

弾性限界点以上に伸張された絹糸の染色性

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3号
掲載ページ	p. 196-199
発行年月	1988年6月

弾性限界点以上に伸長された絹糸の染色性

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10月12日 受領)

TETSUO NAKAJIMA, YOSHIKI SHIMIZU, MASAYOSHI SHIKATA and MITSUO KIMURA:
Dyeing properties of elongated silk fibers over the elastic limit

Based on the differences in the dyeing properties of elongated silk fibers over the elastic limit with an acid dye (C.I. Acid Orange 7), the fine structure of the amorphous region of the silk fibers was studied. The elongated raw silk fibers were degummed with a solution containing sodium carbonate and a nonionic surfactant. The rates of dye adsorption to 900 sec after the onset of dyeing and the adsorption isotherms were measured in a semi-infinite liquor ratio at 40, 50 and 60°C. The results obtained were as follows: 1) The saturation value of the acid dye for the elongated silk fibers was slightly higher than that for fibers of the control. 2) The rate of dye adsorption at the early stage on the elongated fibers was lower than that on the control fibers. Based on these results, it was shown that the fine structure of the amorphous region of the silk fibers was modified by the elongation which affected the dyeing properties of the silk fibers.

¹⁾Koka Women's Junior College, Ukyo-ku, Kyoto 615; ²⁾Shiga Prefectural Junior College, Hikone City 522; ³⁾Research Installation of Tropical Agriculture affiliated with Department of Agriculture, Ryukyuu University, Yaeyama-gun, Okinawa 907-15; ⁴⁾Department of Education, Mie University, Tsu City 514)

生糸時に弾性限界点以上に伸長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、生糸時の伸長が絹糸の染色性に及ぼす影響について検討した。伸長された生糸は、炭酸ナトリウムと非イオン界面活性剤の混合溶液にて精練した。染料としては、特級試薬 Orang II (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同温度での、吸着等温線を測定し、以下の様な結果を得た。1) 飽和値は伸長されたものの方が少し大きかった。2) 初期における染色速度は、伸長されたものの方が少し小さかった。このように、絹繊維の微細構造は伸長されることにより変化を受け、それによって絹繊維の染色性もまた変化することがわかった。

著者らは、養蚕から始まり、最終製品に仕上がるまでの各工程における諸条件の相違が、絹の酸性染料による染色機構に及ぼす影響を明らかにするため、これまで蚕品種の違い(中嶋ら, 1987a), 精練剤の違い(中嶋ら, 1987b), 日光暴露の影響(中嶋

ら, 1988a), 繭層部位による違い(中嶋ら, 1988b)

絹の染色機構に影響を及ぼす諸因子に関する研究
第6報

本研究の一部は、昭和61年度文部省科学研究費補助金(奨励研究(A): 61760058)によった。

及び繰糸方法による違い（中嶋ら，1988c）について調べてきている。

絹の最終製品に仕上がるまでの繰糸時や製織時などの各工程においてかかる張力による生糸の機械的性質の変化については多くの報告（例えば，水出ら，1969；小野ら，1969，1970；島田ら，1970；道鎮ら，1972；小林ら，1973；間宮ら，1973；渡瀬ら，1975；劉ら，1986など）があり，配向性の向上や結晶化度の増加など微細構造の変化の起こることが認められている。しかし，染色性については，加藤ら（1959）の報告にみられる程度で多くはないようである。また，生糸時に弾性限界点以上に伸長された絹糸の染色性についての報告は見当たらない。

そこで，本報においては，既報（中嶋ら，1987a・b，1988a～c）と同様に，それらを平衡吸着並びに初期染色速度の両面から検討し，興味ある結果が得られたので報告する。

材料と方法

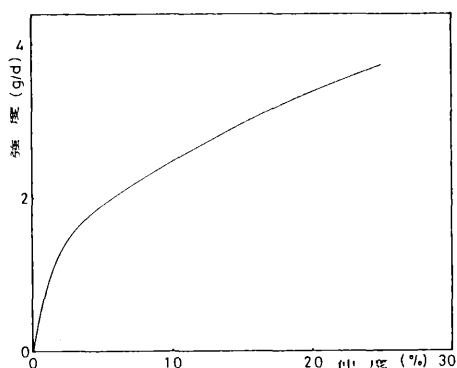
1. 供試絹糸及び染料

用いた生糸は，諸桂を20粒付で座繰繰糸したものである。この生糸の強度—伸度曲線と物性値を第1図及び第1表に示した。この測定には東洋ポールドウィン社製万能引張試験機（STM-T-100BP型）テンシロンを用いた。測定条件は，試料長200mm，初荷重0.25g/d，引張速度200mm/minで行なった。また，この生糸の種々の伸長割合における伸長弾性率（引張速度20mm/min）を測定し，その結果を第2表に示した。これをもとに，前述の生糸100本をまとめて，試料長の10%まで伸長し，そのまま10分間荷重しつづけた後除重し，その3分後に再度試料長の10%まで伸長したときの伸長弾性率は40.5%であった。さらに，16時間後には伸長弾性率は55.0%まで回復していた（第3表）。このような生糸を既報（中嶋ら，1987a・b，1988a～c）と同様に，炭酸ナトリウム10% o. w. f. と非イオン界面活性剤10% o. w. f. の混合溶液で精練し供試絹糸とした。

