

## 絹に対するオキシアントラキノンの染着

清水慶昭, 道明美保子, 中嶋哲生\*, 木村光雄\*\*

(滋賀県立短期大学, \* 光華女子短期大学, \*\* 三重大学教育学部)

平成2年11月9日受理

## Dyeing of Oxyanthraquinones on Silk

Yoshiaki SHIMIZU, Mihoko DOHMYOU, Tetsuo NAKAJIMA\*  
and Mitsuo KIMURA\*\**Shiga Prefectural Junior College, Hikone, Shiga 522**\* Koka Women's Junior College, Kyoto 615**\*\* Faculty of Education, Mie University, Tsu, Mie 514*

To elucidate the dyeing behavior of colouring matters in a madder, the dyeing properties of four oxyanthraquinones (1-hydroxyanthraquinone (HAQ), Quinizarin (QZ), Alizarin (AZ) and Prupurin (PR)] on silk were examined.

The dyeing isotherms of HAQ and QZ on non-mordanted silk was linear, namely of the partition type and those of AZ and PR were of the Freundlich type. The dyeing process of QZ on silk was exothermic, that is, the dye uptake decreased with a rise in temperature. The dyeing heat and standard affinity of QZ were comparable to those of some disperse dyes which had lower affinity on silk.

The dyeing isotherms of AZ and PZ on silk mordanted with  $Al^{3+}$  were of the H type. The dye uptake was large in even low dye concentration.

(Received November 9, 1990)

**Keywords:** silk 絹, oxyanthraquinones オキシアントラキノンの類, adsorption 吸着, mordant 媒染, alizarin アリザリン, purpurin プルプリン.

## 1. 緒言

茜染めは紀元前のエジプトの衣服に見られる<sup>1)</sup> くらいに古くから行われてきた。茜中の色素成分は西洋茜、中国茜、印度茜、日本茜などその種類によって異なるようであり、含まれる色素成分の構造式の解明が柏木<sup>2)</sup> および高岡ら<sup>3)</sup> によって試みられている。それによると、茜中の色素成分はアリザリンやプルプリンなどのオキシアントラキノンの類である。これらは配糖体の形で、一部は金属イオンと配位した状態で茜の根の中に存在している(西洋茜の根 1g あたりの金属イオンの含有量を Table 1 に示した)と考えられる。

このように、色素の構造はかなり明らかにされているが、それらのおおの色素の絹に対する染着挙動や金属媒染した絹に対して、どの色素がどの程度染着するののかといったことについては不明である。

そこで、ここではアントラキノンの環についている水酸基の数あるいは位置が異なる4種のオキシアントラキノンの類について、金属媒染無しの絹に対する染着挙動と  $Al^{3+}$  先媒染した絹に対する染着挙動を調べ、若干の知見を得たので報告する。

## 2. 試料および実験方法

## (1) 試料

## 1) 染料

用いた染料の構造式と略号を Table 2 に示した。これらの染料のうちアリザリンは試薬特級(和光純薬)を、その他の染料は化学用純品をそのまま用いた。

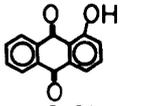
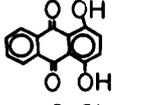
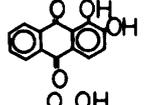
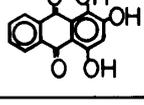
## 2) 絹試料

絹布はカネボウ製平織白布(14目付羽二重)を非イオン界面活性剤ノイゲン HC (1g/l) で洗浄し、水洗後、

Table 1. Content of metal in water extract from madder powder

Metal	Content (ppm/l g madder)
Ni	3.0
Cr	1.0
Co	0.6
Al	17
Fe	24
Sn	15
Cu	1.4
Mn	4.3

Table 2. Dyes used

Dye	Chemical Structure	Symbol
1-Hydroxyanthraquinone		HAQ
1,4-Dihydroxyanthraquinone (Quinizarin)		QZ
1,2-Dihydroxyanthraquinone (Alizarin)		AZ
1,2,4-Trihydroxyanthraquinone (Purpurin)		PR

真空乾燥して用いた。

## (2) 実験方法

### 1) アルミニウム先媒染と $Al^{3+}$ の吸着量

絹布を可溶性酢酸アルミニウム溶液 (0.033 g/l) に浸漬し、30°C で 24 hr 処理し、ろ紙で余分の水分を除去してから染色に供した。

$Al^{3+}$  の吸着量は次のようにして決定した。すなわち、先媒染後の残液の一部を原子吸光光度計 [日本ジャーレル・アッシュ(株)、フレイムレスアトマイザー FLA-1000 型] で分析して未吸着量を定量し、最初に加えた  $Al^{3+}$  量から差し引いて求めた。

