

## 絹の染色に関する研究 (第14報)

## —マイクロ波精練絹布の染色性について—

皆川 基・堀井智子・村瀬慶子

## Studies on the Dyeing of silk (Part X IV)

## —Dyeing Affinity of Silk Degummed by Microwave Heating—

MOTOI MINAGAWA, TOMOKO HORII AND KEIKO MURASE

## 序 論

絹の精練は繊維の表面を被覆しているセリシンや、単繊維間を固着させているセリシンを除去すると同時にロウ質物、炭化水素、色素、無機物などの少量の2次成分ならびに製糸薬剤、サナギ成分、下漬剤などの不純物なども除去して漂白ならびに染色効果を高め、さらに網特有の風合いを付与するきわめて重要な基礎加工の一つであり、消費科学的な性能面に大きな関連を有している<sup>1)</sup>。

現在の絹の精練には主として石けん(高級アルコール硫酸エステル塩などの陰イオン界面活性剤も併用される場合もある)とケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、リン酸ソーダなどのアルカリ性塩とが用いられ、セリシンとフィブロインの両たん白質のアルカリに対する溶解度の差を利用して石けん精練法、ソーダ精練法、石けん・ソーダ精練法などの高温精練が一般に広く行われているが、また最近ではセリシンのみを特異的に加水分解するたん白質分解酵素を利用する酵素精練法も一部にすでに工業化されている<sup>2-4)</sup>。

しかし、一般に広く行われている石けん・ソーダ法による強撚系使用生織物の精練では緯糸の強撚糸が精練しにくいために精練剤の使用量を増して高温で強いアルカリ精練が長時間行われるので、常に無撚りの経糸が過精練になりやすくなる欠点を有し、また多少加減して精練すると、セリシンの除去が不均一になり、精練から誘発する欠点を有するため、染色にもちこまれるトラブルの大きな原因をなしている。

一方、酵素精練ではpH10以下の精練液で処理し得るので、絹繊維のアルカリによる損傷が著しく防止され、経糸が過精練になる欠点がなくなり、常に均一に精練される特長を有するが、現状では価格面に問題が残されてい

る。

そこでマイクロ波による誘電加熱作用を生織物の精練に応用し、急速加熱および均一加熱などの特長を生かして絹織物の品質を改善することを試みた。

マイクロ波は電波の一種で、レーダー、多種通信、医療、誘電加熱などその利用用途が多く、 $915 \pm 25\text{MC/sec}$ 、 $2450 \pm 50\text{MC/sec}$ 、 $5800 \pm 75\text{MC/sec}$ 、 $2215 \pm 125\text{MC/sec}$ などの4周波帯の使用が許可されているが、このうち誘電加熱には $915\text{MC}$ および $2450\text{MC}$ のマイクロ波が最も多く使用されている。マイクロ波電場に試料がおかれると物質中の分子に分極がおこると共に有極性分子ではその双極子が電場に配行しようとして分子の激しい振動が生じる。この振動や回転に伴う摩擦熱のため内部発熱した温度が上昇する<sup>5,6)</sup>。

従来の精練は織物の外部から熱を加えるので、織物の構造特性や熱伝導性からいっても内部に熱の伝わる速度が遅く、加熱が不均一になる傾向をもっている。また均一に加熱するためには長い時間をかけて精練しなければならず繊維が劣化しやすくなる。その上、織物以外の空気や精練槽、精練液を暖めて無駄な熱を消費し、加熱速度の調節も簡単でない。

しかし、マイクロ波加熱は織物自体を発熱させるために複雑な形態の織物でも均一に加熱でき、また加熱速度が速くて効率も高く、加熱速度を正確に制御できる特徴を有している<sup>7)</sup>。

このようにマイクロ波加熱による生織物の精練においては従来の伝熱による加熱方式とは全く異った特徴を利用することができる。したがってマイクロ波による誘電加熱作用を利用した生織物の精練においては石けん・ソーダ類などの精練剤の資源の大幅な節約や廃水処理の容易化や短時間精練によるエネルギーの節約を考慮する産業の合理化などを特徴とすることに注目しなければなら

ない。

そこで本研究では生織物の精練実験のために試作されたマイクロ波加熱装置を用い、マイクロ波の照射量、精練液の組成などが精練効果におよぼす影響を検討すると共にマイクロ波加熱で精練した絹織物の染色性についても合わせて検討した。

### 材 料

材料としては60g付の羽二重、フラットクレープ、パレス縮緬や、600~650g付の一越縮緬、変り無地縮緬、駒輪子縮緬、紋意匠縮緬および変わり無地紋意匠縮緬などの9種の生織物を使用した。

たん白質分解酵素としては *Bacillus subtilisin* Carlsberg を産生菌とするアルカリ性細菌プロテアーゼ (43500PU/g) を使用した。

染料としては染色特性の異なる下記の9種の酸性染料を使用した。

- 1 Solar Rubine extra (C.I.Acid Red14)  
モノアゾ系染料, 分子量: 480
- 2 Coomassie Navy Blue 2RN (C.I.Acid Blue113)  
ジスアゾ系染料, 分子量: 681
- 3 Eriolin Fast Green GL (C.I.Acid Green25)  
アントラキノン系染料, 分子量: 662
- 4 Erio Violet 6 BN (C.I.Acid Violet15)  
トリアリルメタン系染料, 分子量: 659
- 5 Erythrosine B (C.I.Acid Red51)  
キサントレン系染料, 分子量: 670
- 6 Coomassie Blue BIS (C.I.Acid Blue59)  
アジン系染料, 分子量: 670
- 7 Quinoline Yellow 4 G (C.I.Acid Yellow 3)  
キノリン系染料, 分子量: 479~582
- 8 Lissamine Fast Yellow AES (C.I.Acid Orange 3)  
ニトロ系染料, 分子量: 452
- 9 Naphtol Green BN (C.I.Acid Green 1)  
ニトロソ系染料, 分子量: 878

### 実 験 装 置

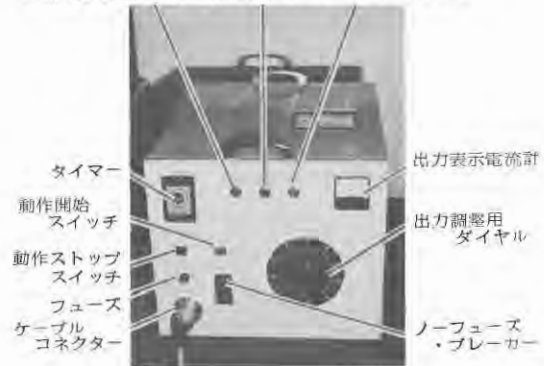
本実験に使用したマイクロ波加熱装置は東京電子技研株式会社製110-2008V型織物加熱用試作品で、マグネトロン部、マグネトロン給電部、スリット導波管部およびダミーロード部の4部から構成されている(写真-1)。

入力電源は単相200V, 2KVAであり、マグネトロンは2M53(東芝製)の永久磁石内蔵型で発振部にとりつけられている。

マグネトロン給電部は単相全波整流方式を用いた高圧電流電源とフィラメント電源からなり、0~800W連続可変できるようになっている。

スリット導波管は中心部に幅3.5mm, 長さ130mmのスリットがあり、この中にマイクロ波を透過するテフロンシートにはさんだ織物を入れて加熱する構造になっている。またダミーロードはマイクロ波を吸収する部分で、冷却水を用い、加熱で余ったマイクロ波を吸収してマグネトロンを保護する。

