

## 酸性染料による染色絹糸の微細構造

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	三石, 賢 八木, 敏之 石渡, 勉 浜田, 州博
巻/号	58巻3号
掲載ページ	p. 240-244
発行年月	1989年6月

## 酸性染料による染色絹糸の微細構造

三石 賢・八木敏之・石渡 勉・浜田州博

長野県上田市・信州大学繊維学部 (〒 386)

(1989年3月20日 受領)

MASARU MITSUISHI, TOSHIYUKI YAGI, TSUTOMU ISHIWATARI and KUNIHIRO HAMADA :  
Microstructure of dyed silk with acid dye

The microstructures of silk dyed with acid dye were compared with that of original silk (scoured only) by means of X-ray analysis. Four kinds of specimens prepared were scoured only (Specimen I), scoured in  $10^{-3}$ M HCl solution at  $85^{\circ}\text{C}$  (II), dyed with acid dye at pH 3 and  $85^{\circ}\text{C}$  (III) and dyed with acid dye in the presence of sodium n-dodecylsulfate (SDS) at pH 3 and  $85^{\circ}\text{C}$  (IV). The spacings in all specimens of silk were found to be not essentially altered by treating them in HCl solution and dyeing with acid dye in the absence or in the presence of SDS. The evidence suggested that the taken-up of dye occurred in only amorphous region of silk. By treating the silk in HCl solution the crystallinity increased and degree of orientation decreased. The evidence suggested that the growth of crystallite occurred and the gap between them became rather larger. These structural changes were considered to be favorable for the dye molecule to diffuse into silk and taken up by it. Both the crystallinity and orientation of silk dyed with acid dye in the absence and in the presence of SDS (III and IV) were larger than that of II. The evidence suggested that the dye and SDS taken-up by fibroin molecule in the amorphous region stimulated the molecular orientation of silk. (*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda 386*)

精製しただけの絹糸 (試料 I),  $1 \times 10^{-3}$  M の HCl 中 (浴比 1 : 1500,  $85^{\circ}\text{C}$ ) で酸処理しただけの絹糸 (試料 II), 酸性染料で染色した絹糸 (試料 III), および n-ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 共存下で染色した絹糸 (試料 IV) の面間隔, 結晶化度, 配向度等を X 線解析によって求めて比較し, 絹糸の微細構造の変化と染色との関係について検討した。4 種類の試料の面間隔には, ほとんど差が見られなかった。これは染料の吸着が非晶領域に起こることを示唆している。試料 II の結晶化度は増大し配向度は低下することが分かった。これは巨晶化がおり, 染料の絹糸中への拡散および吸着が容易になることを示唆している。試料 III および IV の結晶化度および配向度は, ともに試料 I よりも大きかった。このことは, 染料および SDS が非晶領域中のフィブリン分子に吸着して絹糸の結晶化を推進するものと推定された。

一般にポリマー中での染料の挙動はポリマーの微細構造と密接な関係がある。例えば, ナイロンおよびポリエステル等は乾熱処理, あるいは蒸熱処理すれば, 微細構造が変わるのでポリマーによる染料吸

着量およびポリマー中における染料の拡散速度は, それぞれ著しく変化する場合がある (安田, 1961)。清水・宮岡 (1958) はナイロン中における染料の拡散速度は, 蒸熱処理によって大きくなり, 乾熱処理

本報を絹糸の酸性染料による混合染色に関する研究, 第 6 報とする。

によって小さくなると報告している。この蒸熱処理によって拡散速度が大きくなる原因は、ナイロン分子の結晶化が起ると同時に配向性が低下する現象、すなわち、巨晶化が起るためであると説明している。また、萩原らは(1979)ナイロンをドデシル硫酸ナトリウム(SDS)が共存する染浴中で染色した場合、染料の拡散速度は大きくなることを報告している。これは、まず、SDSがナイロンの非結晶領域に侵入して、分子鎖間の凝集エネルギーを低下させ、水の侵入を促進することによって染料分子の拡散を容易にするためであると解釈している。

