

絹織物の物理的性質および酸性,反応染料の染色堅ろう性に 及ぼすキトサン処理の影響

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	加古, 武 片山, 明
巻/号	57巻1号
掲載ページ	p. 31-37
発行年月	1988年2月

絹織物の物理的性質および酸性、反応染料の 染色堅ろう性に及ぼすキトサン処理の影響

加古 武¹⁾・片山 明²⁾

1) 姫路市・姫路短期大学 (〒 670)

2) 京都市・京都女子大学家政学部 (〒 605)

(1987年6月19日 受領)

TAKESHI KAKO¹⁾ and AKIRA KATAYAMA²⁾: Effect of chitosan treatment on physical properties of silk fabric and on color fastnesses of acid and reactive dyes

Chitosan (a partially deacetylated poly (N-acetyl-D-glucosamine)) was applied to silk fabric by a pad-dry-rinse procedure. The effect of chitosan on the physical properties of silk fabric and on the color fastnesses of acid and reactive dyes were investigated. The thickness stiffness of silk fabric were increased and tear strength was decreased by the chitosan treatment. These results were expected from low flexibility of chitosan polymer chain. The increase in apparent depth of shade was found with acid dyes by the chitosan treatment. Chitosan contains a higher proportion of amino groups than its precursor, chitin, and consequently would be expected to take up acid dyes by electrostatic interactions. The effect of chitosan on color fastnesses of acid and reactive dyes was found to be very small. ⁽¹⁾ Himeji Junior College, Himeji 670; ⁽²⁾ Kyoto Women's University, Higashiyama-ku Kyoto 605

キトサン (β-ポリ-N-アセチル化-Dグリコサミンの部分アセチル化物) を絹織物にパッドドライ-水洗処理した。キトサン処理絹織物の物理的性質および酸性染料と反応染料の染色堅ろう度への影響を検討した。

キトサン処理によって絹織物の厚さやかたさは増加し、引裂強力は減少した。これはキトサン分子鎖の屈曲性が小さいことによるものと考えられる。酸性染料による絹織物の表面染着濃度はキトサン処理によって増加した。キトサンのアミノ基の割合はキチンよりも高く、静電的作用によってキトサンは、酸性染料を吸着するものと考えられる。酸性染料および反応染料の染色堅ろう度に対するキトサンの影響は少ない。

近年、消費者の天然繊維指向と相まって絹の用途拡大が重要な課題となってきた。用途拡大のためには、用途に応じた望ましい性質を絹に付与することが有力な手段の一つと考えられるが、本研究では絹をキトサンで処理することによって、腰の強さ、シャリ感を与えることを試みた。

キトサンは、Fig. 1 に示すようにβ-ポリ-N-アセチル-D-グルコサミン (キチン) の部分脱ア

セチル化物であり、セルロース類の基本構造をもつ直鎖状高分子である。構造中に環構造部分をもつため高分子鎖の屈曲性が小さく、また分子中に水酸基、アミノ基などをもつため、ポリスチレンなどに比べると、はるかに親水性が大きい。したがって、このような高分子で絹を処理すれば、繊維表面の親水性をあまり損うことなく、絹に腰の強さ、シャリ感を付与することが可能と思われる。また、キトサ

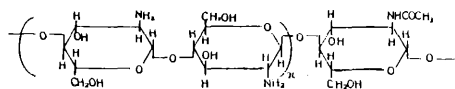


Fig. 1. Chemical structural formula of chitosan.

ン処理によって、高分子であるキトサンが絹繊維内部にまで拡散するとは考えられないので、内部の性質は保持されたまま、外表面の性質のみが変化すると思われる。

一方、Rippon (1984) は、未完熟木綿の染色性の改善を目的として木綿をキトサンで処理することを試みているが、その際のキトサンの酢酸水溶液に浸漬した木綿を熱処理すると木綿上でキトサンが不溶化することを報告している。したがって、絹にこのような手法を適用すれば、耐洗たく性、耐ドライクリーニング性にすぐれた加工が可能と思われる。

以上の観点から、本報では、キトサン処理した絹布の種々の物理的性質、各種染料に対する染色性および染色物の堅ろう性について検討した結果を報告する。

材料と方法

1. 試料

試料には、絹羽二重 (6 匁目付) を用いた。その織物の基本特性を Table 1 に示す。

2. キトサン処理の方法

2.1 前処理

試料を 0.2% 非イオン性界面活性剤 (ノイゲン SS) 水溶液に浸し、40°C 20 min 1:100 で処理し、水洗、風乾した。以下これを絹布という。

2.2 キトサン処理

所定量のキトサン (USA, Segma Chemical CO. 製実験品) を 0.3% 酢酸水溶液に、常温、3 時間攪拌して溶解し、その溶液に、2.1 の絹布をパッド (2 ディップ, 2 ニップ) し、ドライ (150°C 5 min)

