

天蚕糸の酸性染料に対する染色性

中嶋哲生¹⁾・道明美保子²⁾・清水慶昭²⁾・木村光雄³⁾

1) 京都市右京区・光華女子短期大学 (〒615)

2) 彦根市・滋賀県立短期大学 (〒522)

3) 津市・三重大学教育学部 (〒514)

(1991年6月14日受領)

TETSUO NAKAJIMA¹⁾, MIHOKO DOHMYOU²⁾, YOSHIAKI SHIMIZU²⁾ and MITSUO KIMURA³⁾ Dyeing properties of an acid dye for *Antheraea yamamai*

1) Koka Women's Junior College, Ukyo-ku, Kyoto 615

2) Shiga Prefectural Junior College, Hikone City 522

3) Department of Education, Mie University, Tsu City 514

Dyeing properties of C.I. Acid Orange 7 (OR) for *Antheraea yamamai* were examined based on values of equilibrium adsorption and adsorption rate of the dye and were compared with the results obtained for *Bombyx mori* and *Antheraea pernyi*.

Adsorption of OR on *yamamai* silk corresponded to an exothermic reaction with the isotherm being of the Langmuir type. For same dyebath concentrations the dye uptake by *yamamai* silk was maximum followed by *pernyi* and *Bombyx mori* silk.

The diffusion coefficient of OR in the silk samples was larger in the following order: *pernyi* > *Bombyx mori* > *yamamai*

天蚕糸の酸性染料 C.I. Acid Orange 7 (OR) に対する染色性を染着平衡および染着速度の両面から調べ、家蚕糸および柞蚕糸の場合に得られた結果と比較検討した。

天蚕糸に対する OR の吸着は発熱反応で、吸着等温線は Langmuir 型であった。同一染浴濃度における平衡染着量は天蚕糸が最も多く、次いで柞蚕糸で、最も少ないのが家蚕糸であった。

OR の拡散係数は柞蚕糸中が最も大で、次いで家蚕糸中、最も小さいのは天蚕糸中であった。

天蚕は日本を原産とする野蚕の 1 種で、その繭糸は独特な淡緑色を有し、貴重な繊維として珍重されている。この天蚕糸は家蚕糸に比べて強伸力に富み、光沢優美で染まり難いといわれている (中嶋福雄, 1979)。天蚕糸の染色性については、会田・三石 (1956) の酸性染料を用いた染色における染浴 pH の影響を調べた報告や加藤 (1982) の Acid Violet 5B を用いて家蚕糸と天蚕糸の染色性を比較した報告が見られる程度であり、更に実験データの蓄積が必要であると考えられる。

著者らは先に柞蚕糸と家蚕糸の染色性の相違について調べた (清水ら, 1989) が、本研究では天蚕の

酸性染料に対する染色性を柞蚕糸および家蚕糸のそれと比較検討した。

本文に入るに先立ち貴重な天蚕糸をご恵与下さった川口織物有限会社川口良三氏に対し、厚くお礼を申し上げる。

材料と方法

1. 絹試料および染料

天蚕糸および家蚕糸 (交雑種) は、炭酸ナトリウム 10% o.w.f. を加え、90~95°C で 2 時間精練し供試した。

柞蚕糸としては、非イオン界面活性剤ノイゲン

HC (1g/l) で洗浄した精練済み平織物の縦糸をほぐして用いた。

用いた染料は酸性染料 C.I. Acid Orange 7 (半井化学薬品製特級試薬 Orange II) をそのまま用いた。以後、この染料を OR と略称する。

2. 染色

1) 平衡染色

試料絹繊維 10mg を酢酸のみで pH4 に調整した (酢酸濃度: 8.80×10^{-4} mol/l) 染浴および酢酸と 0.002mol/l の酢酸ナトリウムで pH4 に調整した (酢酸と酢酸ナトリウムの全濃度: 1.17×10^{-2} mol/l) 染浴100ml 中に入れ、5時間染色した。染浴中の全染料濃度 (mol/l) は 1.0×10^{-4} , 5.0×10^{-5} および 2.0×10^{-5} である。ただし、天蚕糸の 30°C の場合は染浴250ml 中で、10時間染色した。絹繊維への吸着量は染色試料から染料をホルムアミドで抽出し、比色定量して求めた。

