(昭和 36 年 5 月 22 日受理)

C.I.E.-XYZ 表色法による絹の黄褐変測定

長野県繊維工業試験場 中 村 勉
信州大学文理学部物理教室 竹 村 寿 二

A COLORIMETRICAL STUDY ON YELLOWING AND BROWNING OF SILK
BY XYZ COLOR SYSTEM OF C. I. E.

By Tsutomu Nakamura

(Textile Reserch Institute of Nagano Prefecture, Matsumoto City, Nagano Prefecture, Japan)

Toshiji Takemura

(Department of Physics, Faculty of Liberal Arts and Science, Shinshu University, Matsumoto City, Nagano Prefecture Japan)

From the spectral reflectance curves for refined silks exposed to the arc-light emitted by a weather meter for various time intervals within the range of 0~200 hrs., the authors determined the luminosity and the chromaticity coordinates x , y , z of each samples and then estimated the degree of their yellowing and browning.

As to the relation between the luminosity, Y (%), and the time of exposure, t (hr.), the following empirical formula was obtained with satisfactory accuracy. $Y=100.9 (t+18)^{-0.047}$.

On the other hand, the chromaticity varied within the domain of "very pale orange" and increased the excitation purity as the time of exposure increased, always indicating the same dominant wavelength, 577 m μ .

The authors moreover obtained the following formula as to the function existing between the percent reflectance R (%), at the wavelength 480 m μ , with the reflectance curves showing a remarkable absorption, and the time of exposure, t (hr.). $R=108.5 (t+18)^{-0.077}$.

(Received May 22, 1961)

緒 言

絹の黄褐変を研究するに際し、まず必要な問題は黄褐変度の測定法である。祖父江ら^{1,2)}は紫外線による黄褐変絹糸を LiBr 溶液にとかし、この液に対する紫外部スペクトルをとり、その極大および極少吸収部の比 $r=\epsilon_{\max}/\epsilon_{\min}$ の値が黄褐変度に関係することを見出し、この変化を黄褐変度とした。宮岡ら³⁾は絹布を 1 hr および 48 hr 紫外線で照射し、これについて波長 380 m μ と 480 m μ の光の反射率を測定し、黄変度、赤変度、黄変速度比を求めた。同時に同様に測定した標準絹布の値と比較し、黄褐変度を定量的に表現した。また坂口ら⁴⁾も紫外線による黄褐変度を波長 380 m μ と 480 m μ の光の反射率の減少度をもつて表わし、かつ紫外線の照射量と絹羽二重の着色度、トリプトファンの変化などは同一の指数関数的な変化をなし、チロシンの変化はこれと異なることを述べている。

著者のうち一人は松本ら⁵⁾とウェザーオーメータ(以下 W.M. と略記する)で 100 hr 光照射して黄褐変した絹について Ostwald の方法により黄褐変度を白含有量、黒含有量および色含有量として表わした。

著者らは練絹を用い、光源として太陽光に最も近いものと一般に認められている W.M. で光照射し、照射時間と黄褐変度との関係を C.I.E. 表色系*による 3 色刺激値および色度から求めて興味ある結果を得たのでここに報告する。

測 定

1. 試 料

試料の絹には重目羽二重を用いた。この試料の調製方法および貯蔵方法はつぎのとおりである。

調製方法：重目平織生羽二重をマルセル石ケン、モノゲンおよびケイ酸ソーダの混合溶液で充分に精練後希薄

* Comission Internationale de l'Éclairage

炭酸ソーダ溶液および温水で洗浄し、つぎに過酸化ソーダおよびケイ酸ソーダの弱アルカリ溶液で酸化漂白後温水で洗浄し、さらにハイドロサルホワイト、ケイ酸ソーダ、モノゲンおよびスコアロール # 400 の混合溶液で還元漂白後温水で洗浄し、脱水乾燥して試料の絹、すなわち重目羽二重を調製した。

貯蔵方法：温湿度の変化の少ない暗所においてデシケータ中に貯蔵した。

2. 光照射方法

東洋精機製作所製 W. M. を使用した。この機械のアークランプの設備個数は 2 個、カーボンは米国 Atlas 社製である。照射条件はアーク電圧 111 ボルト、器内温度 40°C、器内湿度 41% であり、照射時間は 0~200 hr で行なつた。

3. 分光反射率の測定

島津光電分光光度計反射率測定装置 QB-50 型を用い、同一絹布を 4 枚重ねて測定した。標準照明は C 照明（タングステンランプ、青空の光を含む昼光とほぼ同じ性質の光）であり、標準白色面は BaSO₄ 平面白色板を用い、この反射率を 100% としたときの羽二重の反射率を % で表わした。波長領域は 400~700 mμ で 20 mμ おきに測定し、その精度は誤差 ±0.4% 以内である。試料は

