

# 野蚕絹糸の染色性に関する研究 (第17報)

## 天蚕絹糸中の灰分の染色性に及ぼす影響について

三石 賢\*・会田 源作\*

Masaru MITSUISHI and Gensaku AIDA: Studies on the Dyeing Properties of Wild Silk (17)  
The effects of Ash Contents in Yamamai Silk on the Dyeing Properties.

(1957年9月20日受理)

著者等は野蚕絹糸の染色性<sup>1)</sup>について、各種属の染料を用いて研究して来た。第1報において、染色前に天蚕絹糸を酸処理すると、染料の吸着がよくなることを見出した。

一般に繭層には、いろいろな無機物が含まれているが、特に野蚕に多い。<sup>2)</sup>天蚕絹糸の灰分として、CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub> および Cl<sub>2</sub> などがある。

繊維の染色においては、繊維中の無機物が染色性をはじめ、他の多くの物理化学的性質に影響をあたえらる。

A. M. SOOKNE および M. HARRIS<sup>3)</sup> は、セルロースの酸性基は少量の灰分と結合していて、これらは染色性など物理化学的性質に影響すると報告している。本報では天蚕絹糸の灰分を電気透析法および塩酸処理によつてのぞき、酸性染料および塩基性染料を用いて染色し、灰分の染色性に及ぼす影響を考察し、無機物が絹フィブロイン中にどんな形態で含まれているかについて推定する。

本研究にあたり、天蚕糸を提供された、長野県蚕業試験場松本支場長山崎寿博士および有益な試料の提供を受けた信州大学繊維学部坂口育三氏に感謝する。

### 試料

試料として用いた天蚕絹糸は、約27デニールで0.5%アムモニア水溶液30倍量を用いて5時間処理し、その間にアムモニア水を2度とりかえた。その後湯湯で洗滌して溶解物を除いて水洗したものである。なお溶解物の量は13%であつた。

試料絹糸の無機成分は次の方法で除いた。

1. 電気透析法によるもの：半透膜は市販のセロファン紙を用い、電圧約50ボルトで1週間透析を行った。この透析によつてアノードには、数種の有機酸、カソードには無機物が分離した。(以下試料Ⅰとする)

2. 酸処理によるもの：1/10000 N の塩酸溶液(pH=4.0) に天蚕絹糸を浸漬して、この液のpHが変化しなくなるまで、くりかえし処理した。洗滌は蒸溜水のpHが一定となり、液中にCl<sup>-</sup>を検出しなくなるまでつづけた。この処理によつて、塩酸可溶性物は溶出し、イオン交換性カチオンはH<sup>+</sup>によつて置換されたものと考えられる。(以下試料Ⅱとする)

3. 無処理のもの：アムモニア水溶液で処理したものをそのまま用いた。(以下試料Ⅲとする)

試料Ⅰ、ⅡおよびⅢの灰分含有量は第1表の通りである。

第1表 灰分含有量

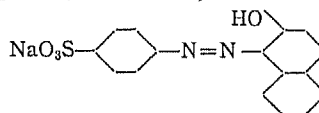
試料	灰分%
Ⅰ	0.16
Ⅱ	0.07
Ⅲ	1.24

### 実験

試料絹糸 200mg に対し 100倍量の緩衝溶液に染料を溶解し、60°C において1~1.5時間染色して残液をライツ光電比色計によつて比色定量し、染着吸収量を求めた。

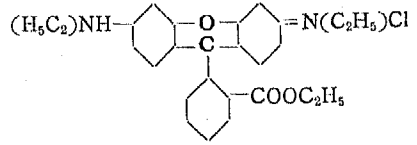
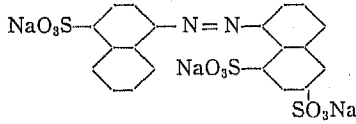
実験には次の染料を用いた。

Orange II (C.I. No. 151)



\* 信州大学繊維学部 色染学教室

Brilliant Scarlet 3R (C.I. No.185)



Rhodamine 6GCP (C.I. No.752)

