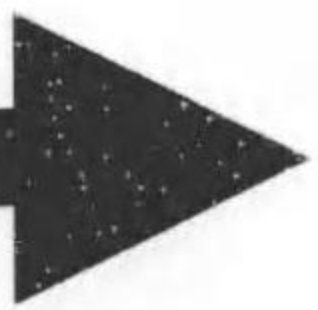


始



京都市工業研究所報告

第拾號

絹の直接染料染法に於ける助劑に就ての考察

第壹報

昭和六年三月

京都市工業研究所



4.2  
642

絹の直接染料染法に於ける助剤に就ての考察

目次

緒言..... 1

実験之部..... 3

(A) 実験方法..... 3

(a) 染色実験方法..... 3

(b) 試料ノ調製..... 3

(c) 染料..... 4

(d) 助剤..... 4

(e) 吸着度試験方法..... 4

(f) 吸着量..... 4

(g) 標準溶液ノ補正..... 4

(B) 実験成績..... 5

(1) 温度ト吸着度ノ關係..... 5

(i) 助剤ヲ添加セザル場合..... 5

(ii) 助剤ヲ添加セル場合..... 7

(2) 濃度ト吸着度トノ關係..... 15

(3) 各種助剤ノ最適條件..... 18

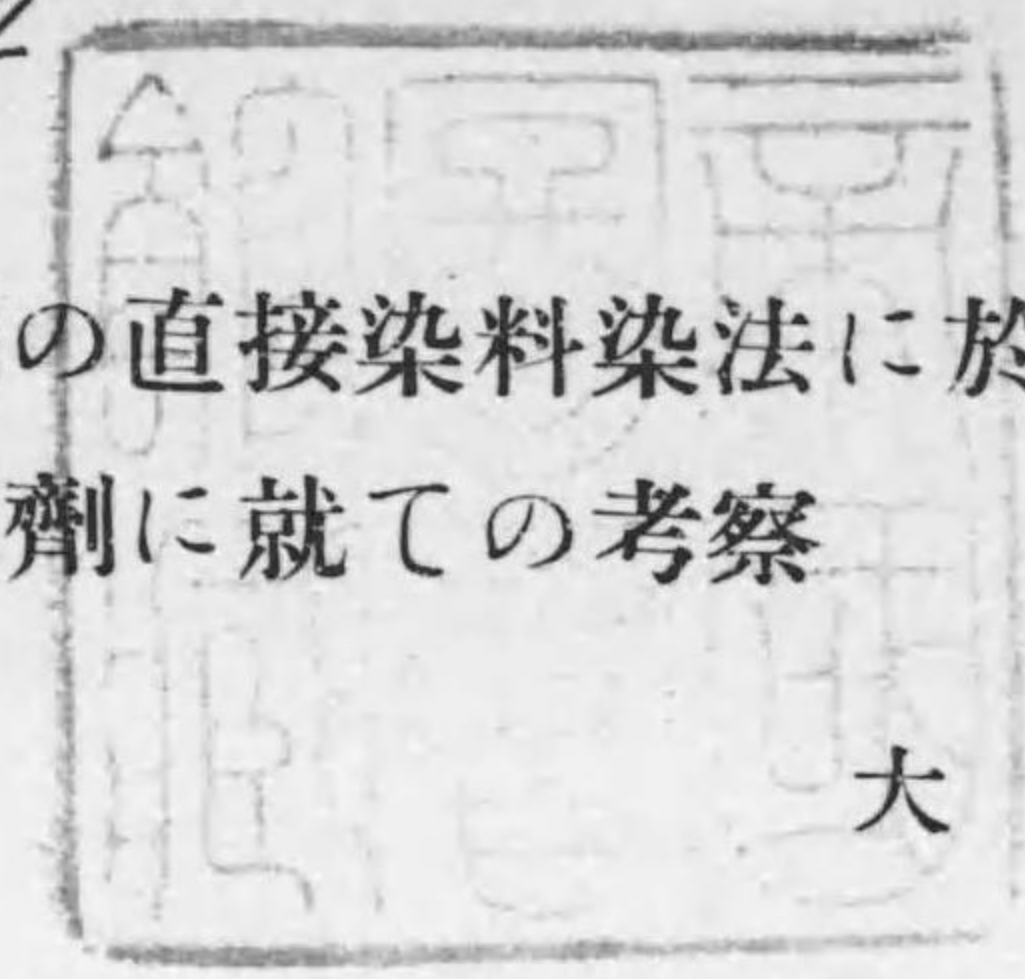
(4) 助剤ノ種類ニ依ル影響..... 18

總括..... 19

14.21-642

絹の直接染料染法に於ける  
助剤に就ての考察

大岩三郎



緒言

色染の理論に關して今日迄幾多の假説あり、曰く化學説、曰く物理説、曰く固溶態説、曰く膠質物反應説、曰く界面吸着説等々。然れども各々色染に關する或種の場合を説明するに足るもの何れも全般を満足に完全に説明し得るものなし、寧ろ色染の如き極めて複雑なる操作を説明するに唯一の理論を以てせんとすることの誤れるを指示せるやに思惟せらる。

一般に纖維類は膠質物にして、殊に天然絹糸は羊毛と同じく蛋白質にして、所謂アンホテライトなることは確認されつゝあり、又染料も或は膠質物たり(本研究に使用せるベンゾパーブリンの如きは膠質物なり)或は半膠質物たり、或は晶質物たり、斯く種々の状態にあるも色染操作中の現象を見るに概して膠質物の示すものと相關聯するもの多々あることは疑を容れざる處なり。

絹は直接染料を以て簡単に染色することを得然かも洗滌、水及び光線に對し相當強き染色を得らるべし、水に對する堅牢度は木綿に於けるよりも強く羊毛の場合と略同程度なり、又酸性染料を以て染色せらるゝものよりも堅牢度大なれども只光澤の點に於て稍劣るの感あり、一般に絹を直接染料を以て染色する時は暗色を呈するの嫌あり。

絹を直接染料を以て染色する場合に其の染色の度合及び速度は種々なる條件に依り支配さるゝも其の中の主なるものを列擧すれば次の如し。

- (1) 染料の水及び絹に對する溶解性即ち絹に對する染料の親和力。
- (2) 染浴の温度。
- (3) 染浴中に添加されし或は絹中に存在する種々の化學藥品。
- (4) 染浴中の染料の濃度。

發行所寄贈本





## (5) 染液量と絹量との関係.

而して一般に絹を直接染料を以て染色する場合に實施されつゝある處方を見る時次の二つの場合あり.

## (イ) ボイルド・オフ・リーカー(精練廢液)又は石鹼液を加へざる場合.

淡色に對しては約5%の硫酸曹達.

濃色に對しては約10%の硫酸曹達を使用し.

操作の初めに少量の醋酸(1—4%)を加ふ.

染液量は被染物の20—25倍を用ふるを通常とす.

染浴は約攝氏50度にて初め漸次上昇して沸騰せしめ此の温度にて約半時間染色を行ふ.

## (ロ) ボイルド・オフ・リカー又は石鹼液を加へたる場合.

淡色に對しては前よりは僅かに酸性にて行ふ.

濃色に對しては酸度を前より高めて行ふを普通とす.

何れにしても初めに染浴が餘り酸性なる時は均一なる染色を得難く又餘り高温の時も亦同様なり.

斯く絹の直接染料染色の際に種々の助劑が使用さるゝも硫酸曹達を使用するは酸性染料及び鹽基性染料染色の場合と使用上の意味を異にし、即ち主として均一なる染色を得んとするにありて寧ろ絹に依る染料の吸着を妨ぐる如く作用す、且又染浴中に於ける染料の溶解度を増加せしむる如く作用するものと思はる. 醋酸は主としてカラー・アシッドを分離せしめ絹との結合力を増大せしむるが如く、又ボイルド・オフ・リカー或は石鹼液の如きは専ら染色物の光澤を良好ならしむるにありと解せらる.

本研究に使用せるベンゾパーブリン染料は酸に對して敏感にして多少黒味を帶ぶるに至る、(一般に赤色の直接染料は此の傾向あり)然して此の染料使用に際しては一般に助劑として磷酸曹達(5%)及び石鹼(5%)を含む染浴にて絹を染色するを原則とせり.

斯くの如く染色に於ける助劑は實に重要な意義を有し之が作用に關しては深く探求し以て其撰擇を誤らざる事を要するや言を俟たざる處なり. 著者は此の點に關し聊か省る處あり芒硝、食鹽、磷酸曹達、炭酸曹達、醋酸、ボイルド・オフ・リカー、デキストリン、ゼラチン等の助劑

を種々の條件の下に於て各單獨にて使用せる場合、及び混合使用せる場合等に於て絹の染色上如何なる影響を有するや研究し、最も合理的なる染色法を指示し當業者に資する處あらんとす.

猶ほ研究に際し種々懇切なる御指導を與へられたる當所技師工學士猪飼博氏に厚く感謝の意を表す.

