

# 絹フィブロイン含有ポリビニールアルコール繊維の 製造とその染色性について

大平 敏彦\*・千村 一平\*\*・木藤 半平\*\*\*

Toshihiko ŌHIRA, Ippei CHIMURA and Hanpei KIDŌ : On the Preparation  
and the Dyeing Property of Silk-fibroin containing Polyvinyl  
Alcohol Fibre

(1960年9月1日受理)

## 緒 言

ポリビニールアルコール繊維の難染性の一原因は染料に対する親和基のないことであるので、染料に対して親和性の大きいアミノ基やカルボキシル基を有する蛋白質を混合紡糸することにより繊維の動物質化を計り染色性を改善しようとする試が種々行なわれたが、著者の一人大平等も先きにカゼインとポリビニールアルコールの混合紡糸によつて染色性が相当向上されることを認めた。<sup>(1)</sup>然し大平等は該研究においてカゼインの添加はその添加量の増加と共に調製繊維の強度に若干の低下を認め又多量のカゼイン添加は紡糸の困難をきたすことを認めた。このような難点を除去するには元来強力な繊維を形成する鎖状蛋白質として周知の絹フィブロインを混合紡糸することにより染色性を向上すると共によりよき繊維を得ることが出来るものと考え本実験を試みた。

## 実 験 の 部

### I 絹フィブロイン含有ポリビニールアルコール繊維の調製

著者等は絹フィブロインを塩化カルシウム濃厚溶液中に分散せしめ透析して得られるフィブロイン溶液をポリビニールアルコールと混合紡糸して絹フィブロイン含有ポリビニールアルコール繊維を得た。

#### a) 原料

ポリビニールアルコール：倉敷レーヨン株式会社の製品 P=1550 (当教室にて測定)。絹フィブロイン：ブーレットを次の如くにして精練し調製した。即ちブーレットに対し10%のマルセル石鹼をブーレットの約40倍量の水に溶解し、この石鹼液にてブーレットを約1時間煮沸しついで 5 g/l の炭酸ソーダ溶液中でよく先漉した後温湯でよく洗い風乾した。

#### b) 紡糸原液の調製

1) 絹フィブロイン水溶液の調製：塩化カルシウム 150g, 水100ccよりなる濃厚塩化カルシウム溶液50ccに絹フィブロイン 5gを加え煮沸溶解し、冷却後膀胱膜を用いて約24時間透析する。これにより硝酸銀により殆んど塩素イオンの反応は認められなくなつた。かくして約3%濃度のフィブロイン溶液が得られる。これと殆んど同様の操作により本実験に適用し得るよう

\* 信州大学繊維学部 繊維化学教室

\*\* 東洋化学株式会社

\*\*\* 長野県長野高等学校

な高濃度のフィブリン溶液を得た。然しこの場合には透析時間を短縮する必要上塩素イオンの除去は不完全であつた。かくして得られたフィブリン溶液は濾過してなるべく速かに使用した。溶液中のフィブリン含有量はケールダール法により全窒素量を測定し、その量から算出した。

2) 絹フィブリン含有ポリビニールアルコール溶液の調製：ポリビニールアルコールにこれが浸漬するに足る程度の水を加え約24時間室温に放置し、ポリビニールアルコールを膨潤させ、これに夫々所定量の絹フィブリンを含有するフィブリン溶液を添加し、更に水を加えてポリビニールアルコールが15%となるようにし、水浴中で80°Cに加熱して絹フィブリン含有溶液を調製し紡糸原液とした。絹フィブリン2.5%含有ポリビニールアルコール溶液調製の場合の処方方を例示すれば次の如くである。ポリビニールアルコール20g, 水118cc, 3%絹フィブリン溶液17cc。本実験に用いた紡糸原液は何れの場合もポリビニールアルコール濃度は15%とした。又本実験に用いた各紡糸液としてはフィブリン2.5%, 5%, 10%, 15%, 20%を調製して用いた。

