酸化剤/酵素処理羊毛の酸性染料に対する染色性

東京家政大学短期大学部 長嶋直子
東京家政大学家政学部 高岸 徹
信州大学繊維学部 濱田州博
大阪府立産業技術総合研究所 田原 充

Dyeability of Acid Dyes on Wool Fabrics Treated with an Oxidizing Agent and an Enzyme

Naoko Nagashima^{*1}, Toru Takagishi^{*2}, Kunihiro Hamada^{*3}, and Mitsuru Tahara^{*4}

^{*1} Department of Clothing Science and Fine Arts, Tokyo Kasei Junior College, 1-18-1 Kaga, Itabashi-ku, Tokyo 173-8602, Japan

^{*2} Faculty of Home Economics, Tokyo Kasei University, 1-18-1 Kaga, Itabashi-ku, Tokyo 173-8602, Japan

^{*3} Faculty of Textile Sci. & Tech., Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

^{*4} Technology Research Institute of Osaka Prefecture, 2-7-1 Ayumino, Izumi, Osaka 594-1157, Japan

Abstract : To clarify the dyeability of shrink-proofed wool fabrics treated with permonosulfate (PMS) and a keratinase, the sorption behaviors of four kinds of leveling acid dyes containing mono-, di-, and tri-sulfonate groups were investigated. The dyeing rate and sorption isotherms were determined to elucidate the effects of the dye structure and the treatment of wool fibers. The dyeing rate was discussed using apparent diffusion coefficients. The sorption isotherms were analyzed using dual sorption mechanism to calculate the sorption parameters, the number of binding sites S , the intrinsic binding constant K_L , and the partition coefficient K_F . As a result, the dyeing rate and the equilibrium dye uptake for the fibers treated with PMS alone were much smaller than those of the untreated ones. The dyeing rate and the equilibrium dye uptake were restored by the subsequent treatment with the enzyme. The S and K_L values were also decreased by the oxidation with PMS. On the other hand, the ESCA and FT-IR spectra showed the presence of cystine monoxide ($-\text{SO}-\text{S}-$), cystine dioxide ($-\text{SO}_2-\text{S}-$), and cysteic acid ($-\text{SO}_3^-$) after the treatment with PMS. The observations obtained for the dyeing behaviors can be explained in the presence of cysteic acid generated in the fibers after the PMS treatment. It is likely that the decrease of dye uptake and S is due to the neutralization between the cysteic acid introduced by the oxidation and the protonated amino groups in the fibers that work as the binding sites for the dye anions. This tendency appeared strongly for the tri-sulfonate dye compared to the mono-sulfonate dye.

(Received 12 February, 2009 ; Accepted 24 June, 2009)

1. 緒 言

現在、衣料用羊毛製品のドライクリーニングには塩素系有機溶剤であるパークロロエチレンが主に使用されており、また羊毛の防縮加工においては塩素系薬剤による処理が一般的である。近年、環境および生態系への影響から、排水中への吸着性有機ハロゲン化合物(AOX)が問題となりつつあり、環境調和型プロセスによる防縮加工法が強く求められている。このような背景の中、ゼロ AOX 防縮加工羊毛の開発を目指し、非塩素系酸化剤あるいは生体由来物質である酵素の利用が検討されている。

本研究は、非塩素系酸化剤のモノ過硫酸水素カリウム(PMS)を、酵素としてケラチン分解酵素であるケラチナーゼを用い、各処理および両者の併用処理による防縮加工

羊毛に対する染色性を明らかにすることを目的とした。PMSは塩素系酸化剤のように羊毛の主鎖ポリペプチド結合の部分的切断を引き起こさず、表面スケール層のシスチン結合の酸化開裂に留まること[1-3]、羊毛との反応性が塩素水に次いでジクロロイソシアヌル酸(DCCA)と同等に大きいことが報告されている[4]。また酵素を用いる防縮加工については、プロテアーゼおよびケラチナーゼを用いた研究があり[5-9]、これらの酵素処理によってスケール層の除去が起り、良好な防縮性が得られるものの、強度低下も大きいことが明らかにされている。この問題を解決するために、低温プラズマ[5]、パルスコロナ[6,7]、PMS[8,9]による前処理を行って羊毛表面を親水化し、その後に酵素処理を行うことによって防縮性が発現し、強度低下が抑制されることが報告されている。前処理によ

る繊維表面の親水化によって酵素が均一に作用し、スケール層が除去されるためであると推定している。とくに、ケラチナーゼは従来のプロテアーゼと異なり、スケール層を形成するケラチン質を選択的に加水分解することが期待されている[10]。

防縮加工を施した羊毛布帛およびスライバーは、その後に染色加工を行う必要がある。処理によって羊毛表面の形態学および化学組成変化が起り、場合によっては内部バルク層の変化も引き起こされる可能性があり、その後の染色性にも影響をおよぼすことが予想される。また、染色性の変化から、防縮加工羊毛の構造変化ひいては防縮性の発現機構、防縮加工剤とくに酵素の羊毛に対する作用機構を推定する一助になることも期待される。

