

スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究 V

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	加古, 武 片山, 明 黒木, 宣彦
巻/号	48巻4号
掲載ページ	p. 291-294
発行年月	1979年8月

スチレングラフト絹繊維の染色性に関する研究

V. 塩基性染料に対する染色性

加古 武¹⁾・片山 明²⁾・黒木 宣彦³⁾

- 1) 姫路市・姫路短期大学 (〒 670)
- 2) 京都市・京都女子大学家政学部 (〒 605)
- 3) 堺市・大阪府立大学工学部 (〒 591)

(1978年11月16日受理)

著者らは、さき分散染料(加古ら, 1977) 直接染料(加古ら, 1977)および酸性染料(加古ら, 1978)によるスチレングラフト絹繊維の染色性を主として平衡論的立場から検討し, グラフトに伴う染色性の変化について論ずるとともに, 絹繊維中のグラフトスチレンポリマーの存在状態について考察を行った。

本研究は, 前報(加古ら, 1977, 1978)までの一連の研究の一環として行ったもので, スチレングラフト絹繊維の塩基性染料に対する染色性を平衡論の立場から検討し, 前報までの結果をふまえて若干の考察を行った。

材料と方法

染色試料としては, 精練絹(加古ら, 1977)およびスチレングラフト絹繊維(3.7, 7.2, 13.8, 21.6%, 加古ら, 1977)を, 染料としては, メチレンブルー(C.I. Basic Blue 9, 試薬特級)を用いた。

染色方法は, 所定の濃度の染料溶液を, MCLLV-AINE 緩衝溶液を用いて染浴 pH を調整して, 染色温度 70°, 80° および 90°C, 浴比 1:1000 の条件下に染色平衡に達するまで(各々30, 24, 20時間)染色し, 染色後染浴染料濃度を島津製スペクトロニック 20A を用いて定量し, 計算によって染着量を求めた。

結果と考察

1. グラフト率と染着量

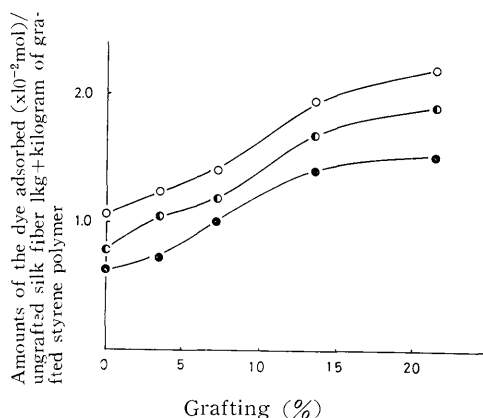


Fig. 1 Relation between the amount of methylene blue adsorbed and the grafting percentage of the fiber

Dye concentration : 6.25×10^{-5} mol/l ○ : 70°C, 30hrs
Liquor ratio : 1:1000 ◐ : 80°C, 24hrs
pH : 5.12 ● : 90°C, 20hrs

初期染浴染料濃度を 6.25×10^{-5} mol/l, 染浴 pH を緩衝溶液を用いて 5.12 と一定にした場合の, スチレングラフト絹繊維のグラフト率とメチレンブルーの染着量との関係を, 70°, 80° および 90°C において決定した。結果を Fig. 1 に示す。

なお, Fig. 1 中のグラフト絹繊維に対するメチレンブルーの染着量はすべて絹繊維 1 kg + スチレンポリマー重量に換算して表わした。以下同様に表示することとする。Fig. 1 から明らかのように, いずれの染色温度においても, グラフト率の増加とともに

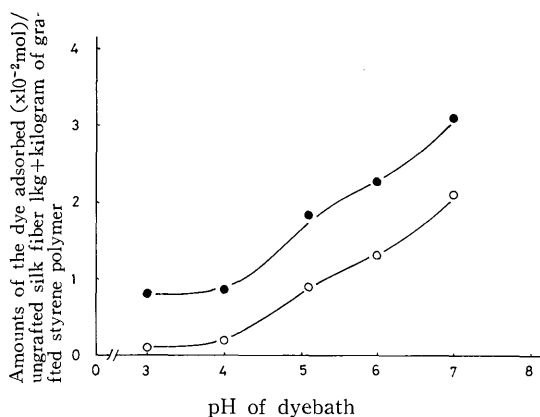


Fig. 2 Relation between the amount of methylene blue adsorbed on silk and styrene grafted silk fiber and pH of dyebath

Dye concentration : 6.25×10^{-5} mol/l Time : 24hrs
Liquor ratio : 1:1000 ○ : 0%
Temperature : 80°C ● : 21.6%

