

## 精練方法の異なる野蚕紡績糸の染色性

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	藤井, 明
巻/号	55巻5号
掲載ページ	p. 361-366
発行年月	1986年10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



## 精練方法の異なる野蚕紡績糸の染色性

藤 井 明

松江市乃木福富町・島根県立島根女子短期大学 (〒 690)  
(1985年12月 9日 受領)

AKIRA FUJII: Dyeing properties of non-mulberry silk yarns degummed by four different methods

Chinese tussler, eri and mulberry silk which were degummed by four different methods (sodium carbonate degumming, citric acid degumming, sulfuric acid degumming, soap-sodium degumming after hydrochloric acid treatment) were dyed with the Orange G dye, and then the amount of dye adsorbed and the surface color of the samples before and after degumming and dyeing were analysed.

Sodium carbonate degumming increased the lightness of eri and mulberry silk, while the degree of coloring decreased more than with other acid degumming agents.

In chinese tussler silk, the degree of the characteristic yellowish brown coloring increased by degumming, and soap-sodium degumming after hydrochloric acid treatment slightly increased the lightness.

The amount of dye adsorbed by the samples which were treated by acid degumming agents increased markedly, particularly in the case of chinese tussler silk degummed by citric acid.

In spite of the increase of the amount of dye, the lightness of mulberry silk and eri silk dyed after sodium carbonate degumming was higher than that of mulberry silk and eri silk dyed before degumming. The lightness of chinese tussler silk dyed after soap-sodium degumming following hydrochloric acid treatment was the highest among the dyed samples of chinese tussler silk. (Shimane Women's Junior College, Nogifukutomi, Matsue 690)

異なる4種類の精練(炭酸ソーダ精練, クエン酸精練, 硫酸精練, 塩酸処理を含むセッケン・ソーダ精練)を行った柞蚕絹紡糸, ヒマ蚕絹紡糸, 家蚕絹紡糸を酸性染料の Orange G により染色し, 染着量, および精練前後ならびに染色試料の表面色を測定した。

ヒマ蚕絹, 家蚕絹に対しては, 炭酸ソーダ精練が他の酸精練よりも試料の明度を大きくし, かつ着色の度を少なくし最も無彩色に近くしている。柞蚕絹は精練により柞蚕絹特有の黄褐色の度を増加させ, また塩酸処理を含むセッケン・ソーダ精練は若干明度も増加させる。酸精練した試料は大幅に染着量が増し, とくにクエン酸精練した柞蚕絹の場合に顕著である。また炭酸ソーダ精練後染色したヒマ蚕絹, 家蚕絹は, 未精練糸を染色した試料よりも染着量が増加したにもかかわらず, 明度が大きくなる。塩酸処理を含むセッケン・ソーダ精練後染色した柞蚕絹は, 染色した柞蚕絹試料の中で最も明度が大きくなった。

野蚕糸を染色する場合, 前処理としての精練は不可欠である。野蚕糸とくに柞蚕糸の精練は, 繊維中に無機成分, タンニン, 樹脂分など多量の2次的成分を含有しているため(皆川, 1981), 酸液に浸しその無機成分等を除去する処理が必要とされている。ま

たこれまで調べた結果より(藤井ら, 1981, 1983), 柞蚕糸は等電点が最も低く, その等電点よりも酸性側の pH 浴中では染着量が大幅に増加することが明らかである。そのため, 染着量増加の点でも酸性浴前処理が有利になることが予想される。

本報では, 染色に有利な精練方法について調べるため, 柞紡糸, ヒマ紡糸, 絹紡糸に, 精練方法の異

なる4種類の前処理を行った後、酸性染料のOrange Gにより染色を行い染着量、および精練前後ならびに染色試料の表面色を測定した。

### 材料と方法

試料紡績糸は前報(藤井ら, 1981, 1983)のものと同じである。アルカリ精練としては、染色の際に前処理として行った方法(藤井ら, 1981)を適用し、0.5%炭酸ソーダ溶液で、浴比1:50, 85~95°Cで20分間処理した(A法)。酸精練としては、不揮発性有機酸のクエン酸0.5%溶液で、浴比1:50, 95~100°Cで60分間処理を行う方法(柿木ら, 1982)

