

柞蚕絹の染色性

清水慶昭¹⁾・道明美保子¹⁾・中嶋哲生²⁾・木村光雄³⁾

1) 彦根市八坂町・滋賀県立短期大学 (〒 522)

2) 京都市右京区・光華女子短期大学 (〒 615)

3) 津市上浜町・三重大学教育学部 (〒 514)

(1989年1月26日受領)

YOSHIAKI SHIMIZU¹⁾, MIHOKO DOHMYOU¹⁾, TETSUO NAKAJIMA²⁾ and MITSUO KIMURA³⁾
: Dyeing properties of Chinese tusser silk

The dyeing behavior of Chinese tusser silk was examined and compared with that of domestic silk. The dyes used were acid-, disperse- and reactive disperse dyes. The dyeing rate of domestic silk yarn with C. I. Acid Orange 7 (OR II) was higher than that of Chinese tusser silk yarn up to 900 seconds. However, elapsing the time reversed the situation after that. The diffusion coefficients of OR II in silk samples were obtained by Hill's approximate equation. The diffusion coefficient of OR II in Chinese tusser silk yarn was larger than that in domestic silk yarn. The thermodynamic parameters were calculated from the data of the dyeing of silk samples with OR II at equilibrium state. The binding constant, standard affinity and the heat of dyeing of OR II for domestic silk were larger than those in case of Chinese tusser silk. This difference results from the difference in amino acid compositions of these silks, namely the sort and amount of functional group interacting with OR II are different each other. Adsorption of disperse dye on Chinese tusser silk was the exothermic reaction, the heat of dyeing was smaller than that in case of domestic silk. Also, standard affinity of disperse dye for Chinese tusser silk was smaller compared to domestic silk. The more amounts of a reactive disperse dye of sulfatoethyl-sulfonyl type for domestic silk were exhausted and fixed in the lower dye concentration, but the situation reversed in the higher dye concentration, that is, the dye preferred Chinese tusser silk. (¹⁾Shiga Prefectural Junior College, Hikone City 522, ²⁾Koka Women's Junior College, Ukyo-ku, Kyoto 615, ³⁾Department of Education, Mie University, Tsu City 514)

柞蚕絹の染色性を家蚕絹と比較して検討した。用いた染料は酸性、分散および反応分散染料の3種である。絹糸試料に対する酸性染料C. I. Acid Orange 7 (OR II) の染色速度は、900秒までの時間では家蚕絹の場合の方が柞蚕絹の場合より高いが、それ以後は逆転した。Hillの近似式によって求めたOR IIの拡散係数は柞蚕絹中の場合の方が家蚕絹中より大であった。家蚕絹に対するOR IIの結合定数、標準親和力および染色熱は柞蚕絹に対するそれより大きい。このような違いは互いのアミノ酸組成が異なるため、主として染料との結合に関与する官能基の種類と量が異なるためと考えられる。柞蚕絹に対する分散染料の吸着は発熱反応で、発熱量(染色熱)は家蚕絹の場合より少ない。また、分散染料の柞蚕絹に対する標準親和力も家蚕絹に対するそれに比べて小さい。スルファトエチルスルホン型の反応分散染料の吸分量並びに固着量は低染料濃度では家蚕絹の方が多いが、染料濃度が高くなると柞蚕絹の方が多くなった。

野蚕絹の利用は絹の需要を開拓するための1つの重要な方法と考えられる。そのためには、野蚕絹の染色性等が明らかにされなければならない。野蚕絹の染色に関して、皆川(1971)や藤井(1981)らの研究がある。しかしながら、染色の熱力学パラメータを求めての解析などはほとんどなされていない。

そこで、本研究では野蚕絹の中でも柞蚕絹を取り上げ、種類の異なる3種の染料でそれぞれ染色し、染色速度および染色平衡の両面から家蚕絹と比較検討した。

材料と方法

1. 絹試料

家蚕絹布はカネボウ製平織白布(14目付羽二重)を非イオン界面活性剤ノイゲン HC (1g/l) で洗浄し、水洗後、絶乾して用いた。

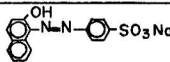
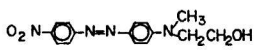
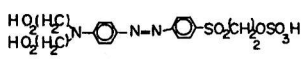
柞蚕絹も平織物で、家蚕絹と同様に洗浄したものをを用いた。