これまでに PMS、酵素を用いた防縮加工、およびそれと関連した染色性に関しては、次のような研究が見られる。PMS を用いる防縮加工について Denning ら[4]、および唐川ら[11]の PMS/オゾン併用処理の報告がある。また、PMS 処理羊毛の反応染料に対する吸尽量の減少[12]、過酸化水素/タンパク質分解酵素処理羊毛の酸性染料の染着量の低下および染色速度の増大[13]、酸性染料、反応染料および含金属染料の染色速度の増大[14]などが報告されている。酵素単独処理[15,16]、または酵素共存下において[17]、酸性染料の染色速度の増大と染料拡散の活性化エネルギーは低下することが明らかにされている。

最近、塩素系酸化剤による防縮加工法のクロイ法および DCCA 法で処理した羊毛について、酸性染料に対する染色性を未処理羊毛のそれと比較し、各処理の収着機構に対する影響を二元収着式を用いて詳細に解析されているが[18]、酸素系酸化剤および酵素処理による防縮加工羊毛についてはそのような例は見当たらない。

羊毛の酸性染料に対する収着機構は、酸性条件下においては染料アニオンと羊毛中のプロトン化したアミノ基とのイオン結合が主であるため、酸化剤 PMS によって生成すると予想される羊毛中のアニオン(システイン酸、ブテ塩など)の染色性におよぼす影響は、アニオン染料の構造、特にスルホン酸基数によって異なることが推察される。そこで本報では色素母体の構造は同じでスルホン酸基数の異なる 3 種のレベリング型酸性染料を用い、染浴 pH および染料のスルホン酸基数が PMS 処理羊毛の染色性にどのように影響を及ぼすか、岡部ら[18]の適用した二元収着式によって収着機構を解析するとともに、見かけの染料拡散係数を求め、防縮加工羊毛の染色性について検討した。

2. 実験

2.1 試料

羊毛試料として JIS L 0803 に規定された羊毛添付白布を用いた。

2.2 染料

染料として東京化成工業(株)より購入した 3 種のレベリング型酸性染料、C. I. Acid Orange 7(Orange II, ORII と略記)、C. I. Food Yellow 9(Sunset Yellow, SY と略記)、C. I. Acid Red 18(Red 18 と略記)を用い、いずれも精製後使用した。また、ORII, SY と同じ色素母体を持ち、スルホン酸基数を 3 つ有する染料として、1-(4-スルホベンジルアゾ)-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ジナトリウム(R-3 と略記)を用いた。R-3 は、スルファニル酸をジアゾ化し、2-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸とカップリングすることによって合成した。粗生成物を水/エタノール混合溶媒から再結晶を 2 回行い、元素分析によって純度を確認した(測定値 C : 29.85%, H : 2.91%, N : 4.26%, S : 14.9%, 含水率 14.3% としたときの理論値 C : 29.70%, H : 2.99%, N : 4.33%, S : 14.9%)。これら 4 種の染料の構造式を図 1 に示す。

各種処理羊毛の染色速度、平衡収着量の実験には Red 18 を使用し、染料中のスルホン酸基数の影響を調べるために染料母体構造が同じ ORII, SY および R-3 を使用した。

2.3 酸化剤

酸化剤としてモノ過硫酸水素カリウム($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, PMS と略記、デユポン)を用いた。

2.4 酵素

酵素はケラチン分解酵素であるケラチナーゼ II モノコンポーネント(ケラチナーゼ 100%, ケラチナーゼ II と略記、大和化成(株))を用いた[10]。この酵素は *Nocardia* sp. 由来のものであり、その活性は約 2,000 APU/mg-protein、分子量は 20,000、エンド型である。

2.5 PMS 処理

0.1M 酢酸ナトリウム-酢酸緩衝液(pH 4.0)を用いて PMS を 2g/L の濃度に調整し、浴比 1 : 100、50°C、1 時間の条件で羊毛布を振とう処理した。処理後、試料を十分

ORII : $R_1 = \text{SO}_3\text{Na}$, $R_2, R_3 = \text{H}$
 SY : $R_1, R_3 = \text{SO}_3\text{Na}$, $R_2 = \text{H}$
 R-3 : $R_1, R_2, R_3 = \text{SO}_3\text{Na}$

Fig. 1 Acid dyes used.

