

## 日光暴露絹糸の染色性

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	中嶋, 哲生 清水, 慶昭 四方, 正義 木村, 光雄
巻/号	57巻1号
掲載ページ	p. 49-52
発行年月	1988年2月

## 日光暴露絹糸の染色性

中嶋哲生<sup>1)</sup>・清水慶昭<sup>2)</sup>・四方正義<sup>3)</sup>・木村光雄<sup>4)</sup>

- 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7月3日 受領)

TETSUO NAKAJIMA<sup>1)</sup>, YOSHIKI SHIMIZU<sup>2)</sup>, MASAYOSHI SHIKATA<sup>3)</sup> and MITSUO KIMURA<sup>4)</sup>: Dyeing properties of the exposed silk to the sunshine

From differences in the dyeing properties on the exposed silk to the sunshine with acid dye (C.I. Acid Orange 7), the fine structure of amorphous region of silk fibers was discussed. The degummed silk with the solution containing sodium carbonate and nonionic surfactant was exposed to the sunshine through the window glass during 10 days. The rates of dye adsorption from start to 900 sec at 40, 50, 60°C and the adsorption isotherms at 60, 70, 80°C were measured in a semi-infinite liquor ratio. The results obtained were as follows: 1) Dye uptake, saturation value and heat of adsorption of acid dye on the exposed silk to the sunshine were lower than those on the control silk. 2) The rates of dye adsorption at early stage on the exposed silk to the sunshine was higher than that on the control silk. From these results, it was observed that the fine structure of amorphous region of the exposed silk fiber to the sunshine was changed. (<sup>1)</sup>Koka Women's Junior College, Ukyo-ku, Kyoto 615; <sup>2)</sup>Shiga Prefectural Junior College, Hikone City 522; <sup>3)</sup>Research Installation of Tropical Agriculture affiliated with Department of Agriculture, Ryukyu University, Yaeyama-gun, Okinawa 907-15; <sup>4)</sup>Department of Education, Mie University, Tsu City 514)

日光暴露された絹糸について酸性染料の等温吸着平衡並びに初期染色速度を測定し、日光暴露が絹糸の染色性に及ぼす影響について検討した。供試絹糸は、炭酸ナトリウムと非イオン界面活性剤の混合溶液で精練した後、10日間日光暴露したものをを用いた。染料は精製した C.I. Acid Orange 7 を用いた。半無限浴で、40, 50, 60°C における染色開始から 900 秒までの染色速度と、60, 70, 80°C における吸着等温線を測定し、以下の様な結果を得た。1) 等温吸着平衡における染料の吸着量は、日光暴露絹糸の方が小さく、飽和値、吸着熱ともに小さかった。2) 日光暴露絹糸の極く初期における染色速度は、対照区より大きかった。このように、絹繊維の非晶領域の微細構造は、日光暴露されることにより、変化を受けることがわかった。

---

絹の染色機構に影響を及ぼす諸因子に関する研究 第3報。

本研究の一部は、昭和60年度財団法人衣笠会繊維に関する研究助成による。

本研究の概要は、日本蚕糸学会関西支部・関西蚕桑技術連絡会第51回合同研究発表会(1985・徳島市)において発表した。

著者らは前報までにおいて、養蚕から精練に至る各工程における諸条件の相違が酸性染料による絹の染色機構に及ぼす影響のうち、蚕品種の違い（中嶋ら, 1987a）並びに精練剤の違い（中嶋ら, 1987b）について報告してきている。

絹繊維は光により脆化及び黄褐変等の変質をきたす欠点をもつため、今まで多くの研究者がその防止及び改質の方法、また変質そのもののメカニズムについての研究を行ってきている（例えば、Hirabayashi *et al.*, 1987; 菊池ら, 1987; 桑原, 1969; 桑原ら, 1971, 1974, 1977; 中条, 1954; 西, 1972, 1975, 1977, 1979; 小沢, 1987; 佐藤ら, 1969; 瀬戸山, 1976; 瀬戸山ら, 1976）。しかし、染色面からの検討は、桑原(1967a, 1967b) や中西・小林(1953) の報告に見られる程度であり多くない。

そこで、本報においては、精練済みの絹糸が日光暴露によって、染色性に対してどのような影響を受けるのかということ既報（中嶋ら, 1987a, 1987b）同様に平衡吸着並びに初期染色速度の両面から検討した結果について報告する。