メチレンブルーの染着量はしだいに増大する傾向を示している。

一方、今丸ら (1972) および生稲ら (1977) は、グラフト率の増加とともに染着量はむしろ減少することを報告しており、本報の結果と一致しない。このような不一致の原因としては、今丸ら (1972)、生稲ら (1977) は染着量をスチレングラフト絹繊維単位重量当りで表示しているため、本報の表示法とは異なること、および今丸ら (1972)、生稲ら (1977) は染浴 pH の調整に緩衝溶液を用いていないため平衡時の染浴 pH が試料によって異なる可能性のあること、の二つが考えられる。

2. 初期染浴染料濃度一定条件下における染着量と染浴 pH との関係

初期染浴染料濃度を一定 (6.25×10^{-5} mol/l) とし、染浴 pH を緩衝溶液を用いて 3~7 の範囲に調整し、精練絹およびスチレングラフト絹繊維 (グラフト率 21.6%) に対するメチレンブルーの染着量と染浴 pH との関係を 80°C において決定した。結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 から明らかなように、測定した全染浴 pH 範囲にわたってグラフト絹繊維に対する染着量は、精練絹に対するそれと比べてつねに大きい。また、精練絹およびスチレングラフト絹繊維に対するメチレンブルーの染着量は強く染浴 pH に依存し、染浴

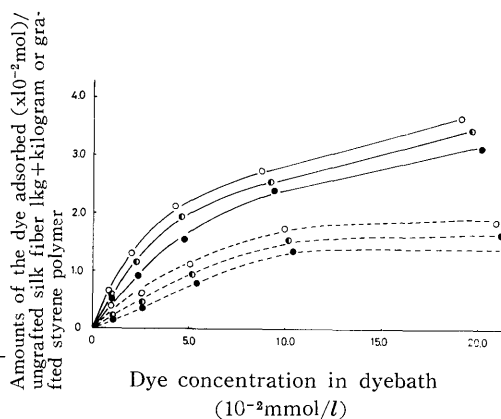


Fig. 3 Adsorption isotherms of methylene blue on silk and 21.6% styrene grafted silk fibers at various temperatures

Liquor ratio : 1:1000 ○ : 70°C, 30hrs
pH : 5.12 — : 21.6% ● : 80°C, 24hrs
● : 90°C, 20hrs

pH が高くなるにつれて急激に増大する。

精練絹に対する塩基性染料の染着機構は、一般に繊維中のカルボン酸アニオンを座席とする染料カチオンの造塩結合と理解されているが、上の結果はグラフト絹繊維の染着にも同様な機構が存在することを示唆している。

3. 染浴 pH 一定条件下における等温染着曲線

緩衝溶液を用いて染浴 pH を 5.12 と一定にし、メチレンブルーの精練絹およびスチレングラフト絹繊維 (21.6%) に対する等温染着曲線を 70°, 80° および 90°C において決定した。結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 から明らかなように、グラフト絹繊維に対する染着量は精練絹に対するそれと比べて、測定した全染浴染料濃度範囲にわたってつねに大きい。一方、等温染着曲線の型を比較すると、精練絹に対するそれはラングミュア型で近似されるのに対し、グラフト絹繊維に対するそれはラングミュア型十分配型で近似される。すなわち、精練絹をスチレングラフトすることにより、等温染着曲線には新たに直線部分が現われる。このことは、グラフト絹繊維に対するメチレンブルーの染着機構には、精練絹と同様な造塩結合以外に、その等温染着曲線が直線で近似されるような機構が関与していることを示唆する。

著者らは前報 (加古ら, 1977) において、直接染

料がグラフト絹繊維に染着する場合、グラフト率が増すとともに染着量が大きくなることを指摘し、その理由として直接染料疎水部とスチレンポリマー鎖間との相互作用を推定した。

メチレンブルーの場合も、染料カチオンがスチレンポリマー鎖と相互作用し、スチレンポリマー部分に染着が起こるものと考えられる。この場合、等温染着曲線はフロイドリッヒ型となることが予想されるが、Fig. 3 の直線部分はフロイドリッヒ型曲線の一部と解すべきであろう。なお、グラフトによって絹そのものの染色性が変化し、等温染着曲線に直線部分が現われることも考えられるが、ここでは絹の染色性に変化はないものとして考察した。

つぎに、造塩結合機構に基づく染着がグラフトすることによってどのように変化するかについて考察する。

いま、GLENZ・BECKMANN (1957) の例にならい Fig. 3 の等温染着曲線をラングミュア型と分配型（厳密にはフロイドリッヒ型であるが）との線型結合で近似できるものとし、次式で近似する。

$$D_F = \frac{S \cdot D_s}{\beta + D_s} + \alpha D_s \dots\dots\dots(1)$$

ただし、Sは飽和染着量、 α および β は定数、 D_F , D_s はそれぞれ繊維中および染浴中の染料濃度

(1)式により、Fig. 3 のスチレングラフト絹繊維に対する等温染着曲線を計算によってラングミュア部分と直線部分とに分解し、そのラングミュア部分を Fig. 4 に示した。なお、図中には比較のため精練絹に対する等温染着曲線を再掲した。

