

精練剤が酸性染料の吸着速度に及ぼす影響

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	中嶋, 哲生 清水, 慶昭 四方, 正義 木村, 光雄
巻/号	56巻6号
掲載ページ	p. 522-526
発行年月	1987年12月

精練剤が酸性染料の吸着速度に及ぼす影響

中嶋哲生¹⁾・清水慶昭²⁾・四方正義³⁾・木村光雄⁴⁾

¹⁾ 京都市右京区・光華女子短期大学 (〒 615)

²⁾ 彦根市・滋賀県立短期大学 (〒 522)

³⁾ 沖縄県八重山郡・琉球大学農学部附属熱帯農学研究施設 (〒 907-15)

⁴⁾ 津市・三重大学教育学部 (〒 514)

(1987年6月4日 受領)

TETSUO NAKAJIMA¹⁾, YOSHIKI SHIMIZU²⁾, MASAYOSHI SHIKATA³⁾ and MITSUO KIMURA⁴⁾: Influence of degumming reagents on the rate of dyeing with acid dye

The rates of dye adsorption at the early stage of acid dye (C.I. Acid Orange 7) on the silk to be degummed with different reagents were measured. The degumming was conducted in the mixed aqueous solution of 10% o. w. f. of reagent (sodium carbonate, potassium carbonate, sodium silicate, potassium silicate except for straw ashes) and 10% o. w. f. nonionic surfactant, at 90-95°C for 2hrs. The rates of dye adsorption from start to 600 sec and the adsorption isotherms were measured in a semi-infinite liquor ratio at 60, 70 and 80°C. The results were obtained as follows: 1) The dye uptake on the silk which degummed with silicate anion was a little lower than that with carbonate anion. 2) The rates of dye adsorption at early stage on the silk to be degummed with sodium carbonate were similar to those of potassium carbonate, but the silk to be degummed with silicates was higher than those with carbonates. 3) The degumming behavior of straw ashes was similar to that of potassium silicate. From these results, it may be known that the difference of degumming reagents was affecting the rate of dyeing with acid dye. ^(1) Koka Women's Junior College, Ukyo-ku, Kyoto 615; 2) Shiga Prefectural Junior College, Hikone City 522; 3) Research-Installation of Tropical Agriculture affiliated with Department of Agriculture, Ryukyuu University, Yaeyama-gun, Okinawa 907-15; 4) Department of Education, Mie University, Tsu City 514)

精練剤を異にする絹糸の60, 70, 80°Cにおける等温吸着平衡並びに半無限浴での初期吸着速度を測定し、精練剤が染色性に及ぼす影響について検討した。現行蚕品種から繰糸した生糸を、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム及びわせ薬灰汁で精練して用いた。染料は特級試薬を水で再結晶したC.I. Acid Orange 7を用いた。その結果は以下のようであった。1) 等温吸着平衡における染料の吸着量は、ケイ酸塩で精練された絹糸の方が炭酸塩によるものよりも若干小さな値を示した。2) 炭酸ナトリウムと炭酸カリウムで精練された絹糸の初期吸着速度に差は見られなかったが、ケイ酸塩で精練された絹糸は炭酸塩で精練された絹糸より大きかった。3) 薬灰汁による精練の作用は、ケイ酸カリウムのそれと類似していた。この様に精練剤の違いによって酸性染料の初期吸着速度に影響を及ぼす事が判った。

絹製品は、養蚕からはじまり、乾繭・繰糸・撚糸・製織・精練・染色仕上げ加工に至るまで極めて細分化された多くの工程を経て供されているにもか

かわらず、衣料素材として使用される場合絹としてほとんど同じように扱われる。これら各工程における諸条件の相違が染色性に及ぼす影響についてはほとんど研究されていない。

絹の染色機構に影響を及ぼす諸因子に関する研究 第2報

本研究の一部は、第27回染色化学討論会(1985)において報告した。

しかし、それら各工程を通じての系統的な研究は、近年高級後練り絹織物の引き染めにおいてしばしば発生している経斑とも関連して早急に進めなけ

ればならない問題である。

著者らは、かかる見地に立って、蚕品種（中嶋ら，1987）から精練までの全工程における諸条件の相違が主として酸性染料による染色機構に及ぼす影響について検討を進めている。本報においてはその中で、精練剤の染色性に及ぼす影響について報告する。

本文に入るに先立ち、本報告の実験の一部を担当頂いた富士紡績株式会社小山工場奥田 勇氏に心よりお礼申し上げる。

材料と方法

1. 供試生糸及び染料

生糸：現行蚕品種から繰糸された織度 28 中のもの。

染料：半井化学薬品社製特級試薬 Orange II (C. I. Acid Orange 7) を水で再結晶したもの。

2. 精練

精練剤：炭酸ナトリウム，炭酸カリウム，ケイ酸ナトリウム，ケイ酸カリウム，わせ薬灰汁（薬を燃して未だ黒色の灰を採取し，その 120 g をイオン交換水 800 ml に一週間浸漬し，上澄み液を使用した。）の 5 種類を用いた。