本文に入るに先立ち、本報告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

絹糸試料は、現行蚕品種から繰糸して得られた生糸を既報（中嶋ら, 1987a）と同様に、炭酸ナトリウムと非イオン界面活性剤の混合溶液で精練し、これ

を二つに分けその一方を透明ポリ袋に入れ南向き窓ガラス越しに8月の10日間太陽光にさらした。もう一方は対照区として暗所に保存しておいた。

染料は、C.I. Acid Orange 7 の精製品を用いた。

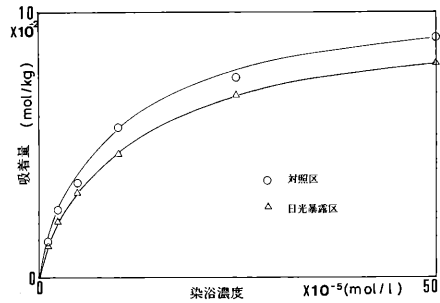
2. 染色実験の方法

既報（中嶋ら, 1987a）同様に行った。すなわち、染浴交換法により、60, 70, 80°C における平衡吸着量の測定を、また染色開始より連続的に染浴濃度の時間変化が測定できる装置を用いて、40, 50, 60°C における等温初期染色速度をそれぞれ求めた。

結果と考察

1. 等温吸着平衡の測定結果

第1図に 60°C における測定結果の一例を示した。これらの結果から既報（中嶋ら, 1987a, 1987b）と同様に標準親和力（ $-\Delta\mu^\circ$ ）並びに飽和値（ $[S]_f$ ），さらに  $-\Delta\mu^\circ$  の温度変化から吸着熱（ $-\Delta H^\circ$ ）を求め第1表に示した。



第1図 60°C における各試料の吸着等温線

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 $-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	吸着熱 $-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
日光暴露区 (17.7%) ( $1.52 \times 10^{-3}$ cm)	60	9.20	12.4	15.7
	70		12.4	
	80		12.2	
対照区 (17.7%) ( $1.52 \times 10^{-3}$ cm)	60	9.70	12.7	17.7
	70		12.5	
	80		12.4	

これらの結果をみると、太陽光にさらされた絹糸は、標準親和力にほとんど差はないが、飽和値、吸着熱は対照区よりも小さな値を示している。太陽光にさらされることにより、非晶領域の微細構造が変化していることがうかがわれる。

2. 等温初期染色速度の測定結果

第2図に60°Cの測定結果の一例を示した。これを見ると、太陽光にさらされた絹糸は染色の極く初期において、対照区よりも多くの染料を吸着する。しかし、時間の経過とともに吸着量は対照区より減少していくことがわかる。

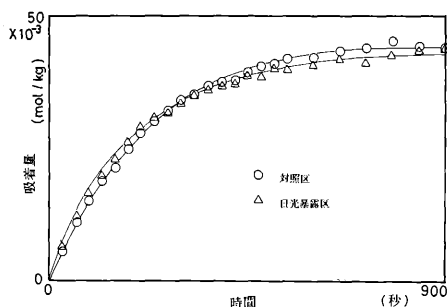
このことを更に詳しく検討するために、既報(中嶋ら, 1987a, 1987b) 同様に $\sqrt{t}$ と $C_t/C_\infty$ (各測定時間 $t$ における吸着量 $C_t$ の平衡吸着量 $C_\infty$ に対する比)の関係を求めた。その結果は第3図のようになった。図中の破線で示した直線部分は、染料が表面電位障壁を乗り越えて絹繊維の非晶領域内へ入っていく様子を示しているものと考えられるので、こ

の直線の勾配の違いからそれぞれの試料絹繊維の非晶領域の入り口の大きさやセグメントの動きなどの違いを推測することができる。

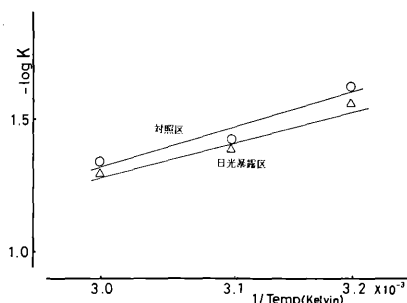
そこで、この直線の勾配を $K$ (木村ら, 1986)として求め、その対数を取り、絶対温度の逆数に対してプロットしてみると第4図に示すように直線関係が得られた。この直線の傾きを $\alpha$ (木村ら, 1986)とすると、これは染料分子が非晶領域中を拡散していく際の温度効果を示すパラメーターであると考えられることができる。それらの値を第2表に示した。これを見ると、 $K$ 値は日光暴露された絹糸の方が大きい、 $\alpha$ 値は対照区の方が大きかった。

以上のような日光暴露絹糸の飽和値、吸着熱の減少や初期染色速度の増加( $K$ 値の増加)、染料拡散の温度効果の減少( $\alpha$ 値の減少)などの測定結果を総括すると以下のようなことが推定できるであろう。