なお、酸性染料による初期染色速度の測定の場合には、それぞれの絹布を解して得た糸を用いた。

2. 染料

用いた染料は Table 1. に示した3種で、酸性染料 C. I. Acid Orange 7 (OR II) は常法により合

Table 1. Dyes used

Dye	Chemical Structure
C. I. Acid Orange 7	
Disperse MHAB	
Reactive Disperse	

成し、Robinson-Mills 法により精製したものである。分散染料 MHAB は常法により合成し、エタノールから再結晶したものをを用いた。反応分散染料は1-アミノ-4-スルファトエチルスルホニルベンゼンを常法によりジアゾ化し、N-フェニルジエタノールアミンにカップリングさせて合成した(道明ら, 1989)。

3. 染色

1) 酸性染料による染色

染色平衡の場合には、絹 0.2g を pH 4.0 の緩衝溶液 [0.1M-(CH₃COOH+CH₃COONa)] で調製した最高 8.0×10^{-5} mol/l までの各種染料濃度の溶液中で、一定温度 (30°C, 40°C, 50°C) で染色した。染色後、染色布から染料をホルムアミドで抽出し、比色定量して染着量を算出した。また、未染色染料濃度は残浴比色法によって求めた。

初期染色速度については既報の方法(中嶋ら, 1987)によって求めた。染色条件は次の通りである。全染料濃度: 5.0×10^{-5} mol/l, 温度: 40°C, 50°C, 60°C, pH: 4.0 [0.01M-(CH₃COOH+CH₃COONa)], 浴比: 1対20,000

2) 分散染料による染色

染色平衡実験の場合には、絹 0.2g, pH 6, 温度 70°C, 80°C, 90°C, 浴比 1:1,000 の条件で染色した。また、未染色染料濃度は、残浴の適量をジオキサンで2倍に希釈して比色定量して求め、染着量は脱着法によって求めた。

染色速度測定の場合の染色条件は、絹 0.18g, 全染料濃度 2.14×10^{-5} mol/l, pH 6.0 [0.01M-(CH₃COOH+CH₃COONa)] 中、温度 80°C である。

3) 反応分散染料による染色

絹 0.2g を pH 6 の緩衝溶液中にて、90°C, 30分から3時間染色した。吸尽量並びに固着量は既報の方法(道明ら, 1989)によって求めた。

結果と考察

1. 絹に対する酸性染料の染色速度

家蚕絹糸および柞蚕絹糸に対する C. I. Acid Orange 7 の染色速度を、pH 4, 50°C において調べた結果を Fig. 1. に示した。

900秒までの染色速度は家蚕絹の場合の方が柞蚕絹の場合より大である。それ以後は逆転するが、それは900秒のときの染着量 $C_{t=900}$ の飽和染着量 C_{∞} に対する割合が、前者の場合には80%であるのに対し、後者の場合には60.7%であることに原因がある。

Fig. 1. のデータを次に示す Hill の近似式(木村, 1979)に代入して、時間 t 毎の拡散係数を求めた。すなわち、 C_t/C_{∞} と $D \cdot t/a^2$ の関係が、Vickerstaff

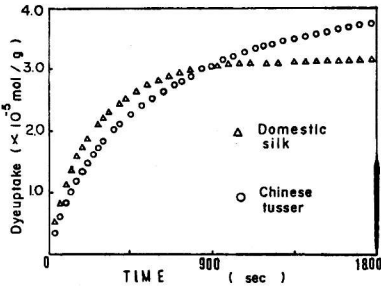


Fig. 1. Rate of the dyeing of silk yarns by C. I. Acid Orange 7 (pH 4, 50°C).

