

金属フタロシアニン系直接染料による キチン/セルロース複合繊維の染色

清水慶昭*, 柴田あかね*, 道明美保子**, 山崎康寛***

*滋賀県立大学・工学部 〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500 番地

**滋賀県立大学・人間文化学部 〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500 番地

***オリエント化学工業株式会社 〒572-0813 大阪府寝屋川市讃良東町 8-1

Dyeing of chitin/cellulose composite fiber with the direct dye based on the metal – phthalocyanine

Yoshiaki SHIMIZU*, Akane SHIBATA*, Mihoko DOHMYOU**, and Yasuhiro YAMAZAKI***

**Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture,
2500 Hassaka-cho, Hikone, Shiga 522-8533, Japan*

***Department of Life Style Studies, School of Human Cultures, The University of Shiga Prefecture,
2500 Hassaka-cho, Hikone, Shiga 522-8533, Japan*

****Orient Chemical Industries, 8-1 Sanrahigashi-machi, Neyagawa, Osaka 572-0813, Japan*

2010年10月6日 受理

The dyeing behaviors of metal-phthalocyanine (Direct dye type, CPS) onto the chitin/cellulose composite fiber (CR fiber) have been studied. The CR fibers used were CR35, CR20 and CR10 containing 35%, 20% 10% of chitin, respectively. The dyeing was reached to the equilibrium at about 11 days in CR 10 (yarn sample) – CPS system. The dye uptake increased as the temperature became higher. This behavior is different from that in the cellulose – direct dye system. Also, the dye uptake increased with the decrease of the dye bath pH. This means that the protonated amino groups in the chitin component of the composite fiber greatly contributed to the dye adsorption. Furthermore, this was demonstrated by the following facts. CR fibers adsorbed CPS more than rayon and the greater the content of amino group in the substrate, the greater the dye uptake at equilibrium: CR35 > CR20 > CR10 > rayon.

Keywords: chitin/cellulose composite fiber, metal-phthalocyanine dye, dyeing

1. 緒 言

エビ殻やカニ殻などから得られるキチンならびにその脱アセチル化体であるキトサンはそのままでも金属イオンなどを吸着することはよく知られている。キチンやキトサンはそれぞれ単独で繊維にすることもできるが、経済的観点からは繊維の製造段階で、セルロースにこれらの成分をブレ

ドする方が有利である。セルロースビスコースにキトサン微粒子を加えて、紡糸したのが富士紡績(株)のキトポリイであり、セルロースビスコースにキチンビスコースを混合して、紡糸したのがオーミケンシ(株)のクラビオンである。

著者らはこれまで、クラビオン繊維に対する各種染料の染着挙動を研究してきた。合成染料である酸性染料¹⁾、反応染料²⁾、直接染料³⁾や苧安

由来の天然染料⁴⁾の平衡染色あるいは染色速度を調べた。その結果、クラビオン繊維はセルロース繊維に比べ、特にアニオン性染料の染着量が極めて多いこと^{1), 3)}、また、スルファトエチルスルホン型反応染料はセルロース繊維が強アルカリ条件で固着するのに対し、クラビオン繊維には中性～弱アルカリ性で最大の固着を示す²⁾ことなどが明らかになった。

現在、環境汚染はますます深刻化しており、その解決策の研究は極めて重要である。家庭においてもシックハウス症候群など問題点が多い。著者らは金属フタロシアニン染料の触媒作用に注目し、フタロシアニン染料をキトサンに直接結合し、チオールやジアミンの酸化反応に対する触媒効果を調べ、これらの悪臭成分に対する有効な消臭効果を認めた⁵⁾。しかしながら、この方法はコスト高という欠点がある。そこで、クラビオン繊維を直接染料型の金属フタロシアニン染料で染色することとし、先ず、クラビオン繊維に対する直接染料型金属フタロシアニン染料の染着挙動を調べた。その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

本研究で用いたキチン/セルロース複合繊維であるクラビオン繊維はセルロースビスコースとの混合時にキチン成分を10, 20, 35%加えたもので、それぞれCR10 (15.0 tex, モノフィラメント、

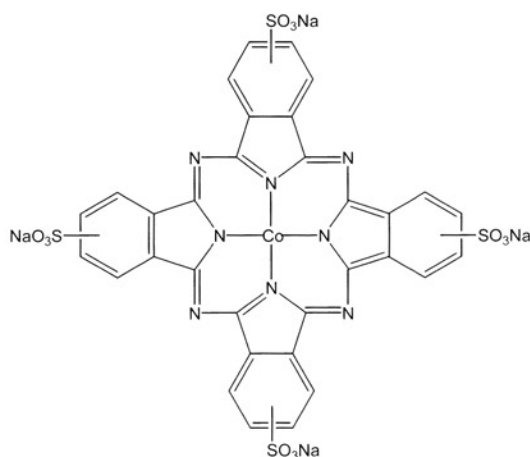


Fig. 1 Chemical structure of CPS.

