

野蚕絹フィブロインに対する染料の吸着挙動

麓 泉, 岡本佳子

(武庫川女子大学家政学部被服学科)

Adsorption Behavior of Dyes for Wild Silk Fibroins

Izumi Fumoto and Yoshiko Okamoto

Department of Textiles and Clothing Sciences, Faculty of Home Economics,

Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663, Japan

Adsorption behavior of Acid dyes and Myricitrin for wild silk fibroins (*Antheraea yamamai*, *Antheraea pernyi*, mated species of them, and *Philosamia cynthia ricini*) were examined in comparison with *Bombix mori* silk fibroin.

On the wild silk fibroins, it is clear that amount of saturated adsorption or equilibrium uptake of Orange II as a model of anionic dye are much larger than those on *Bombix mori*, but Acid Red 85 including non-polar dyeability are almost equal at the amount. Therefore, it appears to be that the number of cationic sites due to dissociated amino groups of side chains of basic amino acids in the wild silk fibroins should be much more than those for *Bombix mori*. Otherwise, diffusion coefficient of Orange II in the wild silk fibroins except *Philosamia* fibroin are much smaller than those for *Bombix mori*, and then it might cause little uptake of acid dyes within regular time of practical dyeing.

The adsorption isotherms of myricitrin as a nonionic dye show partition state between the dyebath and the all fibroins, but both the standard heat and the standard entropy of adsorption for the *Antheraea* fibroins would be slightly affected by rather polar action due to dissociated amino groups of basic amino acids in them.

緒言

近年、衣料品における絹の特性が見直される傾向にあり、消費量が回復してきているといわれるが、それと共に一般の家蚕絹とは異なった差別的特性を加味している野蚕絹が消費者および蚕糸業界において注目されており、その生産は山林地域産業の振興にも役立つとされている。そこで、野蚕糸の染色特性について基礎的な実験を行い、家蚕糸との比較において考察を試みたところ若干の興味ある結果を得たのでここに報告する。

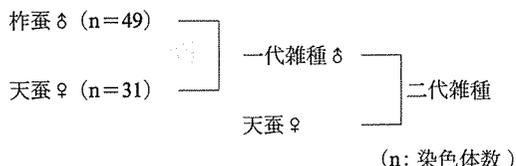
試料

野蚕糸の種類は天蚕 (*Antheraea yamamai*)、柞蚕 (*Antheraea pernyi*)、エリ蚕 (*Philosamia cyn-*

thiaricini) からの蚕糸、および天蚕-柞蚕の交配種による蚕糸とした。飼育において与えられた食葉は、天蚕、柞蚕およびその交配種はクヌギ、エリ蚕はヒマである。

天蚕糸には山陰野蚕研究所(倉吉市)から提供された生糸、柞蚕糸には丹後生糸KK(京都市)提供の中国産生糸、エリ蚕糸には名古屋大理学部で遺伝学実験用に飼育されたエリ蚕による繭をそれぞれ用いた。

天蚕-柞蚕の交配種からの蚕糸については、信州大繊維学部において天蚕品種改良のためにおこなわれた研究の実験過程において、次に示すような天蚕と野蚕の二代雑種の蚕卵が得られていたので、著者の一人、麓がその蚕卵から自家飼育して取得した繭を使用した。なお、この二代雑種は明らかに天蚕優勢種である。



これら野蚕糸と染色性を比較するために用いた家蚕 (*Bombix mori*) 蚕糸は、本邦産の非特定品種の生糸を用いた。

これら野蚕、家蚕の生糸を利用する場合は、マルセル石鹼 3 g / l と、無水炭酸ナトリウム 2 g / l の浴で、浴比 1:70、90℃ 以上で 2 時間精練したのち、同浴比の 80℃ の熱水で 5 分間の洗浄を 4 回繰り返し、冷水で 4 回洗浄してセリシンを除いたフィブロイン糸とした。

なお、繭を利用する場合、野蚕繭には蛹化直前に排泄される液に含まれる多量の Ca 塩が付着しており、上記の精練浴をそのまま用いるとカルシウム石鹼が生成して付着するので、エチレンジアミン酢酸 4 ナトリウム 0.5 g / l を加えて金属石鹼の生成を抑えた煮繭浴とし、煮繭後の熱水洗浄にもそれを少量加える方法によってフィブロイン糸を得た。