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D \cdot t}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{D \cdot t}{a^2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{D \cdot t}{a^2} \right)^{3/2} \quad (1)$$

D : 拡散係数, C_t : 各測定時間 (t min) における染着量, C_∞ : 平衡染着量, a : 単繊維の膨潤時の半径 (cm)

の著書 (高島ら訳, 1961) に表示されているので, その表からラグランジュの補間公式 (中村・伊藤, 1981) を用いて算出した。このようにして求めた拡散係数を時間 t に対してプロットしたのが Fig. 2 である。これを見ると, 柞蚕絹中での染料の拡散係

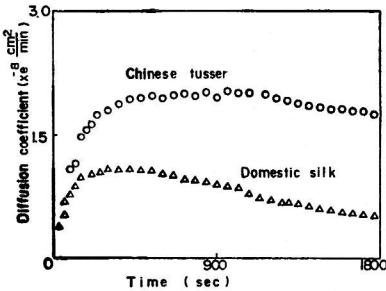


Fig. 2. Relationship between the diffusion coefficient and time in the dyeing of silk yarns by C. I. Acid Orange 7 (pH 4, 50°C).

数の方が, 全ての時間にわたって家蚕絹中より大きいことがわかる。

Hill の近似式から得られた拡散係数はこのように一定の値を示さず, 極大値が観察された (中嶋ら,

1987)。この極大値は家蚕絹の方がより短時間で現われているが, これは家蚕絹の方がより繊維表面近くに吸着しやすい site が多い, あるいは表面近くの繊維構造がより疎であるためと考えられる。

C_t/C_∞ を \sqrt{t} に対してプロットすると, 例えば Fig. 3. のようになる。 \sqrt{t} の値が小さいときの直

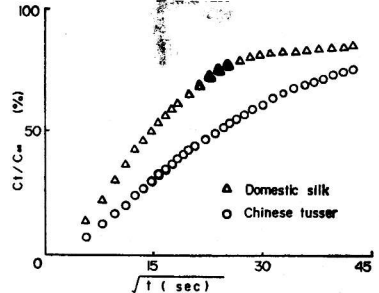


Fig. 3. Relationship between C_t/C_∞ and \sqrt{t} in the dyeing of silk yarns by C. I. Acid Orange 7 (pH 4, 50°C).

線部分の勾配 K は, 染色初期の拡散のパラメータを表す。この拡散のパラメータは温度が高いほど大きい値となる。勾配 K の値の常用対数 $\log K$ を, 絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたとき得られる直線の勾配は, 絹中での染料の拡散の活性化エネルギーに対応する。この活性化エネルギーは柞蚕絹の方が家蚕絹の場合より大きい。これは pH 4 における柞蚕絹のゼータ電位のマイナス値が家蚕絹のそれより大きい (藤井ら, 1981), 染料アニオンの静電的反発が大であるからと考えられる。

なお, 前述のように(1)式を基にして求めた OR II の拡散係数は, 柞蚕絹の方が家蚕絹中より大きい。それに対し, Fig. 3. の中の勾配に基づく拡散のパラメータは, 逆に家蚕絹の場合の方が大きくなっているが, $C_t/C_\infty \sim \sqrt{t}$ の関係から得られる拡散のパラメータは, 繊維の太さに依存するからである。すなわち, 太さの異なる糸試料では細い糸ほど大きい値となる。

2. 絹に対する C. I. Acid Orange 7 の吸着等温線

OR II を用いて, 家蚕絹および柞蚕絹を pH 4 の緩衝溶液 (電解質濃度 0.1 mol/l) 中, 一定温度で

平衡染色し、得られた吸着等温線の例を Fig. 4. に示した。

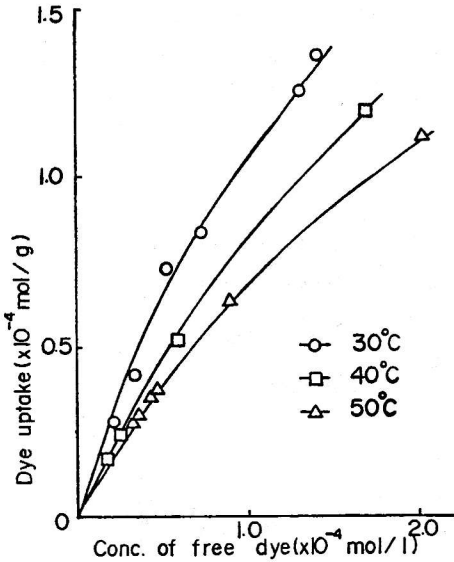


Fig. 4. Adsorption isotherms of C. I. Acid Orange 7 for Chinese tusser silk (pH 4).

