

絹糸の染料吸着に関する研究 第5報

誌名	蠶絲研究
ISSN	00364495
著者	加藤, 弘
巻/号	86号
掲載ページ	p. 116-131
発行年月	1973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



絹糸の染料吸着に関する研究
第5報 オレンジⅠ・オレンジⅡによる
サク蚕絹糸の染着性について

加 藤 弘

1. 緒 言

野蚕糸についての研究は従来家蚕糸との比較において、化学的組成・薬品に対する抵抗性・物理的性質ならびに顕微鏡観察などの諸方面から行なわれてきた。とくにサク蚕糸については多く研究されている。サク蚕フィブロインのアミノ酸組成は¹⁾アラニンの方がグリシンよりも多く、全アミノ酸の約50%を占め、主要構造はポリLアラニンと考えられている。またヒスチジン、アルギニン、アスパラギン酸などが家蚕フィブロインに比べ多い。薬品に対する抵抗性は強く、例えば10%の塩酸で還流冷却器下に加水分解しても完全加水分解されず、20時間で約25%の不溶解残渣を残す。機械的性質は^{2,3)}家蚕糸に比較して、ヤング率・降伏応力が低く、切断伸度が大きい。荷重伸長曲線に明瞭な降伏点を流動部分が存在する。セリシンの附着状態は⁴⁾家蚕糸とかなり異なり、表面に細かな凹凸が多い。

猪又⁵⁾はサク蚕糸は家蚕糸の練減検査法(旧石けん法)および絹織物試験法(JIS LI 002)での精練条件では本練りに至らなく、パパイン酵素がサク蚕糸の精練に適することを報告している。しかしサク蚕絹糸の染色性についての研究はほとんど見当らず、経験的に行なわれているのが実状のようである。家蚕絹糸とはアミノ酸組成、微細構造の異なるサク蚕絹糸の染色性は家蚕絹糸の染色特性を知る上に有用な知見で与えてくれるものと考えられる。そこで本報では酸性染料のなかでもっとも簡単な構造をもつオレンジⅠとオレンジⅡを用いて、家蚕絹糸などと比較しながら平衡論的な立場から検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 試料の調製

中共産サク蚕繭から繰糸した35中サク蚕糸を供試した。

精練の条件は猪又らの方法を参考にして⁵⁾次のように定めた。

前処理：なし

本処理：ペパイン：0.21%溶液

 ハイドロサルファイト：0.24%溶液

 スコアロール400：0.05%溶液

 温度：75°C

 時間：120分

 浴比：1：30

後処理：スコアロール400：0.1%溶液

 マルセル石けん：0.1%溶液

 温度：95°C

 時間：15分

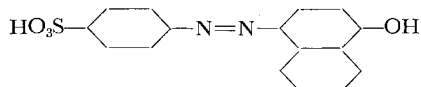
 浴比：1：30

精練後，ソックスレー抽出器でエチルアルコール／エチルエーテル（1：1 V/V）で50時間抽出をおこなった。つづいて，純水にて十分水洗したあと，12時間水中に浸漬して水のpHが変化しなくなってから取り出して風乾した。練減率は8.1%であった。またサク蚕絹糸の水分率は恒温恒湿室（20°C，65% R.H.）に2昼夜以上放置したときの恒量と105°C 4時間乾燥したときの恒量とから算出した。その結果は12.8%であった。

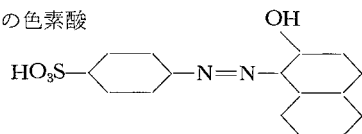
2-2 染料の色素酸の調製

オレンジⅠ・オレンジⅡの色素酸の調製法は前報⁶⁾に準じておこなった。

オレンジⅠの色素酸



オレンジⅡの色素酸



2-3 染色実験

染色条件は次のとおりである。

試料：0.5g（無水量換算）

染液：100ml

染料濃度： 1×10^{-2} eq/l $\sim 1 \times 10^{-4}$ eq/l

温度・時間：40°C \sim 48時間

60°C \sim 30時間

80°C \sim 24時間

なお予備実験から，上記の条件で染着平衡に達することを知った。しかしながら，家

蚕絹糸に認められた染液中の pH が極端に低くなると、上記の条件では平衡に達しない現象はサク蚕絹糸の場合も考えられるが、本実験の染液中の pH では染着平衡に大きな変化は認められず特に補正しなかった。染着量は無水絹糸 1g 当りのグラム当量数 (\times eq/g) で表示した。

3. 結果と考察

3-1 染着平衡

サク蚕糸は家蚕糸と同様に 2 本のフィブロインからなるフィラメントを中軸にして、これでセリシンで被覆した二元的構造をもつため⁷⁾、精練処理の方法や練減率が絹糸の物理化学的性質に大きな影響及ぼす。この実験ではサク蚕糸の精練でもっとも適する方法でおこなった⁸⁾が、得られたサク蚕絹糸の練減率 8.1% は猪又ら⁹⁾の 9.0% に比べて低い。そこで前処理 (ノイゲン HC, 0.05% 溶液, 浴比 1:35, 温度 $93^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 時間 15 分) を施行してから本処理・後処理をしたときの練減率を求めたところ 8.2% とほぼ同じであった。このことと手ざわりの観察などからみて、サク蚕絹糸は本練りに達し

Table 1. Adsorption amount of Orange I dye acid by silk fiber of *Antheraea pernyi*.