に水洗し、真空乾燥した後、窒素置換したデシケーター中で保存した。

2.6 酵素処理

0.1 M トリス-塩酸緩衝液 (pH 9.0) を用いて、ケラチナーゼ II を濃度 7.74 mg/L に調整した。この酵素溶液を用い、未処理および PMS 処理羊毛を、浴比 1 : 100, 50°C, 2 時間振とう処理し、処理後 80°C の温浴中に 30 分間浸漬させ酵素を失活させた。放冷後、試料を十分に水洗し、自然乾燥した。

2.7 染色

未処理、ケラチナーゼ II 処理、PMS 処理および PMS/ケラチナーゼ II 処理の 4 種の試料に関して、Red 18 の染色速度および平衡収着量を測定した。各試料をあらかじめ 0.1 M 酢酸ナトリウム-酢酸緩衝液 (pH 4.5) に 30 分間浸漬したのち、染料濃度 $1.69 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 75°C で最大 24 時間まで染色し染色速度を調べた。また平衡収着量は 0.1 M 酢酸ナトリウム-酢酸緩衝液 (pH 4.5) を用い、染料濃度 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲に調整した 50 mL の染料溶液中で、浴比 1 : 1250, 75°C で 24 時間染色を行った。

染料中のスルホン酸基数の影響を検討するために、ORIEL SY および R-3 の未処理、PMS 処理羊毛に対する平衡収着量を先に示した実験方法と同様に測定した。

また、強酸性および中性での染色性について知見を得るために [19], 1 M 塩酸水溶液、および 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて、任意の pH に調整した染料溶液 (染料濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) を用いて未処理および PMS 処理羊毛を染色した。

染色後の羊毛試料は水洗後、真空乾燥した。収着量の定量は絶乾後の染色布を精秤した後、50% ピリジン水溶液で染料を抽出し、分光光度計 (日立製作所製 U-2000) で抽出液の吸光度を測定して収着量を求めた。

2.8 SEM 観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察にはニコン製 SEM E-SEM-2700 を用い、加速電圧 15 kV で行った。

2.9 FT-IR および ESCA 分析

表面元素組成は X 線光電子分光法 (ESCA) で測定した。測定には島津製作所製 ESCA 850 (X 線源 : $\text{MgK}\alpha$, 出力 : 10 kV, 25 mA) を使用した。FT-IR 測定は、Thermo Fisher Scientific 製 AVATAR 360 FT-IR を使用して、ATR 法により測定した。

2.10 塩基性染料による染色

PMS 処理羊毛繊維表面に形成される成分を確認するため、塩基性染料メチレンブルーによる繊維表面への染色性を K/S 値を用いて比較検討した。染浴の調整には、0.1 M 酢酸ナトリウム-酢酸緩衝液 (pH 4.0) を用い、染料濃度を $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、20°C, 5 分間浸漬した。水洗後、自然乾燥した後、繊維表面の反射率を日立製作所製カラーアナライザー C-2000 によって測定し、Kubelka-Munk 式から K/S 値を求めた。

3. 結果および考察

3.1 各種処理羊毛の表面観察

PMS およびケラチナーゼ II を用いて処理した羊毛の SEM 写真を図 2 に示す。図 2 から明らかなように PMS 単独処理羊毛 (c) は未処理羊毛 (a) に比べてほとんど変化が認められないが、ケラチナーゼ II 処理羊毛 (b) では繊維表面の損傷の激しい部分と影響が小さい部分の差が著しく、酵素が局所的に作用していることが観察された。一方、PMS 処理後にケラチナーゼ II で処理した羊毛 (d) では、酵素単独処理のような局所的な損傷は認められず、未処理羊毛よりもスケールが滑らかになっていることが観察された。PMS 処理後に酵素処理すると酵素が繊維表面に均一に作用することが確認された。

このような羊毛表面の形態学的観察から、各種処理によって繊維表面への影響が著しいことが明らかになったが、各種処理によって羊毛の表面組成が変化していると予想される。また表面組成の変化が起因して形態学的変化が生じた可能性がある。そこで、ESCA による表面組成分析を C, O, N および S 成分について行った。未処理羊毛に比べて PMS 処理羊毛の C, O, N 成分には変化が認められなかったが、S 成分は大きな変化が認められた。S 成分の変化を図 3 に示す。図 3 より、未処理羊毛に比べて PMS 処理羊毛の S 成分は高エネルギー側の 168 eV のピークが増加している。このピークは SO_x 成分に対応しており [20], 酸化剤 PMS で羊毛を処理したことによって $-\text{SO}-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-\text{S}-$, $-\text{SO}_3-$ 成分等が生成していることが示唆された。このように PMS 処理による羊毛表面層の親水化によって、親水性の酵素が図 2 (d) に示すように、羊毛に均一に作用したものと推定される。

さらに PMS 処理による羊毛のバルク層を含めた組成変化を知るため、FT-IR 測定を行ったところ、Denning ら [4] が明らかにした $-\text{SO}_3-$ 成分に対応する 1040 cm^{-1} のピークを確認した。したがって、PMS 処理によって羊毛のバルク層もマイナスイオンが生成していることが示唆された。

