

直接染料による生糸の染色に関する研究 第2報 Cotton Yellow G および Aizen Primula Yellow 5 GLH の中性染色

誌名	蠶絲研究
ISSN	00364495
著者名	吉田,清一郎
発行元	農林省蠶絲試験場
巻/号	49号
掲載ページ	p. 98-104
発行年月	1964年1月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



蚕糸研究第49号正誤表

頁	行	誤	正
14	下から13行目	拡散	拡散
15	第1図右下	500W ケーブル線2本	……線1本
16	第2図 "	" 1本	……線2本
17	第1表備考	L型温湿度による	L型温湿度計による
39	下から1行目	場合	場合
69	第5表右端	50頭	50粒
74	上から7行目	しばしば6眠蚕が発現した。	しばしば6眠蚕の発現に出あった。
99	" 3行目	含む染液	含む50gの染液
"	(i)式	$[D]_{\alpha} = \frac{K[D][S_D]}{1+K[D]_{\alpha}}$	$[D]_{\alpha} = \frac{K[D]_{\alpha}[S_D]}{1+K[D]_{\alpha}}$
100	上から1行目	1/[D]	1/[D] ₀
"	第3図横軸	1/[D] (×10 ³)	1/[D] ₀ (×10 ³)
101	(8), ~ (ii) 式	[Na]	[Na] ₀
"	第2表項目2番目	[D] ₀	[D] ₀
103	下から10行目	等しい	等しい
107	" 7行目	1×10 ⁻³ mol/kg 繊維	1×10 ⁻³ mol/kg繊維
108	第2図横軸	8, 7, 6	$\bar{8}, \bar{7}, \bar{6}$
"	第2, 3図横軸	[Na] ²	[Na] ₀ ²
"	" タテ軸	[Na] ₀ ²	[Na] ₀ ²

直接染料による生糸の染色に関する研究

第2報 Cotton Yellow G および Aizen Primula Yellow 5 GLH の中性染色

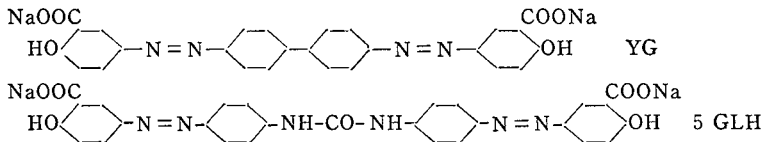
吉田清一郎

1. 緒言

前報⁹⁾で、青色系の3種の直接染料で生糸を染色した結果、染浴のpHにより染色の挙動が異なり、中性では食塩の添加により繊維素繊維と類似した染色挙動が認められることを報告した。

そこで本報ではこの中性染浴での染色の挙動が染料の染色機構からして、単にイオン結合(単分子吸着)のみによるものか、あるいは、繊維素繊維と同じように多分子層吸着として考えなければならないかを生糸に対する染料の親和力を求めるうえから考察を加えて見た。

染料は Cotton Yellow G と Aizen Primula Yellow 5 GLH (以下それぞれ YG, 5 GLH と略記)を用いた。その構造式は次のようである。

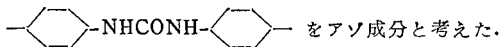


この2つの染料はジスアゾ染料であり、アゾ成分が違うのみでカップリング成分が同一である。注) このアゾ成分の違いが生糸に対する親和力にどのように影響するかもあわせ検討した。その結果を報告する。

2. 実験方法

21d 生糸(品種:日122号×支122号)をソックスレー抽出器を用い、エチルエーテルとエチルアルコールの混合溶液で24時間処理したものを試料とした。染料は市販品を塩析法

注) 5 GLH は p-ニトロアニリンをサルチル酸とカップリングし硫化ソーダで還元してホスゲン化する方法⁵⁾などで合成され、げんみつに考えると異なるが、ここでは



