(昭和50年10月13日受理)

絹フィブロイン繊維に対する銅(II)の吸着挙動

信州大学繊維学部 清水 滉・上甲 恭平
坂口 育三
東京工業大学工学部 飯島 俊郎

ADSORPTION BEHAVIOR OF Cu(II) ON SILK FIBROIN FIBERS

By Fukashi Shimizu, Kyohei Iyoko, Ikuzo Sakaguchi
and Toshiro Iijima*

(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
Ueda, Nagano Prefecture)

* (Tokyo Institute of Technology, Department of Polymer Science,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo)

Adsorption of Cu(II) on the silk fibroin fibers was investigated in terms of the initial adsorption rate, the equilibrium state and the adsorption of Cu(II) on the silk fibroin fibers modified with acetic anhydride or dehydrate methanol. The following results were obtained:

1) The initial adsorption rates were somewhat different by external anions. The order of the adsorption rates were $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. The variation of the initial adsorption rates with the Cu(II) concentrations was obtained a straight line and its line was drawn through the origin at 80°C treatment. Consequently, the diffusion of the Cu(II) into fiber become rate determining stage. But a little surface adsorption was recognized at 40°C treatment.

2) The apparent activation energy of diffusion of initial adsorption was obtained the values of 5~7 Kcal/mol.

3) Adsorption isotherms were shown Langmuir type. From our examined results, it was suggested that the adsorption sites of the Cu(II) were the carboxyl end groups of the silk fibroin fiber in pH 3.75, but their sites was both the carboxyl and amino end groups of its fiber in pH 4.53.

4) The combine ratio between the silk fibroin fiber's end groups and the Cu(II) was recognized NH_2 2 : 1 Cu(II) and COOH 1 : 1 Cu(II) in pH 4.53 from the results of Cu(II) adsorption on the modified silk fibroin fibers.

(Received October 13, 1975)

1. 結 言

絹繊維に対する金属の吸着については、吸着の挙動よりも金属の吸着によるキレート結合の生成¹⁾、繰糸時の解舒不良²⁾、酸化分解による劣化促進^{3a)}、光劣化抑制⁴⁾など絹の物理・化学的性質への影響とか、媒染における加工条件の影響⁵⁾、直接染料の染着量への影響⁶⁾、スズ増量など加工面での研究が主であって、吸着機構についての研究は、高pH領域における金属アンミン錯体との反応⁷⁾のほかこれまであまり研究されていない。

著者のうち清水⁴⁾は、家蚕糸とエリ蚕糸に対する数種の金属の吸着挙動について報告したが、本報では絹フィブロイン繊維の等電点近くにおける銅(II)の吸着につ

いて検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 絹フィブロイン繊維と試薬

市販55d生糸を常法^{8b)}によってマルセルセッケンで精練したのち、エタノール30時間、エーテル20時間の抽出処理によって精製して用いた。練減率25.37%、灰分0.036%であった(この精製絹フィブロイン繊維を、以下単に絹糸と略す)。

試薬は市販特級品または精密分析用を用いた。

水はイオン交換水(比抵抗 $100 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上)を使用した。

2.2 アセチル化絹糸

絹糸を50倍量のピリジン-無水酢酸混液中で、常温で20~70時間処理し、アセチル化量が0.015, 0.073および0.11 meq/gのものを用いた。アセチル化量はKiseらの方法⁸⁾で求めた全アセチル化量から、Blackburnらの方法⁹⁾に準じて求めたO-アセチル化量を差引いた値であり、O-アセチル化量は0.002~0.007 meq/gであった。

2.3 エステル化絹糸

絹糸を羊毛のエステル化法¹⁰⁾に準じて、脱水メタノール中で塩酸を触媒として63~64℃で2~6時間処理し、エステル化量が0.028, 0.066および0.089 meq/gのものを用いた。エステル化量はAlexanderらの方法¹⁰⁾にしたがって求めた。