Cardamone ら [21] は DCCA 羊毛を塩基性染料ローダミン R で染色すると、その蛍光が表面層に現れ、羊毛中のシステインアミノ酸がシステイン酸に変化し、羊毛表面にマイナス電荷が生成することを確かめている。PMS 処理羊毛の繊維表面にマイナスイオンが生成すれば、塩基性染料メチレンブルーによる染色性にその影響が現れるものと予想される。そこで、未処理および PMS 処理羊毛の塩基性染料による染色性を K/S 値によって比較した。その結果、 K/S 値は未処理羊毛 5.82×10^{-1} , PMS 処理羊毛 7.48 となり、未処理羊毛に比べて PMS 処理羊毛の K/S 値は約 13 倍増加しており、塩基性染料が繊維表面にかなり染色していることが示された。この結果からも、PMS 処理によって羊毛の表面にマイナスイオンが生成していることが確認された。先に示した SEM 観察の結果と併せて考察すると、PMS 処理によって繊維表面にシステイン

Fig. 2 SEM photographs of wool fibers used : (a) Untreated, (b) Keratinase II treated, (c) PMS treated, (d) PMS/Keratinase II treated.

酸($-\text{SO}_3^-$)が生成することでマイナスイオン化し、疎水性の性質をもつスケールの最外層が親水化することで、その後の酵素処理においてスケール層のケラチン分解が均一に行われたものと考えられる。

3.2 染色速度

各種処理羊毛の表面観察の結果から、PMS 処理によって羊毛の繊維表面にマイナスイオンが生成していることが明らかとなったが、このような組成変化はその後の染色性、すなわち、染色速度および平衡収着量に影響を与えるものと予想される。

そこでまず、染色速度について調べた。繊維の初期染色において、式(1)が成り立ち、繊維内部での染料の拡散係数 D を算出することができる。

$$C_t/C_\infty = 4\sqrt{Dt/\pi a^2} \quad (1)$$

ここで、 C_t は時間 t における収着量 (mol g^{-1})、 C_∞ は平衡収着量 (mol g^{-1})、 a は繊維の半径である。

Red 18 の未処理および各種処理羊毛に対する染色速度について C_t/C_∞ を $t^{1/2}$ に対してプロットすると図 4 の結果が得られた。プロットにはタイムラグが生じるが定常状態では直線関係が見られるので、その直線部分から見かけの拡散係数を算出し、表 1 にまとめた。

表 1 より未処理羊毛に比べてケラチナーゼ II 単独処理羊毛の見かけの拡散係数は若干大きくなり、拡散しやすくなることがわかった。未処理羊毛のスケール層は疎水性のエピクチクルで覆われており、脂質成分も存在することが知られている。そのため染料アニオンの繊維内での拡散に対して抵抗性を示すと考えられている。SEM 観察においてケラチナーゼ II 単独処理羊毛(図 2(b))のスケール層は局所的に損傷あるいは除去されており、疎水

Fig. 3 S_{2p} ESCA spectra of wool fibers used : (a) Untreated, (b) Keratinase II treated, (c) PMS treated, (d) PMS/Keratinase II treated.

性のエピクチクルおよび脂質成分が未処理羊毛よりも減少していることが推察され、染料の繊維中での拡散が未処理に比べて容易になったものと考えられる。現在、羊毛繊維内部での染料の拡散については、細胞間を接着する細胞膜複合体(CMC)を拡散経路とする説が有力である[22]。一方、スケールが損傷を受けた場合は、スケールから浸透拡散する寄与もあるとされている[23]。従って、酵素単独処理の場合には後者の寄与が大きく働いているものと推定される。

PMS 処理羊毛については他の処理羊毛よりもタイムラグが顕著であり、直線の勾配も未処理羊毛に比べてかなり小さくなった(図 4)。見かけの拡散係数(表 1)を未処理羊毛のそれと比較すると約 1/7 とかなり小さくなり、PMS 処理によって染料が繊維内部で拡散しにくくなることがわかった。ESCA 分析や FT-IR 測定の結果から、PMS 処理によって羊毛表面層のみならず、CMC を含めたバルク層にも $-\text{SO}_3^-$ が生成することが確認されたが、この生成したマイナスイオンが染料アニオンの繊維中での拡散を妨げたと推察される。一方、PMS 処理後にケラチナーゼ II 処理をすると、未処理羊毛と同程度まで直線の勾配が回復した。このような傾向は過酸化水素/タンパク質分解酵素処理による防縮加工羊毛における酸性染料の染色速度についても報告されており[13]、酸化処理後にタンパク質分解酵素で処理をすることで染料の内部拡散を妨げる成分が除去されたことを示唆している。先に示した ESCA スペクトルの測定結果から、PMS 処理羊毛の高エネルギー側のピーク(図 3(c))に比べて PMS/ケラチナーゼ II 処理羊毛(図 3(d))のそれは若干減少している。このことから、PMS 処理で生成した $-\text{SO}_3^-$ と染料アニオンとの反発がケラチナーゼ II 処理によって減少したことが示唆された。また、図 2(d) の SEM 観察の結果から、PMS 処理後に酵素

Fig. 4 Plots of C_t/C_∞ against $t^{1/2}$ for the wool fibers dyed with Red 18. Dyeing was carried out at pH 4.5 and 75 °C.
 (□) Untreated, (■) Keratinase II treated, (△) PMS treated, (▲) PMS / Keratinase II treated.