染料としては，半井化学薬品社製特級試薬Orange II (C.I. Acid Orange 7) をそのまま用いた。

2. 染色実験の方法

染色は前報（中嶋ら，1988c）と同様に行なった。



第1図 試料生糸の強度—伸度曲線。

第1表. 試料生糸の物性値

	強度 (g/d)	伸度 (%)	初期引張抵抗力 (g/d)
諸桂	3.7	24.8	97.2

第2表. 異なる伸長割合による伸長弾性率(%)

伸長割合 (%)	荷重時間 (分)				
	1	5	10	15	30
3	82.2	—	—	—	—
4	73.1	—	—	—	—
5	70.3	—	—	55.0	51.0
6	65.8	—	—	—	—
10	55.0	48.0	46.5	47.0	—

(除重時間は総て3分)

第3表. 異なる除重時間による伸長弾性率(%)

伸長割合 (%)	除重時間	
	3 (分)	16 (時間)
10	40.5	55.0

(荷重時間はどちらも10分)

すなわち，染浴を酢酸で pH 4.0 に調整し，浴比1:10,000，温度40，50，60°C で24時間染色した後，ホルムアミドによって染色絹糸から染料を抽出し，その抽出液を比色定量することにより平衡吸着量を

求めた。また、同温度で、染色開始より連続的に染浴濃度の時間変化を測定し、等温初期染色速度を求めた。ただし、本報においては、攪拌モーターの回転数は 400 rpm で行なった。

結果と考察

1. 等温吸着平衡の測定結果

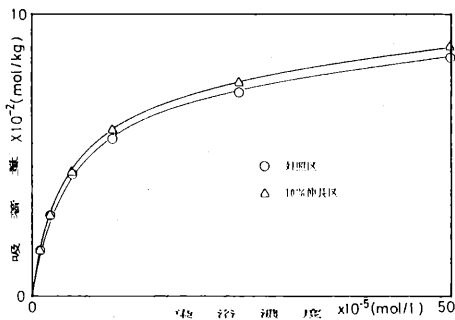
40°C における吸着平衡の結果を第2図に示した。既報（中嶋ら, 1987a・b, 1988a~c）と同様に他の染色温度の結果とから、標準親和力 ($-\Delta\mu^\circ$) 並びに飽和値 ($[S]_f$)、さらに $-\Delta\mu^\circ$ の温度変化から吸着熱 ($-\Delta H^\circ$) を求めた。それらの結果を第4表に示した。

未伸長糸である対照区と比較して、飽和値は伸長されたものの方が少し大きく、標準親和力・吸着熱は少し小さな値となり、生糸時に伸長された絹糸は、その微細構造に変化が起きていることをうかがわせる。

2. 等温初期染色速度の測定結果

60°C における染色速度の結果を第3図に示した。これを見ると、伸長された絹糸は、染色の初期においては、対照区に比べ吸着量が少ないことがわかる。

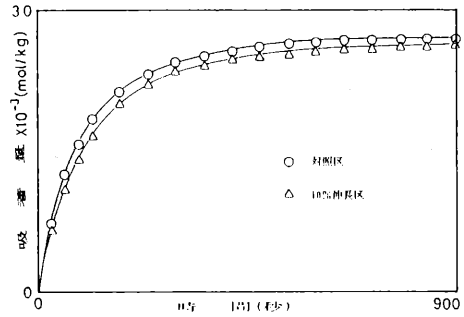
このことを更に詳しくみるために、既報（中嶋ら, 1988a~c）と同様に \sqrt{t} と C_t/C_∞ (各測定時間 t における吸着量 C_t の平衡吸着量 C_∞ に対する比) の関係を求めてみると第4図のようになった。この図中の破線で示した直線部分は、染料が絹繊維の非晶領域内へ入っていく様子を示しているものと考えられるので、この直線の勾配の違いからそ