前報(三石ら, 1988)において、絹糸をn-アルキル硫酸ナトリウム(陰イオン活性剤, SAS)共存下で酸性染料によって染色する時には、絹糸における染料の拡散係数は大きくなることを報告した。この事実は、ともに陰荷電している染料とSASとの両者が絹糸中の陽荷電座席に対して競合的に吸着する結果、染料の拡散係数が大きくなると解釈した。

しかし、上述のように、絹糸にも合成ポリマーと同様な微細構造の変化が起こるならば、絹糸中で染料の拡散速度が大きくなる原因として、先にわれわれが報告した原因の他に染色の際の絹糸の微細構造の変化も考慮しなければならないだろう。

果して絹糸の染色の場合、微細構造の変化が見られるかどうか、また変化があった場合、絹糸における染料の挙動とどのように関係づけられるかについて検討すべきであろう。

そこで、本報においては、染色に関係ある種々の処理を施した絹糸のX線解析を行うことによって、絹糸の微細構造について検討した結果について述べる。

なお、本実験を行なうに当たってご指導いただいた信州大学・奈倉正宣助教授に謝意を表する。

## 材 料 と 方 法

1. 試料絹糸：X線解析に用いた4種類の試料絹糸は次のように作製した。

i) 前報(三石ら, 1986)と同様にアンモニア水によって沸騰処理して精製した絹糸(無処理絹糸という)。

ii)  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  HCl 溶液(溶比1:1500)中にて85°C, 24時間処理した絹糸(HCl-絹糸という)。

iii)  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  の1-アミノ-4-n-プロピルアミノアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム(B-III)によって、ii)と同様な条件下で染色した絹糸(B-絹糸という)。

iv) それぞれ、 $5 \times 10^{-4} \text{M}$  のB-IIIとn-ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を含む溶液中において、ii)と同様に処理した絹糸(BS-絹糸という)。

## 2. X線解析用試料の作製

上のi)~iv)の試料の結晶化度、配向度、および面間隔を求めるために次の2種類の試料を用意した。

### i) 結晶化度測定試料

グラフ用紙に両面テープをはって直径4mmの穴をあけ、先ずそこへ測定絹糸をランダムに並べた。絹糸の厚さが約1~1.5mmになったら、両面テープをはりつけた穴のあいたグラフ用紙で固定した。

### ii) 配向度および面間隔測定用試料

幅4mm、厚さ1~1.5mm程度になるように並べた絹糸束の両端をテープでとめ、絹糸上にアラビア糊を流して固定した試料を実験に用いた。

## 3. 結晶化度、配向度、および面間隔の測定

### i) 結晶化度の測定

株式会社理学製、ガイガーフレックス2028型を用い、1.で述べた試料をゴニオメータに装着し、赤道方向の回折強度曲線を得た。なお、この時のX線ビーム強度は40kV, 30mAであった。測定は測定角 $45 \sim 5^\circ$ の間をスキャン速度 $10^\circ/\text{分}$ で行った。測定後、空気散乱を同条件下で測定し、全体の回折強度曲線から空気散乱分を差引き、回折強度曲線のピークの部分が、全体の何%に相当するかを積分によって求めて結晶化度とした。計算には、日本電気株式会社製パーソナルコンピュータPC-9801を用いた。

### ii) 結晶の配向度の測定

結晶化度の測定と同様の装置を用い、ii)の試料をゴニオメータに装着し、回折ピーク( $20^\circ$ )でカウンターを固定し、 $90^\circ$ から $270^\circ$ まで回転させ、回折強度曲線を得た。なお、その時のX線ビーム強度は、40kV, 30mAであった。測定は測定角を固定し、 $8^\circ/\text{分}$ の回転速度で測定した。測定後、回折強度曲線の半値幅 $\theta$ ( $^\circ$ )を測り、次式から配向度Dを算出した。

$$D = [(180 - \theta) / 180] \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

