

キチン/セルロース複合繊維の銅フタロシアニン系反応染料による 染色と染色物によるチオールの酸化

清水慶昭*, 山下幸男*, 道明美保子**

* 滋賀県立大学・工学部, ** 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

**〒 522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500 番地

Dyeing of chitin/cellulose composite fiber with the reactive dye based on the Cu-phthalocyanine and the oxidation of thiol by the dyed matter

Yoshiaki SHIMIZU*, Yukio YAMASHITA*, and Mihoko DOHMYOU**

*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

2011年4月1日 受理

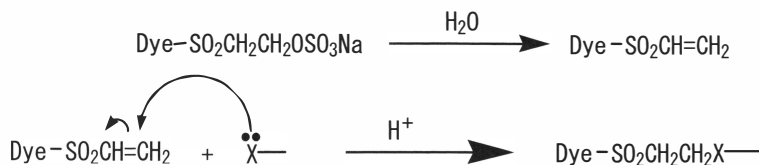
The dyeing behavior of Cu-phthalocyanine (Reactive dye type) onto the chitin/cellulose composite fiber (CR fiber) has been studied. The CR fibers used were CR35 and CR20 containing 35%, 20% of chitin, respectively. The exhaustion and the fixation of CI Reactive Blue 21 by CR35 were determined under various dyeing conditions (dyeing factor: pH, temperature and the dye concentration). The exhaustion of CI Reactive Blue 21 by CR35 was high and almost constant in the acidic pH region, and it decreased with an increase of the pH value in the dye bath. The fixation of this dye onto CR35 was highest at pH6.0. CI Reactive Blue 21 reacted with CR fibers more than rayon and the greater the content of amino group in CR fiber, the greater the fixation amount. The oxidation of 2-mercaptoethanol by the dyed sample was studied in an aqueous solution. The result obtained revealed that the oxidation of 2-mercaptoethanol was effectively catalyzed by the dyed sample.

Keywords: chitin/cellulose composite fiber, Cu-phthalocyanine dye, reactive dyeing, oxidation

1. 結 言

フタロシアニン系染料や顔料などの色材として古くから用いられているとともに、酸化触媒、重合促進剤、CD-R用機能性色素などその応用分野は広範である。このフタロシアニンの機能を最大限に発揮させるため、フタロシアニンを一般に天然高分子あるいは合成高分子に結合させる。合

成高分子としてはポリスチレンを用いた例があり¹⁾、天然高分子としては通常、セルロースが用いられる²⁾。フタロシアニンの実用例の一つとして消臭剤としての利用がある^{3, 4)}。壁紙やカーテンなどをフタロシアニン染料で染色することで、シックハウス症候群の防止につながると考えられる。カーテンの場合の基質としては、大抵カチオン化セルロースが使用される。著者らはセルロー



Dye : Body of the dye, X : nuclearphillic atom

Scheme 1 Reaction mechanism of the reactive dye of vinylsulfonyl type with the functional group in the substrate.

スの代わりに、キチン/セルロース複合繊維を直接染料型フタロシアニン染料で染色するならば、カチオン化処理の必要がなく、酸性水溶液中で非常によく染着することを報告した⁵⁾。しかしながら、カーテンのように洗濯して何回も使用したい場合には、直接染料型フタロシアニン染料を用いると、洗濯のたびに染料が脱着してくる。そこで、この問題点を克服するため、繊維と共有結合することが知られている金属フタロシアニン系反応染料を用いることにした。本研究では、金属フタロシアニン系反応染料として、構造式が明らかにされている CI Reactive Blue 21 (RB21 と略称する) を用い、染料とキチン/セルロース複合繊維の化学吸着挙動を明らかにすると共に、染色物 (反応体) の水中における酸化触媒作用についても調査した。なお、RB21 は官能基としてスルファトエチルスルホン基を有しており、この部位で共有結合することがわかっている⁶⁾。先ず、スルファトエチルスルホン基は水と反応し、ビニルスルホン基に変化する。このビニル基部分に親核試剤が作用し、親核付加反応が起こる。このメカニズムを **Scheme 1** に示す。

2. 実験

2.1 試料および試薬

本研究で用いた繊維は前報⁵⁾ で用いた試料と同じオーミケンシ(株)から提供されたキチン/セルロース複合繊維 (クラビオン繊維) で、セルロースビスコースとの混合時にキチンを 35% および 20% 加えたものである。ここでは、それぞれ CR35 (モノフィラメント、わた状)