40°C		60°C		80°C	
pH	$(D)_{\phi}$ (eq/g)	pH	$(D)_{\phi}$ (eq/g)	pH	$(D)_{\phi}$ (eq/g)
2.59	0.658×10^{-3}	2.58	0.678×10^{-3}	2.62	0.800×10^{-3}
2.59	0.558	2.67	0.599	2.76	0.873
2.70	0.566	2.78	0.560	2.86	0.653
2.75	0.578	2.78	0.563	2.80	0.569
3.73	0.460	3.61	0.444	3.68	0.424
3.80	0.415	3.69	0.393	3.75	0.384
3.52	0.312	3.51	0.291	3.51	0.272
4.41	0.134	4.27	0.128	4.28	0.111
4.55	0.144	4.57	0.123	4.42	0.122
4.84	0.141	4.74	0.141	4.73	0.131
4.79	0.100	4.70	0.0963	4.45	0.0952
5.19	0.0844	5.18	0.0658	5.03	0.0743
4.83	0.0825	4.72	0.0758	4.69	0.0688
5.00	0.0803	4.90	0.0694	4.85	0.0652
5.33	0.0502	5.09	0.0471	5.08	0.0447
6.07	0.0425	5.60	0.0302	5.65	0.0287
5.89	0.0239	5.90	0.0170	5.91	0.0175

Table 2. Adsorption amount of Orange II dye acid by silk fiber of *Antheraea pernyi*.

40°C		60°C		80°C	
pH	(D) _φ (eq/g)	pH	(D) _φ (eq/g)	pH	(D) _φ (eq/g)
2.28	0.519 × 10 ⁻³	2.26	0.558 × 10 ⁻³	2.31	0.688 × 10 ⁻³
2.51	0.507	2.51	0.543	2.65	0.622
2.58	0.496	2.53	0.535	2.70	0.605
3.38	0.452	3.29	0.447	3.28	0.468
3.97	0.260	3.97	0.253	4.01	0.248
4.59	0.269	4.43	0.225	4.34	0.218
4.47	0.190	4.48	0.188	4.48	0.179
4.40	0.175	4.47	0.170	4.46	0.171
4.55	0.177	4.56	0.163	4.57	0.153
4.76	0.169	4.67	0.160	4.76	0.152
4.77	0.140	4.76	0.137	4.77	0.123
4.98	0.129	4.99	0.115	5.00	0.114
5.42	0.103	5.36	0.0966	5.22	0.0880
5.30	0.0951	5.10	0.0857	5.01	0.0695
5.77	0.0761	5.67	0.0694	5.53	0.0627
6.07	0.0668	6.06	0.0536	5.57	0.0611
6.62	0.0343	6.41	0.0286	5.98	0.0302

ているとみても差支えないように考えられたのでこの試料を用いた。Fig. 1 と Fig. 2 に染着量と pH の関係を示す。

いずれの色素酸においても家蚕絹糸と同様の傾向を示した。すなわち pH が低くなるにつれて、染着量は増加し pH 2.60 付近になると、オレンジ I・オレンジ II ともに 0.50×10^{-3} eq/g 程度の染着量に達する。温度の影響は pH が約 3.0 以上では温度の上昇につれて、染着量は減少する。このことは家蚕絹糸の場合と同様に繊維に染浴の間の染料分布は温度が上るにつれて、染浴相の側に有利になることを示す。また pH が 3.0 以下では高温度になるとともに、染着量は増加する傾向が認められた。染料のような大きさを持つ分子は繊維中のすべての染着座席に利用されず、温度上昇とともに繊維の鎖状分子のセグメント等の熱運動が活ばつになり、それまで染着に利用できなかった個所にも染料イオンが浸入できるようになるためと考えられる。もちろん pH が低くなるとともに高温度ほどペプチド結合の加水分解も起こることも予想される。

Fig. 3 に示したように、この平衡染着等温線は前報⁹⁾の家蚕絹糸と同様に、飽和値以下では Langmuir の吸着式でよく表わすことが出来た。そこで Langmuir の式にあて

