

野蠶絹絲の染色性に関する研究（第一報）

各種前処理と染料吸収量との関係及び染色時に於ける温度
並に液量と染料吸収量との関係に就いて

会田 源作・遠藤 恒久・清水 澁・宮島 豊子

（昭和27年9月5日受理）

Gensaku AIDA, Tanehisa ENDO, Fukashi SHIMIZU AND Toyoko MIYAZIMA : STUDIES ON THE DYEING PROPERTIES OF WILD SILK. (1) ON THE RELATION OF SEVERAL PRETREATMENTS TO THE ABSORPTION DEGREE OF DYESTUFF AND ALSO ON THE RELATION OF DYEING TEMPERATURE AND LIQUOR TO THE ABSORPTION DEGREE IN THE DYEING PROCESS.

緒 言

野蚕糸(wild silk)の染色性に関する研究としては、柞蚕に関するものが文献として可成りあるが、⁽¹⁾⁽²⁾山繭糸に就いては小山一徳⁽³⁾のものがあるに過ぎない。余等は山繭糸が本邦（長野県）の特産品であり、現在特殊高級織物として家蚕糸と交織せられている山繭糸の有する特有の色沢、強さを繊維工業に新なる分野を開拓すべく研究を開始したのである。従来はその天然色をそのまま応用していたのであるが、更に此の染色性を改良して应用到新生面を開かんとするものである。

柞蚕糸は水に対して親和性に乏しく、不透性であり、又繊維自体が化学的に不活潑性であるため、その染色性に種々の困難がある。⁽⁴⁾山繭糸はやはり柞蚕糸様の性質を持つて居るため、従来染色せずして使用に供して居るようである。⁽⁵⁾余等は、染色前処理工程として家蚕糸並の精練工程に併せて種々の化学薬品に依る処理を施して染色試験を行い、実用的な染色をなし得る見通しを得たのである。

実験試料及び実験方法

(1) 試 料

本実験に使用せし山繭糸は、長野県蚕業試験場松本支場より譲り受けた多條操糸による平均織度42.1デニールのものを用いた。

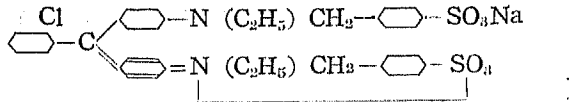
(2) 前処理方法

R. N. SEN⁽⁶⁾は柞蚕糸の染色を行うに当つて、鉍物質を除去するために稀塩酸を用い、後一般的方法に依つて石鹼とソーダで精練したものを用い、三平 文⁽⁷⁾は酸処理は精練後に行つた方が効果的であると言つている。余等は各種濃度の塩酸、硫酸、醋酸、砒酸、蟻酸等の酸、炭酸ソーダ、珪酸ソーダ等のアルカリ及び非イオン活性剤たるスコアロールを用いて室温で1時間浸漬処理したものと、塩酸、硝酸、醋酸、砒酸、蟻酸等にて1時間煮沸処理したものと及び塩酸、硫酸、砒酸、蟻酸、醋酸等にて室温で1時間浸漬処理後一般的方法により精練を行つたもの、並に精練後前記各種酸にて室温で20分間浸漬処理した。

(3) 染色方法

(a) 前記各種前処理にて得た試料に対し、化学構造の正確にして純粋なる酸性染料 (Brilliant milling Green B (Sodium salt of dibenzyl-diethyl-diamino-*o*'-chloro-triphenylcarbinol disulphonic acid anhydride, or of *p*-sulpho-benzylethylamino-*o*'-chloro-fuchson-benzylethylimonium

sulphonate)



0.5%を用い、50°C.より漸次昇温して30分間に85°C.となし、この温度にて更に20分間処理し、残液から島津A. K. A 5号B型光電管比色計に依り染料吸収量（以後単に吸収量と書く）を調べた。尙、本実験に於ては染色助剤は使用せず、液量は一律に50倍量用いた。

