

蚕品種による酸性染料の染色性の相違

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
巻/号	565
掲載ページ	p. 422-427
発行年月	1987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



蚕品種による酸性染料の染色性の相違

中嶋哲生¹⁾・清水慶昭²⁾・四方正義³⁾・木村光雄⁴⁾

- 1) 京都市右京区・光華女子短期大学 (〒 615)
- 2) 彦根市・滋賀県立短期大学 (〒 522)
- 3) 沖縄県八重山郡・琉球大学農学部附属熱帯農学研究施設 (〒 907-15)
- 4) 津市・三重大学教育学部 (〒 514)

(1987年3月16日 受領)

TETSUO NAKAJIMA¹⁾, YOSHIKI SHIMIZU²⁾, MASAYOSHI SHIKATA³⁾ and MITSUO KIMURA⁴⁾: Differences in dyeing properties of acid dyes depending on the silkworm varieties

Based on the analysis of the dyeing properties of acid dyes in several silkworm varieties, differences in the fine structure of the amorphous region of silk fibers were observed. Five silkworm varieties, C 21, Mangetsu, Kankosekken, C 21×Kankosekken and Mangetsu×Kankosekken were investigated. The rates of dye adsorption from the onset to 480 sec after dyeing at 40, 50 and 60°C and the adsorption isotherms at 60, 70 and 80°C were measured in a semi-infinite liquor ratio with C. I. Acid Orange 7. Based on the results obtained, the characteristics of the amorphous region of the silkworms were as follows: 1) The capacity of dye adsorption of the amorphous region of Kankosekken was slightly lower than that in the other varieties. But dye adsorption into that region was easier than in the other varieties due to the low degree of orientation near the surface of that region. 2) In the amorphous region of C 21, the degree of orientation was somewhat higher but the amount of amino end group was larger than that in the other varieties. 3) The overall fine structure of the amorphous region of the hybrids was influenced by the characters of the female while the degree of orientation near the surface was influenced by the characters of the male. (¹⁾Koka Women's Junior College, Ukyo-ku, Kyoto 615; ²⁾Shiga Prefectural Junior College, Hikone 522; ³⁾Research Installation of Tropical Agriculture affiliated with Department of Agriculture, Ryukyu University, Yaeyama-gun, Okinawa 907-15; ⁴⁾Department of Education, Mie University, Tsu 514)

数種の蚕品種について行なった酸性染料の染色性の測定から、絹繊維の非晶領域の微細構造の相違を検討した。用いた蚕品種は、支21号、満月、漢口赫繭及びそれらの交雑種である支21号×漢口赫繭と満月×漢口赫繭である。C・I・Acid Orange 7 による半無限浴中での40, 50, 及び60°Cにおける開始から480秒までの染料吸着の速度と60, 70 及び80°Cにおける吸着等温線を測定し、次のように推定した。1) 漢口赫繭の非晶領域の割合は他種のそれより僅かに小さい。しかし、非晶領域の表面近くの緩い配向のためにその中への染料吸着は他種の場合より容易である。2) 支21号の非晶領域について、他種のものより配向の度合いは若干高いがアミノ末端基の量は多い。3) 交雑種の非晶領域の微細構造全体は雌の形質の影響を受け、表面近くの配向の度合いは雄の形質の影響を受ける。

絹の染色機構に影響を及ぼす諸因子に関する研究 第1報

本研究の一部は財団法人私学研修修社会国内研修費によった。

本研究の概要は、日本蚕糸学会第56回学術講演会(1986)において発表した。

絹織物が養蚕からはじまり、乾繭・繰糸・撚糸・製織・精練・染色仕上げ加工に至るまで極めて細分化された多くの過程を経て使用に供されることは周知の通りである。これらの各工程における諸条件の相違は絹フィブロインの微細構造に影響を及ぼすと

いわれている（例えば、松本・保科，1956；中川，1956；荻原，1956；清水・鈴木，1956；中川，1957；辻，1957；平林，1980；飯塚，1980；石川，1980）が、それら各工程を通じての系統的な染色面からの研究は未だ殆んどなされていないようである。

しかし、前述した精練までの各工程における諸条件の違いが染色加工に及ぼす影響については、近年高級後練り絹織物の引き染めの際に高い割合で発生している染難の問題とも関連して早急に解明しなければならない問題である。