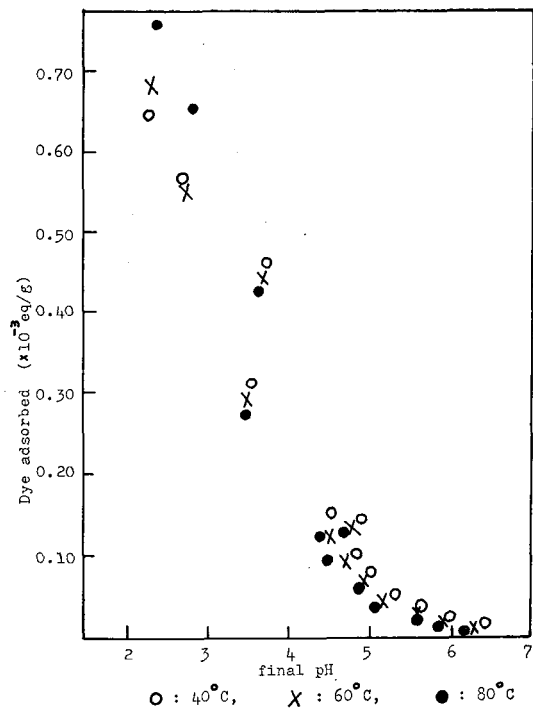


Fig. 1. Adsorption isotherms of silk fiber of *Antheraea pernyi* with Orange I dye acid at 40°, 60°, and 80°C.

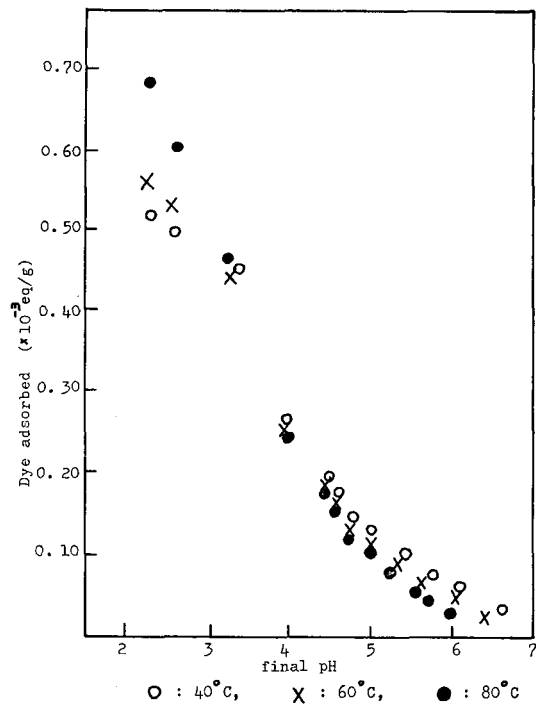


Fig. 2. Adsorption isotherms of silk fiber of *Antheraea pernyi* with Orange II dye acid at 40°, 60°, and 80°C.

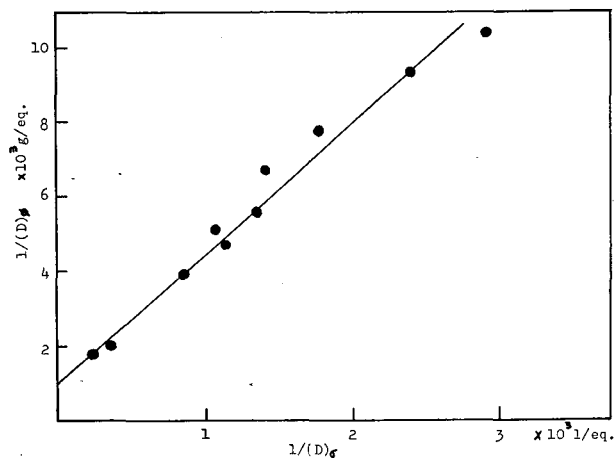


Fig. 3. Reciprocal plot of adsorption of Orange II dye acid by silk fiber of *Antheraea pernyi* at 40°C.

Table 3. Comparison of the dye adsorbed and pH between silk fiber of *Antheraea pernyi* and silk fiber of *Bombyx mori*.