処理することでスケールのエッジが未処理羊毛よりも滑らかになり，均一に酵素が作用していることが確認されている．ケラチナーゼⅡ処理によってスケールの一部が除去されることで，拡散経路と考えられている CMC に生成したマイナスイオンも除去される．さらに，PMS 処理後にエンド型であるケラチナーゼⅡ処理によって，主鎖ポリペプチド結合が部分的に加水分解され，末端アミノ基が増加し，PMS 処理で生成した SO_3^- イオンが中和される．このようなマイナスイオンの影響を減少させる効果が複合した結果，繊維内部での染料アニオンの拡散が容易になったものと推定される．

3.3 平衡収着量

Denning らは PMS による酸化処理を強酸性条件下でパッドスチーム法により，羊毛繊維表面のみの処理を行っているが[4]，本実験においては浸漬法による処理であるため，PMS は繊維内部まで拡散し，コルテックス層においても S 成分の酸化反応， SO_3^- 成分の生成が予想される．繊維内部において酸化反応が生じてマイナスイオンが生成した場合，その後の酸性染料による染色において平衡収着量に大きな影響を与えるものと推察される．そこで，未処理および各種処理羊毛に対する Red 18 の平衡収着量を求めた．その結果を図 5 に示す．

図 5 より，未処理羊毛に対してケラチナーゼⅡ処理羊毛の飽和染着量はほとんど減少しないが，PMS 処理羊毛のそれは約 1/2 に減少した．一方，PMS 処理後にケラチナーゼⅡで処理をした羊毛の飽和染着量は PMS 単独処理羊毛に比べてかなり回復した．

一般に羊毛染色において染料収着に寄与する領域は主にコルテックスであると考えられており，収着機構は酸性条件下において染料アニオンと羊毛のプロトン化したアミノ基とのイオン結合によるものである．PMS 処理によって飽和染着量が減少したことから，イオン結合によ

Table 1 Apparent diffusion coefficients of Red 18 in wool fibers used.

	$D/a^2 (\text{min}^{-1})$
Untreated	1.25×10^{-3}
Keratinase II treated	1.70×10^{-3}
PMS treated	2.01×10^{-4}
PMS / Keratinase II treated	1.45×10^{-3}

る収着機構に影響を受けたことが示唆される．Coderch らは FT-IR の測定から，DCCA，PMS 処理によってそれぞれシステイン酸およびブンテ塩の形成が認められ，これらの処理，特に，PMS 処理によって反応染料の吸尽量が減少することを報告している[12]．PMS 処理によって羊毛中に SO_3^- が生成されたことが認められており，生成したマイナスイオンが羊毛のプロトン化したアミノ基との間で電氣的に中和し，そのため収着座席が減少し，飽和染着量が減少したと推察される．

一方，ケラチナーゼⅡ処理羊毛の飽和染着量は未処理羊毛のそれと比べてほとんど変化がないことから，ケラチナーゼⅡ単独処理では羊毛内部の収着座席への影響はほとんどないといえる．しかし，PMS 処理後にケラチナーゼⅡ処理をすると収着量がかかなり回復した．PMS/ケラチナーゼⅡ処理羊毛の ESCA スペクトル(図 3(d))では，PMS 処理羊毛に比べて高エネルギー側のスペクトルが減少しており，PMS 処理によって生成した SO_3^- 成分が減少していることが確認できた．PMS 処理で生成した SO_3^- 成分の影響がその後のケラチナーゼⅡ処理によって抑制されたと推定される．疎水性表面であるスケールが PMS 処理によって酸化されたことで親水化し，その後エンド型であるケラチナーゼⅡで処理することで主鎖ポリペプチドが部分的に切断され，末端アミノ基が増加した可能性が考えられる．酵素加水分解によって末端アミノ基が生成されることで，PMS 処理で生成した SO_3^- 成分によって減少した収着座席が回復したため収着量が増加したことが推定される．一般にセルロース系繊維の処理で使用されるセルロース分解酵素のセルラーゼは，繊維に吸着しやすく容易に脱着しないといわれている．ケラチナーゼⅡの繊維への吸着性については明らかではないが，セルラーゼと同様に繊維に吸着することで，酸化剤 PMS 処理によって生成したマイナスイオンの効果を抑制あるいは減少させる可能性も考えられる．

3.4 酸化剤処理によって生成されたシステイン酸の影響

PMS 処理によって羊毛中に生成したシステイン酸は，染浴の pH が 2 以上であれば完全解離の状態で存在していると予想される．一方，羊毛中のアミノ基は等電点以下ではプロトン化したアミノ基となり収着座席として働くが，等電点以上ではアミノ基となるため収着には寄与しない．先の飽和染着量の結果から，PMS 処理によってシ

Fig. 5 Equilibrium dye uptake of Red 18 on wool fibers used. Dyeing was carried out at pH 4.5 and 75 °C. (□) Untreated, (■) Keratinase II treated, (△) PMS treated, (▲) PMS / Keratinase II treated.

