

11 kg 平均 9 kg となり、骨抜き排水が加わると平均 10 kg となった。

排水の n-ヘキサン抽出物は、当地で使用されるかつおは、ほとんどが南方産のものであり、北陸方面のかつおを原料とするものにくらべ、その

排水中の n-ヘキサン抽出物はかなり少ない。

本調査研究は、枕崎市の委託により行ったものであり、試料の採取、調査などについても、枕崎市土木課、松村課長、松之下氏ほか同課の方々の御助力が大であったことを附記する。

## 2.3 植物染料による絹糸の染色についての研究（第1報）

### ～ カテキンの絹糸への吸着について～

石原 学 杉尾孝一 満留幸夫

#### はじめに

植物染料による染色は化学染料に比較して、操作も複雑で経験と熟練を要し、問題も多いが、化学染料では得られない、おちついた色調や風合が得られるため、近年植物染料の良さが見なおされている。そこでカテキンによる絹の染色条件について実験を行うこととした。

まず、本年度は絹糸への吸着を知る目安となる染色後の絹糸の増量の問題について、増量に関係が深いと思われる染色温度、浴比、染料濃度の及ぼす影響を

- (1) 先染した段階での増量率
- (2) 先染した糸を鉄で黒く発色させた段階での増量率の変化
- (3) アルミ、銅、鉄で先媒染後、後染した段階での増量率

について、発色状況とにらみあわせて検討したので以下報告する。

#### 実験材料および方法

##### 実験材料

###### ○被染糸

生糸（27中×5本，21中×2本合糸，110 T/m 片より）を下記の条件で精練したものをを使用した。

###### 精練条件

マルセル石けん 11% o.w.f.

重炭酸ナトリウム 1.5% o.w.f.

トリポリりん酸ナトリウム 1% o.w.f.

陰イオン界面活性剤 0.5% o.w.f.

（オレイル、メチル、タウリン酸ナトリウム）

浴比 1 : 30 で煮沸 2 時間後、湯洗い 3 回、水洗乾燥した。（練減率 25%）

###### ○染料

カテキン（市販品，カッチエキス）

（C.I. Natural Brown 3）

###### ○媒染剤

焼明ばん（試薬一級）

硫酸銅（ “ ）

硫酸第一鉄（ “ ）

#### 実験方法

##### 1 染料の溶解

カッチエキスを熱湯にて溶解し、綿布でろ過し、一日放置後、上澄液を用いた。

##### 2-（1）絹糸の先染の方法

染色濃度、浴比、染色温度を各々変えた下記の条件の浴に絹糸を入れて、1 時間染色し、すぐに取り出し、遠心脱水、乾燥した。（試料数 60）

###### ○染料濃度

絹糸の重量に対して、20%、60%、100%、200%、の 4 段階とした。

###### ○浴比

各染料濃度のものを、1 : 100, 1 : 50, 1 : 25, 1 : 12, 1 : 6 の5段階とした。

○染色濃度

このものを18℃, 50℃, 80℃の3段階で染色した。

## 2-(2) 先染糸の鉄媒染の方法

2-(2)で染色した60種の試料を鉄で黒く発色させた後、水洗、遠心脱水、乾燥した。(試料数60)

鉄媒染の条件

硫酸第一鉄 0.2%溶液

媒染処理温度 60℃

媒染時間 20分

浴比 1 : 25

## 2-(3) 先媒染した絹糸の染色方法

(i) 絹糸の先媒染処理

下記の条件で絹糸に、アルミ、銅、鉄の先媒染を行い、無水炭酸ナトリウム3% o.w.f で固着した後、水洗、乾燥して、次の染色用絹糸とした。

(試料数18)

先媒染の条件

① 焼明ばん 0.2%溶液

80℃×20分後、放冷、一夜間浸漬

(試料数6)

② 硫酸銅 0.05%溶液

80℃×20分後、放冷、一夜間浸漬

(試料数6)

③ 硫酸第一鉄 0.2%溶液

60℃×20分後、放冷、一夜間浸漬

(試料数6)

いずれも浴比は1 : 25で行った。

(ii) 染色方法

(i)で先媒染した各々の絹糸を、次の条件で染色し、すぐに取り出し、遠心脱水、乾燥した。

染色条件

染料濃度 100% (o.w.f)