(b) 染色時に於ける温度並びに液量と吸収量との関係を調べるに当つては、試料に精練後塩酸、酢酸、醋酸等にて酸通したものをを用いた。温度と吸収量との関係試験に於ては上記染料の0.5%を使用し、50°C., 60°C., 70°C., 80°C., 90°C.にて1時間染色を行つた、尙此の場合の液量は一律に50倍量用いた。次に液量と吸収量との関係試験に於ては、温度を80°C.に限定し、液量を5倍量から40倍量までについて行つた。尙何れの場合に於ても染色助剤は使用しなかつた。

実験結果及び考察

〔I〕 各種前処理と吸収量との関係

(1) 塩酸処理試験

塩酸は夫々0.5%, 0.7%, 1.0%, 1.5%, 2.0%の水溶液として用いたのであるが、(I-1)表より明かであるが、本処理に依つたものは無処理のものに比べて、その吸収量が飛躍的に増大している。然し乍ら、その濃度に依る吸収量の差異はそれ程顯著なものでなかつた。

(I-1) 表

Kind of Treatment	% of Weight loss	% of Absorption
Non-treatment	—	18.3
Distillated water treatment	0.77	20.9
0.5% HCl-Sol. "	0.97	86.4
0.7% HCl-Sol. "	2.38	88.9
1.0% HCl-Sol. "	3.29	94.5
1.5% HCl-Sol. "	4.47	95.4
2.0% HCl-Sol. "	5.76	96.5

(a) Treatment in the distillated water for one hour at room temp.

(I-2) 表

(2) 硫酸処理試験
硫酸は夫々0.2%, 0.5%, 0.7%, 1.0%, 1.3%, 1.5%, 1.7%, 2.0%の水溶液として用いた。本処理に依る重量減少並に吸収量は(I-2)表の通りである。

Conc. of H ₂ SO ₄ a.q. Sol. "	% of Weight loss	% of Absorption
0.2%	0.64	91.1
0.5	0.78	92.8
0.7	1.06	93.5
1.0	1.21	94.5
1.3	1.47	95.8
1.5	1.79	95.9
1.7	2.11	96.4
2.0	2.41	96.4

(3) 醋酸処理試験

醋酸は夫々0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%の水溶液として用いた。本処理に依る重量減少並に吸収量は(I-3)表の通りである。尙本処理に依り痕跡の緑色々素の溶出を見た

(I-3) 表

Conc. of CH ₃ COOH a.q. Sol. "	% of Weight loss	% of Absorption
0.5%	0.18	42.1
1.0	0.34	42.8
1.5	0.54	49.2
2.0	0.79	59.5
2.5	0.84	63.6

(4) 蓚酸處理試験

蓚酸は夫々0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%の水溶液として用いた。本処理に依る重量減少並に吸収量は(I-4)表の通りである。蓚酸は他に用いた有機酸の何れよりも高い吸収量を示した。

(I-4) 表

Conc. of (COOH) ₂ a.q. Sol. "	% of Weight loss	% of Absorption
0.5%	0.31	92.8
1.0	0.36	93.03
1.5	0.43	93.8
2.0	0.62	93.9

(I-5) 表

Conc. of HCOOH a.q. Sol. "	% of Weight loss	% of Absorption
0.2%	0.13	50.2
0.5	0.12	59.4
0.7	0.48	67.3
1.0	0.26	71.5
1.3	0.92	78.4
1.5	0.85	80.3
1.7	0.97	82.6
2.0	1.04	89.0
2.5	1.34	88.6
3.0	2.32	80.8

(6) スコアロール處理試験

花王石鹼株式会社製の非イオン活性剤たるスコアロール-100を試料に対して0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%用い、1時間煮沸処理を行つた後、吸収量を調べた。その結果は(I-6)表の通りであるが、単にスコアロールを用いて処理したのみでは、その吸収量が無処理の場合と大差なく、他のものとの併用が望ましい。

(I-6) 表

Kind of Treatment	% of Weight loss	% of Absorption
Distillated water treatment ^(a)	0.82	20.7
0.5% Scourol-100 "	2.33	19.1
1.0% Scourol-100 "	2.59	20.5
1.5% Scourol-100 "	2.76	23.2
2.0% Scourol-100 "	3.25	24.2

(a) Treatment in the distillated water for one hour at boiling-point.