2.4 銅(II)の吸着方法

約0.25 gの絹糸を60℃で4時間真空乾燥して絶乾重量を求めたのち、35 mlの水を入れた100 ml容の三角フラスコに入れ、栓をして2日間室温で放置して十分に湿潤させる。緩衝剤として銅(II)塩と同じアニオンのカリウム塩の1.0 M溶液5 mlを加え、さらにpH調整のため同じアニオンの酸の 10^{-3} N液5 mlを加えたのち恒温槽に入れ、恒温に達してから三角フラスコを振とうしながら同じ温度の銅(II)塩溶液5 mlを速やかに加え、密栓して所定時間振とう処理する。のち、50 mlの冷水で2回洗い風乾した。銅(II)の吸着量は、乾燥後一定量を試験管にとり、60%過塩素酸と濃硝酸とで湿式分解して、原子吸光分析法で求めた。

なお、溶解度の関係で、カリウム塩のうち硫酸カリウムは0.5 M溶液を10 ml加え、過塩素酸カリウムは加えなかった。したがって湿潤処理用の水の量はその分だけ加減した。

吸着の平衡時間は、20℃では20時間、40℃で8時間、60℃で6時間、80℃で2時間であった。必要時間以上の処理は、高温においては絹糸を損傷するので、それぞれ20, 8, 6, 2時間を平衡時間として実験した。

また、銅(II)塩のうち過塩素酸銅は金属カチオンの結合に対して、アニオンの影響をほとんど無視しうとされているが¹¹⁾、本実験においては緩衝剤を使用しなかったため、過塩素酸銅を用いて行なった実験データは参考程度にとどめる。

3. 結果と考察

3.1 pHと吸着量の関係

酸の濃度および添加量を変えて、銅(II)塩溶液の初期pHと吸着量の関係を調べた結果を図1に示す。いずれもpHが3.0付近ではpHの変化による吸着量の変化はあまり大きくないが、pHが3.5以上ではわずかなpHの変

Fig. 1 Relation between amount of Cu(II) and initial pH.

Treated conditions:

Cu(II) conc.	5×10^{-4} M/l
K-salt conc.	1×10^{-1} M/l
(Cu(ClO ₄) ₂ : K-salt no contained)	
Liquor ratio	1 : 200
Temperature	40°C.
Treated time	4 hr.

○: Cu(NO₃)₂, □: CuCl₂, ●: Cu(ClO₄)₂, ■: CuSO₄

化で吸着量が大きく変る。そのため、pH 3.5 以上において吸着挙動を調べるためにはpHを規定する必要がある。

本実験の場合、初期pHと最終pHとの差は0.2~0.6の範囲内であった。処理中のpH変化が吸着量におよぼす影響をみるため、いろいろな緩衝液を用いて処理中のpH変化を調べた。そのなかで酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液が最も広いpH領域にわたってその変化が小さく、初期pHと最終pHとの差は0.10以下であった。

この緩衝液を用いた場合の初期pHと銅(II)吸着量の関係は、図2に示したように、銅(II)塩と同じアニオンのカリウム塩-酸緩衝液におけるよりも、同じpHでの吸着量はいくぶん高かった。アセテート緩衝液を用いると異種アニオンが混入し、外圏アニオンの影響を比較できないため、以下の実験では、外圏アニオンを銅(II)塩と同じにし、初期pHを同じにするように酸の濃度を変えて行なった。この場合、処理液中の酸の濃度を塩酸、硝酸では 1.0×10^{-4} N、硫酸では 3.0×10^{-4} N、過塩素酸では 4.0×10^{-5} Nとしたとき、18℃におけるpHは、銅(II)塩の濃度を $1.0 \sim 10.0 \times 10^{-4}$ Mの範囲内で変えても 3.75 ± 0.03 であった。

図1でもわかるように、同じpHでの銅(II)の吸着量は、外圏アニオンによって $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^- \cong \text{SO}_4^{2-}$ の序列であった。この序列は、最終pHで比較した場合も同じであった。

3.2 吸着の初速度と活性化エネルギー

Fig. 2 Adsorbed amount of Cu(II) from acetate buffer solution.

Treated condition:

Cu(NO₃)₂ conc. 5×10^{-4} M/l

Liquor ratio 1 : 200

Temperature 40 °C.

Treated time 4 hr.