で精製し、ペーパークロマト（東洋ろ紙製 No. 50 を使用）で不純物を含まないことをたしかめて使用した。また、食塩は試薬特級品をそのまま使用した。

染色は温度 $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とし、生糸 10mg を精秤し、食塩 0.05 mol/kg を含む染液で染色した。染色装置は前報⁹⁾と同じものを用いた。なお、予備実験の結果 8 時間で染着平衡に達したので染色時間を 8 時間とした。

染着量は日立光電光度計 EPW-4 型を用い、25%ピリジン溶液で染料を抽出して比色定量した。

また、計算に用いた V の値は $80 \pm 1^\circ\text{C}$ の飽和水蒸気中に 48 時間生糸を放置して測定した結果 0.28g/kg なる値が得られたのでこの値を用いた。なお、染色によって生ずる生糸の重量減は無視した。

3. 実験結果およびその考案

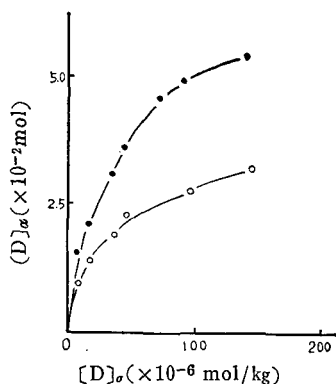
YG および 5 GLH の等温吸着平衡曲線を第 1 図に示した。この曲線からいずれの染料も染料濃度の増加にともない染着量も増加していく傾向が認められる。一般に、動物性繊維に対する吸着等温式は単分子吸着の場合に適用される Langmuir の式が用いられている。^{2,6)} すなわち、

$$[D]_{\alpha} = \frac{k[D]_{\sigma} [S_D]}{1 + k[D]_{\sigma}} \quad (1)$$

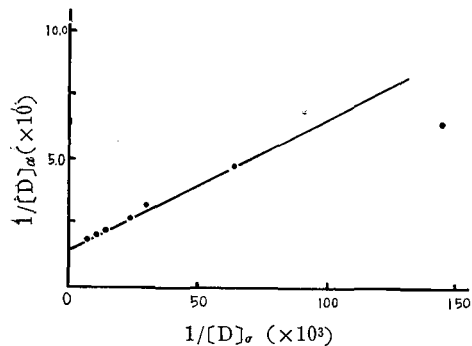
変形して

$$\frac{1}{[D]_{\alpha}} = \frac{1}{k[S_D][D]_{\sigma}} + \frac{1}{[S_D]} \quad (2)$$

ただし、 k : 定数、 $[S_D]$: 乾燥 1 kg 繊維の飽和染着量。また、 $[D]_{\alpha}$ 、 $[D]_{\sigma}$ はそれぞれ繊維上



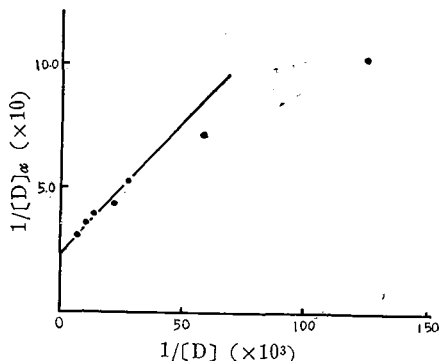
第 1 図 $[D]_{\sigma}$ と $[D]_{\alpha}$ との関係
(食塩濃度 0.05 mol/kg)
● YG, ○ 5 GLH



第 2 図 $1/[D]_{\sigma}$ と $1/[D]_{\alpha}$ との関係 (YG)

および染浴中の平衡時の染料イオン濃度を示すものとする。(2)式で、 $1/[D]_{\alpha}$ と $1/[D]_{\sigma}$ とをそれぞれ変数と考えると(2)式全体は一次方程式となり直線関係が得られる。したがって、直線が $1/[D]_{\alpha}$ 軸を切る点から飽和値 $[S_D]$ が求められる。

実験結果にもとづき $1/[D]_{\alpha}$ と $1/[D]_{\sigma}$ との関係を図示すると第 2 図、第 3 図のようである。これらの図から



