

塩基性染料による絹の染色

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)

(1990年12月13日受領)

MIHOKO DOHMYO¹⁾, YOSHIAKI SHIMIZU¹⁾ and MITSUO KIMURA²⁾: Dyeing of silk with a basic dye

The dyeing mechanism of silk (domestic silk and Chinese tussler silk) with a basic dye was examined based thermodynamic parameters obtained from equilibrium adsorption experiments.

The dye uptake abruptly increased with the rise of the pH. The adsorption isotherm of Basic Blue 3 on silks was of the Langmuir type. The binding constant and standard affinity in the adsorption of Basic Blue 3 on domestic silk were larger compared to those on Chinese tussler silk.

The saturated amount of adsorption of Basic Blue 3 on domestic Silk was lower than that of Chinese tussler silk due to the low content of acidic amino acids in domestic silk. (¹⁾Shiga Prefectural Junior College, Hikone 522; ²⁾Mie University, Tsu 514)

絹(家蚕絹と柞蚕絹)に対する塩基性染料(C.I. Basic Blue 3)の染色機構を染色平衡実験から得られた熱力学パラメータを基に検討した。

染色は pH の上昇と共に急激に増加した。絹に対する染色等温線は Langmuir 型であった。家蚕絹に対する Basic Blue 3 の結合定数および標準親和力は、柞蚕絹に対するそれらより大きい値であった。家蚕絹に対する飽和染色量は柞蚕絹の場合より少ない。これは家蚕絹中の酸性アミノ酸の含有量が柞蚕絹のそれより少ないためである。

塩基性染料は最初に合成された染料部属であるが、日光堅牢度が低いという欠点がある。また、アクリル繊維用に開発されたカチオン染料は、塩基性染料と同様に、水溶液中でカチオンとなるが、一般に日光に対して堅牢であることで知られている。一方、絹に対する塩基性染料やカチオン染料の染色機構を詳細に調べた研究は殆ど見あたらない。僅かに加古ら(1979)がステレングラフ絹繊維の染色性と比較する目的で、未処理絹繊維の塩基性染料による染色を行っているが、染色の熱力学パラメータなどは求めている。

天然染料の中には塩基性染料に属するものも多

く、これらの絹繊維に対する染色機構は塩基性染料による染色メカニズムと密接な関係があると考えられる。

本研究では、家蚕絹および柞蚕絹に対する塩基性染料 C.I. Basic Blue 3 の等温吸着実験を行って、染色機構を検討したので報告する。

材料と方法

1. 試料

実験に使用した家蚕絹糸は、生糸を炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの 0.01 モル水溶液(浴比 1:100)中に浸漬し、90分還流下に煮沸処理後、フ

ェノールフタレインに対してアルカリ性を示さなくなるまで十分に洗浄し、0.01規定の酢酸で酸洗いし、水洗後絶乾して用いた。柞蚕絹布は平織物で、非イオン界面活性剤ノイゲン HC (1 g/l) で洗浄し、水洗後、絶乾して使用した。

2. 染料

用いた染料は塩基性染料 C.I. Basic Blue 3 で、市販染料をエタノールから再結晶したものである。染料の化学構造と分子量を Table 1 に示した。

3. 染色

染色量に及ぼす染浴 pH の影響は、家蚕絹糸0.05 g を 8% o. w. f の染料 (0.004 g) を溶解してある緩衝溶液 (pH 3-10) 中で、30°C、浴比 1: 10,000 (500 ml) で、48時間染色して調べた。

pH の調整には Table 2 に示した電解質を用いた。

染色速度の測定の場合には、家蚕絹糸 0.05 g を染料濃度 2.12×10^{-5} mol/l, 30°C, pH 7, 浴比 1: 4,000 で行った。また、未染色染料量は残浴比色法によって決定した。染色平衡実験は、家蚕絹糸及び柞蚕絹布について、pH 5 および pH 7 の緩衝溶液中、30°C で48時間または72時間、40°C で48時間、50°C で24時間それぞれ染色した。染色後に試料を取り出し、50% ジオキサンで抽出し、抽出液を比色定量して、染色量を求めた。

Table 1. Chemical structure and molecular weight of C.I. Basic Blue 3.