および CR20 (13.9 tex, モノフィラメント, 糸状) と称する。これらは非イオン性界面活性剤ノイゲン HC (第一工業製薬(株)) で洗浄してから用いた。また、金属フタロシアニン系反応染料 CI Reactive Blue 21 はダイスタージャパン(株)製で、その構造式を **Fig.1** に示す。その他の試薬は和光純薬(株)またはナカライテスク(株)製試薬特級を用いた。

2.2 染色

2.2.1 pH の影響

染色に及ぼす染浴 pH の影響を調べるため、CR35 を用いて以下の染色条件で染色した：

試料量：0.1 g, 染料濃度： 1.00×10^{-4} mol/L,

染浴 pH：3 - 10, 染浴量：100 mL,

温度：70℃, 時間：24h

染色後、試料を取り出した。残浴を比色し、残浴染料濃度を求め、吸分量 (繊維にイオン結合などによって結合した染料量と共有結合によって結合した染料量の和である。) を算出した。次に、

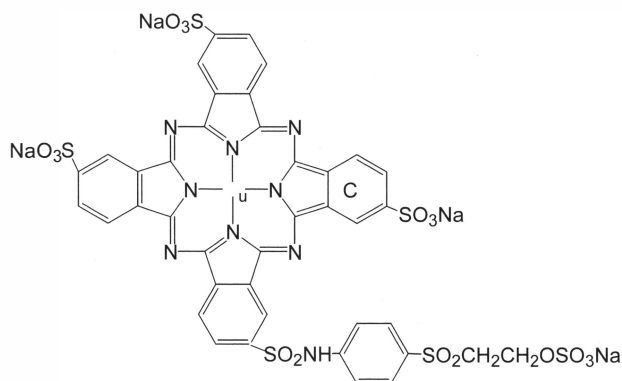


Fig. 1 Chemical structure of CI Reactive Blue 21.

Table 1 The buffered solution used in this study

pH	Buffered solution
3	HCl + CH ₃ COONa
4	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa
5	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa
6	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa
7	KH ₂ PO ₄ + Na ₂ B ₄ O ₇
8	KH ₂ PO ₄ + Na ₂ B ₄ O ₇
9	NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃
10	NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃

染色した試料を少量の 1% Na₂CO₃ 水溶液中に浸して、30℃で 15 分攪拌したあと、試料を取り出し、溶液をメスフラスコに入れた。この操作を未反応染料（共有結合以外の結合力によって結合していた染料）が出なくなるまで繰り返したあと、1% Na₂CO₃ 水溶液で定容した。この溶液を紫外・可視分光光度計（株日立製作所 1100 型）により比色し、脱着染料濃度を求め、固着量（繊維と共有結合によって結合した染料量）を算出した。なお、各 pH 溶液の調製には Table 1 に示す緩衝溶液（全電解質濃度 = 0.10 mol/L）を用いた。また、予め異なる pH の染料溶液および染料の 1% Na₂CO₃ 水溶液について、λ_{max} を求め、それぞれ検量線を作成し、分子吸光係数 ε を算出した。例えば、pH5.0 の染料溶液の場合、λ_{max} = 622 nm、ε = 1.80 × 10⁴ mol⁻¹ · L · cm⁻¹ であった。

2.2.2 温度および染料濃度による影響

2.2.1 の結果を基に、最大固着量を示した pH において、温度および染料濃度を変化させて染色し、吸分量および固着量を求めた。なお、染色時間は 24h である。

2.2.3 繊維による違い

2.2.1 に示した染色条件で、CR35 の代わりに CR20 およびレーヨンを用いて染色し、吸分量および固着量を求め、CR35 の場合の結果と比較・検討した。

2.3 チオールの酸化

pH7.0 の緩衝溶液（全電解質濃度 = 2.0 × 10⁻² mol/L）中に、2-メルカプトエタノール（1.0 ×

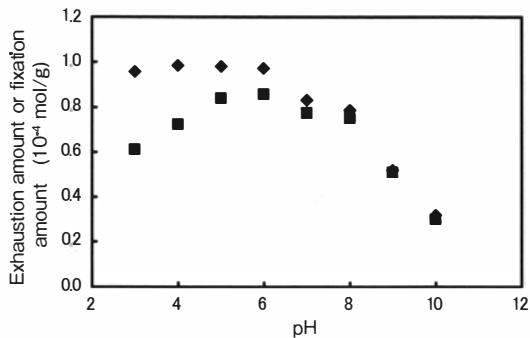


Fig. 2 Effect of the pH on the exhaustion and fixation of CI Reactive Blue 21 toward CR35 at 70°C. ◆ : exhaustion amounts, ■ : fixation amounts