銅(II)濃度を 5.0×10^{-4} M, カリウム塩濃度を 0.1 M, 酸の濃度を 3.1 に記したとおりにして, 20, 40, 60, 80 °C における銅(II)の絹糸に対する吸着量を, それぞれ 1, 2, 3, 4, 5, 10 分ごとに求め, 吸着量-時間曲線の立ち上りの接線から吸着の初速度を求めた。結果は表 1 に示したように, 外圏アニオンによって $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ の序列となった。この相違は, 外圏イオンを含めた水和イオンの構造の違いによるためと考えられる。

吸着初速度の Arrhenius プロットから求めた初期吸着におけるみかけの拡散の活性化エネルギーは, 表 2 に示したように $5 \sim 7$ kcal/mol であった。この活性化エネルギーを金属イオンの吸着の難易の目安と考えるならば, 絹糸に対しては現在他に報告がなされていないため比較できないが, 羊毛に対する水銀(II)の $6.8 \sim 9.6^{12)}$, 6.4 kcal/mol¹³⁾, カドミウム(II)の 5.1 kcal/mol¹³⁾, 毛髪に対するアルミニウム(III)の 11 kcal/mol¹⁴⁾ の値と比較して, 絹糸に対する銅(II)の吸着は, 羊毛に対する水銀(II), カドミウム(II)とほぼ同じ程度に吸着されやすいといえる。

銅(II)吸着の初速度と銅(II)濃度との関係は, 図 3 に示したように直線となった。80 °C の場合は原点をとり, 絹糸内への拡散が律速段階であることを示したが, 40 °C においてはわずかに表面吸着のあることを示した。

Table 1 Initial adsorption rates of Cu(II) on silk fibroin fiber ($\times 10^{-6}$ M g⁻¹ min⁻¹). Initial pH of treated solutions was 3.75 ± 0.03 at 18 °C.

Temp. °C	Cu(NO ₃) ₂	CuCl ₂	Cu(ClO ₄) ₂	CuSO ₄
20	5.35	3.47	1.79	1.35
40	9.53	6.18	3.17	3.09
60	16.04	10.17	5.30	6.05
80	24.60	15.85	8.58	11.86

Table 2 Apparent activation energy of diffusion of Cu(II) initial adsorption on silk fibroin fiber.

(Kcal/mol)			
Cu(NO ₃) ₂	CuCl ₂	Cu(ClO ₄) ₂	CuSO ₄
5.21	5.23	5.49	7.32

Fig. 3 Relation between initial adsorption rate and Cu(II) concentration.

これは銅(II)添加前の繊維の膨潤度の相違によるためと考えられる。

3.3 吸着の熱力学的パラメーター

pH 3.75 の銅塩溶液からの銅(II)の絹糸に対する平衡吸着の逆数プロットは図 4 のとおりである。これは吸着が Langmuir 型を示すもので, 牛血清アルブミンに対する銅(II)の結合についての Klotz らの式¹⁵⁾の ν を $[\text{Cu(II)}]_F$, $[I]$ を $[\text{Cu(II)}]_S$ で置きかえて, この式を適用すると

$$\frac{1}{[\text{Cu(II)}]_F} = \frac{1}{nK} \cdot \frac{1}{[\text{Cu(II)}]_S} + \frac{1}{n} \quad (1)$$

となる。ここで K は固有の結合定数であり, n は絹糸に結合しうる銅(II)の最大結合座席数である。

絹糸を F とし, 銅(II)との間の平衡を考えれば次のように示される。

Fig. 4 Reciprocal adsorption isotherms at 40°C in pH 3.75.

○: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, □: CuCl_2 , ●: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, ■: CuSO_4

一般に

K_i と K との関係は次式で示される。

$$K_i = \frac{n-(i-1)}{i} \cdot K \quad (6)$$

したがって、 $K_1 = nK$ の関係にある。ここで nK の値は、各温度についての吸着等温線の逆数プロットの直線の勾配から求められるから、 K_1 が得られる。この K_1 から吸着にともなう熱力学的パラメーターは、次の式から求めることができる。

$$\Delta G = -RT \ln K_1 = -RT \ln nK \quad (7)$$

$$\Delta H = -R \frac{d \ln nK}{d(1/T)} \quad (8)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (9)$$

これによって得られた数値を表 3 に示した。

Klotz ら¹⁰⁾ は、牛血清アルブミンに対する銅(II)の結合に対して、各平衡段階での自由エネルギー、エントロピー、エンタルピーの変化 (ΔF° , ΔS° , ΔH°) として、すでに結合しているイオンの静電的な反発効果を補正し、 $i=1$ のとき、 $\Delta F^\circ(25^\circ\text{C}) = -5,908 \text{ cal/mol}$, $\Delta S^\circ =$

Table 3 Thermodynamics of Cu(II) adsorption on silk fibroin fiber (pH=3.75±0.03).

