

熱処理された生糸・絹の性状変化に関する研究(I)

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	加藤, 康雄 萩原, 応至
巻/号	42巻3号
掲載ページ	p. 219-223
発行年月	1973年6月

熱処理された生糸・絹の性状変化 に関する研究

(I) 形態的变化・特にその色変化と表面微細構造*

加藤 康雄・萩原 応至

東京都小金井市・東京農工大学工学部
(1972年10月21日受理)

絹繊維は繭から最終製品の絹織物にいたるまでの各工程において、接触温度の高低あるいは、その時間に長短はあるが数次にわたり乾・湿熱の影響をくりかえし受けて、その物性は変化する。また熱処理による絹の改質の可能性も皆無ではない。合理的な製糸・加工技術の確立ならびに熱処理による絹の改質の可能性などを検索するにあたって、繭、生糸、絹の熱的挙動を系統的に究明することが必要であると考えられる。絹の熱処理について、例えば北尾ら(1929)、白樫(1942)、桑原(1967)、佐藤ら(1971)の報告があるが筆者らは、前述のような見地から、熱処理による生糸・絹の熱変性、熱劣化などについて、これまで系統的な研究を試み(加藤ら、1965, 1966; 加藤・萩原、1967, 1968)、本報では、熱処理された生糸ならびに絹の形態的な変化、特にその色変化と表面微細構造の変化について報告する。

材料と方法

1. 材料と熱処理

層別(外, 中, 内層および混層)に繰製した21日目標の生糸と、これを常法によりマルセル石けんにて精練した絹を材料とし、これを熱風循環式電気恒温機(精度 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$)中に無緊張の状態ですり下げ、温度区分は、100, 125, 150, 175, 200, および 225°C とし各温度区とも30, 60, 90, および120分乾

熱処理を行なった。

2. 熱処理試料の測色

肉眼による定性的な差異と、これを計量化するために測色色差計(日本電色製-ND4型)を用いて測色した。測色にあたって試料の粗密、配列方向などによる誤差を防ぐため、試料を2~3mmに細断し、丸型セルにつめ、これを360回/分の高速回転下で測色した。使用光源は平均昼光のC光源である。色表示は、**C.I.E. 表色法により、明度、主波長および刺激純度で表示し、着色度はU.C.S.***表色法により、無処理糸に対する色差で表示した。

3. 熱処理試料の表面微細構造の観察

セルフモールドニング2段レプリカ法(1970)により検鏡用試料を作成し、小型電子顕微鏡(日本電器製-JEM 30B型)を使用し検鏡した。なお、シャドウイングにはCrまたはPt-Pdを用いた。

結果と考察

混層の生糸および絹の熱処理による色変化の実験結果を第1, 2表および第1図に示す。なお、層別生糸は明度が外層<中層<内層の順に大きくなっているが、主波長、刺激純度および着色度は混層生糸と全く同様であり、絹では層別による差が、いずれにも認められないので、外・中・内層の生糸および絹の実験結果(表示および図示)は省略した。

生糸・絹いずれも 100°C 、 125°C で処理時間最長の120分、 150°C で90分までの熱処理では、主波長の変化は見られず、着色度の指標である色差は明度の増加により若干認められるが、この明度の増加は比重の増大(加藤ら、1965)吸湿能の低下(加藤