精練条件：わせ薬灰汁を除く上記精練剤をいずれも 10% o. w. f. 使用し，非イオン界面活性剤（ノニポール #200）10% o. w. f. を加え，浴比 1 : 100 で三角フラスコに冷却管を取り付け，90~95°C で 2 時間精練（皆川，1981 a）した。練り減り率は第 1 表に示した。この精練剤濃度で，25% 前後の練り減り率を得ようとすれば，条件をかなりきつくせねばならず，予備実験より染色における繰り返し実験のデータのばらつきが大きかったため，本報においては，20% 前後の練り減り率に留めた。また，それによる残留セリシンの変性による影響については今回検討の対象としなかった。

3. 染色実験の方法

1) 等温吸着平衡の測定

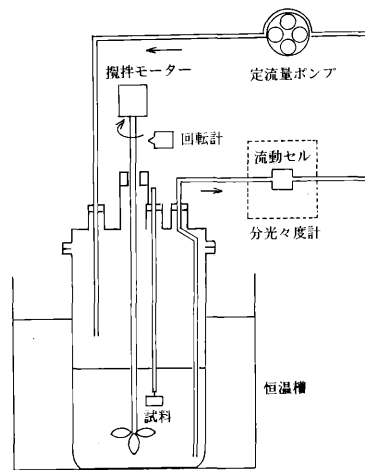
染浴交換法により平衡吸着量を測定した（木村，1981；清水ら，1983；道明ら，1985）。染浴は酢酸で pH 4 に調整し浴比 1 : 3,000，温度 60, 70, 80 °C で 24 時間（染浴は染色開始から 1 時間後と 3 時間後に同浴比の染浴と交換した）染色を行った。染

料吸着量は，10 mg の試料に 10 ml のホルムアミドをとり，60°C のウォーターバスで 60 分間振とうさせながら染料を抽出した。これをホルムアミドを取り換え数回繰り返す，一定量に Volume up し比色定量して求めた。

2) 等温初期吸着速度の測定

測定条件：染浴初濃度 5×10^{-5} mol/l, pH 4, 浴比 1 : 20,000, 温度 60, 70, 80 °C, , 染色時間は染色開始から 600 秒まで測定を行った。

測定方法：前報（中嶋ら，1987）にも示したように第 1 図の装置に分光光度計（日立製 228A 型）を接続し，染浴を定速で攪拌しながら，予め膨潤させておいた繊維試料を投入し，染色開始と同時に染浴濃度の時間変化を分光比色定量することによって行った。この際定流量ポンプの送液遅れから生じる，染浴濃度変化の時間ずれは予備実験を行うことによりとりのぞいた。



第 1 図 等温初期吸着速度測定装置略図

結果と考察

1. 等温吸着平衡の測定結果

各試料についての測定結果の例を第 2 図に示したが，これらの結果から Gilbert-Rideal の式 (1)（木村，1979 a）を用いて算出した標準親和力 ($-4\mu^\circ$) ならびに式 (2)（木村，1979 b）の Scatchard's plots から求めた飽和値 ($[S]_r$)，さらに $-4\mu^\circ$ の温度変化から得られた吸着熱 ($-4H^\circ$) の値をそれぞれ第 1 表に記載した。

第1表 各試料の熱力学的パラメーター

試料		測定温度 (°C)	飽和値 [S] _r (×10 ⁻² mol/kg)	標準親和力 -Δμ° (kcal/mol)	吸着熱 -ΔH° (kcal/mol)
精練剤名	練り減り率 (%)				
炭酸ナトリウム	19.2	60	9.25	13.4	11.8
		70	9.35	13.5	
		80	9.23	13.5	
炭酸カリウム	19.9	60	9.63	13.4	14.3
		70	9.61	13.4	
		80	9.63	13.4	
ケイ酸ナトリウム	19.7	60	9.25	12.9	11.8
		70	9.25	12.9	
		80	9.24	12.9	
ケイ酸カリウム	19.5	60	9.70	13.0	15.3
		70	9.66	13.0	
		80	9.68	12.8	
わせ薬灰汁	18.4	60	10.15	12.6	14.5
		70	10.15	12.5	
		80	10.15	12.5	

$$-\Delta\mu^\circ = 2RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2RT \ln [D]_s \quad (1)$$

$$[D]_r/[D]_s = [S]_r \cdot K - K \cdot [D]_r \quad (2)$$

R : 気体定数

T : 絶対温度

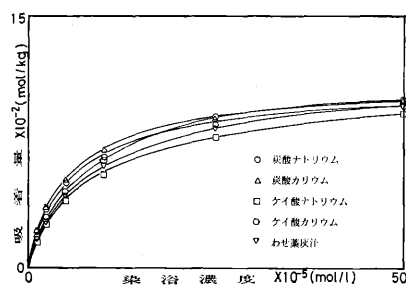
θ : $[D]_r/[S]_r$ ($[D]_r$: 平衡吸着量,
 $[S]_r$: 飽和値)