## 實 驗 之 部

## 〔1〕 染料吸着度試験

## (A) 實 驗 方 法

## (a) 染色實驗方法.

圓筒湯煎に保温装置を施したる恒温湯煎を作製し(温度誤差約0.5°C)染色容器は特に作りたる約300cc.容の丸底フラスコを用ひ、此れに寒暖計、逆流冷却器を附し、一定量(絹試料0.5瓦に對し125cc.を用ふ)の染液を入れ助劑を添加し各一定の温度に達せしめ試料を投入して染色を行ひたり. 本實驗に於ては染料の0.005%液を使用せり.

## (b) 試料の調製.

生絲(縮緬の經糸)を長さ約1c.m.位に截斷し其の10g.に對し1%市販マルセル石鹼液1,000cc.の割合に混合し煮沸すること30分間にして此れを傾斜し更に熱湯を以て數回洗滌し次で更に1%マルセル石鹼液1,000c.c.と共に煮沸すること30分間にして除液し熱湯を以て5回洗滌したる後冷蒸溜水を以て充分洗滌し石鹼を完全に除去したる後に更に脂肪酸の痕跡其の他のアルコール、エーテル可溶物質を除去するために純酒精に浸漬すること3回にして(一夜間宛浸漬)良く絞り更にエーテルを以て洗滌すること酒精の場合の如くし次で濾紙上に擴げ酒精エーテルが完全に放逐さるゝ迄室内清淨なる場所に放置す.

其の水分、灰分を試験せるに次の如し.

第 1 表

水	分	8.18%
灰	分	0.14%



## (c) 染料.

染料は直接木綿染料を使用す 本報に於ては酸に對して比較的鋭敏なる缺點あるも直接木綿染料中の代表的なるベンゾパープリンを用ひたり. 特に Dr. G. Grüber 社 (Leipzig) 製のものを使用したり. 此れを新たに脱水せる鹽化カルシウムを入れたる デシケーター中に貯へ水分含有量を一定ならしめたり.

## (d) 助劑.

各試験に助劑として使用せし藥品は何れもメルク社製のものをを用ひ結晶水を含有せるものは何れも無水物となしたる後使用せり.

## (e) 吸着度試験方法.

本實驗にては各種助劑を添加し絹を染色し, 其の殘存染料を比色法に依り試験し其の吸着度を測定したり.

比色試験法としてはユーブナー及びベンカタラマン氏法に (J. Heubner & K. Venkataramann; J. Soc. Deyer. colourlist, 42, 1926. 110) 準據せり.

即ち前記水分含有量を一定となしたるベンゾパープリンを以て0.005%溶液を作り, 之を原液とし次に標準液としては原液濃度の 0.9 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 に相當する濃度の染料溶液を作り豫めズボスク氏比色計にて實測し以て補正圖表を作製す. 斯くして各染色殘液をズボスク氏比色計にて標準溶液と比較し, 殘存せる染料溶液の濃度を測定し染料の絹吸着度を試験せり.

## (f) 吸着量.

試験結果は何れも無水試料 100g. に依り吸着されし染料の瓦數を以て表はすものとす.

## (g) 標準溶液補正.

比色試験に使用せる標準溶液の補正をなすに次の如し.

即ち原液 (0.005%溶液) を比色計圓筒の右側に標準液 (0.9 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1) を夫々比色計圓筒の左側に採り何れも25m.m.の高さに於て原液と比色し補正數値を測定せり.

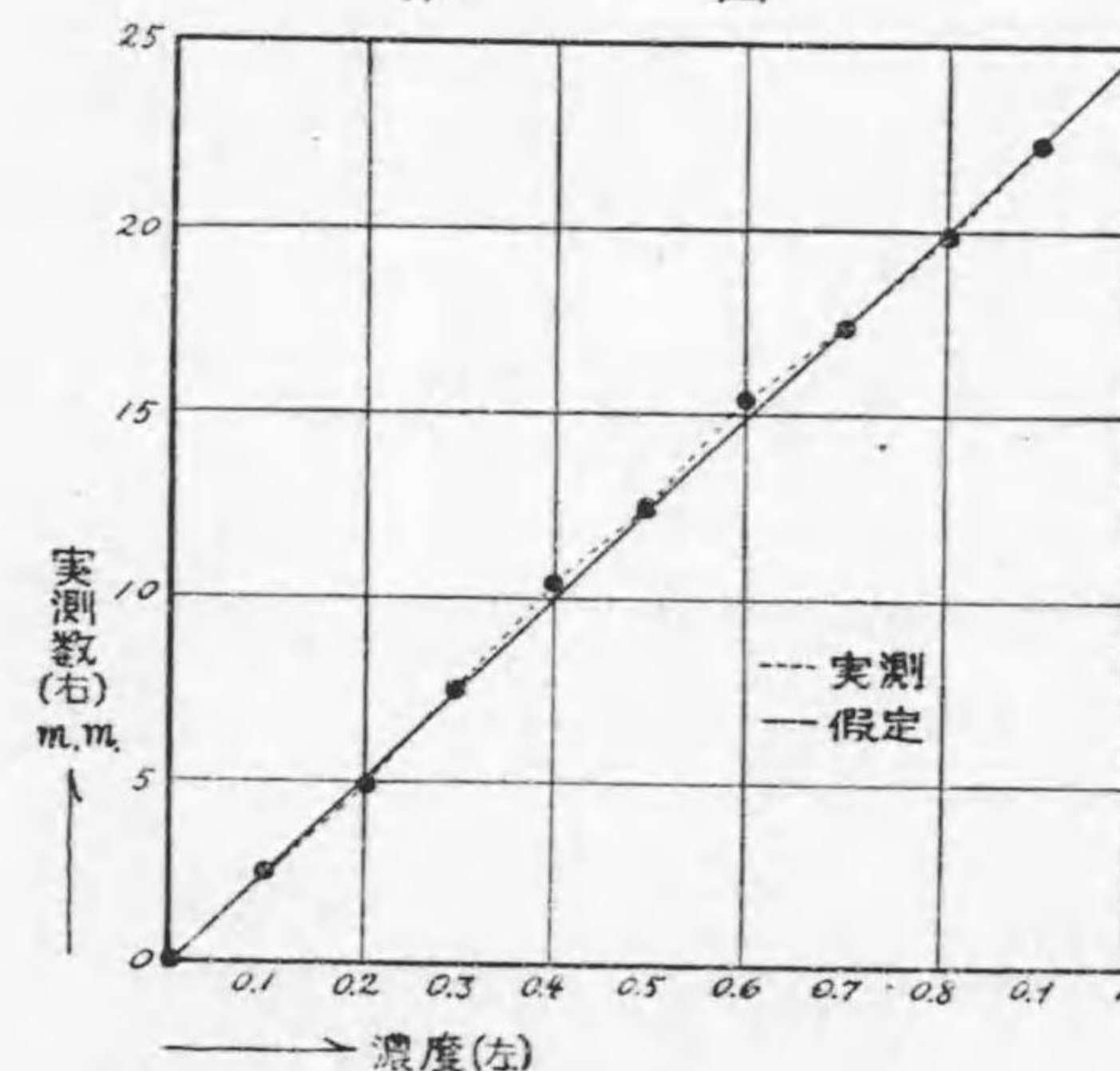
其の結果次の如し.

第 2 表

標準濃度(左) (25m.m.)	測定數值(右) (m.m.)				實測濃度
	I	II	III	IV	
1.0	25.0	25.0	25.0	25.0	1.000
0.9	22.5	22.5	21.5	22.5	0.892
0.8	19.5	20.0	20.5	19.5	0.796
0.7	17.0	17.0	18.0	17.5	0.696
0.6	15.5	15.5	15.0	15.0	0.612
0.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0.500
0.4	10.5	10.0	10.5	10.5	0.416
0.3	7.5	7.5	7.5	7.5	0.300
0.2	4.5	4.5	5.0	5.0	0.196
0.1	2.5	2.5	2.5	2.5	0.100

以上の結果を圖示すれば次の如し.

第 一 圖



(B) 實驗成績

(1) 温度と吸着度との關係.

(i) 助劑を添加せざる場合.