糸状)、CR20 (13.9 tex, モノフィラメント、糸状) および CR35 (モノフィラメント、わた状) と称する。なお、これらのクラビオン繊維中のキチン成分の脱アセチル化度は55%である¹⁾。金属フタロシアニン染料は Fig. 1 に示した構造のものを用い、CPS と略称する。CPS は株オリエンタル化学工業から提供されたものをそのまま用いた。

その他の試薬は株和光純薬工業製または株ナカライテスク製の特級試薬を用いた。

2.2 染着実験

2.2.1 染料溶液の作製と検量線の作成

染料溶液は CPS を各種 pH (4.0, 6.0, 7.5) の緩衝溶液 (電解質濃度 = 0.10 mol/L) に溶解して作製した。用いた緩衝溶液は次の通りである。pH4.0 および 6.0 : CH₃COOH + CH₃COONa, pH7.5 : KH₂PO₄ + Na₂B₄O₇ つぎに、染料溶液の可視吸収スペクトルを測定し、それぞれの pH の染料溶液の λ max を求めた。染料濃度と吸光度の関係は調べた染料濃度範囲で直線関係が成立したので、その勾配から分子吸光係数 ε を求めた。例えば、pH6.0 の染料溶液の場合、λ max = 627nm, ε = 3.98 × 10⁴ であった。

2.2.2 染着速度の測定

染料溶液 (濃度 : 6.0 × 10⁻⁵ mol/L, pH 4.0) 100 ml に CR35 を 0.01 g 加え、30 °C で 30 分～4 日間振とうした。その後、λ max における吸光度を紫外・可視分光光度計 (株日立製作所 1100 型) を用いて測定し、残浴中の遊離染料濃度を求め、ついで次式から染着量を算出した。

染着量 (mol/kg)

$$= \frac{\text{初期染料量 (mol)} - \text{未染着染料量 (mol)}}{\text{繊維の質量 (kg)}}$$

2.2.3 染着平衡の測定

種々の濃度の染料溶液 100 mL 中にそれぞれ繊維を 0.01 g 加え、30, 50, 70 °C で平衡状態に達するまで振とうした。2.2.2 と同様な方法で染着量を算出した。なお、染料溶液の pH は 4.0, 6.0 および 7.5 である。

3. 結果と考察

3.1 染着速度

3.1.1 pH 4.0 における CR10 (糸状試料) に対する CPS の染着速度

pH 4.0, 30 °C における CR10 に対する CPS の染着における染着量と染着時間の関係を Fig. 2 に示した. なお, 初期染料濃度は 4.0×10^{-5} mol/L である.

糸状試料の場合, 約 264 時間で平衡状態に達するが, 平衡に達するに十分な時間を考慮して, 平衡染着時間を 288h とした.

3.1.2 pH 4.0 における CR35 (わた状試料) に対する CPS の染着速度

pH 4.0 における CR35 に対する CPS の 30 °C, 50 °C および 70 °C における染着量と染着時間の関係を Fig. 3 に示した. なお, 初期染料濃度は 6.0×10^{-5} mol/L である.

この結果, 30 °C においては約 48 h で平衡状態に達することがわかる. したがって, 以後の平衡吸着実験では 30 °C における平衡染着時間を 72 h とした. 30 °C における染着速度を上記の糸状試料のそれ (Fig. 2) と比較すると, わた状試料の場合には比較的短い時間で平衡に達する. この理由は糸状試料はわた状試料の CR35 に比べ太く, その上後述する (3.2.3) ようにキチン成分が少ないため, 結晶化度が高く染料が基質内部へ拡散し難いからと考えられる. 一方, 50 °C および 70 °C においてはどちらもほぼ 72 h で平衡状態に達するが, 3.1.1 に記述したことと同じ理由で平衡染着時間を 96 h とした.