2) 初期染色速度

初期染色速度の測定は、既報 (中嶋哲生ら, 1988) の光路長10mm 角吸収セルを用いる方法で、測定開始より900秒まで下記条件で行った。

染料濃度: 5.0×10^{-5} mol/l, 温度: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, pH:4.0 (酢酸単独で調整した場合と酢酸と酢酸ナトリウムで調整した場合の両方), 浴比: 1:3,000

結果と考察

1. 吸着等温線

OR を用いて、天蚕糸を酢酸と酢酸ナトリウムで pH4 に調整した染浴中で平衡染色し、得られた吸着等温線を Fig.1 に示した。

この吸着は発熱反応で、吸着量は温度が低いほど大となる。このことは家蚕絹および柞蚕絹 (清水ら, 1989) の場合も同様である。40°C における各絹試料に対する OR の吸着等温線を Fig.2 に示した。

これらの吸着等温線は Langmuir 型であるので、Gilbert-Rideal の式 [(1)式] から吸着の標準親和力 ($-\Delta \mu^\circ$) を、Scatchard 式 [(2)式] から結合定数 K と飽和結合量 S を算出した。

$$-\Delta \mu^\circ = 2 RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2 RT \ln [D] S (1) \\ [D] f / [D] s = S \cdot K - K [D] f (2)$$

また、標準エンタルピー変化 (ΔH°) および標準

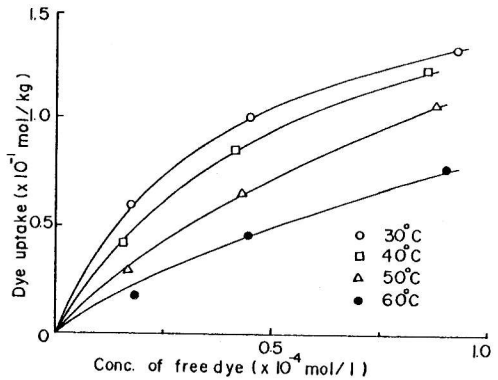


Fig.1. Adsorption isotherms of C.I. Acid Orange 7 on *Antheraea yamamai* in the buffer solution ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, pH4)

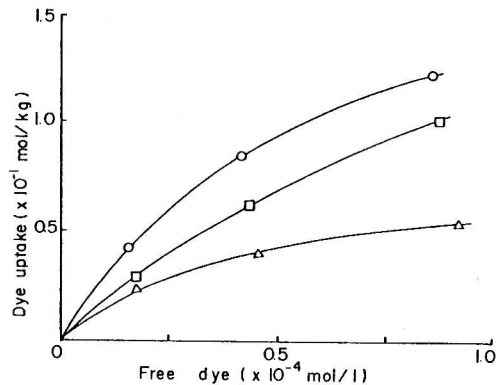


Fig.2. Adsorption isotherms of C.I. Acid Orange 7 on silks in the buffer solution ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, pH4)
 ○: *Antheraea yamamai*, □: *Antheraea pernyi*, △: *Bombyx mori*; 吸着量, [D]s: 未吸着染料濃度 $\theta = [D] f / s \text{ mori}$

エンタルピー変化 (ΔS°) を (3) 式, (4) 式から求めた。

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

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

Table 1. Saturation value and thermodynamic parameters of dyeing of silk samples with C.I. Acid Orange 7

Temp. (°C)	Saturation value $S (\times 10^{-2} \text{ mol/kg})$			Standard affinity $-\Delta \mu^\circ (\text{kcal/mol})$			$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)		ΔS° (e.u.)	
	yamamai	Bombyx	pernyi	yamamai	Bombyx	pernyi	yamamai	Bombyx	yamamai	Bombyx
30	18.42	8.42	—	12.3	12.5	—	19.6	17.2	-24.0	-15.6
40	21.11	7.89	25.77	12.0	12.5	11.1				
50	27.33	8.85	—	11.4	12.1	—				
60	20.31	7.62	—	11.7	12.1	—				