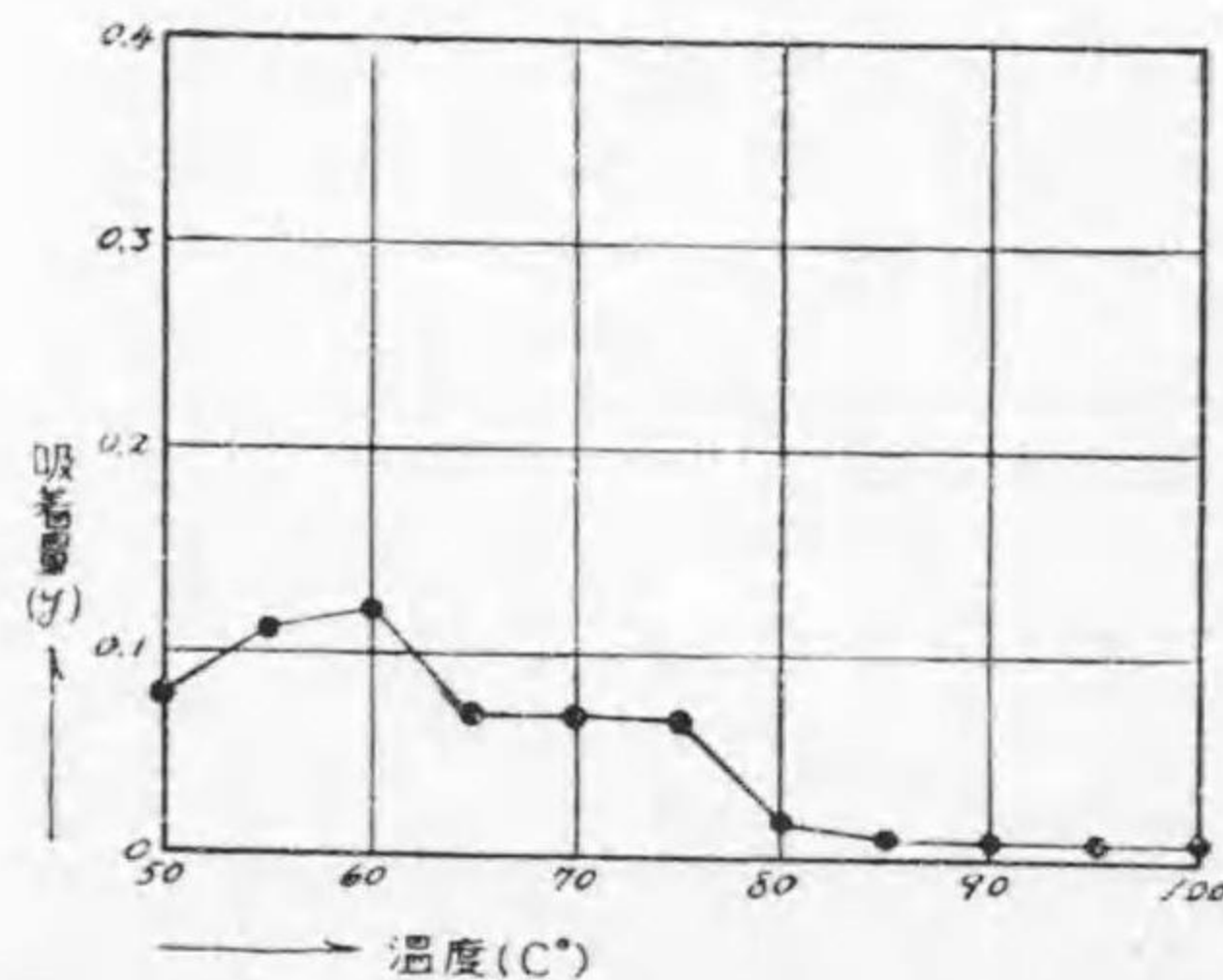
助剤を添加せずして浸漬時間を各々1時間とし温度を夫々50. 55. 60. 65. 70. 75. 80. 85. 90. 95. 100(c°)となしたる場合に付き試験せり.

第 3 表

温度 (c°)	時間 (h)	吸着量 (g)
50	1	0.084
55	〃	0.112
60	〃	0.119
65	〃	0.074
70	〃	0.074
75	〃	0.071
80	〃	0.019
85	〃	0.013
90	〃	0.014
95	〃	0.014
100	〃	0.014

上記の結果を圖示すれば次の如し.

第 二 圖



以上試験結果より見るに助剤を添加せずして染色を行ふ場合に於ては吸着概して良好ならずして、此れを各温度に就て見るに漸次温度の昇るに従ひ吸着量の低下する傾向を示せり、然して最も60°C附近

に於て最良なる結果を得らるゝものゝ如し.

(ii) 助剤を添加したる場合.

各種助剤を添加したる場合に就き試験せり. 即ち次の如し.

濃度を種々に變化せしめて(試料に對して5%. 10%. 15%. 20%. 25%. 宛添加せり) 浸漬時間を何れも1時間宛とし温度を夫々50. 60. 70. 75. 80. 85. 90. 100(c°)の場合に就き吸着試験せる結果次の如し.

(1) 芒 硝

第 4 表

温度 (c°)	助剤添加量 (%)	時間 (h)	吸着量 (g)
50	5	1	0.441
60	〃	〃	0.572
70	〃	〃	0.601
75	〃	〃	0.604
80	〃	〃	0.573
85	〃	〃	0.598
90	〃	〃	0.374
100	〃	〃	0.369

第 6 表

50	15	1	0.477
60	〃	〃	0.680
70	〃	〃	0.740
75	〃	〃	0.740
80	〃	〃	0.752
85	〃	〃	0.831
90	〃	〃	0.453
100	〃	〃	0.461

第 5 表

50	10	1	0.422
60	〃	〃	0.681
70	〃	〃	0.732
75	〃	〃	0.771
80	〃	〃	0.885
85	〃	〃	0.885
90	〃	〃	0.450
100	〃	〃	0.424

第 7 表

50	20	1	0.441
60	〃	〃	0.522
70	〃	〃	0.564
75	〃	〃	0.608
80	〃	〃	0.679
85	〃	〃	0.679
90	〃	〃	0.686
100	〃	〃	0.406



第 8 表

50	25	1	0.567
60	〃	〃	0.621
70	〃	〃	0.839
75	〃	〃	0.820
80	〃	〃	0.819
85	〃	〃	0.782
90	〃	〃	0.766
100	〃	〃	0.649

第 11 表

50	15	1	0.436
60	〃	〃	0.463
70	〃	〃	0.463
75	〃	〃	0.463
80	〃	〃	0.599
85	〃	〃	0.517
90	〃	〃	0.436
100	〃	〃	0.413

(口) 食 鹽

第 9 表

温度 (°C)	助劑添加量 (%)	時間 (h)	吸着量 (g)
50	5	1	0.368
60	〃	〃	0.386
70	〃	〃	0.386
75	〃	〃	0.263
80	〃	〃	0.286
85	〃	〃	0.286
90	〃	〃	0.231
100	〃	〃	0.231

第 12 表

50	20	1	0.599
60	〃	〃	0.517
70	〃	〃	0.572
75	〃	〃	0.572
80	〃	〃	0.644
85	〃	〃	0.572
90	〃	〃	0.517
100	〃	〃	0.504

第 10 表

50	10	1	0.386
60	〃	〃	0.345
70	〃	〃	0.436
75	〃	〃	0.585
80	〃	〃	0.585
85	〃	〃	0.585
90	〃	〃	0.463
100	〃	〃	0.424

第 13 表

50	25	1	0.572
60	〃	〃	0.572
70	〃	〃	0.572
75	〃	〃	0.653
80	〃	〃	0.653
85	〃	〃	0.653
90	〃	〃	0.599
100	〃	〃	0.542

(ハ) 磷酸曹達

第 14 表

温度 (°C)	助劑添加量 (%)	時間 (h)	吸着量 (g)
50	5	1	0.103
60	〃	〃	0.106
70	〃	〃	0.109
75	〃	〃	0.131
80	〃	〃	0.098
85	〃	〃	0.098
90	〃	〃	0.098
100	〃	〃	0.098

第 17 表

50	20	1	0.292
60	〃	〃	0.332
70	〃	〃	0.272
75	〃	〃	0.286
80	〃	〃	0.291
85	〃	〃	0.292
90	〃	〃	0.292
100	〃	〃	0.259

第 15 表

50	10	1	0.188
60	〃	〃	0.188
70	〃	〃	0.188
75	〃	〃	0.188
80	〃	〃	0.194
85	〃	〃	0.196
90	〃	〃	0.139
100	〃	〃	0.138

第 18 表

50	25	1	0.318
60	〃	〃	0.374
70	〃	〃	0.375
75	〃	〃	0.364
80	〃	〃	0.411
85	〃	〃	0.348
90	〃	〃	0.359
100	〃	〃	0.359

第 16 表

50	15	1	0.270
60	〃	〃	0.283
70	〃	〃	0.223
75	〃	〃	0.294
80	〃	〃	0.289
85	〃	〃	0.240(?)
90	〃	〃	0.292
100	〃	〃	0.204

附 記

磷酸, 磷酸第二水素鹽, 磷酸第一水素鹽を添加したる場合の影響に就いては第二報に於て報告すべし.