3.2 平衡染色

3.2.1 CR35 に対する CPS の染着に及ぼす温度の影響

pH 4.0 の溶液中において, CR35 に対する CPS の 30 °C, 50 °C および 70 °C における染着を測定し, 得られた染着等温線を Fig. 4 に示す.

平衡染着量は温度が高いほど多い. このことは, 従来のセルロース繊維に対する直接染料の染着やタンパク繊維に対する酸性染料の染着における挙動⁶⁾とは異なる結果である. すなわち, これら

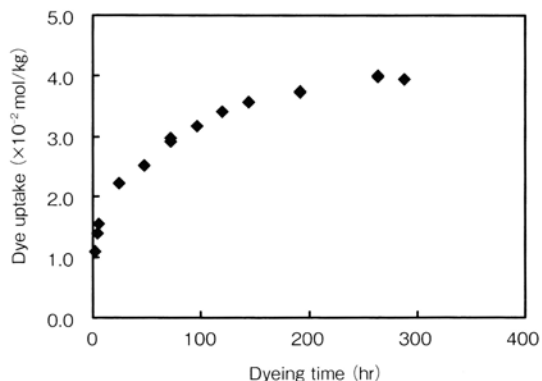


Fig. 2 Relation between the dye uptake and the dyeing time in the dyeing of CR10 with CPS at 30°C

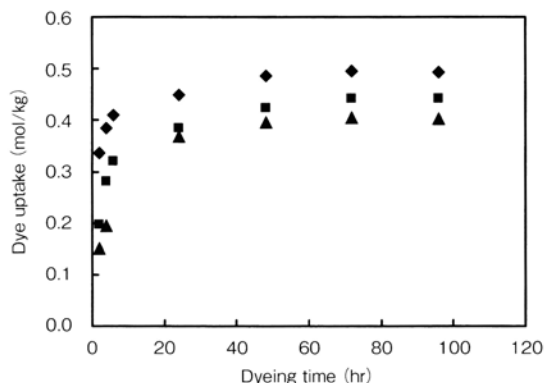


Fig. 3 Effect of the temperature on the dyeing velocity of CR35 with CPS in the buffered solution of pH4.0.
▲: 30°C, ■: 50°C, ◆: 70°C

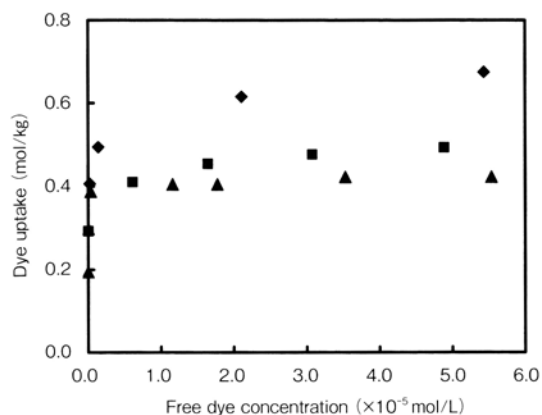


Fig. 4 Dyeing isotherms of CR35 with CPS in the buffered solution of pH4.0.
▲: 30°C, ■: 50°C, ◆: 70°C

の系においては、(染着速度は温度が高いほど速いが) 平衡染着量は温度が低いほど多い(発熱反応)。しかしながら、CR 繊維-金属フタロシアニン染料系では逆に平衡染着量は温度が高いほど多い。CR 繊維に対する酸性染料の染着においても、これまでのタンパク繊維に対する酸性染料の染着の場合と同じ挙動をすることが認められている⁴⁾ので、このことはCR 繊維-金属フタロシアニン直接染料系にのみ見られる現象である。すなわち、分子量が小さい染料は30℃においても基質内部まで拡散し、プロトン化アミノ基と化学量論的に結合することができる。それに対して、分子量が非常に大きい金属フタロシアニン直接染料は温度が低い場合には繊維内部まで浸入できないが、温度が上昇すると、基質分子の熱運動が激しくなり、染料分子がそれだけ内部へ侵入しやすくなると考えられる。

3.2.2 CR35 に対する CPS の染着に及ぼす pH の影響

各種 pH 溶液中における CR35 に対する CPS の染着量を30℃で測定し、得られた染着等温線を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 より、pH 4.0 のときの染着量が最も多く、pH が6.0 から7.5へと高くなるにつれて染着量はしだいに低下する。キチン/セルロース複合繊維に対する CPS の染着は、セルロース成分に対する染着とキチン成分に対する染着の和であ