(B法)と、無機酸である硫酸を使用し、濃度7% o.w.f.の溶液中に非イオン界面活性剤3% o.w.f.を加えた溶液(浴比1:40)により、70~95°Cで2時間処理し後に中和処理として炭酸ソーダ2% o.w.f.溶液で、浴比1:40, 30°Cで1時間処理を行う方法(寺田, 1972)を用いた(C法)。また柞蚕糸には以上の他に、野蚕糸の精練として一般に行われている、酸処理を含むセッケン・ソーダ法による精練を行った(皆川, 1981)(D法)。すなわち1:50の浴比で40°Cの温湯に30分間浸漬させたのち、20°Cの10% HCl溶液に15分間浸漬して水洗し、次にセッケン20% o.w.f., ケイ酸ナトリウム(粉末, Pr.G.)2% o.w.f.を溶解した90°C以上の溶液(浴比1:200)2時間で処理し、50°Cの0.1%炭酸ソーダ溶液に15分間浸漬した後温湯で十分洗浄した。また上記諸精練法による練減率は、精練前後の試料の絶乾重量を測定して求めた。

染色は、酸性染料として試薬特級のOrange Gの市販品をそのまま用い、染料濃度  $3.3 \times 10^{-3}$  g/100 ml, 浴比1:300, 温度60°Cで24時間おこなった(藤井ら, 1981)。染浴のpHは酢酸で3.1と3.7に調整し、染着量は残液比色法により求めた。

試料の未精練糸、精練糸および染色糸の表面色の測定は、試料糸をプラスチック製白板に120回/1.5 cmの割合ですきまなく巻きつけ、日本電色工業製Z1001DP型測色色差計を用いて行い、CIE 3刺激値およびLab色立体値を得た。また3刺激値からは3色係数を算出し、色度図より主波長、刺激純度を求め、Lab値からは白色度W(Lab)を求めた。なお、再現性のある測定値を得るために、試料糸の巻きつけには十分に配慮した。顕微鏡測定による試料糸1

本の太さは、0.25~0.27mmである(藤井ら, 1978)。

### 結果と考察

#### 1. 練減率

精練方法の異なる各試料の練減率を表1に示す。3試料とも練減率は、繭層中に含まれているセリシン等の量(小松, 1980)および塚田(1983), 藤井ら(1986)の報告よりも著しく少なかった。これは絹糸紡績に先立って行われる精練で繭層中の多くのセリシン等がすでに除去されているためであり、3試料の練減率の違いは、紡績工程に先立って行われる精練での残膠量の相違によるものと思われる。家蚕絹は炭酸ソーダによる精練の場合が、他の酸精練による場合よりも練減率がやや大きな値を示している。なお炭酸ソーダ精練の処理時間を2倍の40分としたときの練減率は、処理時間20分のときと大きな差はなかった。柞蚕絹の場合は、塩酸処理を含むセッケン・ソーダ法も、他のアルカリ、酸精練と大きな差はなく、またヒマ蚕絹の練減率も精練方法の違いによる顕著な差は見られなかった。

Table 1. Weight loss in degumming (%)

Sample	Mulberry silk	Chinese tussler silk	Eri silk
A method*1	5.6	2.1	2.4
B method*2	4.1	2.5	2.1
C method*3	3.5	2.1	3.0
D method*4	—	2.3	—

\*1: sodium carbonate degumming..

\*2: citric acid degumming.

\*3: sulfuric acid degumming.

\*4: soap-sodium degumming after hydrochloric acid treatment.