染 料

イオン型染料のモデルとしては非ミーリング型で、1 塩基性色素酸塩の Orange II と、ミーリング型で 2 塩基性色素酸塩である C.I. Acid Red 85 を用いた。非イオン型のモデル染料としては、植物色素のミリシトリンを用いた。

1. Orange II および C.I. Acid Red 85

Orange II は市販試薬品、C.I. Acid Red 85 (以下 Red 85 と略称) は Suminol Red PG (住友化学 K. K 製) を用い、いずれも水から再結晶を繰り返して純品に近いと思われるものを使用した。これらを染料酸として用いる場合は、アンバーライト IRA-410 でイオン交換をおこなった。

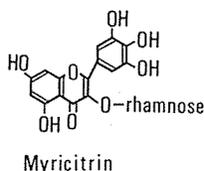
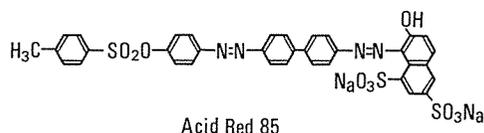
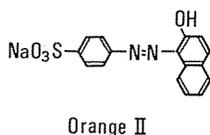
2. ミリシトリン

ミリシトリンはミリセチンのラムノシドで、ヤマモモの樹皮の乾燥物から抽出され、再結晶法で精製されたもの*を用いた。

実験方法

1. 吸着速度測定実験¹⁾

細いガラスカラム (内径 3 mm) を試料セルとする。これに、10~30 mg の試料を充填し、このセミミクロ繊維集合体に対して、濃度一定の染料原液を一方向か



ら連続して送入すると、無限浴染色がおこなわれるが、染料が試料に吸着されるために、一時的に試料セル内で原液との濃度差が生じる。その状態でセルの出口に押し出された液を連続的に測色記録できるようにした装置を用いた。この濃度差はその時間における吸着量の微分値であり、時間の経過と共に逡減するが、開始時間からの積分値をもってその時間における染料の吸着量とした。このようにして求めた各時間の吸着量から、Hill の拡散速度式²⁾を用いて平衡吸着量の推定値、および拡散係数を算定した。実際の算定には沢沢³⁾が Hill の拡散速度式から導いている近似式を用い、非線形最小自乗法を利用した。なお、この測定方法によると平衡吸着量の推定値はセル内の試料重量が変化しても同じ値が得られるのであるが、拡散係数の値は試料重量に対し直線的な減少を示し、見かけ上の値となっているため、試料重量を変えて数点測定し、試料重量ゼロの外挿値をもって拡散係数とした。

2. 等温平衡吸着実験

常法によった。すなわち、種々の濃度において恒温槽中で染色が平衡に達するまで染色し、繊維内染料濃度および染浴内染料濃度を測定した。酸性染料、またはその染料酸で染めた場合の繊維内染料濃度は、染色フィブロインを 18N-H₂SO₄ に溶解した後、吸光度の測定によった。また、イオン吸着の解析に対応するため、残浴の水素イオン濃度も測定した。

ミリシトリンの場合の染浴は、酢酸-酢酸ナトリウム系の緩衝液によって pH4.1 に調整し、平衡吸着後の繊維内染料濃度の測定は、残浴内染料量を初浴量から差し引いた量から計算した。

結果および考察

1. Orange II の拡散係数

浴濃度および pH を一定 (8×10^{-5} mol/ℓ, pH3.41) とした繊維内拡散速度実験による結果から計算によって求めた Orange II の見かけの平衡吸着量を表 1 に、拡散係数を表 2 に示した。表 1 によると、野蚕フィブロイン糸による平衡吸着量は家蚕フィブロイン糸よりも多い。とくに 50℃, 60℃ のような比較的低温領域では天蚕および天蚕-柞蚕の交配種のフィブロイン糸による吸着量が多いが、70℃ になると野蚕種別間の吸着量は平均化される傾向がある。また、表 2 の拡散係数についてみると、野蚕フィブロイン糸の低温領域における拡散係数が家蚕フィブロイン糸に比べて明らかに小さい。とくに、天蚕および天蚕-柞蚕交配種の

フィブロイン糸は、60℃ において柞蚕糸、エリ蚕糸よりも低い値を示しているが、交配種が天蚕糸と柞蚕糸の中間で天蚕糸の方に偏った値を示しているのにも興味もたれる。おそらく、天蚕優勢の雑種となっている点が繭糸の染色特性にも現れたのであろう。