染色温度 18℃, 80℃の2段階

染色時間 60分

浴比 1 : 100, 1 : 50, 1 : 25

の3段階

## 3 増量率の測定

2で染色した試料について測定した。2-(1),

2-(2)の増量率は染色前の絹糸の絶乾に対する百分率で表わした。2-(3)の増量率は先媒染した絹糸の絶乾に対する百分率で表わした。

## 4 発色状況の検討

2で染色した試料の発色状態を4段階に分けて判定した。

## 実験結果

1. カッチ先染における染料濃度、浴比、染色温度と増量率との関係は表1のとおりであった。

表 1

| 染色濃度       | 浴比<br>染色温度 | 1 : 100 | 1 : 50 | 1 : 25 | 1 : 12 | 1 : 6 |
|------------|------------|---------|--------|--------|--------|-------|
|            |            |         |        |        |        |       |
| 20% o.w.f  | 18℃        | 1.6%    | 1.7%   | 1.9%   | 3.4%   | 4.1%  |
|            | 50℃        | 3.1     | 3.6    | 5.2    | 5.8    | 5.5   |
|            | 80℃        | 2.1     | 2.4    | 3.8    | 6.8    | 7.2   |
| 60% o.w.f  | 18℃        | 2.6     | 2.9    | 2.9    | 5.2    | 7.4   |
|            | 50℃        | 5.9     | 7.1    | 10.9   | 11.1   | 13.5  |
|            | 80℃        | 5.5     | 7.0    | 13.8   | 13.8   | 17.1  |
| 100% o.w.f | 18℃        | 3.3     | 3.8    | 4.1    | 7.7    | 9.2   |
|            | 50℃        | 8.2     | 8.8    | 12.2   | 15.7   | 20.5  |
|            | 80℃        | 7.6     | 10.1   | 15.0   | 18.4   | 24.2  |
| 200% o.w.f | 18℃        | 4.1     | 4.3    | 6.2    | 12.3   | 23.8  |
|            | 50℃        | 11.6    | 13.3   | 18.2   | 21.7   | 33.8  |
|            | 80℃        | 11.2    | 14.5   | 22.4   | 23.4   | 38.0  |

2. 先染糸の鉄媒染における染料濃度，浴比，      おりであった。

染色濃度と増量率との関係と発色状態は表2のと

表 2

| 染料濃度               |     | 温 度 | 浴 比 | 1 : 100 | 1 : 50  | 1 : 25  | 1 : 12  | 1 : 6   |
|--------------------|-----|-----|-----|---------|---------|---------|---------|---------|
| 20 %<br>( o.w.f )  | 18℃ | 色 相 |     | 1.8 %   | 1.9 %   | 1.9 %   | 2.2 %   | 2.3 %   |
|                    |     |     |     | オリ ー ブ  | オリ ー ブ  | オリ ー ブ  | 濃オリ ー ブ | 濃オリ ー ブ |
|                    | 50℃ | 色 相 |     | 3.5     | 4.3     | 5.2     | 5.3     | 5.9     |
|                    |     |     |     | 濃オリ ー ブ | 茶 味 黒   | 茶 味 黒   | 茶 味 黒   | 茶 味 黒   |
|                    | 80℃ | 色 相 |     | 2.3     | 4.0     | 7.0     | 7.0     | 7.2     |
|                    |     |     |     | 濃オリ ー ブ | 茶 味 黒   | 黒       | 黒       | 黒       |
| 60 %<br>( o.w.f )  | 18℃ | 色 相 |     | 2.7     | 2.9     | 2.9     | 3.3     | 3.8     |
|                    |     |     |     | オリ ー ブ  | 濃オリ ー ブ | 濃オリ ー ブ | 濃オリ ー ブ | 濃オリ ー ブ |
|                    | 50℃ | 色 相 |     | 6.7     | 7.8     | 8.6     | 8.7     | 10.2    |
|                    |     |     |     | 茶 味 黒   | 茶 味 黒   | 黒       | 黒       | 黒       |
|                    | 80℃ | 色 相 |     | 5.7     | 7.3     | 13.7    | 13.8    | 13.9    |
|                    |     |     |     | 茶 味 黒   | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       |
| 100 %<br>( o.w.f ) | 18℃ | 色 相 |     | 3.5     | 3.9     | 3.6     | 3.8     | 4.1     |
|                    |     |     |     | 濃オリ ー ブ | 濃オリ ー ブ | 濃オリ ー ブ | 茶 味 黒   | 茶 味 黒   |
|                    | 50℃ | 色 相 |     | 8.2     | 9.8     | 11.2    | 14.5    | 12.0    |
|                    |     |     |     | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       |
|                    | 80℃ | 色 相 |     | 7.7     | 10.7    | 13.6    | 16.7    | 17.0    |
|                    |     |     |     | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       |
| 200 %<br>( o.w.f ) | 18℃ | 色 相 |     | 3.9     | 4.0     | 4.1     | 4.3     | 4.9     |
|                    |     |     |     | 濃オリ ー ブ | 濃オリ ー ブ | 濃オリ ー ブ | 茶 味 黒   | 茶 味 黒   |
|                    | 50℃ | 色 相 |     | 11.4    | 13.3    | 14.3    | 12.3    | 7.9     |
|                    |     |     |     | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       |
|                    | 80℃ | 色 相 |     | 11.0    | 14.1    | 19.8    | 18.0    | 20.3    |
|                    |     |     |     | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       | 黒       |