### 2) 染色

染料をエタノール 2 ml に溶解・懸濁し、pH 6 の緩衝溶液 (0.01 M( $CH_3COOH + CH_3COONa$ )) 500 ml とともに染色ビンに入れ、一定温度で一夜放置した。それから未媒染絹布あるいは先媒染絹布を入れて、一定時間染色した。染浴は調製時には懸濁状態であるが、70~90

°C で一夜放置後は透明な溶液となっている。ただし、不溶分あるときは染色ビン底に沈積している。

染色量 (mol/g) は未媒染およびアルミニウム先媒染の両方とも、HAQ あるいは QZ で染色した絹については有機溶媒 (エタノールまたはメチルセロソルブ) の 50% 水溶液で抽出後、抽出液を比色して求めた。また、AZ あるいは PR で染色した絹については、染色絹を塩化カルシウム/水/エタノール (1/8/2, モル比) 混合液中に入れ、加熱溶解し、溶解液を比色して求めた。なお、AZ の場合染料の溶解液と染色絹の溶解液のスペクトルに大きな相違があるため、50% エタノール溶液中で作成した検量線を用いた。

また、残液染料濃度 (mol/l) は残液の一定量をピペットでとり、有機溶媒 (エタノールまたはメチルセロソルブ) を加えて定容した溶液を比色して求めた。

### 3) 西洋茜中の金属イオン

西洋茜粉末 (田中直染料店) 5 g を丸底フラスコ中に入れ、水 500 ml を加えて、還流下に 2 hr 煮沸した。冷却してから吸引ろ過し、ろ液を濃縮して金属イオンの分析に供した。用いた装置は島津 ICPS-100 II (Sequential Plasma Spectrometer) である。

## 3. 結果と考察

### (1) 染色速度

絹に対する QZ の pH 6、70°C における染色速度曲線を Fig. 1 に示した。

この図より 24 hr で平衡に達することがわかる。そこで、平衡染色実験における染色時間を 90°C で 1 日、80°C で 2 日、70°C で 3 日とした。

### (2) 未媒染絹に対するオキシアントラキノンの染色等温線

オキシアントラキノンの未媒染絹に対する染色等温線を調べた結果の例を Fig. 2, 3 に示した。

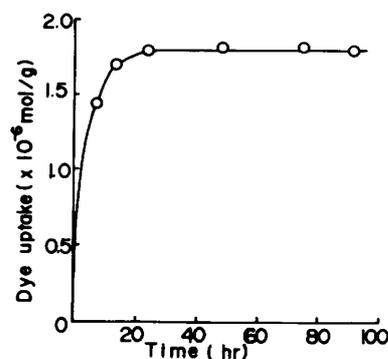


Fig. 1. Dyeing rate of silk with quinizarin (pH 6, 70°C)

## 絹に対するオキシアントラキノンの染着

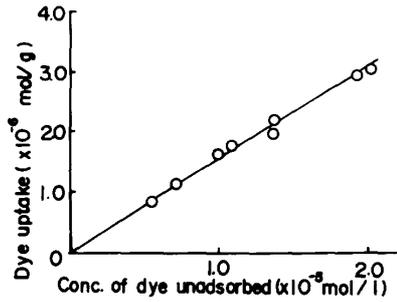


Fig. 2. Dyeing isotherm of HAQ on silk (pH 6, 90°C, 1 day)

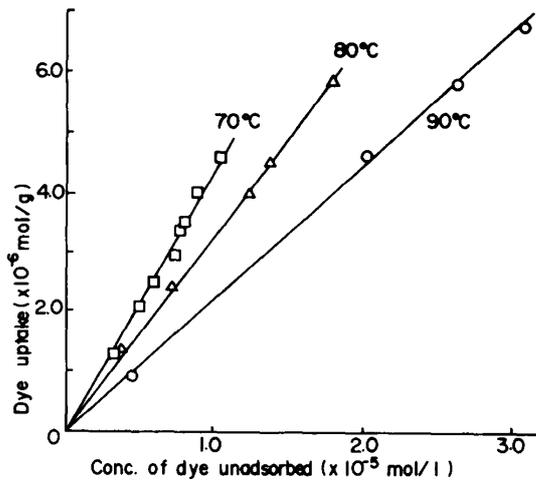


Fig. 3. Dyeing isotherm of quinizarin on silk (pH 6, 1 day)

これらの図を見ると、染色等温線は調べた濃度範囲では直線になる(ただし、PR と AZ は Freundlich 型<sup>4)</sup>と考えられる形となった)。すなわち、分散型の染色等温線を示す。用いた染料類は媒染しなければ、一種の分散染料と考えられ、分散染料が羊毛や絹に対して分散型吸着をする<sup>5)6)</sup>ことから、このことは容易に理解できる。同じアントラキノン染料であるカルミン酸の吸収スペク