表 3 には拡散の活性化エネルギー、図 1 には拡散係数のアレニウスプロットを示した。それらを見ると、染料の拡散を活性化するのに必要なエネルギーは、天蚕、および天蚕-柞蚕交配種のフィブロイン糸が他のフィブロイン糸より大きいことが判る。すなわち、これらは他のものより速度的に染まり難いことを示唆していると共に、拡散に対する温度効果（温度依存性）が大きいことは図 2 にもあらわれている。加藤⁴⁾は温度が低いと天蚕糸は水による繊維の膨潤が十分でな

Table 1. Amounts of equilibrium adsorption of Orange II for silk fibroins. (g/kg)
(Dyeing condition: 8×10^{-5} mol/ℓ, pH3.41)

Temp. (°C)	Silk fibroin				
	<i>Bombix mori</i>	<i>Antheraea Pernyi</i> (P)	<i>Antheraea Yamamai</i> (Y)	Mated species*	<i>Philosamia cynthia ricini</i>
50	35.5	129.4	178.4	201.1	92.9
60	35.5	73.3	123.7	167.9	90.0
70	24.7	62.7	64.1	83.1	81.3
80	21.0	43.3	56.4	48.0	76.4

*: (Y) ♀ × (P) ♂ → × (Y) ♀

Table 2. Diffusion coefficients of Orange II in silk fibroins.
(Dyeing condition: 8×10^{-5} mol/ℓ, pH3.41)

Temp. (°C)	Silk fibroin				
	<i>Bombix mori</i>	<i>Antheraea Pernyi</i>	<i>Antheraea Yamamai</i>	Mated species*	<i>Philosamia cynthia ricini</i>
50	7.4	2.7	1.2	0.8	6.2
60	8.7	6.9	2.1	1.5	8.3
70	12.0	9.6	7.9	6.2	10.2
80	13.8	13.7	11.0	12.8	11.2

*See Table 1

Table 3. Activation energy for diffusion of Orange II in silk fibroins. (kcal/mol)

Temp. (°C)	Silk fibroin				
	<i>Bombix mori</i>	<i>Antheraea Pernyi</i>	<i>Antheraea Yamamai</i>	Mated species*	<i>Philosamia cynthia ricini</i>
50-60	3.3	20.0	12.4	13.4	6.2
60-70	7.2	8.0	29.5	32.6	4.5
70-80	3.4	8.0	8.1	17.4	2.4

*See Table 1

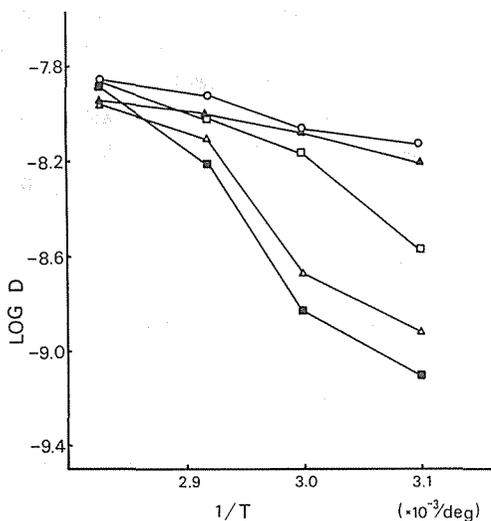


Fig. 1. Arrhenius plot of diffusion coefficients for Orange II in silk fibroins from infinite dyebath. (dye conc.: 8×10^{-5} mol/l, pH3.41)

□: *Antheraea pernyi* △: *Antheraea yamamai*
 ■: Mated species from the two *Antheraea*
 ▲: *Philosamia cynthia ricini* ○: *Bombyx mori*

いと述べているが、表3によると、天蚕、および交配種のフィブロイン糸が60~70℃で大きな活性化エネルギーを必要としていることから、この温度範囲で膨潤に対する温度効果が顕著であることが判る。柞蚕、エリ蚕のフィブロイン糸は、それよりも低い温度で効果が大きい。天蚕や、柞蚕の絹糸が、一般にイオン解離性の強い非ミーリング型染料による染色で家蚕糸よりも染まり難いという印象をもたれているのは、平衡染色量が家蚕糸より多いにもかかわらず、拡散が遅いために、汎用染色時間内においてはそのような誤解を受けているものと考えられる。