Fig. 4 から明らかなように、造塩結合機構に基づく染着は、精練絹をスチレングラフトすることによって増大する。その理由として考えられるのは、1), 等電点が酸性側にずれること、2), 負の ζ ポテンシャルが大となることである。

著者らは前報(加古ら, 1978)において、精練絹をスチレングラフトすると塩酸の親和力がしだいに小なることを指摘し、その理由として膨潤度の低下に伴い正の荷電間の反撥がより大となり、繊維中のカルボン酸の解離定数が大なることをあげた。

いま、スチレングラフトすることによって、絹繊維中のカルボン酸の解離定数が大となるとすれば、同一染浴 pH において繊維中に存在するカルボン酸アニオンの数はグラフトすることによってより大と

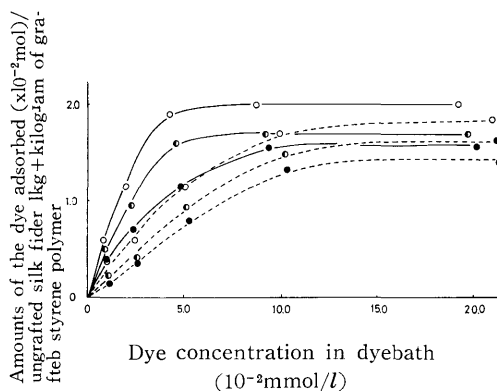


Fig. 4 Calculated LANGMUIR isotherms on 21.6% grafted silk fibers at various temperatures
Liquor ratio: 1:1000 0% ○: 70°C, 30hrs
pH: 5:12 —: 21.6% ●: 80°C, 24hrs
●: 90°C, 20hrs

なる。したがって、カルボン酸アニオンを染着座席とする造塩結合機構に基づく染着は、グラフトすることによって増大する。一方北村 (1970) は、絹繊維の ζ -ポテンシャルとスチレングラフト率との関係について検討し、グラフト率60%前後まではグラフト化の進行とともに ζ -ポテンシャルはその負の値がしだいに大なることを報告している。

本報の場合、メチレンブルーの染着量は残浴比色によって求めているため、 ζ -ポテンシャルの負の値が増すにつれて染着量も大なることが予想される。しかし本報の染着実験はすべて緩衝溶液を用いており、染浴中電解質濃度 (0.2 モル) が比較的高い条件下に行なわれているので、 ζ -ポテンシャルの効果は主たる原因ではないと思われる。

摘 要

精練絹およびスチレングラフト絹繊維に対するメチレンブルーの平衡染着量について検討した結果、染着量はグラフト率の増加ともない増大することを明らかにした。また、染着量増大の理由は、1), グラフトスチレンポリマー部分への染料カチオンの染着、2), グラフトによる繊維中のカルボン酸の解離定数の増大に伴う造塩結合機構によるものと推定した。

文 献

- GLENZ, O. and W. BECKMANN (1957) : *Melliand Textilber*, 38, 296, 783.
- 生稻雄成・船野照子(1977) : 糸検報, (31), 41~49.
- 今丸 眞・渡辺忠雄・阿久根 了(1972) : 日蚕雑, 41, 202~208.
- 加古 武・片山 明・黒木宣彦(1977 a) : 日蚕雑, 46, 103~107.
- 加古 武・片山 明・黒木宣彦(1977 b) : 日蚕雑, 46, 108~112.
- 加古 武・片山 明・黒木宣彦 (1978) : 日蚕雑, 47, 166~170.
- 北村愛夫(1970) : 日蚕雑, 39, 429~436.

Summary

Studies on dyeing properties of styrene grafted silk fiber
V. Dyeing properties to basic dyes

By

Takeshi KAKO*, Akira KATAYAMA** and Nobuhiko KUROKI***

The adsorption isotherms of methylene blue on silk and various styrene grafted silk fibers were determined at 70°, 80° and 90°C. The amount of the dye adsorbed increased with an increase in the grafting percentage of the fiber.

The adsorption isotherm on the grafted fibers was divided into two parts, LANGMUIR and NERNST isotherms, by calculation.

The NERNST isotherm was assumed to be based on the adsorption of the dye cation on the grafted styrene polymer and the LANGMUIR isotherm on the adsorption of the dye cation on the dyeing sites, carboxylic acid anions in the fibers. The LANGMUIR isotherm on the grafted fibers was larger than that on the ungrafted fiber. This increment of the amount of the dye cation adsorbed was explained in terms of an increase in the dissociation constant of the carboxylic acid groups in the fiber with the grafting percentage.

(*Himeji Junior College, Himeji 〒 670, **Faculty of Home Economic, Kyoto Women's University, Kyoto 〒 605, ***College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai 〒 591)