(一) 炭酸曹達

第 19 表

温度 (°C)	助劑添加量 (%)	時間 (h)	吸着量 (g)
50	5	1	0.103
60	〃	〃	0.103
70	〃	〃	0.106
75	〃	〃	0.098
80	〃	〃	0.131
85	〃	〃	0.145
90	〃	〃	0.100
100	〃	〃	0.132

第 20 表

50	10	1	0.169
60	〃	〃	0.237
70	〃	〃	0.190
75	〃	〃	0.207
80	〃	〃	0.199
85	〃	〃	0.169
90	〃	〃	0.169
100	〃	〃	0.106

第 21 表

50	15	1	0.204
60	〃	〃	0.213
70	〃	〃	0.243
75	〃	〃	0.251
80	〃	〃	0.251
85	〃	〃	0.244
90	〃	〃	0.251
100	〃	〃	0.218

第 22 表

50	20	1	0.095
60	〃	〃	0.286
70	〃	〃	0.286
75	〃	〃	0.286
80	〃	〃	0.449
85	〃	〃	0.384
90	〃	〃	0.286
100	〃	〃	0.248

第 23 表

50	25	1	0.150
60	〃	〃	0.286
70	〃	〃	0.395
75	〃	〃	0.422
90	〃	〃	0.629
85	〃	〃	0.629
90	〃	〃	0.629
100	〃	〃	0.601

(ホ) 醋 酸

第 24 表

温度 (°C)	助劑添加量 (%)	時間 (h)	吸着量 (g)
50	5	1	1.185
60	〃	〃	1.857
70	〃	〃	2.478
75	〃	〃	2.601
80	〃	〃	3.453
85	〃	〃	3.768
90	〃	〃	3.403
100	〃	〃	3.892

第 25 表

50	10	1	1.824
60	〃	〃	2.571
70	〃	〃	2.678
75	〃	〃	2.736
80	〃	〃	3.254
85	〃	〃	3.485
90	〃	〃	2.886(?)
100	〃	〃	4.424

第 27 表

50	20	1	2.454
60	〃	〃	3.174
70	〃	〃	3.947
75	〃	〃	4.314
80	〃	〃	4.574
85	〃	〃	4.438
90	〃	〃	4.507
100	〃	〃	4.616

第 26 表

50	15	1	2.262
60	〃	〃	2.857
70	〃	〃	3.826
75	〃	〃	3.941
80	〃	〃	3.918
85	〃	〃	4.261
90	〃	〃	3.772
100	〃	〃	4.101

第 28 表

50	25	1	2.451
60	〃	〃	3.469
70	〃	〃	3.838
75	〃	〃	3.942
80	〃	〃	4.737
85	〃	〃	4.601
90	〃	〃	4.428
100	〃	〃	—

以上の試験結果より浸漬時間及び助劑の濃度を一定とし温度を變更したる場合を見るに各助劑に就き次の如し。

(イ) 芒 硝

何れの場合も温度の上昇と共に割合急激に増加し、就中70°—85°Cの間に於て最も良好なるを示す。然れども90°C附近及其以上湯度に上昇するに従ひ吸着量の急激に低下する傾向を示す。

(ロ) 食 鹽

試験結果より見るに5%添加の際は助劑を加へざる場合と同様の傾向にありて60°C附近に於て最大の吸着量を示す其他にありては70°C附近迄は割合變化を認めざれども70°C附近より漸次温度の上昇するに従ひ吸着量も急に増加し、80°C附近に於て最高を示し其



以上温度の上昇に従ひ漸次低下する傾向を示せり。

(ハ) 磷酸曹達

各温度何れの場合に於ても略同様の吸着量を示せども概して 80°C 附近の温度に於て比較的良好結果を示す。90°C 以上となれば漸次吸着量低下す。

(ニ) 炭酸曹達

結果より見るに各温度何れの場合も影響少く温度上昇すると共に稍増加する傾向を示し、75°-85°C 附近に於て吸着量最高の點に在るものゝ如し。

(ホ) 醋酸

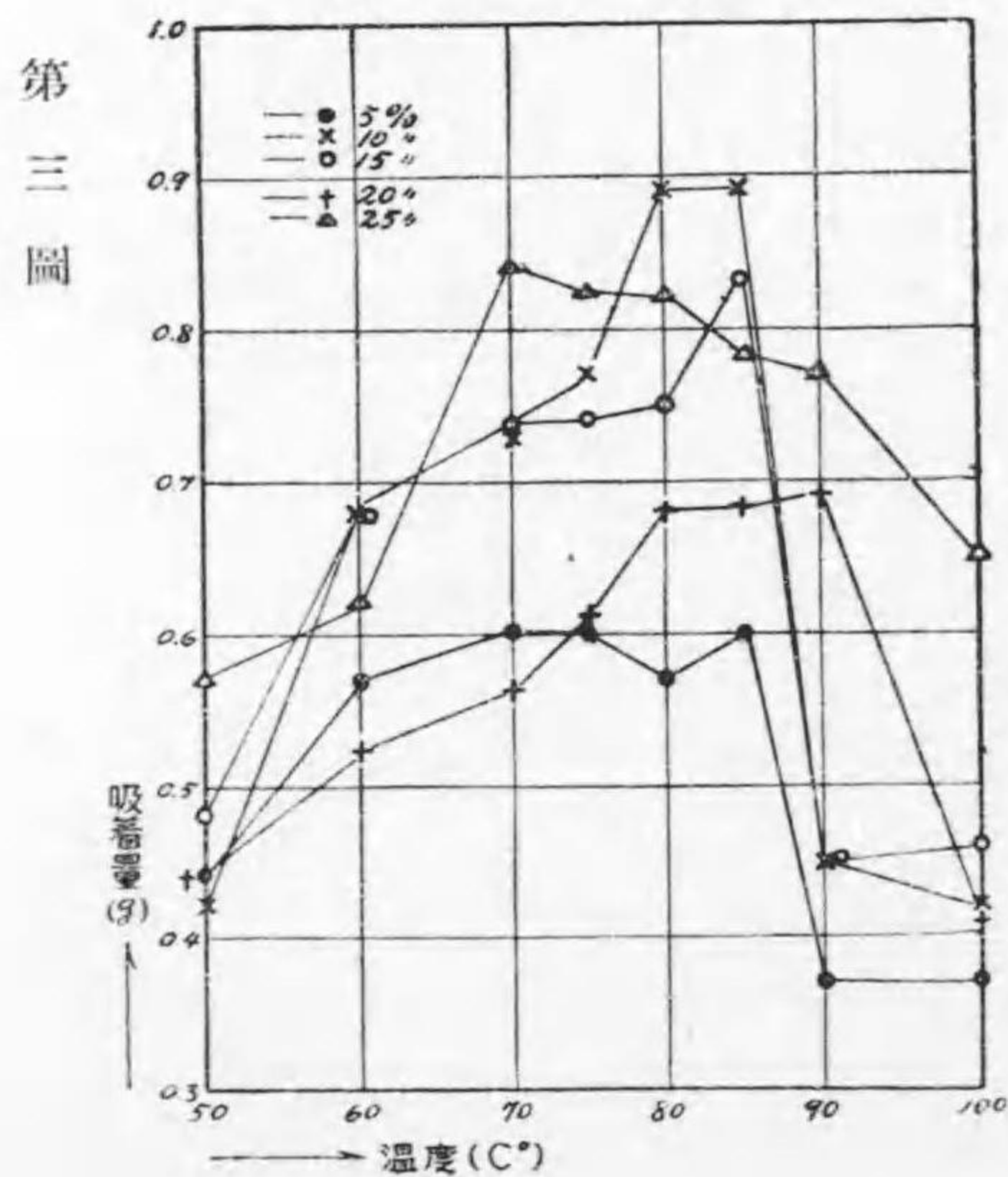
試験結果より見るに吸着極めて良好にして温度の上昇と共に増大し 85°C 附近の温度に於て結果良好なるものゝ如く、90°C 附近に於て一度吸着量の低下し更にそれより温度の上昇するれば再び吸着量良好となる。