C: 積分定数

得られた値を Table 1 に示した。

天蚕糸に対する OR の飽和結合量は、柞蚕糸の場合よりは若干小さいが、家蚕糸の場合より随分と大きいことが解る。天蚕糸に対する OR の標準親和力 ($-\Delta \mu^\circ$) は柞蚕糸より大きく、家蚕糸よりは小さい値となった。皆川 (1972) の天蚕糸、柞蚕糸、Reinert (1968)、清水 (1972) の家蚕糸についての各フィブロインのアミノ酸組成を比較すると、天蚕糸、柞蚕糸中の塩基性アミノ酸含有量 (mol/g) は家蚕糸のそれより、それぞれ3.3~4.4, 2.8~3.8倍多い。このことが平衡吸着において、飽和値や未吸着染料濃度が同じときの吸着量が天蚕糸の場合に家蚕糸のそれらを大きく上回る理由である。

また、染浴を酢酸のみで pH4 に調整した場合の平衡吸着量は酢酸と酢酸ナトリウムで調整した場合のそれより大きい値を示した (Table 2)。

これは平衡状態において、若干の酢酸アニオンが絹に吸着しており、その量が前者の場合より後者の方が多く、その分だけ染料の吸着量が減少するためと考えられる。

2. 染色速度

Table 2. The uptake of C.I. Acid Orange 7 by silk at equilibrium (initial dye concentration: $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$)

Electrolyte	Dye uptake ($\times 10^{-3} \text{ mol/kg}$)		
	Bombyx	yamamai	pernyi
Acetic acid and sodium acetate	38.85	82.63	62.38
Acetic acid	43.71	91.16	72.52

染浴 pH を酢酸と酢酸ナトリウムで調整した場合の天蚕糸に対する OR の初期染色速度の測定結果を Fig. 3 に示した。

この結果と予め求めておいた平衡吸着量 C_∞ およびマイクロメーターを備えた顕微鏡を用いて測定した天蚕糸の水膨潤時の平均半径 a ($1.266 \times 10^{-3} \text{ cm}$) を基に、Hill の式の近似式 [(5)式] を用いて、時間 t 毎の拡散係数を求めた。

$$\frac{Ct}{C_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D \cdot t}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{D \cdot t}{a^2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{D \cdot t}{a^2} \right)^{3/2} \quad (5)$$

得られた値をプロットしたのが Fig. 4 である。

このようにして求めた拡散係数は、測定温度が高

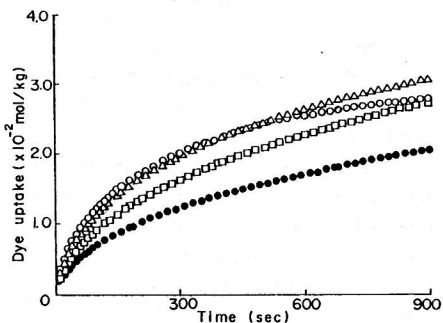


Fig. 3. Dyeing rate of C.I. Acid Orange 7 on *Antheraea yamamai* in the buffer solution ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, pH4)
○: 60°C, △: 50°C, □: 40°C, ●: 30°C

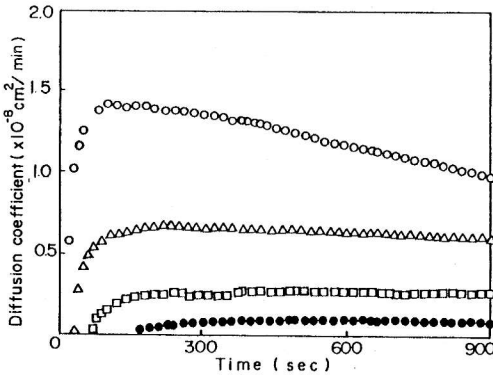


Fig. 4. Relation between diffusion coefficient and time
○:60°C, △:50°C, □:40°C, ●:30°C

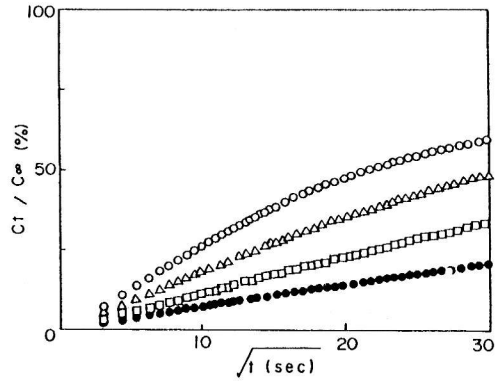


Fig. 5. Relation between Ct/C_{∞} and \sqrt{t}
○:60°C, △:50°C, □:40°C, ●:30°C

い場合には一定値を示さず、ピークを持つ曲線を描く。そこで、 Ct/C_{∞} と \sqrt{t} の関係を求めてみると、Fig. 5 に示すように、染色の初期においては直線関係になる。この直線の傾きをK値として求め、さらにこのK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に得られる直線の傾き (α 値: 拡散の活性化エネルギー) を求め、Table 3 に示した。