処理した。その後 80°C 20 min 湯洗し、水洗、風乾し、2.1% キトサン処理絹布 (重量増加率) を得た。以下これをキトサン処理絹布という。また同時に、2.1 の絹布を蒸留水で、前述のキトサン水溶液で処理した場合と同じ方法で処理を行った。以下これを未処理絹布という。

2.3 キトサン処理絹布の耐洗たく性、耐ドライクリーニングテスト

キトサン処理絹布の耐洗たくテストとして 0.5% 非イオン性界面活性剤 (ノイゲン SS) 水溶液で、40°C 15 min 1:100 で処理し、水洗、風乾する操作を 1~10 回繰り返した (以下、この操作をウエット処理という)。また耐ドライクリーニングテストとして、パークロルエチレンで 40°C 15 min 1:100 で処理し、その後さらにパークロルエチレンで洗浄、風乾する操作を 1~10 回繰り返した (以下、この操作をドライ処理という)。また以上の処理は、いずれも東京理化学器械製アイラシユカーインキューベーター (SS-8 型) を用いて行った。

3. 物理的性質の測定

未処理絹布およびキトサン処理絹布について 20°C、65% R.H. の条件下に、下記に示す JIS L 1096 (一般織物試験法) に準じて種々の測定を行った。

- 1). 引張強伸度: ラベルドストリップ法により、試料幅 2.5 cm つかみ間隔 10 cm とし、引張速度 30 cm/min で島津製オートグラフ P-100 型を用いて測定した。
- 2). 引裂強度: ペンジュラム法
- 3). 屈曲摩耗強度: ユニバーサル型法により、引張荷重 0.91 kg, 押圧荷重 0.45 kg で、島津製カスタム織物摩耗試験機を用いて測定した。
- 4). 剛軟度: 45° カンチレバー法
- 5). 防しわ度: モンサント法
- 6). 吸水性: バイレック法
- 7). 厚さ: 初荷重は 240 g/cm² とした。

Table 1. The fundamental properties of the fabric used

Sample	Yarn number count		Density (cm)		Thickness (mm)	Weight (g/cm ²)	Weave
	Warp	Weft	Warp	Weft			
Habutae	21D	21D//2	56	39	0.0782	0.00256	Plain

8). 白色度：試料を8枚折りにして、JIS L 1013 (1981) 7.20 D法 (簡便法—特定波長法) に準じ、波長 480 nm における反射率を島津製デジタル型ダブルビーム分光光度計 (UV-120A型, 積分球付属装置付) を用いて測定した。

4. 未処理絹布およびキトサン処理絹布の染色

酸性染料としては、Kayanol Red 3BL, Kayalax Brown R, Kayanol Blue N2G の3種を用いて、それぞれ 2% o.w.f. で染浴に酢酸 (98%) 0.5 ml/l, 酢酸アンモニウム 0.2 g/l を加えて、80°C, 60 min 1:100 で染色した。その後 2 g/l ノイゲン SS で 80°C, 20 min ソーピングし、水洗、風乾した。

反応染料としては、Procion Yellow H-5G, Procion Orange H-GR, Procion Blue H-B の3種を用いて、それぞれ 2% o.w.f. で染浴に硫酸ナトリウム 30 g/l を加えて 70°C, 30 min 染色後、染浴に炭酸ナトリウム 1 g/l を加えて、70°C, 60 min 固着処理をした。その後ノイゲン SS (2 g/l) で 70°C, 20 min ソーピングし、水洗、風乾した。

5. 染色物の表面染着濃度、色差および色の三属性

染色物の表面染着濃度は、試料を前述の島津製デジタルダブルビーム型分光光度計 (UV-120A型, 積分球付属装置付) を用いて、それぞれの極大吸収波長で、それらの反射率を測定し、クベルカームノックの式から表面染着濃度 (K/S 値) を求めた。また色差 (ΔE_H) は東京電色製デジタルカラーメーター TC-3600型を用いて、三刺激値 X, Y, Z を測定し、ハンターの式から ΔE_H を算出した。また CIE 色度図から主波長 (λ_d)、補色主波長 (λ_c) および刺激純度 (Pe) を求めた。

