(昭和53年3月2日受理)

絹に対する酸性染料の染着等温曲線*

農林水産省蚕糸試験場 加藤 弘

THE ADSORPTION ISOTHERMS OF ACID DYES FOR SILK*

By Hiroshi Kato

(Sericultural Experiment Station, Agriculture and Forestry Ministry,
Wada, Suginami-ku, Tokyo)

Adsorption isotherms of eight acid dyes by silk were obtained under pH 3.5. It was found that the isotherms are well reproduced as superpositions of a Langmuir type and a partition isotherm;

$$(D)_\phi = \frac{k(S)_\phi(D)_a}{1 + k(D)_a} + K(D)_a$$

where $(D)_\phi$ and $(D)_a$ are the concentrations of dye in silk and in the dye bath, respectively, $(S)_\phi$ is the saturation value for the Langmuir type adsorption and k and K are the affinity constants.

The reduction of the tensile strength and the elongation was found for the silk dyed with C. I. Acid Red 88 to the highest dye adsorption and was unchanged after discharging. Structural modification of silk fiber may be caused by the dyeing.

(Received March 2, 1978)

1. 緒 言

羊毛やナイロンへの酸性染料の染着には、イオン結合と非イオニックな結合とが存在することが知られている^{1~6)}。

絹については、Skinnerら⁷⁾がSolway Blue BSを用いて85℃、pH 1.6で染色したときの染着等温曲線を求め、高濃度のときにはLangmuirの吸着式に適應するが、低濃度ではうまく適應しないし、これは染着機構が単なるイオン結合よりも複雑であるためと報告している。また、皆川⁸⁾は脱アミノ化処理した絹への酸性染料の染着率を調べた結果、pHが4~7の領域では未処理絹に比し著しく染着量が低下するが、pH 1~3の強酸性域においては、大きな低下は見られなく、これはペプチド結合部に新たな染着活性点が形成されたためであろうと報告している。このように絹でも羊毛やナイロンと同様に、

イオン結合以外による吸着も存在すると推測される。しかし、絹についての研究の多くは羊毛やナイロンとの比較において行われているにすぎず、必ずしも絹の染着機構については充分明らかであるとはいえない。

本報では、染浴中のpHを一定に保った状態での酸性染料の染着等温曲線を求めることによって、絹の染着機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

使用した試料および精練条件、調整方法は前報⁹⁾と同じである。ただし、強伸度および脱色実験に用いた試料は当場絹繊維部機織研究室より提供を受けたもので、品種、調整方法を異にする織度171.5 d、撚数150回/mの精練絹糸である。

2.2 使用染料

使用した染料は比較的低分子量の8種類の酸性染料である。染料の精製はA. Orange 7, A. Food Yellow 3,

*この報文を「絹の染色性に関する研究(第3報), Studies on the dyeing property of silk (Part 3)」とする。

A. Red 85 は市販品を水およびエチルアルコールから再結晶しておこなった。また A. Red 88 と A. Red 73 は市販品を食塩で、A. Green 25, A. Red 27, A. Orange 10 は市販品を酢酸ナトリウムでそれぞれ塩析しておこなった。得られた染料はペーパークロマトグラフィにより不純色素の存在しないことを確認した。

2.3 染色方法

精秤した試料 0.1 g (無水量換算) を塩酸にて pH 3.50 に調整した染浴量 100 ml 中に入れ温度 60°C で 17 時間染色した。染浴中の pH 調整は予備実験から 1/10 N HCl の添加量を決定しておいて染色の経過とともに逐次添加しておこなった。さらに 3.5 時間後に染浴中の一部の液をとって pH を測定し、1/50 N HCl で微調整をおこなった。この方法による pH の変動は 3.50 ± 0.07 で、pH 調整に要した HCl 溶液は最大 0.4 ml であった。染着量は一定量の 25~75% ピリジン溶液で染料を脱色し、その吸光度を測定して求めた。吸光度は比色計 Spectronic 20 (島津製作所製)、pH はデジタル pH メータ (東亜電波工業 K.K. 製 HM-20 B 型) でそれぞれ測定した。