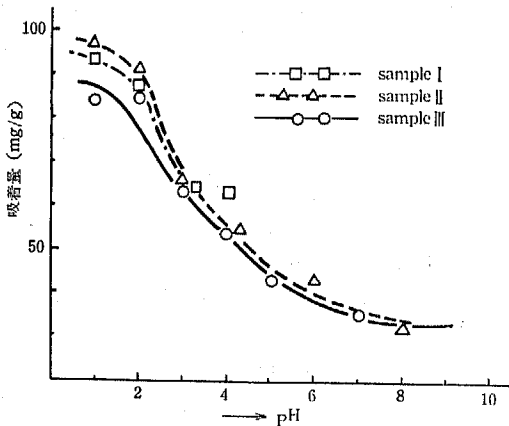
又、実験に用いた CLARK-LUBS 氏緩衝溶液の pH および組成は次の通りである。

第2表 Clark-Lubs氏 緩 衝 溶 液

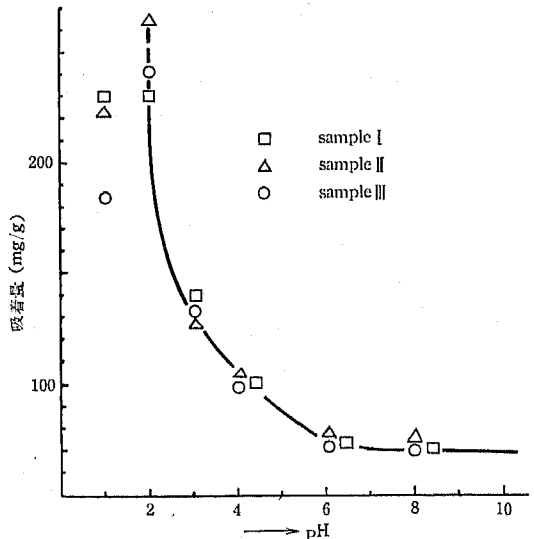
組	成	pH
0.2M-KCl 50ml + 0.2M-HCl 97.0ml	200ml	1.0
0.2M-KCl 50ml + 0.2M-HCl 10.6ml	200ml	2.0
0.1M-KH phthalate 50ml + 0.1M-HCl 20.32ml	100ml	3.0
0.1M-KH phthalate 50ml + 0.1M-NaOH 0.40ml	100ml	4.0
0.1M-KH phthalate 50ml + 0.1M-NaOH 23.85ml	100ml	5.0
0.1M-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 50ml + 0.1M-NaOH 5.70ml	100ml	6.0
0.1M-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 50ml + 0.1M-NaOH 29.63ml	100ml	7.0
0.1M-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 50ml + 0.1M-NaOH 46.80ml	100ml	8.0
0.1M-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> } 0.1M-KCl } 0.1M-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> }	50ml + 0.1M-NaOH 21.30ml	9.0
0.1M-KCl } 0.1M-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> }	50ml + 0.1M-NaOH 43.90ml	10.0

結 果・考 察

染色実験結果の染浴の pH と染料の吸着量曲線は第1~第3図に示す。

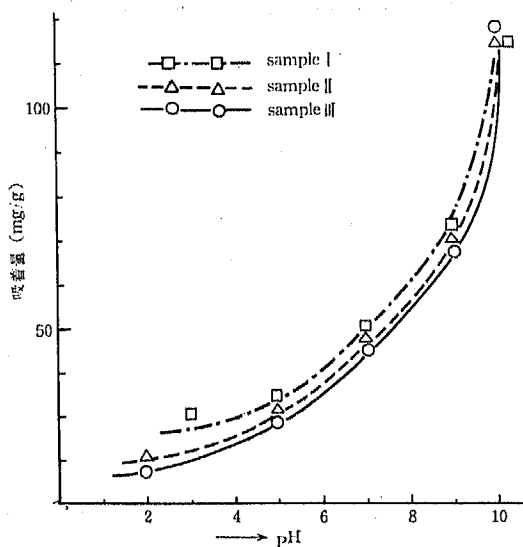


第1図 Orange II による pH-吸着量曲線 (60°C, 1時間)

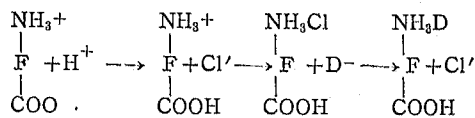


第2図 Brill. Scarlet 3R による pH-吸着量曲線 (60°C, 1.5時間)

一般に酸性染料は絹繊維などの蛋白質 繊維に対しては、酸性染浴から、次のように染着すると考えられている。<sup>7,8)</sup>



第3図 Rhodamine 6GCPによるpH-吸着量曲線 (60°C, 1時間)