その点、エリ蚕フィブロイン糸は家蚕糸同様の拡散速度を示しながら平衡吸着量は他の野蚕糸と同様に多いことがこれらの実験結果によって特徴づけられた。

野蚕フィブロイン糸の平衡吸着量が家蚕フィブロイン糸よりも多いことについては、表4⁵⁾で示されるように、塩基性アミノ酸の含有量が多く、イオン性アミノ酸全量に対して占める割合も大きいことに対応している。一般に塩基性アミノ酸の等電点は高く、酸性アミノ酸の等電点は低いことが知られているが、著者が流動電位法によってゼータ電位を測定して求めたフィブロイン糸の等電点は、家蚕糸が3.1であったのに対

Table 4. Equivalent number of basic and acidic amino acids in fibroins. ($\times 10^{-3}/g$)

	Silk fibroin			
	<i>Bombyx mori</i>	<i>Antheraea Pernyi</i>	<i>Antheraea Yamamai</i>	<i>Philosamia cynthia ricini</i>
B: Basic amino acid	0.181	0.901	1.034	0.658
A: Acidic amino acid	0.355	0.676	0.685	0.485
Ratio: B/B+A	0.338	0.571	0.602	0.576

Table 5. Thermodynamic parameters from adsorption isotherms.

Dye	Silk fibroin	Temp. °C	S $\times 10^{-5}$ mol/g	$-\Delta\mu^\circ$ kcal/mol	ΔH° kcal/mol	ΔS° cal/mol.deg
Orange II A	<i>Bombyx mori</i>	60	18.6	10.88		
		70	19.5	11.09	-6.55	13
		80	19.5	11.14		
	<i>Antheraea pernyi</i>	60	54.4	10.16		
		70	57.8	10.22	-7.51	8
		80	58.7	10.33		
Red85A	<i>Bombyx mori</i>	70	23.8	18.94		
		80	23.9	18.03		
	<i>Antheraea pernyi</i>	70	24.6	22.24		
		80	26.9	21.83		

S: Saturated adsorption

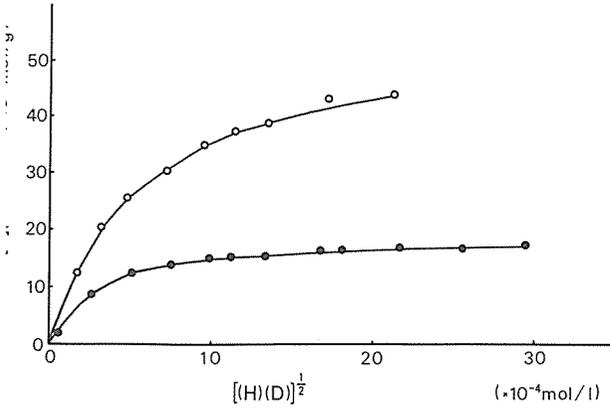


Fig. 2. Adsorption isotherms of Orange II A for silk fibroins at 80°C.

○: *Antheraea pernyi* ●: *Bombyx mori*

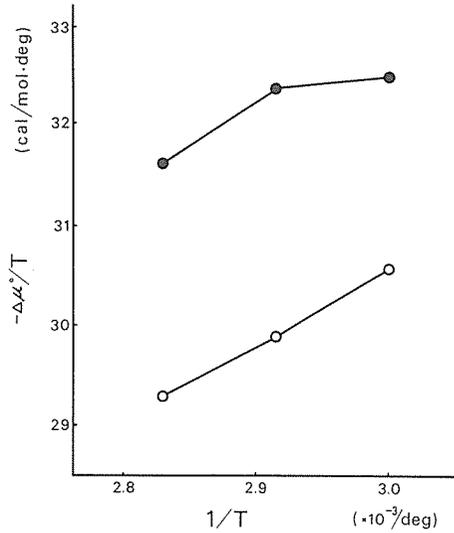


Fig. 3. Effect of temperature on affinity of Orange II A/silk fibroins.