準備完了表示ランプ 動作表示ランプ 警報表示ランプ



800W  
マイクロ波発振源 スリット導波管 ダミーロード



写真-1 織物精練用の試作マイクロ波加熱装置

### 実 験 方 法

#### I マイクロ波加熱による生織物の精練法

5.5×7.5cm<sup>2</sup>に裁断した生織物を用い、まず40°Cに調製した精練液(石けん5~30g/l, メタケイ酸ソーダ1.18~7.10g/l, 炭酸ソーダ1~7g/l, ハイドロサルファイト2g/l)に5~30分間浸せきしてからマングルで80~130%に絞り上げ、テフロンシートにはさんで200~800W, 5~60秒間マイクロ波を照射し、あらかじめ用意した95±2°Cの熱水中で5~120分間後処理した後、蒸留水により充分に水洗を行い、風乾した。

#### II 石けん・ソーダ法による生織物の精練法<sup>2,3)</sup>

生織物に対して100倍量の精練液(石けん5g/l, メタケイ酸ソーダ3g/l, 炭酸ソーダ1g/l)を用い、95±

2°Cで20分～10時間処理した後、水洗を行ない、さらに40°Cの0.1%炭酸ソーダ水溶液を用いて30分間浸せき処理して石けん分を充分除去してから蒸留水による水洗を行ない風乾する。

### III 練減率および精練効率の測定

精練前・後の試料を秤量瓶に入れてシリカゲルデシケーター中に一夜間放置し、恒量とした後秤量し、下記の式から練減率(D)および精練効率(Do)を求めた。

$$\text{練減率(D)} = (W - W_1) / W \times 100$$

W: 精練前の試料の重量

W<sub>1</sub>: 精練後の試料の重量

$$\text{精練効率(Do)} = (W - W_1) / (W - W_2) \times 100$$

W<sub>2</sub>: 完全精練した試料の重量

### IV 銅-Folin試薬によるたん白質の定量法<sup>9)</sup>

(試薬)

A: 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (N/10 NaOH水溶液中)

B: 0.5% CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (1% 酒石酸カリウムナトリウム水溶液中)

C: アルカリ性銅溶液(試薬A50mlと試薬B1mlとを混合してつくる)

D: 1/3希釈Folin試薬(フェノールフタレインを指示薬としてアルカリで滴定し、この滴定値から酸濃度1Nとなるように蒸留水で希釈する)

(定量法)

検体2mlを試験管にとり試薬C10mlを加えてよく混合し、10分間放置した後、1mlの試薬Dをすばやく添加し直ちに混合する。30分間放置してから日立102型Digital Spectrophotometer102型を用いて比色する。

### V 染色方法

染色はTaiyo Incubator M-1型(振盪回数100±2回/分)を用い、下記に示す条件で行った。

〈酸性染法〉

染料: 1% (o. w. f)

酢酸: 2% (o. w. f)

液比: 1:50

染色温度: 85±2°C

染色時間: 120分間

〈中性染法〉

染料: 1% (o. w. f)

硫酸ソーダ: 20% (o. w. f)

液比: 1:50

染色温度: 85±2°C

染色時間: 120分間

〈脱着方法〉

液比: 1:50 (蒸留水)

脱着温度: 85±2°C

脱着時間: 120分間

### VI 染色量ならびに脱着量の測定

Digital Spectrophotometer102型を用い、使用染料の極大波長と、各濃度における検量線を求め、残液比色法により染色前・後の吸光度を測定し、繊維1g当りの染色量を次式により算出した。

$$\text{染色量 (mg/g繊維)} = C (D - D_1) / DW$$

D: 染色前の染液の吸光度

D<sub>1</sub>: 染色後の染液の吸光度

C: 染液中の染料の量 (mg)

W: 試料の重量 (g)

また同様に染色後の繊維1g当たりの脱着量を次式により求めた。

$$\text{脱着量 (mg/g繊維)} = CD_2 / DW$$

D<sub>2</sub>: 脱着後の残液の吸光度

### VII 強力・伸度の測定<sup>1)</sup>

シヨッパー型試験機を用い、絹織物(1×7cm<sup>2</sup>, 経方向および緯方向、各10枚)の強力・伸度を標準温湿度状態(20±2°C, RH65±2%)で測定した。

## 実験結果およびその考察

I マイクロ波加熱による絹織物の精練効果について  
マイクロ波(極超短波または高周波)は周波数がおおよそ1000Mc～1000kMcの範囲の電磁波で、通常の無線通信用電波と赤外線との間にあって両者の中間的な性質を示す。

マイクロ波精練はマイクロ波による誘電加熱作用を生織物の精練に応用し、急速加熱および均一加熱などの特徴を生かして厚地絹織物の品質を改善すると同時に、精練剤の大幅な節減、水およびエネルギーの節約など産業の合理化や環境汚染防止などにも適合しているものと思われる。

マイクロ波加熱法は今後さらに精練のほか染色、乾燥、仕上げ加工など繊維加工分野の全般に適用が考えられる。

### I-1 マイクロ波の照射量が精練効果におよぼす影響について

羽二重を用い、布にバッドする精練液の組成(石けん15g/l, メタケイ酸ソーダ3.55g/l, 炭酸ソーダ3g/l)ならびに後処理(95±2°C, 60分間)を一定にして、出力800Wでマイクロ波を0～60秒間照射し、マイクロ波の照射時間が精練効果におよぼす影響についてみると、図-1に示すように、短時間のマイクロ波照射によって著しく羽二重の精練効果が高められ、10～20秒間の照射でほぼ一定の精練効率を示すが、30～60秒間と照射時間を増

すとわずかながら精練効率が高められる。

またマイクロ波照射後の蒸留水による後処理についてみると、図-2に示すように、マイクロ波を照射した試料では未照射の試料に比し、後処理時間の増加に伴う精練効率率はいずれも著しく高く、後処理時間60分付近で最も高い値を示すことが認められる。

このようにマイクロ波加熱による絹織物の精練においては織物中に精練液が存在するので、マイクロ波の強力な電磁場におかれると、激しい振動で内部発熱をおこし、織物の温度が上昇するので繊維を被覆するセリシンの溶解性が急激に増大し、精練効率が高められる。

また駒輪子縮縮を用い、精練液の組成ならびに後処理条件を上記と同様に一定にして、出力200~800Wでマイクロ波を0~60秒間照射して規定条件下で精練し、各出力におけるマイクロ波の照射時間が精練効率におよぼす影響についてみると、図-3に示すように、出力数を増すと一般にわずかながら高い精練効率を示す傾向が認められる。また各出力のマイクロ波では照射時間が5~15秒間で最も高い精練効率を示すが、照射時間20~30秒間以上では精練効率はわずかに減少し、一定の値に達する傾向も認められる。

一方、従来からの石けん・ソーダ法ならびにマイクロ波加熱精練法で適精練した羽二重の強力・伸度を標準湿度状態においてショッパ一型試験機を用いて測定すると、表-1に示すように、羽二重の強力・伸度では精練間にはほとんど差異が認められない。一般にマイクロ波による加熱処理においては急速に温度が上昇するので著しく高い温度になるように思われているが、実際には100℃以下で本実験結果からみても明らかのように、絹織物を特

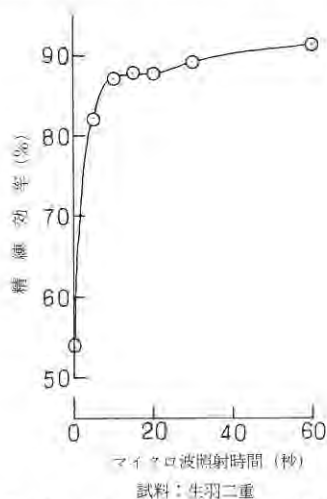


図-1 マイクロ波の照射時間が精練効果におよぼす影響

に劣化させることはない。

このようにマイクロ波加熱による絹織物の精練においては織物の種類によってかなり異なる傾向が認められ、上記羽二重ではマイクロ波照射の時間を増すと精練効率が著しく高められるが、経糸に駒撚り糸、緯糸に強撚糸

