

染色絹布のキトサン処理

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	加古, 武 片山, 明
巻/号	58巻5号
掲載ページ	p. 374-379
発行年月	1989年10月

染色絹布のキトサン処理

加古 武¹⁾・片山 明²⁾

- 1) 姫路市・姫路短期大学 (〒 670)
- 2) 京都市東山区・京都女子大学家政学部 (〒 605)
(1988年11月15日 受領)

TAKESHI KAKO and AKIRA KATAYMA: The chitosan treatment of dyed silk fabrics

本研究では、キトサン処理絹布を酸性条件下に染色する際の問題点を明らかにするとともに、予め染色した絹布をキトサン処理した場合、処理が染色絹布の色相および各種染色堅ろう度に及ぼす影響について検討を行った。すなわち、まず、キトサン処理絹布を酸で処理して、酸処理が剛軟度、キトサン付着率に及ぼす影響を調べ、両者が処理によっていずれも低下することを明らかにするとともに、キトサンの脱落を走査型電子顕微鏡写真による観察によって確かめた。ついで、酸性媒染染料あるいは酸性染料で染色した絹布のキトサン処理について検討し、処理はK/S値をやや増加させるが、色相、各種堅ろう度にはほとんど影響を与えないことを明らかにした。

著者らは前報(加古・片山, 1988)において、キトサン(ポリ N-アセチル-D-グルコサミンの部分脱アセチル化物)が本質的に屈曲性の少ない高分子であること、およびアミノ基および水酸基を分子中に持つため親水性であることに着目し、絹布をキトサンで処理することによって、絹布に腰の強さと、シャリ感を与えることを試み、洗たくおよびドライクリーニングに耐える処理効果が得られることを見出した。またキトサン処理絹布を反応および酸性染料で染色し、それらの色相および各種染色堅ろう度についても報告した。しかし、酸性条件下ではキトサンが加水分解を受けて低分子化することが、Fujii *et al.* (1966), Fujii and Kosaka (1982) によって指摘されているので、処理絹布を酸性条件下に染色することには問題があると思われる。

そこで、本報ではまず、キトサン処理絹布を水、アルカリ、および酸水溶液で処理して染色条件が処理絹布の剛軟度に及ぼす影響を調べ、ついで酸性媒染染料および酸性染料で染色した絹布を染色後キトサンで処理して、キトサンによる後処理が染色絹布の色相および各種染色堅ろう度に及ぼす影響について検討したので報告する。

なお、本文に先立ち、走査型電子顕微鏡写真撮影をしていただいた京都市染織試験場・浜中 裕氏に謝意を表する。

材料と方法

試料絹布は前報(加古, 片山, 1988)と同様のものである。酸性媒染染料としては、Sunchromine Orange GR, Sunchromine Blue MB, Sunchromine Red G の3種を、また酸性染料として、Kayanol Red 3 BL, Kayanol Blue N2G の2種を、市販品を精製することなくそのまま用いた。キトサン処理絹布方法は前報(加古・片山, 1988)と同様である。酸性媒染染料は先媒染、同浴染め、後媒染の3種の方法について検討したが、いずれの場合も同様な結果が得られたので、本報では同浴染めの結果についてのみ報告する。

酸性媒染染料による染色は、染料2% owf, 硫酸(98%) 1% owf, 結晶硫酸ナトリウム10% owf, 重クロム酸カリウム2% owf, 浴比1:75, 染色温度75°Cの条件下に45分間行い、また酸性染料による染色は、染料2% owf, 酢酸(98%) 2% owf, 結晶硫酸ナトリウム10% owf, 浴比1:75, 染色

温度 75°C で60分間行い、いずれも、染色後水洗、自然乾燥した。絹布の剛軟度および染色絹布の色相、各種染色堅ろう度の測定は、いずれも前報（加古、片山、1988）と同様の方法で行った。

走査型電子顕微鏡観察は、日立製 S-2300 型走査型電子顕微鏡を用い、金蒸着した試料を加速電圧15 kV で観察した。

結果と考察

まず、キトサン処理絹布（重量増加率 1.4%）を水（pH 6.4）、アルカリ（pH 11.6）および酸（pH 1.8）水溶液中に種々の温度で60分間浸漬し、それらの処理が絹布の剛軟度に及ぼす影響を調べた。結果を第1表に示した。

