綿繊維のタンニン酸-アルミニウム媒染によるラック色素の染着機構

お茶の水女子大学大学院 人間文化創成科学研究科 都甲 由紀子・駒城 素子

Lac Dyeing Cotton Fibers by Pretreating with Tannic Acid and Aluminum Acetate

Yukiko Togo and Motoko Komaki

Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University,
2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan

Abstract: Lac color is one of the natural dyestuffs with an anthraquinone structure and is conveniently adsorbed to protein fibers, especially wool. Although the adsorption of lac dye to cellulose fibers is extremely low, dyeing is possible by using a mordant containing metallic ion. It is possible in such a way to obtain a deep purple color by mordant dyeing if cotton fibers are pretreated with tannic acid. The adsorption of tannic acid to cotton fibers and the relationships between tannic acid and aluminum, and aluminum and lac dye in a solution were examined to clarify this effect. It was found that the adsorption of tannic acid to cotton fibers increased the binding of aluminum to the fibers and then effectively enhanced the adsorption of lac dye. Aluminum acetate and aluminum potassium sulfate being used for the mordant in the binding ratio of aluminum to tannic acid differed. The adsorption of tannic acid to cotton was of the Langmuir type below 0.5 mM and resulted in -32.0 kJ/mol of heat of adsorption.

(Received 10 March, 2010 ; Accepted 12 July, 2010)

1. 緒 言

ラック色素は天然染料の一種であり、東南アジアに生息するラックカイガラムシの分泌物であるスティックラックからとれる。ラックカイガラムシはセイロンオークやハナモツヤクノキ、インドナツメ、アメリカネムノキ、ライチ、ランブータンなどの木の枝上で分泌物を出して、色素成分と樹脂を含むスティックラックを形成する[1]。

色素成分は、かつては絹や羊毛の染色に使われていたが、現在は主として食品添加物として食品の着色に用いられている。樹脂成分であるシェラックは、ニス、医薬品(錠剤)や果実のコーティング剤、防湿剤などとして使用され、多くの用途があり、現在、日本において需要が大きい。一方、色素の方は余り利用されておらず、これを繊維の染色に有効利用できるとよいと考えられる。ブータンにおいては、今でも伝統的に羊毛や絹をラック色素により染めている。

ラック染料の主成分は、アントラキノン誘導体のラックカイン酸で、置換基の相違によっていくつかの構造が知られている。Fig. 1に化学構造[2]を示す。このOHをたくさん有する構造からみても、これは一種の酸性染料であり、たんぱく質繊維である羊毛、絹を媒染せず簡単に染めることができる[3]が、媒染によりさらに堅牢度が向上する。一方、セルロース繊維の染色は難しい。ラック

に類似した構造のアリザリンの金属イオン媒染は、その結合機構に関して古くから多くの研究が報告されている[4-7]。それに対して、セルロース繊維のラック色素による染色はあまり見当たらない。これは金属媒染によっても、必ずしも満足いく染色が得られないからであろう。しかし、最近の研究で、濃染剤[8,9]、ポリエチレンイミン[10,11]、キトサン[12,13]で前処理をすることで綿を濃く染めることができると報告されている。

我々は、まず綿布をタンニン酸で処理し、次いで酢酸アルミニウムにより処理した後ラックで染色すると、濃色に染めることができるということをこれまでに発表した[14]。タンニン酸は、多くの植物に存在し、グルコースのヒドロキシル基を5つの没食子酸に置換した、多数

Laccaic acid

A: $R=CH_2CH_2NHCOCH_3$

B: $R=CH_2CH_2OH$

C: $R=CH_2CH(NH_2)COOH$

Fig. 1 Chemical structure of laccic acids.

Fig. 2 Chemical structure of tannic acid.

のフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族化合物である (Fig. 2) [15].