Chemical Structure	Molecular Weight
	375.90

Table 2. Buffer solution used.

pH	Buffer solution
3	0.1 M-CH ₃ COONa+0.1 N-HCl
4, 5, 6	0.1 N-CH ₃ COOH+0.1 M-CH ₃ COONa
7, 8	0.1 M-KH ₂ PO ₄ +0.05 M-Na ₂ B ₄ O ₇
9, 10	0.05 M-Na ₂ CO ₃ +0.1 M-Na ₂ HCO ₃

結果と考察

家蚕絹糸に対する C.I. Basic Blue 3 の染色量に及ぼす染浴 pH の影響を Fig. 1 に示した。染色量は染浴 pH に著しく依存しており、pH が高くなるにつれて急激に増大している。

カチオン染料の染色機構は、一般に繊維中のカルボン酸アニオン (-COO⁻) を座席とする染料カチオン (D-NHR₂⁺) のイオン結合に基づくものと解釈されている。したがって、染浴が中性ないしアルカリ性になるにしたがって、両者の静電的反発力が弱くなり、また絹中のカルボン酸アニオンも増加するので、染色が容易になると考えられる。

次に、家蚕絹糸を pH 7, 30°C で染色したときの染色速度を Fig. 2 に示した。平衡に達するには、48時間から72時間要することがわかる。本研究では、等温吸着実験の染色時間を 30, 40, 50°C においてそれぞれ 48, 48, 24 hr とした。

Fig. 3 と Fig. 4 に、pH 5 における家蚕絹と柞蚕絹に対する吸着等温線を、また Fig. 5 に pH 7 における家蚕絹糸に対する吸着等温線を示した。

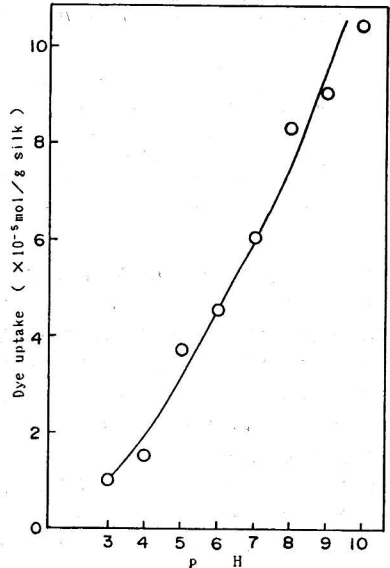


Fig. 1. Effect of dyebath pH on C.I. Basic Blue 3 uptake by domestic silk (30°C, 48 hr).

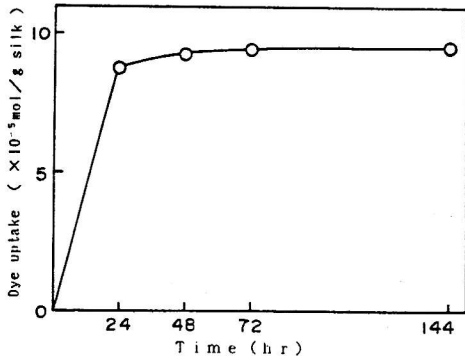


Fig. 2. Dyeing rate of C.I. Basic Blue 3 for domestic silk (Dye concentration: 2.12×10^{-5} mol/l, pH 7, 30°C).

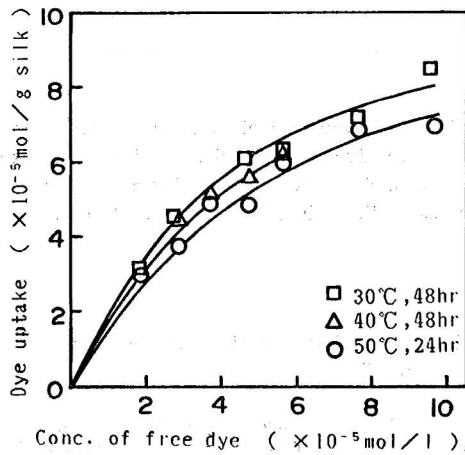


Fig. 3. Effect of dye concentration on C.I. Basic Blue 3 uptake by domestic silk at pH 5.