($\Delta S = \text{at } 40^\circ\text{C}$)

	Temp. °C	nK	$-\Delta G$ (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol/deg)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	20	11.82	1.44	1.25	8.7
	40	10.44	1.46		
	60	9.08	1.46		
	80	8.22	1.48		
CuCl_2	20	14.80	1.57	1.33	9.3
	40	12.88	1.59		
	60	11.34	1.61		
	80	10.13	1.62		
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	20	25.02	1.87	1.45	10.7
	40	21.50	1.91		
	60	18.81	1.94		
	80	16.48	1.97		
CuSO_4	20	35.90	2.09	1.78	12.4
	40	29.52	2.11		
	60	24.83	2.13		
	80	21.38	2.15		

$29.2 \text{ cal/mol/deg.}$, $\Delta H^\circ = 2,780 \text{ cal/mol}$ の値を出している。絹糸に対する銅(II)の吸着反応における値はいずれもこの値よりも小さいが、反応は同じように吸熱反応であり、結合にあたっての自由エネルギー変化のなかでエントロピー項が大きな寄与をしていること、すなわち、エントロピーの相当大きな増加がなければ結合が起らないことが認められた。

また ΔS が正であることは、繊維の吸着座席に配向していた水分子や、銅(II)イオンのまわりに配向していた水分子が、吸着が進むにつれて放たれるためであると考えられる。

3.4 銅(II)の吸着座席

pH 3.75 における銅(II)の吸着は、外圏アニオンにほとんど関係なく、図 4 に示したように逆数 Langmuir プロットが直線となり、吸着座席は 1 つとみられる。絹糸は、この pH 域では、

のように解離しており、羊毛の場合¹¹⁾と同じように、末端カルボキシル基が銅(II)の吸着座席となる。図 4 の直線の外そうによって求めた $[\text{Cu}(\text{II})]_\infty$ における吸着座席数は 0.085 meq/g となり、理論的に求められている絹糸の末端カルボキシル基の全量 0.29 meq/g の約 $1/3$ 量である。このことは、絹糸の物理的構造のために、末端カルボキシル基の大半は銅(II)の吸着座席として利用できないためと考えられる。

また、Scatchard の式¹⁰⁾

$$\frac{r}{[I]} = Kn - Kr \quad (10)$$

における r , $[I]$ をそれぞれ $[Cu(II)]_F$, $[Cu(II)]_S$ におきかえた図4のScatchardプロットの結果から $n = 0.0435 \text{ mM} = 0.087 \text{ meq/g}$ が得られ, 逆数Langmuirプロットから求めた値とよい一致が認められた。このことから, 銅(II)の吸着座席は1つであることが裏付けされた。

絹フィブロインの等電点は $\text{pH } 3.8 \sim 3.9^{17)}$ であり, これより高い $\text{pH } 4.53$ における銅(II)の逆数Langmuirプロットは図5のように2つの直線となり, Scatchardプロットは曲線となった。これは銅(II)の吸着座席が末端カルボキシル基ばかりでなく, 末端アミノ基やイミノ基も吸着座席となり, 吸着量が多くなるにつれてすでに吸着されている銅(II)イオンが, 次に近づいてくる銅(II)イオンを静電的に反発する効果も現れてくることを示唆するものである。吸着座席として末端アミノ基・イミノ基(以下単に末端アミノ基と略す)が考えられることは, 3.5で考察するように, 末端基の化学修飾による銅(II)の吸着量の変化からも説明できる。

3.5 絹糸の末端基の化学修飾による銅(II)吸着の変化

絹糸の末端アミノ基をアセチル化したり, カルボキシル基をエステル化した場合, 銅(II)の吸着量は図6に示したように減少する。これは末端基が修飾されたために銅(II)の吸着座席を失うためである。

$\text{pH } 3.75$ においてははっきり認められなかったが, 修飾した量と銅(II)吸着量の関係を, $\text{pH } 4.53$ において調べた結果を図7に示した。図の直線の勾配から, 銅(II)

Fig. 5 Reciprocal adsorption isotherm at 40°C in $\text{pH } 4.53$.