本報では、セルロース、タンニン酸、アルミニウム、ラック色素間の結合比を求め、各工程における相互作用を明らかにすることでラックによる綿の染色機構を探った。また、溶液中でのラック色素とニッケル塩、アルミニウム塩との相互作用については、色素にこれら金属イオンを加えると深色効果を示すことが既に報告されている [16] が、アルミニウム塩の種類の影響については見当たらない。そこで、本研究では媒染用のアルミニウム塩として酢酸アルミニウムと硫酸アルミニウムカリウムをとりあげ、染色性との関係を調べることにした。一方、タンニン酸と金属イオンの関係については、鉄イオン (Ⅲ) と錯体を形成すること、アルミニウム (Ⅲ) とも錯体形成することがこれまでに言及されている [17]。しかし金属塩の種類の影響については調べられていない。そこで本研究ではタンニン酸についてもアルミニウム塩の種類の影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

精練漂白した綿布 (#2023)、ラックダイパウダー (藍熊染料 (株))、タンニン酸 (試薬級、SIGMA)、可溶性酢酸アルミニウム $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (ナカライテスク)、硫酸アルミニウムカリウム $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級、関東化学) を実験に供した。なお、ラックダイパウダーは試薬のラック色素 (和光純薬工業 (株))、精製ラッカイン酸 ((株) 岐阜セラック製造所) とほぼ同じ純度であることを水溶液の吸収スペクトルから比較確認した。また、酢酸アルミニウムは塩基性であると水に溶かしてもすぐにアルミニウムが水酸化して沈殿するため、可溶性酢酸アルミニウムを用いた。その他は試薬級を、水溶液調製にはミリボアろ過による脱イオン水を使用した。

2.2 装置

綿布のアルミニウム処理、および、ラックによる染色は恒温振とう機 incubator M-100[®] (大洋科学工業 (株)) で

行った。

溶液の吸収スペクトル測定と定量には、紫外可視分光光度計 V-550 (日本分光 (株)) を使用した。

処理布の表面反射率測定には、拡散反射積分球付属紫外可視分光光度計 UV-240 ((株) 島津製作所) を使用した。

2.3 タンニン酸による綿布の前処理

100 mL ビーカーに 0 - 5.0 g/L タンニン酸水溶液をそれぞれ 50 mL とり、60℃ にしたところで、綿布 (1 g) を浸し、さらに加熱して沸騰後 10 分間継続してひきあげた。綿へのタンニン酸の吸着機構を調べる実験においては、綿布 0.25 g、タンニン酸水溶液 20 mL (0 - 4.0 g/L)、温度 30℃、40℃、機械力 100 cpm で吸着が平衡に達する時間まで振とうした。残浴中のタンニン酸の濃度は λ_{max} : 276 nm の吸光度測定から検量線により求めた。それぞれの条件で前処理した綿布は脱イオン水により染色と同浴比で 1 回すすぎ、室温で乾燥した。

2.4 アルミニウム塩による綿布の前処理

①アルミニウム塩の種類の影響を調べる実験においては処理浴中のアルミニウム含有量を 7.2 mg とし (酢酸アルミニウム: Al-acet. 2 g/L、硫酸アルミニウムカリウム: Al-K 2.5 g/L)、それぞれの水溶液 50 mL に綿布 1 g を浸し、20℃、100 cpm で 30 分間振とうし、ひきあげて脱イオン水で 3 回すすぎ、室温乾燥した。

②アルミニウム濃度の影響については 1, 2 g/L 酢酸アルミニウム水溶液を調製し、①と同条件で処理した。

2.5 ラック染色手順

タンニン酸、次いでアルミニウムの順に前処理した綿布各 1 g を、ラック染料 (1 %owf) により 200 mL 三角フラスコで染色した [14]。染色条件は pH 3.3、浴比 1 : 50、80℃、100 cpm 振とう、60 分間である。染色した綿布は脱イオン水で 2 回すすぎ、室温で乾燥した。