絹に対する C.I. Basic Blue 3 の染着は、染色温度が低いほど染着量は大きくなっており、染色が発熱的であることが知られる。また pH 5 において、残浴染料濃度が同じときの家蚕絹と柞蚕絹の染着量を比較すると、柞蚕絹の方が大きい。これは、柞蚕絹が家蚕絹に比べて絹中の酸性アミノ酸が多い(皆川, 1972) ことによるものと考えられる。

吸着等温線における染着量 $[D]_f$ の逆数を残浴中の未染着染料量 $[D]_s$ の逆数に対してプロットすると、Fig. 6 に示したように直線関係が得られた。

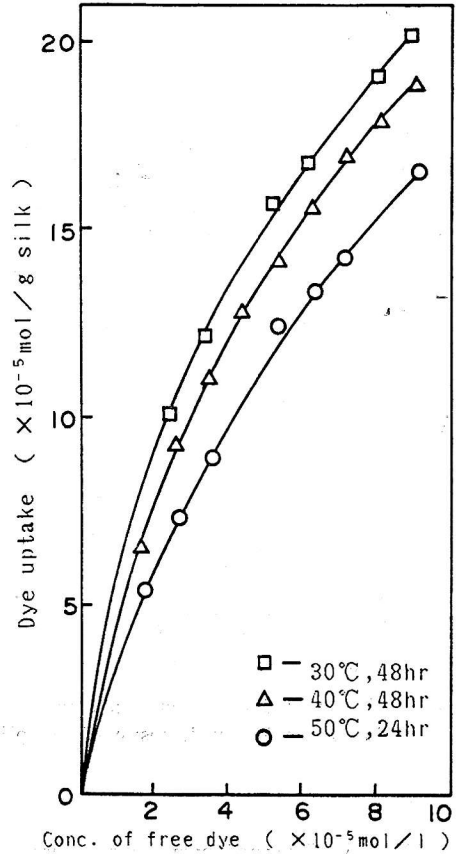


Fig. 4. Effect of dye concentration on C.I. Basic Blue 3 uptake by Chinese tussler silk at pH 5.

したがって、染料吸着がラングミュア型であることがわかる。そこで、直線の勾配と縦軸の切片から、(1) 式によって結合定数 K と飽和結合量 S を求めた。さらに K と S の値を用いて、(2) 式、(3) 式及び (4) 式から、標準親和力 ($-4\mu^\circ$)、染色熱 (ΔH°) 及びエントロピー変化 (ΔS°) を計算した。得られた結果を Table 3 に示した。なお、比較のため、C.I. Acid Orange 7 の場合の熱力学パラメータの値(清水ら, 1989) を表中に示した。

$$1/[D]_f = 1/KS \cdot 1/[D]_s + 1/S \quad (1)$$

$$-4\mu^\circ = RT \ln k \quad (2)$$

R : 気体定数, T : 絶対温度

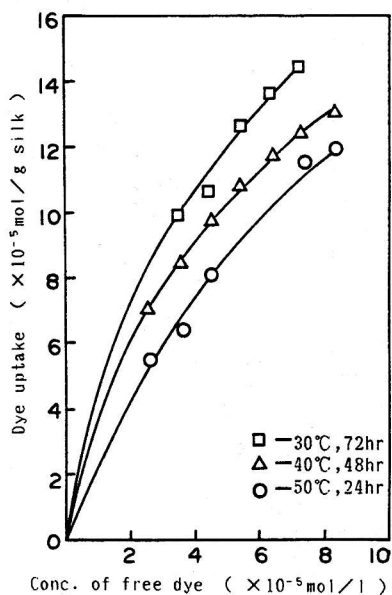


Fig. 5. Effect of dye concentration on C.I. Basic Blue 3 uptake by domestic silk at pH 7.