2.4 染色絹の強伸度測定

2.3 の方法で染色後テンシロン引張り試験機 (東洋ボールドウィン製 UTM-I 型) および積分計 (AIC-B 型) を用い 20°C, 65% RH の温湿度条件下で染色絹の強伸度測定をおこなった。測定条件は糸長 25 cm, 引張り速度 150 mm/min, フルスケールの荷重値 1 kg である。測定は 60 回おこない、その平均値で表わした。なお切断までの仕事量はつぎの式より求めた¹⁰⁾。

$$E = \frac{X}{6000} \times L \times S$$

ただし、E: 仕事量

X: 積分計の読み

L: フルスケールの荷重値

S: 引張り速度

2.5 染色絹の脱色実験

A. Red 88 で染色した絹糸を浴比 1:100 温度 60°C の 0.05 N 硫酸ナトリウム溶液中に 17 時間浸せし、振とう装置でよくかきまぜながら脱色をおこなった。脱色量は脱色液を直接比色定量し、無水絹糸 1 g 当たりのグラム当量数で表示した。

2.6 脱アミノ絹の調整および脱アミノ絹への塩酸と染料の吸着量測定

脱アミノ絹の調整は、絹糸の 30 倍量に相当する 3% 酢酸溶液に当量の亜硝酸ナトリウムを加えた冷水溶液中 (5°C 以下) に、1, 2, 5 および 24 時間それぞれ浸せき処理したのち、純水でよく洗浄し乾燥した。

脱アミノ絹への塩酸の吸着は浴比 1:100 温度 60°C 濃

度 0.0316 N 塩酸溶液中に 17 時間浸せきしておこなった。吸着量は浸せき前後の塩酸の濃度を水酸化ナトリウムにて室温で滴定して求めた。また脱アミノ絹への染料の吸着は 2.3 の染色方法によって、染料濃度 100×10^{-5} eq/l と 1000×10^{-5} eq/l の 2 水準でおこなった。

3. 実験結果および考察

絹に対する酸性染料の染着等温曲線を図 1 に示す。いずれの染料についても染浴濃度が 50×10^{-5} eq/l 付近までは急激に染着量が増大している。しかし、約 100×10^{-5} eq/l 以上になると A. Orange 10, A. Food Yellow 3, A. Red 27, A. Orange 7 の染着量の増加はごくわずかとなり 500×10^{-5} eq/l 付近ではほとんど一定に達する。これに対して A. Red 88, A. Red 73, A. Red 85, A. Green 25 は染浴濃度が約 100×10^{-5} eq/l 以上になると染浴濃度とともに染着量はほとんど直線的に増加している。

Fig. 1. Adsorption isotherms of acid dyes for silk at 60°C, pH 3.5.

これらの染着等温曲線を、O. Glenz と W. Beckman¹¹⁾ がドラロンに対するカチオン染料の染着等温曲線に適用した (1) 式^{4~6, 12)} によって解析してみる。

$$(D)_{\phi} = \frac{k(S)_{\phi}(D)_{\phi}}{1 + k(D)_{\phi}} + K(D)_{\phi} \quad (1)$$

ただし、(D)_φ: 吸着量

(D)_φ: 平衡時の染浴濃度

(S)_φ: 飽和吸着量

K, k: 定数

最小 2 乗法により (1) 式の (S)_φ, k, K の値を求める と表 1 のようになる。A. Red 88 について (1) 式からの

Table 1. Values of inorganic nature divided by organic nature and of $(S)_\phi$, k , K calculated after Equation (1).

Dye	Inorganic nature Organic nature value	Equation (1)			$\frac{k}{K}$
		$(S)_\phi$	k	K	
A. Orange 7	3.0	14.9	0.048	0.0024	19.8
A. Red 88	2.5	33.8	0.024	0.0057	4.3
A. Food Yellow 3	5.3	10.6	0.056	0.0014	40.2
A. Orange 10	5.3	10.5	0.046	0.0019	24.0
A. Red 73	4.0	30.4	0.034	0.0023	14.7
A. Red 27	6.3	14.2	0.064	0.0002	322.0
A. Green 25	3.4	20.1	0.052	0.0026	19.8
A. Red 85	2.6	20.2	0.094	0.0055	17.1

Fig. 2. Goodness of fit of Langmuir's equation and Equation (1) for adsorption isotherms.