#### 2. 精練糸の表面色

精練方法の異なる試料の表面色測定結果を表2に示す。表中のCIE 3刺激値より求めたY値、刺激純度および主波長は、それぞれ明度、彩度および色相に相当する。家蚕絹の場合は、精練によりY値が未精練糸よりも大きくなっているが、刺激純度、主波長には全く変化が見られない。一方、2色間の表色の数字の差が色を見たときの感覚の差と一致しやすいLab系表色の値を見てみると、明度に相当するL値が精練により大きくなっているのは同じであるが、

Table 2. CIE color stimulus and Lab system specifications by degummed samples

Sample	Degumming method	Y	Excitation purity (%)	Dominant wave length (nm)	L	a	b	$\Delta E^*$	W**
Mulberry silk	undegummed	71.6	9.1	582.5	84.62	0.27	8.88	—	82.24
	A method	73.2	9.1	582.5	85.86	-0.06	7.71	1.74	83.89
	B method	74.2	9.1	582.5	86.12	0.21	9.25	1.55	83.32
	C method	77.3	9.1	582.5	87.93	0.20	8.59	3.32	85.18
Chinese tusser silk	undegummed	50.5	20.4	580.0	71.06	2.04	14.59	—	67.53
	A method	50.3	25.3	579.5	70.95	2.62	17.18	2.66	66.14
	B method	50.9	25.3	579.5	71.32	3.50	16.18	2.17	66.89
	C method	52.6	25.3	579.5	72.52	3.49	16.44	2.77	67.79
Eri silk	undegummed	66.5	14.6	581.0	81.56	0.62	11.26	—	78.39
	A method	68.5	8.0	575.0	82.74	0.00	10.47	1.55	79.81
	B method	69.7	8.0	575.0	83.50	0.65	10.75	2.01	80.30
	C method	70.1	8.0	575.0	83.69	0.58	10.73	2.20	80.47

\* : color difference  $\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$ \*\* : whiteness  $W = [(100 - L)^2 + (a^2 + b^2)]^{1/2}$ 

着色の度合を表わす a 値, b 値は精練の方法により異なった結果を示し, 炭酸ソーダ精練糸の値に特徴が見られる。未精練糸の a 値は 0.27 であるが炭酸ソーダ精練により -0.06 となり, 他の酸精練後の値, 0.21, 0.20 よりも著しく小さな値を示し, また b 値も炭酸ソーダ精練後の値が酸精練後の値よりも少しではあるが小さな値である。このことは炭酸ソーダ精練が他の酸精練よりも, 試料の着色の度合を少なくし, 最も無彩色に近くしていることがわかる。L 値(明度)の要素を含めた測色結果である色差( $\Delta E$ )および W 値は硫酸精練糸が最も大きくなったが, 硫酸処理した試料は, 強伸度の低下が大きいが指摘されている(柿木ら, 1984)。

柞蚕絹の場合, 精練により Y 値は必ずしも増加していない。これは Lab 系表示の L 値の変化を見てもわかる。4 種類の精練の中では塩酸処理を含むセッケン・ソーダ法が, 少し明度を増加させることを示している。次に精練による着色の度合の変化を見ると, いずれの精練法によっても, 刺激純度が 20.4 から 25.3 と増加し彩度が大きくなっていることがわかる。このことは Lab 系表示の a 値, b 値が, 精練によって未精練糸よりいずれも増加していることとよく対応し, 柞蚕絹特有の黄褐色の度合が増加していることを示している。4 種類の精練方法の中では,

塩酸処理を含むセッケン・ソーダ法が, 明度を含めた色差  $\Delta E$ , および白色度 W 値を最も大きくすることがわかる。

ヒマ蚕絹の場合, 精練により Y 値が増加し, しかも刺激純度の低下, 主波長の変化を示した。精練方法の違いによる着色の度合の変化は, CIE 表色系では差が見られないが, Lab 系表示では炭酸ソーダ精練により a 値が 0.62 から 0.00 と他の酸精練よりも大きく変化し, b 値も差はわずかであるが最も小さな値を示した。この結果は家蚕絹の炭酸ソーダ精練の場合と全く一致する。