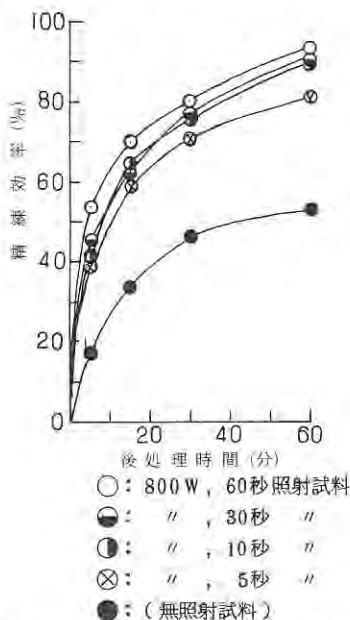


図-2 マイクロ波照射後の後処理時間が精練効果におよぼす影響

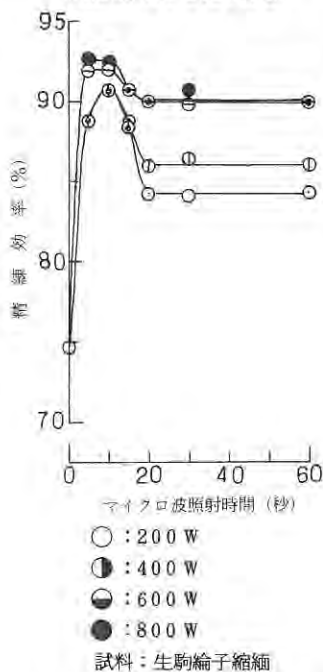


図-3 出力数の異なるマイクロ波の照射時間が精練効果におよぼす影響



を使用した駒輪子縮緬や変り強撚糸を使用した糸密度の高い変り無地縮緬では平糸または弱撚糸を使用した薄地の羽二重と異なり、同一条件においては精練効率がかかなり低くなる傾向が認められる。

強撚糸使用織物のマイクロ波精練においてはマイクロ波の急速加熱により精練液を充分に含んだ糸が膨潤して単繊維間隙を少なくするため撚り糸内部のセリシンの溶解度を高めても除去しにくくなるものと思われる。したがって撚り戻率の大きい強撚糸を使用した一越縮緬の精練ではマイクロ波の照射条件などについても検討する余地が残されている。

1-2 精練液の組成および濃度が精練効果におよぼす影響について

まず羽二重、フラットクレープ、パレス縮緬、一越縮緬、変り無地縮緬および紋意匠縮緬などの6種の生織物を用い、従来からの石けん・ソーダ法（石けん5g/l、

メタケイ酸ソーダ1.18g/l、炭酸ソーダ1g/l、95±2°C、1:100)による普通精練を行ない、精練時間が精練効果におよぼす影響についてみると、図-4に示すように、経糸・緯糸に無撚りの生糸を使用した薄手平組織の羽二重（写真-2）では他の織物に比し、練減率が比較的低く、きわめて短時間（1時間前後）でほぼ一定の練減率を示して適精練されるが、さらに精練時間を増すと練減率が急激に増加し、過精練状態を示す傾向が認められる。

また経糸に無撚りの比較的大い生糸、緯糸に右撚りと左撚りの強撚生糸を2本ずつ交互に使用した薄地平組織のフラットクレープ（写真-3）では1~3時間の精練時間でほぼ一定の練減率を示すが、さらに精練時間を増すと練減率が急激に増し、過精練状態を示すことが認められる。

つぎに経糸に無撚りの生糸、緯糸に撚りの弱いパレス撚糸を使用した薄地で経糸密度の高い平組織のパレス縮

表-1 精練した羽二重の強力・伸度

精練方法	経糸方向		緯糸方向		
	強力(Kg)	伸度(%)	強力(Kg)	伸度(%)	
普通精練	A	14.5	24.5	13.6	26.0
	B	15.8	23.7	13.9	25.2
マイクロ波加熱精練	A	16.2	23.8	14.1	25.8
	B	15.0	24.5	13.5	25.3

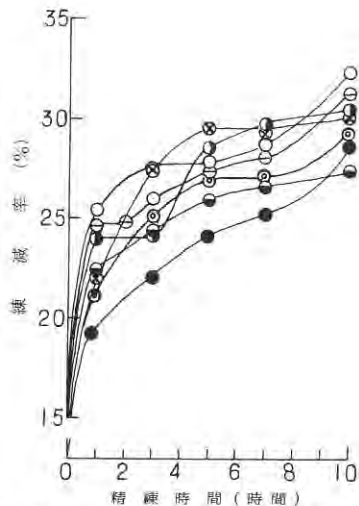


図-4 石けん・ソーダ法による各種生織物の普通精練

- ：羽二重
- ：一越縮緬
- ：パレス縮緬
- ⊗：紋意匠縮緬
- ◐：フラットクレープ
- ◑：駒輪子縮緬
- ◒：変り無地縮緬

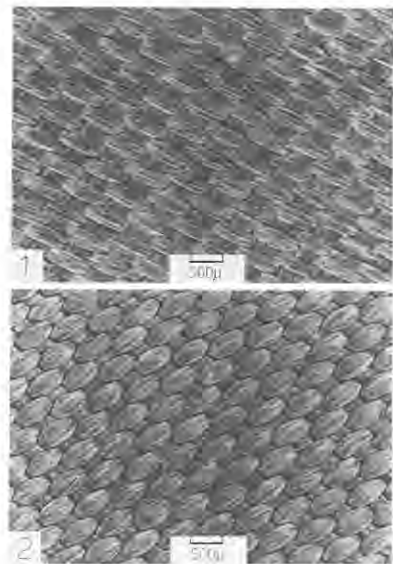


写真-2 精練前の生羽二重(1)と完全精練した羽二重(2)の表面状態（走査電子顕微鏡）

縮 (写真-4) では3~5時間の精練時間でほぼ一定の練減率を示す適精練が認められる。

一方、経糸に駒撚り糸、緯糸に右撚りと左撚りの強撚生糸を2本ずつ交互に使用し、表朱子と裏朱子によって紋様を織り出した厚地の五枚朱子組織の駒輪子縮緬 (写真-5, 6)や、経糸に駒撚り生糸、地緯糸に強撚糸、絵緯糸に諸撚り生糸を使用した厚地の緯二重織組織の紋意

匠縮緬 (写真-7, 8) では5~7時間の精練時間で、経糸に無撚りの生糸、緯糸に右撚りと左撚りの強撚生糸を1本交互に使用した厚地平組織の一越縮緬 (写真-9) では7時間前後の精練時間で、また経糸に無撚りの生糸、緯糸に右撚りあるいは左撚り変り強撚糸と無撚りの生糸を1本交互に使用した厚地平組織の変り無地縮緬 (写真-10) では7~10時間の精練時間でそれぞれほぼ一定の練

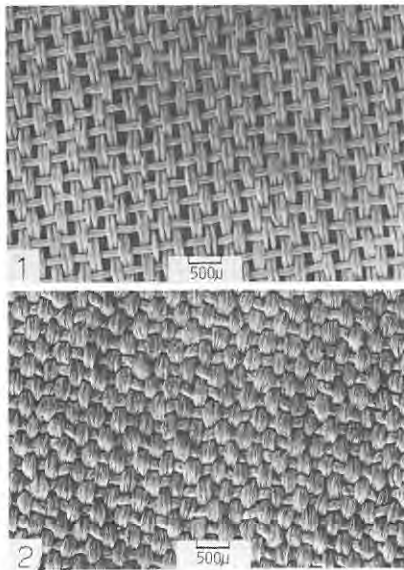


写真-3 精練前の生フラット・クレープ(1)と完全精練したフラット・クレープ(2)の表面状態、(走査電子顕微鏡)