(7) 塩酸-スコアロール併用處理試験

塩酸は0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%の各水溶液として用い、これに試料の1%のスコアロール-100を併用し、室温で1時間浸漬処理し、染色試験に供した。その結果は(I-7)表の通りである。この表より明らかであるが、スコアロールの併用に依り重量減少は塩酸のみに依る処理の場合に比べて少々大なる値を示し、染色斑の防止もなされた。

(I-7) 表

Conc. of HCl a.q. sol. "	% of Weight loss	% of Absorption
0.5%	2.36	94.8
1.0	4.03	94.9
1.5	5.01	95.7
2.0	5.95	95.9

(8) 炭酸ソーダ處理試験

炭酸ソーダ (Na₂CO₃·10H₂O) は夫々0.2%, 0.5%, 0.7%, 1.0%, 1.3%, 1.5%, 1.7%, 2.0%

の水溶液として用い、処理後1.0%塩酸溶液にて酸通しを行い、然る後染色試験に附した その結果は (I-8) 表の通りであるが

(I-8) 表

Conc. of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a.q. Sol. ¹⁾	% of Weight loss	% of Absorption
0.2%	2.55	91.3
0.5	2.68	91.5
0.7	3.03	92.3
1.0	3.18	92.7
1.3	3.62	94.9
1.5	3.41	96.7
1.7	3.98	95.0
2.0	2.65	96.8

酸通しを行わぬものに於ては炭酸ソーダの濃度1.0%のとき重量減少は1.26%にして、吸収量は10.3%であつた。

尚処理残液は前記各種処理試験の場合に於けるよりも可成りの白濁度を見た。

(9) 珪酸ソーダ処理試験.

珪酸ソーダは成品の濃度を100%と看做し、夫々0.2%, 0.5%, 0.7%, 1.0%, 2.0%, 2.5%, 3.0%の各水溶液として用い、処理後(8)同様塩酸にて酸通しを行い、然る後染色に附した、尚酸通しを行わぬものに於ては珪酸

(I-9) 表

Conc. of Na-Silicate a.q. Sol. ¹⁾	% of Weight loss	% of Absorption
0.2%	2.33	95.7
0.5	3.27	96.4
0.7	4.01	96.8
1.0	4.25	96.9
1.5	4.38	95.0
2.0	4.44	94.9
2.5	5.09	95.1
3.0	6.32	94.8

ソーダ溶液の濃度1.0%のとき、重量減少は1.56%にして吸収量は10.9%を示した。本実験に於ても、その処理残液は(8)同様可成りの白濁度を見た。重量減少並に吸収量は(I-9)表の通りである。

以上(1)より(9)迄の各処理試験に於て、酸処理に依つたもの及びアルカリ処理に依つたものに於ても処理後酸通しを行つたものの吸収量が可成り大なる値を示しているが、これは酸性染料の使用と併せて、使用せし酸が繊維に吸収され、これが染料の繊維への親和力を助けるためであり、特に促染作用をなすため、染浴へ繊維を浸漬すると可成りの速さで染料の吸収をみることに依つてうなずかれ、無処理山繭糸が僅か20%足らずの吸収量を示さぬのに染色時2%の塩酸の添加に依り飛躍的に94%の吸収量を示したことに依つて裏付けされた。

而して、茲に於て山繭糸が家蚕糸に比べて著しく染色が困難であるとは思われぬのであるが、前記各種処理に依つたのみでは未だ繊維の触感(Feeling)悪く、実用上困難なため、家蚕糸同様に一般的の精練法を応用し、併せて酸に依る前処理後処理を試みた。それら各処理の結果を次に示す。