(注) 表中の上段の数字は増量率，下段は発色状況を示した。

3. 先媒染後，カッチ後染における染色温度，      あった。

浴比，媒染剤と増量率との関係は表3のとおりで

表 3

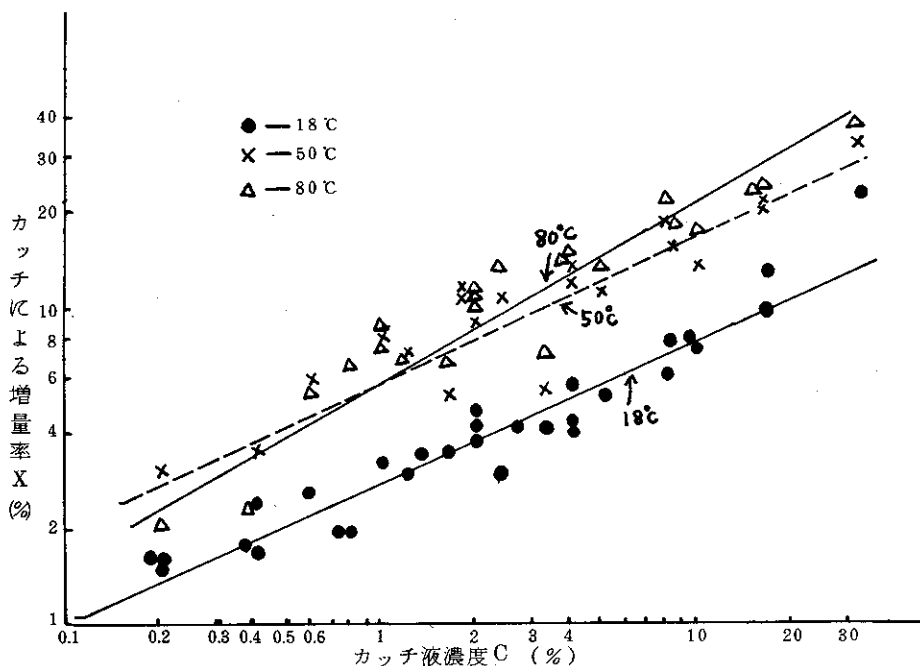
| 前処理剤              |  | 温 度 | 浴 比 | 1 : 100 | 1 : 50 | 1 : 25 |
|-------------------|--|-----|-----|---------|--------|--------|
| 焼明ばん<br>0.2 % 溶液  |  | 18℃ |     | 1.7 %   | 2.7 %  | 4.4 %  |
|                   |  | 80℃ |     | 7.8     | 11.0   | 14.1   |
| 硫酸銅<br>0.05 % 溶液  |  | 18℃ |     | 2.3 %   | 3.9 %  | 4.7 %  |
|                   |  | 80℃ |     | 8.1     | 12.3   | 14.2   |
| 硫酸第一鉄<br>0.2 % 溶液 |  | 18℃ |     | 3.8 %   | 4.6 %  | 6.0 %  |
|                   |  | 80℃ |     | 9.6     | 13.6   | 14.8   |
| 前処理なし             |  | 18℃ |     | 3.2 %   | 4.6 %  | 5.6 %  |
|                   |  | 80℃ |     | 9.0     | 11.7   | 14.1   |