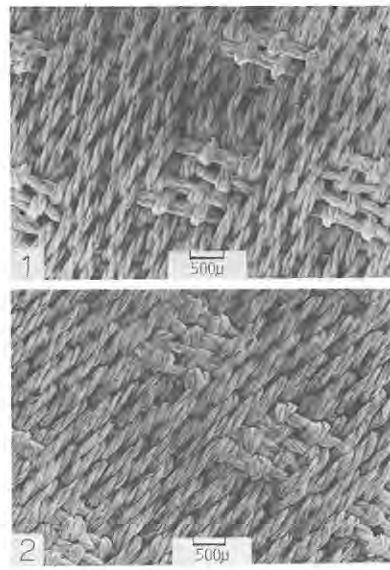


写真-5 精練前の生駒輪子縮緬(1:表面)と完全精練した駒輪子縮緬(2:表面)の表面状態(走査電子顕微鏡)

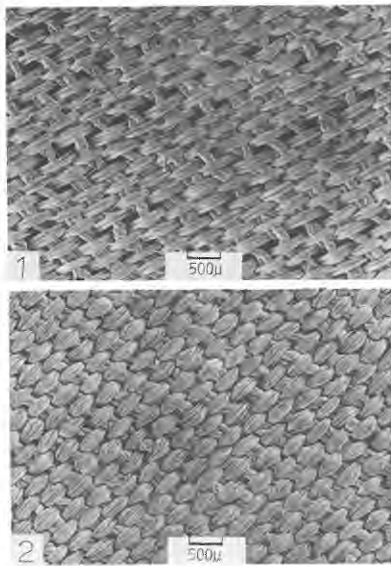


写真-4 精練前の生バレス縮緬(1)と完全精練したバレス縮緬(2)の表面状態(走査電子顕微鏡)

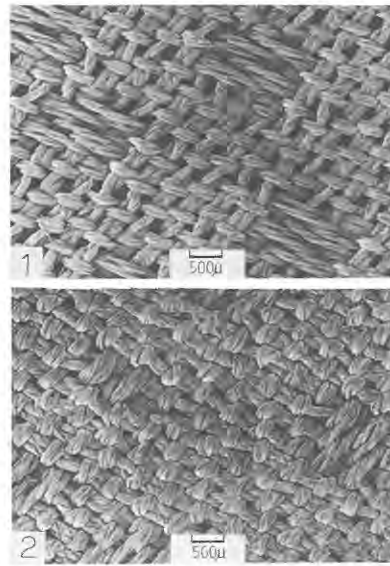


写真-6 精練前の生駒輪子縮緬(1:裏面)と完全精練した駒輪子縮緬(2:裏面)の表面状態(走査電子顕微鏡)

減率に達し、適精練状態を示すことが認められる。

従来からの絹の精練においては精練前・後の織物の重量から求めた練減率で精練度合いを表わし、布重量の減少が一定になる練減率が適精練の目安とされてきたが、精練液中に溶出されてくるセリシンたん白質量を銅-Folin法によって定量すると、図-5に示すように、精練前・後の織物の重量から求めた現在の練減率で精練度合いを表

わすと布重量の減少が一定の値に達する7~10時間の精練時間が適精練状態と判断されるが、精練液中に溶出したセリシンたん白質量が一定の値に達する精練時間は5~7時間であり、練減率で示す精練度合いの表わし方とかなりの差異が認められる。精練度合いの表わし方については今後さらに検討する余地が残されているが、本実験では一応織物の重量比から求めた練減りから精練

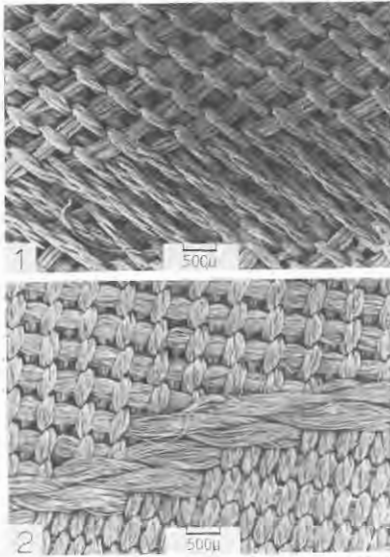


写真-7 精練前の生紋意匠縮緬(1:表面)と完全精練した紋意匠縮緬(2:表面)の表面状態 (走査電子顕微鏡)

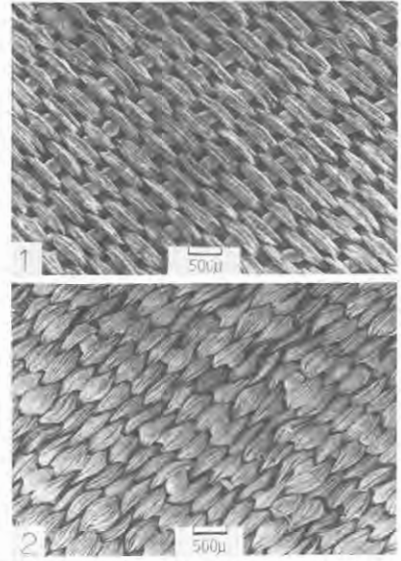


写真-9 精練前の生一越縮緬(1)と完全精練した一越縮緬(2)の表面状態 (走査電子顕微鏡)

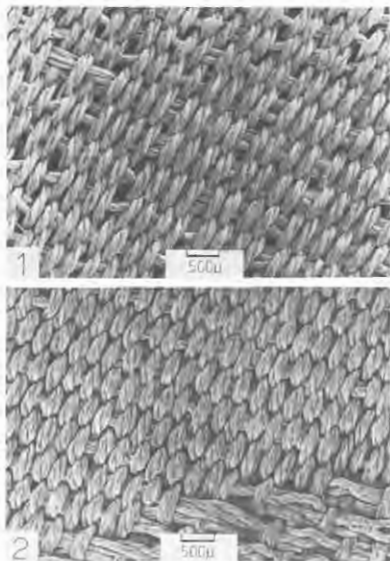


写真-8 精練前の生紋意匠縮緬(1:裏面)と完全精練した紋意匠縮緬(2:裏面)の表面状態 (走査電子顕微鏡)

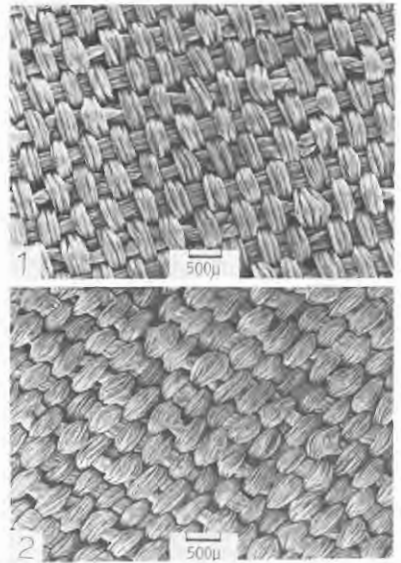


写真-10 精練前の生変り無地縮緬(1)と完全精練した変り無地縮緬(2)の表面状態 (走査電子顕微鏡)

効率を算出し、精練度合いの目安とした。

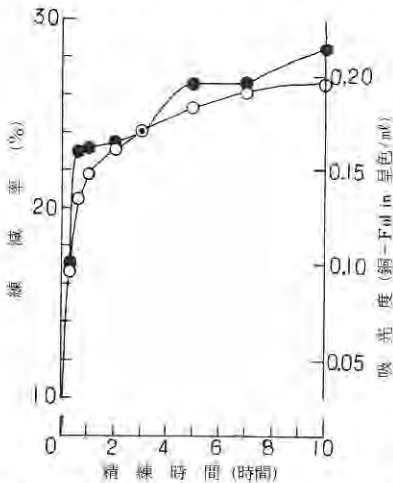
つぎに羽二重を用い、マイクロ波照射(800W, 30秒間)ならびに後処理(蒸留水, 95±2°C, 5~60分間)条件を一定にして精練し、布にパッドする精練濃度が精練効果におよぼす影響についてみると、図-6に示すように、精練液の濃度が増すにつれて精練効率が増し、後処理時間に伴うセリシンの脱落も急速に増大する傾向が認められる。しかしマイクロ波の末照射試布では同一条件下の精練で著しく低い精練効率を示し、精練液の濃度による影響は比較的少ない。