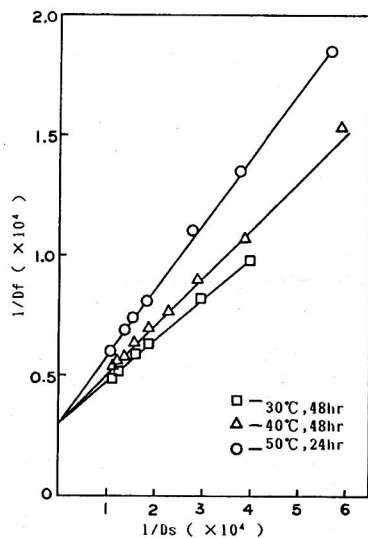


Fig. 6. Reciprocal plots of the concentration of free dye $[D]_s$ (mol/l) and dye uptake $[D]_f$ (mol/g·silk) in the dyeing of Chinese tussler silk with C.I. Basic Blue 3 at pH 5.

Table 3. Thermodynamic parameters of the dyeing of the domestic silk and the Chinese tussler silk with C.I. Basic Blue 3 and C.I. Acid Orange 7.

Dye	Silk	pH	Temp (°C)	K ($\times 10^{-3}$)	S ($\times 10^{-5}$ mol/g)	$-4\mu^\circ$ (kcal/mol)	$-4H^\circ$ (kcal/mol)	ΔS° (cal/mol deg)
C.I. Basic blue 3	domestic silk	5	30	23.76	11.44	6.07	4.95	6.89
			40	22.14	11.15	6.22		
			50	22.57	10.24	6.43		
	domestic silk	7	30	15.84	27.03	5.82	1.91	13.30
			40	15.93	15.31	6.02		
			50	12.92	16.13	6.26		
	chinese tussler	5	30	18.26	32.05	5.91	3.83	6.88
			40	15.44	32.05	6.00		
			50	12.27	30.49	6.04		
C.I. Acid Orange 7	domestic silk	4	30	15.19	10.31	5.80	7.85	-6.57
			40	10.30	9.75	5.75		
			50	9.10	8.29	5.85		

$$\Delta\mu^\circ/T = \Delta H^\circ/T + C \quad (3)$$

C: 積分定数

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

Table 3 をみると、pH 5 における家蚕絹糸に対する C.I. Basic Blue 3 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の値に比べて大きい、飽和結合量 (S) は柞蚕絹の方が約 3 倍多いことがわかる。残浴染料濃度が同じときの C.I. Basic Blue 3 の柞蚕絹に対する染着量は、家蚕絹に対するそれより大きいけれども、飽和結合量が家蚕絹の場合より約 3 倍多いため、結果として結合定数と標準親和力が小さくなったと考えられる。

家蚕絹の飽和結合量が pH 5 より pH 7 の場合の方が多のは、絹中の酸性アミノ酸であるカルボキシル基の解離が pH の上昇と共に増加するためである。

絹に対する C.I. Basic Blue 3 の染着の熱力学パラメータを C.I. Acid Orange 3 の場合と比較す

ると、家蚕絹に対する親和力や染色熱には大差ない。しかし、標準エントロピー変化は前者は正であるのに対し、後者は負である。これは C.I. Basic Blue 3 の場合、構造中のメチル基やエチル基と絹中の疎水性部分との間に疎水結合を生じているためと推定される。すなわち、絹に対する C.I. Basic Blue 3 の染着にはイオン結合のほかに疎水性結合が同時に働いていると考えられる。しかしながら、その程度は染着等温線が H 型を示すほどのものではない。

文 献

- 加古 武・片山 明・黒木宣彦 (1979): スチレングラフト絹繊維の染着性に関する研究, 日蚕雑, 48, 291-294.
- 皆川 基 (1972): 絹の染色に関する研究 (1) 絹たん白質のアミノ酸組成と染色性について, 大阪市立大学家政学部紀要, 19, 62-64.
- 清水慶昭・道明美保子・中嶋哲生・木村光雄 (1989): 柞蚕絹の染色性, 日蚕雑, 58, 302-307.