練減率の多少と表面色とは, 試料がすでにある程度まで精練済みの紡績糸のため, はっきりした相関関係は見られなかった。

### 3. 染着量

精練方法の異なる各試料の Orange G による pH 3.7, 3.1 浴中における 24 時間後の染着量を未精練糸の染着量とともに表 3 に示す。なお表中の ( ) 内の数値は 24 時間染色後の pH 値である。

pH 3.7 の浴中での染色結果を見ると, 炭酸ソーダ精練糸の染着量は未精練糸のそれとくらべて, 柞蚕絹の場合には全く変わらず, また家蚕絹, ヒマ蚕絹の場合には少しの増加にとどまっている。それに対し酸精練は 3 試料とも大幅に染着量が増し, とくにクエ

Table 3. Amount of dye adsorbed by degummed and undegummed samples  
( ): pH value of solution after dyeing.

Sample	Degumming method	Dye adsorbed (pH=3.7) ( $\times 10^{-3}$ g/g)	Dye adsorbed (pH=3.1) ( $\times 10^{-3}$ g/g)
Mulberry silk	undegummed	1.0 (4.2)	8.8 (3.4)
	A method	1.4 (4.2)	8.1 (3.5)
	B method	6.7 (4.0)	9.2 (3.4)
	C method	4.3 (4.1)	9.3 (3.4)
Chinese tusser silk	undegummed	0.1 (5.1)	9.5 (3.5)
	A method	0.1 (4.8)	9.1 (3.6)
	B method	9.1 (4.0)	9.9 (3.3)
	C method	8.1 (4.2)	9.9 (3.3)
Eri silk	undegummed	3.2 (4.9)	9.9 (3.5)
	A method	4.9 (4.4)	9.9 (3.5)
	B method	9.8 (3.9)	10.0 (3.3)
	C method	9.7 (4.0)	9.9 (3.3)

ン酸精練糸の染着量が多い。試料別では柞蚕絹の染着量が、炭酸ソーダ精練糸の場合は  $0.1 \times 10^{-3}$  g/g であるのに対し、クエン酸精練糸の場合は  $9.1 \times 10^{-3}$  g/g と90倍もの値を示していることが注目される。柿木ら (1982)、麓・安田 (1984)、麓 (1985) も酸

精練、酸前処理により柞蚕絹はよく染まることを報告しているが、その結果とよく一致する。また酸精練糸の染色残液 pH 値は、未精練糸、炭酸ソーダ精練糸の染色残液 pH 値よりも小さいが、これは同一条件での染色中において、酸精練糸の  $H^+$  の吸着量が少ないことを示しており、少ない  $H^+$  の吸着により酸精練糸は正電荷となり染着量が大となるものと推測される (三石・加藤, 1980)。塩酸処理を含むセッケン・ソーダ精練した柞蚕絹の染着量は  $1.0 \times 10^{-3}$  g/g となり、炭酸ソーダ精練糸の10倍の値を示したが、酸精練のみの場合よりも少なくなった。これは塩酸処理の後処理として炭酸ソーダ等によるアルカリ処理を行ったためと考えられる。

3 試料の等電点よりも低い pH 3.1 の溶液中では、未精練糸、炭酸ソーダ精練糸の染着量が多いため、それらの染着量とくらべると酸精練の染着量の増加はわずかではあるが、柞蚕絹、ヒマ蚕絹の場合は染着量も  $(9.9 \sim 10.0) \times 10^{-3}$  g/g となり、染着率で示すとほぼ 100% となった。

#### 4. 染色糸の表面色

未精練糸および精練糸を染色した試料の測色結果を表4、表5に示す。

pH 3.7 の浴中で染色された試料の測色結果を見ると、家蚕絹の場合は、染着量が多いことを示した精練試料ほど、染色した試料の Y 値が小さく、刺激

Table 4. CIE color stimulus and Lab system specifications by dyed samples after degumming (The pH value of dyeing solution is 3.7)