2.6 残浴中のアルミニウムの重量分析

綿へのアルミニウムの吸着量は残浴中のアルミニウム量から算出した。酢酸アルミニウム溶液中のアルミニウム量は 8-キノリノール (8-ヒドロキシキノリン、オキシシ、 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) との錯体生成重量法で定量した。すなわち、8-キノリノール 1 g を 4% 酢酸水溶液に溶解し、50 mL に調製した。酢酸アルミニウム溶液に 2 M 塩酸を一滴、2% 8-キノリノール酢酸水溶液 10 mL、2 M 酢酸アンモニウム 1 mL を加え、70℃ 以上で 30 分間保ち、黄色沈殿物を得た。これを GA100 のガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し、沈殿物を 130℃、1 時間乾燥後に秤量して錯体の生成量を求めた。重量換算係数 $\text{Al} / \text{Al}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_3 = 0.05873$ によりアルミニウム量を算出した。なお、酢酸アルミニウム標準液 0 - 2 g/L (アルミニウムモル濃度 0 - 5.2 mM) 中のアルミニウム量と沈殿物 (アルミニウム錯体) の重量との間には直線関係が成立することを確認した。

2.7 染着量の定量および色濃度の測定

ラック染料の吸収スペクトルは 507 nm に等吸収点を有し、添加したアルミニウム量に応じて変化する [14]。ア

ルミニウム前処理の後にラック染色した残浴中には、綿布から脱離したアルミニウムが遊離しているためラック色素濃度は等吸収点 507 nm での吸光度 A_{507} 測定により算出した。なお、染色中一定の浴比を保つよう配慮し、最終的に蒸発分を補って定量した。

ラック染色した綿布の表面反射スペクトルは波長 400 - 700 nm, スリット幅 5 nm で測定し, Kubelka-Munk の式より K/S を求めた。

2.8 タンニン酸, およびアルミニウム, ラック色素の綿への吸着量の算出

タンニン酸, あるいはアルミニウム, ラック色素の綿繊維あたりの吸着量 q (mg/g) は次の式(1)から求めた。

$$q = (c_0 - c_f) \frac{V}{W} \quad (1)$$

c_0 と c_f は, それぞれの物質の吸着処理前および処理後の浴中の濃度(mg/L)である。 V は浴体積(L), W は繊維重量(g)である。 吸着量 q (mg/g) をモル換算して Q ($\mu\text{mol/g}$) とした。

2.9 溶液中におけるラック色素とアルミニウムの相互作用

pH 3.3(酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液)に調整したラック染料水溶液は 200 μM , 酢酸アルミニウム, 硫酸アルミニウムカリウムはそれぞれ 1 mM を原液として調製した。 10 mL メスフラスコ 13 本それぞれに, ラック染料原液を 5 mL, アルミニウム原液を 0 - 4.0 mL (13 段階) 入れて混合し, 脱イオン水により全容を 10 mL とした。 これらの溶液の $[\text{Al}] / [\text{Lac}]$ は $n = 0 - 4.0$ となる。 次いでこれらの溶液を 40°C, 100cpm で 60 分間振とうし, 吸収スペクトルを測定した。 生成物の吸収と考えられる波長での吸光度 A_{com} をモル比に対しプロットし, A_{com} が一定の値になるモル比を内挿により求め, 色素・アルミニウム錯体の結合比とした。 さらに, 錯体の生成平衡 ($\text{Lac} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{Lac} \cdot \text{Al}$, $K = [\text{Lac} \cdot \text{Al}] / ([\text{Lac}][\text{Al}])$) と吸光度の関係を表した Benesi-Hildebrand の式[18]から(2)式を導いた。

$$\frac{[\text{Lac}] \ell}{A} = \frac{1}{[\text{Al}] K \varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon} \quad (2)$$

$[\text{Lac}]$ は色素濃度, $[\text{Al}]$ はアルミニウム濃度, ℓ は光路長, A は吸光度, K は結合定数, ε は錯体のモル吸光係数である。