トルが pH 8 以上で大きく変化する<sup>7)</sup>ことから、これら染料類は pH 6 においては未解離であると考えられる。

そこで、染色等温線の直線 (PR と AZ の場合は直線部分) の勾配  $[D]_f/[D]_s$  ( $[D]_f$ : 染着量,  $[D]_s$ : 残浴染料濃度) を (1) 式に代入し、染着の標準親和力 ( $-\Delta\mu^\circ$ ) を求めた。なお、本式の適用に当たってはオキシアントラキノンの絹に対する染色モデルとして、絹マトリックスへの溶解を仮定した。

また、染色熱 ( $\Delta H^\circ$ ) を (2) 式から、標準エントロピー変化 ( $\Delta S^\circ$ ) を (3) 式からそれぞれ求めた。このようにして得られた未媒染絹に対するオキシアントラキノンの染着の熱力学パラメータを Table 3 にまとめた。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln [D]_f a_f / V [D]_s a_s = RT \ln K \quad (1)$$

ただし、 $a_f$ ,  $a_s$  は繊維相および溶液相の染料の活量係数で、ここでは  $a_f$ ,  $a_s$  ともに 1 と仮定した。また、 $V = 0.11 \text{ l/kg}^6)$  とした。これは脱水法<sup>8)</sup>によって求めた有効体積で、染料が溶解可能な絹マトリックスの体積である。

$$\Delta\mu^\circ/T = \Delta H^\circ/T + C \quad (2)$$

C: 積分定数。

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

QZ の絹に対する染着は発熱的であり、染着量は温度が高いほど少ない。染色熱はアゾ系分散染料<sup>6)</sup>およびアントラキノン系分散染料<sup>9)</sup>の絹に対するそれより、その絶対値が少し小さい程度である。標準親和力もこれらの分散染料のうちの比較的小さい値のものと同じくらいである。水酸基の数や位置の違いによる差については、規則的な傾向は認められなかった。

(3)  $\text{Al}^{3+}$  先媒染絹に対するオキシアントラキノンの染色等温線

HAQ あるいは QZ で染色した  $\text{Al}^{3+}$  先媒染絹は、50% 有機溶剤溶液による抽出によって脱着されるが、抽出液の吸収スペクトルは染料の 50% 有機溶剤溶液中

Table 3. Thermodynamic parameters of the dyeing of silk with oxyanthraquinones

Dye	Temp. (°C)	K	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta S^\circ$ (e.u.)
HAQ	90	152	5.22	—	—
	70	435	5.65	—	—
QZ	80	331	5.62	-8.30	-7.59
	90	222	5.49	—	—
AZ	90	186	5.36	—	—
PR	90	62	4.57	—	—

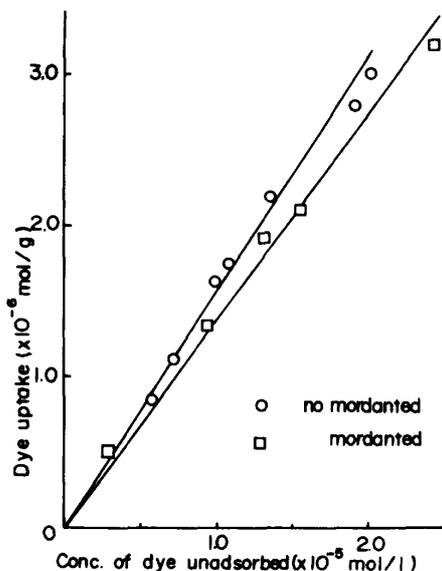


Fig. 4. Dyeing isotherms of HAQ on silks mordanted with  $\text{Al}^{3+}$  and non-mordanted (pH 6, 1 day)

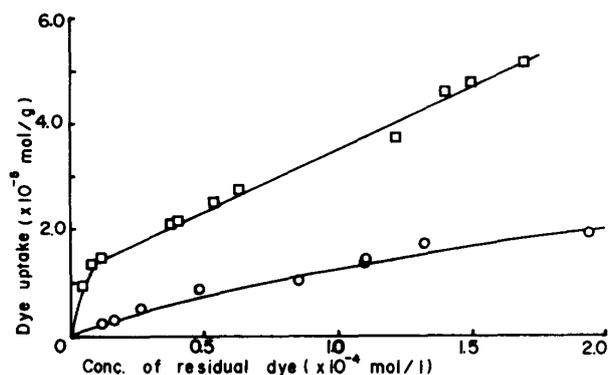


Fig. 5. Dyeing isotherms of AZ on silks mordanted with  $\text{Al}^{3+}$  (□) and non-mordanted (○) (pH 6, 1 day)