Sample	Degumming method	Y	Excitation purity (%)	Dominant wave length (nm)	L	a	b	$\Delta E$	W
Mulberry silk	undegummed	59.4	40.9	582.0	77.06	10.99	27.23	—	62.74
	A method	64.3	30.4	584.0	80.21	7.67	22.34	6.70	69.19
	B method	55.1	60.0	584.5	74.22	16.85	35.57	10.58	52.95
	C method	58.9	52.0	584.0	76.71	14.17	32.85	6.47	57.31
Chinese tusser silk	undegummed	47.7	33.0	581.0	69.08	6.61	19.84	—	62.67
	A method	47.5	33.0	581.0	68.89	7.30	21.06	1.41	61.73
	B method	39.5	62.8	585.0	62.84	18.08	31.35	17.41	48.13
	C method	41.0	60.0	584.5	64.05	17.56	30.81	16.30	49.50
Eri silk	undegummed	54.7	52.0	584.0	73.97	13.80	31.28	—	57.03
	A method	56.7	52.0	584.0	75.31	14.51	32.56	1.98	56.64
	B method	49.6	68.2	585.0	70.43	19.67	36.85	8.83	48.82
	C method	52.4	60.0	584.5	72.40	17.95	35.44	6.08	51.63

Table 5. CIE color stimulus and Lab system specifications by dyed samples after degumming (The pH value of dyeing solution is 3.1)

Sample	Degumming method	Y	Excitation purity (%)	Dominant wave length (nm)	L	a	b	△E	W
Mulberry silk	undegummed	52.5	68.2	585.0	72.47	19.80	38.40	—	48.77
	A method	59.1	54.8	583.0	76.85	15.20	34.51	7.45	55.75
	B method	53.2	68.2	585.0	72.92	19.67	38.50	0.48	49.78
	C method	55.9	57.6	583.5	74.78	16.36	35.32	5.16	53.62
Chinese tusser silk	undegummed	38.7	68.2	585.0	62.21	19.89	32.75	—	46.18
	A method	41.3	64.1	585.0	64.26	18.87	32.57	2.30	48.09
	B method	38.8	68.2	585.0	62.28	19.41	32.13	0.79	46.78
	C method	42.0	60.0	584.5	64.83	16.96	30.52	4.52	50.44
Eri silk	undegummed	49.4	68.2	585.0	70.29	20.62	37.43	—	47.95
	A method	51.8	68.2	585.0	71.96	20.67	38.20	1.84	48.30
	B method	48.4	68.2	585.0	69.57	20.64	37.19	0.76	47.70
	C method	53.2	60.0	584.5	72.94	17.37	35.05	4.82	51.81

純度が大きくなり、精練方法の違いによる表面色の差異は判定しがたい。しかし未精練糸と精練糸とをくらべると、炭酸ソーダ精練糸は未精練糸よりも染色量が多いにもかかわらず、Y値、L値が未精練糸よりも大きく、また刺激純度が小さくなっており、精練による効果が見られる。また精練した試料は、いずれも染色により主波長が未精練糸の主波長より長波長側に移動していることがわかる。

柞蚕絹について見ると、染色量が同じである未精練糸と炭酸ソーダ精練糸は、測色結果もほぼ同じであるが、塩酸処理を含むセッケン・ソーダ精練糸は、染色量が未精練糸、炭酸ソーダ精練糸よりも10倍の値を示したにもかかわらず、Y値、L値がそれらの値よりも大きくなっている。刺激純度、a値、b値はそれぞれ未精練糸、炭酸ソーダ精練糸よりも大きくなり、Orange Gの染色量が増したことを示している。酸精練した試料は、2試料とも染色量が未精練糸の80~90倍であるため、未精練糸よりもY値、L値が小さく、刺激純度、a値、b値は大変大きくなり濃色に染色されていることがわかる。