以上各助劑に就き試験せる結果を圖示すれば次の如し。

濃度及び浸漬時間を一定として温度を變更したる場合。

濃度の着異に依る比較。

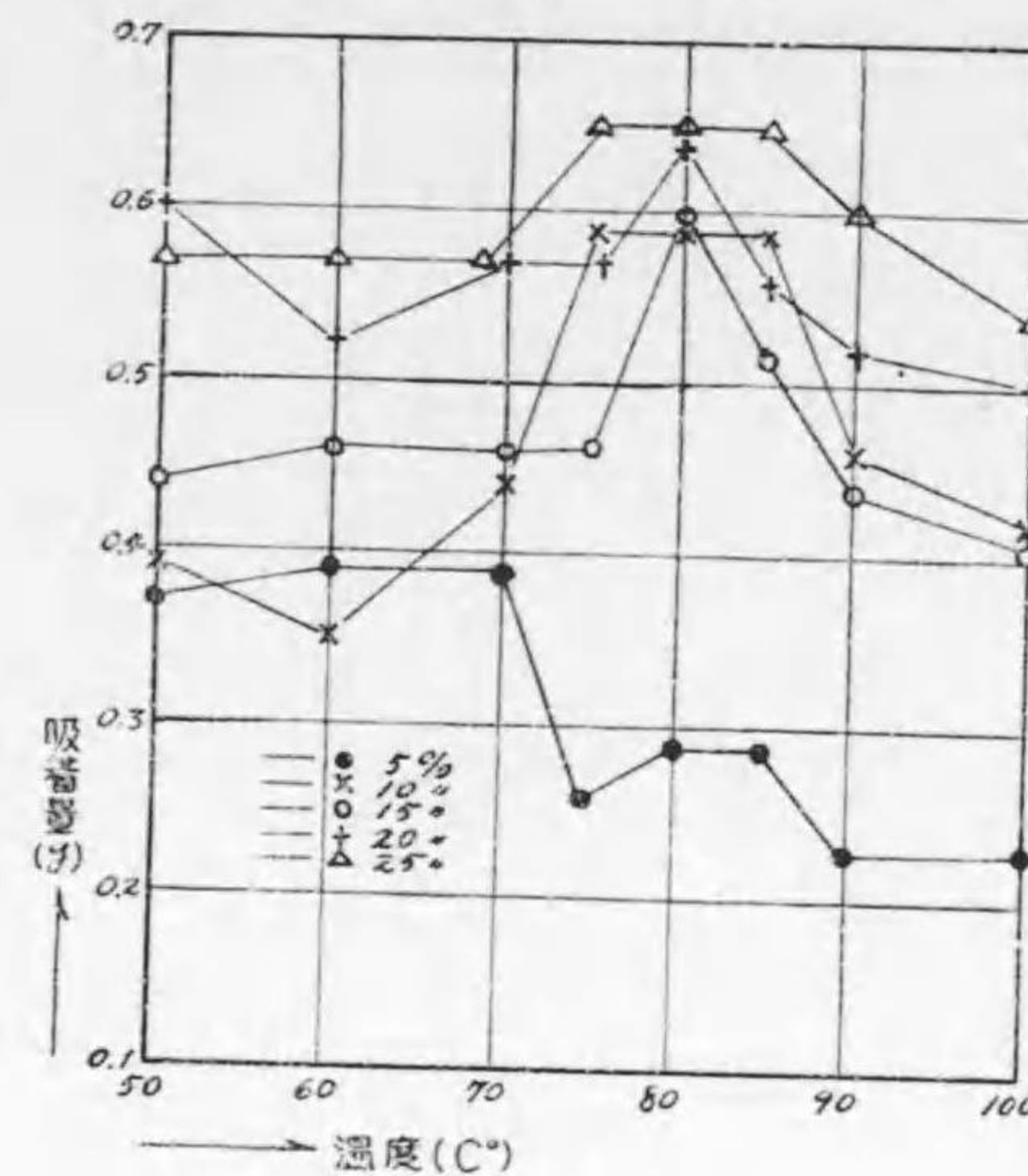
(イ) 芒 硝



第三圖

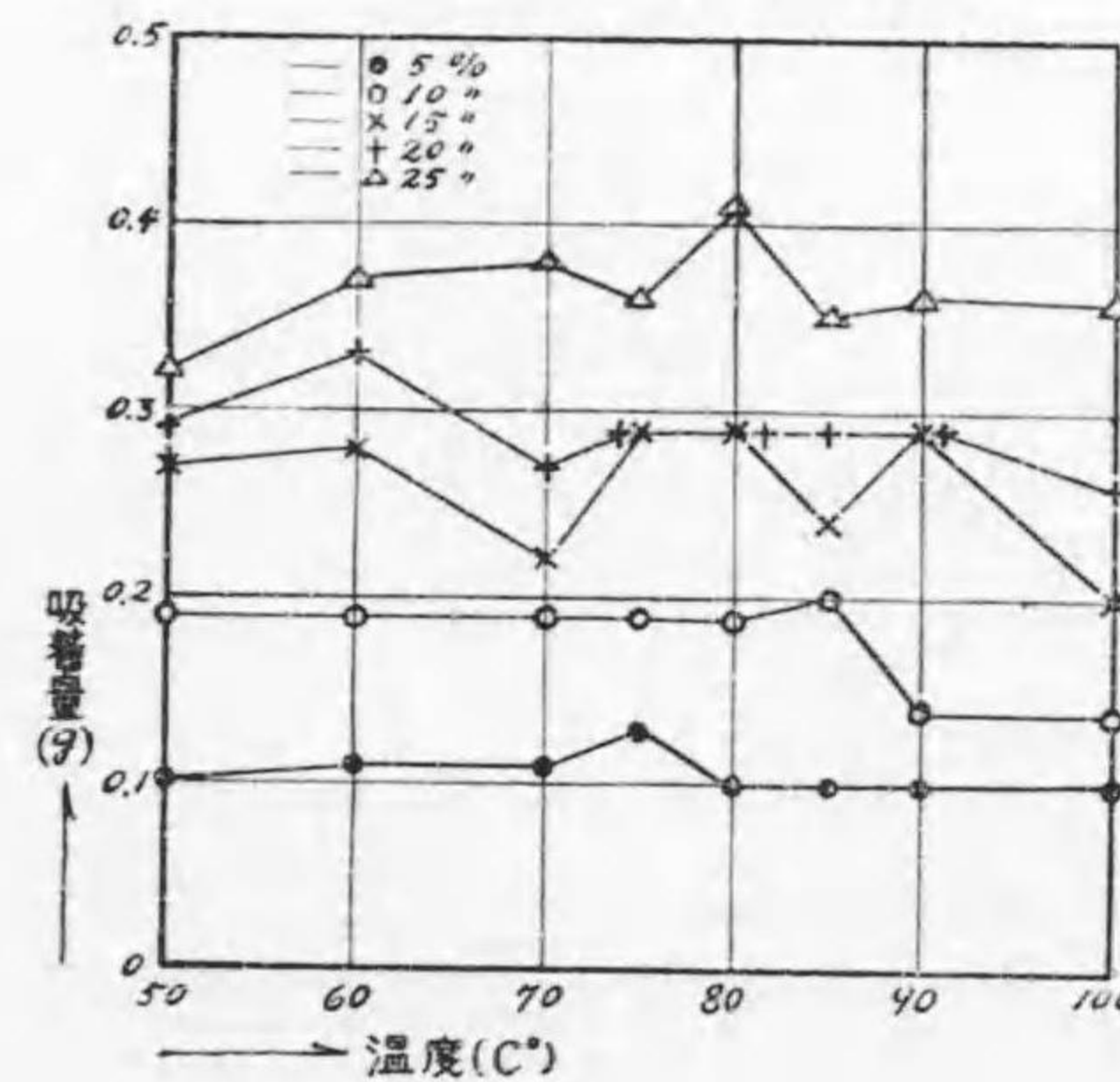
第四圖

(ロ) 食 鹽



第五圖

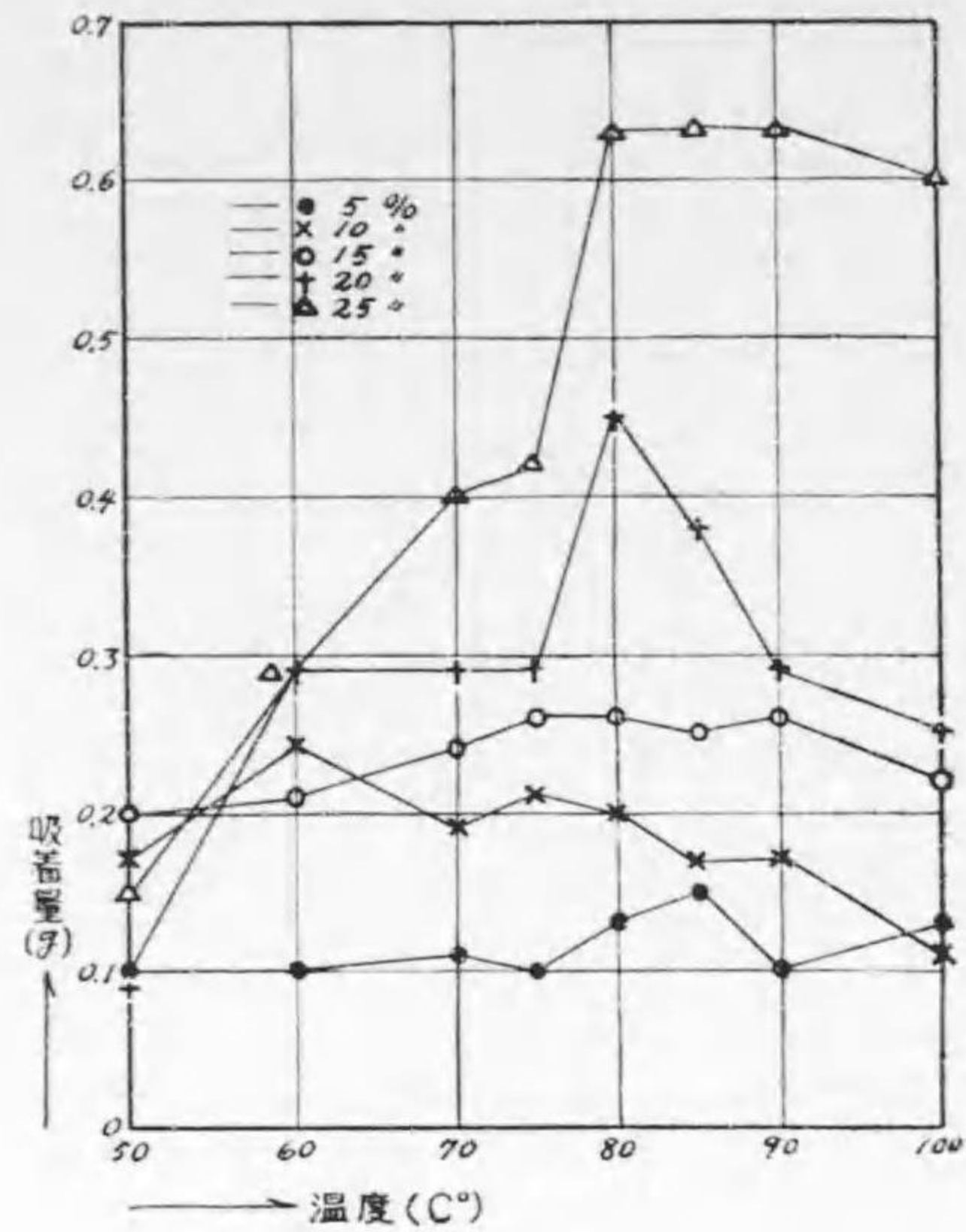
(ハ) 磷酸曹達





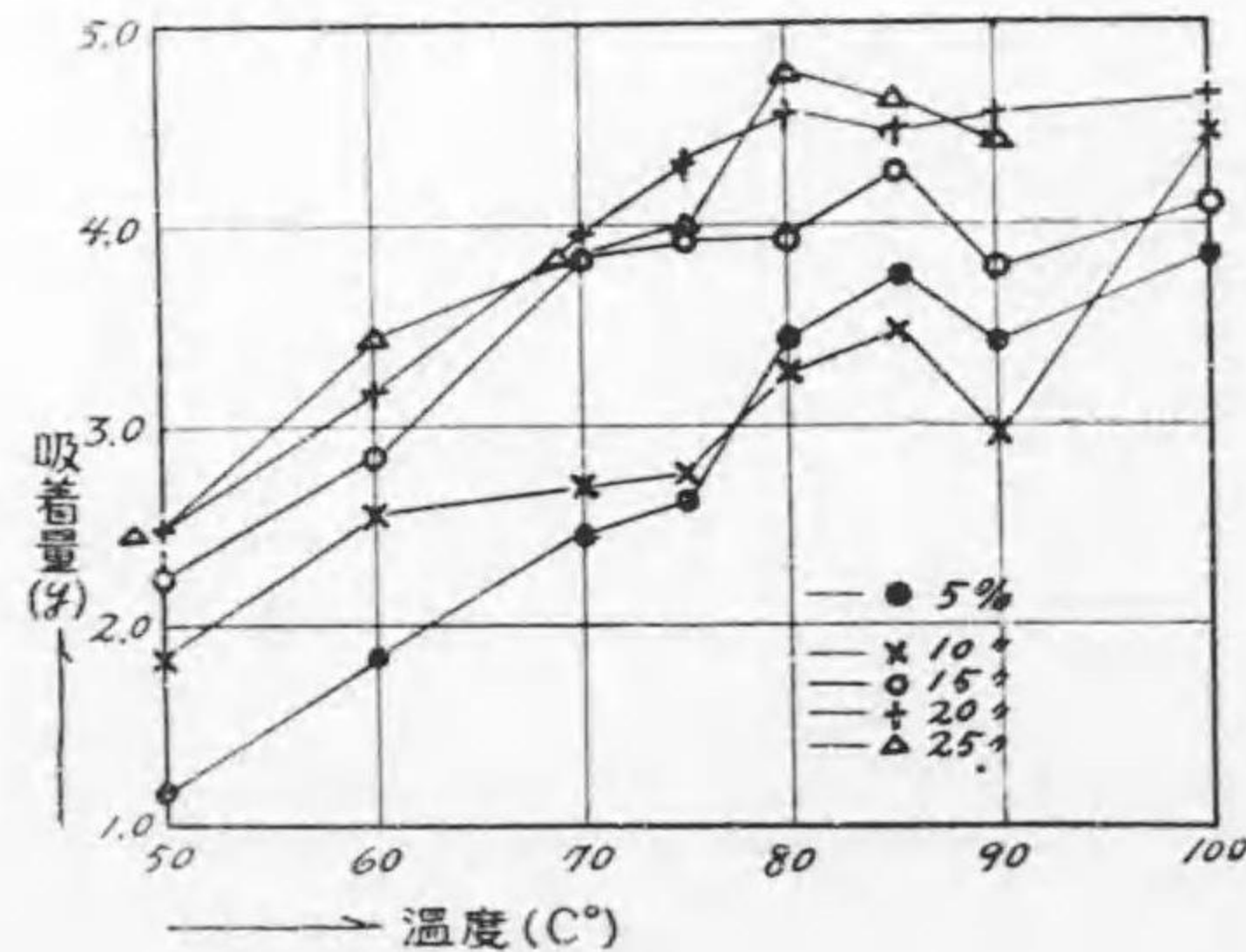
第六圖

(ニ) 炭酸曹達



第七圖

(ホ) 醋酸



(2) 濃度と吸着度との關係.

各助劑の濃度の變化に依る吸着量の變化を求むるに次の如し.

即ち以上の各助劑の試験結果より 温度及び浸漬時間を一定し濃度を夫々5%, 10%, 15%, 20%, 25%, と變更したる場合に付き考察するに次の如し.

