(昭和31年3月22日受理)

羊毛のパーマメントセットに及ぼす染色の影響

(I) 酸性染料による染色の影響

東京都立大学工学部 岡島三郎・菊池京子
工業化学科

THE EFFECT OF DYEING ON THE PERMANENT SET OF THE WOOL FIBERS. (I) THE EFFECT OF THE ACID DYES

By Saburo Okajima and Kyoko Kikuchi

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Fukazawa-Cho, Setagaya-Ku, Tokyo.)

The effect of dyeing on the permanent set of the wool fibers was examined. Acid Anthrathene Red 3 BL and Brilliant Alizarine Milling Blue G on the market were used. After it was confirmed that the data took the normal distribution in the first approximation, these data were treated stochastically, and the following result was observed: the dyeing had little effect on the set-ability of wool fibers, when the fibers were washed thoroughly after being dyed and set in the water at pH 9.2.

(Received 22. 3. 1956)

1. 緒 言

毛織物の整理工程に crabbing と称する操作があり、水の存在下に加熱して製織時の潜在歪力を解放し、積極的には各繊維を最も好ましい形状にセットしている。古来経験的に羊毛のパーマメントセット性を巧みに利用しているというべきである。この crabbing は未染色布に施すこともあり、染色布に施すこともあるが、後者は crabbing し難いといわれている。換言すれば、染色した羊毛はセットし難いということが工場において経験的にいわれている。

パーマメントセットの機構を Speakman 流¹⁾に考えれば、重要因子として側鎖のアミノ基とシステンの解裂により生じた -SOH または更に変化した -HC=O との架橋結合があげられる。羊毛の酸性染色²⁾は一般の酸と同じように側鎖と酸性染料との化学結合であると広く考えられている。元来パーマメントセットは酸性側では、染色せぬ羊毛でもセットされ難くなることは、今までの実験により知られている³⁾⁴⁾。したがって同様の理由により酸性染料で染色した羊毛もセットされ難くなることが考えられる。しかしその実験的検討は十分でない。すなわち古い Astbury と Dawson⁵⁾ との X 線の研究によれば、染色によりセットされ難くなるとは認められぬが、最近の Elliot と Speakman⁶⁾ との

実験は、セットが著しく妨げられることを示している。

工場における上記経験的事実も Astbury と Dawson の結論より解釈すれば、染色時に用いた硫酸或いは酢酸が洗滌不十分で残っているためと考えられ、Elliot, Speakman の結論よりすれば、もっと本質的な結果といわねばならぬ。残留酸によるものであるならば、もっと除去を完全にすれば改善し得る可能性がある筈である。これらに関する基礎知見を得るために著者等も染色のパーマメントセットに及ぼす影響を調べたので、ここにはそのうち酸性染料の場合について報告する。媒染染料については次報にゆずる。

2. 実 験 法

(a) 試料羊毛 濠毛 IB トップを CCl₄ を用いて Soxhlet 抽出して脱脂したものを、50°C の蒸留水で繰返し洗滌・風乾した。

(b) 染料 酸性染料として Acid Anthrathene Red 3 BL と Brilliant Alizarine Milling Blue G の2種を市販品のまま用いた。以下それぞれ A, B と略称する。A 染料の構造は下記の通りであるが、B 染料は不詳である。

(c) 染色法 羊毛試料 0.2g に対し染浴を50ccとし、50cc 中に羊毛の3及び10%の染料と羊毛の20%の Na_2SO_4 並びに2%の水酢酸とをとかしたものを40～50°Cに加熱した後、羊毛を投入し20～30分で沸騰する様に加熱し、以後1時間煮沸を続けて染料を吸収させた。B染料では3%のほとんど全部が、また5%の場合には約4.5%が羊毛に吸収されていた。いずれの場合にも染色を終った羊毛は温湯で洗滌後、硼砂の緩衝溶液(pH 9.2)に浸漬し、酸を中和した後更に十分洗滌し風乾した。特殊の場合には相当染浴組成を変えたが、それらについては個々の場合に詳述する。

対照試験としては、染料のみを除き他は全く同様に処理した試料を作った。

(d) パーマネントセット 原長 l_0 (約2cm)の試料羊毛を真鍮製の伸長機にとりつけ、水中で40%伸長した後、煮沸水道水中で30分間加熱した後、ゆるめ自由に収縮できる状態で、再び15分間水中で煮沸し、風乾後の長さ l を測定し、パーマネントセットの大きさ P を下式で計算した。煮沸後の水道水のpHは9.2であった。

$$P=10^2 \cdot (l/l_0 - 1)$$

3. 実験結果

実験結果をまとめると、第1表の如く、染色により

第1表 酸性染料で染めた羊毛のパーマネントセット

未処理毛	対照試験	染料A		染料B	
		濃度3%	濃度3%	濃度3%	濃度10%
32.2	31.4	28.8	31.4	30.9	
34.3	31.1	28.9	30.4	31.9	
30.0	32.6	32.9	33.2	30.7	
35.1	32.4	33.4	32.7	29.0	
36.4	30.8	32.3	26.8	33.1	
33.1	30.5	30.1	28.8	30.2	
32.3	31.9	29.8	29.6	29.9	
34.0	30.6	31.2	28.6	27.7	
31.5	34.5	30.7	33.8	27.9	
31.5		32.0	29.7	28.0	
		36.5	26.1	27.7	
		29.8	30.5	30.9	
		29.9	30.2	34.2	
		33.6	31.9		
		34.3			
		33.7			
		30.7			
平均値	33.0	31.8	31.7	30.3	30.2
不偏分散 σ^2	3.70	1.64	4.69	5.09	4.39