$([\text{Lac}] \ell) / A$ を $1 / [\text{Al}]$ に対しプロットし直線関係が得られれば, (2)式が成立することを確認することができる。 さらにその勾配 $1/K$ から結合定数, 切片 $1/\varepsilon$ からラック・アルミニウム錯体のモル吸光係数 ε を求めた。 なお, この式の成立は $[\text{Al}] \gg [\text{Al} \cdot \text{Lac}]$ であることが条件である。

2.10 溶液中におけるタンニン酸とアルミニウムの相互作用

タンニン酸, 酢酸アルミニウム, 硫酸アルミニウムカリウムはそれぞれ 160 μM 水溶液を原液として調製した。

100 mL のメスフラスコ 9 本それぞれに, タンニン酸水溶液 5 mL, アルミニウム水溶液 0 - 40 mL (9 段階) を混合し, 脱イオン水で定容とした(24°C)。 これらの溶液は $n=0 - 8$ となる。 n はタンニン酸に対するアルミニウムのモル比である。 これをよく振り混ぜた後すぐに吸収スペクトルを測定した。 タンニン酸もラック色素と同様, アルミニウムとの混合により吸収スペクトル変化を生じる。 そこでタンニン酸・アルミニウム錯体の生成と考えられる波長で測定した吸光度とモル比の関係から, ラック色素・アルミニウム錯体と同じ方法でタンニン酸・アルミニウム錯体の結合比を求め, さらに式(2)の $[\text{Lac}]$ をタンニン酸濃度 $[\text{TA}]$ と置き換えた式から錯体生成の平衡定数を求めた。

3. 結果と考察

3.1 綿布上でのタンニン酸(TA), アルミニウム(Al), ラック(Lac)の吸着量とそれらの結合比

処理浴中のタンニン酸, アルミニウムの濃度をそれぞれ変えて $\text{TA} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Lac}$ の順序の 3 段階で染色を行い, 各工程でのそれぞれの吸着量 Q_{TA} , Q_{Al} , Q_{Lac} を測定した。

3.1.1 綿布の $\text{TA} \rightarrow \text{Al}$ 処理による TA/Al 結合比

タンニン酸濃度 0.5 - 5 g/L で綿布 1 g を処理したときのタンニン酸吸着量は 2.7 - 14.9 $\mu\text{mol/g}$ となり, 処理浴濃度の増加につれて吸着量が増加した。 これらの TA 処理した綿布を酢酸アルミニウムで処理し, アルミニウム吸着量を求めて先のタンニン酸吸着量に対しプロットすると (Fig. 3), 2 g/L 処理ではタンニン酸吸着量の増加に伴いアルミニウム吸着量が増加して $Q_{\text{Al}} = 2.2 Q_{\text{TA}} + 23$ ($\mu\text{mol/g}$) の関係が得られた。 一方, 1 g/L 処理では, タンニン酸吸着量 10 $\mu\text{mol/g}$ まではほぼ一次式が成立し, それ以上では, 酢酸アルミニウム 2 g/L 処理と異なる結果となった。 その理由は 1 g/L 処理では浴中のアルミニウム量が不足するためタンニン酸の量が多いところでは 1 次関係式が成立しないためである。 この勾配から綿布上でタンニン酸対アルミニウムはおよそ 1 : 2 のモル比で結合しているといえる。

Fig. 3 Relationship between Q_{TA} of tannic acid and Q_{Al} of aluminum salt on cotton fabric.

これに対して、ほぼ同じアルミニウム濃度でアルミニウム塩の種類を硫酸アルミニウムカリウムにすると、硫酸アルミニウムカリウムでは綿布上に吸着したタンニン酸が増加してもアルミニウム吸着量が増加しないことがわかった。