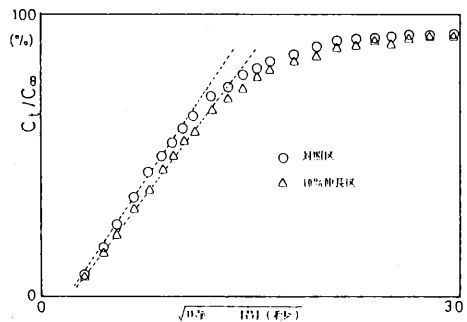
第2図 40°C における各試料の吸着等温線。

第4表. 各試料に対する C.I. Acid Orange 7 の吸着の熱力学パラメーター

試料名 (練り減り率)	測定温度 (°C)	飽和値 [S] _f (×10 ⁻² mol/kg)	標準親和力 -Δμ [°] (kcal/mol)	吸着熱 -ΔH [°] (kcal/mol)
対照区 (22.5%)	40	8.45	12.5	14.1
	50		12.4	
	60		12.4	
10%伸長区 (19.2%)	40	8.65	12.3	13.8
	50		12.3	
	60		12.2	



第3図 60°C における各試料の染色速度曲線。



第4図 60°C における各試料の C_t/C_∞ と $\sqrt{\text{時間(秒)}}$ の関係。

れぞれの試料絹繊維の非晶領域の入り口の大きさや微細構造の様子を推測することができる。

そこで、この直線の勾配を既報（中嶋ら, 1988a~

c) と同様に K として求め、その対数をとリ、絶対温度の逆数に対してプロットしてみると、第5図に示すように直線関係を与えた。この直線の傾きを前述既報と同様に α とすると、これは染料分子が非晶領域へ拡散する際の温度効果を示すパラメーターであると考えることができる。第5表にそれらの値を示した。

これらの結果より、生糸時に弾性限界点以上に伸長された絹糸は、未伸長糸に比べ初期染色速度がわずかに小さいことがわかる。

以上のような生糸時に弾性限界点以上に伸長された絹糸の飽和値の増加、吸着熱・初期染色速度の減少などの測定結果を総括すると以下のように考えることができるであろう。

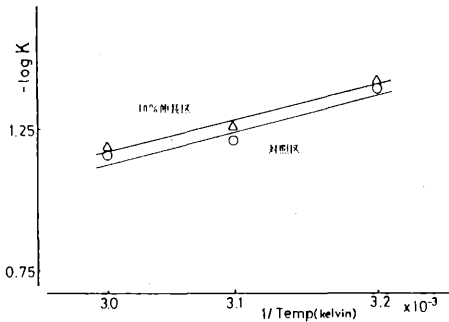
すなわち、試料絹繊維は、生糸時に弾性限界点以上に伸長されることにより、その変性は精練後も残留し、繊維表面近くの繊維分子は繊維軸方向によく配列し、初期の染料分子の侵入を疎外するが、その

内部にある絹繊維の分子鎖は切断され、桑原の乾熱による脆化作用についての報告(1967)に見られるように、遊離のアミノ基が生じ、平衡吸着量は増加するのではないかと推測される。

いずれにしても、分子量が小さく、比較的均染性を有する C.I. Acid Orange 7 (皆川, 1981) を用い、また湿润状態におけるほど変性が大きくないといわれている乾燥状態での伸長(皆川, 1981)でさえ、染色性への影響が見られることから次の様に考えられる。すなわち、弾性限界点以上に伸長されないまでも、製造過程のどの段階においても生糸は湿润状態で長さ方向に伸長されることの多いことを考えると、その伸長の影響が経斑(サン)となって現われる可能性があるかと推察される。

文 献

道鎮孝雄・坪井 恒・山口今朝人(1972)：糸絹研集録, (22), 87-92.
 加藤康雄・木村利三・井上博進(1959)：日蚕雑, 28, 194.
 小林宇佐雄・笠川 昇(1973)：糸絹研集録, (23), 70-82.
 桑原 昂(1967)：織学誌, 23, 477-483.
 劉 冠峰・坂部 寛・宮原達雄・有本 肇(1986)：日蚕雑, 55, 461-466.
 間宮 元・堀米吉美・田中正一(1973)：糸絹研集録, (23), 65-69.
 皆川 基(1981)：絹の科学, 115 pp., 関西衣生活研究会, 大阪.
 水出通男・佐藤和子(1969)：糸絹研集録, (19), 44-48.
 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.
 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄(1988a)：日蚕雑, 57, 49-52.
 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄(1988b)：日蚕雑, 57, 114-117.
 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄(1988c)：日蚕雑, 57, 129-132.
 小野四郎・荒井三雄・ガッサン バビック(1964)：糸絹研集録, (14), 40-42.
 小野四郎・荒井三雄・ガッサン バビック(1970)：糸絹研集録, (20), 40-42.
 島田潤一・荻原清治(1970)：日蚕雑, 39, 359-362.
 渡瀬久也・間宮 元・唐沢定夫(1975)：日蚕雑, 44, 220-227.



第5図 $-\log K$ と $1/T$ (Kelvin) の関係.

第5表. 各試料の K および α の値

試料名	測定温度 (°C)	K ($\times 10^{-2}$)	α ($\times 10^3$)
対照区	40	4.04	1.24
	50	6.11	
	60	7.00	
10%伸長区	40	3.87	1.22
	50	5.62	
	60	6.68	