$[D]_s$: 染浴中の染料濃度

K : 定数

これらの結果をみると、標準親和力の値にはほとんど差が認められなかったが、吸着熱については精練剤としてナトリウム塩を用いた場合とカリウム塩を用いた場合とで若干の差が認められ、このことはアニオンが異なっても同じであった。

これらの差について、Na⁺ と K⁺ の水和水分子を含んだ有効イオン半径の違い (Na⁺ > K⁺)、水構造への寄与の違い (水構造形成性 Na⁺ > K⁺) 等に起因する生糸試料が既に吸着している微量の Ca²⁺、Fe²⁺ (又は Fe³⁺) など (皆川, 1981 b) との置換度合いの相違 (K⁺ > Na⁺)、さらには染色時における染料アニオンの対イオンが Na⁺ であることなどによるものであろうと推定される。

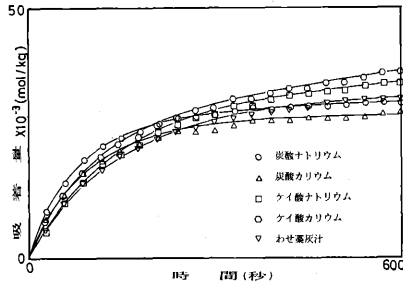


第2図 60°Cにおける各精練剤による絹糸の吸着等温線

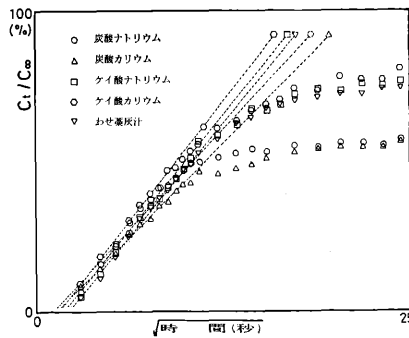
2. 等温初期吸着速度の測定結果

一般に吸着の速度は繊維の非晶領域中への染料分子の拡散が律速段階になっているが、それには非晶領域の入り口付近の構造、吸着座席の数と位置などが強く関与してくることは明らかである。

従って、吸着の初期における速度曲線を測定することによって非晶領域の微細構造特に入り口付近の様子に関する知見が得られれば、実用染色上の問題、例えば、引き染めという特異な染色法を用いている友禅染めにおいて多発している経斑等の解決に



第3図 60°Cにおける各精練剤による絹糸の吸着速度曲線



第4図 70°Cにおける各精練剤による絹糸の C_t/C_∞ と $\sqrt{\text{時間}}$ (秒) の関係

も有用であると考えられる。等温初期吸着速度の測定結果の例を第3図に示したが、いずれの場合も吸着は染色開始と同時にすみやかに起こり、その後はゆっくりと吸着が増加する。これらの吸着速度曲線の形は各試料によって異なり、精練剤の相違が染色初期における酸性染料の吸着に大きな影響を及ぼしていることがうかがわれる。これらを詳細に考察するため次の様な速度曲線の解析を行った。

まず、下記に示した Hill の式の近似式 (木村, 1979 c) における相対吸着濃度 (C_t/C_∞) と \sqrt{t} の関係を求めたところ、第4図に示した例のように、いずれも時間0に外挿されず、また、途中で屈曲点を有する直線を与えた。

Hill の式の近似式

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D \cdot t}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{D \cdot t}{a^2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{D \cdot t}{a^2} \right)^{3/2}$$

D : 拡散係数

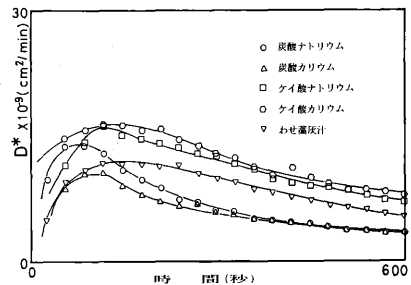
C_t : 各測定時間 (t min) における吸着量

C_∞ : 平衡吸着量

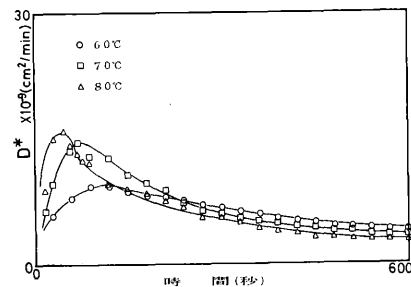
a : 単繊維の膨潤時の半径 (cm)