以上の如くにして調製して得られた混合溶液は約60°Cに温め、内側からキャラコ1枚、片面起毛ネル2枚を順に附して、バーナーの火気にて約60°Cに保温した鉄製濾過器に入れ1.2~1.5気圧の下に濾過し、更に80°Cの水溶液中に約1時間静置して脱泡し紡糸に供した。

#### c) 紡糸並びに後処理

著者の一人大平等が先きにカゼイン含有ポリビニールアルコール繊維の調製の際実施した方法と殆んど同様な方法によつて絹フィブリン含有ポリビニールアルコール繊維を調製することが出来た。即ちその概要を示せば次の如くである。

1) 凝固浴の調製：無水芒硝400gを水1lに溶解し、これに熱処理の際の褐変を防止する為硫酸マグネシウム40gを溶解し、硫酸にてpH3.9に調節した。

2) 紡糸：先に得た紡糸原液をば約60°Cに保温し、口金の内側にキャラコ1枚を張り装置した硝子製キャンドルに入れ60°Cの凝固液中に圧出紡糸した。口金の紡糸孔は孔径0.09mm, 孔数50ヶであり、圧力は1.2~1.5気圧、浴長は1m, 巻取速度は40~50m/minである。

3) 熱処理：上記の処置で得られた繊維をばポピンに巻き取つたまま約50°Cにて乾燥し、約25cm長に切断し、1g位宛に束ね、芒硝を落した後無緊張で145°C, 15分間処理した。

4) アセタル化：硫酸103g, 無水芒硝126.5g, 38%ホルマリン47.5gを水223gに溶解して浴とし、これを繊維の30倍量用い70°Cで40分間熱処理繊維を無緊張にて処理し、後流水にて充分水洗し風乾した。

## II 絹フィブリン含有ポリビニールアルコール繊維の諸性質

前記の如くにして調製した繊維は細い捲縮を有する白色の美しい糸条であるが、フィブリン含有量の増加に従い少々淡黄色を帯びるようになり又光沢の調子が人絹様から絹糸様の光沢を帯びるようになる。

#### a) 絹フィブリン保有量

絹フィブリン添加量及び調製糸条中の絹フィブリン保有量はケールダール法により全窒素を定量し、絹フィブリンの窒素含量18%より算出した。

本実験(第1表)結果を見るに添加量の多いものは少いものより損失量も多いことが認められたが、添加したフィブリンの量に応じて調製糸条中に移行するフィブリンの量も多いことが認められた。なお調製糸条の洗濯処理による安定性を検する為マルセル石鹼5g/l, 炭酸ソ

第1表 調製繊維の絹フィブロイン含有量

試料番号	紡糸原液中フィブロイン添加量(%)	繊維中全窒素(%)	フィブロイン含有量(%)
1	0	0	0
2	2.5	0.445	2.48
3	5.0	0.664	3.68
4	10.0	1.292	7.18
5	15.0	1.371	7.61
6	20.0	2.689	14.95

第2表 調製繊維の洗濯処理による減量

試料番号：No.6 フィブロイン含有量 14.95%

洗濯液：マルセル石験5g/l, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>2g/l, 浴比1:30

浴温(°C)	処理時間(分)	減量(%)
50	30	0.21
90	10	0.59

第3表 調製繊維の水分含有量  
(乾燥温度106~110°C)

試料番号	フィブロイン含有量(%)	水分含有量(%)
1	(0)	5.59
2	(2.48)	5.58
3	(3.68)	5.59
4	(7.18)	5.62
5	(7.61)	5.80
6	(14.95)	6.25

第4表 調製繊維の強伸度

試料番号(フィブロイン含有量%)	繊維度(t)	切断荷重(g)	強度(g/d)	伸度(%)
1 (0)	3.00	4.81	1.60	56.3
2 (2.48)	4.06	7.80	1.92	37.3
3 (3.68)	5.40	6.64	1.23	43.7
5 (7.61)	4.16	6.72	1.62	48.2
6 (14.95)	2.72	6.41	2.34	50.7

