

天蚕糸の分散染料および反応分散染料に対する染色性

道明美保子¹⁾・清水慶昭¹⁾・中嶋哲生²⁾・
木村光雄³⁾・高岸 徹⁴⁾

- 1) 滋賀県立短期大学
- 2) 光華女子短期大学
- 3) 三重大学教育学部
- 4) 大阪府立大学工学部
(1993年3月11日受領)

MIHOKO DOUMYOU¹⁾, YOSHIKI SHIMIZU¹⁾,
TETSUO NAKAJIMA²⁾, MITSUO KIMURA³⁾, and
TORU TAKAGISHI⁴⁾: Dyeing properties of a
disperse dye and a reactive disperse dye
for *Antheraea yamamai*

緑色の繭糸を作る天蚕は日本を原産とする野蚕の一種であり、同好家の間で貴重な繊維として珍重されている(赤井・栗林, 1990)。この天蚕は染料の吸着性が低い、すなわち濃色に染まらない欠点がある。また、洗濯堅牢度も低い。そこで、これらの原因を追求し、問題点の解決策を得るための一助となるようこの研究を行った。

先に著者ら(中嶋ら, 1991)は、天蚕糸の酸性染料に対する染色性を染色速度および平衡染色の両面から検討し、家蚕糸、柞蚕糸と比較しながら考察した。本実験では、さらに分散染料、反応分散染料に対する天蚕糸の染色性を調べ、家蚕糸および柞蚕糸に対する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、反応分散染料の中間体をご供与下さった住友化学㈱大阪研究所今田邦彦氏に対し、厚くお礼を申し上げる。

- 1) 〒522 彦根市八坂町1900番地
- 2) 〒615 京都市右京区
- 3) 〒514 津市上浜町
- 4) 〒591 堺市百舌鳥梅町

材料と方法

1. 絹試料および染料

天蚕糸は、炭酸ナトリウム10% owf に非イオン界面活性剤(ノニポール200)10% owf を加え、90~95℃で2時間精練し、充分に水洗後、供試した。

家蚕糸は炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの0.01 mol/l 水溶液中に浸漬(浴比1:1000)し、90 min 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、0.01Nの酢酸で酸洗いし、水洗後、絶乾して用いた。

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。

供試した絹糸は調製方法が異なるものであるが、この相違による染色性の差(中嶋ら, 1987)は絹の種類による差(清水ら, 1989)に比べて小さいものと考えられる。

染料は反応分散染料(反応基を有する分散染料)および分散染料で、各1種類づつである。これらの化学構造と略号をTable 1に示した。

スルファトエチルスルホン型反応分散染料SEはp-スルファトエチルスホニルアニリンをジアゾ化し、2-(N-メチルアニリン)エタノールとカップリングさせて合成した(道明ら, 1989)。また、分散染料MHABは既報(SHIMIZU *et al.*, 1989)で用いたものと同じである。

2. 染色

1) 反応分散染料による染色

染料SEをpH6の緩衝液[0.1M-(CH₃COOH+CH₃COONa)]200mlと共に染色瓶に入れ、90℃に達してから絹糸試料0.1gを投入して、1hr染色

Table 1. Dyes used

| Dye | Chemical Structure | Symbol |
|-------------------|--------------------|--------|
| Reactive Disperse | | SE |
| Disperse | | MHAB |

した。染色後、試料を取り出し、未反応染料を除くためメタノールで抽出処理した。吸尽染料量は染色前後の染液の比色により求め、固着染料量は抽出染料量（吸着したが、反応していない染料）を吸尽染料量から差し引くことにより求めた。

2) 分散染料による染色

染料 MHAB に2mlのエタノールを加え溶解し、pH 6の緩衝液200mlと共に染色瓶に入れ、一定温度で一夜放置後、天蚕糸を投入して、所定時間染色した。残浴から25mlをピペットで取り、ジオキサンで50mlに定容し比色することにより未染着染料濃度を求めた。染着量は染色試料を50%ジオキサン溶液で処理し、抽出液を比色して求めた。

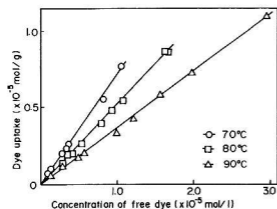


Fig. 1. Dyeing rate of a disperse dye, MHAB for *Antheraea yamamai* at pH 6

Table 2. Thermodynamic parameters of the dyeing of *Antheraea yamamai* and *Bombyx mori* with a disperse dye, MHAB in the buffer solution [0.01M-(CH₃COOH+CH₃COONa), pH6]

| Silk Sample | Temp. (°C) | [D] f / [D]s | K | -Δμ* (kcal/mol) | ΔH° (kcal/mol) | ΔS° (e.u.) |
|-------------|------------|--------------|-----------------------|-----------------|----------------|------------|
| Yamamai | 70 | 0.701 | 2.209×10 ⁴ | 6.82 | | |
| | 80 | 0.512 | 1.613×10 ⁴ | 6.80 | -12.2 | -15.3 |
| | 90 | 0.375 | 1.181×10 ⁴ | 6.77 | | |
| Bombyx | 70 | 0.951 | 2.997×10 ⁴ | 7.03 | | |
| | 80 | 0.627 | 1.976×10 ⁴ | 6.94 | -14.9 | -22.7 |
| | 90 | 0.411 | 1.295×10 ⁴ | 6.83 | | |