10⁻³ mol/L) を加えた溶液 100ml に RB21 で染色した繊維 0.1 g を加え、一定温度 30℃ に保ちながら溶存酸素メーター（株堀場製作所 OM-14）を用いて溶存酸素量を測定した。染色した繊維を加えない場合についても、同様な測定を行なった。

3. 結果と考察

3.1 染着量に及ぼす pH の影響

異なる pH 溶液中で、RB21 で CR35 を染色したときの染着量（吸分量および固着量）を求めた結果を Fig.2 に示した。

Fig.2 から pH6.0 における固着量が最も多いことがわかる。pH6.0 においては、繊維中の遊離アミノ基が多い（CR 繊維はキチンおよびセルロースを高濃度のアルカリ水溶液に溶解したあと、混合し、湿式紡糸して製造されるため、CR 繊維中のキチン成分のアセチルアミノ基は 55% が脱アセチル化されている。この部分脱アセチル化キチンの pKa を 6.3⁷⁾ とすると、pH6.0 においては全アミノ基の約 33% が遊離アミノ基である）ことと、スルファトエチルスルホン基 (-SO₂CH₂CH₂OSO₃H) のビニルスルホン基 (-SO₂CH = CH₂) への変化も適度であるためと考えられる。より酸性の条件では吸分量は多いが、反応量（固着量）は少なかった。酸性が強くなるほど、繊維中のプロトン化アミノ基と染料のスルホンアニオンとのイオン結合の割合が増す一方、遊離アミノ基が少なくなるため、固着量は減少する。pH 8.0 以上の溶液中では、反応量が

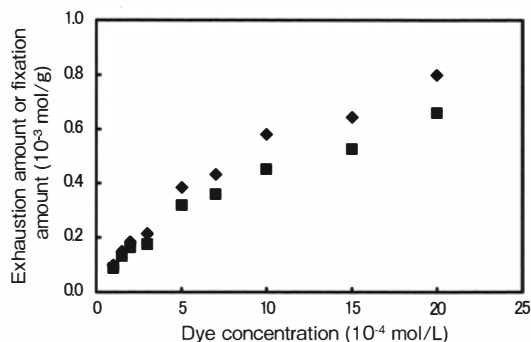


Fig. 3 Relation between the exhaustion or fixation and the dye concentration. ◆ : exhaustion amounts, ■ : fixation amounts

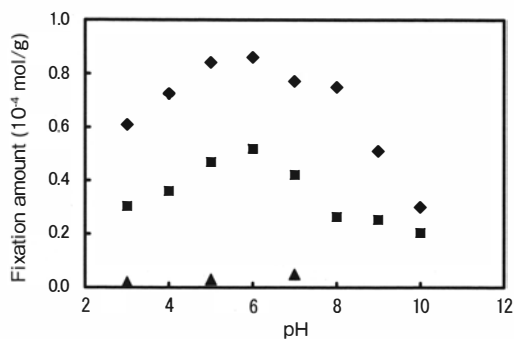


Fig. 4 Fixation amounts of CI Reactive Blue 21 toward CR20 and rayon compared to that toward CR35 at 70°C. ◆ : CR35, ■ : CR20, ▲ : rayon

ほぼそのまま結合量に相当する。塩基性が強くなるほど、染料の硫酸エチルスルホン基は加水分解し、遊離アミノ基と反応できないヒドロキシエチルスルホン基 (-SO₂CH₂CH₂OH) に変化する度合いが増加する⁶⁾からである。

3.2 染料濃度による影響

染浴 pH を、3.1 に示した染色結果において最も反応量の多かった 6.0 とし、染料濃度を変化させて CR35 を染色した結果を Fig. 3 に示す。

仕込染料濃度の増加に伴い、吸分量、固着量共に増加した。本実験で得られた最大固着量は、染料濃度 2.0×10^{-3} mol/L における 6.57×10^{-4} mol/g であり、繊維に含まれる全アミノ基の約 58% に相当する。このとき、仕込染料はアミノ基量に対し約 1.7 当量存在しているが、未だ反応は増加傾向にある。

