

野蚕糸の染色性に関する研究

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	藤井, 明 有本, 肇 坂部, 寛
巻/号	50巻4号
掲載ページ	p. 271-275
発行年月	1981年8月

野蚕糸の染色性に関する研究

I 酸性染料による染色性の差異について

藤井 明¹⁾・有本 肇²⁾・坂部 寛²⁾

- 1) 松江市乃木福富町・島根県立島根女子短期大学 (〒 690)
2) 京都市左京区松ヶ崎・京都工芸繊維大学繊維学部 (〒 606)
(1981年1月21日受理)

野蚕糸織物は古くから丈夫なことが知られており(須田, 1904), その染色特性に関しても種々の報告が見られる(会田ら, 1953; 三石・加藤, 1980)。

本報では野蚕糸としてサク蚕絹, ヒマ蚕絹による紡績糸を用い, 家蚕絹による絹紡糸と比較しつつ, 数種の酸性染料による染色実験を pH をかえておこない染着量を求め, 繊維の ζ -電位を流動電位法により測定し得た3試料の等電点との関連性について考察した。また上記の紡績糸を用いて同一の製織条件で作った織物(富士絹)の染色前後の表面色測定をおこない, 染色性の差異について調べたのでここに報告する。

なお実験に用いた富士絹の製織にご協力いただいた福井県繊維工業試験場の朝日輝雄氏, ならびに流動電位測定のご指導をうけた島根大学教授錦織禎徳博士に深謝する。

材料と方法

1. 材料

紡績糸はサク紡糸, ヒマ紡糸, 絹紡糸ともカネボウ(株)丸子工場製造の72/2Gである。また織物は上記紡績糸をたて糸, よこ糸に使用した平織で通常富士絹と呼ばれるものである。これら試料の一般的性質についてはすでに報告した(藤井ら, 1978)。

2. 染色方法

使用染料は一塩基酸塩の Orange II, 二塩基酸塩の Orange G で, 試薬一級の Orange II は再結晶法により精製し, 試薬特級の Orange G は市販品をそのまま用いた。

染色は前処理として0.5% Na_2CO_3 溶液で20分間煮沸をおこない十分に蒸留水で水洗した試料を用い, 染料濃度 $3.3 \times 10^{-3} \text{g}/100\text{ml}$, 浴比1:300, 温度 60°C で24時間おこなった。染浴の pH は酢酸で3.1~3.7に調整し, 染着量は日立100-30型分光光度計を用いて残液比色法により求めた。

3. 試料の流動電位測定

繊維類の界面動電位測定には流動電位法が最も適当とされ, 絹糸についても種々の測定がされているので(北村, 1970ら), 本実験においてもこの方法によって行った。

試料紡績糸を5mm前後に細断し蒸留水で十分水洗し, エタノールおよびエーテルで処理したのち, 真空乾燥させたものを供試試料とした。測定方法は NEALE ら(1946)が考案した方法に準じて製作した装置を用い, 測定溶液の pH を HCl で調節して流動電位 (E) を求め, 次の HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI の式によって ζ -電位を算出した。

$$\zeta = \frac{E}{P} \cdot \frac{4\pi\eta\lambda}{D} \quad (1)$$

ここで, ζ は ζ -電位, P は繊維層両端における圧力差, η は溶液の粘性係数, λ は電極間で測定された溶液の比電導度, D は溶液の誘電率である。電位の測定は東亜電波工業製 PM-18R 型直流電圧電流計で, また電気伝導度測定は柳本製作所製 MY-7 型電気伝導度測定装置でおこなった。

4. 表面色測定

富士絹の未染布および染色布の表面反射率を, 日本電色工業製 CS-K5 型測色色差計(タンダステン

ランプ付)を用いて10nm毎に測定し、分光反射率曲線を描き、30分割選択座標法を用いて、3色刺激値、3色係数を算出し、色度図より主波長、刺激純度を求めた。

結果と考察

1. 染着量と等電点

紡績糸の Orange II, および Orange Gによる24時間後の染着量と pH 値との関係を Fig. 1, Fig. 2 に示す。

全体的にヒマ紡糸の染着量が多く、このことは酸性染料のヒマ蚕糸への染着量が家蚕よりも高いとした清水ら (1972) の結果と一致する。この原因として清水らは両絹糸のアミノ酸分析値から、側鎖にアミノ基を持つ塩基性アミノ酸が家蚕糸よりもヒマ蚕糸に多いことによるとしている。