(10) 数種の酸に依る前処理後の精練

本実験並に次記(11)の実験に応用せし精練法は、家蚕生糸の精練に一般に応用されているものにして、使用薬品並に使用量は試料に対して次の割合である。

マルセル石鹼	20%
珪酸ソーダ	8%
ハイドロサルファイトコンク	3%
スコアロール	100
	2%

塩酸、硫酸、醋酸、蓚酸、

(I-10) 表

蟻酸の各2.0%水溶液に室温で1時間浸漬処理した後、之を精練し染色に供した。その結果は(I-10)表の通りである。

Kind of Acid	% of Weight loss by Pre-treatment	% of Boiling-off loss	% of Absorption
2% HCl	5.76	10.85	14.5
2% H ₂ SO ₄	2.41	11.23	18.8
2% CH ₃ COOH	0.79	15.02	10.3
2% (COOH) ₂	0.62	16.35	17.8
2% HCOOH	1.04	13.05	12.2

尙酸に依り前処理を行わざりしもの練減率は15.39%にして吸収量は14.5%であつた。これを上表と比較してみるに、前処理に於ける酸の影響は、染色時には殆どなくなるものと考えられる。

(11) 精練後に於ける酸通しの効果

山繭糸を常法にて精練した後、上記(10)にて用いた各種の酸の各2.0%水溶液に室温で20分間浸漬処理した後之を染色試験に供した。尙此の方法は三平 文⁽⁷⁾に依ると、手触の軟化、光沢改良に必要なもので、この目的のためには酸処理は精練後に行つた方が少量の酸で而もよく徹底し得るとせられ、余等の実験に於ても、後の染色時に於ける酸の節約と相俟つて前記(10)の方法よりも糸のもつれも少く、前法より良法である

(I-11) 表

ことを認めたのである。本実験の結果は(I-11)表の通りである。又精練後の酸通しに依り絹鳴りを生じたが、酸通しせざるものに於ては、絹鳴は生じなかつた。

Kind of Acid	% of Boiling-off loss	% of Absorption
2% HCl	19.31	97.64
2% H ₂ SO ₄	17.48	97.50
2% CH ₃ COOH	17.45	42.1
2% (COOH) ₂	15.38	97.64
2% HCOOH	18.62	95.26

茲に於て、精練に依る練減率が(10)に於ては、その前処理に依る重量減少と合せて13~16%を示し(11)に於ては15~19%を示したが、これらの処理後の繊維を顕微鏡に依り観察した結果、無処理のものとは比べて、其処に膠着していたセリシン並びにカルシウム化合物(これは凡らく蓚酸カルシウムの形で存在して居るものと思われる)⁽⁸⁾の膠着は極く少量しか認められぬことより、山繭糸に於ける膠質物の全量はほどこの程度であることが知れる。

尙本処理並びに前記(10)の処理に依つたものは、頭初糸が持つていた緑色々素がなくなり、黄色味を帯びて来た。

(12) 数種稀酸との煮沸処理試験

山繭糸を0.5%塩酸、0.5%硝酸、1.0%醋酸、1.0%蓚酸、1.0%蟻酸の各水溶液を以て夫々1時間煮沸処理した結果、上記(10)

(I-12) 表

及び(11)の各処理に依つたと同様な手触と光沢とを得た。此の場合に於ても精練したと同様、セリシンは除去されフィブロインの分離を認められた。重量減少並びに吸収量は

Kind of Acid	% of Weight loss	% of Absorption
0.5% HCl	15.62	97.10
0.5% HNO ₃	12.77	97.67
1.0% CH ₃ COOH	14.61	97.15
1.0% (COOH) ₂	10.25	98.14
1.0% HCOOH	5.61	96.45

