

野蚕絹糸の染色性に関する研究 (第19報)

染料吸着量と繊維の強伸度について

会 田 源 作*・三 石 賢*

Gensaku AIDA and Masaru MITSUISHI: Studies on the Dyeing Properties of Wild Silk (19)
The Relations between the amounts of dyes on the fiber and its breaking properties.

(1958年9月20日受理)

一定の染色条件においては、或る繊維は或る特定の染料に対して一定の親和力(染料溶液中の染料の標準状態から繊維中の標準状態に移る標準化学ポテンシャルの差によつて表わす)をもっているから、染着機構の如何にかかわらず、染料の吸着量には飽和値がある。

絹フィブロインを均染¹⁾性酸性染料またはミーリング染料によつて染色する場合、まず繊維中の陽荷電しているアミン基に色素陰イオンが吸着されると考えられ、この最大値が飽和量といわれている。しかし、さらに酸性度の大きい染浴においては、繊維分子中のアミド基が、塩基性化してここに水素イオンが吸着し、色素陰イオンの座席となると考えられる。このような場合には繊維の物理的性質に顕著な変化が生じると考えられる。

本報では、天蚕絹糸を用いて、繊維の強伸度と染料吸着量との関係について報告する。

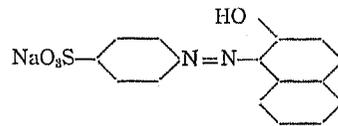
実験・実験結果

1 天蚕絹糸

試料として用いた天蚕絹糸は本研究第17報²⁾と同様に精製してから、さらに次の方法によつて灰分を除いた。すなわち、市販セロファン紙を半透膜として用い、約50ボルトの電流によつて約1週間電気透析を行った。絹糸中の灰分は、1.24%から0.16%に減少した。

2 染料

実験に用いた染料は均染性酸性染料に属する Orange II (C.I. No. 151) (日本化薬会社製品)であつて次の構造をもっている。



3 染色方法

第1表に示す条件によつて、200倍量の染浴を用いて70°C、1時間染色した。

染色物はアムモニア水を用いて染料を脱着し、吸着量は A. A. K. 光電比色計によつて比色定量した。吸着量は第1表の右欄に示す通りであつた。

Table 1 Adsorption of Orange II on Yamamai silk

Dye No.	Dye in bath		Dye on silk		Dye No.	Dye in bath		Dye on silk	
	μ . mole	pH	μ . mole	M-eq/g		μ . mole	pH	μ . mole	M-eq/g
1	0.5	2.0	0.085	16	6.0	—	0.213		
2	1.5	—	0.225	17	7.5	—	0.308		
3	2.5	—	0.326	18	10.0	—	0.312		
4	3.0	—	0.356	19	0.5	3.0	0.000		
5	4.0	—	0.382	20	1.5	—	0.000		
6	5.0	—	0.402	21	2.5	—	0.002		
7	6.0	—	0.405	22	3.0	—	0.062		
8	7.5	—	0.405	23	4.0	—	0.087		
9	10.0	—	0.418	24	5.0	—	0.072		
10	0.5	2.5	0.000	25	6.0	—	0.123		
11	1.5	—	0.020	26	7.5	—	0.186		
12	2.5	—	0.008	27	10.0	—	0.201		
13	3.0	—	0.112	28	0.0	2.0	—		
14	4.0	—	0.121	29	0.0	2.5	—		
15	5.0	—	0.130	30	0.0	3.0	—		

*信州大学繊維学部色染学教室

また Orange II 濃度が、0.363 μ . mole の場合の吸着曲線は第1図に示すとおりである。第1表より考慮して、強伸度の測定には No.1~No.9 およびNo.28 を用いた。

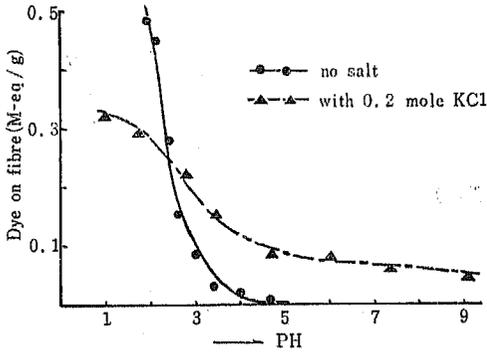


Fig 1. Adsorption of Orange II from all region of pH.