3.1.2 綿布の TA→Al→Lac 処理における Al の種類の影響

アルミニウム処理浴中のアルミニウム含有量を同じにそろえて、予め 15 μmol のタンニン酸が吸着した綿布 1 g を酢酸アルミニウム (Al-acet.) と硫酸アルミニウムカリウム (Al-K) でそれぞれアルミニウム濃度を同じにそろえた前処理し、引き続きラック染色したときのアルミニウム吸着量 Q_{Al} 、ラック色素吸着量 Q_{Lac} を測定した。結果を Fig. 4 に、染色布の K/S スペクトルを Fig. 5 に示した。綿布に対するアルミニウム吸着量は硫酸アルミニウムカリウムでは少なく、ラック吸着量も少ない。すなわち、硫酸アルミニウムカリウムでは酢酸アルミニウム処理のように綿布を濃く染めることができなかった。したがって、タンニン酸前処理の著しい効果は酢酸アルミニウムと組み合わせた場合に現れた。これは綿布上のタンニン酸がアルミニウムの吸着を促進し、結果としてラックの染色を促進したと考えられる。アルミニウムの吸着がラック

Fig. 4 Effect of kind of aluminum salt on Q_{Al} and Q_{Lac} on cotton fabric pretreated with tannic acid.

Fig. 5 Effect of kind of aluminum salt on K/S spectra of cotton fabric dyed with lac color.

Fig. 6 Relationship between Q_{Al} and Q_{Lac} on cotton fabric pretreated with tannic acid.

色素の染色を支配するという事実と矛盾しない。

3.1.3 TA→Al→Lac 処理による Al / Lac 結合比

あらかじめ 0 - 15 $\mu\text{mol/g}$ の範囲でタンニン酸を吸着した綿布を酢酸アルミニウムにより処理してアルミニウム吸着量を求め、その値に対してラック色素吸着量 (Q_{Lac} $\mu\text{mol/g}$) をプロットすると、 $Q_{\text{Lac}} = 0.5Q_{\text{Al}} + 2 \mu\text{mol/g}$ が成立した (Fig. 6)。その勾配から、綿布上でアルミニウム対ラックはおおよそ 2 : 1 のモル比で結合しているといえる。

3.2 溶液中におけるラックとアルミニウムの相互作用 : Lac / Al 結合比

色素水溶液 (pH 3.3, 100 μM) に酢酸アルミニウム (Al-acet.), 硫酸アルミニウムカリウム (Al-K) を添加すると吸収スペクトルは添加量の増加と共に変化し、 λ_{max} は 489 nm から 540 nm へと長波長側へシフトした (Fig. 7 a, b)。これはラックとアルミニウムとの錯体形成に起因するものであり、いずれのアルミニウム塩でも等吸収点が 507 nm に現れることからラックとラック-アルミニウム錯体の二物質が平衡状態であることを確認できた。

540 nm に吸収を有する物質が錯体生成物 $\text{Lac} \cdot \text{Al}$ と考え、 λ_{max} (540 nm) での吸光度 A_{540} をラックに対するアルミニウムのモル比 $n = [\text{Al}]/[\text{Lac}]$ に対してプロットした (Fig. 8)。この屈曲点より求めた錯体の結合比 (モル比法) はいずれのアルミニウム塩でも $\text{Lac} : \text{Al} = 1 : 2$ であった。1 / $[\text{Al}]$ に対する $([\text{Lac}] \ell) / A$ のプロットはほぼ直線関係を示し、(2) 式が成立することが判明した (Fig. 9)。ここから求めた錯体 $\text{Lac} \cdot \text{Al}$ の ϵ と結合定数 K はアルミニウム塩の種類によらず両者とも一致して、 $\epsilon = 9100 / \text{Mcm}$, $K = 1.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ であった。したがって溶液中では、ラックとアルミニウムとの結合に関してアルミニウム塩の種類は無関係である。一方、綿布上では $\text{Lac} : \text{Al} = 1 : 2$ であり一致している。

なお、ここで、錯体生成の反応はラック色素の OH 基との間で次のように考えられる。

(a) Aluminum acetate

(b) Aluminum potassium sulfate

Fig. 7 Spectral changes of lac dye solution with different aluminum salts (40°C).

Fig. 8 Relationship between A_{com} and lac - aluminum molar ratio in aqueous solution (40°C).