○: *Antheraea pernyi* ●: *Bombyx mori*

して柞蚕糸は3.6であった⁶⁾。したがって、それらの試料中の塩基性基は染浴中で含有数量に対応した解離をしていると考えられるので、酸性染料色素酸との間でイオン結合にあずかることによって、野蚕フィブロイン糸の吸着量は家蚕フィブロイン糸よりも多くなったものと判断される。

2. 色素酸の親和力

色素酸による等温吸着実験から得られた熱力学的パラメータを表5に示し、等温吸着線図の一例を図2に示した。ここでOrange II AはOrange IIの色素酸、Red85AはRed85の色素酸である。なお、色素酸の飽和吸着量および標準親和力は、Gilbert-Ridealの説による次の式⁷⁾から求めた。

$$-\Delta\mu_{H_2O}^{\circ} = RT \ln(\theta_H/1-\theta_H)^z \cdot (\theta_D/1-\theta_D) - RT \ln(H)_S^z \cdot (D)_S = (z+1)RT \ln[(D)_f/\{(S)-(D)_f\}] - RT \ln(H)_S^z \cdot (D)_S \dots (1)$$

$K = \exp\{(-\Delta\mu_{H_2O}^{\circ}/(z+1)RT)\}$ とおいて式を変形すると、

$$1/(D)_f = 1/\{(S) \cdot K \cdot \{(H)_S^z \cdot (D)_S\}^{(1/z+1)} + 1/(S)\} \dots (2)$$

ここで $-\Delta\mu_{H_2O}^{\circ}$: 色素酸の標準親和力 $\theta_H \cdot \theta_D$: 水素イオン・色素アニオンの占めている吸着座席の割合 $(H)_S \cdot (D)_S$: 溶液中の水素イオン・色素アニオンの濃度 $(D)_f$: 色素アニオンの吸着量 (S) : 飽和吸着量 z : 色

素アニオンの価数 R : 気体定数 T : 絶対温度
式(2)より、 $1/(D)_f - [1/\{(H)_S^z \cdot (D)_S\}^{(1/z+1)}]$ をプロットして得られる直線の $1/(D)_f$ の切片は、 $1/(S)$ の値となるので飽和吸着量が求められる。

また、二つの温度 T_1, T_2 において、標準親和力を $-\Delta\mu_1^{\circ}, -\Delta\mu_2^{\circ}$ とすると標準吸着熱 ΔH° は次の式から求められる。⁸⁾

$$\Delta H^{\circ} = \{(-\Delta\mu_1^{\circ}/T_1) - (-\Delta\mu_2^{\circ}/T_2)\} / \{(1/T_1) - (1/T_2)\} \dots (3)$$

$-\Delta\mu^{\circ}/T$ を $1/T$ に対してプロットすると、図3に示すように必ずしも直線上にのるとは限らないが平均勾配をとって ΔH° とした。また、

$-\Delta\mu^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ の関係式から標準エントロピー変化 ΔS° を算出し、これらを表5に示した。

表5でみるように、Orange II Aの場合に、柞蚕フィブロイン糸に対する飽和吸着量は家蚕フィブロイン糸に比べて3倍ほど多い。しかし、標準親和力には大差がないので、結合機構はほぼ同じとみられる。したがって、イオン解離にもとづく染着に有効な座席の数が柞蚕フィブロイン糸の方が3倍ほど多いことになるが、これは前節でも述べたように、主としてフィブロイン分子を構成する塩基性アミノ酸の量の差異に対応するものと考えられる。この塩基性アミノ酸による側

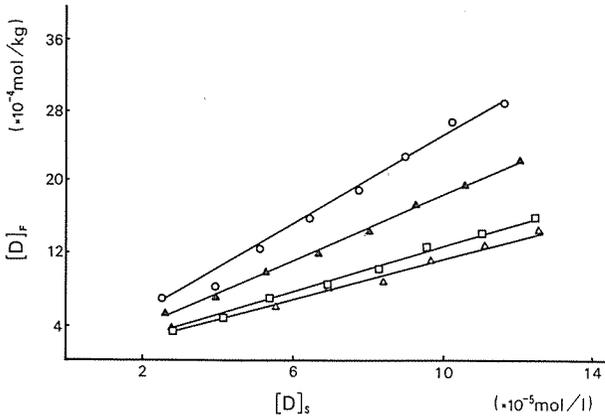


Fig. 4. Adsorption isotherms of Myricitrin for silk fibroins at 65°C, pH4.1

□: *Antheraea pernyi* △: *Antheraea yamamai*
▲: *Philosamia cynthia ricini* ○: *Bombyx mori*