ここで、 $\text{NH}_3^+ - \text{F} - \text{COO}^-$  および  $\text{D}^-$  はそれぞれ、荷電した蛋白質繊維および色素アニオンを示す。すなわち、酸性染料は主として絹繊維のアミノ基などの塩基性基と結合する。

第1図および第2図は、それぞれ、Orange II および Brill. Scarlet 3R (ともに酸性染料) 溶液の pH および染料吸着量曲線であつて、第1図から次のことが観察される。

1. pH3より pH が大きな側においては、試料 I, II および III の染料吸着量の差は小さい。
2. pH 1 および 2 付近においては、染料吸着量に顕著な差が認められ、試料 I および II は試料 III よりも染料吸着量が大きい。

第2図においても同様なことが観察できるが Peters<sup>9)</sup>によれば、ナイロン糸について、pH 3 以下では、ペプチド鎖のアミド基にも荷電が生じ、これに酸性染料の色素アニオンが吸着されると述べているが、之と同様な現象が、この場合にも生じて、試料 I, II および III の吸着量の差が顕著に現われると考える。

第2表は、試料 I, II および III による染料吸着量を

示す。

第2表 染料吸着量

試料	Orange II	Brill. Scarlet 3R	Rhodamine 6GCP
	mg	mg	mg
I	310.06	846.98	267.20
II	309.21	877.08	259.10
III	287.26	808.76	257.93
pH	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4, 6, 8,	5, 7, 9, 10

第2表に示す吸着量は、最下欄に記してある pH における吸着量 (mg/g) の和である。

第2表に示すように、試料 III の吸着量は、試料 I および II にくらべて非常に小さいことがわかる。これは試料が含有している灰分の量と関係あると考えられる。

即ち、第1表に示すように、灰分含有量は試料 III が試料 I および II に比して非常に大きいので、これが染料吸着量に影響すると考える。

第3図は Rhodamine 6GCP (塩基性染料) による染浴の pH と染料吸着量曲線である。染浴が pH < 7 では吸着量は小さく、pH の増大と共に次第に吸着量は大きくなる。この図からも、試料 I および II の染料吸着量は試料 III よりも大であることが見出される。

つぎに絹糸に含まれる無機物が、絹フィブリンおよび、他の絹糸中の分子とどんな形で結合しているかを推定するために、つぎの2つの仮説を設けて検討した。

仮説1 無機物はフィブリン分子の遊離末端基である酸性基と結合している。

仮説2 フィブリン分子内に不純物として含まれる有機酸又は無機酸と結合して塩をつくり、絹の本質である蛋白質とは結合していない。

均染酸性染料の色素アニオンは、フィブリン分子中の塩基性基と殆んど定量的に結合するものであつて、カルボキシル基に結合している無機成分とは無関係と思われる。著者等は、天蚕絹糸の酸結合量は、0.23M-eq/g<sup>10)11)</sup>であることを報告したが、これとほぼ同量のカルボキシル基がフィブリン分子中にあると想像される。又著者等は、天蚕絹糸中の灰分は、約70%がCaOであることを見出したが、もし、カルボキシル基がカルシウム塩となつているとすれば、実際に測定される灰分の量は、絹蛋白のカルボキシル基に結合しているものと考えられる量の約2倍以上である。しかるに、電気透析によつて、有機

酸が分離される。おそらくこの有機酸は、自然の状態では無機物と塩を形成しているものと考えなければ説明することが困難である。従つて第1仮説の妥当性は小さい。

第2仮説のように、無機成分は、絹糸中に有機酸又は無機酸の塩となつて含まれているとする。

天蚕絹糸に含まれる無機成分が全部、Caで、しかも修酸カルシウムCa(COO)<sub>2</sub>として絹糸中に含まれていると計算してみると、試料I、IIおよびIIIの塩含有量は、それぞれ0.37、0.16および2.42%となる。

試料I、IIおよびIIIの絹蛋白の染料吸着量をOrange IIについて計算し直すと第3表の通りである。

第3表 Orange IIの修正吸着量

PH	試料 I	II	III
1	92.20mg/g	97.60mg/g	86.67mg/g
2	86.64	91.01	87.42
3	65.06	66.30	65.26
4	64.57	54.60	56.42
計	310.94mg	309.51mg	295.72mg