結果と考察

1. 天蚕糸に対する分散染料の吸着等温線

天蚕糸に対する分散染料 MHAB の吸着等温線を Fig. 1 に示した。

この吸着は家蚕糸に対する分散染料の吸着の場合と同様に発熱反応であり、吸着等温線の種類は分配型である。そこで、次式から吸着の熱力学パラメータを求め、得られた結果を家蚕絹の場合のデータ (SHIMIZU *et al.*, 1989) と共に Table 2 に示した。遠心脱水法 (那須野, 1960) によって求めた有効体積 V は家蚕糸が $3.173 \times 10^{-2} \text{ l/kg}$ で、天蚕糸が $3.174 \times 10^{-2} \text{ l/kg}$ であった。

$$\begin{aligned} -\Delta \mu^* &= RT \ln [D] f / [D] s V \\ &= RT \ln K \end{aligned} \quad (1)$$

[D] f: 吸着量 (mol/g), [D] s: 未吸着染料濃度 (mol/l)

$$\Delta \mu^* / T = \Delta H^* / T + C \quad (2)$$

$$\Delta \mu^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (3)$$

ΔH°: 標準エンタルピー変化 (染色熱)

ΔS°: 標準エントロピー変化

天蚕糸の場合の直接性 [D] f / [D] s は家蚕糸の場合のそれよりも小さい。有効体積が両者で殆ど変わらないことから、標準親和力 (-Δμ*) も天蚕糸の場合の方が小さい値となっている。家蚕糸の場合に標準親和力が大きいことには直接性が大きいことに加えて、負の値の大きい ΔH° が寄与している。

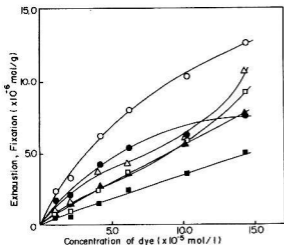


Fig. 2. Exhaustion and fixation of a reactive disperse dye for *Antheraea yamamai*, *Bombyx mori* and *Antheraea pernyi* at pH 6

| | Exhaustion | Fixation |
|-------------|------------|----------|
| A. Yamamai | ○ | ● |
| Bombyx mori | △ | ▲ |
| A. Pernyi | □ | ■ |

2. 反応分散染料による天蚕糸の染色

反応分散染料SEを用いて、天蚕糸、柞蚕糸および家蚕糸を染色したときの全染料濃度と吸尽量および固着量の関係をFig. 2に示した。

天蚕糸に対するSEの吸尽量および固着量は家蚕糸や柞蚕糸に対するそれより多い。これは主として天蚕糸を構成している塩基性アミノ酸（リジン、ヒスチジンおよびアルギニン）含有量が家蚕糸や柞蚕

糸のそれより多い（皆川, 1972）ことによる。すなわち、これらのアミノ酸との反応量がSEとの反応の大部分を占める（清水, 1975）と考えられるからである。

SEの吸尽量は反応した染料量と出発染料であるスルファトエチルスルホン型が変化したビニルスルホン型および加水分解染料（ヒドロキシエチルスルホン型）の物理吸着量の和である。すなわち、分散染料としての吸着と反応染料としての反応の両方が寄与するため、天蚕糸に対するSEの吸尽量は他の絹糸に比較してより多くなったものと考えられる。

文 献

- 赤井 弘・栗林茂治 (1990) : 天蚕, サイエンスハウス, 東京
- 道明美保子・清水慶昭・木村光雄 (1989) : 絹に対するスルファトエチルスルホン型反応分散染料の染色, 日蚕雑, 58, 25-28.
- 中嶋哲生・道明美保子・清水慶昭・木村光雄 (1991) : 天蚕糸の酸性染料に対する染色性, 日蚕雑, 60, 372-376.
- 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄 (1987) : 精練剤が酸性染料の吸着速度に及ぼす影響, 日蚕雑, 56, 522-526.
- 那須野昭文 (1960) : 学位論文, 京都大学, p.180.
- 清水慶昭 (1975) : C. I. Reactive Blue 19と絹の反応, 繊維学会誌, 31, 180-185.
- 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.
- SHIMIZU, Y., NAKAJIMA, T., and KIMURA, M. (1989) : Dyeing of silk with disperse azo dyes, J.Seric.Sci.Jpn., 58, 106-111.