

長鎖アルキル基を有する酸性染料の 絹に対する染着

道明美保子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) 津市上浜町・三重大学教育学部 (〒 514)

(1986年 8月 6日 受領)

MIHOKO DOHMYO¹⁾, YOSHIKI SHIMIZU¹⁾ and MITSUO KIMURA²⁾: Dyeing of silk with acid dyes including a long chain alkyl group

The effect of the introduction of a long chain alkyl group in the structure of acid dyes on the adsorption of the dyes by silk was examined. In the lower pH range, all the acid dyes used (C. I. Acid Orange 7, Red 138 and Blue 138) were fully adsorbed by silk. In the levelling acid dye (Orange 7) which did not contain the alkyl group, the dye uptake decreased with the increase of pH and the dye was not taken up in the neutral to weakly alkaline regions, whereas the dyes containing the alkyl group were taken up by silk in the same pH region. Adsorption isotherms of the acid dyes (the three dyes mentioned above and Red 1) for silk were of the Langmuir type. The milling acid dyes were found to have larger values for the binding constant and affinity compared with the levelling acid dyes. By comparing the results obtained for Red 1 and Red 138, it became apparent that the introduction of an alkyl group into the structure of the acid dyes resulted in the increase of affinity of the dye (about 0.90 kcal/mol) attributable to the effect of non polar Van der Waal's force. (¹⁾ Shiga Prefectural Junior College, Hikone 522; ²⁾ Mie University, Tsu 514)

酸性染料の構造中の長鎖アルキル基が絹に対する吸着に及ぼす影響を調べた。低 pH 領域では用いた全ての染料 (C. I. Acid Orange 7, Red 138 および Blue 138) は絹によく吸着した。アルキル基を持たない均染性酸性染料 (Orange 7) では染着量は pH の上昇と共に減少し、中性～弱アルカリ性では染着しなかった。それに対してアルキル基を含む染料は同じ pH 領域で絹によく吸着した。

酸性染料 (上記の 3 種と Red 1) の絹に対する吸着等温線はラングミュア型であった。ミリング酸性染料は均染性酸性染料に比べて、結合定数及び親和力が大きいことがわかった。Red 1 と Red 138 について得られた結果を比較することにより、酸性染料の構造中にアルキル基を導入すると親和力が増加する (約 0.90 kcal/mol) ことが明らかになった。そしてその増加分は無極性ファンデルワールス力の寄与によるものと考えられる。

和服需要の減退などのため、絹の内需は減少傾向にある。そこで、生糸消費の増加を図るため絹のいろいろな利用面の開拓と新しい素材の開発が併行して進められている。このような時期にあたり、染色の立場からも基礎データの蓄積が必要と考えられる。

絹の染色において酸性染料は重要な染料の 1 つで

あるが、その絹に対する染着機構について理論的解明を試みた報告は殆どない。僅かに加藤 (1975) が約 10 種類のアゾ系酸性染料の絹に対する飽和吸着量や親和力を求め、均染性酸性染料についてはその染着の本質はイオン結合が主体であり、染料の疎水性が大になると無極性ファンデルワールス力がさらに染着に寄与してくると推定している。また、スル

ホン酸基を3個持っていて比較的分子が小さいC. I. Acid Red 27の絹に対する吸着等温線はLangmuir型を示すが、それより疎水性のC. I. Acid Red 85やRed 88についてはH型の吸着等温線が得られている(加藤, 1979)。

化学構造中に長鎖アルキル基を有するカルボラン染料が均染性酸性染料より、羊毛に対する親和力が大きいことを示した文献はいくつか目にする事ができる(例えば、根本ら訳, 1963)。しかしながら、羊毛より親水性である絹に対するこの染料の染着挙動を調べた報告は見当たらない。

そこで、本報では化学構造中に長鎖アルキル基を有する酸性染料と染料母体が同じで、アルキル基のない酸性染料および典型的な均染性酸性染料であるC. I. Acid Orange 7などの絹に対する染色性を調べ、長鎖アルキル基の効果について考察した。

なお、染料を提供していただいたアイ・シー・アイ・ジャパン株式会社に感謝の意を表する。

材料と方法

1. 絹試料

絹布は既報(道明ら, 1985)と同様に、鐘紡製平織白布(14目付羽二重)を精製して用いた。

2. 染料

用いた染料はC. I. Acid Orange 7 (Orange 7

Table 1. Acid dyes used

Dye (C. I. Acid)	Chemical Structure	Molecular Weight
Orange 7		350.30
Red 1		509.42
Red 138		677.70
Blue 138		687.75