期待値をプロットすると、図2に示すように染浴濃度が約 100×10^{-5} eq/l以下の濃度では、かえってLangmuirの吸着式より実測値との差は拡大するが、染浴濃度が高濃度になるとほとんど一致し全体の適合性も向上する。このような傾向は他の染料についても同様であった。したがって絹に対する酸性染料の染着等温曲線は近似的には(1)式で表わせると考えられる。

(1)式の k と K はそれぞれLangmuir型と分配型の吸着の強さを表わすパラメータであると考えられる。そこで、 k/K の値と染料の無機性/有機性の値¹³⁾との関係を調べた。本実験で用いた染料の無機性/有機性の値は大きな変化がないため多少の不確さを含むが、表1に示すように染料の無機性/有機性の値が小さくなると、 K は増大し、 k/K の値は減少する傾向が見られる。疎水性の強い染料になるにつれて、Langmuir型吸着のほかに、

分配型吸着も増大すると考えられる。

また、 $(S)_\phi$ はLangmuir型吸着の飽和値を示す。A. Red 88とA. Red 73以外の $(S)_\phi$ は塩酸の飽和値⁹⁾と近似あるいはそれより若干小さい値であるのに対して、A. Red 88とA. Red 73はそれぞれ1.7と1.5倍当量の $(S)_\phi$ を示した。

図3は脱アミノ化処理した絹に対する染料と塩酸の吸着量を調べたものである。いずれの場合も比例関係が認められ、直線の傾斜は、A. Red 88では約1.90、A. Red 27では約1.15である。

A. Red 27の場合はほとんど塩酸と当量関係であるのに対して、A. Red 88は塩酸よりも大きな吸着量になることがわかる。また、絹の等電点(pH 3.8~3.9付近¹⁴⁾)以上の高いpH染浴で染色をおこなっても、図4のようにA. Red 88は塩酸の飽和値より大きな吸着量を示す。これらからも、A. Red 88の場合アミノ基によるイオン結合のほかに、染着等温曲線で分配型を示す水素結合や無極性ファンデルワールスカなどによる非イオンの結合も存在すると考えられる。

つぎに、A. Red 88で染色した絹について強伸度と脱色実験をおこなった¹⁵⁾。表2に示すように染色がすすむと強度、伸度、仕事量はともに未染色絹に比べ若干変化しているが、A. Red 88で染色した染着量 $29.1 \sim 34.5 \times 10^{-5}$ eq/gの絹では著しく低下した。一方、硫酸ナトリウム浴中で脱色をおこなうと図5のように脱色量に多少

Fig. 3. Adsorption relation between acid dyes and HCl for deaminated silk.

Fig. 4. Adsorption isotherms of acid dyes for silk at higher pH dye bath than isoelectric point of silk.

Fig. 5. Dye discharged amount in 0.05 N Na_2SO_4 at 60°C for silk dyed by A. Red 88.

Table 2. Changes in the breaking strength, elongation and energy of silk yarn caused by discharging.

Sample	before discharging				after discharging			
	Dye adsorbed ($\times 10^{-6}$ eq/g)	Strength (g/d)	Elongation (%)	Energy (mm·g/d)	Dye adsorbed ($\times 10^{-6}$ eq/g)	Strength (g/d)	Elongation (%)	Energy (mm·g/d)
undyed	—	4.10	19.3	129	—	4.10	18.9	126
dyed by A.Red 88	13.8	3.89	17.0	109	12.1	3.60	15.0	89
"	25.4	3.85	17.2	110	21.6	3.72	16.3	99
"	29.1	3.71	16.6	103	22.5	3.65	16.4	97
"	34.5	3.05	12.0	61	24.2	3.03	12.3	60
dyed by A.Red 27	8.1	3.90	18.9	122	0.2	3.83	19.2	119
"	12.8	3.84	18.5	116	2.9	3.78	17.7	108

変曲する部分も認められるが、脱色処理絹の強度、伸度、仕事量にはほとんど影響が見られなかった。これらの強度などの結果は、一概に染着量の増加あるいはイオン結合以外の吸着量の増加によるよりも、繊維の内部微細構造などの変化に起因している影響の方が大きいと思われる。しかし、ここでは約 29×10^{-6} eq/g 以上の染着量の絹繊維においては、強伸度に変化が生ずることを指摘しておきたい。