第3図 $1/[D]_{\alpha}$ と $1/[D]_{\gamma}$ との関係 (5 GLH)

一般に、動物性繊維に対する染料 Na_zD (z は価数) の親和力 ($-4\mu^{\circ}\text{Na}_z\text{D}$) は上記の Langmuir 型の吸着 (単分子吸着で染色ではイオン吸着と考えられる) が起っていると仮定し、次式で示される。^{6,7)}

$$-4\mu^{\circ}\text{Na}_z\text{D} = RT \ln \left(\frac{\theta_{\text{Na}}}{1 - \theta_{\text{Na}}} \right)^z \left(\frac{\theta_{\text{D}}}{1 - \theta_{\text{D}}} \right) - RT \ln [\text{Na}]_{\sigma}^z [\text{D}]_{\sigma} \quad (3)$$

θ は飽和状態でのそれぞれのイオンが飽和された状態を 1 としてその分率を示し、 $[\text{Na}]_{\sigma}$ は平衡時の染浴相のナトリウムイオン濃度を示すものとする。R は気体恒数、T は温度 ($^{\circ}\text{K}$) を示す。

VICKERSTAFF⁶⁾ は GILBERT-RIDEAL 説¹⁾ にもとづき、動物性繊維に染料イオン、ナトリウムイオンがともに吸着されると仮定し、食塩を含む中性染浴から染色を行なう場合繊維上で $\theta_{\text{Na}} = \theta_{\text{D}}$ の関係が成り立つとして (3) 式を次のように変形している。

$$-4\mu^{\circ}\text{Na}_z\text{D} = (z+1)RT \ln \left(\frac{\theta_{\text{D}}}{1 - \theta_{\text{D}}} \right) - RT \ln [\text{Na}]_{\sigma}^z [\text{D}]_{\sigma} \quad (4)$$

あるいは

$$(z+1) \log_{10} \left(\frac{\theta_{\text{D}}}{1 - \theta_{\text{D}}} \right) - \log_{10} [\text{Na}]_{\sigma}^z [\text{D}]_{\sigma} = C_1 \quad (5)$$

ただし、 $C_1 = \text{定数}$

動物性繊維の酸吸着の理論については上記の GILBERT-RIDEAL 説と DONNAN 説⁴⁾ とがあり、現在、その是非が論じられている。羊毛の塩酸吸着の場合、DONNAN 説では親和性の弱い塩素イオンは繊維とはっきりした結合をせず、内部溶液中に束縛されて繊維相との間に DONNAN の膜平衡関係が樹立されていると考える。したがって、塩素イオンの活動度は $\theta_{\text{Cl}}/(1 - \theta_{\text{Cl}})$ であらわすわけにいかず、近似的に $[\text{Cl}]_{\sigma}$ で示される。添字 σ は繊維の内部溶液を示すものとする。

この考え方がこの中性染色にも適応すると仮定して (3) 式を変形すると

$$-4\mu^{\circ}\text{Na}_z\text{D} = RT \ln \left(\frac{\theta_{\text{D}}}{1 - \theta_{\text{D}}} \right) [\text{Na}]_{\sigma}^z - RT \ln [\text{Na}]_{\sigma}^z [\text{D}]_{\sigma} \quad (6)$$

明らかなように、 $1/[D]_{\alpha}$ と $1/[D]_{\gamma}$ との関係はいずれの染料の場合も完全な直線にはならず、曲線的挙動を示している。そこで、本報では、染料濃度の高い所で直線関係が成り立っているとして $[\text{S}_D]$ を求めた。その結果は第 1 表のようである。

第 1 表 染料の飽和染着量

染料名	$[\text{S}_D]$ mol/kg 繊維
Y G	6.667×10^{-2}
5 G L H	4.386×10^{-2}

または

$$\log_{10}\left(\frac{\theta_D}{1-\theta_D}\right)[\text{Na}]_i^z - \log_{10}[\text{Na}]_o^z [\text{D}]_o = C_2 \quad (7)$$