かかる見地の下に、著者らは、蚕品種から精練までの全工程における諸条件の相違が主として酸性染料による染色の機構に及ぼす影響についての検討を進めてきている。本報においては、蚕品種の違いによる染色性の差異について検討した結果を報告する。

本文に入るに先立ち、本報告書の実験の一部を担当頂いた富士紡績株式会社小山工場奥田 勇氏に心よりお礼申し上げる。

材料と方法

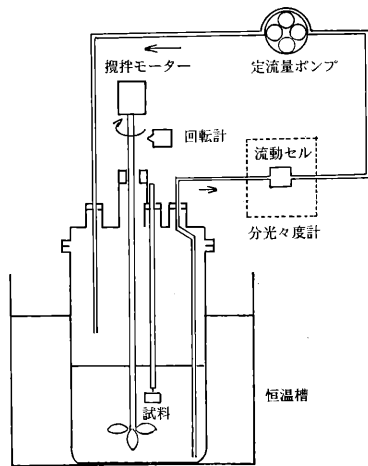
1. 供試絹糸及び染料

支21号・漢口赫繭・満月並びにそれらの交雑種である支21号×漢口赫繭・満月×漢口赫繭をそれぞれ同一条件で桑葉育し、乾繭・繰糸した。得られた生糸を、一般に用いられる炭酸ナトリウム10% o. w. f に非イオン界面活性剤（ノニポール #200）10% o. w. f を加え、90~95°C で2時間精練し（皆川，1981），供試した。繰り減り率は第1表に示した。

染料は、C・I・Acid Orange 7 の精製品を用いた。

2. 染色実験の方法

染色の機構に関する検討の方法としては、一般に等温吸着平衡並びに拡散係数の測定が行なわれている（例えば、高島ら訳，1961；黒木，1966）が、この一連の研究において取り扱う各種の条件の相違がもたらす染色機構への影響は、染料分子が絹繊維の非結晶領域へ吸着・侵入する極めて初期の段階において顕著に現われるものであるため、通常の長時間にわたる等温平衡の測定だけでは不十分である。従って、この一連の研究においては、染色開始から連続的に等温初期染色速度の測定可能な装置（第1図）を考案して使用した。



第1図 等温初期染色速度測定装置略図

1) 等温吸着平衡の測定

染浴交換法によって平衡吸着量を測定した（木村，1981；清水ら，1983；道明ら，1985）。染浴は酢酸で pH 4 に調整し浴比 1 : 3,000，温度 60, 70, 80°C で24時間（染浴は染色開始から1時間後と3時間後に同浴比の染浴と交換した）染色した後、ホルムアミドによって抽出し比色定量した。

2) 等温初期染色速度の測定

i) 測定条件

染浴初濃度 5×10^{-5} mol/l, pH 4, 浴比 1 : 20,000, 温度 40, 50, 60°C

ii) 測定方法

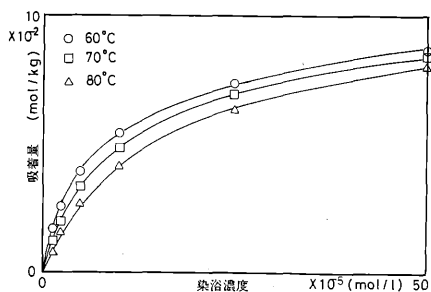
第1図に示した装置に分光々度計（日立製 228A型）を接続し、染浴を定速で攪拌しながら、予め膨潤させておいた繊維試料を投入し、染色開始と同時に浴濃度の時間変化を分光比色定量することによって行なった。

この際定流量ポンプの送液遅れから生じる染浴濃度変化の時間のずれは、予備実験を行なうことによりとりのぞいた。

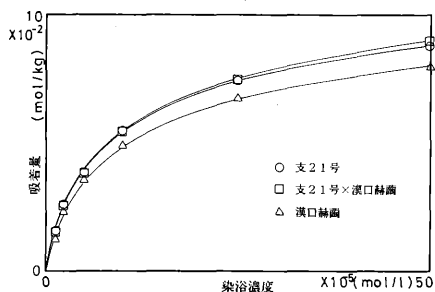
結果と考察

1. 等温吸着平衡の測定結果

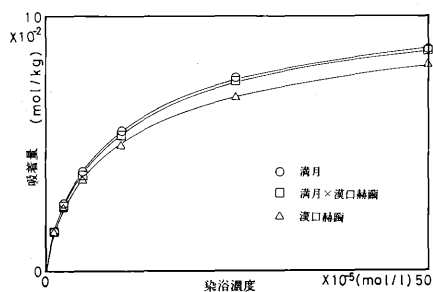
それぞれの試料についての測定結果の例を、第2~4図に示した。これらの結果から、Langmuir型の吸着等温線の場合に用いられる常法（木村，1979a）により飽和値（ $[S]_r$ ）並びに標準親和力（ $-d\mu^\circ$ ），