大した変化はないが、多少 P が小さくなるように思える。これを推計学的に検討するためには P がどんな分布をしているかを知る必要がある。このために未処理の試料100本を水道水でセットした。その結果は第2表の通りである。

第2表 100回の測定値 P の分布型式
 P の最大値37.7, 最小値27.2

P_c	$P_c - a$	f	$(P_c - a)f$	$(P_c - a)^2 f$	$(P_c - a)^3 f$	$(P_c - a)^4 f$	Σf
27.45	-5	1	-5	25	-125	625	1
28.45	-4	2	-8	32	-128	512	3
29.45	-3	4	-12	36	-108	324	7
30.45	-2	17	-34	68	-136	272	24
31.45	-1	24	-24	24	-24	24	48
32.45	0	25	0	0	0	0	73
33.45	1	17	17	17	17	17	90
34.45	2	8	16	32	64	128	98
35.45	3	1	3	9	27	81	99
36.45	4	0	0	0	0	0	99
37.45	5	1	5	25	125	625	100
計	0	100	-42	268	-288	2608	

$$a = 32.45 \quad \bar{P} = 32.03 \quad S^2 = 2.50 \quad S = 1.56$$

$$a_3 = 10^{-2} \Sigma (P_i - \bar{P})^3 / S^3 = 0.092$$

$$a_4 = 10^{-2} \Sigma (P_i - \bar{P})^4 / S^4 = 4.05$$

注 P_c : P の各組の中心値, $\bar{P}$: P の平均値

f : 繰返し度数

Σf : 累積繰返し度数

S^2 : 分散

S : 標準偏差

a_3 : 歪度

a_4 : 尖度

P の値は理論的には40を越すことはあり得ないが、0あるいは負の値もとる得る筈で、平均値32.03の囲りに正規分布をすることは、一般には考えられぬが、第2表によると P の最大、最小値は37.7と27.2とであり、この種の実験としては比較的狭い範囲に分布している。これから求めた歪度は0.092で、尖度は4.05であり、正規分布のそれぞれの理論値の0及び3に近く、またFig. 1.に示すヒストグラムより見ても近似的に正規分布をすることを考えてよいようである。

よって第1表のデータも正規分布をしていると仮定して推計処理する。平均値の異なっているような未処理毛、対照試験、染料Bの10%染色毛の場合をそれぞれ1, 2及び3と区別して不偏分散 σ^2 を表わすと、 σ_1^2/σ_2^2 、 σ_3^2/σ_1^2 及び σ_3^2/σ_2^2 はそれぞれ2.26, 1.19, 及び2.68で、危険率5%のF分布表の値はそれぞれ3.4, 3.1, 及び

Fig. 1.

3.3であるから、いずれの間にも分散は5%水準で有意の差があるとは認められぬ。平均値の間には危険率5%で未処理毛と染料Bで染めた試料間に有意差を認め得るだけで、他のいずれの間にも差があるとは認められぬ。

以上結局酸性染料で染色しても、パーマメントセットには認められるほどの影響はなく、相当に濃染色の場合に極くわずかにセット性の低下が認められるに過ぎぬ。ただしここに注意すべきことは、パーマメントセットする際に水のpHが9.2であると、相当に染着染料が羊毛より脱落する現象である。しかし非常に濃く染色してほとんど褪色が認められぬ場合でもPの低下はこの程度であることは後述の通りである。

4. Speakmanの結果との比較

Speakmanは本実験と類似の実験を行い、染色した羊毛はもとより、染料のみを除いた浴で処理した対照試験でも、未処理毛に比しセットされ難くなることを示している。しかもその差は相当大きいことは第3表に示した通りである。しかるに著者等の結果は上記の如く、差は認めるが微々たるものである。この原因は、結局セットする時の水のpHの差に帰因すると考えられる。すなわちSpeakmanは水（恐らく蒸溜水）を用い、著者等は水道水を用い、そのpHは9.2であった処に原因があるのであろう。

これを確かめるために、未処理毛及び、0.2gの羊毛

をそれぞれ50ccの水に羊毛の66%の NH_4Cl 及び10%の酢酸（これらの濃度はSpeakmanの染色条件と等しくした）をとかしたもので、染色時と同じように処理したものを煮沸水道水でセットすると第3表にSpeakmanの結果と対比して示したようになり、煮沸水道水中でセットすれば、染色毛でもよくセットされることを示している。もちろん両試験に用いた原毛は違っているが、原毛の差異の影響はこんなに大きくない。