Fig. 9 Benesi - Hildebrand plot of aluminum salts in a solution of lac (40°C).

3.3 溶液中におけるタンニン酸とアルミニウムの相互作用 : TA/Al 結合比

タンニン酸水溶液にアルミニウム塩(酢酸アルミニウム Al-acet., 硫酸アルミニウムカリウム AlK)を添加すると添加量の増加と共にタンニン酸の吸収スペクトルは変化し、いずれのアルミニウム塩でも λ_{max} は 275 nm から 317nm 付近へと長波長側へシフトした(Fig. 10 a, b). これは、タンニン酸とアルミニウムとの錯体形成反応

に起因すると考えられる。また、等吸収点が酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウムどちらも 284 nm 付近に現れ、タンニン酸とタンニン酸-アルミニウム錯体の間の平衡が成立することを確認できた。

λ_{max} での吸光度 A_{317} をアルミニウムとタンニン酸のモル比 $[\text{Al}]/[\text{TA}] = n$ に対してプロットしたところ Al-acet. で $n \approx 6$, Al-K で $n \approx 3$ 以上で A_{317} は一定になった。すなわち、それ以上の比では生成される錯体の量は一定となると考えられる(Fig. 11). この値から求められる錯体の結合比は TA : Al-acet. $\approx 1 : 6$, TA : Al-K $\approx 1 : 3$ であり、硫酸アル

(a) Aluminum acetate

(b) Aluminum potassium sulfate

Fig. 10 Effect of aluminum salts on the absorption spectra of tannic acid solution (24°C).

ミニウムカリウムより酢酸アルミニウムの方が多くのアルミニウムをタンニン酸と結合させ得ることが明らかになった。Al-K は繊維に固定されたタンニン酸には吸着しにくい (Fig. 3)。一方、遊離のタンニン酸には 1:3 (TA: Al-K) で結合する。したがって Fig. 4 の Al-K の吸着量はタンニン酸を介さないで直接繊維に結合した Al-K の量と考えられる。この状態のところにラック色素を吸着させると、Al-acet. と比べ著しくラック吸着量が低くなると考えられる。このことは先に Fig. 4 に示したタンニン酸、アルミニウム処理という 2 段階の前処理を綿布に施す際、アルミニウム塩として硫酸アルミニウムカリウムより酢酸アルミニウムを使用する場合において劇的にアルミニウム吸着量が増え、従って染着量も多くなり濃く染まる、という事実と矛盾しない。([TA] ℓ)/A を 1/[Al] に対しプロットすると (Fig. 12) アルミニウム塩の種類によって勾配が異なるもののどちらもほぼ直線関係を示し、(2) 式に準ずる関係が成立するということが確認できた。そこから TA・Al 錯体の ε と結合定数 K を求めると酢酸アルミニウムの場合は $\varepsilon=4.5 \times 10^4$ /M cm, $K=2.4 \times 10^4$ M $^{-1}$, 硫酸アルミニウムカリウムでは $\varepsilon=3.9 \times 10^4$ /M cm, $K=7.0 \times 10^4$ M $^{-1}$ が得られた。このことから硫酸アルミニウムカリウムの方が酢酸アルミニウムよりタンニン酸とのアルミニウム錯体を生成しやすいといえる。

なお、アルミニウムとタンニン酸との錯体生成は、タンニン酸の -OH との間で生ずると考えられ、次のように推測される。

以上から、酢酸アルミニウムの方が硫酸アルミニウムカリウムより多くのアルミニウムをタンニン酸に結合させ得るが、その生成平衡は前者の方が小さいといえる。

Fig. 11 Relationship between A_{com} and tannic acid - aluminum molar ratio in aqueous solution (24°C).

Fig. 12 Benesi - Hildebrand plot of aluminum salts in a solution of tannic acid (24°C).