第5表 アセタル化度

試料番号(フィブロイン含有量%)	ホルムアルデヒド結合量(%)	アセタル化度(%)
1 (0)	10.33	31.5
2 (2.48)	10.33	31.5
3 (3.68)	10.85	33.2
4 (7.18)	9.85	30.1
5 (7.61)	9.35	28.5
6 (14.95)	9.25	28.0

ーダ 3g/l, 浴比 1:30 にて浴温 50°C, 30分間及び浴温90°C, 10分間処理してその減量を検した。

この結果(第2表)より見て調製繊維中のフィブロインは充分安定に保たれているものと考えられた。

#### b) 水分含有量

絹フィブロイン含有量により調製試料の水分含有量に何等かの差異があるかを検したが、フィブロイン含有量の増加により僅かに水分含有量の増加の傾向がうかがわれたが特筆するような程度は認められなかつた(第3表)。

#### c) 織度及び強伸度

織度及び強伸度の測定は標準状態(65%RH, 20°C)で行い、織度は長さ15cmの繊維120本を1組とし、その5組を作製して測定し、その強伸度は試長1cmのものをKS式セニメーターにより測定し50回の平均値で求めた。

この結果(第4表)を見るに強伸度にはフィブロインの添加により一定の影響はないように思われた。ただ先に大平等の行つたカゼイン含有ポリビニールアルコール繊維の場合のような含有カゼインの増加による強度の低下は認められなかつた。

#### d) アセタル化度

アセタル化度は<sup>(2)</sup> 松田氏等の方法により結合ホルムアルデヒドを定量し、アセタル化度に換算して求めた(第5表)。

フィブロイン含有量の増加に伴いアセタル化度は少々低下するを認めた。

### III 染色試験

第6表 酸性染料の染着量

試料 番号(フィブ ロイン 含有量 %)	染 着 量 (%)		
	Acid Brilliant Scarlet 3R	Tartrazine	Acid Violet 4BN
1( 0 )	0	0.8	70.2
2( 2.48)	0	1.6	74.3
3( 3.68)	0	1.6	92.0
4( 7.18)	0	2.6	94.0
5( 7.61)	5.6	2.6	94.1
6(14.95)	11.2	13.0	99.2

染色法：染料2%， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  20%，蟻酸4%，  
浴比1：40，浴温80°C，染色時間60分間

第7表 酸性媒染染料の染着量

試料番号(フィブ ロイン含有 量%)	染 着 量 (%)
1 ( 0 )	4.0
2 ( 2.48)	5.5
3 ( 3.68)	45.4
4 ( 7.18)	76.8
5 ( 7.61)	80.2
6 (14.95)	81.3

染色法：Chrome Green F 2%， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  10%，  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  2%，浴比1：30，浴温80°C，染色時間30分間，以  
上の処理後 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1%，浴比1：30，80°C，30分間処理

第8表 塩基性染料の染着量

試料番号(フィブ ロイン含有 量%)	染 着 量 (%)
1 ( 0 )	64.2
2 ( 2.48)	63.3
3 ( 3.68)	65.8
4 ( 7.18)	70.8
5 ( 7.61)	71.4
6 (14.95)	93.8

染色法：Methylene Violet Gold Star 2%，浴比1：50，  
浴温80°C，染色時間60分間

好な影響のあることが認められた。

#### b) 酸性媒染染料による染色試験

染料としてはChrome Green F (緑色)を用いた(第7表)。

この場合はフィブロイン添加により殊に著しき影響が認められた。

#### c) 塩基性染料による染色試験

染料としてはMethylene Violet Gold Star (紫色)を用いた(第8表)。

塩基性染料は殆んど例外なくポリビニールアルコール繊維に良く染着する染料であるがフィブロイン添加によつて染色性は一層著しく向上することが認められた。

熱処理及びアセタール化を施したポリビニールアルコールはその化学的構造から見ても難染性であり，殊に酸性染料に対し難染性であることが推知されるがフィブロインの添加によりこの性質の改善が可能と考えられるので上記各調製繊維について特に絹に対して良好な染着性を有する染料を用いて試験した。染着量は染色前後の染色浴の濃度を光電比色により測定し，濃度の減少量を未染色の浴の濃度に対する割合を以つて求めた。各染料による実験結果は次の如くである。