また羽二重、フラットクレープ、一越縮緬および駒輪子縮緬などの4種の生織物を用い、マイクロ波照射(800W, 5秒間)ならびに後処理(95±2°C, 60分間)条件を一定にして精練し、布にパッドする精練液の濃度が精練効果におよぼす影響についてみると、図-7に示すように、いずれの織物においても精練液の濃度を高めると、精練効果が増大し、特にフラットクレープおよび駒輪子縮緬では高い精練効率を示すことが認められる。

蒸留水による後処理が精練効果におよぼす影響についてみると、マイクロ波未照射の試布ではいずれもきわめて低い精練効率を示すことが認められるが、布にパッドする精練液の組成および濃度との組み合わせによってマイクロ波照射が絹の精練にきわめて有効であることが認められる。

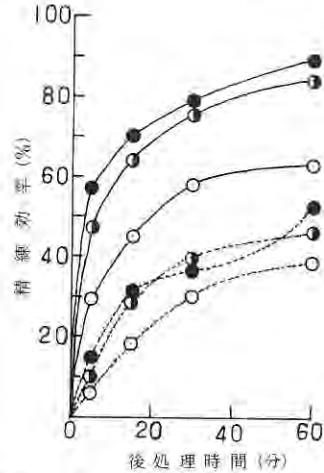
1-3 精練液中の石けん濃度が精練効果におよぼす影響について

駒輪子縮緬を用い、精練液中のメタケイ酸ソーダ濃度(2.37g/l), マイクロ波照射(800W, 30秒間)ならびに後処理(蒸留水, 95±2°C, 60分間)条件を一定にし



○：練減率 ●：精練液中のたん白質濃度  
図-5 石けん・ソーダ法による変り無地縮緬の普通精練

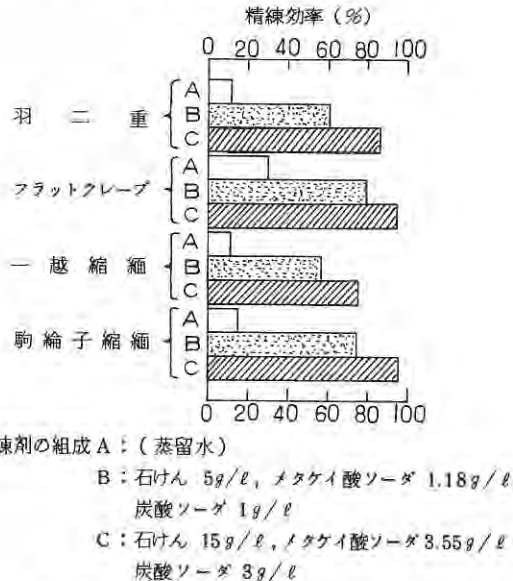
て精練し、精練液中の石けん濃度が精練効果におよぼす影響についてみると、図-8 a, bに示すように、布にパッドする精練液中の石けん濃度が増すにつれて精練効率が增加することが認められ、また蒸留水による後処理では処理時間を増すと急激に精練効率が高められるが、30分



精練液の組成	オリブ油石けん	ケイ酸ソーダ	炭酸ソーダ
○	5 g/l	1.18 g/l	1 g/l
◐	10 g/l	2.37 g/l	2 g/l
●	15 g/l	3.55 g/l	3 g/l

— : マイクロ波照射 800 W, 30 秒  
- - - : (無照射)

図-6 精練液の濃度が生羽二重の精練効果におよぼす影響



精練剤の組成 A : (蒸留水)  
B : 石けん 5g/l, メタケイ酸ソーダ 1.18g/l  
炭酸ソーダ 1g/l  
C : 石けん 15g/l, メタケイ酸ソーダ 3.55g/l  
炭酸ソーダ 3g/l  
図-7 精練液の濃度が各種生織物の精練効果におよぼす影響



間以上の処理時間では精練効率に目立った差異は少ない。またメタケイ酸ソーダのみによる精練液では精練効率が低く、30分間以上の後処理ではほぼ一定の値を示すことが認められる。

このように石けんとメタケイ酸ソーダを組成とする精練液を用いたマイクロ波加熱による絹の精練においては、精練液中の石けん濃度を増すと、精練効果が高められるばかりでなく、精練むらなどの欠点も改善される特徴を有している。また精練液中の石けん濃度を増すとイオンミセルが増加し、未解離の分子会合による中性ミセルが形成されてコロイドとしての性質を示し、セリシンたん白質の繊維への再付着が防止されるので、蒸留水による後処理効果を高めるものと思われる。

1-4 精練液中のメタケイ酸ソーダ濃度が精練効果におよぼす影響について

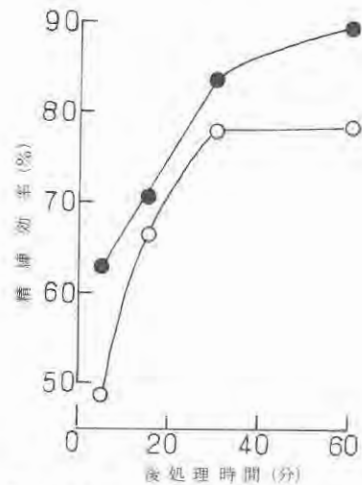
駒綸子縮緬を用い、精練液中の石けん濃度 (15g/l)、マイクロ波照射 (800W, 30秒間) ならびに後処理 (蒸留水, 95±2°C, 60分間) 条件を一定にして精練し、精練液中のメタケイ酸ソーダ濃度が精練効果におよぼす影響についてみると、図-9 a, b に示すように、精練液中のメタケイ酸ソーダ濃度を高めると石けんのみの場合に比し、精練効率が著しく向上され、4%以上の濃度ではほぼ一定の精練効率を示すことが認められる。また蒸留水による後処理では30~60分間ですぐれた精練効果を示すことも認められる。

このようにメタケイ酸ソーダは一般の普通精練と同様にマイクロ波加熱による絹の精練においても精練液のアルカリ性を強め精練液の疲労を防止するために精練効果を著しく高めるが、繊維を損傷しやすい欠点が認められ

るので、必要最小限に使用するのが適当と思われる。

1-5 精練液中の炭酸ソーダが精練効果におよぼす影響について

駒綸子縮緬を用い、精練液中の石けん濃度 (15g/l)、マイクロ波照射 (800W, 30秒間) ならびに後処理 (蒸留水, 95±2°C, 60分間) 条件を一定にして精練し、精練液中の炭酸ソーダ濃度が精練効果におよぼす影響についてみると、図-10a, b に示すように、精練液中の炭酸ソーダ濃度を増すと、精練効率を高める傾向が認められるが、上記メタケイ酸ソーダに比し、その効果はかなり低くなる。



○: 精练液 (メタケイ酸ソーダ 2.37 g/l)  
●: 精练液 (石けん 20 g/l, メタケイ酸ナトリウム 2.37 g/l)  
図-8 b 後処理時間が生織物の精練効果におよぼす影響

