

塩基性染料による絹の染色

—不安定染料による試み—

道明美保子・植嶋宏元・清水慶昭

Dyeing of Silk with Cationic Dye

—An Experiment with Unstable Dye—

Mihoko DOHMYO, Hiroyoshi UESHIMA and Yoshiaki SHIMIZU

(November 11, 1991 受理)

1. ま え が き

絹の染色機構に関する検討は古くから行われているが、多くは酸性染料についてである。また、塩基性染料による染色挙動についての検討はアクリル繊維に対するものがほとんどである。この主たる理由は耐光性に問題があり、アクリル繊維以外の繊維には特殊な場合を除いてはあまり利用されないことによると考えられる。近年、アクリル繊維用に開発された耐光性の良好な塩基性染料を絹の染色に利用する目的として、その染色挙動についての検討を行っているが、染色条件によって染料の変質がおこる場合があることがわかり、その場合の染色挙動を検討したので報告する。

2. 実 験

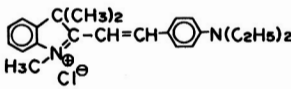
2. 1 絹試料

家蚕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充分に洗浄し、0.01規定の酢酸で酸洗いし、水洗後絶乾したものをを用いた。

2. 2 染料

用いた染料は塩基性染料 *C. I. Basic Violet 16* で、市販染料をエタノールを用い抽出後、再結晶したものである。染料の化学構造と分子量を表1に示した。

Table 1 Chemical structure and molecular weight of *C. I. Basic Violet 16*.

Chemical Structure	Molecular weight
	368.95

2. 3 染色条件

あらかじめ精製した家蚕絹糸 0.05 g を精秤し、浴比

1:4000 で、*pH* 5, 7 の溶液中で、温度 30°C, 40°C, 50°C の各温度で、任意時間染料を行った。使用した緩衝液の組成は表2に示す。

Table 2 Buffer solution used

<i>pH</i>	Buffer solution
5	0.1N-CH ₃ COOH+0.1M-CH ₃ COONa
7	0.1M-KH ₂ PO ₄ +0.05M-Na ₂ B ₄ O ₇

平衡吸着量の測定は、染色終了後の絹糸を50%ジオキサンで処理し、染色した染料を完全に抽出し、抽出液の染料濃度を比色法で求め、染色量とした。また、残液中の染料濃度も同様に比色法で求めた。比色定量には日立製分光光度計 *U-1100* を使用した。

3. 結果と考察

家蚕絹糸の塩基性染料による染色性を求めるために、染料として *C. I. Basic Violet 16* を用い、染色条件をかえて、任意濃度における平衡吸着量を求めた。代表的な例として、図1に *pH* 7, 温度 40°C の吸着等温線を示す。この図から明らかなように、この曲線の形態は、一般にイオン性染料の場合によくみられるラングミュア型の吸着等温線によく似ている。そこで、これを確かめるために、残液濃度、染色量の各々の逆数を取り、その関係を示すと図2のようになり、1点を除いてほぼ直線関係にあるが、この間の濃度の染色挙動が明らかでなく、この結果からこれをラングミュア型の吸着挙動を示すと判定することが出来ない。次に、それぞれの対数を取り、その関係を図示すると、図3のようになり、高濃度側の2点が僅かにはずれるが、ほぼ直線関係にあることがわかる。このことは、この吸着機構が、フロインドリッヒ型であると考えられることも出来る。これらのことを更に明らかにするために、染色温度、染浴の *pH* を変化して、平衡吸着量を求

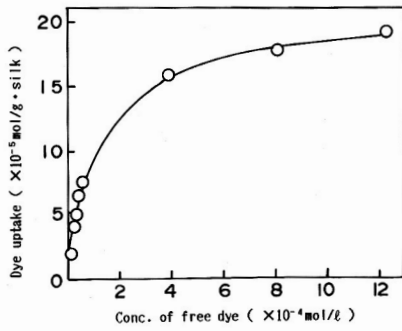


Fig. 1 Adsorption isotherm of C. I. Basic Violet 16 on domestic silk (pH 7, 40°C, 48hr).

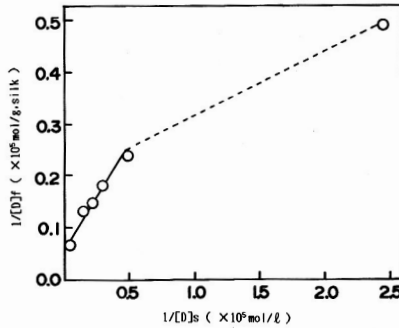


Fig. 2 Reciprocal plot of the concentration of free dye $[D]_s$ (mol/l) and dye uptake $[D]_t$ (mol/g·silk) in the dyeing of domestic silk with C. I. Basic Violet 16 (pH7, 40°C, 48hr).

