

(3) The mulberry leaves of the no-phosphoric acid-plot were poor in protein and crude fibre in quantity, and rich in the other constituents when compared with those of the completely manured ones.

(4) The mulberry leaves of the no-potash plot were poor in protein, soluble nitrogen free extract, and soluble carbohydrate in quantity but rich in the other constituents.

## 絹纖維に對する酸性浴中溶存 Acid Colours の影響 (豫報)

小 松 忠 一 郎

Chūichirō Komatsu:—Effects of Acid Colours dissolved in acid dye bath for silk fibres. (Preliminary)

### I 緒 論

M. Fort<sup>(1)</sup>氏は1913—1916に酸性染料の染色理論として化學説を提唱して居る。即ち纖維水溶液中に於ける鹽基性根( $\text{NH}_2$ )が加へられた助劑 $\text{H}_2\text{SO}_4$ の作用を受けて誘發せられ、而もその $\text{H}_2\text{SO}_4$ と色素酸とが置換して茲に染着作用が行はる。尤も之は一般方法を示せるものにて、中には $\text{H}_2\text{SO}_4$ 量を減ずるもの、又は $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{O}_2$ 等の有機酸を用ふるを可とするもの、中性浴にて染まるもの、弱アルカリ性浴にて染めて次に酸水を通過して發色せしむるを要するもの等あつて、是等染色の立場から Acid Colours を分類すれば次の如くなる。

- (1) 比較的強酸性浴を必要とするもの。
- (2) 弱酸性浴を必要とするもの。
- (3) 中性浴を必要とするもの。
- (4) 弱アルカリ性浴を必要とするもの。

要之、以上は大體に於て染料水浴になつては加水分解して色素酸遊離の難易に基くもので、(3)又は(4)は易く加水分解によつて色素酸と $\text{NaOH}$ との生成を爲すものと見做さる。

斯くの如くして Acid Colours 染着に於てはその染浴中のPHは種々の値を要し、其の影響は頗る廣範に互つて居る。而も一方染浴中のPH濃度の影響は Amino Acid の加水分解性質上に關聯して、絹纖維の微細構造上には複雑なる異變を來すことは明かなることである。PH變化に加へて、濃度、及び中性鹽添加等も絹纖維構造上の崩壞には相當打擊あるものと見なければならぬ。

從つて各染浴に加ふべき $\text{H}_2\text{SO}_4$ の多寡、溫度及び中性鹽の種類、量によつて齎らされる纖維の微細構造上の變質が如何なる程度に絹纖維と Acid Colours との結合速度及び染着量との間に影響あるかに就いて知るは重要と思ふ。之に就いては1936にJ. B. Speakman & S. G. Smith兩氏の羊毛纖維に對する研究があるのみである。著者は之が研究を次の順序にて行ふべく、豫め其方法を略述せん。

## II 實驗準備と其方法

### 1) 試料繊維の精製

試料原絲は蠶品種歐18×支16(本校産)、普通繰絲による 14 denier を用ふ。その精練程度は實用的精練を可とするも、之とても未だ恒定的のものでない。金子英雄博士は Sericin の Zimmermann 氏 試薬呈色反應は紫色にて、支歐交雜種繭絲にあつては24—25%を精練完了點であるとして居り、豊田今吉博士<sup>(4)</sup>は  $\frac{N}{150}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Soap (Na-oleate) 0.025% で300分間 100°C にて操作せるものが最適であるを論及して居る。著者は此點に立脚して  $\frac{N}{150}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Marseille soap 0.025%, 溶比1:200, 溫度100°C, 時間300分間にて行ひ、其練減率平均20.50%位を目標とす。その無水量を基準として毎回2.0gを用ふ。