第2図 支21号の吸着等温線



第3図 60°Cにおける各品種の吸着等温線 (I)



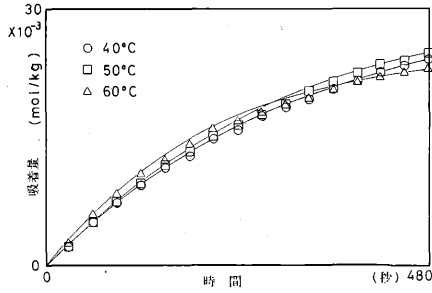
第4図 60°Cにおける各品種の吸着等温線 (II)

さらに $-4\mu^\circ$ の温度変化から吸着熱 ($-\Delta H^\circ$) を求め第1表に示した。

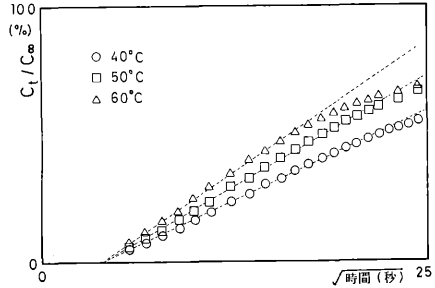
これらの結果をみると、漢口赫蘭が他に比べ、標準親和力には有意と言えるほどの差はなかったが、飽和値、吸着熱の値は小さかった。また、今回は逆交雑の調査を行なっていないため断定はできないが、ここで用いた交雑種についての等温線の形や標準親和力、吸着熱などの値は雌の値に近いものであった。

第1表 各試料の熱力学的パラメーター

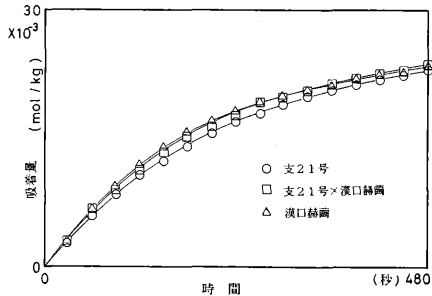
試料名 (練り減り率) (直径)	測定温度 (°C)	飽和値 [S] _f ($\times 10^{-2}$ mol/kg)	標準親和力 $-4\mu^\circ$ (kcal/mol)	吸着熱 $-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
支21号 (18.9%) (1.32×10^{-3} cm)	60	9.60	12.7	16.0
	70	9.60	12.6	
	80	9.75	12.5	
支21号×漢口赫蘭 (19.6%) (1.32×10^{-3} cm)	60	9.70	12.6	15.9
	70	9.80	12.6	
	80	9.95	12.4	
満月 (17.1%) (1.22×10^{-3} cm)	60	9.65	12.7	16.1
	70	9.80	12.5	
	80	9.80	12.5	
満月×漢口赫蘭 (18.7%) (1.24×10^{-3} cm)	60	9.80	12.6	16.0
	70	9.90	12.4	
	80	10.10	12.4	
漢口赫蘭 (18.6%) (1.20×10^{-3} cm)	60	9.35	12.4	14.0
	70	9.40	12.5	
	80	9.60	12.3	



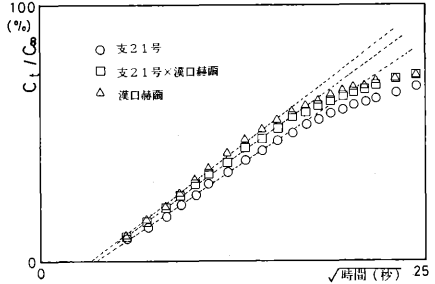
第5図 支21号の染色速度曲線



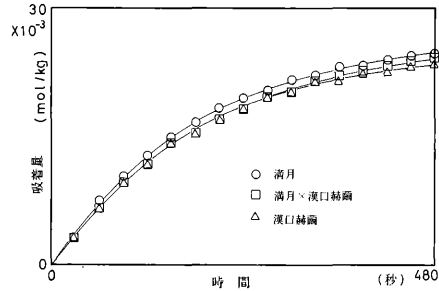
第8図 支21号の C_i/C_∞ と $\sqrt{\text{時間(秒)}}$ の関係