と略す), C. I. Acid Red 1 (Red 1 と略す), C. I. Acid Red 138 (Red 138 と略す) および C. I. Acid Blue 138 (Blue 138 と略す) で、Orange 7 は合成物を、その他の染料は市販染料を、それぞれRobinson—Mills法により精製したものである。これらの染料の化学構造などを表1に示した。

3. 染色

絹布 0.2g をいろいろな濃度の pH 5 の染料溶液(染料をイオン強度 0.1 の酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液に溶解したもの)中、一定温度(40°C, 50°C, 60°C)で、浴比 2,500:1 で平衡染色した。染着量は残浴比色法、抽出法(50%ピリジン水溶液により抽出)によって求めた。

結果と考察

1. 染浴 pH の影響

3種の酸性染料を用いて、絹を50°Cで24hr染色したときの、pHと染着量の関係を図1に示した。ただし、全染料濃度は 2.0×10^{-4} mol/l である。

均染性酸性染料である Orange 7 では、染浴 pH

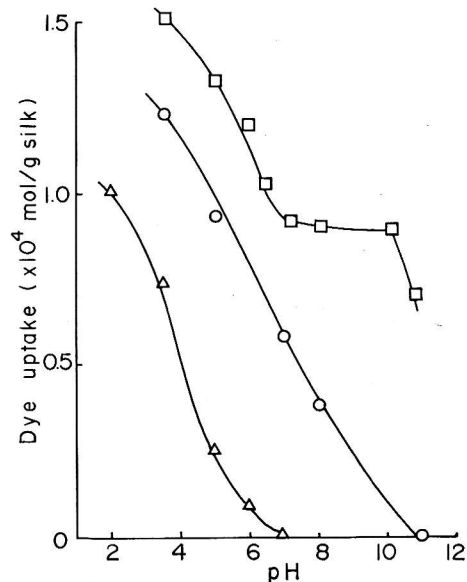


Fig. 1. Effect of dyebath pH on the dyeing of silk by several acid dyes (50°C, 24 hr).

- △ : C. I. Acid Orange 7
- : C. I. Acid Red 138
- : C. I. Acid Blue 138

の上昇と共に急激に染着量は低下し、中性～アルカリ性では殆んど染着しない。それに対して、長鎖アルキル基を有する Red 138 および Blue 138 は中性でもよく染着する。特に Blue 138 は pH 10 付近でもかなりの染着量を示した。Meybeck and Gal-

lafassi (1971) は置換アニリンと 4'-スルホ-1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンから合成したモデル染料を用いた羊毛の平衡染色において、同じような傾向を見出している。すなわち、置換アニリン部分の置換基としてアルキル基を持つ染料は、持たない染料に比べ、弱酸性において絹に対する吸尽 (%) が高い。しかもアルキル鎖が長いほど高い。

2. 吸着等温線

4種の酸性染料を用いて、それぞれ絹に対する平衡染色を行ったときに得られた吸着等温線の例を図2および図3に示した。

また、染着量 $[D]_f$ (mol/g 絹) と未染着染料濃度 (mol/l) の逆数プロットをとると、例えば図4に示したように直線関係が得られた。

吸着等温線の形から、klotz のプロットが直線に

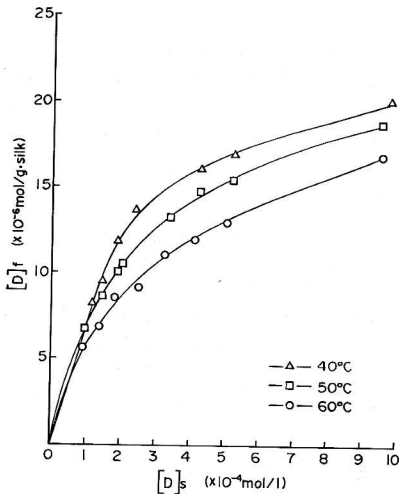


Fig. 2. Adsorption isotherms of C. I. Acid Red 1 on silk (pH 5, 24 hr).

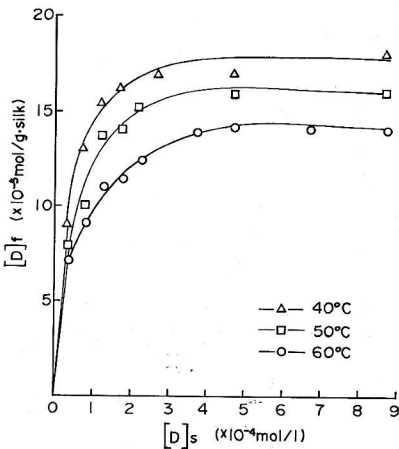


Fig. 3. Adsorption isotherms of C. I. Acid Blue 138 on silk at pH 5.