* 本研究は日本蚕糸学会第37回(1967)、および第38回(1968)学術講演会において発表したものの一部である。

** Commission Internationale de l'Eclairage.

*** Union Chromaticity Scale.

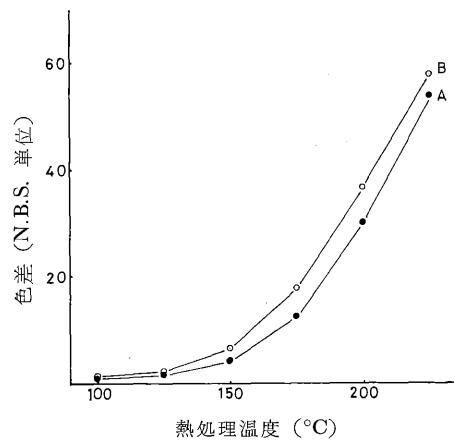
第1表 乾熱処理された生糸（混層）の色変化

項目 処理時間 (分) 処理温度 (°C)	明 度 (%)				刺 激 純 度 (%)				主 波 長 (m μ)			
	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
無 処 理	55.3				12				574			
100	57.3	58.2	58.1	56.8	11	12	12	12	574	574	574	574
125	56.3	56.7	56.6	57.3	12	12	14	14	574	574	574	574
150	55.7	54.8	55.7	56.6	14	14	15	17	574	574	574	576
175	51.9	52.2	50.1	50.8	22	28	30	32	575	575	576	576
200	36.9	35.3	29.3	25.3	45	49	53	55	579	579	580	581
225	13.0	9.0	6.4	6.1	56	47	40	38	587	589	592	594

第2表 乾熱処理された練糸（混層）の色変化

項目 処理時間 (分) 処理温度 (°C)	明 度 (%)				刺 激 純 度 (%)				主 波 長 (m μ)			
	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
無 処 理	68.3				7				570			
100	71.6	73.3	71.9	72.4	7	6	6	7	570	570	570	570
125	70.8	72.0	70.3	71.3	8	8	9	9	570	570	570	571
150	70.4	70.6	69.2	67.3	11	11	12	15	572	572	572	573
175	66.0	61.0	57.4	52.4	17	22	25	29	574	574	576	576
200	41.8	35.7	28.3	27.0	37	44	50	54	578	579	580	582
225	16.8	11.5	8.0	8.0	54	50	50	48	583	586	590	590

ら、1966) などから加熱脱水にともない繊維空隙が収縮し、繊維組織が密となり、光の乱反射が増加した結果であり、着色されたものではないと考えられる。ついで生糸・絹ともに、150°Cで120分の処理を受けると僅かに着色され、175°C以上では処理温度の上昇、処理時間の経過にともない、漸次熱酸化の影響を受け、着色現象は顕著となり、色差は急増する。すなわち主波長は淡黄→黄味橙→橙へと長波長側に移行し、刺激純度は増大し、明度は減少する。さらに生糸は225°Cで60分処理、絹では225°Cで120分処理により刺激純度は減少し、主波長は橙色を示すが、肉眼的には白樺(1942)の観察と同様、褐色または黒褐色化する。これは熱による酸化分解が急速に進行し、焦化の段階にまで進んだためであると考えられる。140°Cで熱処理されて黄変したポリアミド(稲葉・飯山、1966)、あるいは日光



第1図 熱処理された生糸および絹の色差（混層糸）
A：生糸，B：絹

による黄褐変絹（中条，1953）からエールリッヒ反応陽性物質の存在が報告されているが，熱処理生糸および絹について実験を試みたが，この反応は陰性であり，その着色機構や着色生成物については全く不明である。

つぎに各温度区とも 120 分乾熱処理された生糸および絹の表面微細構造の写真を図版 1～5（生糸）および図版 6～10（絹）に示す。生糸についてみると，表面微細構造の変化は 150°C 処理までのものには殆んど認められず，無処理区（図版 1）にみられるように，セリシンが一様にフィブロインを被覆している。175°C 処理（図版 2）のものでは，平滑であったセリシン層が部分的に粗く起伏に富んだ構造となり，200°C および 225°C 処理では平滑な部位は殆んど失われ（図版 3, 4），その表面は非常に粗々しい様相を呈し，図版 5 に示す如く，225°C 処理生糸は，試料作成の際に加えられた僅かな力に起因すると思われる大きな亀裂が散見され，著しい脆化現象を示す。つぎに図版 6 は無処理絹の表面構造で，いわゆるフィブリル構造がみられ，175°C 処理までの絹は無処理絹と変化はない。200°C および 225°C 処理（図版 7, 8）を受けたものは繊維軸方向に深く幅広い溝を生じ，生糸の場合と同様に，225°C 処理により波状・鱗状の浅い亀裂（図版 9）や繊維軸とやや直角に深い亀裂（図版 10）が観察される。しかし絹の表面微細構造の変化は生糸に比し，一様ではなく，225°C 処理でもフィブリル構造は破壊されずに残存する部位が可成り多くみられた。