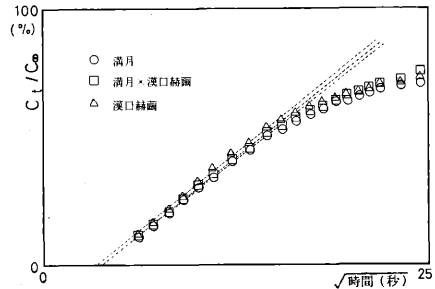
第6図 60°Cにおける各品種の染色速度曲線 (I)



第9図 60°Cにおける各品種の C_i/C_∞ と $\sqrt{\text{時間(秒)}}$ の関係 (I)



第7図 60°Cにおける各品種の染色速度曲線 (II)



第10図 60°Cにおける各品種の C_i/C_∞ と $\sqrt{\text{時間(秒)}}$ の関係 (II)

2. 等温初期染色速度の測定結果

測定結果の例を第5～7図に示した。いずれの場合も、吸着は染色開始と同時に速やかにおこり、その後徐々に吸着量は増加していく。

3原種及びそれぞれの交雑種についての60°Cにおける染色開始より480秒までの等温染色速度曲線の形を比較してみると、支21号が最も低く、満月が最も高いが、それらの差は時間経過と共に小さくなっていく。また、交雑種については、等温吸着平衡の場合とは逆にいずれも雄である漢口赫繭に近い値を示した。

このように、品種の違いによって等温初期染色速

度は微妙に異なってくることを知ったので、これらについてより詳細に考察するため、次のような速度曲線の解析を行なった。

まず、下記に示した Hill の式の近似式 (木村, 1979b) における相対吸着濃度 (C_i/C_∞) と \sqrt{t} の関係を求めたところ、第8～10図に示した例のように、いずれも時間0に外挿されず、また、途中で屈曲点を有する直線を与えた。

Hill の式の近似式

$$C_i/C_\infty = 4 / \sqrt{\pi} (D \cdot t / a^2)^{1/2} - D \cdot t / a^2 - 1/3 \sqrt{\pi} (D \cdot t / a^2)^{3/2}$$

D : 拡散係数

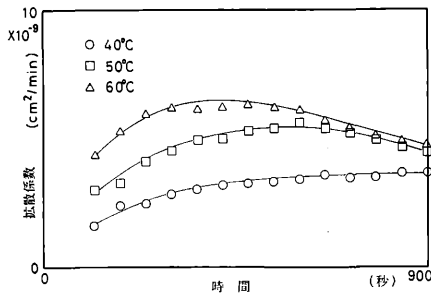
C_t : 各測定時間 (min) における吸着量

C_∞ : 平衡吸着量

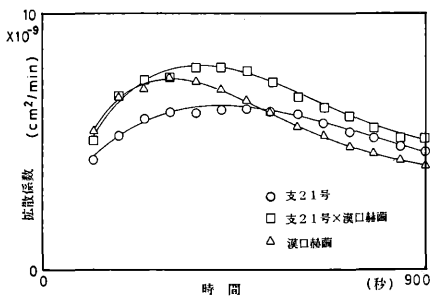
a : 単繊維の膨潤時の半径 (cm)

従って, Hill の式の近似式を用いて拡散係数 D を算出しても, 一定の値を得ることはできない。しかし, この D の時間変化の様子の相違も繊維の非晶領域の構造の違いを示していると考えることができる。

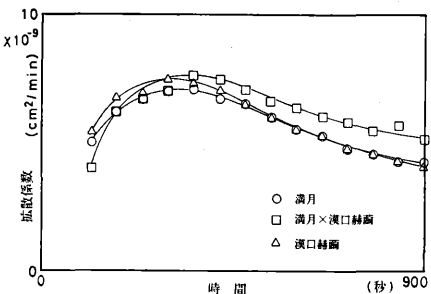
そこで, 染色時間 t と D の関係を求めて, それらの例を第11~13図に示した。これらの関係はいずれも $C_t/C_\infty - \sqrt{t}$ グラフの屈曲点にはば対応する時