第 1 表

時間(hr)	無処理	20	40	60	100	200
波長(mμ)	0 (%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
400	80.6	72.2	67.0	65.0	61.3	56.5
420	84.0	76.2	71.7	69.2	66.1	61.2
440	86.0	79.2	74.8	72.8	70.1	65.2
460	86.8	81.8	77.4	75.3	73.1	68.7
480	87.0	82.3	79.3	77.4	75.2	71.8
500	87.8	83.3	80.7	79.1	77.2	74.0
520	88.0	84.2	81.9	80.2	78.9	75.8
540	88.1	84.9	82.9	81.5	80.1	77.8
560	88.2	85.4	84.0	82.5	81.3	78.7
580	88.2	86.0	84.6	83.2	82.0	80.2
600	88.2	86.2	85.2	84.0	83.2	81.0
620	88.2	86.4	85.6	84.5	83.7	82.0
640	88.6	86.8	86.0	84.9	84.3	83.0
660	88.3	86.7	86.0	85.0	84.5	83.4
680	88.6	86.9	86.1	85.2	85.0	83.9
700	88.7	87.0	86.2	85.2	84.8	83.8

織物の両端部を取り除き、できるだけ織目の均一な部分を用いたが、光度計の単色光の進行方向に対して置かれた織物のたて、よこの方向により、結果に若干の相異が生じるため、たて方向が単色光進行方向に対して常に直角になるようににおいて測定した。

以上のようにして得られた分光反射率を第 1 表および第 1 図に示す。

考 察

1. 明度と光照射時間との関係

第 1 図における反射率曲線から、C. I. E. によつて定められた XYZ 表色系の 3 色刺激値 X, Y, Z を 30 分割選択座標によつて求めれば第 2 表のごとくなる。 Y はいわゆる明度であり標準視感度を有する観測者に対し、C. I. E. が定めた視感反射率である。明度 Y (%) と W. M. による光照射時間 t (hr) との関係式を求むるため $\log_{10} Y \sim \log_{10} t$ をグラフにとれば第 2 図曲線 (I) のようになり、これはその形から $Y = A(t+k)^B$ なる型式に属するものと考えられる。よつて適当にスライドさせて定数 k を求めれば同図直線 (II) に示すように $k=18$ を得る。直線 (II) 上に代表点 2 組を選びとり、係数 A, B を定めれば $A=100.9, B=-0.0470$ となり求める実験式として

$$Y = 100.9(t+18)^{-0.047}$$

Y : 明度 (%), t : 照射時間 (hr)

Fig. 1. Spectral percent reflectance curves for silk exposed by weather meter for various time intervals, i. e., 0 hr (I), 20 hr (II), 40 hr (III), 60 hr (IV), 100 hr (V) and 200 hr (VI).

第 2 表

照射時間 t (hr)	X (%)	Y (%)	Z (%)	計算値 Y (%)
無処理(0)	86.07	88.08	101.64	88.08
20	83.18	85.14	95.14	84.65
40	81.42	83.51	90.22	83.37
60	80.12	82.10	87.80	82.22
100	78.78	80.76	85.02	80.63
200	76.40	78.34	79.82	78.34

を得る。明度の実測値と上式からの計算値とを比較すれば第2表にみるように、その相対誤差は0.5%以下である。

この実験式から考察すれば、無照射線絹は測定時に既に若干着色して、その明度は完全な純白な絹布に18 hr の W. M. による光照射を加えたものと同程度であると考えてよい。

2. 色度と光照射時間との関係

第1図および第1表の反射率曲線から色度座標(3色係数) x, y, z を求めれば第3表のようになる。これを色度図にとれば色度の変化は第3図に示すように光照射量に対して直線的に変色することがわかる。図中C点はC照明の色度座標($x=0.31006, y=0.31616, z=0.37378$)すなわち白色点を示す。

Fig 2. Relations between luminosity Y (%), and time of exposure t (hr).

Fig. 3. Change of chromaticity with time of exposure t (hr) in chromaticity diagram.

感覚上の色相は I. S. C. C.-N. B. S⁶⁾ の色名表によれば Orange pink に近い “very pale orange” の領域内において変化するのであるが、主波長(白色点Cと色度点とを結ぶ直線がスペクトラム軌跡と交わる点のスペクトル色波長)は光照射時間とは無関係に常に一定で、ただその純度だけが変化することがわかった。第3図の矢印を延長して主波長を求めれば $577 \text{ m}\mu$ ($x=0.492, y=0.507, z=0.001$) を得る。これは純黄色であり、スペクトル色刺激の刺激純度 p_e は無照射すなわち $t=0 \text{ hr}$ のとき 0.011 で、以後照射時間の増加とともに次第に大きくなり $t=200 \text{ hr}$ のとき 0.088 となる。

$$\left[p_e = \frac{x - x_c}{x_D - x_c} \right]$$

x_c : C 照明の x 座標 0.310

x_D : 主波長 $577 \text{ m}\mu$ の x 座標 0.492

第 3 表

照射時間 t (hr)	$S = X + Y + Z$	$x = X/S$	$y = Y/S$	$z = Z/S$
無処理(0)	275.79	0.3121	0.3191	0.3685
20	263.46	0.3157	0.3232	0.3611
40	255.15	0.3191	0.3273	0.3536
60	250.02	0.3204	0.3284	0.3512
100	244.56	0.3221	0.3302	0.3477
200	234.56	0.3257	0.3340	0.3403