4 強力伸度の測定

強力および伸度の測定は K.S. 式セニメーターを用いた³⁾。試料は、単繊維を用い、繊維の長さは10mm に一定し、試験機によつて20秒で切断するようにした。

測定は予備実験を行つて、試料の大きさ(測定回数) n を次の式によつて求めた。

$$n = \frac{t^2 \cdot s^2}{(x - m)^2}$$

ただし、 m は母集団平均値、 \bar{x} は測定した試料の平均値であつて、 t および s は下に述べるとおりである。信頼限界95%において、母平均値が $\pm 0.7g$ 間におちるためには、切断強力は n が32以上であることを必要とし、伸度測定では25以上の試料が必要であることがわかつたので、40回測定した。

なお、測定値は正規分布をなすものとみなし、測定値の平均に95%の信頼限界を示し、試料母集団の平均値の推定を行つた。

ただし、母集団の平均値は次の式によつて求めた。⁵⁾

$$m = \bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{n}} t$$

\bar{x} および n は上述のとおりであり、 $n=40$ である。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

t は "student" の t 分布を示す量であつて、この実験においては信頼係数95%において、 $t=2.023$ を用いた。⁶⁾ また、有意性の検定は、次の式によつた。

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{w} \sqrt{\frac{n}{2}}$$

w は、検定をする値の標準偏差を示し、 \bar{x} および \bar{y} は、それぞれの測定値を表わす。

第2表は、染色した天蚕絹糸の強力、伸度を表わし、第2図は、染料吸着量と、強伸度との関係を図示する。

Table II Breaking Load and Elongation of dyed fiber

No.	Breaking Load (gram)	Elongation (%)
1	14.59 \pm 0.59	21.3 \pm 5.6
2	14.27 \pm 0.62	14.6 \pm 5.9
3	14.73 \pm 0.51	18.7 \pm 4.8
4	14.06 \pm 0.36	17.3 \pm 6.2
5	13.75 \pm 0.42*	10.3 \pm 4.8**
6	13.27 \pm 0.57**	4.0 \pm 4.6**
7	12.53 \pm 0.42**	3.6 \pm 3.8**
8	11.98 \pm 0.49**	1.0 \pm 3.3**
9	11.87 \pm 0.48**	0.5 \pm 3.2**
28	14.62 \pm 0.53	21.1 \pm 5.2

(備考：*は5%，**は1%の危険率で有意)

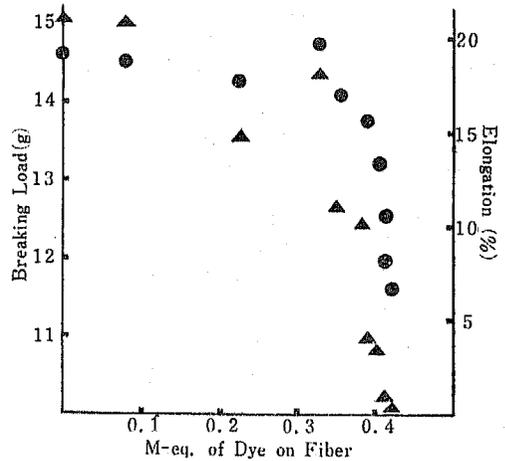


Fig. 2 Tendering of Yamamai silk with Orange II

● Breaking Load
▲ Elongation

考 察

著者等が天蚕絹糸について求めた pH 滴定曲線⁷⁾からは明確な絹糸中の塩基性基の量は決定できなかったが、一般に天然絹糸においては 0.15~0.30 M-eq/g のアミン基があると考えられており、著者等は酸の結合量から、

天蚕絹糸中には0.23 M-eq/g程度の塩基性基の量を推定した。SKINNERとVICKERSTAFFはpH1.6におけるSolway Blue BSの飽和吸着量は0.184eq/kgとしているが、絹糸の種類によつて多少異なる。