酢酸アルミニウムのみの溶液は pH4.7, 硫酸アルミニウムカリウムのみの溶液は pH4.6 であった。水酸化アルミニウムの溶解度積 K_{sp} は 10^{-32} M 4 であり [19], アルミニウムイオン濃度 c_{Al} は次の式で推定される。

$$\text{アルミニウムイオン濃度 } c_{\text{Al}}/\text{M} = 10^{(10-3\text{pH})} \quad (8)$$

この式から計算すると、アルミニウムイオン濃度 c_{Al} は酢酸アルミニウム溶液では 60 μM であり、硫酸アルミニウムカリウムでは 220 μM であると推定される。硫酸アルミニウムカリウムイオンの方がアルミニウムイオン濃度は 4 倍ほど高く、溶液中においてアルミニウムイオンの形で安定していると考えられる。

酢酸アルミニウムは水に入れるとすぐに水酸化する塩基性酢酸アルミニウムが安定であり、可溶性酢酸アルミニウム水溶液も放置すると水酸化して白濁する。酢酸アルミニウムの水溶液はアルミニウムがアルミニウムイオンとして安定していられる状態ではなく、ヒドロキシ基と結合しやすい形をとっているため、フェノール基を多く有するタンニン酸に結合しやすくなると考えた。

3.4 綿に対するタンニン酸の吸着等温線と飽和吸着量, 吸着熱

30°C, 40°C で綿布に対するタンニン酸の吸着等温線を Fig. 13 に示す。ラングミュアプロット (Fig. 14)

$$\frac{1}{Q_{\text{TA}}} = \frac{1}{KQ_m c} + \frac{1}{Q_m} \quad (9)$$

によりタンニン酸平衡濃度 c の低濃度側 (0 - 0.4 mM) では直線関係が得られることから、ラングミュア型の単分子吸着が確認できた。すなわち、 $\text{TA} + \text{Cell} \rightleftharpoons \text{TA} \cdot \text{Cell}$ である。van't Hoff の式から求めたタンニン酸のセルロースへの吸着熱 (ΔH°) は -32.0 kJ/mol であった。この値から綿セルロースへのタンニン酸の吸着は発熱系で水素結合もしくはファンデルワールス力による弱い物理吸着であると推測できる。また、勾配と切片の値から求めたタンニン酸の飽和吸着量 Q_m はセロビオース 1 mol あたり 0.98 mmol (30°C), 0.91 mmol (40°C), 結合定数 K は 4.2×10^3 M $^{-1}$ (30°C),

$3.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ (40℃)であった。したがって単分子吸着モデルが成り立つ条件では、セロビオース：タンニン酸はおよそ 1000 : 1 のモル比で結合するといえる。

なお、タンニン酸高濃度側 (0.5 mM 以上) では多分子吸着が起こっていると考えられる。したがって、実際に綿布に染色する際の前処理ではタンニン酸は高濃度で処理しており、多層吸着になっていると考えられるので、綿布に吸着するタンニン酸の量はより多くなると推定される。

4. 結 論

1) 綿セルロースへのラック染料の吸着は直接には生じず、予めセルロースをアルミニウム処理することにより、いくらか吸着が起こる。そこで、綿セルロースをまずタンニン酸処理、次にアルミニウム処理の2段階前処理をすると、ラック染料の吸着が増加して濃色に染まる。ラック染料を綿セルロースはほとんど吸着せず、アルミニウム前処理することによりいくらか吸着する。したがって、タンニン酸の効果は大きい。アルミニウムはラック色素

だけでなくタンニン酸とも相互作用するので、綿に吸着したタンニン酸がアルミニウム吸着量を増加させ、これが色素の染着座席を増加させる結果濃色に染まる。

2) 溶液中におけるアルミニウムとタンニン酸の結合比はアルミニウム塩の種類により異なり、酢酸アルミニウムの方が硫酸アルミニウムカリウムより多くのアルミニウムをタンニン酸に結合させる ($\text{TA} : \text{Al}(-\text{acet.}) \approx 1 : 6$, $\text{TA} : \text{Al}(-\text{K}) \approx 1 : 3$)。綿布上に固定されたタンニン酸とアルミニウム (酢酸アルミニウム) の結合は $\text{TA} : \text{Al}(-\text{acet.}) \approx 1 : 2$ である。このことから、綿布上に固定されたタンニン酸より溶液中で遊離しているタンニン酸の方がより多くのアルミニウムを結合させる。