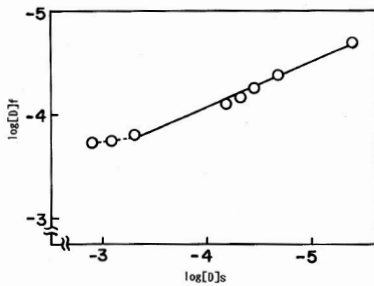


Fig. 3 Logarithmic plot of the concentration of free dye $[D]_s$ (mol/l) and dye uptake $[D]_t$ (mol/g·silk) in the dyeing of domestic silk with C. I. Basic Violet 16 (pH7, 40°C, 48hr).

め、吸着等温線を求めると、図4、図5のようになった。この図から明らかなように、pH 5よりpH 7の方が染着量が大きく、またpH 5の場合、温度が低い方が大きい、pH 7の場合は40°C、30°C、50°Cの順に小さくなっている。

塩基性染料の染着機構は、一般にはカルボキシアニオンへの染料カチオンのイオン吸着と考えられている。従って、この染着量は、両イオン強度に依存すると考

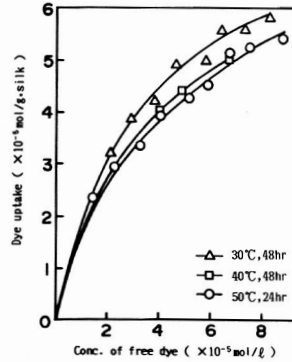


Fig. 4 Effect of dye concentration on C. I. Basic Violet 16 uptake by domestic silk at pH5.

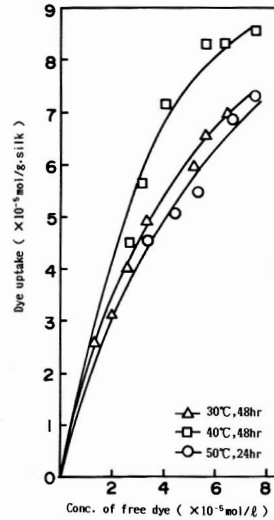


Fig. 5 Effect of dye concentration on C. I. Basic Violet 16 uptake by domestic silk at pH7.

えることができる。カルボキシアニオンのイオン強度は、系のpHが5以上になるほど大きくなるが、染料カチオンの方は、アルカリ性になると解離度が減少し、イオン強度が減少する。この系の場合、両者の解離度がpH 7の方が大きく、そのために染着量が大きくなったと考

えることができる。これらの結果について、前述のことを明らかにするためにその吸着機構を検討した。まず、残液濃度、吸着量の逆数を求め、両者の関係をpH 5の結果について図示すると図6のようになる。この結果から、低濃度側で染色温度が高いほど、図2の場合と同様、直線からずれることがわかる。次に両者の対数を

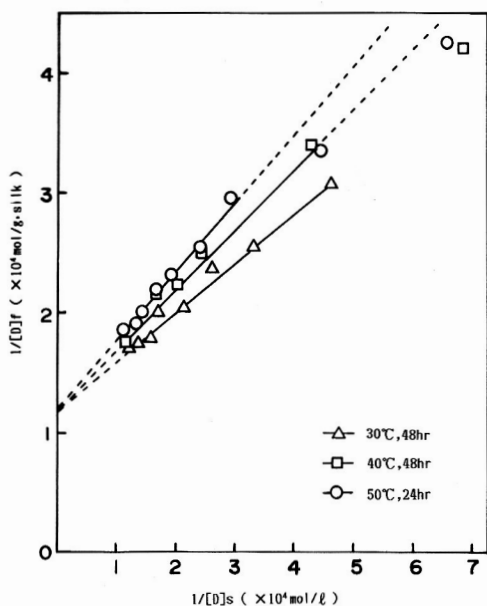


Fig. 6 Reciprocal plot of the concentration of free dye $[D]_s$ (mol/l) and dye uptake $[D]_r$ (mol/g·silk) in the dyeing of domestic silk with C. I. Basic Violet 16 at pH5.