	Silk fiber of <i>Antheraea pernyi</i>	Silk fiber of <i>Bombyx mori</i>
Basic amino acid composition ($\times 10^{-3}$ eq/g)	0.457	0.116
amino group	$-\text{NH}_2$	$> -\text{NH}_2$
(1) initial pH < 2.9 ~ 3.0 dye adsorbed change of pH	$(D)_\phi$ or $-\text{NH}_3^+\text{D}^- > (D)_\phi$ or $-\text{NH}_3^+\text{D}^-$ final pH (~ 3.4) > final pH (~ 3.9)	
(2) initial pH = 2.9 ~ 3.0 dye adsorbed change of pH	$(D)_\phi$ or $-\text{NH}_3^+\text{D}^- = (D)_\phi$ or $-\text{NH}_3^+\text{D}^-$ final pH (3.2 ~ 3.5) > final pH (3.9 ~ 4.5)	
(3) initial pH > 2.9 ~ 3.0 dye adsorbed change of pH	$(D)_\phi$ or $-\text{NH}_3^+\text{D}^- < (D)_\phi$ or $-\text{NH}_3^+\text{D}^-$ final pH (3.5 ~ 6.8) \geq final pH (4.5 ~ 6.8)	
(4) initial pH > 4.0 (about) dye adsorbed change of pH	$(D)_\phi$ or $-\text{NH}_3^+\text{D}^- < (D)_\phi$ or $-\text{NH}_3^+\text{D}^-$ final pH (6.8 ~) \leq final pH (6.8 ~)	

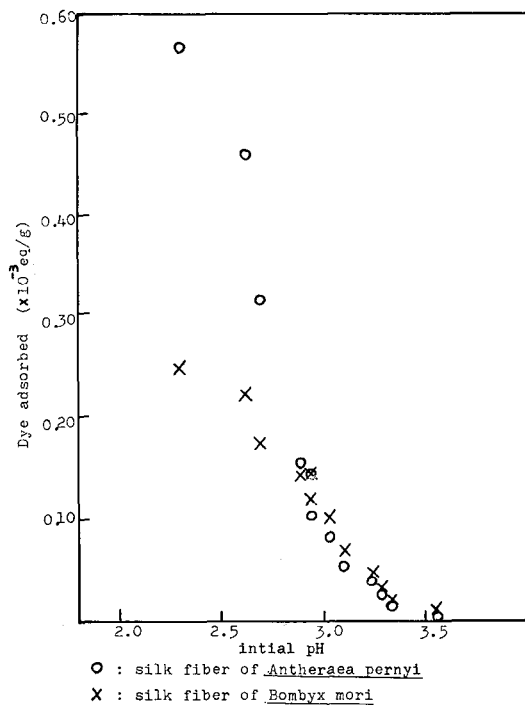


Fig. 4. Relationship between $(D)_\phi$ and initial pH

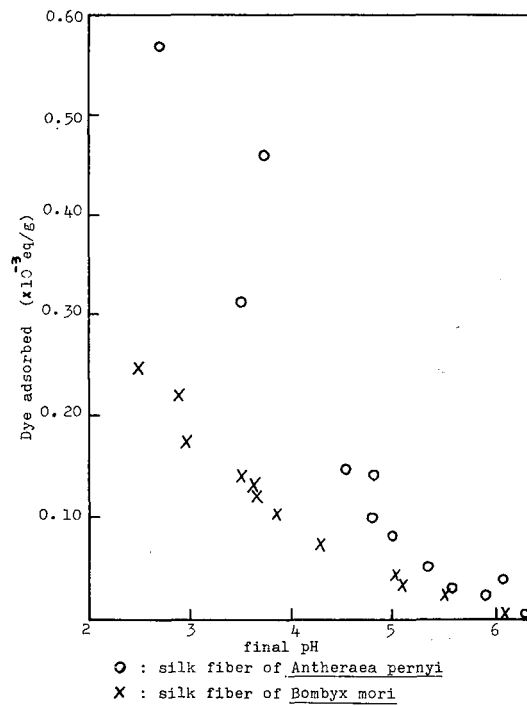


Fig. 5. Relationship between $(D)_\phi$ and final pH

はめて、グラフ上より求めた飽和染着量はオレンジⅡの場合 $40^{\circ}\text{C}: 0.496 \times 10^{-3} \text{eq/g}$, $60^{\circ}\text{C}: 0.530 \times 10^{-3} \text{eq/g}$, $80^{\circ}\text{C}: 0.537 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ であった。これらの値は塩酸の飽和吸着量 ($0.567 \times 10^{-3} \text{eq/g}$) より小さい。

Fig. 4 に染色前の染浴中の pH と染着量の関係で示す。pH が 2.9~3.0 でサク蚕絹糸と家蚕絹糸との染着量が逆転した。すなわち、pH 2.9~3.0 以下ではサク蚕絹糸の方が家蚕絹糸より染着量は大きい。しかし pH 2.9~3.0 以上になると反対に小さくなる。この同じ染着量で染色後の染浴中の pH との関係でプロットすると (Fig. 5), 全 pH 域でサク蚕絹糸 < 家蚕絹糸である。このような現象はオレンジⅠ・オレンジⅡとも同様であった。この様子を Table 3 に示す。