ステイン酸が生成すると羊毛のプロトン化したアミノ基の一部は収着座席として働かなくなることが推察された。すなわち PMS 処理によって生成したシステイン酸は等電点以下での染色においては収着座席の減少に作用し、等電点以上で pH が大きくなると座席が存在しないため収着量減少への影響は小さくなると予想される。そこで、PMS 処理によって生成したシステイン酸の存在を確かめるため染浴を pH 2～8 に調整し、Red 18 を用いて未処理と PMS 処理羊毛を 24 時間染色して飽和染着量を求めた。その結果を図 6 に示す。図 6 より pH 2～5.5 の範囲における PMS 処理羊毛の収着量は未処理羊毛のそれに対してほぼ一定の差を生じながら減少する傾向がみられた。一方、pH 5.5～8 の範囲では両者の収着量の差はほとんど生じなかった。pH 5.5 前後で染色性が異なる結果が得られたが、これは羊毛の等電点が pH 5.0～5.5 であることと一致している。等電点以下で PMS 処理羊毛の収着量が未処理羊毛よりも減少することから、PMS 処理によって生成したシステイン酸が収着座席に影響を与えていることが明らかとなった。以上の結果から、3.3 項で述べた PMS 処理羊毛の飽和染着量の減少は、収着量の測定の染浴 pH が等電点以下であるためと考えられる。すなわち、PMS 処理によって生成したシステイン酸が解離した状態で繊維中に存在し、羊毛のプロトン化したアミノ基を一部中和して収着座席を減少させたため、収着量が減少したと考えられる。

3.5 染料中のスルホン酸基数の影響

酸性染料 Red 18 はその構造中にスルホン酸基数を 3 つ有するため、PMS 処理羊毛に対する飽和染着量の減少は染料の有するスルホン酸基数が影響した可能性が考えられる。そこで、染料の色素母体は同じでスルホン酸基数の異なる ORII, SY および R-3 を用い、PMS 処理羊毛に対する収着等温線を求め、染料中のスルホン酸基数による酸化処理羊毛の染色性への影響を検討した。

Fig. 6 pH dependence of dye uptake of Red 18 on wool fibers used. Dyeing was carried out at 75 °C. Dye concentration was $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. (●) Untreated, (○) PMS treated.

図 7 に未処理羊毛に対する ORII, SY および R-3 の収着等温線の結果を示す。図 7 より未処理羊毛の飽和染着量は $\text{ORII} > \text{SY} > \text{R-3}$ の順に減少し、染料中のスルホン酸基数が増加することによって飽和染着量は減少することが明らかとなった。特に、ジスルホン酸酸性染料 SY の飽和染着量はモノスルホン酸 ORII のそれに比べて 1/4 程度まで減少し、染料中のスルホン酸基数が 1 つ増加することで収着量に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。このような傾向は PMS 処理羊毛において顕著に現れるものと予想される。ORII, SY および R-3 それぞれの未処理羊毛と PMS 処理羊毛の収着等温線を比較した結果を図 8～10 に示す。図 8 は ORII の結果であるが、未処理羊毛に比べて PMS 処理羊毛の飽和染着量は減少し、モノスルホン酸酸性染料においても PMS 処理後の染色性は低下することが明らかとなった。ジスルホン酸 SY (図 9)、トリスルホン酸 R-3 (図 10) では PMS 処理羊毛の飽和染着量の減少量が ORII (図 8) よりも大きく、染料中のスルホン酸基数が増加するにつれ PMS 処理羊毛の飽和染着量は減少する結果となった。このように、PMS 処理後の染色性は酸性染料中のスルホン酸基数によって大きく影響されることが示唆された。

より詳細に検討するため、ナイロンの酸性染料収着で用いられている二元収着機構の式(2)によって収着等温線を解析した[18,24]。

$$C_F = \frac{S \cdot K_L \cdot C_S}{1 + K_L \cdot C_S} + K_P \cdot C_S \quad (2)$$

ここで、 C_F は染料収着量 (mol g^{-1})、 S は Langmuir 型収着の収着座席数 (mol g^{-1})、 K_L は Langmuir 型収着の固有結合定数 ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 C_S は染浴中の染料濃度 (mol dm^{-3})、 K_P は分配係数 ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) である。