C_2 = 定数

中性染浴での生糸の染色挙動が繊維素繊維のそれと類似した傾向を示すことから、繊維素繊維に用いられている親和力の式についても検討を加える必要があると考えられる。その式は次式で示される。⁶⁾

$$-4\mu_{\text{Na2D}}^{\circ} = RT \ln \frac{[\text{D}]_o [\text{Na}]_i^z}{V} - RT \ln [\text{Na}]_o^z [\text{D}]_o \quad (8)$$

ただし、

$$[\text{D}]_o = [\text{D}]_o + V[\text{D}]_i \quad (9)$$

$$[\text{Na}]_i = \frac{[\text{D}]_o}{V} \left\{ \frac{z}{2} + \left(\frac{z^2}{4} + \frac{[\text{Na}]_o [\text{Cl}]_o V^2}{[\text{D}]_o^2} \right)^{1/2} \right\} \quad (10)$$

実際には $[\text{D}]_o \gg [\text{D}]_i$ で $[\text{D}]_o \approx [\text{D}]_o$ として用いられている。変形して

$$\log_{10} \frac{[\text{D}]_o [\text{Na}]_i^z}{V} - \log_{10} [\text{Na}]_o^z [\text{D}]_o = C_3 \quad (11)$$

C_3 = 定数

なお、(6)、(7)式の $[\text{Na}]_i$ は膜平衡論を用いて計算すると(10)式で $[\text{D}]_o$ の代りに $[\text{D}]_o$ とおいたものと同じ式になる。

実験の測定値および親和力などの計算値を第2表、第3表に示した。いずれの染料もあるばらつきをもって定数 $C_1 \sim C_3$ 、親和力が一定になっていることが認められる。この定数、親和力の相加平均した値をまとめて示したものが第4表である。

第2表 Cotton Yellow G の測定値および計算値

$[\text{D}]_r$ mol/kg	$[\text{D}]_r$ mol/kg繊維	θ_D	C_1	$-\mu_1$ (-kcal)	C_2	$-\mu_2$ (-kcal)	C_3	$-\mu_3$ (-kcal)
6.88×10^{-6}	1.56×10^{-2}	0.234	6.22	10.0	5.10	8.23	4.36	7.03
1.58×10^{-5}	2.09	0.314	6.38	10.3	5.49	8.86	4.70	7.58
3.38	3.11	0.467	6.90	11.1	5.73	9.24	4.83	7.79
4.28	3.62	0.543	7.19	11.6	5.90	9.52	4.93	7.95
7.08	4.60	0.690	7.80	12.6	6.15	9.91	5.02	8.10
9.01	4.95	0.743	8.03	13.0	6.22	10.1	5.00	8.07
1.39×10^{-4}	5.40	0.810	8.36	13.5	6.27	10.1	4.93	7.95

注) 表中の $-\mu_1$ 、 $-\mu_2$ 、 $-\mu_3$ はそれぞれ(4)、(6)、(8)式を用いて算出した親和力である。(第3表も同じ)

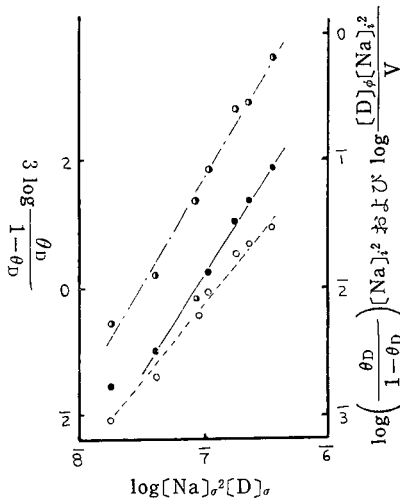
ところで、(5)、(7)、(11)のいずれの式も左辺の2つの項をそれぞれ変数であると考えることが可能で、しかも、おのおのの値をプロットすると直線関係が得られ、その傾きが1であるはずである。