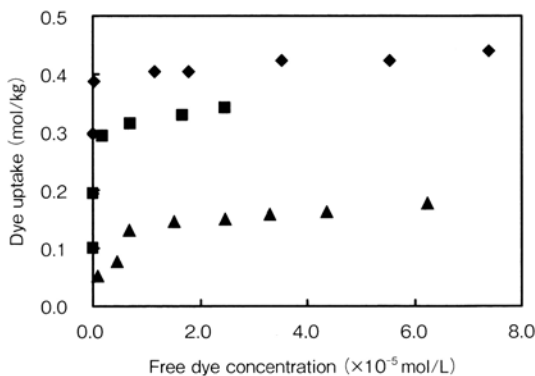


Fig. 5 Effect of pH on the dye uptake of CPS by CR35.

◆: pH4.0, ■: pH6.0, ▲: pH7.5

る。セルロースに対する CPS の染着は水素結合やファンデルワールス力に基づくが、キチン成分の場合にはセルロースの場合と同様の結合力以外に、キチン成分中のアミノ基が染着に関与する。アミノ基は酸性溶液中でプロトン化されるが、その程度は低 pH ほど大きい。したがって、プロトン化アミノ基と CPS のスルホン酸アニオンとのイオン結合の寄与が大きい pH 4.0 の場合の染着量が最も多く、アミノ基のプロトン化度が低い pH 7.5 では染着量は少なくなる。

また、染着等温線の形はプロトン化アミノ基と染料アニオンのイオン結合の寄与が大きい pH 4.0 および pH 6.0 の場合には High Affinity 型⁶⁾である。

3.2.3 繊維の種類による染色性の違い

キチン含有量の異なるキチン/セルロース複合繊維に対する CPS の染着を pH 4.0 および pH 7.5 において測定し、染着等温線を求めた結果を Fig. 6(a) および (b) に示した。対照試料としてのレーヨンに対する結果もこれらの図に示した。

これらの図から、CPS は pH 4.0 においてレーヨンに殆ど吸着されないこと、また、それに比べてキチンを含む CR 繊維には非常によく染着し、アミノ基を最も多く含有する CR35 による染着量は非常に多く、濃色に染色された。この傾向は pH 7.5 においても同様であった。したがって、CR 繊維に対する金属フタロシアニン染料の染着はそのほとんどがキチン成分領域中で起こり、プロトン化アミノ基と CPS のスルホン酸アニオンとのイオン結合に起因するものである。このとき、CR35 の場合の染着量は CR10 と CR20 の染着量の違いに比べ、繊維中のキチン成分の含有量から予測されるそれを大幅に超えている。これは繊維中のキチン成分の含有量が高くなると、非結晶領域の割合が急激に高くなるからと考えられる。ここで用いた CR 繊維は海(セルロース成分)、島(キチン成分)構造をとっており、キチン成分の含有量が少ない場合には主として結晶領域を形成しているセルロース成分によって、非結晶領域のキチン成分の動きが拘束されるため染着性は低い。それに対して、キチン成分が多くなると非結晶領域が大きくなり繊維が膨潤し易くなるため、染着量も大幅に増加する。CR 繊維中のキ

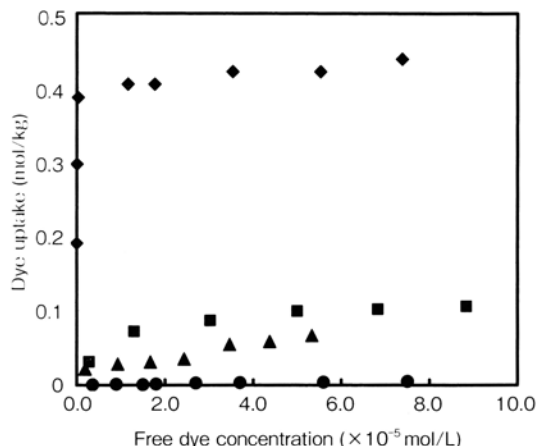


Fig. 6 (a) Dyeing isotherms of CR10, CR20, CR35 and viscose rayon with CPS in the buffered solution of pH4.0.
 ▲ : CR10, ■ : CR20, ◆ : CR35,
 ● : viscose rayon