ミリング系酸性染料や直接染料でサク蚕絹糸を染色すると、家蚕絹糸に比較して染着量が少ないことが認められている⁹⁾。これらの染料での染浴 pH は普通中性に近い。また皆川⁹⁾ は各種野蚕繭糸のフィブリン繊維に吸収されるスズの量を求めている。その結果によると、家蚕繭 10.64% に対してサク蚕繭 (中共) 12.51% のスズ増量率を示した。スズ増量工程で繊維にスズを吸収させる塩化第二スズ溶液 (SnCl_4) は強酸浴である。このようなミリング系酸性染料などの染着量やスズ増量率はサク蚕絹糸および家蚕絹糸のアミノ酸組成や微細構造の相違中の水素イオン濃度 (pH) が大きな役割を演じているとも考えられる。すなわち、Table 3 から明らかのように繊維に結合する染料アニオンと水素イオンとの量が一致せず、pH の変化からみて水素イオンの方がより多く吸着される。このため側鎖や末端の各種官能基の解離状態はサク蚕絹糸と家蚕絹糸とは異なり、反応性・染色性に相違を生じたとも考えられる。もちろん解離状態はアミノ酸組成や微細構造に起因していると考えられる。

サク蚕絹糸が水素イオンを吸着しやすい特性を知る一例として荷重伸長曲線を湿潤下で測定するとサク蚕絹糸・家蚕絹糸ともに乾燥時に比べて強度が著しく低下し、伸度は逆に増加する。とくにサク蚕絹糸の場合は降伏点が消失して認められなくなる。青木ら³⁾ の報告から、水中でのヤング率は標準状態時に比較したとき家蚕糸: 1/5 に対してサク蚕糸: 1/9 に減少する。この減少率が大きいことは水の影響を受けやすいことを意味しておるのであろう。このようなサク蚕絹糸の特性は、染料との親和性に影響を及ぼすと考えられる。

3-2 サク蚕絹糸に対するオレンジⅡの親和力

Fig. 3 に示す逆数プロットによるグラフ上から求められた各温度の飽和染着量 (S)_φ を用い、Fig. 6 に例示するようなプロットを行なって Gilbert-Rideal 式と Donnan 式のいずれがここで得られたデータをよりよく記述するかを調べた。Table 5 から Gilbert-Rideal 式も十分ではないが、Donnan 式より傾斜の理論値により近い値を与えるので、Gilbert-Rideal 式により標準親和力で求めた。

$$-(\Delta\mu_D^{\circ} + \Delta\mu_H^{\circ}) = 3RT \ln \frac{\theta_D}{1-\theta_D} - RT \ln(D)_{\sigma} - 2RT \ln(H)_{\sigma}$$

Table 4. Comparison of the chemical constitution and physical properties between silk fiber of *Antheraea pernyi* and *Bombyx mori*.

	Silk fiber of <i>Antheraea pernyi</i>	Silk fiber of <i>Bombyx mori</i>
Amino acid composition*		
Gly.	24.0	44.1
Ala.	37.9	29.7
Ser.	10.2	12.4
Glu., Asp.	7.3	3.6
Arg.	10.5	1.5
Total of short (SC) sidechain amino acids	72.9	87.4
Total of long (LC) sidechain amino acids	16.1	11.8
Ratio $\frac{100LC}{SC}$ *	22.1	13.5
Main chemical structure	-Ala-Ala-Ala- Antiparallel chain pleated sheet	-Gly-X-Gly-X- X=Ala, or Ser Antiparallel chain pleated sheet
Orientation and crystallinity of silk fibers		
orientation**	78%	88% (67~71% : Mizuide)
crystallinity**	76%	83% (30~45% : Magoshi)
Load-extension curve***		
strength	dry 2.61g/d water 2.34g/d	3.80g/d 2.59g/d
elongation	dry 25.1~33.4% water 40.5~64.5%	23.6% 26.4~35.8%
Young modulus	dry 584kg/mm ² water 60kg/mm ²	1156kg/mm ² 207kg/mm ²

* Reference from Lucas, Shaw, and Smith²⁾

** Reference from Ishikawa, Sobue, and Matsuzaki¹¹⁾

*** Reference from Aoki, Mineo, Kanda, and Imai³⁾

* unit: grammes oftamino acid nitrogen per 100 grammes of protein nitrogen

ここで θ_D は利用得る全座席に対する 染着された 染料アニオンの当量濃度. $(D)_\sigma$, $(H)_\sigma$ はそれぞれ溶液 1l 当りの染料および水素イオンの当量濃度を示す.