第1表から明らかなように、キトサン処理絹布の剛軟度は酸で処理することによって顕著に低下する。またアルカリや水で処理することによってもある程度低下するが、酸で処理した場合に比べるとわずかなものに過ぎない。水で処理することによって剛軟度がある程度低下することは前報（加古・片山、1988）で指摘し、その理由として絹布上に固着していたキトサンの一部が水中に溶出するものと考えた。

また、キトサンは酸性条件で加水分解を受け、その高分子鎖が切断されることは、Fujii *et al.* (1966) および Fujii and Kosaka (1982) によって指摘されている。したがって、酸処理によってキトサン処理絹布の剛軟度が顕著に低下するという事実は、絹布上に固着していたキトサンの大部分が酸によって加水分解を受け、溶液中に溶出し、脱落するためと考えられる。

これら、キトサン溶出の事実を確かめるため、キトサン処理絹布を上述の水、酸、アルカリ処理したものについて処理前後の重量変化を求め、各処理がキトサン付着率に及ぼす影響について検討した。得られた結果を第2表に示す。

第2表から明らかなように、酸で処理することによって付着率は顕著に減少しており、処理温度の上昇とともにその影響は大きくなっている。とくに、90°C の処理においては付着率はわずかに0.1%にすぎず、ほとんどのキトサンが絹布上から溶出によって失われていることを示している。

一方、水およびアルカリ処理による付着率の減少

第1表 キトサン処理絹布の酸、アルカリに対する剛軟度 (mm)※

処理別	付着率%	処理温度°C					
		40	50	60	70	80	90
水 (pH 6.4)	0	29.4	31.4	31.3	29.4	27.8	30.5
	1.4	39.0	41.3	39.0	41.0	38.0	37.9
酸 (pH 1.8)	0	28.0	28.6	28.5	26.1	27.3	27.5
	1.4	35.3	33.9	37.0	32.3	29.1	25.9
アルカリ (pH 11.6)	0	26.5	29.0	27.6	26.6	28.4	30.0
	1.4	34.8	33.0	33.4	32.0	31.0	35.8

※剛軟度の測定はカンチレバー法により行い、W.Fの平均値を示す。また原布の剛軟度はキトサン未処理絹布29.3mm、キトサン処理絹布46.0mmである。

第2表 キトサン処理絹布の酸、アルカリ処理後のキトサン付着率(%)※

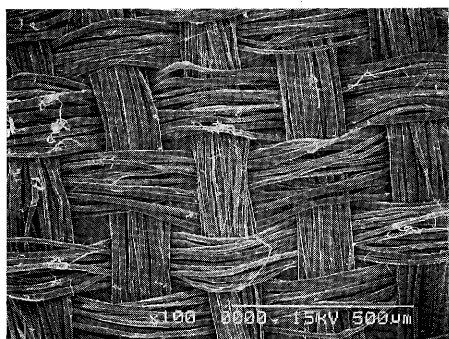
処理別	処理前	処理温度°C					
		40	50	60	70	80	90
水 (pH 6.4)	1.4	1.33	1.31	1.29	1.30	1.14	1.11
	1.4	0.98	0.76	0.79	0.60	0.39	0.10
アルカリ (pH 11.6)	1.4	1.04	0.99	0.96	0.89	0.79	0.92

※キトサン付着率(%)は試料を秤量びんに入れ、105°C 2時間乾燥後秤量し、処理後の重量差から求めた。

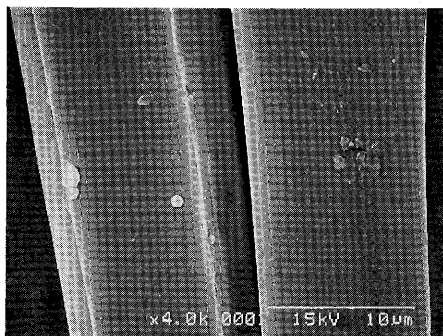
は比較的わずかであり、これらの処理条件では、キトサンの処理効果が充分保持されていることを示しており、第1表の剛軟度の結果と一致している。

また、キトサン未処理絹布、キトサン処理絹布（付着率 1.4%）およびキトサン処理絹布を酸処理（pH 1.8, 90°C, 60分）したものの繊維組織および繊維の状態を、走査型電子顕微鏡写真で観察した。結果は、繊維組織については、第1図の1～3に、また、繊維については第1図の4～6に示した。