(I-12)表の通りである。

尙本処理に依つた糸は、前記(10)及び(11)の処理に依つたものとは逆に、可成りの緑色味を帯

びたものが得られた。このことは山繭糸を染色せずに織物として、又装飾品として利用する場合、面白い応用面をもつものと思われるのである。

尙何れの場合に於ても繊維の強力伸度の影響は大なるものであるが、本研究に於ける夫々の強力・伸度の測定結果は第二報に於て之の発表をなすことにする。

(1) より (8) 迄に就いては右図も参照せられたい。

〔II〕 染色時に於ける温度並に液量と吸収量との関係

(1) 温度と吸収量との関係

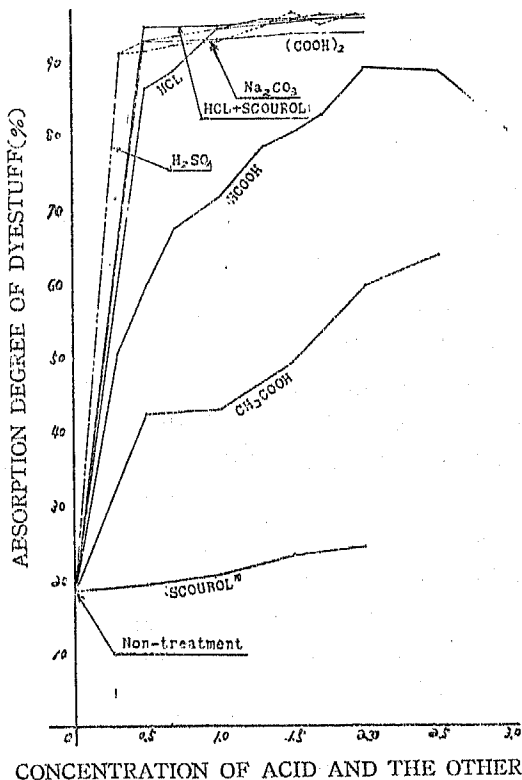
何れの繊維に於ても染色時には夫々その染料の最高吸収量を示す温度をもつものであり、これはまた染料の種類によつても異なる。本実験に於ては、酸性染料に対する山繭糸の最良温度に就いて (II-1) 表の如き結果を得、80°C. をその最良温度と確認した。

塩酸及び酢酸に依り酸通しを行つたものは、醋酸で酸通ししたものに比べ可成り高い吸収量を示し、温度差に依つてその吸収量にあまり顕著な差異を認めぬが、醋酸を使用せしものに於ては、温度が50°C. から60°C. になるとその吸収量は飛躍的に30%程も増加している。尙染色を実際に行うに当つては、最初から高温にて処理することは染色斑を作り易いことから、50°C. 位から操作せる方が望ましいのである。

(2) 液量と吸収量との関係

前記方法に依り染色時に於ける最適温度を80°C. と看做し得たので、次に液量 (これは試料の重量の倍数である) の差異に依り吸収量がどの様に变化するかを調べた。その結果は (II-2) 表の通りである。

ON THE RELATION OF SEVERAL PRE-TREATMENTS AND ABSORPTION DEGREE OF DYESTUFF



(II-1) 表

Temp. (°C.)	Kind of Acid	% of Absorption
50	2 % HCl	98.98
	" (COOH) ₂	96.6
	" CH ₃ COOH	11.2
60	2 % HCl	100.0
	" (COOH) ₂	98.78
	" CH ₃ COOH	41.5
70	2 % HCl	100.0
	" (COOH) ₂	99.34
	" CH ₃ COOH	44.2
80	2 % HCl	100.0
	" COOH ₂	99.93
	" CH ₃ COOH	62.6
90	2 % HCl	100.0
	" (COOH) ₂	99.45
	" CH ₃ COOH	49.5

(I-2) 表

Liquor (times)	Kind of Acid	% of Absorption	Liquor (times)	Kind of Acid	% of Absorption
15	2 % HCl	94.5	30	2 % HCl	100.0
	" (COOH) ₂	97.4		" (COOH) ₂	100.0
	" CH ₃ COOH	33.1		" CH ₃ COOH	74.1
20	2 % HCl	98.74	35	2 % HCl	100.0
	" (COOH) ₂	68.16		" (COOH) ₂	100.0
	" CH ₃ COOH	36.9		" CH ₃ COOH	68.7
25	2 % HCl	100.0	40	2 % HCl	100.0
	" (COOH) ₂	99.7		" (COOH) ₂	100.0
	" CH ₃ COOH	70.9		" CH ₃ COOH	64.8