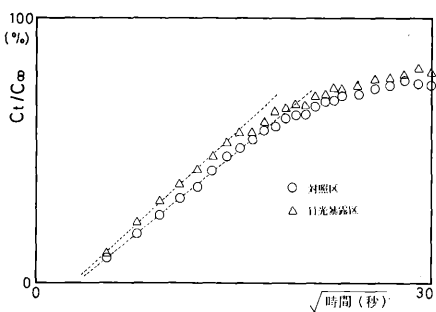
すなわち、窓ガラス越しの太陽光とはいうもの



第2図 60°Cにおける各試料の染色速度曲線



第4図  $-\log K$  と  $1/T$  (Kelvin) の関係



第3図 60°Cにおける各試料の  $C_t/C_\infty$  と $\sqrt{時間}$ (秒)の関係

第2表 各試料の  $K$  および  $\alpha$  の値

試料名	測定温度 (°C)	$K$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\alpha$ ( $\times 10^3$ )
日光暴露区	40	2.70	1.41
	50	4.06	
	60	5.06	
対照区	40	2.32	1.51
	50	3.70	
	60	4.56	

の、絹繊維の非晶領域に存在するチロシンやトリプトファン近くのペプチド結合が光で活性化された酸素により酸化切断される(皆川, 1981) ことよって、非晶領域がより疎になり染料分子の繊維内部への侵入が対照区に比べ容易になったものと考えられる。しかし、同じように非晶領域に存在し、酸性染料が蛋白質と結合するとき、その最大量を決定するヒスタジン、リジン、アルギニン等の塩基性アミノ酸(会田・三石, 1957) が、ペプチド結合部分で切断されて遊離状態となると、染料吸着量は増加する(桑原, 1967a) であろうから、これらのアミノ酸はペプチド結合部分での切断に留まらず、一部は分解(荻原, 1956) にまで至っているのかも知れない。このことは、塩基性染料においても報告(中西・小林, 1953) されており、このことから酸性アミノ酸にも同様の変化が起きているものと思われる。しかし、Hirabayashi *et al.* (1987) の報告では、紫外線照射により塩基性アミノ酸の絹フィブロイン中での組成割合がどれも減少している。一方、瀬戸山(1976) の報告では、ヒスタジン、リジンが増え、また菊池ら(1987) の報告では、ヒスタジンが増えている。このことから、染料吸着量の減少結果からすぐに塩基性アミノ酸の一部が分解したのであるかと推定することも難しく、本実験の染料吸着量のデータのみから、それがどのような変化であるかを想定することは困難であるように思われる。

しかし、いずれにしてもこのような絹糸の混在は、染めむらの発生する割合を高めるであろうと考えられる。

## 文 献

- 会田源作・三石 賢(1957)：絹糸の構造(伊藤武男監修), 166pp., 千曲会出版部, 長野.
- HIRABAYASHI, K., YANAGI, Y., KAWAKAMI, S., OKUYAMA, K. and HU, W. (1987): *J. Seric. Sci. Jpn.*, **56**, 18-22.
- 菊池裕子・齊藤昌子・柏木希介: 家政誌, **38**, 33-38.
- 木村光雄・清水慶昭・中嶋哲生(1986): 第28回染色化学討論会要旨集.
- 桑原 昂(1967a): 織学誌, **23**, 477-483.
- 桑原 昂(1967b): 織学誌, **23**, 484-489.
- 桑原 昂(1969): 織学誌, **25**, 88-96.
- 桑原 昂・仲道 弘・庄司八千代(1977): 日蚕雑, **46**, 486-492.
- 桑原 昂・渡辺忠雄・待田行雄(1974): 日蚕雑, **43**, 445-450.
- 桑原 昂・渡辺忠雄・筒井亮毅・待田行雄(1971): 日蚕雑, **40**, 91-96.
- 皆川 基(1981): 絹の科学, 477pp. 関西衣生活研究会, 大阪.
- 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄(1987a): 日蚕雑, **56**, 422-427.
- 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄(1987b): 日蚕雑, **56**, 522-526.
- 中条紀三(1954): 日蚕雑, **23**, 366-372.
- 中西正喜・小林 啓(1953): 日蚕雑, **22**, 117pp.
- 西 寿巳(1972): 日蚕雑, **41**, 79-83.
- 西 寿巳(1975): 日蚕雑, **44**, 131-135.
- 西 寿巳(1977): 日蚕雑, **46**, 51-57.
- 西 寿巳(1979): 日蚕雑, **48**, 164-170.
- 荻原清治(1956): 生糸の品質と織物(木暮慎太監修), 300pp., 枝報堂, 東京.
- 小沢昭子(1987): 衣生活, **30**, 45-48.
- 佐藤幸夫・平林 潔・石川 博(1969): 日蚕雑, **38**, 433-436.
- 瀬戸山幸一(1976): 日蚕雑, **45**, 351-357.
- 瀬戸山幸一・山口雪雄(1976): 日蚕雑, **45**, 295-299.