高い温度において拡散係数がピークを示す (Fig. 4) のは繊維表面近傍の最も吸着し易いところに染料が吸着した結果と考えられる。60°Cにおけるピーク位置は家蚕糸が約80秒、天蚕糸が約108秒である。すなわち、家蚕糸の方がORが拡散し易く、また吸着し易い部分がより表面近くにあると推定できる。このことは α 値の大きさに反映されている。すなわち、 α 値は拡散の活性化エネルギーで、この値

が大きいほど染料は拡散しにくい。 α 値は天蚕糸の場合のほうが家蚕糸の場合より大きく、天蚕糸のほうがORが拡散しにくいことを示している。

Kの値によって同一試料におけるORの拡散の温度効果を数値で表すことができる。Table 3から解るように、天蚕糸も家蚕糸も温度が高くなるにつれてKの値は大となる。従って、温度が高いほど染料は拡散し易い。しかしながら、Kの値は繊維半径に依存するものであるから、半径の大きく異なる試料間の染料の拡散を比較するパラメータとしては不適である。一方、Hillの式の近似式から求めた拡散係数は繊維半径を考慮してある。そこで、40°Cにおける各絹試料中のORの拡散係数の時間変化をまとめたのがFig. 6である。

この図から、ORが最も拡散し易いのは柞蚕糸であり、次いで家蚕糸で、最も拡散し難いのが天蚕糸

Table 3. K value and α value

Temperature (°C)	K value ($\times 10^{-3}$)			α value ($\times 10^3$)	
	yamamai Bombyx pernyi			yamamai Bombyx	
30	0.73	2.13	—	1.91	1.57
40	1.19	2.92	1.53		
50	1.83	4.10	—		
60	2.72	6.34	—		

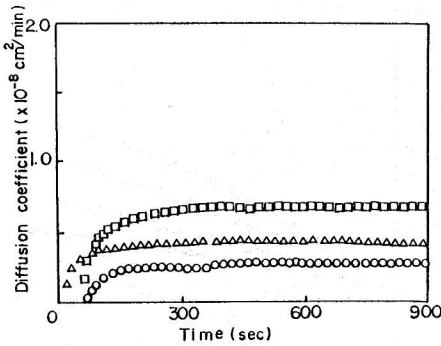


Fig.6. Relation between diffusion coefficient and time

○: *Antheraea yamamai*, □: *Antheraea pernyi*, △: *Bombyx mori*

であることがわかる。

以上、酸性染料 OR による染色において天蚕糸の初期染色速度は家蚕糸や柞蚕糸のそれより低いが、長時間染色したときの平衡染着量は最も多いことが明らかとなった。一般に天蚕糸が家蚕糸に比べて染

まり難いと言われているのは通常の染色時間が 1hr 程度で、平衡染色時間より極めて短いからである。

文 献

- 会田源作・三石 賢 (1956) : 野蚕絹糸の染色性に関する研究 (12), 日蚕雑, 25, 454-457.
- 加藤 弘 (1982) : 天蚕糸への Acid Violet 5B の染着挙動, 日蚕雑, 51, 479-485.
- 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-, 大阪市大家政学部紀要, 19, 49-94.
- 中嶋福雄 (1979) : 野蚕について, 繊維と工業, 35, P384-P386.
- 中嶋哲生・奥田 勇・清水慶昭・四方正義・木村光雄 (1988) : 吸収セル内での初期染色速度の測定に影響を及ぼす 2~3 の染浴条件, 光華女子短期大学研究紀要, 26, 11-24.
- REINERT, G., MELLA, K., ROUETTE, P. F. and ZAHN, H. (1968) : Chemical bonding of reactive dyes to fiber proteins and polyamide (Ger.), Melliand Textilber., 49, 1313-1321.
- 清水慶昭 (1972) : 反応性染料による絹の染色について (第 4 報), 滋賀県立短期大学学術雑誌, 第 13号, 18-21.
- 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.