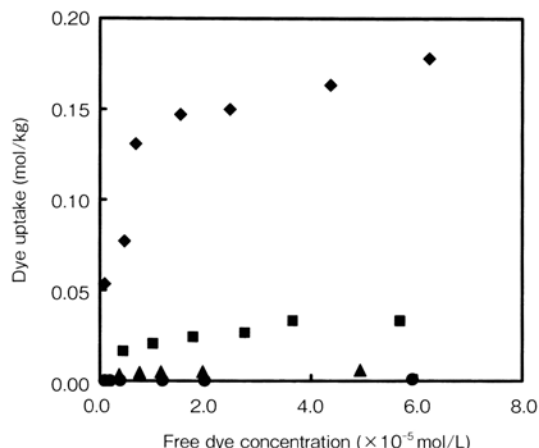


Fig. 6 (b) Dyeing isotherms of CR10, CR20, CR35 and viscose rayon with CPS in the buffered solution of pH7.5.
 ▲ : CR10, ■ : CR20, ◆ : CR35,
 ● : viscose rayon

チン分子は pH4.0 の水溶液中において、アミノ基の大部分がプロトン化しているため互いに反発し、非常に拡がった状態にある。この傾向はキチン含有量が高い CR 繊維ほど著しい。このことは CR 繊維に対する CI Acid Orange 7 の染色実験結果から推定できる。すなわち、CR3 の場合はその染着等温線がほぼ Langmuir 型であるのに対し、CR10、CR20 とキチン成分の含有量の増加とともに、Sigmoid 型の傾向が強くなるからである。また、遊離染料濃度が 5.0×10^{-5} mol/L における染着量を基に計算すると、CR10 のときはアミノ基 4.4 個に対して、染料分子が 1 個結合するのに対し、CR35 のときはアミノ基が 2.4 個に対して、染料分子が 1 個結合することがわかった。また、次式に示す分配係数によって染着のし易さを比較する。染浴 pH4.0 において (Fig. 6(a) の結果)、同程度の遊離染料濃度での分配係数は CR35 の場合 2.76×10^4 (遊離染料濃度 = 1.65×10^{-5} mol/L) で、レーヨンの場合 6.94×10 (遊離染料濃度 = 1.87×10^{-5} mol/L) であり、CR35 の場合の分配係数は極めて大きい。

$$\text{分配係数 (D)} = \frac{\text{染着量 (mol/kg)}}{\text{未染着染料濃度 (mol/L)}}$$

4. 結 論

キチン/セルロース複合繊維 (クラビオン繊維) に対する金属フタロシアニン染料 CPS の染着挙動を調べた結果、温度が高いほど、そして pH が低いほど染着量が増加した。酸性～中性溶液中で、レーヨンに対し、CPS はほとんど染着しないのに対し、クラビオン繊維にはよく染着し、その量はキチン成分が多くなるにつれて増加した。これらのことから、クラビオン繊維に対する金属フタロシアニン染料 CPS の染着はキチン成分中で起こり、その本質はプロトン化アミノ基に対する染料アニオンのイオン結合であると結論する。セルロース繊維を金属フタロシアニン染料によってよく染着させるためには、予めセルロース繊維をカチオン化する必要があるが、クラビオン繊維の場合は酸性溶液中から染色すればよいという利点がある。

参考文献

- 1) Y. Shimizu, T. Nakajima, M. Yoshikawa, and T. Takagishi, *Tex. Res. J.*, **72**, 563-567 (2002).
- 2) Y. Shimizu, M. Dohmyou, M. Yoshikawa, and T. Takagishi, *Tex. Res. J.*, **74**, 34-38 (2004).

- 3) 中嶋哲生, 清水慶昭, 東村敏延, キチン・キトサン研究, **6**, 59-65 (2000).
- 4) 道明美保子, 下川綾子, 清水慶昭, キチン・キトサン研究, **16**, (2010).
- 5) 清水慶昭, 堀江拓也, 山崎康寛, キチン・キトサン研究, **15**, 20-26 (2009).
- 6) 黒木宣彦, 染色理論化学, 横書店 (1969).



清水慶昭 (Yoshiaki SHIMIZU)

1966年 福井大学工学部繊維染科学科卒業
同年 福井大学工学部繊維工業施設 助手
同年 滋賀県立短期大学工業部工業化学科 助手
1973年 滋賀県立短期大学工業部工業化学科 講師
1978年 滋賀県立短期大学工業部工業化学科 助教授
1984年 工学博士 (大阪府立大学)
1995年 滋賀県立大学工学部材料科学科 助教授
2009年 同上 定年退官