生糸・絹ともに，色変化は 150°C 程度以上から生じたが，表面微細構造の変化は色変化ほど著しくはなく，生糸では 175°C，絹では 200°C 処理から異常部位が発生した。

要 約

生糸および絹を 100, 125, 150, 175, 200, および 225°C で，それぞれ 30, 60, 90 および 120 分無緊張状態で乾熱処理し，その色変化を C.I.E. および U.C.S. 表色法により測色し，また，その表面微細構造を電子顕微鏡により観察し，つぎの結果を得た。

1. 生糸および絹は 100, 125°C で 120 分，150°C で 90 分までの熱処理では，色変化は示さず，繊維空隙の収縮による明度の増大が認められた。150°C で 120 分以上の熱処理により若干着色され，175°C 以上の処理では熱酸化のため顕著な色変化を示し，主波長は長波長側移行し（淡黄→橙），明度は減少し，刺激純度は増加する。225°C，60 分以上の処理により焦化された。

2. 生糸の表面微細構造は 175°C 以上の処理により変化を受け，平滑なセリシン層は起伏に富んだ不規則な構造を示し，絹のそれは 200°C 以上の高温処理により極度に脆化が進み，フィブリル構造は部分的に崩壊し，繊維軸方向に深く，かつ幅広い溝が観察された。

文 献

- 中条紀三（1953）：製糸絹研抄録，**3**，159-160。
 稲葉弥之助・飯山比呂美（訳）（1966）：高分子の劣化（N.B. Neiman 著），219-219，産業図書出版，東京。
 加藤康雄・土橋俊人・後藤田さつき（1965）：日蚕雑，**34**，219（要旨）
 加藤康雄・土橋俊人・小池亮一（1966）：日蚕雑，**35**，238，（要旨）
 加藤康雄・土橋俊人・若尾俊雄（1966）：日蚕雑，**35**，238（要旨）。
 加藤康雄・萩原応至（1967）：日蚕雑，**(36)**，268-269（要旨）
 加藤康雄・萩原応至（1968）：日蚕雑，**37**，223（要旨）
 加藤康雄（1970）：電子顕微鏡試料作成技術集，274-275，日本電顕学会編，誠文堂新光社，東京。
 北尾富烈・妹尾計一・向井樟世（1929）：生糸検査所報告，**1**，2。
 桑原 昂（1967）：織学誌，**23**，477-483。
 桑原 昂（1967）：織学誌，**23**，484-489。
 佐藤幸夫・平林 潔・石川 博（1971）：日蚕雑，**40**，61-63。
 白樫 侃（1942）：織工学誌，**8**，119-127。

Summary**Studies on the properties of heat-treated raw silk and silk fiber****(I) On the features of heat-treated raw silk and silk fiber, especially, the variation of color and microscopic surface structure**

By

YASUO KATO and MASAYOSHI HAGIWARA

The samples of raw silk and silk fiber were heated under various time periods (30~120 minutes) and temperatures (100~225°C), in the air, at the unloaded state. The color of heat-treated samples was measured with "color and color difference meter," and the fine structure was observed with electron microscope.