### 2) 染料の精製、分析及び染浴の組成

#### (i) 強酸性浴;—

酸によつて凝固せざる染料即ち Acid Orange 2G を用ふ。之を25gに水1l加へて加熱溶解せしめ、その濾液に飽和 NaCl, 水100c.c.を加へて放置すれば微結晶を析出す。水にて軽く洗滌、濾紙で脱水。素焼板上に置き常溫乾燥す。次に上記乾燥染料をこりてその水分量、及びNaCl量を測定す。

水分;—前記試料一定量を採取して、130°Cにて3時間乾燥す。次に秤量、水分量の對無水量%を決定す。

NaCl;—無水量0.1046gをこりて坩堝に入れ、Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の2—3滴を加へて徐々に加熱、灼熱して(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用ふる常法で全NaをNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として定量し、對試料%を決定す。尙又 Acid Orange 2gは構造式中にNaの原子数も考慮に入れるを要す。

(ii) 尚弱酸性浴染料としては Eosine を、(iii) 中性浴染料としては Neutral Violet を、(iv) 弱アルカリ性浴染料としては Alkali Blue を各々上述の如くして精製分析す。

斯くて特別の場合の他は精製染料0.435g、及び0.1008g N.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を1l中に溶かせる染液毎回225c.c.を用ふ。即ち斯くする時は乾燥纖維100gにつき<sup>MOL/l</sup>染料液10c.c.使用に相當す。

### 3) 染着量測定方法

Pulfrich photometer を用ひ、原染料液の色さ、染後の殘染料液(之には水洗に液をも含む)の色さの比色決定す。

### 4) 染着速度測定方法

Hill氏(Proc. Roy. Soc, 1928, 29, 104B, 74)に従ふと、半無限固體が擴散物質を含みてよく流動しつゝある多量液と接する時、界面の單位面積を通過して t 時間に擴散性物質質量 A は次式による。

$$A = 2YO \sqrt{Kt}$$

Kは擴散恆數、YOは濃度、染色の場合もYOが一定値を保持し、擴散物質が纖維の中軸迄に達せざる間は同様上式が適用せられる。従つて絹絲纖維による染料吸收過程は表面膜からの單純の擴散であるから、比色計の讀みさ  $\sqrt{t}$  の關係を示す直線の傾角を計算することによりて吸收速度を數的に表し得る。今絹纖維の場合も著者は此式を利用して算出せん。

## III 結 論

上記は要するに4區分の Acid Colours についてその染着速度、及び染着量に於ける影響を知らんとするものなるも、尙延いては是等染料溶液の PH價、溫度、中性鹽添加等の變化に伴ひて、絹絲微細構造上の各成分が如何なる行動をなすかを究めんとする場合には膠質化學の力

に俟つもの多きを知る。

(於上田蠶絲専門學校)

參 考 文 獻

- (1) M. Fort: Jour. Soc. Dyers & Col., 269, 29 (1913); 80, 96, 222, 31 (1915); 33, 32, (1916)
- (2) J. B. Speakman & S. G. Smith: Jour. Soc. Dyers & Col., 121, 56 (1936)
- (3) 金子 英雄: 日本農藝化學會誌 105—112, 1 (1937)
- (4) 豊田 今吉: 日本化學會誌 985, 1110, 1120, 59 (1936)

(受理昭和12年7月31日)

**Effects of Acid Colours dissolved in acid dye bath for silk fibres.  
(Preliminary)**

Chūichirō Komatsu

(Received. July, 31. 1937)

Résumé

Different effects upon the affinity of dyes are caused by PH value of acid colours in dye bath solution. On the otherhand the acidity of dye bath solution causes different effects on the hydrolysis of amino acids of silk proteins. The author studied how many effects will be mentioned upon the chemical combination of dyes and silk proteins, the velocity of staining, and the wt. of dyes adsorpted on silk fibres, in consequence of cc. of  $H_2SO_4$ , temperature, variety of neutral salts, and volume of salts.

We used Zeiss plufrich-Photometer for the colorimetric method, and Hills equation to measure the velocity of colours adsorption.

$$A = 2YO \sqrt{K \frac{1}{\pi}}$$