第3表 Aizen Primula Yellow 5 GLH の測定値および計算値

$[D]_{\tau}$ mol/kg	$[D]_{\alpha}$ mol/kg繊維	θ_D	C_1	$-\mu_1$ (-kcal)	C_2	$-\mu_2$ (-kcal)	C_3	$-\mu_3$ (-kcal)
8.06×10^{-6}	9.72×10^{-3}	0.226	6.05	9.76	5.11	8.24	4.19	6.76
1.72×10^{-5}	1.39×10^{-2}	0.317	6.37	10.3	5.19	8.37	4.22	6.81
3.62	1.91	0.436	6.70	10.8	5.19	8.37	4.23	6.82
4.54	2.29	0.522	7.06	11.4	5.48	8.84	4.35	7.02
7.49	2.53	0.577	7.13	11.5	5.43	8.76	4.25	6.86
9.44	2.78	0.634	7.34	11.8	5.51	8.89	4.27	6.89
1.44×10^{-4}	3.22	0.734	7.77	12.5	5.64	9.10	4.26	6.87

第4表 定数および親和力の平均値

使用した関係式	(4), (5) 式		(6), (7) 式		(8), (11) 式	
染料名	C_1	親和力 (kcal)	C_2	親和力 (kcal)	C_3	親和力 (kcal)
Y G	7.27	-11.73	5.96	-9.61	4.90	-7.90
5 G L H	7.02	-11.32	5.36	-8.65	4.24	-6.84



第4図 生糸へのYGの吸着、繊維および溶液中のイオン濃度積の対数プロット

図中、●—● は(5)式、●—● は(7)式、○—○は(11)式を適用した場合。

おのおのについてこの関係を図示したものが第4図、第5図である。これらの図から明らかなように、いずれもほぼ直線関係にあることが認められるが、直線の勾配は関係式によってまちまちである。図より求めた勾配の値をまとめると第5表のようである。この表から、いずれの染料も(11)式を用いた場合が理論上の傾きとほとんど一致するが、(5)式を用いた場合理論上の傾きとかなり違っていることが認められる。また、(7)式が(5)式より理論上の傾きに近いことはナトリウムイオンの活動度の表示方法が本実験のような条件の場合

$\theta_{Na} / (1 - \theta_{Na})$ とおかない方がよいことを示唆しているものと思われる。さらに、(11)式が理論上の傾きとかなりよい一致を示すことは染着機構が多分子吸着を起していることを意味し、したがって、本実験のような条件下での生糸の染色は単なるイオン結合

第5表 各関係式によって得られる
直線の勾配

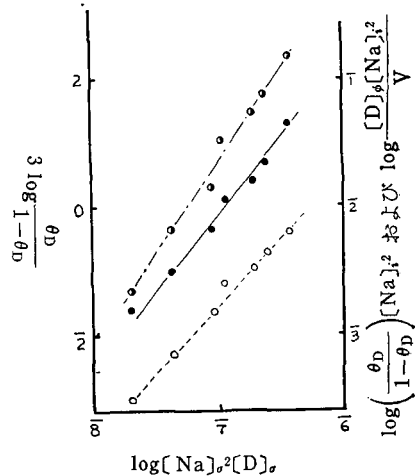
染料名	(5)式	(7)式	(11)式
YG	3.0	1.7	1.2
5GLH	2.4	1.5	1.1

だけでその染着機構を論ずることはできず、染料間の2次吸着をも考える必要があると思われる。

定数 $C_1 \sim C_3$ をみると、YG, 5GLH のいずれの場合も定数 C_2, C_3 の値のばらつきが定数 C_1 に比して小さく、とくに、定数 C_3 の場合ほとんど一定の値を示している。このことは親和力にも影響し、いずれの染料も(4)式を用いて親和力を求めると染料の低濃度と高濃度との間に約 3 kcal の差が生じている。MAGGY³⁾ は Naphthalene Orange G を用い中性で羊毛を染色し、(4)式で親和力を求めているが、親和力は一定にならず染料濃度を増すにつれて、始め低濃度で -3.10 kcal あったものが高濃度では -1.76 kcal まで変化するため(4)式の染料イオンの活動度 $\theta_D/(1-\theta_D)$ のかわりに $\theta_D/(0.3-\theta_D)$ とおかなければならないとしている。しかし、上述のような各関係式の挙動、および、(8)式を適用した場合その差が 0.5 kcal 以下とほとんど一定した親和力が得られることから、MAGGY の補正項を考えるよりも染料イオンおよびナトリウムイオンがともに繊維と結合すると考える(4)、(5)式で示される GILBERT-RIDEAL 説は中性染色では適応しにくいと考えた方がよいと思われる。