Langmuir 型および分配型の収着パラメーターを、シグ

マプロット (SPSS 社) を用いて非線形回帰によって求めた。その結果、測定点と計算曲線がよく一致した。得られた収着座席数 S を図 11 に、Langmuir 型収着の固有結合定数 K_L および分配係数 K_F をそれぞれ表 2, 3 に示す。図 11 より、未処理羊毛の S 値は $ORII > SY > R-3$ の順に減少し、染料中のスルホン酸基数が増加するにつれて減少量が大きくなった。一般に 1 塩基性酸性染料の羊毛に対する収着においては、染料アニオンと羊毛のプロトン化したアミノ基は 1:1 で結合する。染料中のスルホン酸基数が 2 あるいは 3 の多塩基性酸性染料の場合、立体的位置関係が適合すると 1 つの染料は 2 あるいは 3 の収着座席を占有するものと考えられる。そのため 1 塩基性酸性染料のような 1:1 の関係は得られない。ジスルホン酸 SY が有するスルホン酸基が全て収着に寄与したと仮定すると、SY の飽和染着量はモノスルホン酸 ORII の 1/2 になることが

予想される。しかし、SY の S 値は ORII に比べて 1/4 の値まで減少した。このような事実は多塩基性酸性染料における立体障害のために収着座席として使用できないプロトン化したアミノ基が存在し、すべての収着座席が収着に寄与しているのではないことを示唆している。

ORII に対する PMS 処理羊毛の S 値は未処理羊毛に対してわずかに減少したが、SY や R-3 ではかなり減少した (図 11)。特に、トリスルホン酸 R-3 の場合、PMS 処理羊毛の S 値は未処理羊毛の 1/2 の値となった。PMS 処理羊毛の S 値が未処理羊毛よりも減少したのは、酸化処理によって生成した繊維中の $-SO_3$ が近傍に存在するプロトン化したアミノ基と中和し、結合可能な収着座席がより減少するためであると考えられる。

表 2 に Langmuir 型収着の固有結合定数 K_L 値を示す。未処理および PMS 処理羊毛いずれも染料中のスルホン酸

Fig. 7 Equilibrium dye uptake of ORII, SY, and R-3 on untreated wool fibers. Dyeing was carried out at pH 4.5 and 75 °C.
(○) ORII, (□) SY, (△) R-3.

Fig. 8 Equilibrium dye uptake of ORII on wool fibers used. Dyeing was carried out at pH 4.5 and 75 °C.
(●) Untreated, (○) PMS treated.

Fig. 9 Equilibrium dye uptake of SY on wool fibers used. Dyeing was carried out at pH 4.5 and 75 °C.
(●) Untreated, (○) PMS treated.

Fig. 10 Equilibrium dye uptake of R-3 on wool fibers used. Dyeing was carried out at pH 4.5 and 75 °C.
(●) Untreated, (○) PMS treated.

Fig. 11 Number of binding sites for Langmuir sorption, S , of the acid dyes on the wool fibers used.

基の数が増加すると K_L 値は増加した。これはイオン結合の数が増えることによって結合定数も増加するためである。一方、いずれの染料においても未処理羊毛に比べて PMS 処理羊毛の K_L 値は減少した。PMS 処理によって K_L 値が減少したことは羊毛のプロトン化したアミノ基と染料アニオンとの結合力が低下したことを意味する。先に述べたように PMS 処理によって生成した繊維中の $-SO_3^-$ が羊毛のプロトン化したアミノ基との間で中和して収着座席は減少したが、中和に寄与しなかった繊維中の $-SO_3^-$ が存在したことによって、羊毛のプロトン化したアミノ基と染料アニオンとの間の結合力が低下し、 K_L 値が減少したと推察される。特に、ORII における未処理羊毛の K_L 値に対する PMS 処理羊毛の減少量に比べて、R-3 の減少量はかなり大きく現れた。したがって多塩基性酸性染料の場合、染料アニオンと中和に寄与しない PMS 処理羊毛の $-SO_3^-$ との間で反発が強まる傾向が生じるものと考えられる。

表 3 に分配型収着における分配係数 K_p 値を示す。いずれの染料においても誤差を考慮すると羊毛の処理条件による影響は見出せなかった。誤差が大きいことと分配型収着による収着量は Langmuir 型収着におけるそれに対してかなり小さかったためと思われる。このような傾向は DCCA 加工羊毛やクロイ加工羊毛におけるモノスルホン酸酸性染料における収着機構の解析においても報告されている [18]。

4. 結 論

非塩素系酸化剤 PMS とケラチン分解酵素(ケラチナーゼ II)併用処理による防縮加工羊毛の酸性染料に対する染色性について検討した結果、下記の知見を得た。

- (1) PMS 処理羊毛は未処理羊毛に比べて染料が拡散しにくく、飽和染着量も減少することが明らかとなった。

Table 2 K_L values ($10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) for Langmuir sorption of the acid dyes on wool fibers used.

	ORII	SY	R-3
Untreated	1.73 ± 0.2	3.74 ± 0.8	15.9 ± 1.0
PMS treated	1.12 ± 0.1	2.44 ± 0.3	10.2 ± 2.4

Table 3 K_p values ($10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$) for partition of the acid dyes on the wool fibers used.