### iii) 面間隔の測定

Table 1. Crystallinity, degree of orientation and spacing of dyed silk

Sample	Crystal-linity (%)	Degree of orientaton (%)	Spacing (Å)
Silk (only scoured)	14.28	84.7	4.89
Silk treated in $10^{-3}$ M HCl at 85°C	21.21	71.6	4.89
Silk dyed with B-III dye at pH 3 and 85°C	19.18	85.1	4.80
Silk dyed with B-III dye in the precence of sodium n-dodecylsulfate at pH 3 and 85°C	22.17	87.6	4.78

結晶化度の測定に用いた装置で試料 ii) をゴニオメータに装着し、赤道方向の回折強度曲線を測定した。なおX線ビーム強度は、40kV, 30mA であった。測定角は23~18°の間をスキャン速度 1°/分で測定した。測定後、回折強度曲線の頂点の角度を求め、Bragg の式(2)から面間隔  $d$  を算出した。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで  $\theta$  (実測は  $2\theta$  で測られる) は回折強度曲線の頂点の角度 (°),  $n$  は本実験の場合、1次反射であるから1である。本装置のビーム波長  $\lambda$  は 1.54 (Å) であり、 $d$  は面間隔 (Å) である。

### 結果と考察

無処理絹糸、HCl 処理絹糸 (HCl-絹糸) 染色絹糸 (B-絹糸)、および SDS 存在下で染色した絹糸 (BS-絹糸) をX線解析した結果を Table 1 に示してある。

表から次のことが分かる。

- (i) H-絹糸の結晶化度は無処理絹糸よりも大きくなっているが、配向度は小さくなっている。
- (ii) 染色によって、結晶化度および配向度はともに大きくなる。とくに SDS が共存した時に顕著である。
- (iii) 面間隔には顕著な変化はみられない。

これらの結果について若干の考察を行った。

面間隔は 4.89~4.78Å であって、ほとんど変化していない。この事実は絹糸に対する染料の吸着は結晶領域ではなく、非晶領域に起こることを示唆している。

85°Cの  $1 \times 10^{-3}$ M の HCl 中で 24時間処理した絹糸 (HCl-絹糸) は、無処理絹糸に比較して結晶化度は約 7%増加し、配向度は約13%程度低下している。この結果は 6-ナイロンを蒸熱処理した結果(安

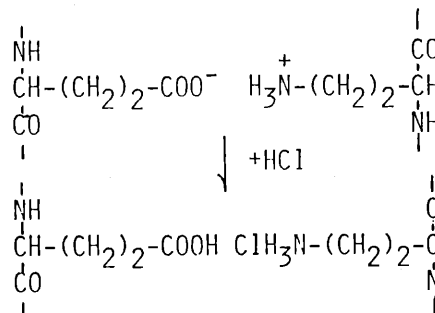


Fig.1. Breakage of salt-linkage between fibroin molecules in amorphous region with HCl.

田, 1961) と類似しているもので、次のように説明することができよう。すなわち、高分子鎖の運動は結晶領域内におけるよりは、非晶領域においてより自由である。また水が共存すれば絹糸分子間の凝集エネルギーが低下するので、非晶領域における分子鎖はより容易に動くようになる。さらに絹糸内に吸収された HCl は Fig.1 のように非晶領域における分子間あるいは分子内の造塩結合を切ることで、分子鎖の運動はさらに一層容易になる。非晶領域におけるこの分子鎖の自由な運動は不安定な位置にあった分子鎖をより安定な位置に移動させ、落ち着いた構造をとらせるものと推定される。その結果、結晶化度が大きくなるとともに配向度は低下し、Fig.2 に示すような巨晶構造 (大規模なクリスタリットが塊状に配置されている) をとるものと考えられる。

このように、絹糸内に起こった巨晶化は非晶領域の数は少ないが、その1個の非晶領域は大きい。また、その分布は粗で、しかもその分子間隙はむしろ大きいので、かなり大きい染料でも拡散は容易となり、吸着量は増大する。このような HCl 処理絹糸