とり、その関係を図示すると、図7のようになり、ほぼ直線関係にある。これらの結果から、この染料の染色挙動は、ラングミュア型、フロイドリッヒ型の共存した型であり、高濃度では前者、低濃度では後者に従う可能性が大きいと推定される。今、高濃度域について、ラングミュア型の吸着がおこっていると考え、熱力学的数値を求めると次のようになる。即ち、図6の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。得られた K と S の値を(2)式、(3)式、及び(4)式に代入して、標準親和力 ($-\Delta\mu^*$)、染色熱 (ΔH^*) 及びエントロピー変化 (ΔS^*) を計算した。得られた熱力学パラメータを表3に示す。

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

$$-\Delta\mu^* = RT \ln k \quad (2)$$

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

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

Table 3 Thermodynamic parameters of the dyeing of the domestic silk with C. I. Basic Violet 16.

pH	Temp (°C)	K ($\times 10^{-3}$)	S ($\times 10^{-5}$ mol/g)	$-\Delta\mu^*$ (kcal/mol)	$-\Delta H^*$ (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol deg)
	30	30.78	8.08	6.22		
5	40	28.32	7.45	6.38	2.11	16.27
	50	26.97	7.60	6.55		

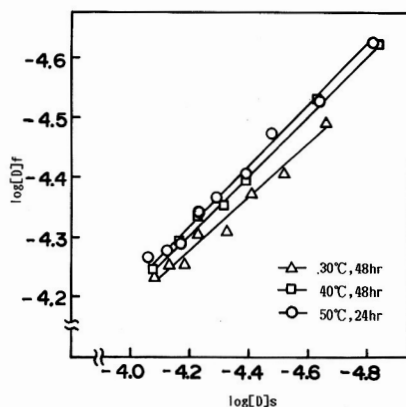


Fig. 7 Logarithmic plot of the concentration of free dye $[D]_s$ (mol/l) and dye uptake $[D]_r$ (mol/g·silk) in the dyeing of domestic silk with C. I. Basic Violet 16 at pH5.

この値は他の塩基性染料が示す値とよくにている。また、標準エントロピー変化が正となっているのは C. I. Basic Violet 16 の構造中の疎水性部分であるメチル基やエチル基と絹中の疎水性部分との間に疎水性水和の寄与による疎水性部分の結合が起こっているためと推定され、このことは、この吸着挙動が、フロイドリッヒ型に従う可能性もあり、図7の低濃度側では、その可能性を示している。そこで、この直線の勾配から n の値を、縦軸の切片から K 値をそれぞれ求めた。得られた n と K の値を表4に示す。

Table 4 n-value of the domestic silk with C. I. Violet 16.

pH	Temp (°C)	K ($\times 10^{-3}$)	n
	30	3.522	0.434
5	40	4.957	0.479
	50	5.301	0.487

一般に、 $0.1 < n < 1$ の場合はフロイドリッヒ型であり、この吸着等温線はフロイドリッヒ型である可能性を示している。

以上の結果から、今回使用した染料の絹に対する染色挙動は両タイプの共存していることが明らかで、低濃度域ではフロイドリッヒ型、高濃度域ではラングミュア型にしたがうことが明らかである。今後、このような場合について更に検討する必要がある。

次に、前述のように、pH 7における吸着等温線は、pH 5と異なる挙動を示した。この理由を明らかにするために、染色時の染料の安定性をしらべた。染料を pH 5および pH 7の緩衝液中 30°C で 48時間、50°C

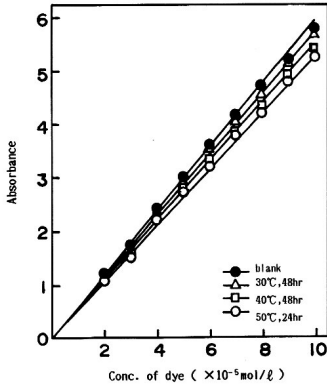


Fig. 8 Changes in C. I. Basic Violet 16 absorbance by domestic silk at pH5.

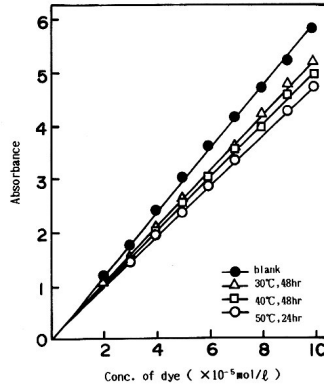


Fig. 9 Changes in C. I. Basic Violet 16 absorbance by domestic silk at pH7.