3) タンニン酸前処理した綿布をアルミニウム処理する際、硫酸アルミニウムカリウムより酢酸アルミニウムの方が続いて行うラック染色の工程で濃く染まる。綿布上の結合モル比は $\text{TA} : \text{Al-acet.} : \text{Lac} = 1 : 2 : 1$ である。

4) 溶液中におけるラック色素とアルミニウムの結合比はアルミニウムの種類による影響を受けず、 $\text{Lac} : \text{Al} = 1 : 2$ である。これは綿布上での結合比と同じであり、アルミニウムは綿布上でタンニン酸と結合していても、水中で遊離していてもラック色素の結合様式は同じであると考えられる。

5) 綿に対するタンニン酸の吸着はタンニン酸低濃度ではラングミュア型であり、吸着熱は -32.0 kJ/mol である。

謝 辞

本研究に際して、実験にご助力いただいた賀藤晶氏に謝意を表します。

文 献

1. Y. Togo and M. Komaki, *J. Human Environmental Engineering*, **9**, 136 (2007).
2. H. Schweppe, "Handbuch der Naturfarbstoffe", Nikol Verlagsgesellschaft, mbH & Co. KG, Hamburg, p.221 (1993).
3. M. Komaki and A. Otake, *Annual Report, The 120 Committee, Japan Society for the Promotion of Science*, **59**, 100 (2008).
4. E. G. Kiel and P. M. Heertjes, *J. Soc. Dyers Colour.*, **79**, 21 (1963).
5. E. G. Kiel and P. M. Heertjes, *J. Soc. Dyers Colour.*, **79**, 61 (1963).
6. E. G. Kiel and P. M. Heertjes, *J. Soc. Dyers Colour.*, **79**, 186 (1963).
7. P. Soubayrol, G. Dana and P. P. Man, *Magnet. Reson. Chem.*, **34**, 638 (1996).
8. D. Rastogi, M. L. Gulrajani and P. Gupta, *Colourage*, **47**(4), 36 (2000).

Fig. 13 Adsorption isotherm of tannic acid on cotton fabric.

Fig. 14 Langmuir-plot of tannic acid on cotton fabric at the concentrations lower than 0.5 mM.

9. M. M. Kamel, R. M. El-Shishtawy, B. M. Youssef and H. Mashaly, *Dyes and Pigments*, **73**, 279 (2007).
10. S. Janhom, P. Griffiths, R. Watanesk and S. Watanesk, *Dyes and Pigments*, **63**, 231 (2004).
11. S. Janhom, R. Watanesk, S. Watanesk, P. Griffiths, O. A. Arquero and W. Naksata, *Dyes and Pigments*, **71**, 188 (2006).
12. S. Saxena, V. Iyer, A. I. Shaikh and V. A. Shenai, *Colourage*, **44**(11), 23 (1997).
13. S. Rattanaphani, M. Chairat, J. B. Bremner and V. Rattanaphani, *Dyes and Pigments*, **72**, 88 (2007).
14. Y. Togo and M. Komaki, *Sen'i Gakkaishi*, **66**, 99 (2010).
15. S. Ogasawara and S. Kuroiwa, *Sen'i Gakkaishi*, **26**, 221 (1970).
16. M. Chairat, V. Rattanaphani, J. B. Bremner and S. Rattanaphani, David F. Perkins, *Dyes and Pigments*, **63**, 2, 141(2004).
17. Ş. Sungur and A. Uzar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **69**, 225 (2008).
18. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
19. M. Oki, T. Osawa, M. Tanaka, H. Chihara, "Encyclopedic Dictionary of Chemistry", Tokyo-kagakudoujin, p. 702 (1994).