第3表 Speakmanの実験との対比試験

未 処 理 毛		対 照 試 験				
		塩化アンモン浴		酢 酸 浴		
Speakman	著者等	Speakman	著者等	Speakman	著者等	
17.6	32.2	5.9	31.6	-0.7	29.4	
17.0	34.3	5.8	29.8	-0.6	31.4	
15.2	30.0	5.4	28.6	-1.5	29.8	
18.2	35.1	8.4	29.5	-0.4	30.4	
16.7	36.4	6.2	31.2	-0.4		
16.4	33.1			-1.3		
	32.3					
	34.0					
	31.5					
	31.5					
平均値	16.9	33.0	6.3	30.1	-0.8	30.3

またSpeakmanの実験に準じて、前実験に用いたB染料と酢酸とをそれぞれ羊毛の50%と10%とを含む染浴、並びに同染料の66%と NH_4Cl 66%を含む染浴とで染色したものとをそれぞれ2分し、一部はSpeakmanの実験のように流水で1晩洗い(a)、他半は従前同様硼砂溶液で処理した(b)。この(a)、(b)を煮沸水道水でセットした結果は第4表の通りであった。

第4表 濃染色羊毛のパーマメントセット(B染料)

染浴成分	染料 50 %, 酢酸 10 %		染料 66 %, NH_4Cl 66 %	
	流水洗滌	硼砂処理	流水洗滌	硼砂処理
P %	30.6	31.7	29.0	29.0

今回は非常に濃染色のためにセットにより褪色がほとんど判らぬ程度であったが、やはりセットはよくかかっている。また流水で洗滌しても、硼砂処理しても結果には差がない。酢酸浴で対照試験した毛も、煮沸水道水でよくセットされるが、脱塩水でセットした結

果は、流水洗滌のものの P は 1.7 % であり、礫砂処理のものは -2.2 % であった。用水の pH が 8 以下になると急にセッティングがかなり難くなることは、著者の既に報告した処ともよく一致している¹⁷⁾。

5. 総 括

以上を総合すると少くとも酸性染料で染色した毛は、十分に脱酸して pH 9.2 でセッティングすれば十分にセッティングされ、染色処理による影響はあるが、極めて軽微であると思われる。pH 9.2 でセッティングする時、ある程度染料の脱落は認められるが、そのためにセッティングされる訳ではない。この軽微な影響も染料分子の造塩結合によるものか、あるいは染色時の酸処理により誘起された影響であるかはわからない。

附 記

本研究は文部省科学試験研究費により行った。実験遂行中、日本毛織株式会社より研究費並びに試料を与えられ、且つ種々御援助を頂いた。また染料について東京工大関戸実助教授より種々御教示を得た。記して深謝の意を表す。

なお本報の一部は昭和 30 年 10 月桐生における繊維に関する臨時大会（繊維学会）にて発表した。

文 献

- 1) J. B. Speakman; *J. Soc. Dyers & Col.*, 52, 340 (1936) 以後 P. Alexander; "WOOL Its Chemistry and Physics" p. 68 (London, 1954)
- 2) T. Vickerstaff; "The Physical Chemistry of Dyeing" p. 378 (1954)
- 3) S. Blackburn and H. Lindley; *J. Soc. Dyers & Col.*, 64, 305 (1948)
- 4) 岡島三郎; 繊維誌, 6, 330 (昭 25)
- 5) W. T. Astbury and J.A.T. Dawson; *J. Soc. Dyers & Col.*, 54, 6 (1938)
- 6) G. H. Elliot and J. B. Speakman; *ibid.*, 59, 124 (1943)
- 7) 岡島三郎; 繊維誌, 6, 460 (昭 25)

大 野 一 郎 著

本書は、毛紡に携わる人々が毛糸・毛織物の特性を損うことなく、如何なる方法で混紡したらよいかを平易に解説し、これに伴って発達した新機械を紹介したもので、製造面から混紡技術を詳説した、斯界関係書中에서도類のない労作である。

A 5 判 192 頁 ¥ 400

毛糸紡績汎論

浸

佐 藤 吉 彦 著

天然繊維や化学繊維はもちろん、皮革、紙その他の染色法および各種繊維の鑑別法、染料の試験法、評価法等にいたるまで、その基礎理論を懇切に解明しつつ実際的な技術指導を行うものである。特に戦後の染色新製品の紹介には十分な努力が払われている。

A 5 判 412 頁 ¥ 650

染

空 気 調 和 ハ ン ド ブ ッ ク

井上宇市著 B 6 判 284 頁 ¥ 450

化 学 繊 維

岡、宗像、和田野著 A 5 判 500 頁 ¥ 1000

理 科 年 表 32 年 版

東京天文台編 A 6 判 720 頁 ¥ 280

丸 善

東京・日本橋・振替東京 5 番