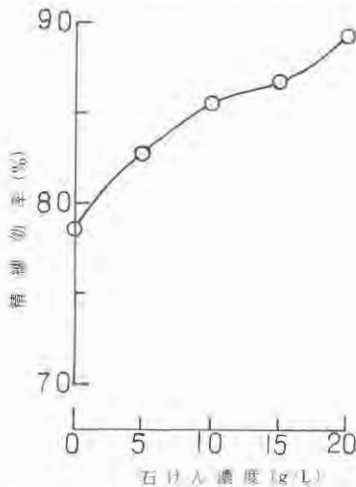


図-8 a 精練液中の石けん濃度が生織物の精練効果におよぼす影響

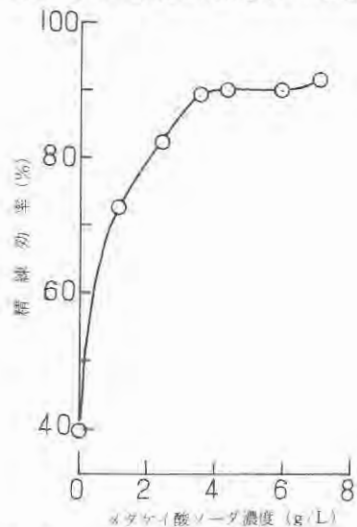
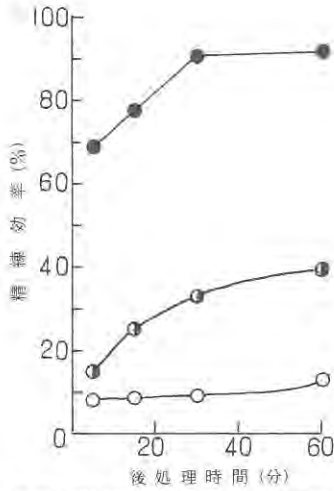


図-9 a 精練液中のメタケイ酸ナトリウム濃度が生織物の精練効果におよぼす影響



○： 精练液 (蒸留水) ●： " (石けん 15g/l, メタ)  
 ①： " (石けん 15g/l) ケイ酸ソーダ 7.1 g/l

図-9b 後処理時間が生織物の精练効果におよぼす影響

このように石けんと炭酸ナトリウムとの組み合わせによる精练液を用いたマイクロ波加熱による生織物の精练においては高い精练効果を期待することはむずかしいが、炭酸ソーダは布の白上りや酸化した蛹油などの除去にはきわめて有効であるので、繊維を損傷しない範囲の量(1~3g/l)を考慮するならば一般的に使用され得るものと思われる。

1-6 精练液中のプロテアーゼ活性が精练効果におよぼす影響について

駒輪子縮緬および変り無地縮緬を用い、マイクロ波照射(800W, 30秒間)ならびに後処理(蒸留水, 95±2°C, 60分間)条件を一定にして精练し、精练液中のプロテアーゼ活性が精练効果におよぼす影響についてみると、図-11に示すように、駒輪子縮緬では変り無地縮緬に比し、多少精练しやすい傾向が認められるが、いずれの試布においても精练液中のプロテアーゼ活性が増すにつれて著しく精练率が增大することが認められる。

このようにプロテアーゼ溶液を用いたマイクロ波加熱による絹の精练においてはプロテアーゼが繊維に付着する多量のセリシンたん白質を低分子化あるいは可溶化する作用に基づくものと思われるが、プロテアーゼのみによる精练では十分な精练効果を期待することはむずかしく、石けん、メタケイ酸ソーダなどの乳化、分散作用を組み合わせることが必要と思われる。

II 酸性染料によるマイクロ波精练絹布の染色性について

縮緬は生糸の弾性的性質をたくみに利用した強撚糸使

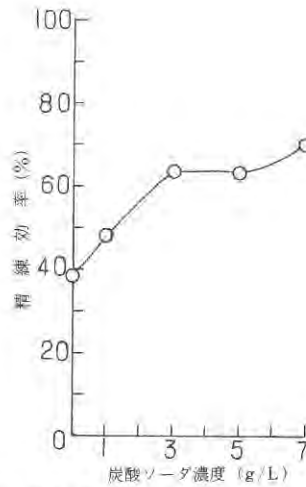
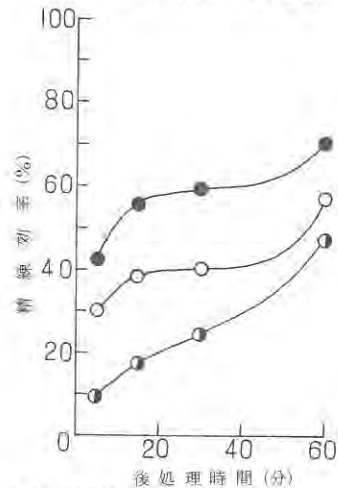


図-10a 精练液中の炭酸ソーダ濃度が生織物の精练効果におよぼす影響



○： 精练液 (炭酸ソーダ 3g/l)  
 ①： " (石けん 15g/l, 炭酸ソーダ 1g)  
 ●： " (石けん 15g/l, 炭酸ソーダ 7g)

図-10b 後処理時間が生織物の精练効果におよぼす影響

用織物で、布面に特有のシボを有している。縮緬に使用する撚糸は内部にできるだけ多くの撚り応力をもたすことが必要で、戻り応力を与える撚糸では外力になるべく応力発生のために使用されることが望まれ、またなるべく多くの応力を内部に有しながら織物製織時には全く撚り戻りの現象をおこさない糸でなければならない。

しかしこのように生糸の弾性を充分に利用した縮緬では絹繊維特有の構造不安定性に基づき、染色に際しては染色性の低下が認められたり、また糸内部の応力むらによる染めむらなどの欠点現象を有している。

II-1 マイクロ波精练ならびに普通精练(石けん・ソーダ法)絹布の染色性について

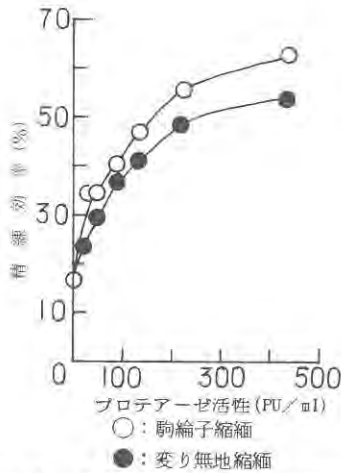


図-11 精練液中のプロテアーゼ活性が生織の精練効果におよぼす影響

染色特性の異なる9種の酸性染料を用い、規定条件(染料1%, 酢酸2%, 85±2°C, 120分間, 1:50)下の酸性染浴で完全精練したマイクロ波精練絹布ならびに普通精練絹布を染色し、その染色性を比較すると、図-12に示すように、精練方法の異なるこれら2種の一越縮緬の染色においては布間に大きな差異はなく、ジスアゾ系染料(C.I. Acid Blue 113)およびアジン系染料(C.I. Acid Blue 59)などではいずれもきわめて高い染着量を示すことが認められるが、アントラキノン系染料(C.I. Acid Green 25)、トリアリルメタン系染料(C.I. Acid Violet 15)、キサンテン系染料(C.I. Acid Red 51)およびニトロ系染料(C.I. Acid Orange 3)などでは一般に染着量が低く、マイクロ波精練絹布が普通精練絹布に比し、わずかに高い染着量を示す傾向が認められる。

一方、染色特性の異なるジスアゾ系染料、アントラキノン系染料およびキノリン系染料などの3種の酸性染料を用い、マイクロ波精練した一越縮緬を上記と同様酸性染法による規定条件下で染色し、一越縮緬の精練効率が染着量におよぼす影響についてみると、図-13に示すように、精練効率を増しセリシンを除去するといずれの染料でも染着量が大きく低下し、精練効率100%(完全精練状態)付近でほぼ一定の染着量を示す傾向が認められる。

また上記と同様に染色特性の異なる9種の酸性染料を用い、酸性染法および中性染法の規定条件下でマイクロ波精練した変り無地縮緬を染色し、その染着量ならびに脱着量を比較すると、図-14に示すように、酸性染法による変り無地縮緬の染色においてはモノアゾ系染料(C.I. Acid Red 14)を除く他の染料では比較的高い染着量を示し、特にジスアゾ系染料(C.I. Acid Blue 113)、トリアリ