のそれとほとんど同じである。また、染着量も未媒染絹に対するそれとあまり変わらない (HAQ の場合の染色等温線の比較を Fig. 4 に示した)。したがって、これらの染料類はアルミニウムイオンに配位しないと考えられる。なお、HAQ および QZ で染色した絹を可溶性酢酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウムによって、それぞれ後媒染を行った場合にも、染色物は 50% エタノール溶液による抽出処理で脱色された。

一方、AZ および PR は先媒染絹中の吸着アルミニウムに配位し、染着量が増加する。 $\text{Al}^{3+}$  先媒染絹に対する AZ と PR の染色等温線を Fig. 5, 6 に示した。

なお、絹に吸着した  $\text{Al}^{3+}$  の量はすべて  $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/g}$  である。

$\text{Al}^{3+}$  先媒染絹に対しては、染色等温線は AZ の場合

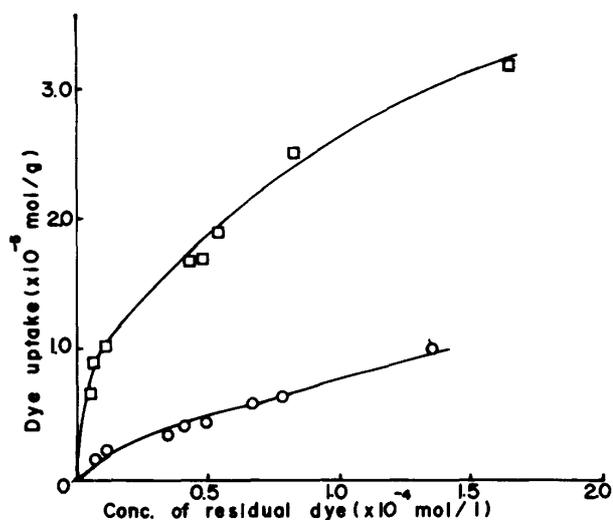


Fig. 6. Dyeing isotherms of PR on silks mordanted with  $\text{Al}^{3+}$  (□) and non-mordanted (○) (pH 6, 1 day)

も PZ の場合も H 型になる。残浴染料濃度の増加とともに吸着量は低濃度で急激に増加し、その後は漸増している。染料の染着量は  $\text{Al}^{3+}$  の吸着量を上まわっており、また、染色等温線が H 型になることから、これらの染料は絹に吸着している  $\text{Al}^{3+}$  に配位すると同時に、絹マトリックスへの溶解によっても絹に染着していると考えられる。

以上のように、水酸基がアントラキノン核の 1 位や 4 位に付いただけではアルミニウムは配位しないが、1 位と 2 位の両方に水酸基が付いている場合に配位が可能である。

#### 4. 要 約

茜中の色素成分の染色挙動を明らかにするため、4 種のオキシアントラキノン類 (1-ヒドロキシアントラキノン (HAQ)、キニザリン (QZ)、アリザリン (AZ) およびプルプリン (PR)) の絹に対する染色性を調べた。

未媒染絹に対する HAQ と QZ の染色等温線は直線すなわち分配型となった。AZ および PR のそれは F 型になった。QZ の絹に対する染着は発熱的であり、染着量は温度が低いほど多い。染色熱や標準親和力は比較的親和力の小さい分散染料の場合に近い値となった。

HAQ と QZ は絹に吸着された  $\text{Al}^{3+}$  と配位しないが、AZ と PR は配位が可能であり、これらの染料の  $\text{Al}^{3+}$  先媒染絹に対する染色等温線は H 型となり、低い染料濃度でも高い吸着量を示した。

## 絹に対するオキシアントラキノンの染着

終わりに、金属イオンを分析していただいた滋賀県工業技術センター矢田 稔氏および実験に協力していただいた滋賀県立短期大学工業部工業化学科研究生長谷川秀幸氏に感謝の意を表す。

なお、本研究の概要は第32回染色化学討論会(1990)において報告した。

## 引用文献

- 1) 明石染人: 染織史考, 磯部甲陽堂(1932)
- 2) 柏木希介: 家政誌, 22, 253(1971)
- 3) 高岡 昭, 福田光完, 中村理香: 家政誌, 41, 859(1990)
- 4) 木村光雄: 染浴の基礎物理化学, 繊維研究社, 東京, 59(1900)
- 5) Joko, K. and Koga, J.: *Sen-i Gakkaishi*, 43, T294(1987)
- 6) Shimizu, Y., Nakajima, T. and Kimura, M.: *J. Seric. Sci. Jpn.*, 58, 106(1989)
- 7) 片山 明: 第30回染色化学討論会講演要旨集, 34(1988)
- 8) 那須野昭文: 学位論文, 京都大学, 180(1960)
- 9) 清水慶昭, 道明美保子, 木村光雄: 滋賀県立短大芸術雑誌, 36号, 1(1989)