# 考 察

表 1 のデータをもとにして、カッチエクス濃度を o.w.f から液濃度に換算し、液濃度の対数を横

軸に、増量率の対数を縦軸にとって、図 1 を作製した。

図 1



この図 1 において、増量率を  $X$ 、液濃度を  $C$  とすると、次のように Freundlich の等温吸着式で両者の関係があらわされる。

$$X = kC^n \dots \dots \dots (1)$$

図 1 において

$$18^\circ\text{C} \text{ で } k = 2.8 \quad n = 0.45$$

$$50^\circ\text{C} \text{ で } k = 5.7 \quad n = 0.45$$

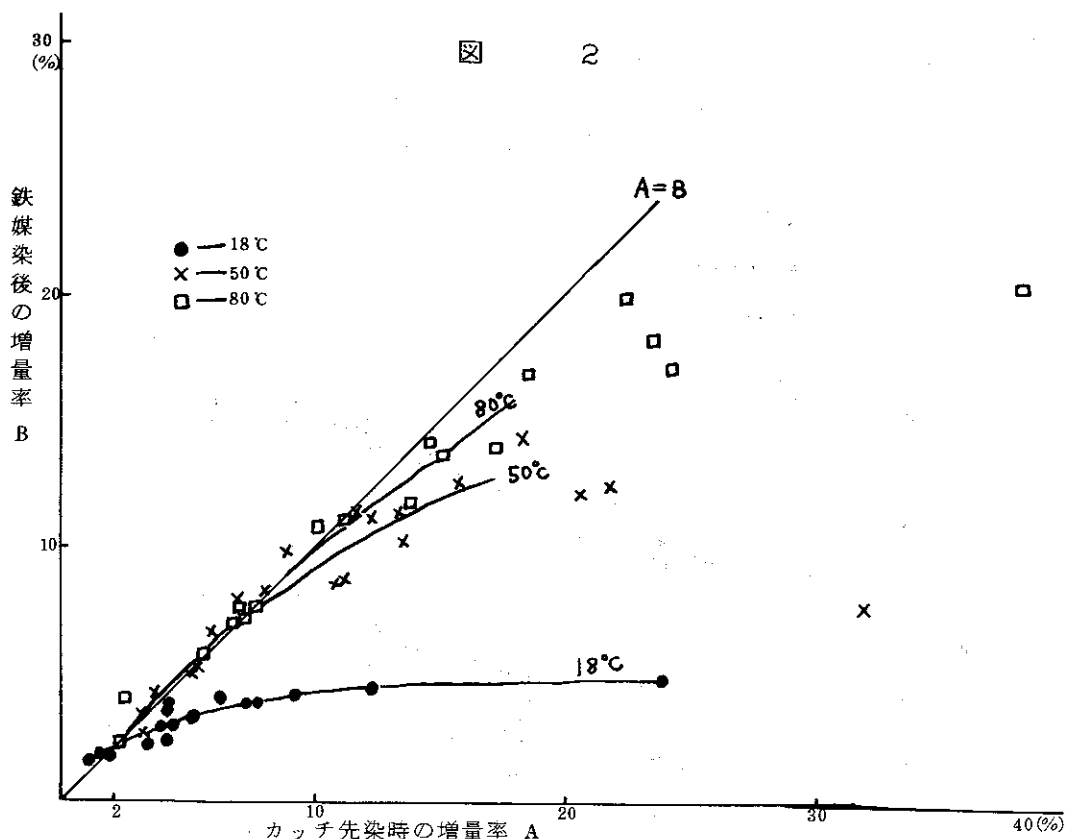
$$80^\circ\text{C} \text{ で } k = 5.7 \quad n = 0.57 \quad \text{とな}$$

った。

このことから増量率は液濃度のおよそ 0.5 乗、つ

まり、平方根に比例するとみられる。また  $18^\circ\text{C}$  から  $50^\circ\text{C}$  に温度が上昇すると増量率は全般的に増加するが、さらに  $80^\circ\text{C}$  に上昇した場合、増量率はあまり変化しない。ただし  $80^\circ\text{C}$  のとき、 $50^\circ\text{C}$  に比較して、液濃度が低く、1%以下のときは増量率が低下し、液濃度が 1%以上のときは増量率がやや増加する傾向を示す。

カッチ染色後、鉄媒染を行った場合について、表 1 と表 2 から図 2 を作って示した。



横軸はカッチ先染時の増量率Aとし、縦軸は鉄媒染後の増量率Bとする。鉄媒染によって増量率の変化がなければ、 $A=B$ の直線となるはずであり、鉄媒染によって、さらに増量すれば $A=B$ の線より上になり、かえって減量すれば $A=B$ の線より下にくるはずである。