絹に対する OR II の吸着はこのようにラングミュア型である (道明ら, 1985) ので、染色量 $[D]_f$ の逆数を未染色染料濃度 $[D]_s$ の逆数に対してプロット (Klotz plot) し、直線の勾配と縦軸の切片から、次式によって結合定数 K と飽和結合量 S を求めた。

$$\frac{1}{[D]_f} = \frac{1}{KS} \cdot \frac{1}{[D]_s} + \frac{1}{S} \quad (2)$$

得られた K の値を以下の式に代入して標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ$)、染色熱 (ΔH°) およびエントロピー変化 (ΔS°) を算出した。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln K \quad (3)$$

$$\Delta\mu^\circ/T = \Delta H^\circ/T + C \quad (4)$$

C : 積分定数

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

絹に対する OR II の染色の熱力学パラメータを Table 2. にまとめた。

家蚕絹に対する OR II の結合定数 K や標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ$) は、柞蚕絹に対するそれらに比べて大きい。また、染色熱 (発熱量) も家蚕絹に対する

Table 2. Thermodynamic parameters of the dyeing of the domestic silk and the Chinese tusser silk with C. I. Acid Orange 7

Sample	Temp. (°C)	K	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	ΔH° (kcal/mol)	ΔS° (e. u.)
Domestic silk	30	1.519×10^4	5.80		
	40	1.030×10^4	5.75	-7.85	-6.57
	50	9.104×10^3	5.85		
Chinese tusser	30	1.825×10^3	4.52		
	40	1.076×10^3	4.34	-4.82	-1.15
	50	1.111×10^3	4.50		

方が、柞蚕絹の場合より大きい。このような違いは互いのアミノ酸組成が異なる (皆川, 1971) ため、染料との結合に関与する官能基の種類と量が異なるためと考えられる。

3. 分散染料に対する柞蚕絹の染色性

柞蚕絹と家蚕絹の分散染料に対する染色性の違いを調べた。Fig. 5. に分散染料・MHAB の絹布試料に対する染色速度の測定結果を示した。

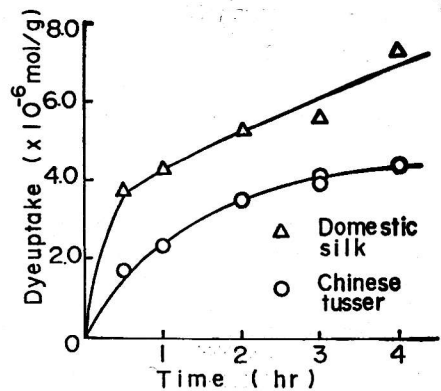


Fig. 5. Rate of the dyeing of silk fabrics by the disperse dye MHAB (pH 6, 80°C).

明らかに、家蚕絹の場合の方が柞蚕絹の場合より MHAB の染色速度は大である。このことは酸性染料による絹布の染色速度の場合と同様であった。

次に MHAB によって柞蚕絹を平衡染色し、吸着等温線を求めた結果を Fig. 6. に示した。

吸着等温線は各温度において直線になり、この吸

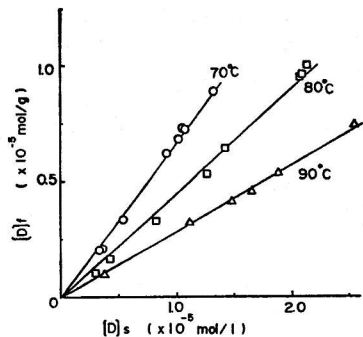


Fig. 6. Adsorption isotherms of the disperse dye MHAB for Chinese tussler silk (pH 6).