ここで、3試料の流動電位測定により得た結果を示すと Fig. 3 のとおりである。なお pH 値は流動電位測定直後の値である。Fig. 3 から試料の等電点は絹紡糸3.53, サク紡糸3.36, ヒマ紡糸3.74で、ヒマ紡糸が最もアルカリ側にあることがわかる。上述のように全体的にヒマ紡糸の染着量は多くなっているが、とくに高い pH 値 (3.7) において他の2試料とくらべてそのことが顕著である。このことに関して Fig. 3 の結果から考察すると、溶液の pH, 3.7 という値がヒマ紡糸の等電点に近くヒマ紡糸の表面電位がほとんど0であり、水溶液中でアニオンに解離し

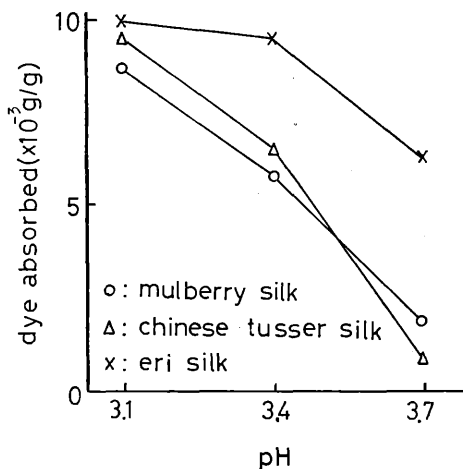


Fig. 1 Relation between amounts of Orange II on spun yarns after 24 hours and pH.

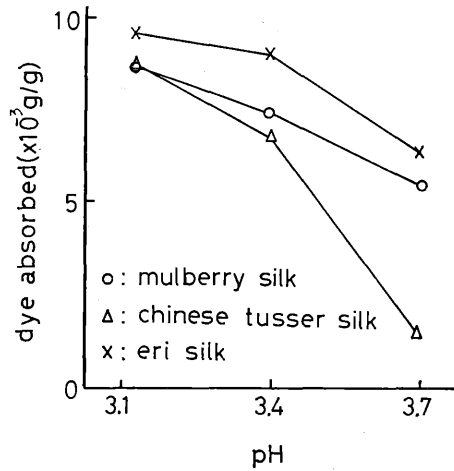


Fig. 2 Relation between amounts of Orange G on spun yarns after 24 hours and pH.

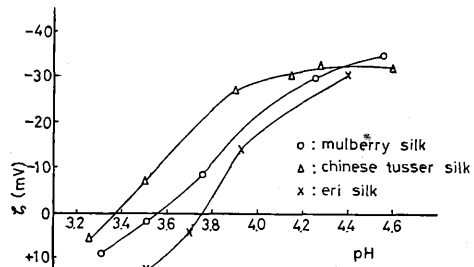


Fig. 3 ζ -potential vs. pH of spun yarns.

ている染料と繊維表面との静電的反発が起らないことが原因であると思われる。

一方、サク蚕糸の酸性染料による染着量は、皆川 (1972) によると一般に家蚕糸、ヒマ蚕糸よりもかなり低下する傾向にあり、このことはフィブリン繊維の微小間隙の大小に影響されているとしている。また三石、加藤 (1980) は、塩基性アミノ酸が多いサク蚕のほうの方が同一条件での H^+ の吸着量が家蚕よりも多く、その結果弱酸性浴では家蚕のほうで染着量は大きく、強酸性浴ではサク蚕の方が高い染着量を示すと推測している。

本実験においても Fig. 1, Fig. 2 に示すように同様の実験結果が得られたので、Fig. 3 に示す流動電位測定の結果から考察してみる。高い pH 値 (3.7) においてサク紡糸の染着量が非常に少なくなったが、

この原因としてサク紡糸は3試料の中で等電点が最も酸性側にあり、pH値が3.7の溶液中では、約 -17mV の負の電位を示し、水溶液中でアニオンに解離している染料と静電的に反発しているものと考えられる。また、3試料の等電点よりも低いpH値(3.1)においては3試料とも染着量は多く、例えばOrange Gの場合、絹紡糸 $8.6 \times 10^{-3}\text{g/g}$ 、サク紡糸 $9.5 \times 10^{-3}\text{g/g}$ 、ヒマ紡糸 $9.9 \times 10^{-3}\text{g/g}$ と試料間の差も小さくなっており、サク紡糸の染着量が絹紡糸よりも多くなっている。これは全ての繊維の表面電位がpH3.1の溶液中では正に反転しているため、染料アニオンとの静電的反発が起らない結果であると考えられる。