DONNAN 説にもとづく(6)式と繊維素繊維に用いられる(8)式とを比較すると、両式の $[Na]_f$ 項が等しこと考えると(繊維上の染料イオン濃度を $[D]_a$ で示すか $[D]_f$ で示すかの違いであるが、実際には $[D]_f \approx [D]_a$ と考えられている)染料イオンの活動度の違いだけである。単分子吸着(イオン結合)を前提にした活動度を用いた(6)式が多分子吸着を前提とした(8)式より親和力がばらつくことは注目に値する。

YG と 5GLH の親和力を比較すると、第4表から明らかなように、 $YG > 5GLH$ の関係にあり、ジアソ成分がベンジジンの方が高い親和力を示している。しかし、両者間の親和力の差はあまりなく(8)式を用いて算出すると -1.06 kcal である。また、親和力に関係してくる $[S_D]$ の値が両者間で約 2×10^{-2} mol/kg 繊維 とかなりの差を示していることは染料の染着におよぼす構造上の差がはっきりあることを意味しているものと考えられ、5GLH の $-NH-CO-NH-$ の結合形体がこの差に関与しているものと推察される。



第5図 生糸への5GLHの吸着、繊維および溶液中のイオン濃度積の対数プロット

図中の符号は第4図と同じ

4. 総 括

繊維に対する染料の親和力はイオン化する繊維（たとえば、動物性繊維）を対照にした場合(3)式，イオン化しない繊維（たとえば，繊維素繊維）を対照にした場合(8)式を用いて求められている。本報では，(3)式を GILBERT-RIDEAL 説と DONNAN 説とで展開し（(4)式と(6)式），これに(8)式を合わせておのおの式の適応性を検討した。その結果(8)式が最もよい適応性を示すことが認められた。また，(6)式，(4)式の順に適応性が悪くなって行くことから，生糸の中性染色ではナトリウムイオンの活動度を $\theta_{Na}/(1-\theta_{Na})$ とおく GILBERT-RIDEAL 説よりも $[Na]_f$ と近似的におく DONNAN 説の方がよりよいと考えられる。しかも，(8)式が最もよい適応性を示すことは染着機構が多分子吸着を起していることを意味し，直接染料での中性染色では単にイオン結合だけで染色機構を論ずることはできず，染料間の2次吸着をも考える必要があると考えられる。

YG と 5 GLH]の飽和染着量，親和力はいずれも YG の方が大きく，その差は飽和染着量が約 2×10^{-2} mol/kg 繊維，親和力は -1.06 kcal で，シアソ成分がベンジジンである YG がより親和性があることを示している。

本稿を終るにあたり，ご助言いただいた栗林染色研究室長，ご校閲いただいた細田絹織維部長に厚くお礼申しあげる。

参 考 文 献

- 1) GILBERT and RIDEAL 1944. Proc. Roy. Soc., A 182 : 335
- 2) 広田鋼蔵 1960. 反応速度（共立版）
- 3) MAGGY 未発表，文献 6) による。
- 4) PETERS and SPEARMAN 1949. J. Soc. Dyers and Col., 65 : 63
- 5) 有機合成化学協会篇 1959. 染料便覧 323
- 6) VICKERSTAFF 1954. "The physical chemistry of dyeing" 2nd Ed.
- 7) 矢部 章彦 1956. 有化合誌 14 : 190
- 8) 吉田清一郎 1963. 蚕糸研究 (46) : 77
- 9) 吉田清一郎 1963. 蚕糸研究 (46) : 94