3.3 繊維による違い

異なる pH 溶液中における CR20 およびレーヨンに対する RB21 の固着量を、Fig. 2 の結果とともに Fig. 4 に示す。

キチン成分を含まないレーヨンでは測定したどの pH においても、固着量は極めて少ない。キチン成分を含む CR35 と CR20 を比較すると、キチン成分を多く含む CR35 の方がどの pH においても固着量は多かった。このことから、染料のビニルスルホン基との反応はキチン成分およびセルロース成分中のヒドロキシ基とはほとんど起こら

ず、キチン成分中のアミノ基と優先的に反応することがわかる。

3.4 温度による影響

染浴を pH を 6.0 とし、温度を 60°C、70°C、80°C と変化させて CR35 を 24h 染色した結果を Table 2 に示す。

温度の上昇に伴い吸分量および固着量が増加した。これは反応速度論に基づく増加に加え、温度増加に伴い基質分子の熱運動が激しくなり、染料分子が繊維の内部へ侵入しやすくなったためと考えられる。

3.5 チオールの酸化実験

染料が 1.61×10^{-5} mol/g 固着した繊維を添加した場合としなかった場合の 2-メルカプトエタノールの酸化実験を行なった。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 より、反応体を添加したことにより、チオールの酸化速度が著しく上昇したことが確認できた。これはフタロシアニン分子の中心に配位し

Table 2 Effect of the temperature on the exhaustion and fixation of CI Reactive Blue 21 toward CR35

Temperature (°C)	Exhaustion amount (10 ⁻⁴ mol/g)	Fixation amount (10 ⁻⁴ mol/g)
60	1.82	1.52
70	1.85	1.57
80	1.91	1.70

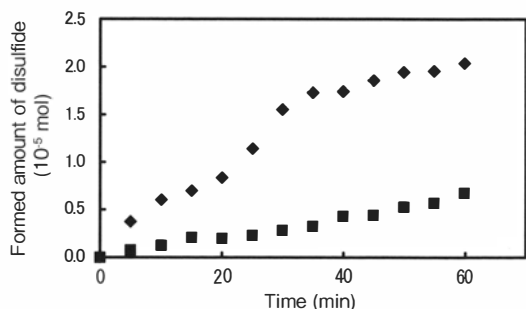


Fig. 5 Effect of the dyed fiber on the formation of disulfide. ◆ : with the dyed fiber, ■ : without the dyed fiber

た Cu により，酸化が促進されたためである。

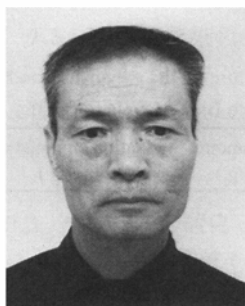
4. 結 論

キチン/セルロース複合繊維に対する反応染料 CI Reactive Blue 21 の化学吸着挙動を検討した。セルロース単独繊維には調べた pH 範囲においてほとんど固着しないのに対し，キチン/セルロース複合繊維には全ての pH においてよく固着し，弱酸性の pH 6.0 において固着量は最大となった。

また，固着量は温度の上昇と共に増加し，そしてキチン成分が多くなるにつれて化学吸着量（吸分量及び固着量）が増加した。したがって，セルロースへのキチンの混合の効果は極めて顕著である。また，染色した繊維によるチオールの酸化に対する有効な触媒作用が確認された。それゆえ，キチン/セルロース複合繊維の消臭繊維としての利用が期待できる。

参考文献

- 1) H. Shirai, A. Maruyama, K. Kobayashi, and N. Hojo, *Makromol. Chem.*, **181**, 575-584 (1980).
- 2) K. Sakakibara, Y. Ogawa, and F. Nakatsubo, *Macromol. Rapid Comm.*, **28**, 1270-1275(2007).
- 3) 山崎康寛, 山下達人, *機能材料*, **17**, No.4, 21-32(1997).
- 4) 白井汪芳, *油化学*, **39**, 825-830(1990).
- 5) 堀江拓也, 柴田あかね, 西岡由美, 清水慶昭, *キチン・キトサン研究*, **13**, 168-169(2007).
- 6) M. Dohmyo, Y. Shimizu, and M. Kimura, *J. Seric. Sci. Jpn.*, **53**, 64-68 (1984).
- 7) G.A.F. Roberts, "Chitin Chemistry", Macmillan Press, London (1992).



清水慶昭 (Yoshiaki SHIMIZU)

- 1966年 福井大学工学部繊維染料学科卒業
 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