本実験結果より、染色時の液量は20~40倍量が良好で、30倍量のとき最良なるを認めた。

茲に於て、酸性染料 (Brilliant Milling Green B) に依る山繭糸の染色に於ては、温度 80°C., 液量30倍量なることを認め、次に染色時間の問題であるが、これは第二報にて報告する。尙本実験に於ては酸性染料として上記染料を用いたのであるが、染色に當つては必ずしもこれに準じた吸収量を示すとは限らぬ。それは染料構造上の問題であり、含まれるスルホン基 (SO₃H) の数に依る影響が顯著だからである。(6)

更に、多くの種類の染料に依る染色性及び日光、水洗等に対する堅牢度の問題があるが、これらに關しては引続き研究試験中である。

摘 要

本研究の結果を総括すれば次の通りである。

- (1) 各種の酸処理に依り山繭糸の染色は極めて良結果を示した。
- (2) 又アルカリ処理後の酸通しに依る効果は大である。
- (3) 常法の精練法に依り Feeling, Lustre 共に良結果を來した。尙精練後の酸通しは染色工程の準備工程として極めて有効である。
- (4) 稀酸との煮沸処理も又常法に依る精練同様の効果を示した。
- (5) 染色時に於ける温度は80°C. に於て、又液量は30倍量のとき夫々最高の吸収量を示した。

文 献

- (1) 小山 一徳；工化 14；720, 815 (1911)
- (2) 大村孫三郎；南滿試 2；1
- (3) R. N. SEN；Journ. Soc. Dyers and Col. 32；243 (1916)
- (4) 二宮 護 他2名；柞蚕に関する研究及び調査 (第6報) 大陸科学院彙報 Vol. 4, No. 6 (1940)
- (5) Sir THOMAS WARDLE；Manual of Dyeing by Knecht, Rawson and Loewenthal. (1910)
- (6) 井上 柳梧；絹糸学 (昭和8年)
- (7) 三平 文；絹精練・漂白・錫増量及其仕上 (大正14年)
- (8) 会田 源作, 遠藤 恒久, 清水 滉；未発表
- (9) 井上 柳梧, 平沢 勝；日農化 1. No. 4 P270 (大正14年)

Summary

All kinds of wild silk are more difficult to be scoured than the silk of the ordinary varieties, on account of the fact that they contain more mineral matter and also have the resistant nature of the gum.

In general, however, the same methods are employed with them as with cultivated silk.

The dyeing of *yamamai* silk had been a difficult work, for the silk has impenetrability to water and inactivity in chemical reaction. But the writers made its practical dyeing possible with an acid colour (Brilliant Milling Green B) by pretreatments using the several acids.

The experimental results are as follows.

(1) The treatment with the several dilute acids (0.5%~2.0% hydrochloric acid, 0.2%~2.0% sulphuric acid, 0.5%~2.5% acetic acid, 0.5%~2.0% oxalic acid, and 0.2%~3.0% formic acid) brought about a good result for the *yamamai* silk on acid colour dyeing. Though every treatment showed a high absorption degree to dyestuff, the absorption quantity has hardly any relation to acid concentration.

(2) The scouring of the *yamamai* silk was the same with ordinary silk scouring. After the scouring, its feeling and lustre ^{was} much better than its silk yarns of non-treatment or acid-treatment. Moreover, the scoured silk with dilute acids had very good results in the dyeing process. By this treatment, the colour of the *yamamai* silk yarns changed into a slight yellowish colour.

(3) Boiling the *yamamai* silk yarns with dilute acids (0.5% hydrochloric acid, 0.5% nitric acid, 1.0% acetic acid, 1.0% oxalic acid, and 1.0% formic acid) made their feeling and lustre as good as the above-mentioned scoured yarns, but their colour became greenish in this process.

(4) The maximum absorption quantity of dyestuff was obtained when the temperature was 80°C., the liquor was 30 times of the sample, and the duration of treatment in the dyeing process was for one hour.

(Laboratory of Dyeing Chemistry, The Faculty of Textile and Sericulture,
Shinshu University, Ueda, Japan.)