さらに標準親和力を用いて, 前報の方法にしたがって標準染着熱, 標準エントロピー

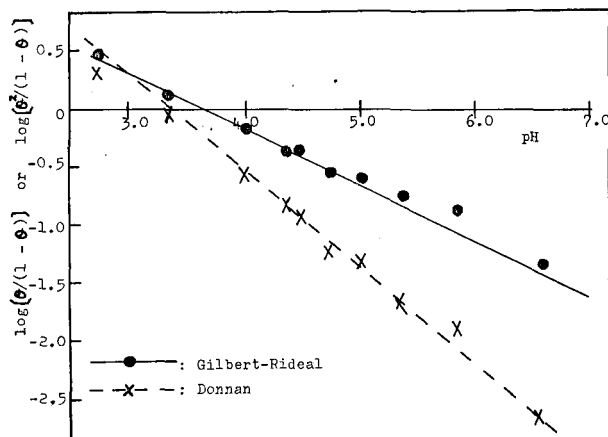


Fig. 6. Relationship between the values calculated after Gilbert-Rideal's and Donnan's equation and pH for silk fiber of *Antheraea pernyi* at 40°C.

Table 5. Direction value of the linear line plotted after Gilbert-Rideal's and Donnan's equation and pH for silk fiber of *Antheraea pernyi* at 40°C.

Sample	direction value from Gilbert-Rideals equ.	direction value from Donnan's equ.
Reasonable value	1.00	2.00
Silk fiber of <i>Antheraea pernyi</i>	0.67	0.81

(Dye acid: Orange II)

変化を求めた。その結果を Table 6 に示す。また水素イオンの標準親和力 ($\Delta\mu_H^\circ$) を引いた染料アニオンのみの標準親和力 ($\Delta\mu_D^\circ$) を Table 7 に示す。

Table 6, 7 からサク蚕絹糸に対するオレンジ II の色素酸の親和力は家蚕絹糸よりわずかに大きい。しかし染料アニオンのみの親和力は小さい。このサク蚕絹糸と家蚕絹糸の親和力の相違は染料アニオンの親和力のちがいというよりは、むしろ主として水素イオンの親和力の相違に起因しているように考えられる。すなわち水素イオンの親和力はサク蚕絹糸: -8.36 kcal/mol, 家蚕絹糸: -7.38 kcal/mol (いずれも 0°C) と求められた。このことは 3-1 において考察したサク蚕絹糸の方が水の影響を受けやすいこと、すなわち水の浸透が容易であるとみられる特性と一致する。そして水素イオンの親和力は

Table 6. The standard affinity, heat, and entropy of Orange II dye acid with silk fiber of *Antheraea pernyi*

Temp.	(S) _φ × 10 ⁻³ eq/g	Affinity kcal/mol		Heat kcal/mol	Entropy cal/mol·deg
		$\Delta\mu_D^\circ + \Delta\mu_H^\circ$	$\Delta\mu_D^\circ - \Delta\mu_H^\circ$		
40°C	0.496	-10.01	-1.65	-8.8	3.7
60°C	0.530	-10.04	-1.68		
80°C	0.537	-10.29	-1.93		

$\Delta\mu_H^\circ$: -8.36 kcal/mol (0°C)

Table 7. The standard affinity and heat of Orange II dye acid with the various fibers at 60°C.

Sample	Affinity kcal/mol		Heat kcal/mol
	$\Delta\mu_D^\circ + \Delta\mu_H^\circ$	$\Delta\mu_D^\circ - \Delta\mu_H^\circ$	
Silk fiber of <i>Bombyx mori</i>	-9.50 (-9.14)**	-2.14 (-1.58)**	-4.0
Wool	-10.23 (-10.14)**	-4.30 (-4.16)**	-9.5
Nylon*	-16.1	-5.82 (75°C)	-8.6
Silk fiber of <i>Antheraea pernyi</i>	-10.04	-1.68	-8.8

* Reference from Iijima and Sekido

** 40°C (Reference from part 4)

この特性で示す定量的な尺度であると考えてよいであろう。グラフの傾斜から、サク蚕絹糸に対する標準着熱 (ΔH°) は家蚕絹糸: -4.0 kcal/mol の約2倍の -8.8 kcal/mol が得られた。この値は間接的な方法で得られたにすぎないので、サク蚕絹糸の染色特性と結びつけて考察するには、さらに多くの染料について標準着熱を求める必要があらう。しかしサク蚕絹糸の -8.8 kcal/mol は羊毛: -9.5 kcal/mol¹⁰⁾ や 6-ナイロン: -8.6 kcal/mol¹²⁾ とほぼ等しい値である。とくにサク蚕絹糸と羊毛は微細構造において類似性があるように考えられる。すなわち羊毛は¹³⁾ケラチン分子鎖間にジスルフィド架橋結合・水素結合が存在して網状構造を形成している。一方サク蚕絹糸もヒスチジン、アルギニン、アスパラギン酸などのバルキーなアミノ酸で多く蛋白質鎖状分子の構成要素として含むことから、分子鎖間の水素結合などで高度に発達した網状構造となっていると考えられる。このような類似の微細構造を有するサク蚕絹糸と羊毛に対する標準着熱がほぼ等しいことは興味深いところである。

