第 2 表

試料番號	デニール		熱處理條件		乾燥 (RH65%)		結節 (RH65%)		熱水 (100°C) 中 60分後の收縮率%
	處理前	處理後	溫度°C	時間(分)	強度g/d	伸度%	強度g/d	伸度%	
1Bp—4	6.00	—	—	—	1.68	69.34	1.56	67.41	15.3
1Bp—4—1	6.50	6.11	170	3	1.66	61.36	1.58	60.84	13.8
1Bp—4—2	6.18	5.68	"	6	1.98	64.73	1.66	64.80	11.4
1Bp—4—3	6.59	6.08	"	10	1.70	61.76	1.60	59.07	11.3
1Bp—4—4	6.18	5.93	150	30	1.82	62.24	1.68	64.34	—
1Bp—4—5	6.20	5.90	200	10	1.64	57.38	1.53	57.19	—

200°C以上の處理では反つて強度の減少を示す事は、逆に考えると1Bp—4のT.M.D.による架橋化は、架橋度が少ない反面可成り均一純粹に導入されていると思われる。尙この熱處理については、各種T.M.D.の附加量をもつ試料により、更に詳細な實驗を行つて種々な角度から検討したい。

總 括

T.M.D. 附加量の異なるP.V.A 纖維について、引張り強伸度を測定し、T.M.D. 附加量と機械的性質との關係は生ゴムの加硫時に於ける加硫度と機械的性質の關係に類似している事を見出して、T.M.D. によるデウレタン架橋結合の存在を推論した。更に膨潤前處理

の異なる三系列のT.M.D. 附加纖維の強伸度—附加量關係を比較して、原P.V.A. 纖維の結晶化度の大きい場合程、少ないT.M.D. 附加量で架橋効果の現われる事を認めた。結晶化度の少ないT.M.D. 纖維に、少量のT.M.D. を附加させた試料では、更に適當な熱處理を施すことにより、架橋効果と相俟つて、強度及び耐熱水性の向上する事を認めた。

文 献

- 1) 例えば Houwink: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (1938) S. 186.
- 2) 城, 神谷; 織學誌 9, 469 (昭28年)
- 3) 田邊, 大野, 竹島; 同上 10, 172 (昭29年)

(昭和29年9月24日受理)

練絹の黃褐變に關する研究

第1報 練絹の黃褐變度測定について

第2報 精練方法を異にした練絹と黃褐變度との關係

福井大學工學部 宮岡 宇一郎・清水 融

STUDIES ON YELLOWING AND BROWNING OF A BOILED-OFF SILK.

By Uichiro Miyaoka and Toru Shimizu

(PART I) ESTIMATION OF THE DEGREE OF YELLOWING AND BROWNING.

From the determination of transmission values of light through a tyrosin solution which is exposed to ultra-violet rays, and reflection values of light by a boiled-off silk which is also exposed to ultra-violet rays, the authors found a method to estimate the tendency to yellowing and brown-

ing that occurs in a boiled-off silk when it is exposed to atmosphere.

After exposing silk samples to ultra-violet ray for respectively 1 and 48 hours, the reflection value of samples at $380\text{ m}\mu$ and $480\text{ m}\mu$ was measured with a electric spectrophotometer, and obtained the following values:-

- (1) $\text{Ref}_{\lambda}^0 - \text{Ref}_{\lambda}^1 = R$degree of reddening
- (2) $\text{Ref}_{\lambda'}^0 - \text{Ref}_{\lambda'}^{48} = Y$degree of yellowing
- (3) $\frac{\text{Ref}_{\lambda'}^0 - \text{Ref}_{\lambda'}^1}{\text{Ref}_{\lambda'}^1 - \text{Ref}_{\lambda'}^{48}} = S$speed ratio of yellowing

where, Ref_{λ}^0 and $\text{Ref}_{\lambda'}^0$ stand for reflections of rays at $\lambda=480\text{ m}\mu$ and $\lambda'=380\text{ m}\mu$ of those samples that had not been exposed to Ultra-Violet ray; and Ref_{λ}^1 and $\text{Ref}_{\lambda'}^1$ stand for reflections at λ and λ' after 1 hr exposure to U.V. ray and lastly $\text{Ref}_{\lambda'}^{48}$, the reflection at λ' after 48 hrs exposure.

The comparison of these corresponding values with those of the standard silk sample gives the degree of yellowing and browning in a more quantitative way.

(PART II) RELATIONS BETWEEN THE SILK SCoured BY DIFFERENT PROCESSES AND THE DEGREE OF YELLOWING AND BROWNING.

