えたときと、加えないときの Orange 7, Red 88 および Blue 138 の絹に対する平衡染色量を調べた。得られた結果を Table 3 に示した。

平衡染色においてはどの染料の場合も、尿素添加により平衡染色量は減少し、尿素濃度が高いほど平衡染色量は少なくなっている。

Table 3. Effect of urea on the dye uptake at equilibrium dyeing of silk fabric with C. I. Acid Orange 7 (at pH 4), Acid Red 88 (at pH 5) and Acid Blue 138 (at pH 5). Concentration of dye ; 1×10^{-4} mol/l, liquor : goods ratio ; 2,500 : 1

Conc. of urea (g/l)	Dye uptake (mol/g silk)		
	Dye C. I. Acid Orange 7	C. I. Acid Red 88	C. I. Acid Blue 138
0	6.85×10^{-5}	1.08×10^{-4}	4.24×10^{-5}
100	5.27×10^{-5}	8.64×10^{-5}	4.13×10^{-5}
200	3.30×10^{-5}	5.19×10^{-5}	3.98×10^{-5}
300	2.72×10^{-5}	3.27×10^{-5}	3.93×10^{-5}
400	—	—	3.59×10^{-5}

考 察

酸性染料による羊毛の染色の場合に、尿素が染色速度を増加させるのは、繊維の膨潤、羊毛キユエィクルの一部溶解あるいは染料の脱会合のためと説明されている (Brady, 1976)。一方、尿素は繊維-染料間結合を切るという染着とは全く逆の作用も持っている (Klotz and Shikama, 1968)。清水・木村 (1981) は Red 88-ゼラチン系のポーラログラムを測定して、尿素を加えたときには加えない場合より拡散電流が増加することを認め、この理由を尿素により染料-ゼラチン結合が切断され、遊離染料が増加したためと説明した。

尿素濃度 200 g/l 中での 30°C における絹の膨潤実験 (絹糸を粉碎し、カラムにつめ恒温槽中で尿素溶液を流動させた) の結果、膨潤度は約 1% であって、尿素の絹に対する膨潤作用は殆どないということがわかった。そうすると、酸性染料による絹の染色の場合の尿素の働きとしては、①染料の脱会合、②染料-絹間結合の切断、の2つの作用が考えられる。

Orange 7 のように、水に対する溶解度が非常に大きい染料の場合には、水溶液中で (本実験条件下において) 単分子もしくはそれに近い状態で存在するから、主として②の作用が強く利いてくる。従って、このような染料を用いたときには、尿素を加えることにより染色速度は低下する。染料の疎水性が大きくなると、①の作用も同時に利いてきて染着に

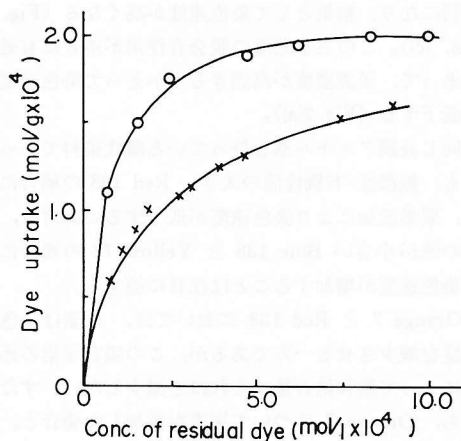


Fig. 4. Isotherms of the dyeing of silk with C. I. Acid Orange 7 in the presence of urea (200 g/l, ×) and in the absence of urea (○) at pH 4, 30°C.