6. 染色堅ろう度

各種染色堅ろう度試験は、以下に示すように JIS L に準じて行った。

- 1). 摩擦堅ろう度：JIS L 0849 II形 (乾式, 湿式)。
- 2). 洗たく堅ろう度：JIS L 0844 A-1法。
- 3). ドライクリーニング堅ろう度：JIS L 0860 添付白布には多織交織布 A号を用いた。
- 4). 水堅ろう度：JIS L 0846 A法。
- 5). 汗堅ろう度：JIS L 0848 A法 (酸性人工汗液, アルカリ性人工汗液)。

6). ホットブレッシング堅ろう度：JIS L 0850 150°C 15 sec で行った。

7). 耐光堅ろう度：JIS L 0843 キセノンアーク燈光で20時間照射した。

結果と考察

1. 物理的性質

未処理絹布, キトサン処理絹布およびそれらをウェット処理 (1, 10回) あるいはドライ処理 (1, 10回) した各種絹布の種々の物理的性質を Table 2-1, 2-2 に示した。以下に個々の性質について述べる。

1.1 厚さ

絹布をキトサンで処理すると、厚さは10%程度増加する。また、この増加は、ウェットあるいはドライ処理によってほとんど変化しない。キトサン処理による絹布の重量増加率は2.1%にすぎないので、絹繊維が太くなることによって布の厚さが10%も増加したとは考え難い。屈曲性の少ないキトサンが絹繊維外表面に付着することによって繊維の曲げ抵抗が大きくなり、そのため厚さの測定値が大きくなったと考えるのが妥当であろう。したがって、厚さの増加は次に述べる布の剛軟度と密接に関連していると思われる。

1.2 剛軟度

キトサン処理によって絹布の剛軟度は100%以上も増加する。剛軟度は、腰の強さ、シヤリ感を決定する重要な因子の一つと思われるが、キトサン処理が絹布の剛軟度を増加させる有効な手段の一つであることは明らかである。2.1% (重量増加率) 程度のキトサンが付着することによって、このように顕著に剛軟度が増加するのは、キトサンが本質的に屈曲性の小さい高分子であることに原因があると思われる。

しかし、ウェット、ドライ処理によって剛軟度は多少減少する傾向を呈しており、このような処理によって絹繊維に付着したキトサンの一部が脱落すると考えられる。しかし、ウェット、ドライ処理を10回繰り返して行ってもキトサン処理絹布の剛軟度は未処理絹布のそれに比べて40%程度も大きく、キトサンがなお絹繊維表面に保持されていることを示している。このように、キトサン処理絹布がウェット、

Table 2-1. Effect of chitosan treatment on physical properties of silk fabric

Fabric	After treatment		Weight increase (%)	Thickness (mm)	Stiffness (mm)	Tearing strength* (g)	Tensile	
	Method	Number of times					Strength* (kg)	Elongation* (%)
Untreated	Wet	0	0	0.0995	27.4	938	9.9	13.5
		1		0.1012	30.6	621	10.9	14.0
	Dry	10		0.1011	30.8	496	10.2	13.0
		1		0.1011	28.1	889	10.3	14.5
		10		0.1023	26.9	721	9.3	12.3
Treated	Wet	0	2.1	0.1119	56.1	772	10.0	13.5
		1		0.1112	45.1	653	9.0	12.5
	Dry	10		0.1115	42.7	541	8.3	10.0
		1		0.1114	42.6	582	9.7	14.0
		10		0.1118	38.8	733	9.3	11.0

* The value is the average of the warp and weft.

Table 2-2. Effect of chitosan treatment on physical properties of silk fabric

Fabric	After treatment		Weight increase (%)	Flexing abrasion resistance* (cycles)	Crease recovery angle* (degrees)	Water absorption* (mm)	Whiteness (480 nm) (%)
	Method	Number of times					
Untreated	Wet	0	0	150	151	49	83.3
		1		110	150	67	82.6
	Dry	10		86	155	61	83.4
		1		112	158	42	82.0
		10		112	157	41	82.4
Treated	Wet	0	2.1	104	142	10	79.7
		1		78	132	45	78.9
	Dry	10		69	142	59	80.2
		1		92	141	25	80.2
		10		78	146	19	80.9

* The value is the average of the warp and weft.