第11図 支21号の拡散係数と時間の関係



第12図 60°C における各品種の拡散係数と時間の関係 (I)



第13図 60°C における各品種の拡散係数と時間の関係 (II)

間のところで極大値を与え, その値の変化は温度が高い程大きく, また, 品種間では, 支21号の変化が最も小さいことが認められた。

品種間の相違について, $C_t/C_\infty - \sqrt{t}$ 並びに $D-t$ のグラフ及び等温吸着平衡の測定結果とを合わせて考察すると, 次のようになるであろう。

すなわち, 各試料共, 染着機構の根幹に違いがないのは当然ながら, 吸着等温線の形や速度曲線の形にはそれぞれ若干の相違が認められる。特に染色速度については, いずれも $C_t/C_\infty - \sqrt{t}$ グラフの $C_t/C_\infty \rightarrow 0$ への外挿値は同じながら, その後の屈曲点の様子にはかなりの差異が認められ, $D-t$ グラフの形の相違をもたらしめている。これらの事は, 各試料の非晶領域の構造全体には大きな差異はなく, 非晶領域の表面近くにある末端基の数や位置にはかなりの相違があることを示している。このことを, 支21号, 満月, 漢口赫蘭の3品種で考えてみると, 漢口赫蘭は非晶領域の割合が少し小さく, 表面近くの構造が疎で site への吸着がおり易い。これに対して, 支21号は, 非晶領域の表面近くの構造はやや密であるが site の数は多く, 満月は両者の中間的な構造をとっていると推察される。

また, 原種と交雑種との測定値の比較から, 交雑種の非晶領域全体の構造には雌の形質が, 非晶領域の表面近くの疎密さには雄の形質が強く影響している事が見受けられる。

以上の結果から, 従来考慮されたことのない蚕品種による染色性の違い, 特に染色初期における染料の吸着挙動の相違が明らかになったので, 製糸, 製織の際の異品種混用が染難発生の一因ともなり得ると考えることができるであろう。

文 献

- 道明美保子・大久保球子・清水慶昭・木村光雄 (1985) : 日蚕雑, 54, 143-148.
- 平林 潔 (1980) : 続絹糸の構造 (北條舒正編), pp. 225-242, 信大繊維学部, 長野.
- 飯塚英策 (1980) : 続絹糸の構造 (北條舒正編), pp. 313-334, 信大繊維学部, 長野.
- 石川 博 (1980) : 続絹糸の構造 (北條舒正編), pp. 209-224, 信大繊維学部, 長野.
- 木村光雄 (1979 a) : 染浴の基礎物理化学, pp. 57-69, 繊維研究社, 東京.
- 木村光雄 (1979 b) : 染浴の基礎物理化学, 88 pp., 繊維研究社, 東京.

- 木村光雄 (1981) : 学振 120 委年次報告, 32.
- 黒木宣彦 (1966) : 染色理論化学, 631 pp., 槇書店, 東京.
- 松本 介・保科 侑 (1956) : 生糸の品質と織物 (木暮楨太監修), pp. 372-495, 技報堂, 東京.
- 皆川 基 (1981) : 絹の科学, 65 pp., 関西衣生活研究会, 大阪.
- 中川房吉 (1956) : 生糸の品質と織物 (木暮楨太監修), pp. 1-138, 技報堂, 東京.
- 中川鶴太郎 (1957) : 絹糸の構造 (伊藤武男監修), pp. 307-315, 千曲会出版部, 長野.
- 萩原清治 (1956) : 生糸の品質と織物 (木暮楨太監修), pp. 265-371, 技報堂, 東京.
- 清水正徳・鈴木三郎 (1956) : 生糸の品質と織物 (木暮楨太監修), pp. 372-495, 技報堂, 東京.
- 清水慶昭・清水久美子・奥 昌子・木村光雄 (1983) : 日蚕雑, 52, 226-232.
- 高島直一・生源寺治雄・根本嘉郎訳 (1961) : 染色の物理化学 (VICKERSTAFF, T. 著), 507 pp., 丸善, 東京.
- 辻和一郎 (1957) : 絹糸の構造 (伊藤武男監修), pp. 457-470, 千曲会出版部, 長野.