従って、Hill の式の近似式を用いて拡散係数 D を算出しても、一定の値は得ることはできない。しかしこの D (これを見掛けの拡散係数 D^* とする) の時間変化の様子の相違は絹繊維の非晶領域中への染料分子の侵入の様子の違いを考察するうえで有用と考えられる。そこで、染色時間 t と D^* の関係を求めた。それらの例を第5図に示し、 $C_t/C_\infty - \sqrt{t}$ のグラフと合わせて考察を行うことにした。

まず、 $C_t/C_\infty - \sqrt{t}$ の直線が $\sqrt{t} \rightarrow 0$ に外挿されずに僅かに時間遅れを示しているのは、染料分子が絹繊維の非晶領域の入り口の表面電位障壁を乗り越えるのに要する時間と推定され、また、折れ曲がり点、すなわち $D^* - t$ グラフの極大値点付近は非晶領域内の表面近くの最も吸着しやすい位置にある site がほぼ染料分子によって、占拠された事を示しているものと推定される。この後は、吸着がより深いところにある site がおこるため、吸着速度が遅くなり $D^* - t$ のグラフが示すように D^* の値は減少する。



第5図 70°Cにおける各精練剤による絹糸の見掛けの拡散係数と時間の関係



第6図 炭酸ナトリウムによる精練絹糸の見掛けの拡散係数と時間の関係

この D^* の極大値を D^*_{max} とすると、染色温度が高い程、染料分子の動きも絹繊維の非晶領域のセグメントの動きも活発となるので、 D^*_{max} を示すまでの時間 t も早くなり、しかも D^*_{max} の値も大きくなると考えられる (第6図)。

次いで、精練剤の種類でみてみると、炭酸ナトリウムと炭酸カリウムとでは、 $C_t/C_\infty - \sqrt{t}$ グラフ (第4図) の様子に大差は認められない。また、 $D^* - t$ 曲線 (第5図) も炭酸ナトリウムの方が若干 D^* の値の変化が大きい程度である。しかし、炭酸ナトリウムとケイ酸ナトリウムとでは、大きな違いを示している。すなわち、ケイ酸アニオンによるものの方が、炭酸アニオンによるものよりも $C_t/C_\infty - \sqrt{t}$ グラフ (第4図) の折れ曲がり点が遅いにもかかわらず、平衡吸着量は小さい。これはケイ酸アニオンの侵入によって、精練の際絹繊維の非晶領域が弛緩されるため、見掛けの拡散係数は増加する。しかしながら、非晶領域の入り口付近において吸着されたケイ酸アニオンは洗浄してもその極く一部は脱落せずに、染色工程中染料との交換反応が起るため、折れ曲がり点は遅くなる。また、非晶領域の奥深い所においてはより多くのケイ酸アニオンが残留し、長時間の染色において侵入してきた染料アニオンと競合し、その分平衡吸着量が小さくなるものと推測される。

なお、ケイ酸ナトリウムとケイ酸カリウムとでは吸着等温線 (第2図) において差異が認められるが、これはケイ酸アニオンの重合度等の違いによると推定される。また、薬灰汁の中にはケイ酸アニオ

ンをはじめ多くのイオンを含むといわれている (皆川, 1981c) が、わせ薬灰汁で精練した絹糸の染色の熱力学的パラメーターの値 (第1表) はケイ酸カリウムのそれと比較的類似していることが認められた。

以上の結果から考えると、精練剤の種類のほか精練剤の濃度や精練温度、時間等の諸因子も本研究の結果同様に染色の初期速度に影響を及ぼすであろうと推察される。

文 献

- 道明美保子・大久保球子・清水慶昭・木村光雄 (1985) : 日蚕雑, 54, 143-148.
- 木村光雄 (1979a) : 染浴の基礎物理化学, pp. 69, 繊維研究社, 東京.
- 木村光雄 (1979b) : 染浴の基礎物理化学, pp. 60, 繊維研究社, 東京.
- 木村光雄 (1979c) : 染浴の基礎物理化学, pp. 88, 繊維研究社, 東京.
- 木村光雄 (1981) : 学振120委年次報告, 32.
- 皆川 基 (1981a) : 絹の科学, pp. 65, 関西衣生活研究会, 大阪.
- 皆川 基 (1981b) : 絹の科学, pp. 65, 関西衣生活研究会, 大阪.
- 皆川 基 (1981c) : 絹の科学, pp. 58, 関西衣生活研究会, 大阪.
- 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄 (1987) : 日蚕雑, 56, 422-427.
- 清水慶昭・清水久美子・奥 昌子・木村光雄 (1983) : 日蚕雑, 52, 226-232.