着が分配型であることがわかる。温度が低い程 $[D]_r/[D]_s$ が大きく、この吸着が発熱的であることを示している。これらの傾向は家蚕絹の場合（清水ら，1987）と全く同様である。

得られたデータを次式に代入して、吸着の標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ$) を求めた。遠心脱水法（那須野，1960）によって決定した有効体積 V は柞蚕絹が 0.12 l/kg で、家蚕絹が 0.11 l/kg であった。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln [D]_r/[D]_s \cdot V \tag{6}$$

染色熱 (ΔH°) および吸着の標準エントロピー変化 ΔS° は (4) および (5) 式から算出した。求めたこれらの熱力学パラメータの値を Table 3. に示した。

Table 3. Thermodynamic parameters of the dyeing of the domestic silk and the Chinese tussler silk with the disperse dye MHAB

Sample	Temp. (°C)	$-\Delta\mu^\circ$ (Kcal/mol)	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (e. u.)
Domestic silk	70	6.18	-10.36	-12.18
	80	6.07		
	90	5.93		
Chinese tussler	70	5.88	-9.49	-10.52
	80	5.78		
	90	5.67		

分散染料 MHAB の家蚕絹に対する標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ$) は柞蚕絹に対するそれより大である。ま

た、染色熱（発熱量）は家蚕絹の方がやはり柞蚕絹の場合より大で、MHAB と家蚕絹分子との間の相互作用の方が強いことが明らかである。

4. 反応分散染料による柞蚕絹の染色

新しく合成したスルファトエチルスルホン型の反応分散染料の柞蚕絹に対する染色速度を Fig. 7. に示した。比較のため家蚕絹に対するそれも同図に示した。

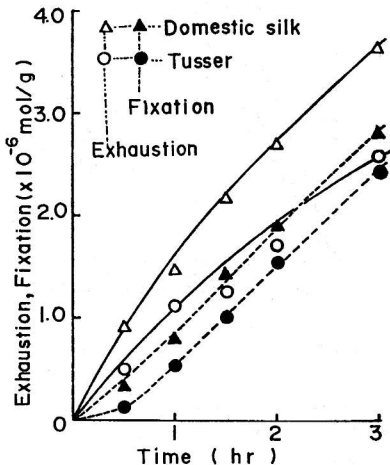


Fig. 7. Rate of the dyeing of silk fabrics by the reactive disperse dye of the sulfatoethyl sulfonyl type (pH 6, 90°C).

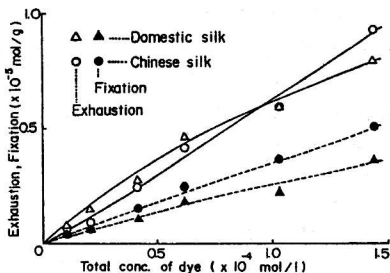


Fig. 8. Effect of the dye concentration on the exhaustion and the fixation of the reactive disperse dye for silk fabrics (pH 6, 90°C).

両試料とも時間の経過と共に吸分量並びに固着量は増加している。柞蚕絹の場合より家蚕絹の場合の方が染色速度は大であった。

次に、染料濃度を変化させたときの絹に対する同じ反応分散染料の吸分量と固着量の変化を調べた結果を Fig. 8. に示した。

低濃度では家蚕絹に対する吸分量および固着量の方が高いが、染料濃度が高くなると柞蚕絹に対する方がそれらの値が大となる。これは柞蚕絹は家蚕絹より塩基性アミノ酸であるアルギニンを多く含んでいる（皆川, 1971）ためと考えられる。アルギニンのグアニジノ基と反応染料の反応速度は小さく（清水, 1975）、染料濃度が低いときは固着量に対するグアニジノ基の寄与は小さいが、染料濃度が高くなるにつれ、それが大きくなっていくためと考えられる。

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.
- 道明美保子・清水慶昭・木村光雄（1989）：日蚕雑，**58**，25-28.
- 藤井 明・有本 肇・坂部 寛（1981）：日蚕雑，**50**，271-275.
- 木村光雄（1979）：“染浴の基礎物理化学”，繊維研究社，東京，p. 88.
- 皆川 基（1971）：大阪市立 大家政学部紀要，**19**，（分冊2），49-94.
- 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄（1987）：日蚕雑，**56**，422-427.
- 中村明子・伊藤文子（1981）：“詳解 BASIC 演習”，共立出版，東京，p. 103.
- 那須野昭文（1960）：学位論文，京都大学，p. 180.
- 清水慶昭（1975）：織学誌，**31**，T180-T185.
- 清水慶昭・細川昭代・中嶋哲生・木村光雄（1987）：第29回染色化学討論会講演要旨集，12-15.