The results obtained were summarized as follows:

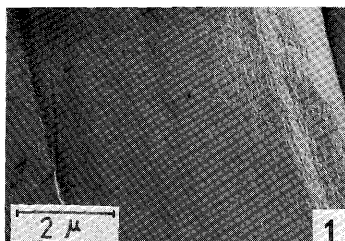
1) The color of heat-treated raw silk and silk fiber did not change under the conditions of 100°C, 125°C, for 120 minutes and 150°C for less than 90 minutes. In the above cases, the luminosity increased by shrinking of fiber voids. Samples heated at 150°C for 120 minutes were slightly colored, and those at 175°C and over were remarkably colored because of thermal oxidation. The wave length of the color in these cases gradually shifted to longer one with the rise of temperature and the lapse of time. Further, they were scorched at 225°C for 60 minutes and over.

2) The fine structure of raw silk surface was affected by the heat-treatment at 175°C and over, that is, the flat surface structures turned into irregular and undulated ones in part. On the other hand, the structures of silk fiber treated at 200°C and over were destroyed, deep and wide gulfs being formed parallel to the fiber axis.

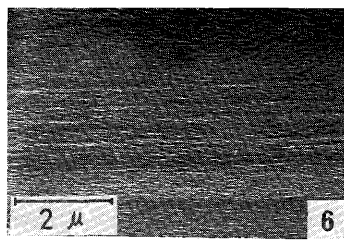
(Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo)

生糸

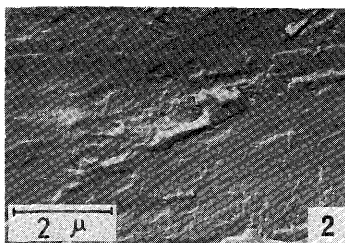
絹



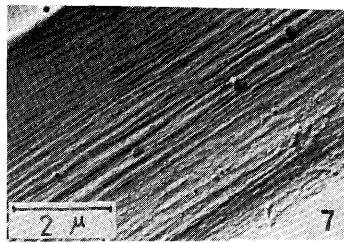
図版 1
無処理



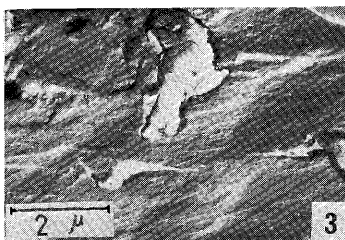
図版 6
無処理



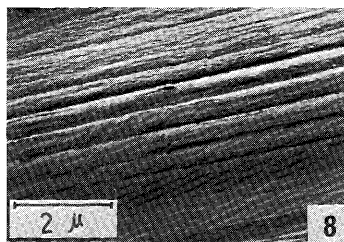
図版 2
175°C 処理



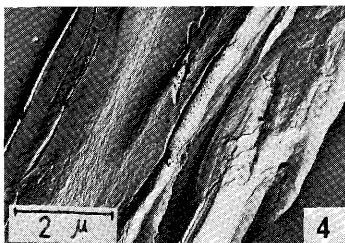
図版 7
200°C 処理



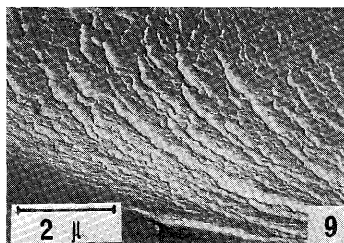
図版 3
200°C 処理



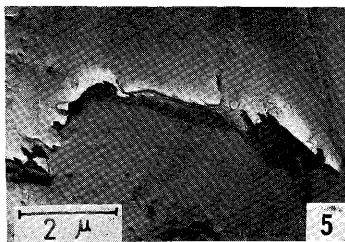
図版 8
225°C 処理



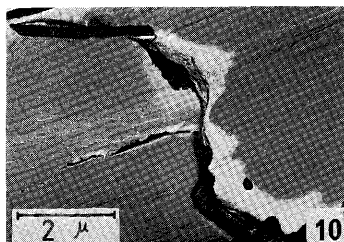
図版 4
225°C 処理



図版 9
225°C 処理



図版 5
225°C 処理



図版 10
225°C 処理

熱処理された生糸および絹の表面微細構造