	ORII	SY	R-3
Untreated	13.2 ± 0.5	7.65 ± 3.2	16.3 ± 1.2
PMS treated	5.89 ± 5.0	6.67 ± 1.2	19.0 ± 2.5

PMS 処理によって生成した $-SO_3^-$ は染料アニオンの繊維中での拡散を妨げ、また、羊毛のプロトン化したアミノ基との間で電気的中和を生じ、収着座席を減少させ飽和染着量が減少したものと推察される。

- (2) PMS 処理後にケラチナーゼ II 処理をすると染料の繊維内部への拡散は若干回復した。酵素処理によってスケールの一部が除去されることで、拡散経路に生成したマイナスイオンが減少し、繊維内部での染料アニオンの拡散が容易になったものと推定される。また、飽和染着量もかなり回復したことから、酵素処理は繊維内部に生成した $-SO_3^-$ 成分も減少させる効果があることが示唆された。
- (3) PMS 処理によって生成したシステイン酸は、染浴 pH が等電点以下では繊維中に存在するプロトン化したアミノ基を一部中和し、収着座席を減少させるが、その効果は等電点以上になると消失する。
- (4) 染料中のスルホン酸基数が PMS 処理羊毛の染色性におよぼす影響を調べるため、二元収着式を用いて Langmuir 型収着における収着座席数 S 値および固有結合定数 K_L 値を評価した。その結果、PMS 処理羊毛の S 値は染料中のスルホン酸基数が増加するにつれて減少量が大きくなった。また、未処理羊毛の K_L 値に比べて PMS 処理羊毛のそれは減少し、PMS 処理によって $-SO_3^-$ が生成されたことにより、羊毛のプロトン化したアミノ基と染料アニオンとのイオン結合の寄与が低下したことが示唆された。

文 献

1. K. R. Makinson, *Text. Res. J.*, **38**, 831 (1968).
2. K. R. Makinson and I.C.Watt, *Text. Res. J.*, **42**, 698 (1972).

3. K. R. Makinson, *Text. Res. J.*, **44**, 856 (1974).
4. R. J. Denning, G. N. Freeland, G. B. Guise, and A. H. Hudson, *Text. Res. J.*, **64**, 413 (1994).
5. M. Tahara, T. Takatsuka, H. Kimura, and T. Takagishi, *Sen'i Kikai Gakkaishi*, **50**, T335 (1997).
6. M. Tahara, N. Mabuchi, and T. Takagishi, *Sen'i Gakkaishi*, **59**, 153 (2003).
7. S. M. Cho, T. Takagishi, M. Tahara, and N. Mabuchi, *Proc. of 43th Sympo. on Dyeing Chem. Japan*, p.1 (2003).
8. T. Takagishi, *Proc. of 44th Sympo. on Dyeing Chem. Japan*, p. 25 (2004).
9. S. M. Cho, T. Takagishi, and M. Tahara, *Fiber Preprints, Japan*, **59**, 139 (2004).
10. S. Mitsuki, M. Sakai, Y. Moriyama, M. Goto, and K. Furukawa, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **66**, 164 (2002).
11. T. Karakawa, R. Umehara, H. Ichimura, K. Nakase, and K. Ohshima, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 135 (2002).
12. L. Coderch, A. Pinazo, and P. Erra, *Text. Res. J.*, **62**, 302 (1992).
13. J. M. Cardamone and W. C. Damert, *Text. Res. J.*, **76**, 78 (2006).
14. Q. Liao, P. R. Brady, and P. G. Cookson, *Proc. of 11th Inter. Wool Res. Conf.*, 78 (2005).
15. M. Periolatto, F. Ferrero, M. Giansetti, and R. Innocenti, *Proc. of IFATCC* (2008).
16. A. Riva, I. Algaba, and R. Prieto, *Color Tech*, **118**, 59 (2002).
17. A. Riva, J. M. Alsina, and R. Prieto, *J. Soc. Dyers Colour.*, **115**, 125 (1999).
18. T. Okabe, D. Kasai, N. Kobayashi, T. Shiina, M. Takeda, K. Hamada, and K. Joko, *Sen'i Gakkaishi*, **63**, 123 (2007).
19. K. Joko, J. Koga, Y. J. Lim, and N. Kuroki, *Sen'i Gakkaishi*, **39**, 198 (1983).
20. R. H. Bradley, I. Mathieson, and K. M. Byrne, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2477 (1997).
21. J. M. Cardamone, J. Yao, and A. Nunez, *Text. Res. J.*, **74**, 555 (2004).
22. J. A. Rippon, "Wool Dyeing", (D. M. Lewis, Ed.), Soc. Dyers and Colour., London, p.38 (1992).
23. G. M. Hampton and I. D. Rattee, *J. Soc. Dyers Colour.*, **95**, 396 (1979).
24. T. Tak, J. Komiyama, and T. Iijima, *Sen'i Gakkaishi*, **35**, 486 (1979).