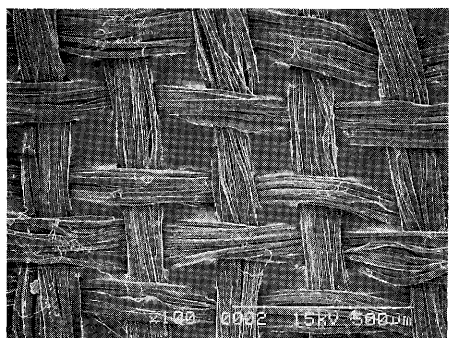
第1図の1と2、および第1図の4と5の比較から明らかなように、絹布をキトサン処理すると、キトサンによって繊維同士が接着され、繊維束がより



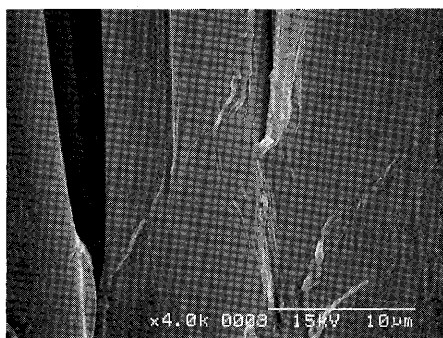
1



4



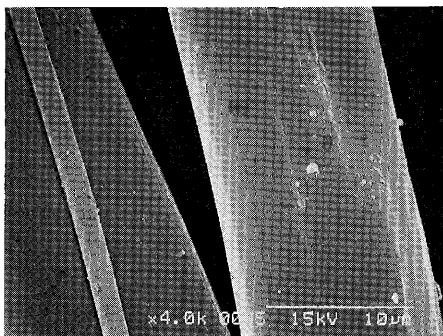
2



5



3



6

第1図 走査型電子顕微鏡写真

1, 4: キトサン未処理絹布; 2, 5: キトサン処理絹布; 3, 6: 酸処理したキトサン処理絹布

第3表 染色絹布のキトサン処理後の K/S 値および色の三属性

染料	キトサン 付着率 (%)	K/S値	Y (%)	主波長 (nm)	刺激純度 (%)	色差 (ΔE_H)	
酸性媒染染料	Sunchromine Orange GR	0	14.6	24.6	588.5	56.1	0
		1.4	14.9	23.5	588.4	53.6	1.8
	Sunchromine Red G	0	5.5	23.9	607.0	30.2	0
		1.4	5.7	22.7	609.0	27.6	1.9
	Sunchromine Blue MB	0	4.3	12.4	488.6	41.9	0
		1.4	5.4	11.7	489.5	46.5	2.0
酸性染料	Kayanol Red 3BL	0	8.5	16.8	-521.0	42.0	0
		1.4	9.1	15.9	-523.0	36.1	8.8
	Kayanol Blue N2G	0	7.4	16.2	484.3	64.4	0
		1.4	8.2	15.0	484.5	66.4	1.6

タイトな状態になっていることが観察される。またこの観察から、織物組織点の接合も当然考えられる。一方第1図の2と3および第1図の5と6を比較すると、キトサン処理絹布を酸で処理することによって、繊維束および繊維はキトサン未処理絹布とはほぼ同様な状態になっており、絹布上のキトサンの大部分が溶出、脱落していることが分かる。

著者らは前報(加古・片山, 1988)において、絹布をキトサン処理することによる剛軟度の増加を、もっぱらキトサン高分子鎖の屈曲性の小さいことによって説明したが、本報の結果からすれば、それ以外に繊維同士および組織点の接合が働いていることは明らかである。

以上述べた理由によって、キトサン処理絹布を酸性条件下で染色することは、処理効果保持の観点からすれば好ましいことではない。これを避けるためには、まず絹布を酸性条件下に染色し、その後キトサンで処理することが望ましい。

そこで、絹布を酸性条件下に酸性媒染染料および酸性染料で染色し、ついでキトサンで処理(重量増加率 1.4%)したものについて、それらの色相および各種染色堅ろう度を調べた。第3表に色相についての結果を示した。なお、キトサン処理絹布の剛軟度は、絹布が染色されているか否かには関係しなかった。