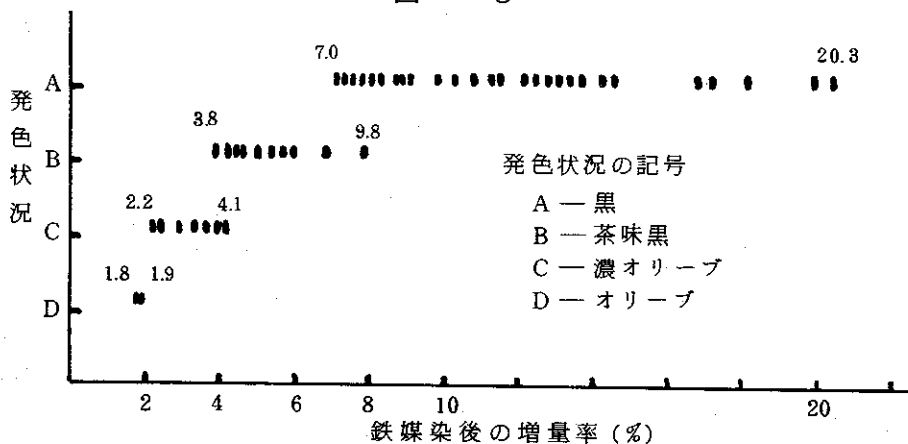
ところで図2に示されるように18°Cの場合、Aが2%以下のとき、鉄によってやや増量するが、

Aが2%以上となると鉄媒染によって減量し、Aが大になるほど、その傾向が大となる。

50°C、80°Cの場合、Aが約8~10%までは、鉄媒染によって、やや増量するか、あるいは、ほとんど重量の変化がないが、Aがそれ以上になると鉄媒染によって、減量する傾向を示す。

このことから、カッチ先染において、染色温度を18°Cから50°Cに上げることによって、カッ

図 3



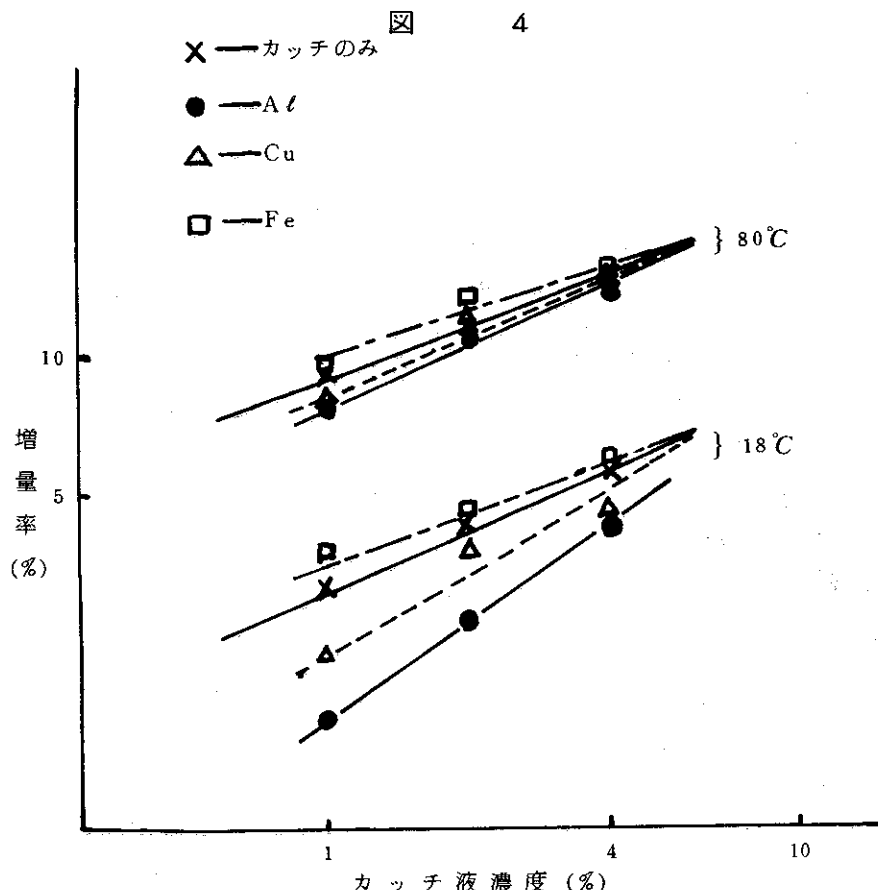
チの染着量を増大させるとともに、鉄媒染時における重量の減少を防止できることがわかる。