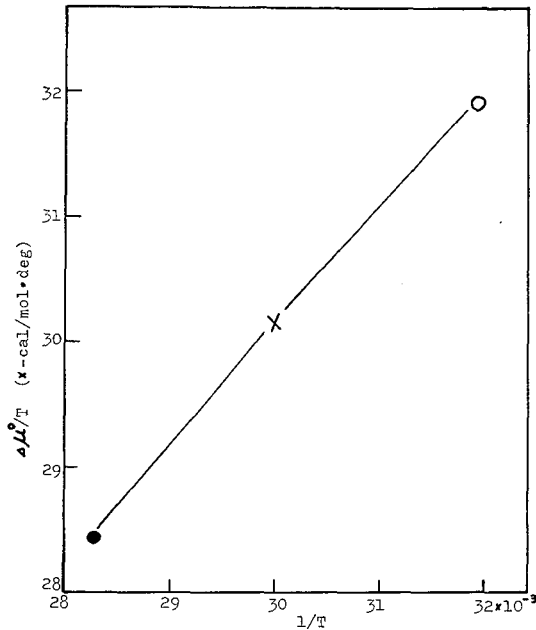


Fig. 7. Effect of temperature on the Affinity of Orange II dye acid-silk fiber of *Antheraea pernyi*.

$\Delta\mu^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$ の関係式より求めた標準エントロピー変化 (ΔS^0) は家蚕絹糸の場合と同様に正の変化を示した。染着のエントロピー変化が正の値をとる現象はイオン結合が支配的に働く系に見られる。このエントロピー変化は繊維中の染料状態を示す一つの尺度になり得る値であるが、標準染着熱と同じように多くの染料について求める必要がある。

4. 摘 要

家蚕絹糸の染色特性を知る目的でおこなっている一連の実験で、家蚕絹糸とはアミノ酸組成・物理的性状の異なるサク蚕絹糸の染着性を平衡論的な立場からオレンジ I およびオレンジ II の色素酸を用いて検討した。その結果は次のようであった。

1. サク蚕絹糸に対する染着量は pH が低くなるにつれて増加する。温度の影響は染色後の染浴 pH が約 3.0 以上では温度の上昇とともに染着量は減少するが、pH 3.0 以下では反対に増加の傾向を示した。この平衡染着等温線は Langmuir の式にしたがうことを認めた。そこで Langmuir の関係式よりオレンジ II の飽和染着量を求めたところ 0.496×10^{-3} eq/g (40°C), 0.530×10^{-3} eq/g (60°C), 0.537×10^{-3} eq/g (80°C) であっ

た。この値は塩酸の飽和吸着量 0.567×10^{-3} eq/g より小さかった。

2. 染色量と染色前の染浴 pH との関係を家蚕絹糸と比較したところ、pH 2.9~3.0 で染色量は逆転した。すなわち pH2.9~3.0 以下ではサク蚕絹糸>家蚕絹糸であった。しかし pH2.9~3.0 以上になるとサク蚕絹糸<家蚕絹糸であった。このことからサク蚕絹糸は水素イオンの影響を受けやすい特性を知った。

3. サク蚕絹糸に対するオレンジⅡの色素酸を Gilbert-Rideal の式によって算出したところ、40°C: -10.01 kcal/mol, 60°C: -10.04 kcal/mol, 80°C: -10.29 kcal/mol であった。この値は家蚕絹糸に対する値より大きい。このサク蚕絹糸と家蚕絹糸との親和力の相違は染料アニオンの親和力のちがいよりむしろ、水素イオンの親和力のちがいに起因していることを知った。

4. サク蚕絹糸の標準染色熱は -8.8kcal/mol であった。これは家蚕絹糸 -4.0kcal/mol の約2倍で、羊毛 -9.5kcal/mol, 6-ナイロン -8.6kcal/mol とほぼ等しかった。また標準エントロピー変化は正の値を示した。

付記: 本研究の実施にあたり助言をいただいた細田一夫元絹繊維部長、栗林謙三染色研究室長、馬越淳技官、実験機器の使用につき便宜を与えられた猪又正雄元精練研究室長に感謝の意を表します。