また加藤(1975)は、染料酸分子中のスルホン酸

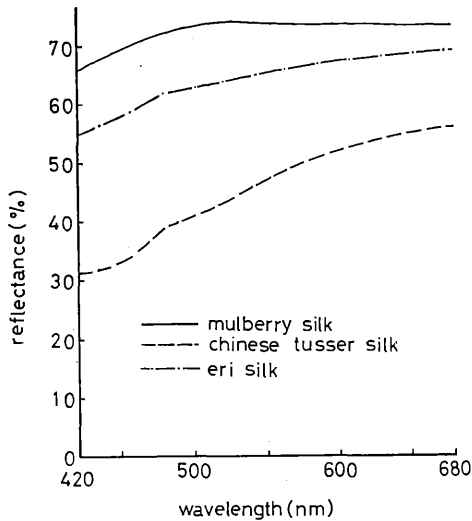


Fig. 4. Reflectance curves of undyed fabrics.

基一個の増加によって、標準親和力は平均 2.38 kcal/mol 減少することを示している。本実験においても等電点がヒマ紡糸よりも小さな値を示したサク紡糸、絹紡糸は、二塩基酸塩のOrange Gを用いた場合、一塩基酸塩のOrange IIよりも、pH3.7において染着量が低下した。pH3.7の溶液中では、サク紡糸、絹紡糸の繊維表面が負の電荷を帯びており、二塩基酸塩のOrange Gの方がOrange IIにくらべて静電斥力により影響されているものと考えられる。

2. 測 色

未染布、およびOrange Gを用いて染色した染色布の分光反射率曲線をFig. 4, Fig. 5に示す。未染

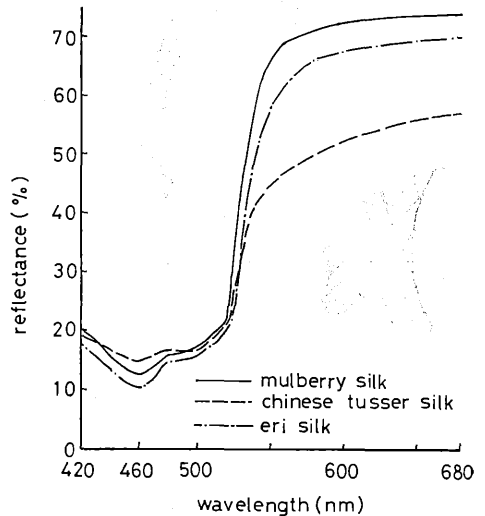


Fig. 5. Reflectance curves of dyed fabrics with Orange G.

Table 1. CIE colour stimulus specifications by undyed and dyed fabrics with Orange G.

Fabric		X	Y	Z	Dominant wave length (nm)	Excitation purity (%)
Undyed	mulberry silk	71.26	73.62	82.32	—	—
	Chinese tusser silk	46.84	47.59	40.81	—	—
	Eri silk	64.65	65.65	69.30	—	—
Dyed	mulberry silk	58.11	55.93	18.28	580.6	63.22
	Chinese tusser silk	42.84	40.87	19.43	581.4	49.50
	Eri silk	53.51	50.53	15.79	581.1	65.41

布の測定は、紡績糸の場合と同じように Na_2CO_3 溶液による前処理の後おこなったものであるが、全波長域において絹紡布の反射率が一番大きく、ヒマ紡布、サク紡布の順となり、サク紡布は特に着色していることがわかる。染色は pH 3.4 に調整し、他の条件は紡績糸の場合と同じにしておこなった。3 試料の試料 1g 当りの染着量はヒマ紡布が $7.7 \times 10^{-3}\text{g}$ 、絹紡布が $7.2 \times 10^{-3}\text{g}$ 、サク紡布が $3.8 \times 10^{-3}\text{g}$ となり、紡績糸の場合と同じくヒマ紡布が最も良く染まったが、絹紡布の方がサク紡布より染着量が大きくなり、同じ pH 値における紡績糸の場合とは逆の結果を示した。染色布の場合、分光反射率曲線において、最大吸収を示す波長は 3 試料とも 460nm であった。また 460nm 付近では着染量が最も大きい値を示したヒマ紡布の反射率が最も小さく、染着量の最も小さいサク紡布の反射率は最も大きくなっている。600nm 以上の長波長側では、未染布の反射率とくらべてほとんど変わりなく、3 試料間の反射率には大きな差がある。このことは染色前の試料の色が染色布の色に大きく影響していることを示すものと思われる。

そこでこれらの分光反射率曲線から、未染布および染色布の 3 色刺激値、染色布の主波長、刺激純度を算出して検討した。その結果を Table. 1 に示す。未染布の 3 色刺激値の中で明度を表わす Y の値が、サク紡布が 47.59 と他の 2 試料にくらべて大変小さいことがわかる。この未染布の小さな値が、そのまま染色後の明度の小さな値 (40.87) となって現われ、染色布の Y の値即ち明度の低さの原因となっていることを示している。絹紡布とヒマ紡布とでは、未染布、染色布とも絹紡布の方が Y の値が大きく、明度は大きいことがわかる。