で48時間、50°Cで24時間放置前後の染浴の吸光度を調べた結果を図8、図9に示す。

吸光度の変化は、pH 5よりpH 7の方が、また、温度が高い程大きいことを示しているが、変化率は20%以下である。

緩衝液の影響を考え、電解質をリン酸二水素ナトリ

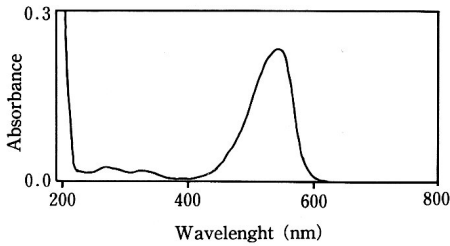


Fig. 10 Absorption spectrum of C. I. Basic Violet 16 before the dyeing of domestic silk at pH5 (buffer solution).

ウムとクエン酸より作成し、同様に実験したが、変化は同じであった。そこで、変化の最も小さいpH 5の緩衝液中、30°Cで48時間処理したものと、変化の最も大きいpH 7の緩衝液中、50°Cで24時間処理したものに対し、染色前後の吸光度曲線の変化を調べた。

図10に染色前のpH 5の緩衝液中の染料の吸光度曲線を、図11に染色後の残液の吸光度曲線を示した。最大吸収波長は、545 nmで紫外部の320, 270 nmに吸収が見られる。染色後の残液の最大吸収波長は、545 nmで変化がなく、わずかに、紫外部220 nm付近で変化が見られた。また、図12にpH 5における染色前の50%ジオキ

サン液中の染料の吸収波長を、図13に染色後に家蚕絹糸を取り出し、50%ジオキサンで抽出した抽出液の吸光度曲線を示す。最大吸収波長は、555 nmで、同じく紫外部に吸収が見られる。抽出液の最大吸収波長は、555 nmで変化がなく、わずかに、紫外部220 nm付近で変化が見られた。次に、図14に、染色前のpH 7の

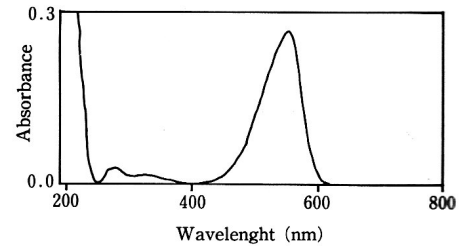


Fig. 12 Absorption spectrum of C. I. Basic Violet 16 before the dyeing of domestic silk at pH5 (50% dioxane).

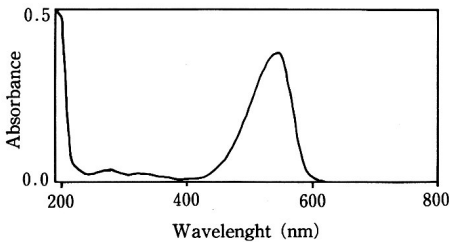


Fig. 11 Absorption spectrum of C. I. Basic Violet 16 after the dyeing of domestic silk at pH5 (buffer solution, 30°C, 48hr).

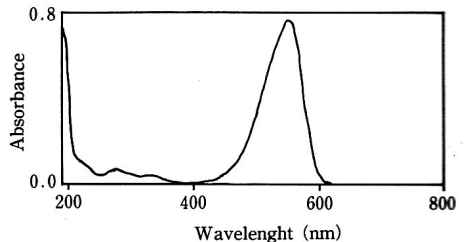


Fig. 13 Absorption spectrum of C. I. Basic Violet 16 after the dyeing of domestic silk at pH5 (50% dioxane, 30°C, 48hr).

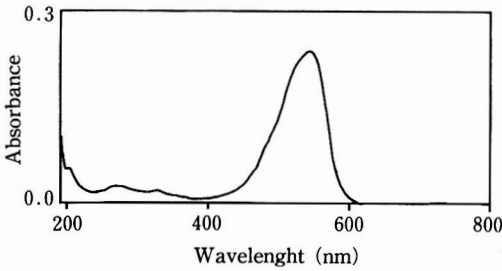


Fig. 14 Absorption spectrum of C. I. Basic Violet 16 before the dyeing of domestic silk at pH7 (buffer solution).

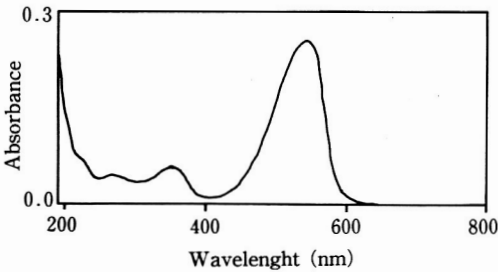


Fig. 15 Absorption spectrum of D. I. Basic Violet 16 after the dyeing of domestic silk at pH7 (buffer solution, 50°C, 24hr).