ドライ処理に対してかなりの抵抗性を示すのは、キトサンの酢酸溶液に浸漬した絹布を 150°C, 5 min 間乾燥させる過程でキトサンが繊維表面上で不溶化するためと考えられる。

Rippon (1984) はキトサンの反応機構で、キトサン中のアミノ基が乾燥過程で脱水反応によって脱離し、高分子中にイミド架橋が形成されるためであ

ろうとしている。本報の場合も、このような不溶化の機構が存在するものと推定されるが、さらに絹フィブロイン中のアミノ基とキトサン中のそれとの脱水反応により両者が結合する可能性も考えられる。

1.3 吸水性

バイレック法による吸水性は、キトサン処理によって著しく低下する。バイレック法は、繊維外表面

の性質、すなわち外表面のぬれやすさに関係するので、本報の結果は、キトサン処理によって絹繊維外表面が疎水化することを示している。キトサンは、ポリスチレンなどに比べればはるかに親水性の大きな高分子であるが、絹タンパクに比べればなお疎水性で、処理によって絹繊維外表面は疎水化される。

また、ドライ処理すると吸水性はやや増加するが、これは絹繊維外表面に付着したキトサンの一部が脱落するためと思われる。一方、ウエット処理すると吸水性は顕著に増加する。このような増加は、キトサンの脱落だけでは説明することが困難で、ウエット処理水溶液中に含まれる界面活性剤が影響していると思われる。ドライ処理溶液中には界面活性剤は含まれていないが、ウエット処理水溶液中には含まれているため、処理中に界面活性剤が繊維に吸着され繊維外表面をぬれやすくすることが考えられる。このことは、未処理絹布をドライ処理するとやや吸水性が低下するのに対し、ウエット処理すると明らかに増加するという事実からも類推することができる。また、本報には結果を示していないが、ドライ処理溶液中に界面活性剤を添加すると吸水性が顕著に増加するという事実があり、界面活性剤の吸着が吸水性に大きな影響を与えていることが推定される。

1.4 屈曲摩耗強度・引裂強度

キトサン処理によって屈曲摩耗強度は明らかに低下し、引裂強度もやや低下するようである。前者は、処理により絹繊維の屈曲性が減少するためであり、後者は、処理により絹繊維同士、あるいは絹糸同士が接合された状態となり、相対的な位置関係をずらすことが困難になるためと思われる。

1.5 引張強度・伸度

キトサン処理によって引張強度・伸度に変化はほとんど認められない。これは、キトサンが絹繊維内部に拡散することなく、外表面にのみ付着することを考慮すれば当然のことと思われる。

1.6 防しわ性

防しわ性はキトサン処理によって若干低下する。キトサンが本質的に屈曲性の小さな高分子であることはすでに述べたが、このような高分子が外表面に付着した絹繊維の弾性回復率は減少し、防しわ性が低下するものと考えられる。

1.7 白度

キトサン処理によって絹布の白度はわずかに低下するが、2. で述べるように、染色物の主波長、刺激純度に影響を与えるようなものではない。したがって、使用に当たって白度がとくに問題となるようなことはないと思われる。

Table 3. Effect of chitosan treatment on K/S values, three attributes of color and color differences of silk fabrics dyed with acid and reactive dyes

	Dyes	Weight increase (%)	K/S value	Y (%)	Dominant wavelength (nm)	Excitation purity (%)	Color difference (ΔE_H)
Acid dyes	Kayanol	0	5.9	16.3	506	46.5	0
	Red 3B	2.1	7.0	14.4	506	46.7	4.0
	Kayalax	0	12.5	5.6	492	13.6	0
	Brown R	2.1	14.2	4.7	493	14.2	1.7
	Kayanol	0	5.9	14.7	479	47.1	0
	Blue N2G	2.1	6.1	13.6	480	47.9	1.9
Reactive dyes	Procion	0	1.8	70.1	574	47.9	0
	Yellow H-5G	2.1	2.0	68.0	574	46.9	1.7
	Procion	0	4.5	40.8	591	59.5	0
	Orange H-GR	2.1	4.2	41.6	591	59.5	2.7
	Procion	0	5.3	15.1	481	42.9	0
	Blue H-B	2.1	4.8	16.2	481	41.9	1.8

Table 4-1. Effect of chitosan treatment on fastness properties of silk fabrics dyed with acid and reactive dyes