(イ) 芒 硝,

濃度10%前後に於て 吸着量最高を示し, 其以上濃度の高まるにつれ漸次低下し20%に於て最小となり 再び濃度の増加と共に増大する傾向に在り.

(ロ) 食 鹽.

各濃度毎に漸次吸着量増加し, 就中10%前後迄は 比較的急激に増し15%附近に於て一時低下し それ以上となれば再び濃度高まるにつれて漸次増加するを示す.

(ハ) 磷酸曹達.

濃度の漸次増すにつれて吸着量は増加するを示す.

(ニ) 炭酸曹達.

各濃度の増加と共に増加する傾向に在り.

(ホ) 醋 酸.

各濃度の増すにつれ漸次吸着量増加する傾向を示す.

然れども濃度20%前後以上濃度の増加に於ては 比較的變化なくして進むものゝ如し.

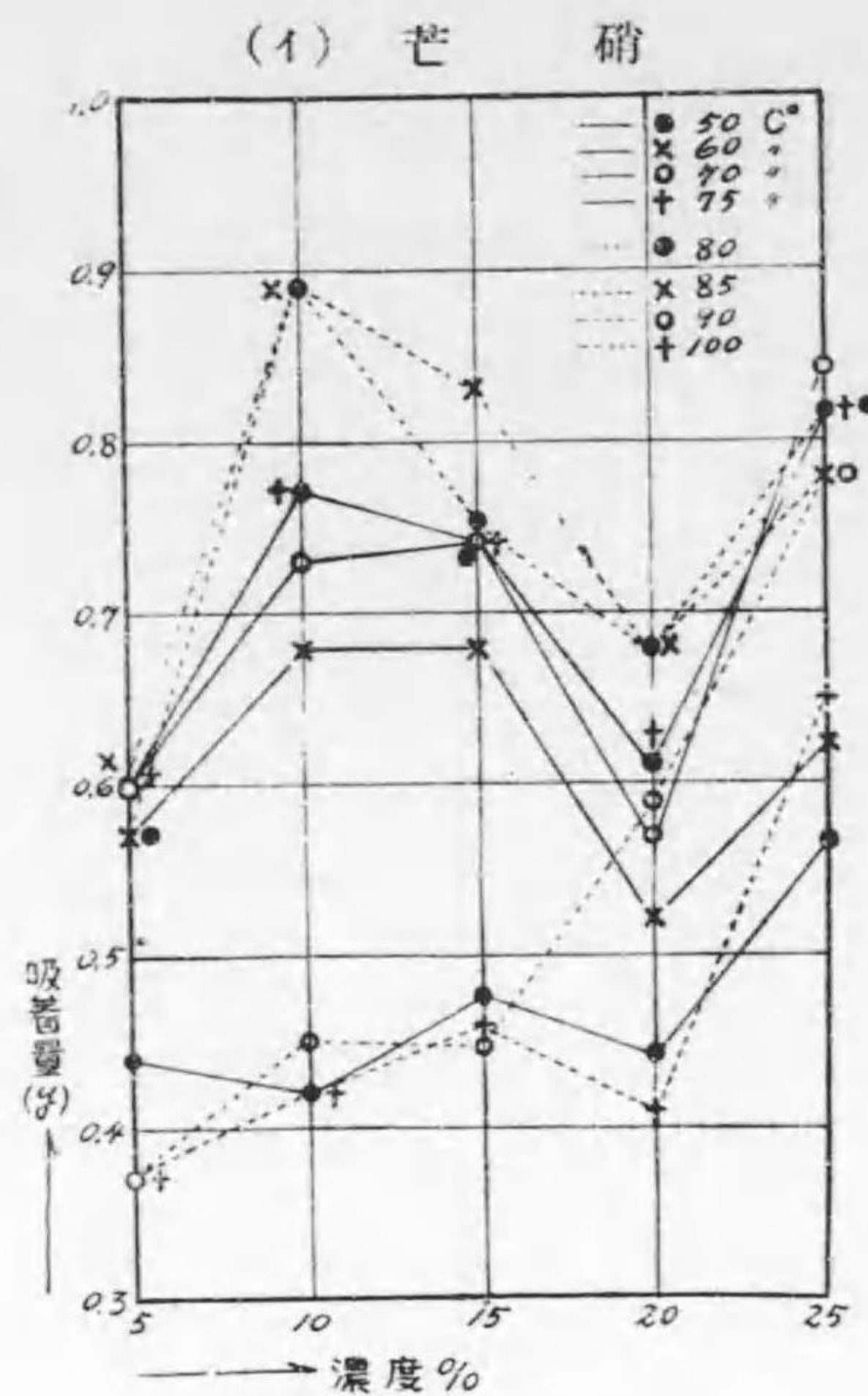
其の關係圖を圖示すれば次の如し.