Sample of silk fabric scoured under different condition were prepared, and their tendencies to yellowing and browning were examined. The authors also investigated a relationship between composition or construction of silk fibroin and yellowing or browning of a boiled-off silk.

The yellowing or browning during scouring can be diminished by adding a reducing agent to scouring liquor. The liability to yellowing or browning after scouring has some relation with a destruction of peptide chain in fibroin which occurs during scouring, and this destruction takes place more easily when the pH of liquor is higher.

From the results it can be deduced that a boiled-off silk will not easily yellow or brown, if silk is scoured in a liquor of low pH, and in a neighbourhood of isoelectric point of silk by adding a reducing agent.

(Received 24. 9. 1954)

第1報 練絹の黄褐變度測定について

緒 言

練絹の黄褐變を研究するに際し、最も必要な問題は黄褐變度の測定法である。筆者等はすでに肉眼によつてその等級を決めて比較し、¹⁾²⁾ また Phot Volt Corp. U.S.A. の Reflection-meter Type 610 によつてその反射率を測定し、その値から黄褐變の程度を比較した。祖父江氏³⁾等は絹糸を LiBr 溶液に溶解し、この液に對する紫外部スペクトル圖をとり、その極大および極小吸収部の比 $r = e_{\max}/e_{\min}$ の値が黄褐變に關係のあることを見出し、この變化を黄褐變度とした。更に桑原氏⁴⁾は銅-エチレンジアミンに絹を溶解し、この紫外部吸収を測定し、これより黄褐變度を測定している。

筆者等は絹の黄褐變は本質的に絹中に含まれているチロジンが酸化して起るものであり、ついで相當時間おこれて他のアミノ酸および纖維上の二次的な不純

物が酸化して附加的に着色するものと考えた。よつて本研究ではチロジン溶液および絹布を紫外線で照射し、その着色度を光學的に比較し、これを基礎として絹布に對する特定波長の光の反射率を測定して黄褐變度を決定した。

實驗試料と裝置

[A] 實驗試料

a) 實驗に使用したチロジンは既報の方法によつて調製したものである⁵⁾。

b) 絹布は21中生糸で製織した12付羽二重を次の方法で練り上げたものである。

No. 1 アルカリと石鹼で下練、過酸化水素漂白およびアルカリと非イオン活性剤で仕上練したもの、練減量は23.7%である。

No. 2 蒸溜水を用いステンレススチールのオートクレープの中で 130°C で2時間の處理を6回繰返し

たもの、練減量は30.0%である。

No. 3 苛性ソーダとハイドロサルファイトで pH 5.6 の溶液を作り、これで No. 2 と同様な処理を1回行つたもの、練減量は26.8%である。

No. 4 苛性ソーダとハイドロサルファイトをもつて pH 12.0 の溶液を作り、これで No. 2 と同様な処理を1回行つたもので、練減量は54.9%である。

〔B〕 測定方法と装置

a) 透過率および反射率の測定は日立分光光度計 EPB-UR 型を用いた。前項試料〔A〕b) の絹布を白色ケント紙上に8枚重ねて貼り、これについて反射を測定した。同一試料から作つた布片も380m μ 附近の短波長側の反射率に $\pm 1\%$ の偏差があるので、測定は同一布片を用い、これを繰返し紫外線で照射し毎回同一個所の反射率を測定した。測定部分の微小な変動等から来る誤差を加え、360 $\sim$ 500m μ において $\pm 1\%$ 、500 $\sim$ 800m μ において $\pm 0.5\%$ の偏差で測定することができた。また紫外線照射後は12hr 以上布を暗所に放置してフォトロピーの影響を避けた。

b) 紫外線照射装置は島津製作所製アクメ褪色試験器を使用した。

実験および実験結果

a 紫外線照射および熱処理したチロジン溶液の透過率測定

0.5g/l のチロジン水溶液 (pH 6.8) およびこれに紫外線 10, 30, 60, 180, 360 min 照射した溶液に對する 220 $\sim$ 800m μ の間の波長の透過率を測定した結果は Fig. 1 a, b の如くである。

短時間の紫外線照射では245および475m μ において特徴的な吸収が起り溶液はピンク色になる。この着色は Raper⁶⁾の研究による5-8キノンジヒドロインドール-2-カルボン酸が生ずる爲である。次にこのチロジン溶液に10ppm の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を加え、その20cc に30%過酸化水素0.2ccを加え(pH 4.4)逆流冷却器をつけたフラスコ中で5, 7, 10, 20, 90 min 煮沸したものについて透過率を測定した。その結果を Fig. 2 a, b に示した。5min 煮沸したものは Fig. 1 の180min 紫外線照射したものほとんど同一の曲線を与える。煮沸時間が長くなると可視部の吸収は Fig. 2, b に示す如く逆に減少し淡黄色となる。しかし紫外部では完全に吸収が起り明らかに原チロジン溶

Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

液とは異なる。これは恐らくメラニンが更に酸化し分解したものと思われる。Fig. 2, a 中の破線はオートクレーブの中でチロジン水溶液の180°Cで6hr処理したもので、硝子封管中で同様に処理してもほとんど

Fig. 2a

Fig. 2b

同一の曲線が得られる。この曲線は過酸化水素で 20 min および 90min 酸化したものの中に位している。

b 紫外線で照射した絹布の反射率測定

もし絹布の黄褐變が直接チロジンの酸化に基因して起るものであれば、この影響は絹布の反射率曲線または絹布の反射率曲線または絹を溶解しその光學密度を測定した値に現われて来るはずである。よつて次に

360~800mμ 間の波長についてこれを測定した。No. 1 ~No. 4 の 4 種の絹布について 1, 6, 48 hr 紫外線照射したものおよび原布の反射曲線を Fig. 3 に示した。No. 1 と No. 3 を比較すると後者は黄褐變が起りにくいことを示している。No. 4 の 1 hr 紫外線照射

Fig. 3

したものは明らかにチロジン溶液に紫外線照射の初期に起る 475mμ の特異な吸収を示し試料は淡赤橙色を呈した。更に照射時間を長くすると短波長側の吸収が増加し、他の試料と同様な黄變が始まる。

No. 2 は精練中にすでに黄褐變が起り黒味を帯び長波長側の吸収が大きい。この試料は 48hr 照射後は短波長側では他の試料と同様に吸収の増加を示すが、長波長側では逆に吸収が減少する。この傾向は Fig. 1 に示す如く酸化したチロジン水溶液および長時間紫外線照射した他の試料絹布にも多少見られるが、然しこの場合の様な大きな変化は見られない。

以上の実験結果から 380, 480 および 800m μ 附近の點の反射率を測定すれば、その試料の黃褐變への傾向を知ることができる。著者等らその色相に及ぼす影響から上記波長における反射率の低下をそれぞれ黃變、赤變および黒變と假稱した。それによると 380, 480 m μ における反射率の低下、すなわち黃變、赤變はチロジンの酸化によつて起るが、特に赤變はチロジンの酸化の初期に起る特徴がある。

照射時間と反射率の關係を 380m μ について測定した結果を Fig. 4 a. に示した。そして 48hr 照射した布と原布との反射率の差を黃變度とした。また 1hr 照射した布と原布との差および 48hr 照射した布と 1hr 照射した布との差との比、すなわち Y_{1-0}/Y_{48-1} を黃變速度比とした。この値の大きなもの程黃褐變し易い。同一の關係を 460m μ について測定した結果を Fig. 4 b に示した。そして 1hr 照射した布と原布との反射率の差を赤變度とした。この値の大きなものは初期に黃褐變が起り易く、それは黃褐變の最も大きな判定因子となる。この方法によつて赤變度、黃變度および黃變速度比を求め標準絹布の値と比較すれば黃褐變への傾向を比較する事ができる。

	赤 變 度 (460m μ)	黃 變 度 (380m μ)	黃變速度比
No. 1	4.9	37.0	0.38
No. 2	0.6	8.7	0.16
No. 3	2.0	27.4	0.29
No. 4	12.2	36.0	0.42

但し No. 2 試料は前述の如く精練時においてすでに黃褐變した試料であるから、これらの比較では No. 3 が最も黃褐變しにくい試料である。なを赤變度は 460 m μ で測定した値であるが、実際には 480m μ で測定した方が良好である。

結 言

絹の黃褐變を定量的に表現するために、絹布を 1hr および 48hr 紫外線で照射し、これらについて波長 380 m μ と 480m μ の光の反射率を測定し、黃變度、赤變度、黃變速度比を求めた。同時に同様に測定した標準絹布の値と比較し、その優劣を定量的に定めることができた。

本研究は日本學術振興會の援助によつたものである、附記して深く感謝する。なお本研究は本會昭和 29 年春期研究發表會で發表したものである。

文 献

- 1) 宮岡, 清水: 福井大學工學部研究報告 1, 79 (1952)
- 2) 宮岡, 清水: 福井大學工學部研究報告 2-1, 107 (1953)
- 3) " " 2-2, 89 (1953)
- 4) 祖父江寛, 村上謙吉, 池潤泰: 日化第 7 年會發表會 (1954)
- 5) 桑原昂: 纖維學會春期發表會 (1954)
- 6) Raper: *Biochem. J.*, 21, 735 (1926) 22, 89 (1927)