また図3に鉄媒染後の増量率と発色状況を比較した。

この図3から増量率と発色とは深い関係があり、増量が2%以下のときはオリーブ色、2~4%で濃オリーブ、4%から7~8%までは茶味の黒、

7~8%以上で黒色となることがわかる。

金属で先媒染した後、カッチ染色を行った場合のカッチ液濃度と増量率との関係を図4に示した。



カッチのみの場合と同じく、金属塩で先媒染した場合も、Freundlichの等温吸着式の関係がカッチ液濃度と増量率との間に成立する。

ただ、この場合、液濃度が4%以下であるが、増量は鉄、カッチのみ、銅、アルミの順になることがわかった。

#### おわりに

絹をカッチエキス(カテキン)で染色した場合、染色液濃度と増量率、金属塩処理と増量率、増量率と発色状況などについて実験を行い、その結果について考察した。

#### その結果

(1) カッチ染単独の場合、増量率はカッチ液濃

度のおよそ0.5乗に比例して増加する。このとき、染色濃度が18°Cから50°Cに上昇すると増量率は大きく増加するが、さらに温度を上昇しても、あまり増加しない。

(2) カッチ染色後、鉄媒染をするとき、重量が減少する傾向がみられるが、この傾向は、カッチ染色温度が低いほど、また、カッチによる増量が大きいほど大である。

(3) 鉄後媒染による発色状況は、そのときの増量率が高いほど発色が大きくなる。

(4) 金属先媒染を行った時の増量率は、鉄、カッチのみ、銅、アルミの順となり、鉄はやや増量率を増加させる傾向をもつが、アルミは最も増量率の低下が大きい。

## 参考文献

- 1) 小柴辰幸, 荒井美知徳, 石井さとり  
昭52東京織工試研究報告26, 63(1978)
- 2) 黒木宣彦 染色理論化学 槇書店(1968)

## 2.4 化学染料の配合割合と絹染色物の耐光堅ろう度について

杉尾孝一 満留幸夫

### はじめに

最近, 配合染色による染色物で耐光に対して異常変退色を起し, 問題となる研究報告がみられるので, 大島紬業界で用いられている化学染料の配合割合と絹糸染色物の耐光堅ろう度について試験を行った。特に微量添加で大きな色の変化を示すものについて注目した。

### 1 実験材料および方法

#### 1.1 実験材料

○被染物……………大島紬用絹糸 13.5匁付

○染料

直接染料

(赤) Kayarus Supra Scalet BNL

(黄) Kayarus Supra Yellow GLS

(青) Kayarus Supra Blue 4G

酸性染料

(赤) Kayanol Milling Red BRW

(黄) Kayanol Milling Yellow 5GW

(青) Supranol Fast Blue G

含金染料

(赤) Kayakalan Red BL

(黄) Kayakalan Brill. Yellow 3GL

(青) Lanasyne Brill. Blue FBL

○助剤 酢酸アンモニウム(試薬1級)

氷酢酸 (試薬1級)

#### 1.2 実験方法

##### 1.2.1 染料の配合割合

同種の染料を2色ずつ次の10段階の割合に配

合した(青と赤, 黄と赤, 黄と青), 尚染料濃度は繊維重量に対して2%になるように秤量した。

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 100 | : | 0   |
| 95  | : | 5   |
| 90  | : | 10  |
| 80  | : | 20  |
| 60  | : | 40  |
| 40  | : | 60  |
| 20  | : | 80  |
| 10  | : | 90  |
| 5   | : | 95  |
| 0   | : | 100 |

##### 1.2.2 染色法

|                    |        |
|--------------------|--------|
| 被染物(絹糸)            | 1g     |
| 染料濃度               | 2% owf |
| 酢酸アンモニウム           | 2% owf |
| 氷酢酸                | 2% owf |
| 浴比                 | 1:40   |
| 90~95℃×40分染色, のち水洗 |        |

##### 1.2.3 耐光試験

カーボンアーク燈形試験機(島津製)を使用しブルースケール併用のもて耐光試験を行い, 堅ろう度等級で示した。(露光時間20時間)