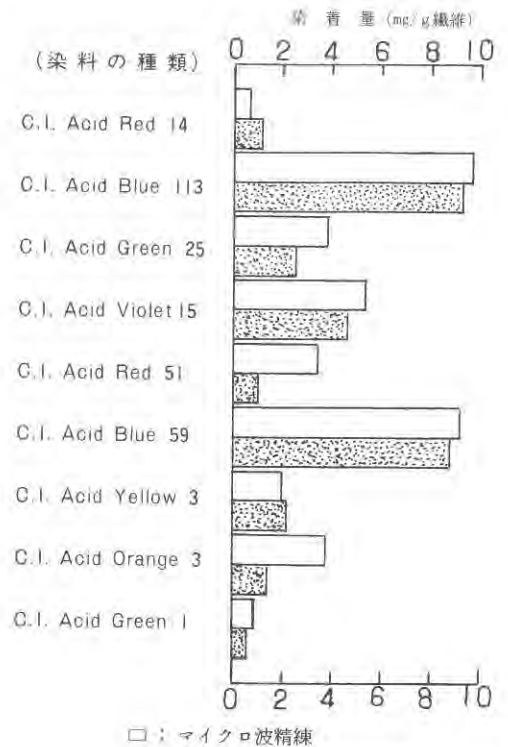


図-12 酸性染料によるマイクロ波精練絹布ならびに普通精練絹布の染色特性(酸性染法、一越縮緬)

ルメタン系染料(C.I. Acid Violet 15)およびアジン系染料(C.I. Acid Blue 59)ではきわめて高い染着量を示す傾向が認められる。また中性染法による変り無地縮緬の染色においては酸性染法に比し、一般に染色性が低いが、ジスアゾ系染料およびアジン系染料では比較的高い染着量を示すことが認められる。

一方、酸性染法および中性染法で染色した変り無地縮緬の脱着量についてみると、酸性染法ではいずれの染料においても染料の脱落が少なく、強固な染着が行われているが、中性染法では酸性染法に比し、一般に脱着量が著しく増す傾向が認められる。

このような酸性染料によるマイクロ波精練絹布の染着ならびに脱着挙動は本精練特有のものではなく、高い堅ろう度を必要とする場合には従来と同様に染料の選択や染色条件の検討が要求されるものと思われる。

つぎにすぐれた染色性を示す不均染性のジスアゾ系染料(C.I. Acid Blue 113)を用い、マイクロ波精練した一越縮緬を酸性染法による規定条件下で染色し、染浴中の酢酸濃度が染着量におよぼす影響についてみると、図-15に

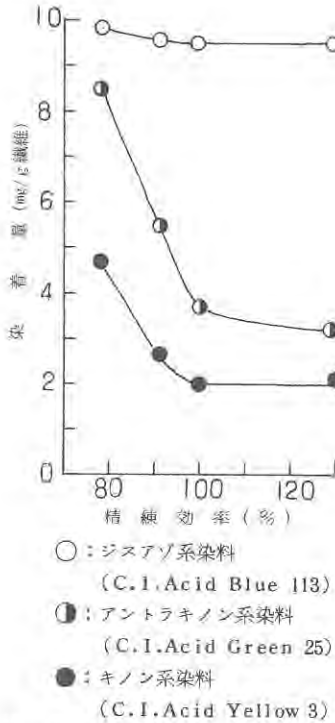


図-13 マイクロ波精練絹布の精練効率と酸性染料の染色量におよぼす影響 (酸性染法、一越縮緬)

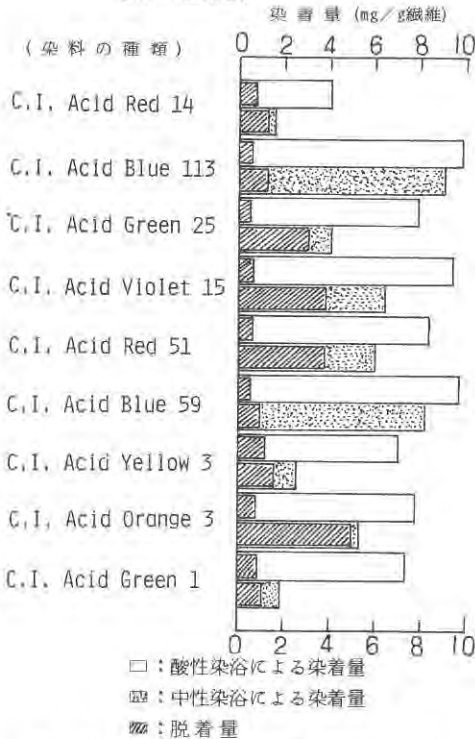


図-14 酸性染料によるマイクロ波精練絹布の染色特性 (変り無地生縮緬)

示すように、染浴中に酢酸を助剤として添加するといずれも高い染色量を示すが、染浴中の酢酸濃度を増すと染色速度を増し、短時間で一定の値を示す傾向が認められる。ジスアゾ系染料は一般に絹繊維への親和性が大きく、染浴中の染料が会合してコロイド性を増すため繊維相への移行が容易になって高い染色量を示すものと考えられる。また酢酸の添加によって染浴のpHが絹フィブロインタン白質の等電点 (pH 5 付近) 以下になるため染料アニオンがイオン結合によって結合するほか、水素結合ないし van der Waals 結合などの他の結合力も同時に加わることが考えられる。この水素結合および van der Waals 結合の強さはミーリング染料、超ミーリング染料となるほど増加するといわれている<sup>9,10)</sup>。

また上記と同様のジスアゾ系染料を用い、マイクロ波精練した一越縮緬を中性染法による規定条件下で染色し、染浴中の硫酸ナトリウム濃度が染色量におよぼす影響についてみると、図-16に示すように、染浴中の硫酸ナトリウム濃度に関係なくいずれも高い染色量を示すが、硫酸ナトリウム濃度を増すと染色量がわずかに高くなる傾向が認められる。

このように硫酸ナトリウムなどの塩類を添加した中性染浴による絹の染色においては一般に繊維上の静電気ポテンシャルがおさえられるために染料アニオンの親和力の高いミーリング染料の接近が容易になり、染色が促進

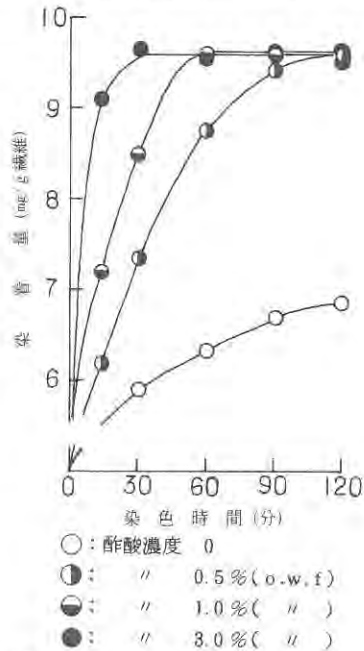


図-15 染浴中の酢酸濃度とマイクロ波精練絹布の染色量との関係 (一越縮緬、C.I. Acid Blue 113)



され、また染料の吸着座席が塩アニオンに占められることにより、染料アニオンの吸脱着による拡散の障壁が減少し、繊維への染料アニオンの移動性が増すために高い染着量を示すものと考えられる。

以上のようにマイクロ波による誘電加熱作用を利用した主織物の精練においては従来の伝熱による加熱精練方式と異なり、石けん、ソーダ類などの精練剤の大幅な節約や廃水処理の容易化や短時間精練によるエネルギーの節約などが期待されるが、織物の組織、糸密度と布にパッドする精練液の組成、後処理条件などとの詳細な関係についてはさらに検討の余地が残されている。

またマイクロ波で精練した絹織物の染色については従来からの石けん・ソーダ法による普通精練の場合と大差なく、撚り戻率の高い強燃生糸を緯糸に使用した一越縮緬などでは染色性はわずかに改善される傾向が認められた。

### 総 括

マイクロ波加熱による絹の精練においては従来の伝熱による加熱方式とは異なり、織物の内部を均一に加熱することができるので、精練しにくい強燃糸使用織物でもこの発熱作用を利用すると、きわめて短時間に精練できる利点を有している。また本精練は石けん、ソーダ類な