ヒマ蚕絹の場合は、炭酸ソーダ精練糸は未精練糸よりもわずかではあるが染色量が多いにもかかわらず、Y値、L値が大きくなっている。しかし家蚕絹の場合とは異なり、a値、b値も未精練糸よりも大きな値を示し、赤および黄の度合が大きくなってい

るが、これは染色量の多いことが原因であろう。

次にpH 3.1の浴中で染色した試料の場合は、染色量が $(8.1\sim 10.0)\times 10^{-3}$ g/gと多いため、濃色に染色された試料の測色結果として考察してみる。ヒマ蚕絹の精練糸は濃色に染色したときにも、クエン酸精練糸を除いて未精練糸よりもY値、L値が大きく明度の高いことを示し、また刺激純度、a値、b値は未精練糸の値よりも小さいかほぼ同じ値となった。このことは、染色前の精練糸が未精練糸とくらべて、明度が高く、またa値、b値が小さいかほぼ同じ値となったこと(表2参照)とよく対応し、精練による効果が濃色に染色したヒマ蚕絹にも現われていることがわかる。

柞蚕絹も濃色に染色したときには、精練糸は未精練糸よりもY値、L値が大きい。このことは塩酸処理を含むセッケン・ソーダ精練糸の場合に顕著であり、精練糸の明度(表2参照)と染色糸の明度とに相関のあることがわかる。

家蚕絹の場合はヒマ蚕絹の結果と同じことが言えるが、とくに炭酸ソーダ精練糸は明度が大きく、a値、b値の低下も顕著である。

以上の結果より炭酸ソーダ精練、塩酸処理を含むセッケン・ソーダ精練および硫酸精練した染色糸は、どの試料も未精練糸を染色した試料よりもY値、L値が大きく明度の高いことがわかる。刺激純度、a

値, b 値も炭酸ソーダ精練, 硫酸精練により, ヒマ蚕絹試料を除いて小さくなっており, 精練の効果が見られる。クエン酸精練した染色糸の Y 値, L 値は, 未精練糸のそれとほぼ同じか, ヒマ蚕絹を染色した試料のようにやや小さく, 刺激純度, a 値, b 値の変化も大変小さい。これは, pH 3.7 浴中での結果に特に顕著に見られるように, クエン酸精練糸の染色量が大変大きいことが一因として挙げられる。塩酸処理を含むセッケン・ソーダ精練した柞蚕絹は, 染色された柞蚕絹試料の中で最も Y 値, L 値が大きくなったが, 刺激純度, a 値, b 値の変化はクエン酸精練と同様小さいことを示した。

### 文 献

- 藤井 明・有本 肇・坂部 寛 (1978) : 日蚕雑, 47, 301-308.
- 藤井 明・有本 肇・坂部 寛 (1981) : 日蚕雑, 50, 271-275.
- 藤井 明・有本 肇・坂部 寛 (1983) : 日蚕雑, 52, 37-40.
- 藤井 明・坂部 寛・鎌田雅成・有本 肇 (1986) : 日蚕雑, 55, 89-90.
- 麓 泉・安田 武 (1984) : 繊維学会59年年次大会要旨集, p. 230.
- 麓 泉 (1985) : 繊維学会60年年次大会要旨集, 27.
- 柿木英夫・浅岡三恵・田口恭子・田代幸子 (1982) : 実践女子大紀要, 19, 73-75.
- 柿木英夫・田代幸子, 重松留美 (1984) : 実践女子大紀要, 20, 29-32.
- 小松計一 (1980) : 統絹糸の構造, pp. 353-377, 信州大学繊維学部, 上田.
- 三石 賢・加藤 弘 (1980) : 統絹糸の構造, pp. 549-583. 信州大学繊維学部, 上田.
- 皆川 基 (1981) : 絹の科学, pp. 68-69, 関西衣生活研究会, 大阪.
- 寺田直之 (1972) : 新染色加工講座 5, pp. 121, 共立出版, 東京.
- 塚田益裕 (1983) : 日蚕雑, 52, 296-299