Dyes	Weight increase (%)	K/S value	Rubbing		Washing			Water			Dry-cleaning		
			Dry	Wet	Change in color	Staining		Change in color	Staining		Change in color	Staining	
						C	S		C	S		C	S
Kayanol	0	5.9	4-5	3	1-2	4-5	4-5	3	3	2-3	4-5	5	5
Red 3B	2.1	7.0	4-5	2-3	1-2	4	4-5	3	2-3	2-3	5	4-5	4-5
Kayalax	0	12.5	4-5	2-3	4-5	5	4-5	5	4-5	3-4	5	5	5
Brown R	2.1	14.2	4-5	2-3	4-5	5	4	5	4-5	3-4	5	5	5
Kayanol	0	5.9	4-5	2-3	1-2	3	4	4	3	2	5	5	5
Blue N2G	2.1	6.1	4-5	2-3	1-2	3	4	3-4	3	2	4-5	5	5
Procion	0	1.8	4-5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Yellow H-5G	2.1	2.0	4-5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Procion	0	4.5	4-5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Orange H-GR	2.1	4.2	4-5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Procion	0	5.3	4-5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Blue H-B	2.1	4.8	4-5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5

C: Cotton, S: Silk

Table 4-2. Effect of chitosan treatment on fastness properties of silk fabrics dyed with acid and reactive dyes

Dyes	Weight increase (%)	K/S value	Perspiration						Hot pressing		Light color difference (ΔE_H)
			Acidic			Alkaline			Change in color	Staining	
			Change in color	C	S	Change in color	C	S			
Kayanol	0	5.9	3-4	4	2	3	3	1-2	5	5	7.8
Red 3B	2.1	7.0	4	4	2	3-4	2-3	1-2	5	5	7.5
Kayalax	0	12.5	5	5	4	5	4-5	3	5	5	0.7
Brown R	2.1	14.2	5	5	4	5	4-5	3	5	5	1.0
Kayanol	0	5.9	4	3	2-3	3-4	2-3	2	5	5	3.1
Blue N2G	2.1	6.1	4	3	2	3-4	2-3	1-2	5	5	4.4
Procion	0	1.8	5	5	5	5	5	5	5	5	1.6
Yellow H-5G	2.1	2.0	5	5	5	5	5	5	5	5	2.1
Procion	0	4.5	5	5	5	5	5	5	5	5	1.1
Orange H-GR	2.1	4.2	5	5	5	5	5	5	5	5	2.3
Procion	0	5.3	5	5	5	5	5	5	5	5	2.1
Blue H-B	2.1	4.8	5	5	5	5	5	5	5	5	1.1

C: Cotton, S: Silk

2. 染色性

未処理絹布およびキトサン処理絹布の表面染色濃度、色差 (ΔE_H) および色の三属性を Table 3 に示した。

キトサンは、すでに述べたようにキチン (β -ポリ-N-アセチル-D-グルコサミン) を部分脱N-アセチル化したものであり、キチンに比べて多数のアミノ基を含んでいる。したがって、酸性条件下ではこれらのアミノ基がプロトン化され、酸性染料を静電的に吸着することが期待される。Table 3 はキトサン処理布の表面染色濃度の K/S 値が未処理布のそれに比べてわずかに増加することを示している。しかし、キトサンの付着量は 2.1% にすぎないのでその増加は大きなものではない。

一方、反応染料の場合にはキトサン処理によって K/S 値がわずかに増加する場合もあるが減少する場合もあり、一定の傾向が認められない。その理由は明らかでないが、反応染料のキトサン分子中のアミノ基に対する反応と、水に対するそれ、すなわち染料の加水分解反応とが競合するため、染料の2つの反応の反応性によって異なる結果が得られるのかも知れない。このことについては、なお今後の検討を必要とする。

色の三属性についてしてみると、キトサン処理によって染色布の主波長に変化は認められないし、また刺激純度にもほとんど変化は認められない。したがって、わずかに認められる色差は主として表面染色濃度の差に基づく明度の差によるものと考えられる。

3. 染色堅ろう度

未処理およびキトサン処理絹布の酸性染料および反応染料による染色物の各種染色堅ろう度を Table 4-1 および 4-2 に示した。

酸性染料では、キトサン処理によって染色堅ろう度がわずかであるが低下する例がみられる。キトサン分子中のアミノ基に染色した酸性染料は、絹に染色したそれに比べて染色堅ろう性が劣ることが考えられるが、カヤラックス ブラウン R のような染料を選択すれば問題は解決すると思われる。

また、反応染料では、キトサン処理による染色堅ろう度の低下は認められない。

文 献

- RIPPON, J. A. (1984): J. Soc. Dyers Colourist, 100, 298-303.