温度及び浸漬時間を一定として濃度を變更したる場合.

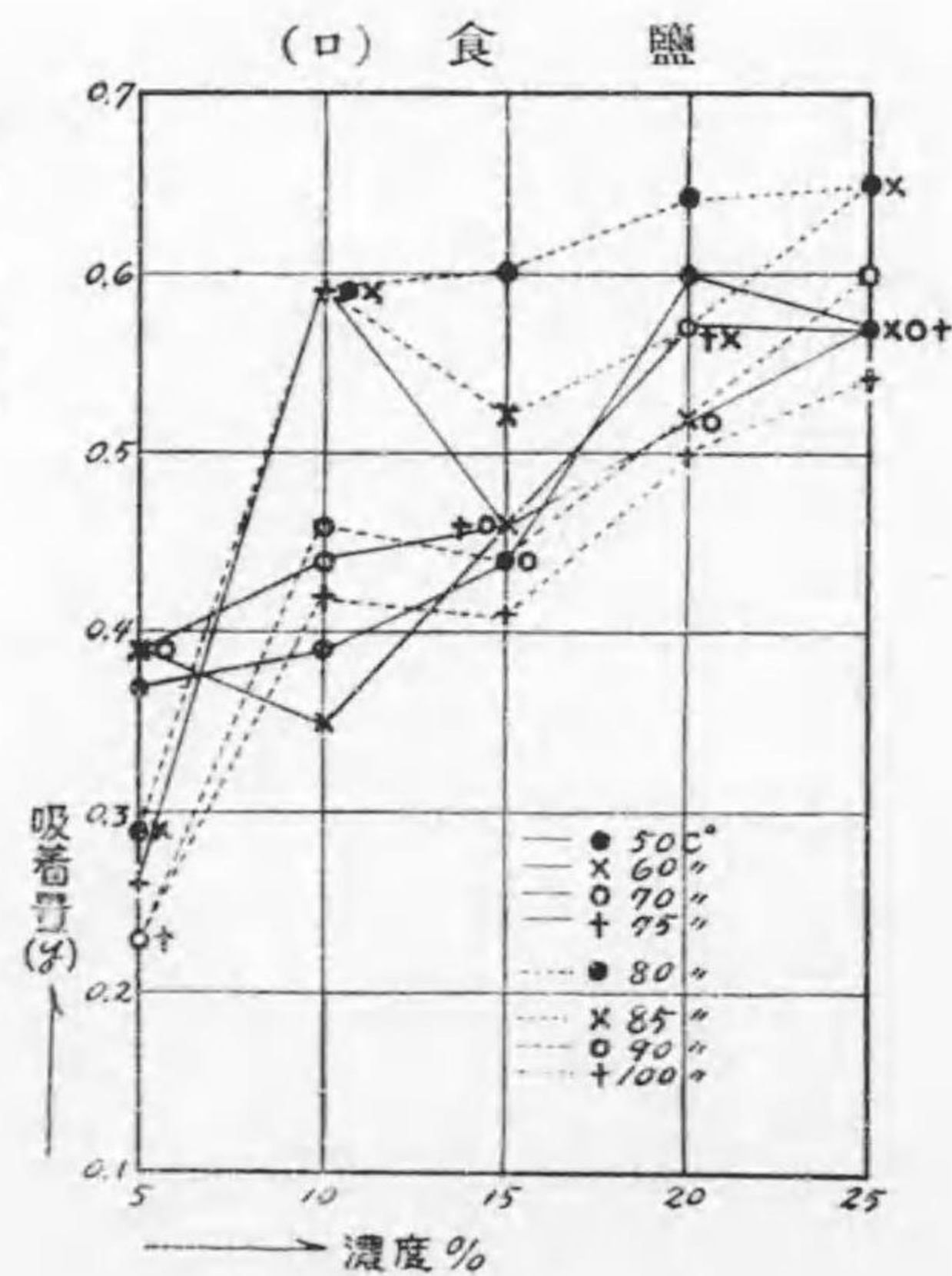
温度の差異に依る比較.