染色布の色の主波長は 581nm 付近で 3 試料にはほとんど差がなく、工業標準会制定の標準 24 色相の主波長と比較すると、色相番号 7 のだいたい黄 (OY) にほぼ相当し、色相の差異はほとんどない。

彩度に相当する刺激純度 P_h は、サク紡布が他の 2 試料にくらべて大変低い値を示しているが、染着量の最も大きいヒマ紡布が一番高い値を示していることから、染着量の大小に影響されるところが非常に大きいものと考えられる。

摘 要

野蚕糸のサク蚕絹、ヒマ蚕絹を原料とした紡績

糸、およびそれを原糸に使用した織物 (富士絹) の酸性染料による染色性を、繊維の等電点測定、織物の表面色測定の方法により、家蚕絹を原料とした紡績糸および富士絹と比較検討した。その結果次の諸点が明らかになった。

1. 3 試料の等電点は絹紡糸 3.53、サク紡糸 3.36、ヒマ紡糸 3.74 で、等電点が最もアルカリ側にあるヒマ紡糸は全体的に染着量が他に比べて多く、とくに高い pH 値 (3.7) においてそのことが顕著である。これは高い pH 値においてもヒマ紡糸の表面電位がほとんど 0 であり、染料アニオンとの静電斥力が働かないためと考えられる。

2. サク紡糸の染着量は高い pH 値 (3.7) において非常に少なくなったが、低い pH 値 (3.1) においてはよく染まり絹紡糸よりも染着量が多くなった。サク紡糸の等電点は 3 試料の中で最も酸性側にあり、高い pH 値においては染料アニオンとの間に静電斥力が働き、逆に低い pH 値においては静電的な反発が起らないことが原因と思われる。

3. Orange G による染色布の色の主波長は 581nm 付近で 3 試料にほとんど差が見られないが、明度はサク紡布が他の 2 試料にくらべて大変低く、未染布の明度の低さがそのまま染色布の明度の小さな値となって現われていることを示した。

文 献

- 会田源作・遠藤恒久・清水 澁・山崎 寿 (1953) : 日蚕雑, 22, 43-46.
 藤井 明・有本 肇・坂部 寛 (1978) : 日蚕雑, 47, 301-308.
 加藤 弘 (1975) : 織学誌, 31, 66-74.
 北村愛夫 (1970) : 日蚕雑, 39, 119-124.
 皆川 基 (1972) : 大阪市大家政学部紀要, 19, 49-94.
 三石 賢・加藤 弘 (1980) : 続絹糸の構造, 549-583.
 NEALE, S. M. and R. H. PETERS (1946) : Trans. Farad. Soc., 41, 478.
 清水 澁・会田源作・松倉せつ子 (1972) : 日蚕雑, 41, 111-114.
 須田金之助 (1904) : 野生絹糸虫論, 117pp, 裳華房, 東京.

Summary

Dyeing properties of wild silk yarns

I. Differences of dyeing properties with acid dyes

by

Akira FUJII, Hajime ARIMOTO and Hiroshi SAKABE

Dyeing properties of the spun yarns and fabrics of the wild silks (Chinese tusser and eri) with acid dyes (Orange II and Orange G) were compared with those of the mulberry silk by determining the isoelectric point (pI) of the yarn and color specificities of the fabrics.

1. The isoelectric points of three kinds of yarns, mulberry, Chinese tusser and eri silks, were 3.53, 3.36 and 3.74, respectively. The amount of dye absorbed by eri silk yarn, whose pI was in the alkaline side, was larger than those of the others. The absorbance was marked at a high pH (3.7) of the dyeing bath.

2. The pI of Chinese tusser spun yarn was in the most acidic side among three silks used. The amount of dye absorbed by this silk was very little at a high pH (3.7), but was larger than the amount of dye absorbed by mulberry silk spun yarn at a low pH (3.1). It was recognized that the amount of dyes absorbed by the silk related closely with pI of the silk.

3. The dominant wave length of three kinds of fabrics dyed with Orange G was around 581 nm, and there was little difference in the wave length among three kinds of fabrics. The lightness of Chinese tusser silk fabric was low as compared with the others. This fact seemed to be caused by the undyed fabric itself, possessing a low lightness.

(Shimane Junior College, Nogifukutomi, Matsue 〒 690,

*Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts and Textile
Fibers, Matsugasaki, Kyoto 〒 606)*