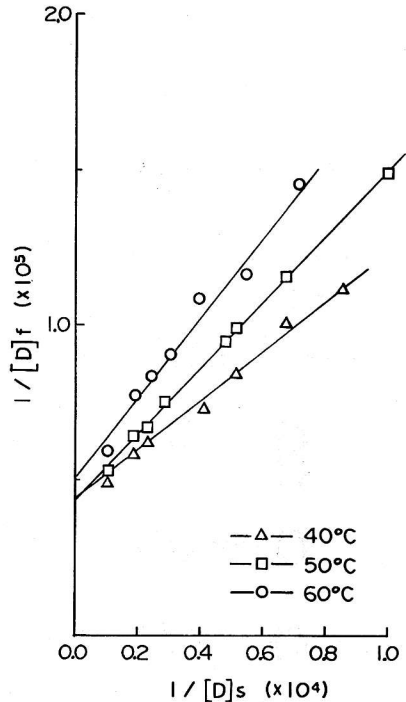


Fig. 4. Reciprocal plots of the concentration of free dye $[D]_s$ (mol/l) and dye uptake $[D]_f$ (mol/l g silk) in the dyeing of silk with C. I. Acid Red 1 (pH 5, 24 hr).

Table 2. Binding constant and thermodynamic parameters for the adsorption of several acid dyes by silk

Dye (C. I.)	Temp (°C)	K	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	ΔH° (kcal/mol)	ΔS° (e.u.)
Orange 7	40	1.267×10^4	5.88		
	50	7.679×10^3	5.74	-8.20	-7.33
	60	8.300×10^3	5.97		
Red 1	40	5.291×10^3	5.33		
	50	4.200×10^3	5.35	-4.54	2.74
	60	4.801×10^3	5.61		
Red 138	40	2.112×10^4	6.19		
	50	2.086×10^4	6.38	-6.79	-1.42
	60	1.638×10^4	6.42		
Blue 138	40	2.382×10^4	6.27		
	50	2.285×10^4	6.44	-7.06	-2.07
	60	1.809×10^4	6.49		

なることから考えて、これらの酸性染料の絹に対する染着は Langmuir 型である。そこで、以下の式に基づいて結合定数 K、染着の親和力 ($-\Delta\mu^\circ$)、染色熱 (ΔH°) およびエントロピー変化 (ΔS°) を求めた。

$$\frac{1}{[D]_r} = \frac{1}{KS[D]_s} + \frac{1}{S} \quad (1)$$

S: 飽和染着量 (mol/g 絹)

$$-\Delta\mu^\circ = PT \ln K \quad (2)$$

R: 気体定数, T: 絶対温度

$$\frac{\Delta\mu^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T} + C \quad (3)$$

C: 定数

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

得られた結合定数 K および染着の熱力学パラメータを表 2 に示した。

均染性酸性染料である Orange 7 や Red 1 に比べ、ミリング染料である Red 138 および Blue 138 の結合定数 K は非常に大きく、従って標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ$) も後者の方が大きい値となっている。

染色熱 (ΔH°) はどの染料の場合もマイナス (すなわち発熱) で、 $-4.5 \sim -8.2$ kcal/mol の範囲にある。Red 1 の染色熱の絶対値が小さいのはそれだ

け絹との結合力が弱いということである。

Red 1 と Red 138 の化学構造をみると、アルキル鎖があるかないかの違いがあるだけである。それ故、得られた染着のパラメータの値の差はアルキル基の有無の違いを反映しているものと考えられる。すなわち、アルキル基の導入により、結合定数が大きくなり、親和力が増加する (約 0.90 kcal/mol)。 ΔS° の値を比較することにより、羊毛の染色の場合にアルキル基の導入が染着に大きく寄与した疎水結合 (Meybeck and Galafassi, 1971) は、絹の場合には殆ど働いていないと推定される。従って、Red 138 の親和力の増加は無極性ファンデルワールス力の寄与によるものである。

文 献

- 道明美保子・大久保球子・清水慶昭・木村光雄 (1985): 日蚕雑, 54, 143-148.
 加藤 弘 (1975): 織学誌, 31, T169-T175.
 加藤 弘 (1979): 織学誌, 35, T48-T52.
 MEYBECK, J. and GALAFASSI, P. (1971): Applied Polymer Symposium, (18), 463-472.
 根本嘉郎・生源寺治雄・高島直一 (1963): 染色の物理化学 (T. VICKERSTAFF 著), pp. 374-375, 丸善, 東京。