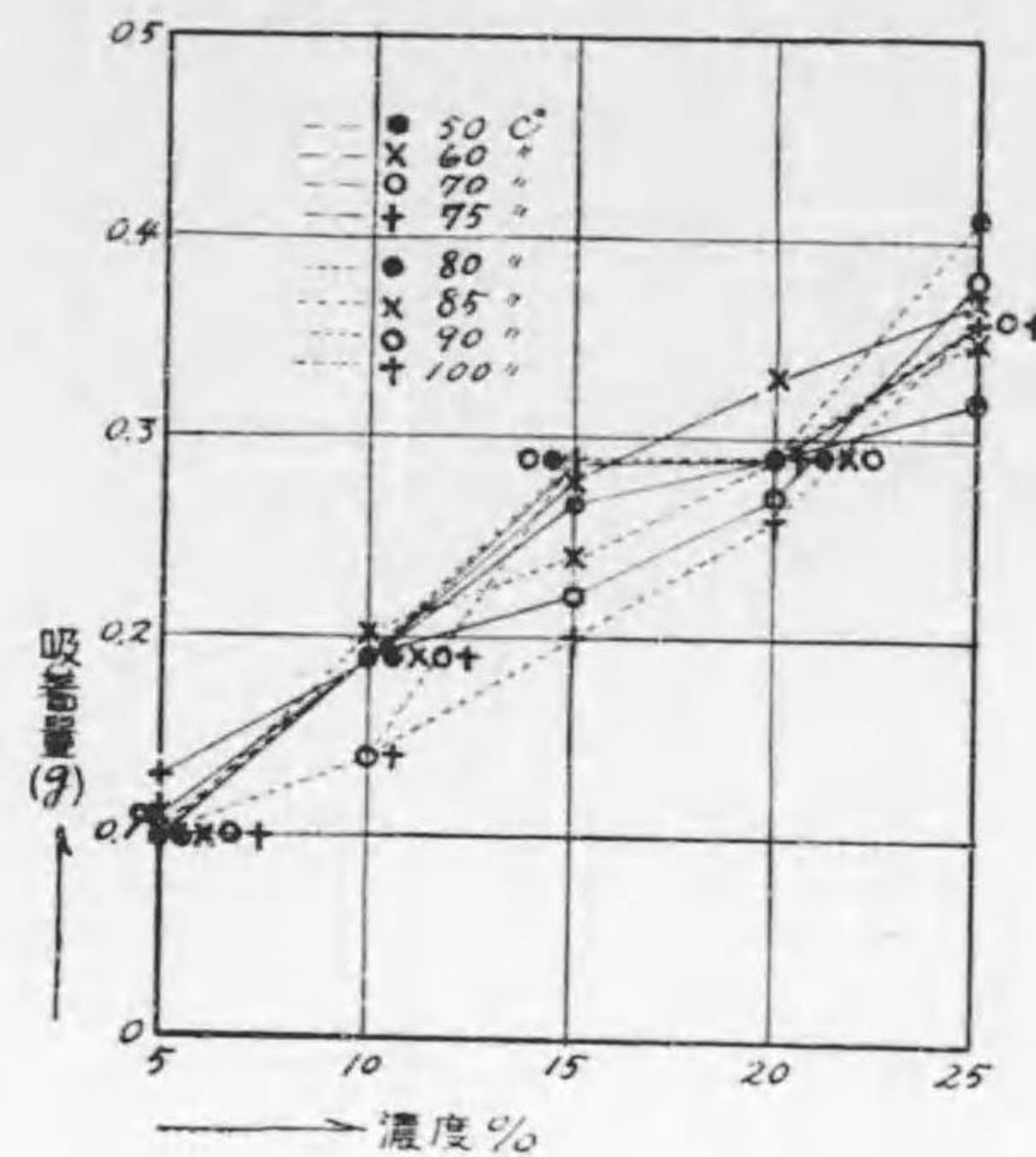
第八圖



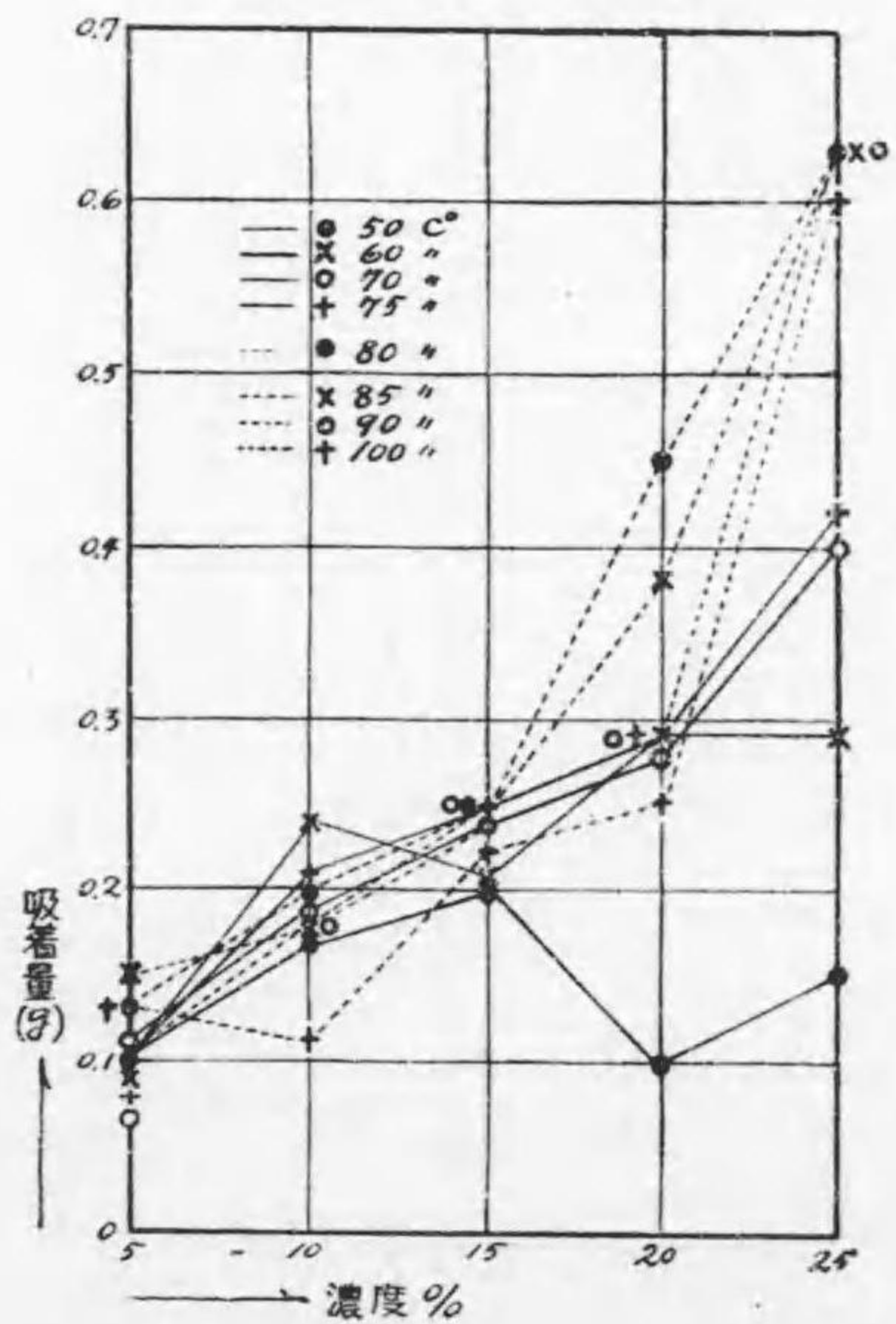
第九圖



第十圖  
(ハ) 磷 酸 曹 達

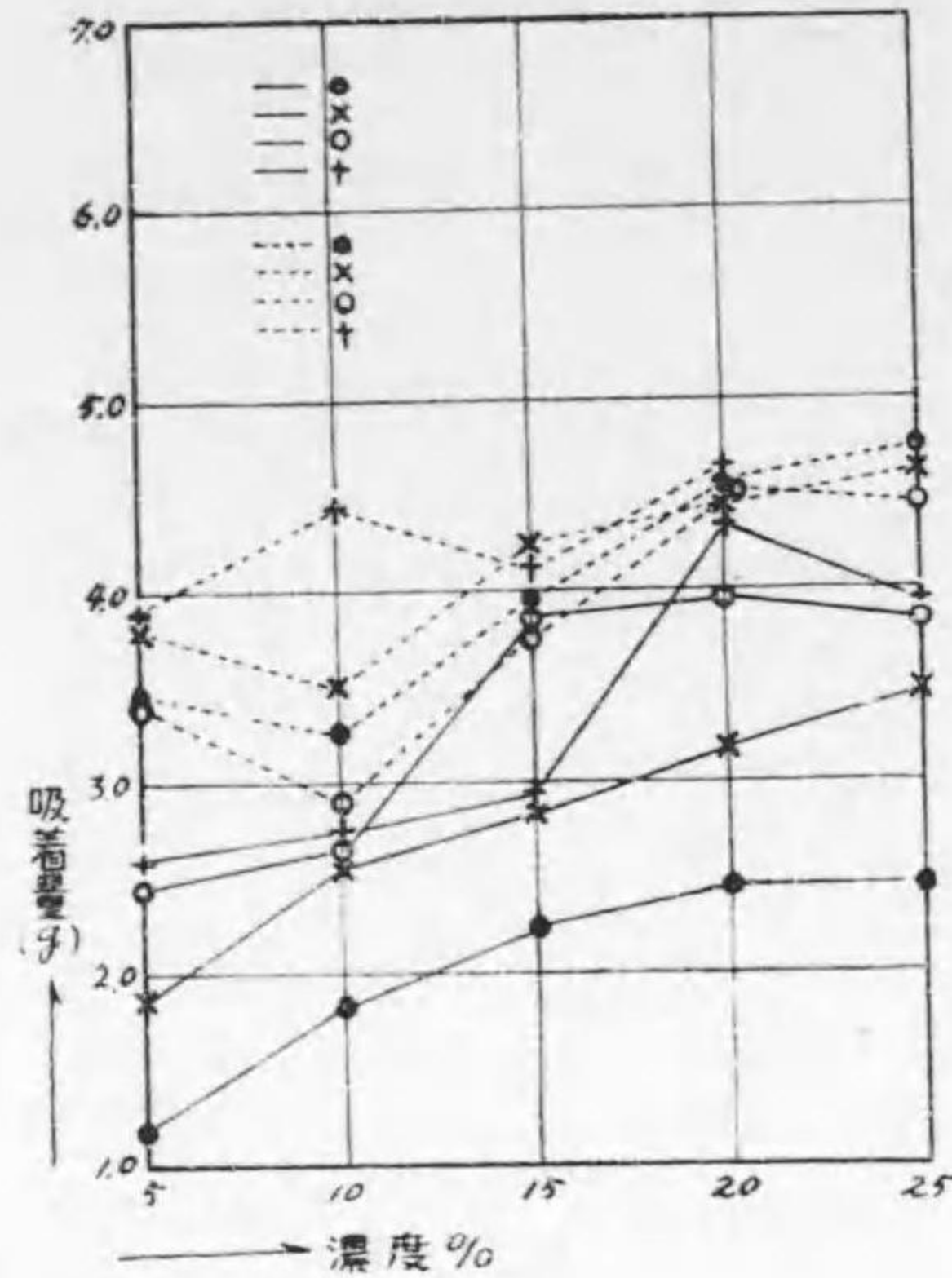


第十一圖  
(ニ) 炭 酸 曹 達





第十二圖  
(ホ) 醋酸



(3) 各種助劑の最適條件

以上試験に依り浸漬時間を各1時間となしたる場合に於ける各種助劑吸着の最適條件を求むるに次の如し。

(イ) 芒硝	温度	濃度	{ 85°C 10%
(ロ) 食鹽	温度	濃度	{ 80°C 25%
(ハ) 磷酸曹達	温度	濃度	{ 80°C 25%
(ニ) 炭酸曹達	温度	濃度	{ 80°C 15%
(ホ) 醋酸	温度	濃度	{ 80°C 25%

(4) 助劑の種類に依る影響

本試験に使用せる各種助劑、芒硝、醋酸、磷酸曹達、食鹽、炭酸曹達を添加して染色を行ひ温度、濃度の變化に依る吸着度の試験を行へるに其添加せる助劑の種類に依り、吸着度にも亦差異あり。實驗に依れ

ば醋酸、芒硝、食鹽、磷酸曹達、炭酸曹達の順位に在り、故に絹の直接染料染法の助劑としては酸性助劑最も優れ、中性鹽之に次ぎ、アルカリ性助劑は影響微弱なる結果を認めたり。

各助劑の最適條件の下に於ける吸着量は次の如し。

吸着量(瓦)		
(イ) 芒硝	0.885	
(ロ) 食鹽	0.653	
(ハ) 磷酸曹達	0.411	
(ニ) 炭酸曹達	0.629	
(ホ) 醋酸	4.737	
(ヘ) 助劑を加へざるもの	0.119	

總括

絹の直接染法に於て各種類の異なる助劑を添加し温度及び濃度の變化に依る吸着度を比較試験せり。

以上の實驗に依り絹の直接染法に於ける助劑(各單獨に使用したるとき)として最適なるものは酸性助劑にして、中性鹽之に次ぎ、アルカリ性助劑は影響少きを認めたり。

以上



14.21

14.21-642



42

終