この表から見て、吸着量の差は僅少となる。

三室戸<sup>13)</sup>、坂口氏<sup>14)</sup>によれば、天蚕絹糸に含まれる無機物中でCaは最も分子量の小なるものであり、修酸は有機酸中で分子量の最も小さいものである。仮に平均分子量200の有機酸塩が絹蛋白中に含まれているとすれば、試料I、IIおよびIIIの塩含有量は、それぞれ0.57、0.25および4.43%と計算できる。この値を用いて、絹蛋白の染料吸着量を第3表と同様な形式で示すと第4表のようになる。

第4表 修正吸着量

試料	Orange II	Brill. Scarlet 3R	Rhodamine 6GCP
	mg	mg	mg
I	311.53	851.00	268.47
II	310.10	876.90	259.83
III	300.63	846.39	269.93

なお、修酸カルシウムの分子量は128である。

第2表と第4表の吸着量を比較すると、第4表では試料IおよびIIと試料IIIの吸着量との差が僅少になつてい

る。以上の考察から、天蚕絹糸に含まれている無機物は絹蛋白と結合しているのではなく、有機酸又は無機酸の塩として含まれていると云う第2仮説の妥当性は大である。

すなわち、第2仮説から、天蚕絹糸中に含まれる無機物の大部分は、絹蛋白以外の有機酸又は無機酸の塩となつて含まれていると考えられる。

大岡・生稲氏等は、繭層中のCaとMgの大部分は、セリン又はフィブリンと結合せず、主として無機、有機の塩類として存在するものようであると報告し、伊藤氏<sup>15)</sup>は、繭層繊維中の無機成分の一部はフィブリン中にあつてフィブリンと強固に結合していると想像している。

## 摘 要

天蚕絹糸は普通1%内外の灰分を含んでいる。天蚕絹糸を染色する前に酸処理すると、染料吸着量が大きくなることが知られている。天蚕絹糸中の灰分を電気透析法および塩酸処理によつて灰分含有量をそれぞれ、0.16%および0.07%に減少させ、之と、無処理天蚕絹糸(灰分含有量1.24%)と染料吸着量を比較すると、灰分の少い天蚕絹糸の方がOrange II, Brilliant Scarlet 3R およびRhodamine 6GCP 染料吸着量は大きかった。

又、染料吸着量から推して、無機成分の大部分は、フィブリンと結合せず、有機酸又は無機酸の塩として絹糸中に含まれているようである。

## 参 考 文 献

- 1) 会田外3名：信大繊維研報 2, 109 (1952)
- 2) 伊藤外2名：絹糸の構造 139 (1957)
- 3) 会田・三石：未発表
- 4) M. SOOKNE・M. HARRIS：Textile Research J. 10, 405 (1940)
- 5) 坂口育三：未発表
- 6) 石橋雅義：基礎容量分析法 上巻 154 (1946)
- 7) ELÖD：Trans. Far. Soc. 29, 327 (1933)
- 8) VICKERSTAFF：The physical Chemistry of dyeing 381 (1954)
- 9) VICKERSTAFF：ibid 456
- 10) 会田・三石：日蚕誌 25, 454 (1956)
- 11) 会田・三石：絹糸の構造 165 (1957)
- 12) 会田・三石：10)と同じ。
- 13) 三室戸義光：農学会報 154, 414~419 (1915)

- 14) 坂口育三：未発表
- 15) 大岡・生稲：生糸検査所研究報告 3, 311 (1954)
- 16) 伊藤武男：京都高蚕学術報告 2, 2, 72 (1941)

### Summary

In this paper, the effects of ash contents in yamamai silk on the dyeing properties were studied.

The amount of ash in yamamai silk is known to be about 1 percent. The ash in yamamai silk was removed by the following methods.

Sample I .....electrodialytic methods.

Sample II .....treated with N/10000 HCl.

Sample III .....non-treated.

The ash contents of sample I, II and III were 0.16, 0.07 and 1.24% respectively. The three samples were dyed with acid colours (Orange II and Brilliant Scarlet 3R) and basic colours (Rhodamine 6GCP) in the Clark-Lubs' buffer solution.

Sample I and sample II (low ash content) adsorbed three colours more easily than sample III (high ash content). From the amounts of dyes adsorbed, we concluded that in yamamai silk most of the ash is not combination with fibroin molecules, but with organic or inorganic acid in yamamai silk.