酸および酸性染料の吸着曲線から、色素陰イオンは、絹糸中の陽荷電基に直接吸着するものと考えられるが、それ以上の染着には、二つの可能性が考えられる。すなわち、一はpHの低い点においては、弱塩基性のアミド基に水素イオンが吸着して、染料陰イオン吸着の座席を作ることであり、他は特に中性浴においては、染料中の水酸基、アミン基あるいはアゾ基と絹糸との水素結合が考えられる。第1図から、塩を加えない場合には殆んど中性浴で染料は吸着されていない点から考えて、Orange IIの吸着は前者によるものと考えられる。従つてOrange IIの吸着量が飽和量以上に達すると、絹糸分子中のアミド基に吸着が生じていると考えられる。

第2図に示すとおり、Orange IIの吸着量が、約0.35 M-eq/g以上に達すると、強力伸度は急激に低下し、絹糸は脆化することが認められる。すなわち、全く染料を吸着していない天蚕絹糸の強力および伸度は、それぞれ14.62gおよび21.1%であるが、0.382M-eq/gの染料吸着量の天蚕絹糸では、強力および伸度はそれぞれ13.75gおよび10.3%になり、0.418M-eq/gを吸着した絹糸は、それぞれ11.87gおよび0.5%の強力伸度を示して、絹糸は極端に脆化する。この現象は、強酸性染浴中で、絹糸を濃色に染色すると、触感が粗硬になるという実際上の問題と一致する。

しかし、脆化が生じはじめる染料濃度が、明確に、末端アミン基の飽和点と一致するかどうかは疑問である。

GOODALL, HOBDA Y および SKINNER, VICKERSTAFF 等は羊毛について脆化の研究をしている。

脆化の原因としては次の二つをあげることができる。すなわち、一つはポリペプチド鎖に染料が吸着されて、分子運動が妨げられるために物理的性質が変化する。他はSKINNER等によつて考えられROYER, MARESHによつて観察されたように、膨潤した繊維内に染料の集合体が生じるためであると云う説であるが、更に研究をすすめたい。

摘 要

天蚕絹糸を用いて、繊維が飽和量以上の染料を吸着した場合に、繊維の物理的性質、特に強力・伸度がいかに変化するかについて実験した。天蚕絹糸を Orange II

で染色した場合、染料吸着量が、0.35M-eq/g 以上になると強力、伸度はともに急激に減少して絹糸は脆化を生じた。

吸着量が、0.418M-eq/g の点においては、天蚕絹糸の強力および伸度は、それぞれ約19%および20%低下した。この原因については更に研究したい。

文 献

- 1) 会田・三石：繊維学会昭和33年春期研究発表会要旨 49
- 2) 三石・会田：信大織報 7, 162 (1957)
- 3) 椋田一郎：人造繊維要覧 178 (1940)
- 4) 寺田一彦：推測統計法 169 (1952)
- 5) " " 44
- 6) " " 76
- 7) 会田・三石 1)に同じ
- 8) 会田・三石：日蚕誌 25, 254 (1956)
- 9) SKINNER, VICKERSTAFF: Am. Dyestuff Repr. 34, 435 (1944)
- 10) GOODALL, HOBDA Y: J. Soc. Dyers Col. 55, 529 (1939)
- 11) SKINNER, VICKERSTAFF: 9)に同じ
- 12) ROYER, MARESH: Am. Dyestuff Repr 32, 181 (1943)

Summary

The relations between the amounts of dye on Yamamai silk and its breaking properties were studied statistically.

The tensile strength and elongation of Yemamai silk dyed 0.000~0.418 M-eq/g of Orange II were measured.

Concerning its breaking load and elongation, it was observed that dye adsorption on amine groups took place preferentially in acid dye bath, but when these sites were all saturated, dye adsorption on the less active amide sites of polypeptide chain seemed to begin with remarkable decrease in tensile strength and elongation.

With Yamamai silk dyed with Orange II, it decreased sharply in tensile strength and elongation when it adsorbed more than about 0.35 M-eq/g of dye.

It was observed also that with Yamamai silk adsorbed 0.418 M-eq/g of Orange II, its tensile strength dropped to 11.87g from 14.62 of no dye adsorption and elongation dropped to 0.5% from 21.1 of no dye.