付記：本研究に対してご助言、ご校閲をいただいた当場絹繊維部栗林謙三染色研究室長、本多寛製品研究室長および試料を提供していただいた機織研究室の方々に感

謝いたします。

文 献

- 1) 黒木宣彦；「染色理論化学」，横書店，p. 298 (1973)
- 2) 飯島俊郎，関戸 実；織学誌，**15**，911 (1959)
- 3) 古下昭雄，下山孝敏；織学誌，**19**，369 (1963)
- 4) 唐沢幹雄，関戸 実，飯島俊郎；織学誌，**21**，327 (1965)
- 5) 唐沢幹雄，関戸 実，丁子敬子；織学誌，**26**，389 (1970)
- 6) 高沢弘明，黒木宣彦，片山 明；織学誌，**24**，430

- (1968)
- 7) B. G. Skinner, T. Vickerstaff; *Am. Dyest. Rep.*, **34**, 435 (1945)
- 8) 皆川 基; 大阪市立大学家政学部紀要, **19**, 49 (1972)
- 9) 加藤 弘; 織学誌, **31**, T-239 (1975)
- 10) 「積分計 (MODEL, AIC-B)」取扱説明書; 株式会社東洋ボールドウィン, 5 (1973)
- 11) Ö. Glenz, W. Beckman; *Melliand Textilber.*, **38**, 296 (1957)
- 12) 藤野清久, 藤本典秀; 織学誌, **15**, 138 (1959)
- 13) 藤田 穆; 化学の領域, **11**, 719 (1957)
- 14) 金丸 競; 「絹糸の構造」(伊藤武男監修), 千曲会出版部, p. 211-225 (1957)
- 15) T. Vickerstaff; "The Physical Chemistry of Dyeing" 2nd ed. Oliver and London (1954)
- 高島直一, 生源寺治雄, 根本嘉郎共訳; 「染色の物理化学」, 丸善, p. 368-370, p. 432-436 (1966)

昭和 54 年 2 月号 (Vol. 35-No. 2) 予告

報 文

〔一般報文〕

- ヨウ素脱着条件によるヨウ素処理 γ 形ナイロン6フィラメントの構造変化 …… 小西 孝・丹生由幸・黒川昌孝
湿, 乾熱処理及び疲労によるケブラータイヤコードの性能変化
…………… 福原節雄・鈴木康雄 桑山長三・勝島憲治・町田守久
水可逆性マイクロリンプを有するポリノジック繊維について …… 河合 厚・小田孝則
A Consideration of the Morphology of the Natural Cellulose Molecular Chains: Akira Kai
電子線を用いるビニルフォスフォネートオリゴマーのグラフト重合による
ポリエチレンテレフタレート布の難燃化 …… 梶 加名子・大倉 啓・岡田紀夫

〔技術報文〕

- 末端アミノ基含量を異にするナイロン6繊維の染料拡散について …… 高沢弘明・片山 明・黒木宣彦

織 維 と 工 業

- 〔レター欄〕 染料を資化する微生物を探し求めて …… 矢留智津子
〔展 望〕 転写捺染技術の応用 …… 工藤要一・吉田浩一
〔展 望〕 絹鳴り機構について …… 諸岡英雄
〔レポート〕 第7回国際液晶会議の印象 …… 竹田政民

編集担当理事: 清水二郎・池田佐喜男, 編集主任: 青木武久

昭和 54 年 1 月 5 日印刷 昭和 54 年 1 月 10 日発行 定価 1,200 円 送料 45 円

編集兼発行人	東京都品川区上大崎 3-3-9-208 号	鈴木 健 一
印刷所	東京都豊島区北大塚 1-16-6	技研プリント株式会社
印刷者	東京都豊島区北大塚 1-16-6	大庭 修 敬
発行者	東京都品川区上大崎 3-3-9-208 号 (〒141)	

社団法人 織 維 学 会 電 話 (03) 441-5627 番

振替口座 東京 4-82890 番・取引銀行 三井銀行目黒支店