5. 文 献

- 1) 桐村二郎 1964. 絹糸蛋白質 蛋白質化学(赤堀・水島) 5: 343—347 共立出版(東京)
- 2) F. Lucas, J.T.B. Shaw, and S.G. Smith 1955. The chemical constitution of some silk fibroins and its bearing on their physical properties. Shirley Institute Memoirs., : 76—89
- 3) 青木 昭, 峰尾城四郎, 神田千鶴子, 今井恒夫 1969. 野蚕(山繭・柞蚕)糸の織物特性について 製糸絹研究発表集録, 19: 124—129
- 4) 小松計一, 松村初太郎 1970. 走査型電子顕微鏡による野蚕糸の観察. 製糸絹研究発表集録, 20: 71—73
- 5) 猪又正雄, 松下ツジ 1968. 蚕糸の精練に関する研究1—ペパイン酵素による精練一, 製糸絹研究発表, 18: 111—116
- 6) 加藤 弘 1972. 絹糸の染料吸着に関する研究 第4報 オレンジⅠ・オレンジⅡの絹糸に対する染色性について 蚕糸研究(投稿中)
- 7) 奥 正巳 1965. 繊維状タンパク質 大有機化学(小竹無二監修) 21: 512—528 朝倉書店(東京)
- 8) 黒川誠一 1958. 絹繊維の浸染 染色加工講座(関戸家編集) 4: 294 共立出版(東京)
- 9) 皆川 基 1961. 絹のスズ加工に関する研究(2) 蚕糸研究 38: 43—50

- 10) 清水 融 1971. 天然タンパク繊維 新染色加工講座(矢部章彦編集) 4: 137—141 共立出版(東京)
- 11) 石川 博・祖父江寛・松崎 啓 1960. 絹糸の屈折率に関する研究(V) 絹繊維の結晶性, 配向性と機械的性質 信川大学繊維学部研究報告 10: 176—183
- 12) 伊藤信也 1971. ポリアミド繊維 新染色加工講座(矢部章彦編集) 4: 168—174 共立出版(東京)
- 13) 西本秀雄 1964. 強伸度測定値の解析, 強度を中心とした繊維製品の物理的性質: 78—110 高分子化学刊行会(大阪)

Summary

Studies on the Adsorption of Dyes by Silk Fibers Part 5. The Dyeing Properties of Orange I. and Orange II. by Silk Fiber of *Antheraea pernyi*.

By

HIROSHI KATO

This paper deals with the adsorption equilibrium of Orange I and Orange II by silk fiber of *Antheraea pernyi*. Silk fiber of *Antheraea pernyi* differs in amino acid composition and the fine structure from silk fiber of *Bombyx mori*. Therefore, the studies on silk fiber of *Antheraea pernyi* would be expected more useful for finding the dyeing characteristic of silk fiber of *Bombyx mori*. The adsorption isotherms of dyes were determined at 40°, 60°, and 80°C.

The results obtained are as follows:

1. The equilibrated adsorption of dye acids decreased with the increase of temperature in pH range above 3. But in pH range below 3, the equilibrated adsorption increased with the rising temperature. These adsorption isotherms of dye acids with silk fiber of *Antheraea pernyi* followed Langmuir's formula. Using Langmuir's equation, the saturated adsorption of Orange II were calculated; 40°C: 0.496×10^{-3} eq/g, 60°C: 0.530×10^{-3} eq/g, 80°C: 0.537×10^{-3} eq/g.
2. The relation plots between amount of dye adsorbed and initial pH were done on silk fiber of *Antheraea pernyi* and silk fiber of *Bombyx mori*. The curve shows amount of dye adsorbed for the former was much than that for the latter in pH range below 2.9-3.0. However, in pH range above 2.9-3.0, amount of dye adsorbed of the former was less than that of the latter. From these results it may be concluded that silk fiber of *Antheraea pernyi* undergoes the influence of water (hydrogen ion) more easily.
3. The standard affinities of dye acid of orange II for silk fiber of *Antheraea pernyi* at 40°, 60°, and 80°C were calculated as -10.01, -10.04, and -10.29 kcal/mol respectively by means of the Gilbert-Rideal equation. These values were a little larger than those of silk fiber of *Bombyx mori*. From this comparative examination on the standard affinity of dye acid toward silk fiber of *Antheraea pernyi* and of *Bombyx mori*, it is known that the difference of affinity

is based on the difference rather of hydrogen ion than of dye anion.

4. The standard heat of dye acid of Orange II was calculated -8.8 kcal/mol. This value was nearly twice as much as that of silk fiber of *Bombyx mori* (-4.0 kcal/mol), and was almost equal to that of wool (-9.5 kcal/mol), 6-nylon (-8.6 kcal/mol).

(Sericultural Experiment Station, Suginami-ku, Tokyo)