鎖のアミノ基は、末端アミノ基に比べてかなり多く、家蚕フィブロイン糸を例にとってみても、末端アミノ基は $0.01 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ と推定されている⁹⁾ のに対し、側鎖アミノ基は $0.181 \times 10^{-3} \text{eq/g}$ であるから、前節で述べた等電点の結果から考え合わせても、これら側鎖アミノ基の大多数が解離して吸着座席を提供したための差であると判断される。標準吸着熱も僅かながら柞蚕フィブロイン糸の方が大きい。エントロピー変化についてみると、双方のフィブロイン糸において正值をとっているが、イオン結合が支配的に働く系では、染料分子およびその吸着座席周辺に配位していた多くの水分子が染料吸着に伴って離脱し、束縛を解かれるために系のエントロピー変化値は正值をとると説明されている¹⁰⁾。したがって、本報での Orange II と絹フィブロインの場合も吸着に伴って染料分子の束縛による負値が見込まれるにもかかわらず、水分子の離脱による正值がそれを上回り、結果的に系のエントロピーが大となったものと解釈される。なお、家蚕フィブロイン糸の標準親和力、吸着熱、エントロピー変化は加藤の報告¹⁰⁾ と全く同じ値となった。また、柞蚕フィブロイン糸の方が家蚕フィブロイン糸よりも吸着熱の値が若干大きい、その分に対応してエントロピーは若干減少している。

一方、Red85A の場合は、柞蚕および家蚕フィブロイン糸の飽和吸着量がほぼ同じである。このことは、Orange II A による典型的なイオン染色の場合と異なった染色機構をとっていることを示すものである。ミーリング型染料の絹に対する染色においては、三石・加藤ら¹¹⁾ も述べているように、イオン結合よりも疎水性分子間力による結合が支配的になるため、イオン染色座席数の差異はこの場合の家蚕、柞蚕フィブロイン糸の吸着量にあまり影響しなかったのであろう。標準親和力は Orange II A の場合よりも大きい値となっており、これは主として染料分子の分子量およびベンゼン環数の増加の寄与によるものと思われる。

4. ミリシトリンの等温吸着

図 4 に 65°C における等温吸着線を示した。この図から明らかなように、吸着は分配型である。すなわち、pH が 4.1 の条件ではミリシトリンは未解離であり、分散染料による染色のような挙動を示しているものと考えられる。

したがって、標準親和力の計算は次式¹²⁾ によった。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln\{(D)_f/V\} - RT \ln(D)_s \dots (4)$$

ここで、V は容積項で、染料の吸着に利用される容積が繊維内に占める比率であるが、この場合のフィブロイン糸の容積項には、吸水量 (0.36 l/kg) を用いた。この値は家蚕、野蚕フィブロイン糸共ほぼ同じであった。

標準吸着熱の計算は、2つの異なる温度 T_1 , T_2 において繊維内の同量の染料と平衡にある染液濃度 D_{s1} , D_{s2} を等温線図の上で求めて次の式⁹⁾ から計算されるので、45~60°C の温度範囲内における吸着熱を求めた。

$$\Delta H^\circ = \{RT_1T_2/(T_2 - T_1)\} \ln\{D_{s2}/D_{s1}\} \dots (5)$$

表 6 にはこのようにして求めた熱力学的パラメータを示した。

表中で示す標準親和力は、試料が正の電荷を有する pH 条件下で染められた片山らの値*より小さいが、本報の実験ではすべてのフィブロイン糸が、等電点以上の pH 値における負の電荷を有する条件で染められているためであろうと思われる。なお、フィブロイン糸の種類別でみると、家蚕フィブロイン糸に対する値がやや大きい、野蚕糸の間ではあまり差がない。

標準吸着熱については家蚕とエリ蚕のフィブロイン糸の場合に非常に値が小さく、典型的な物理的吸着を

*片山 明, 第28回染色化学討論会要旨集, pp. 39-42 (1986)

Table 6. Thermodynamic parameters from adsorption isotherms with Myricitrin.

Silk fibroin	Temp. °C	$-\Delta\mu^\circ$ kcal/mol	ΔH° kcal/mol	ΔS° cal/mol.deg
<i>Bombix mori</i>	45	2.83	-1.88	3.0
	65	2.89		
<i>Antheraea pernyi</i>	45	2.53	-4.55	-6.4
	65	2.40		
<i>Antheraea yamamai</i>	45	2.48	-4.88	-7.5
	65	2.33		
<i>Philosamia cynthia ricini</i>	45	2.54	-1.23	4.1
	65	2.62		