3. 480 m μ の反射率と光照射時間との関係

第1国にみられるように絹布の反射率は波長 480 m μ において特徴的な吸収を示す。これは無照射のものが最も顕著であるが、照射時間が長くなるに従つてこの特異性は減少する。

このような吸収は宮岡³⁾によれば絹フィブロインのなかのチロシンが酸化するときの初期に生ずるものである。この波長における反射率 $R_{480}(\%)$ と光照射時間 t (hr) との関係第4表に示す。実験式 $R_{480}=f(t)$ を求めると、明度の場合と全く同じ関係が成立し

$$R_{480}=108.5(t+18)^{-0.077}$$

を得る。しかしこの実験式の精度を見るために上式から求めた計算値を第4表に併記する。実測値との相対誤差は0.3%以下である。よつて明度の場合と同様に無照射絹布は W. M. で光照射する以前に既に若干の 480 m μ 吸収を有し、その程度は同メーターで 18 hr 光照射したものと同一であるとみなすことができる。

第4表

照射時間 t (hr)	0	20	40	60	100	200
R_{480} 実測値 (%)	87.0	82.3	79.3	77.4	75.2	71.8
R_{480} 計算値 (%)	86.9	82.0	79.4	77.6	75.2	71.7

4. Ostwald 表色法による白含有量と光照射時間との関係

著者らは前記と同一試料を用いて Ostwald 表色法による白含有量 $W(\%)$ を Pulfrich 光度計によつて求めたところ第5表のような値を得た。これについてもまた明度および 480 m μ 反射率の場合と全く同様な関係があり、実験式として

$$W=104(t+15)^{-0.065}$$

を得る。しかし実測値と上式からの計算値との相対誤差は第5表にみられるように0.3%以下である。ただし照射時間の付加定数として前記2者の 18 hr の代わりに 15 hr なる値を得たのは Ostwald 表色法が XYZ 表色法とは原理的にも異なり、また使用したフィルター L_3 の透過光が 472 m μ を重心として 517~405 m μ の波長

第5表

照射時間 t (hr)	0	20	40	60	100	200
W 実測値 (%)	87.2	82.3	80.2	78.6	76.2	73.3
W 計算値 (%)	87.2	82.5	80.2	78.5	76.4	73.3

を含むためである。しかしながら上述のように黄褐変度測定に関しては比較的簡単な操作で精度のよい測定を行なうことができた。

結 言

精練絹布をウェザーオーメータでそれぞれ 0, 20, 40, 60, 100, 200 hr 光照射して、ベックマン型光電分光計で分光反射率を測定し、その黄褐変度を C. I. E. の XYZ 表色法で測色したところ、明度 $Y(\%)$ および波長 480 m μ の反射率 $R(\%)$ と熱射時間 t (hr) との間に

$$Y=100.9(t+18)^{-0.047} \quad R=108.5(t+18)^{-0.077}$$

なる関係があることを、相当よい精度で求めることができた。試料絹布が異なつても実験式として同一型式のものが成立つことが考えられる。

また色相は微橙黄色で光照射時間とともに順次濃度を増すが、主波長は常に一定で 577 m μ (黄色) である。純度は 0~200 hr の照射で 0.011 から 0.088 まで変化した。

なお同時に Ostwald 表色法による白含有量 $W(\%)$ を Pulfrich 光度計で測り $W=104(t+15)^{-0.065}$ なる実験式をよい精度で求めることができた。

文 献

- 1) 祖父江寛, 村上謙吉, 池潤泰; 日化第7年会発表会 (1954)
- 2) 祖父江寛; 絹の合成樹脂加工その他の研究, 1 (1955)
- 3) 宮岡宇一郎, 清水融; 織学誌, 11, 209 (1955)
- 4) 坂口育三, 小笠原真次; 信大繊維学部研究報告, 9, 148 (1959)
- 5) 松本 介, 中村 勉, 小口忠清; 長野県繊維工業試験場報告, 4 (1959)
- 6) D. B. Judd, K. L. Kelly; *N. B. S. J. of Res.*, 23, 355 (1939)