第3表から明らかなように酸性媒染染料、酸性染料、いずれの場合も染色絹布をキトサンで処理すると、K/S値がやや大きくなる傾向が認められる。このことは、キトサン処理に際して染色絹布からの染料の脱落がほとんど無視しうる程度のものであることを示している。また、同時に固着したキトサンによって繊維表面の凹凸が増すことを示すものと考えられる。このことは、走査型電子顕微鏡写真の結果からは必ずしも明らかではないが、超ミクロクレータ繊維が見かけ上、深色に染色されることから考えて繊維表面に形成されたキトサン膜のシワや形成の不均一が凹凸を増すものと考えられる。また、キトサン処理により染色絹布の主波長がシフトする傾向は認められず、処理が染色絹布の色相に影響を与えることはないことが分かった。

また、第4表および第5表から明らかなように、染色絹布の各種染色堅ろう度は、キトサン処理によって大きな影響を受けることはなかった。すなわち、湿摩擦、耐水および耐汗の各染色堅ろう度は酸性媒染、酸性、いずれの染料の場合もわずかに向上し、洗たく堅ろう度は、酸性媒染染料の変退色がわずかに低下する。耐光堅ろう度は、個々の染料によって傾向が異なり一定の傾向は認められないが、いずれにしてもその変化は大きなものではなかった。またその他の染色堅ろう度については、ほとんど変化が

第4表 染色絹布をキトサン処理した場合の染色堅ろう度（その1）

染料	付着率 キトサン(%)	摩 擦		洗 た く			水			ホットプレッ シング		
		乾	湿	汚 染		変 退 色	汚 染		変 退 色	汚染綿	変退色	
				綿	絹		綿	絹				
酸性媒染染料	Suchromine Orange GR	0	4-5	3	3-4	5	4-5	2-3	2-3	5	5	5
		1.4	4-5	4	3-4	5	3	2-3	3	5	5	5
	Sunchromine Red G	0	5	4	5	5	4-5	4-5	3-4	5	5	5
		1.4	5	4-5	5	5	4	5	4-5	5	5	5
	Sunchromine Blue MB	0	5	3-4	5	5	4-5	4-5	4-5	5	5	5
		1.4	5	4	5	5	4	4-5	5	5	5	5
酸性染料	Kayanol Red 3BL	0	4-5	3-4	5	5	1-2	3	2	2-3	5	5
		1.4	4-5	4	5	5	1-2	3-4	4	3	5	5
	Kayanol Blue N2G	0	5	3	4	4-5	1-2	2-3	2-3	2-3	5	5
		1.4	5	4	4	4-5	1-2	3	2-3	3	5	5

第5表 染色絹布をキトサン処理した場合の染色堅ろう度（その2）

染料	付着率 キトサン(%)	汗						ドライクリーニング			耐 光 ΔE_H	
		酸 性			アルカリ性			汚 染		変 退 色		
		綿	絹	変 退 色	綿	絹	変 退 色	綿	絹			
酸性媒染染料	Sunchromine Orange GR	0	2-3	2	5	2	2	5	4-5	4-5	3-4	0.3
		1.4	3	2	5	2	2	5	4-5	4-5	4	1.6
	Sunchromine Red G	0	4-5	3	5	4-5	3-4	5	5	5	5	2.1
		1.4	4-5	3	5	4-5	4	5	5	5	5	4.5
	Sunchromine Blue MB	0	4-5	4	5	4-5	4-5	5	5	5	5	4.4
		1.4	4-5	4	5	4-5	4-5	5	5	5	4-5	3.8
酸性染料	Kayanol Red 3BL	0	4-5	2	3-4	4	1-2	3	4	4	5	4.0
		1.4	4-5	2	3	4	2	3	4	4	5	7.9
	Kayanol Blue N2G	0	2	2	3	3	2	3	4-5	4-5	5	3.0
		1.4	2	2	3-4	3	2	3-4	4-5	4-5	5	5.9

認められなかった。キトサンは各種の金属イオンを吸着することがよく知られている（例えば栗田，1981）が，付着率 1.4% 程度のキトサン後処理では酸性媒染染料の色相，各染色堅ろう度に大きな影響を与えることはない。

以上，本研究の結果を総合して考えると，染色に酸性条件を必要とする場合には，染色後キトサンで処理することが絹布に腰の強さとシャリ感を与える

有力な方法と思われる。

文 献

- FUJII, S., KIKUCHI R. and KUSHIDA, H. (1966) :
J. Org. Chem., **31**, 2239-2241.
FUJII, S. and KOSAKA, Y. (1982) : J. Org. Chem.,
47, 4772-4774.
加古 武・片山 明 (1988) : 日蚕雑, **57**, 31-37.
栗田恵輔 (1981) : 化学の領域, **35**, 929-937.