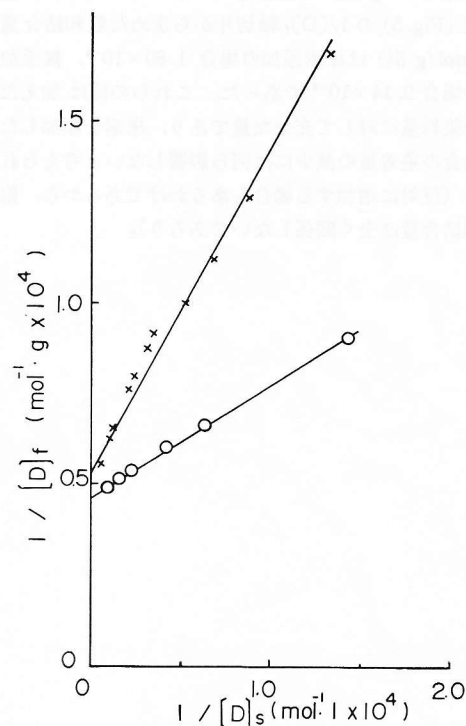


Fig. 5. Reciprocal plots of the concentration of free dye $[D]_s$ (mol/l) and dye uptake $[D]_f$ (mol/g silk) in the dyeing of silk with C. I. Acid Orange 7 at pH 4, 30°C.

× : in the presence of urea (200 g/l)
○ : under no urea

有利になり、結果として染色速度が高くなる (Fig. 3(b), (c))。このとき適度の脱会合作用が染着に有効であって、尿素濃度が高過ぎるとかえって染色速度は低下する (Fig. 2(a))。

同じ長鎖アルキル基を持っている酸性染料であっても、無機性/有機性値の大きい Red 138 の場合には、尿素添加により染色速度が低下するのに対し、その値が小さい Blue 138 と Yellow 72 の場合には染色速度が増加することは注目に値する。

Orange 7 と Red 138 においては、尿素は染色速度を減少させる一方であるが、この場合尿素の添加によって飽和結合量はそれほど減少しない。すなわち、Orange 7 について尿素を添加した場合と、無添加の場合の吸着等温線は Fig. 4 に示したようになり、これに Klotz の式 (Klotz *et al.*, 1946) を適用し、遊離染料濃度 $[D]_0$ (mol/l) の逆数と染着量 $[D]_r$ (mol/g 絹) の逆数をプロットして得られた直線 (Fig. 5) の $1/[D]_r$ 軸切片から求めた飽和結合量 (mol/g 絹) は尿素添加の場合 1.80×10^{-4} 、無添加の場合 2.14×10^{-4} であった。これらの値は加えた全染料量に対して充分な量であり、尿素を添加した場合の染着量の減少には何ら影響しないと考えられる (反対に増加する場合もあるわけであるから、飽和結合量は全く関係しないであろう)。

文 献

- ASQUITH, R. S., KWOK, W. F. and OTTERBURN, M. (1978) : J. Soc. Dyers Col., **94**, 212-213.
- COCKETT, K. R. F., RATTEE, I. D. and STEVENS, C. B. (1969) : J. Soc. Dyers Col., **85**, 461-468.
- BRADY, P. R. (1976) : J. Soc. Dyers Col., **92**, 56-58.
- HARRINGTON, W. F. and SHELLMAN, J. A. (1956) : Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg Ser. Chim., **30**, 13.
- HUGGINS, C., TAPLEY, D. F. and JENSEN, E. U. (1951) : Nature, **167**, 592.
- KISSA, E. (1969) : Text. Research J., **39**, 734-741.
- KLOTZ, I. M. and SHIKAMA, K. (1968) : Arch. Biochem. and Biophys., **123**, 551-557.
- KLOTZ, I. M., WALKER, F. and PIVAN, R. (1946) : J. Am. Chem. Soc., **68**, 1486-1490.
- NEURATH, H. and DAVIE, E. W. (1955) : J. Biol. Chem., **212**, 527.
- NIEDERER, H. and ULRICH, P. (1968) : Textilveredlung, **3**, 337-344.
- 清水慶昭 (1971) : 織学誌, **27**, 540-543.
- 清水慶昭・木村光雄 (1981) : 織学誌, **37**, T27-T31.
- 清水慶昭・清水久美子・奥 昌子・木村光雄 (1983) : 日蚕雑, **52**, 226-232.
- 高島直一・生源寺治雄・根本嘉郎 (1963) : 染色の物理化学 (T. Vickerstaff 著), pp. 17-18, 丸善, 東京。
- VISAWANTHA, T., PALLANTH, M. J. and LIENER, J. E. (1955) : J. Biol. Chem., **212**, 301.
- ZOLLINGER, H., BACK, MILICEVIC, B. and ROSEIRA, A. N. (1961) : Melland Textilber., **42**, 73.