Fig. 6 Adsorption isotherms of modified silk fibroin fibers at 40°C for 8 hr in $\text{pH } 4.53$.

- : Original silk fibroin fiber.
- : Acetylated silk fibroin fiber (acetyl value 0.11 meq/g)
- : Esterified silk fibroin fiber (ester value 0.089 meq/g)

Fig. 7 Relation between Cu(II) adsorbed amount and modified amount of end groups of silk fibroin fiber in $\text{pH } 4.53$.

Treated conditions:

$\text{Cu(NO}_3)_2$	$1 \times 10^{-3} \text{ M/l}$
KNO_3	$1 \times 10^{-1} \text{ M/l}$
Liquor ratio	1 : 200
Temperature	40°C .
Treated time	8 hr.

- : Acetylated silk fibroin fibers.
- : Esterified silk fibroin fibers.

1 当量の吸着量の減少はアミノ基の 3.6 当量の, またカルボキシル基の 2.17 当量の封鎖量に相当することがわかり, このことから, ほぼ NH_2 2 : 1 Cu(II) , COOH 1 : 1 Cu(II) の関係が認められた。

5. 結 論

絹フィブロイン繊維に対する銅(II)の吸着について, 次のことが明らかになった。

- 1) 同じ pH 水溶液における吸着の初速度は, 外圍 7

ニオンによって $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ の順序となり、初期吸着のみかけの拡散の活性化エネルギーは、5~7 kcal/molであった。

2) 吸着は繊維内部への拡散が律速となるが、処理温度が低い場合には、わずかではあるが表面吸着も起る。この表面吸着は繊維の膨潤が小さいために起るものと考えられる。

3) pH 3.75 においては、銅(II)の吸着は絹フィブロイン繊維中の末端カルボキシル基になされるが、末端カルボキシル基の約1/3量がその吸着座席として利用されるにすぎない。

pH 4.53 においては、末端アミノ基も銅(II)の吸着座席となり、このpHでは、1個のカルボキシル基と2個のアミノ基に対して、1個の銅(II)が配位した形をとると考えられる。

4) 吸着は吸熱反応であり、エントロピーの大きな増加を必要とする反応である。

付記：本研究の一部は、昭和49年度文部省科学研究費補助金(一般研究)により行なった。

文 献

1) 北条舒正・尾崎行也；織学誌，**13**，106 (1957)

- 2) 北村愛夫；日蚕雑，**29**，525 (1960)
3a) 清水正徳・福田紀文・桐村二郎；「蛋白質化学(5)」(赤堀・水島編)，共立出版，p.365 (1957)
3b) 同 上；p.331
4) 清水 澁・会田源作；織学誌，**26**，316 (1970)，**27**，182 (1971)
5) 菱山衡平・関口春雄；工化，**35**，361 (1932)
6) 西田健三；織学誌，**8**，404 (1952)
7) 北条舒正・白井汪芳・矢島照美・仲村安善；織学誌，**27**，73 (1971)
8) M. A. Kise, E. L. Carr; *Textile Res.*, **7**, 103 (1936)
9) S. Blackburn, H. Phillips; *Biochem. J.*, **38**, 171 (1944)
10) P. Alexander, D. Carter, C. Earland, O. E. Ford; *Biochem. J.*, **48**, 629 (1951)
11) S. Kokot, M. Feughelman, R. M. Golding; *Textile Res. J.*, **42**, 704 (1972)
12) 北条舒正；織学誌，**15**，197 (1959)
13) 近土 隆ら；山形大工学部繊維製造研究施設報告，**9**，7 (1973)
14) W. S. Tolgyesi, E. M. Cottington; *Appl. Poly. Symp.*, No. 18, 735 (1971)
15) I. M. Klotz, H. G. Carme; *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 939 (1948)
16) 宇井信生；「蛋白質化学(2)」(水島・赤堀編)，共出版，p.324 (1954)
17) 金丸 競；「絹糸の構造」(伊藤武男監修)，千曲会出版部，p.218 (1957)