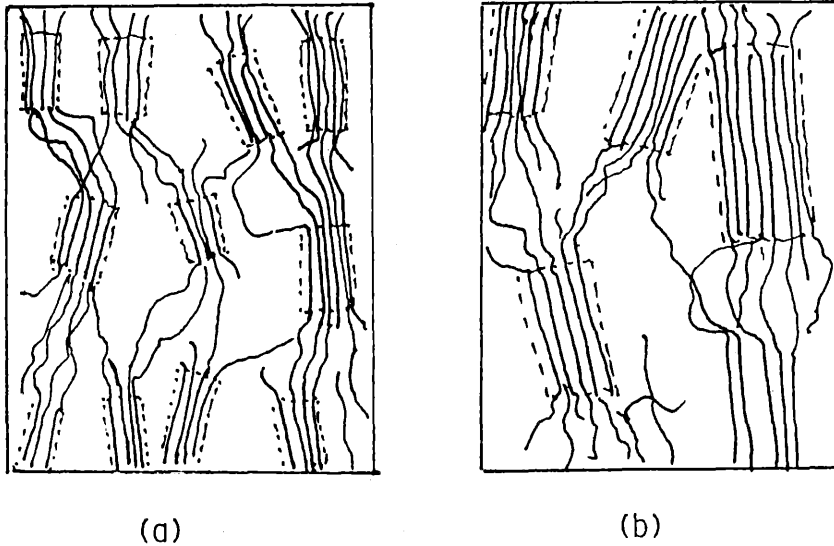


Fig.2. Schematic representation of microstructure of fibroin.  
a : Reference, b : Fibroin soured in HCl.

の微細構造の変化を見れば、絹糸の酸性染色の際に染浴に加える HCl は、単に絹糸を陽荷電させるだけでなく、絹糸の微細構造を変化させ、染料の拡散、吸着を容易にする効果を有するものと考えられ、いわば、HCl は染料が絹糸の内部に向かって拡散し吸着するための交通整理の役割を演じているといえよう。

Koshimo and Kakishita (1965) は、蒸熱処理したナトロン 6 中への染料の進入距離は乾熱処理した繊維と異なって、染料の分子量に無関係であることを報告している。すなわち、染料の進入は、ナイロンの結晶化度が大きくなるにもかかわらず容易になる。これは蒸熱処理によって、非晶領域の“loose packing”が起こるためであると説明している。また、Warwicker (1972) はナイロンを蒸熱処理すれば、結晶化度が大きくなるにもかかわらず、染色速度が大きくなるのは、ナイロンが shish-kebab 構造になるからであると説明しており、上述の巨晶化現象と類似した解釈を示している。

また、Table 1 から分かるように、染色した絹糸 (B-絹糸)、および SDS 共存下で染色した絹糸 (BS-絹糸) の結晶化度および配向度は無処理絹糸のそれ

よりもかなり大きくなっている。これらは次のように説明することができよう。すなわち、染色の際に非晶領域内に侵入した染料分子は、そのフィブロイン分子に結合することによって、結晶領域と非晶領域の不安定な中間領域にある分子鎖を緊張させ、結晶化を促進するものと考えられる。

また、前報 (三石ら, 1988) において述べたように、アルキル硫酸ナトリウムが染色の際に共存すれば、絹糸内における染料の拡散係数が大きくなる。このことを絹糸の微細構造の変化と関連づけるならば、ナイロン (萩原ら, 1980) の場合と同様につきのように説明することができよう。すなわち、SDS が非晶領域内のフィブロイン分子鎖に結合することによって、分子鎖間凝集エネルギーを低下させ、水の拡散侵入を助成するために、染料分子が容易に拡散する。したがって、染料拡散の速度は大きくなる。

#### 文 献

- 萩原滋子・松本喜代一・内海暢生(1979)：織学誌, 35, 434-441.  
KOSHIMO, A. and KAKISHITA, T.(1965)：J. Appl. Polym. Sci., 9, 91-115.  
三石 賢・八木敏之・石渡 勉(1986)：日蚕雑,

55, 314-321.

三石 賢・八木敏之・石渡 勉(1988):日蚕雑, 57,  
140-146.

清水 融・宮岡宇一郎(1958):織学誌, 14, 637.

WARWICKER, J. O. (1975), J. Appl. Polym. Sci.,

19, 1147-1161.

安田 武(1960):織学誌, 16, 55-59.