#### a) 酸性染料による染色試験

染料としてはAcid Brilliant Scarlet 3 R(赤色)，Tartrazine(黄色)，Acid Violet 4 BN(紫色)を用いた(第6表)。

何れの染料もフィブロインの添加の増加に伴い染色性の増加が認められた。Acid Brilliant Scarlet 3 R及びTartrazineは純ポリビニールアルコール繊維には極めて染色性悪く汚染の程度であるがフィブロインの添加によつて僅かながら染色性の増加が認められ又Acid Violet 4 BNは純ポリビニールアルコール繊維に対し比較的良好な染色性を有する染料であるが，フィブロインの添加は一層良

## 総 括

ポリビニールアルコールに絹フィブロインを加えて混合紡糸し絹フィブロイン含有ポリビニールアルコール繊維の製造を試みたところ、ポリビニールアルコール繊維の紡糸法で、フィブロイン含有量15%までの実験では容易に糸条を得ることが出来た。フィブロインの含有量は始め添加したフィブロインの量に応じて増加することが認められ、含有されたフィブロインは安定に繊維の形成に与ることが認められた。又調製繊維の水分量はフィブロインの含有量による影響殆んどなく、又強度は同じ蛋白質でもカゼイン添加の場合のように低下することはなかつた。光沢もフィブロインの増加に伴い絹糸様の光沢を増加するように見えた。アセタル化度はフィブロインの増加により低下する傾向を示した。

次にフィブロイン添加による染色性への影響を検した。これによればポリビニールアルコールに対して極めて難染色性の酸性染料に対しても好影響が認められ、酸性媒染染料 Chrome Green F の如きは極めて著しい効果が認められた。塩基性染料としては Methylene Violet Gold Star を用いたがこれまた明瞭な向上が認められた。

これ等絹フィブロイン添加による染色性の改善はカゼイン含有ポリビニールアルコール繊維の大平等の研究<sup>(1)</sup>において認められた改善より良好のもの<sup>(2)</sup>の如くであり、又強伸度はカゼイン添加の場合は低下の傾向を示したが、フィブロイン添加の場合は殆んど変化のないことが認められた。

本実験結果よりして絹フィブロイン添加ポリビニールアルコール繊維の染色性の改善には、フィブロイン含有量10%程度のフィブロイン含有ポリビニールアルコール繊維の調製が望ましいように考えられ、又その程度の繊維は容易に調製し得ることを認めた。

## 文 献

- 1) 大平敏彦・今井甲子男・堀内徹・小川善之助：信大織報 9, 153 (1959)
- 2) 桜田一郎・李升基・長井栄一・町城富雄：合成繊維研究 1巻, 1号, 252 (1942)

## Summary

T. Ōhira, one of the authors of this paper, prepared formerly casein containing polyvinyl alcohol fibre, for the purpose of improvement of dyeing property of polyvinyl alcohol fibre. In this time, the authors prepared silk-fibroin containing polyvinyl alcohol fibre for the same purpose. The method of preparation of this fibre is summarized as follows: the solution of silk-fibroin is made first by dissolving silk-fibroin in concentrated aqueous solution of calcium chloride, and 15% silk-fibroin containing fibre is prepared easily by mixed spinning of silk-fibroin and polyvinyl alcohol, and by after-treatments of heating and acetalizing. These processes are almost same as the method of preparation of casein containing polyvinyl alcohol fibre described in the previous paper by T. Ōhira and his collaborators.

The authors recognized that the tensile-strength and the dyeing properties of the silk-fibroin containing polyvinyl alcohol fibre are better than these properties of the casein containing polyvinyl alcohol fibre.