どの精練剤の大幅な節減や、廃水処理の容易化や、エネルギーの節約など産業の合理化と、精練むら、過精練に伴う染色堅ろう度の低下、黄変の異常発生など絹の消費科学的な性能の改善にも大きな関連を有している。

本研究においてはマイクロ波の照射量、精練液の組成などが精練効果におよぼす影響を検討するとともに、マイクロ波加熱で精練した絹の染色性についても合わせて検討した。

1) 本実験で使用したマイクロ波加熱装置は織物加熱用の試作装置で、発振部にとりつけた永久磁石内蔵型のマグネトロンと、0~800W連続可変できる単相全波整流方式の高圧電流電源およびフィラメント電源からなるマグネトロン給電部と、中心部に幅3.5mm、長さ130mmのスリットを有し、マイクロ波を透過するテフロンシートにはさんだ織物を挿入するスリット導波管部と、加熱で余ったマイクロ波を冷水に吸収してマグネトロンを保護するダミーロード部の4部から構成されている。

2) 絹の精練は精練液を含ませた織物を10~20秒間マイクロ波の強力な電磁場におき発熱作用をおこすと、セリシンの溶解性が急激に増大し、60分間の熱水による後処理で精練効果が高められる。

3) マイクロ波加熱による絹の精練においては織物の組織、糸密度、厚さなどによってかなり異なるが、出力数を200Wから800Wに増すと一般に高い精練効果を示し、20~30秒間以上のマイクロ波の照射時間で、ほぼ一定の値を示す傾向が認められる。

4) マイクロ波加熱による絹の精練においては織物にパッドする精練液の濃度を増すと、かなり高い精練効率を得られ、また熱水による後処理効果も増す傾向が認められる。精練工程におけるマイクロ波の照射は織物にパッドする精練液の組成および濃度との組み合わせによって絹織物の精練にきわめて有効な手段と思われる。

5) セッケン、メタケイ酸ソーダおよび炭酸ソーダによる精練液を用いたマイクロ波加熱による絹の精練においてはセッケン濃度の増加に伴う精練効果の増加は比較的少ないが、精練むらの欠点が補われる特徴を有している。また精練液中のメタケイ酸ソーダの濃度を増すと、絹織物の精練効果が著しく増大するが、炭酸ソーダの添加効果はかなり低いことが認められる。

6) プロテアーゼ溶液を用いたマイクロ波による絹の精練においてはプロテアーゼのみによる充分な精練効果を期待することはむずかしいが、セッケン、メタケイ酸ソーダ処理を組み合わせることにより高い精練効果が期待される。

7) マイクロ波加熱法で精練した絹織物の酸性染料に

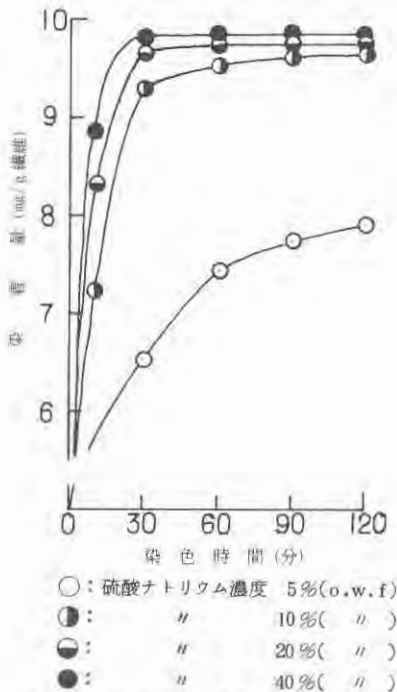


図-16 染浴中の硫酸ナトリウム濃度とマイクロ波精練絹布の染着量との関係(一越生縮緬、C.I. Acid Blue 113)

よる染色についてみると、一般に普通精練の絹織物と類似の染色挙動を示し、ジスアゾ系およびアジン系染料で高い染色量を示すが、染色性の低いアントラキノン系、トリアリルメタン系、キサンテン系およびニトロ系染料ではマイクロ波精練した絹織物は普通精練したものに比し、わずかに高い染色量を示すことが認められる。

### 文 献

- 1) 皆川 基：大阪市立大学家政学部紀要，19，49(1972)
- 2) 皆川 基：絹の科学(関西衣生研究会出版)，58(1981)

- 3) 皆川 基他：大阪市立大学家政学部紀要，20，61(1972)
- 4) 皆川 基：繊維と工業誌，5，1，26(1972)
- 5) 渡辺 涉他：日本食品工業学会誌，10，1，19(1963)
- 6) 赤星亮一：食品工業，13(1967)
- 7) M. J. Delaney et al：J. S. D. C. 55(1972)
- 8) 皆川 基：大阪市立大学家政学部紀要，20，89(1972)
- 9) 黒木宣彦：染色理論化学(槇書店)，296(1966)
- 10) T. Vickerstaff：The Physical Chemistry of Dyeing，344(1954)

(昭和57年11月9日受理)

### Summary

The degumming of silk by microwave heating differs from the traditional heating method of heat transfer in that by this method it is possible to heat the interior of the fabric, uniformly. Therefore, even the degumming of woven fabric using hard twist yarn is also made possible by this method of heat generation. Also, degumming by this method economizes, considerably, on the degumming agents, such as, soap and soda. It also facilitates drainage and economizes on energy, thereby rationalizing industry. Furthermore, it improves the end - use performance of silk.

In the present study, the influence of the amount of microwave irradiation and the composition of the degumming solution was investigated. Also studied together was the dyeing affinity of silk degummed by microwave heating.

- 1) The microwave heating apparatus used in this study was an experimental device specially made for use in heating woven fabrics. It consists of the following four parts: a magnetron with a permanent magnet fitted to the oscillator; a magnetron electric supply part consisting of 0 - 800 W continuous controllable single phase full - wave rectification type high voltage electric current source and source of filament electricity; a slit 3.5 mm wide and 130 mm long in the central region, which is the slit wave guide for inserting the fabric held in between the teflon sheet which allows permeation of microwave; magnetron protecting device by absorbing redundant microwave by coldwater.
- 2) In order to degum silk, the woven textile suffused with the degumming solution in exposed for 10 - 20 seconds to a strong magnetic field produced by the microwave apparatus. This causes the solubility of sericin to increase.
- 3) In the degumming of silk by microwave heating, although there are differences, depending on the woven design, density or thickness, a high efficiency of degumming was achieved by increasing the output from 200W to 800W, and a constant condition was obtained by an irradiation time of 20 - 30 minutes.
- 4) In the degumming of silk by microwave heating, a considerably high rate of efficiency can be achieved by increasing the concentration of degumming solution used in padding woven fabrics. Also, the effect of after treatment by hot water is increased. The irradiation of microwave during the process of degumming, combined with the composition and concentration of the degumming solution is very effective in the degumming of silk fabrics.
- 5) In the degumming of silk by microwave heating, and using soap, sodium metasilicate and sodium carbonate in degumming solution the increase in degumming effect accompanying increase in the concentration of soap was comparatively small, however, it showed the characteristic of compensating degumming unevenness. Also, when the concentration of sodium metasilicate in the degumming solution was increased, the degumming effect of silk fabric also increased, however, the additional effect of sodium carbonate in the solution was not very prominent.
- 6) In the degumming of silk by microwave heating and using protease solution, it is not possible to expect a sufficient degumming effect due to protease alone, however, a high degumming effect may be obtained by the addition of soap and sodium metasilicate.
- 7) A study was made on the dyeing by acid dyes of silk which had undergone degumming by microwave heating,

and it was found that in general, the dyeing behaviour resembled that of silk which had undergone ordinary degumming. A high exhaustion was shown by diazo dye and azine dye, however, only a slightly high degree of exhaustion was revealed by dyes with low exhaustion, such as, anthraquinone dye, triarylmethane dye, xanthene dye and nitro dye.