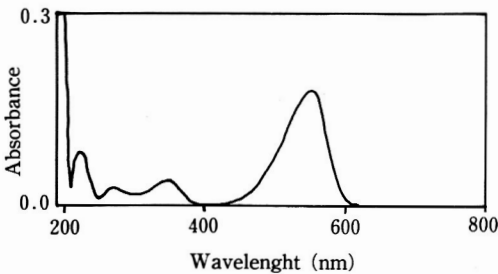


Fig. 16 Absorption spectrum of C. I. Basic Violet 16 before the dyeing of domestic silk at pH7 (50% dioxane).

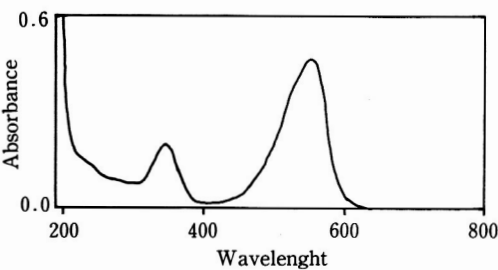


Fig. 17 Absorption spectrum of C. I. Basic Violet 16 after the dyeing of domestic silk at pH7 (50% dioxane, 50°C, 24hr).

緩衝液中の染料の吸光度曲線を、図 15 に、染色後の残浴の吸光度曲線を示す。紫外部 350 nm 付近に変化が見られる。

また、図 16 に、染色前の 50% ジオキサン液中の染料の、図 17 に、染色後に家蚕絹糸を取り出し、50% ジオキサンで抽出した抽出液の吸光度曲線を示す。

紫外部 350 nm 付近に大きな変化が見られる。すなわち、この染料は、染色の過程において、紫外部 350 nm に吸収波長を示すものに一部変化する。また、一部の分解物は絹に染まり込むと考えられ、染色物を 50% ジオキサンで抽出することにより、350 nm に山をもつ物質として表れていると考えられる。以上のことより、pH 7 の緩衝液中での染色前後の変化が大きくなったものと考えられる。

4. ま と め

塩基性染料 C. I. Basic Violet 16 の家蚕絹糸に対する染着の機構を等温吸着実験を行って検討した。吸着等温線はラングミュア型と、フロイドリッヒ型の複合したものと考えられる。また、染料の変化は pH 5 より pH 7 の方が、また温度が高いほど大きいことがわかった。飽和結合量は pH 5 より pH 7 の方が多くなった。比較的高濃度域で、pH 5 の場合、吸着挙動がラングミュア型として求めた標準エントロピー変化値が正となった。これは C. I. Basic Violet 16 の染着挙動が、絹フィブロインのカルボキシアニオンとのイオン結合による吸着だけでなく、その他の部分でも別の機構の吸着がおこっていることを示唆するもので、そのことが吸着等温線の型に影響を与えたと考えられる。

今回使用した染料は、染浴の pH、温度により不安定であり、染色の過程において、紫外部に吸収波長を示すものに一部変化する、または、一部の分解物は絹に染まり込むと考えられ、染色物の抽出液の比色により、紫外部に吸収の山をもつ物質として表れていると考えられる。これらのことにより、C. I. Basic Violet 16 の家蚕絹糸に対する染着挙動を考える場合、染着量を染料の変化率により補正しただけでは問題があり、今後は複合染料としての染着挙動や、染料の変化した物質などについての検討等が必要であると考えられる。

文 献

木村光雄：“染浴の基礎物理化学”，繊維研究社，東京，1979，第 6 章。

Summary

Keywords : cationic dye 塩基性染料, domestic silk 家蚕絹, Freundlich フロイドリッヒ, Langmuir ラ

ングミューア, adsorption isotherm 吸着等温線

Equilibrium isotherms have been obtained at several condition with domestic silk and cationic dye (C. I. Basic Violet 16). Each cases showed a non liner relationship between dye on fiber and dye in the aqueous phase.

The adsorption isotherms calculates to apply two isotherm equations which are the Freundlich and Langmuir for those data. The result is that at low concentration of dye, the adsorption isother-

ms is response the Freundlich equation, but at high concentration of dye, that is response Langmuers.

Results calculated thermodynamics parameters of the adsorption of dyes from pH=5 dyeing solution to be use Langmuier equation, entropy is positive.

Degradation of dyes was observed during dyeing process, especially at pH=7.

From those results, mechanism of domestic silk with cationic dye defines a complex.