思わせる。したがってこの場合の染色に対する熱力学的パラメータの寄与はエントロピー項となっている。それに対し、天蚕、柞蚕のフィブロイン糸に対する親和力は少し大きく、水素結合に相当する程度の値である。したがって、エントロピー変化も負値をとっている。このような差異は、前節でも述べたように、天蚕、柞蚕のフィブロイン糸は比較的イオン解離基が多いため、染料の極性基との間で若干の相互作用が行われている可能性を示唆しているものと思われる。

総 括

天蚕、柞蚕、エリ蚕および天蚕-柞蚕交配種からの蚕糸のフィブロイン糸について、モデル酸性染料、および植物色素ミリストリンの染色性を家蚕フィブロイン糸と共に比較検討した。

その結果、非ミールン型酸性染料の Orange II によると、天蚕、柞蚕および天蚕-柞蚕交配種によるフィブロイン糸は 70°C 以下における拡散係数が家蚕フィブロイン糸に比べて小さいが、エリ蚕フィブロイン糸については家蚕フィブロイン糸とほぼ同じであった。平衡吸着量は野蚕フィブロイン糸が家蚕フィブロイン糸よりも多い。

また、酸性染料色素酸による等温吸着実験の結果においても、Orange II 色素酸の飽和吸着量は、柞蚕フィブロイン糸が家蚕フィブロイン糸の約 3 倍に達した。それに対し、疎水性分子間力による吸着の寄与が大きいミールン型酸性染料 Red85 の色素酸による場合は、家蚕、柞蚕双方のフィブロイン糸の飽和吸着量が同じであった。したがって、Orange II 色素酸のようなイオン間相互作用による吸着に対して寄与の大きい染料を用いた場合に、野蚕フィブロイン糸の吸着量が家蚕フィブロイン糸に比べて多いのは、構成アミ

ノ酸に塩基性アミノ酸が占める割合が野蚕フィブロイン糸の方に多く、等電点も高いので、その側鎖によるアミノ基の解離の度が家蚕フィブロイン糸よりも大きいためであると判断された。これらの結果を酸性染料による実用染色にあてはめて推察すると、天蚕、柞蚕糸は家蚕糸に比べて染色性に劣るといわれている一つの理由には、染着が遅いためであり、十分に時間をかけると染着量は家蚕糸と同じか、あるいはそれよりも多くなるということがわかった。また、エリ蚕糸に対する結果からは、染着が家蚕糸並に早く、染着量は野蚕糸並に多いということも予想される。

ミリストリンは非イオン型の染料であり、いずれのフィブロイン糸に対しても分散型の等温吸着を示したが、天蚕、柞蚕のフィブロイン糸に対しては他のフィブロイン糸よりもイオン性アミノ酸の含有量が多いため、極性的な相互作用によると思われる若干の影響が標準吸着熱、および標準エントロピー変化においてみられた。

謝 辞

本研究において、天蚕-柞蚕交配種の蚕卵を恵与下された信州大学小林勝先生、エリ蚕の繭をお世話下さった京都大学名誉教授加藤勝先生、柞蚕糸の生糸を贈与下された丹後生糸 KK 松田鶴美社長、また、ミリストリンの精製品を恵与下された京都女子大学片山明教授、実験に協力された本学卒業生の中野智美さん、その他、お世話になった方々に対し心からの感謝の意を表します。

文 献

- 1) 麓 泉, 織学誌, **43**, 558-562(1987).
- 2) Hill, A. V., *Proc. Roy. Soc.*, **104B**, 39(1928).

- 3) Shibusawa, T., *J. Soc. Dyers Col.*, **101**, 231-234 (1985).
- 4) 加藤 弘, 日蚕雑, **51**, 479-485(1982).
- 5) 三石 賢, 加藤 弘, 北条舒正編『統絹糸の構造』, 信州大学繊維学部, p.551(1980).
- 6) 麓 泉, 織学誌, **42**, T-534-537(1986).
- 7) Gilbert, G. A. and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc.*, **A182**, 335(1944).
- 8) Vickerstuff, T., *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver & Boyd, London, p.118(1954).
- 9) 加藤 弘, 織学誌, **31**, T-232-240(1975).
- 10) 飯島俊郎, 織学誌, **17**, 844-849(1961).
- 11) 三石 賢, 加藤 弘, 北条舒正編『統絹糸の構造』, 信州大学繊維学部, p.556(1980).
- 12) 黒木宣彦, 『染色理論化学』, 槇書店, 東京, p.93(1966).