

絹羽二重の光照射による黄褐変に対する金属イオンの影響

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	清水, 滉 上甲, 恭平 坂口, 育三
巻/号	45巻4号
掲載ページ	p. 314-320
発行年月	1976年8月

絹羽二重の光照射による黄褐変に 対する金属イオンの影響

清水 滉・上甲恭平・坂口育三

上田市常田・信州大学繊維学部 (〒386)

(1975年10月1日受理)

絹は光曝露によって黄褐変し、劣化する。この黄褐変の原因は、主として絹タンパク質中のチロシン、トリプトファンなどが酸化分解して、メラニン様物質になるためであるとされている(小幡・坂村, 1953; 中条, 1954)。

中村・竹村(1962)は、絹布の黄褐変度をC. I. E.のXYZ表色法で測色し、明度および反射率と光照射時間との関係を式化した。SMITH(1975)は、羊毛に銅と鉄を吸着させた場合、光照射により黄変度が若干増すことを認めている。

金属のなかで、有色塩となっていて繊維を着色するものも多い。そのため、白地とか淡色および鮮明色が要求される場合には、水中の微量金属を除去したり封鎖するなどの措置がとられる。一方、高い染色堅ろう度が要求されるものには、金属錯塩染料を用いたり金属塩処理が行われる。

絹に金属イオンが吸着されるといろいろな影響が現われる。例えば、銅イオンは解じょ不良(北村, 1960)の原因ともなるが、染着量の増大(西田, 1952)や光劣化の抑制(清水・会田, 1970; 清水ら, 1976)などの効果もある。クロム(III)イオンは、染色させないでおけば絹の劣化を引き起す(菱山, 1932)。鉄イオンは劣化促進(清水ら, 1957; 清水・会田, 1971)、解じょ不良(北村, 1960)、染着量増大(西田, 1952)などの影響がある。

著者らは、有色金属塩のうち青色系の硝酸銅と灰青色系の硝酸クロムで絹羽二重を処理し、吸着された銅(II)イオンおよびクロム(III)イオンが、羽二重の光照射による黄褐変におよぼす影響について測色的に検討した。

なお、本研究の大半は日本蚕糸学会中部支部昭和49年講演会(昭和49年11月, 甲府市)において発表

した。

材料と方法

1. 絹羽二重: 市販14目付練羽二重を、非イオン活性剤(スコアロール 100) 0.5 g/l を含む40倍量の水で、しわにならないよう円筒状にしたものを糸で吊して、80°Cで1時間処理したのち十分に水洗し、風乾して用いた。また、このものを未処理対照用とした。

2. 金属塩の吸着方法: 羽二重をよこ糸方向5.5 cm、たて糸方向13.5 cmに裁断し、100倍量の硝酸銅または硝酸クロム溶液中で30°Cで1時間処理したのち、水洗、風乾した。金属塩濃度を変えて処理し、羽二重1 g当りの金属イオンの吸着量が銅(II)は3.89, 2.14, 1.59 mgのものと、クロム(III)は1.28, 0.82, 0.14 mgのものを以下の実験に供した。

羽二重は、裁断したものを1回に15枚あて処理し、金属イオンの吸着量は各片から約50 mgをとり、それぞれ60°Cで4時間真空乾燥して絶乾量を求めたのち、濃硫酸または60%過塩素酸と濃硝酸とで湿式分解し、原子吸光分析法で求めた値の平均値とした。

水はすべてイオン交換水(比抵抗 $100 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上)を用いた。

3. 光照射: 試料を1枚ずつ白厚紙上に上下をセロハンテープでとめて貼付したものを、有効照射面が4.5 cm × 12.5 cmの金属枠に取り付け、東洋理化FA-2 D型フェードメーターによって、 $63 \pm 3^\circ \text{C}$ 、RH 50%以下の条件で各時間照射した。各試料とも3枚あて行い、分光反射率を測定した。

4. 分光反射率の測定: 島津分光光度計UV-200に積分球反射装置を取り付け、同一羽二重を4枚重

ねて測定した。標準照明はC照明であり、標準白色面は酸化マグネシウム平面白色板を用い、この反射率を100%としたときの羽二重の反射率を%で求めた。波長領域は400~700 nm で、10 nm おきに測定した。

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、よこ方向によって結果が相違するため(中村・竹村, 1962), たて方向が単色光の進行方向に対して常に直角になるように置いて測定した。

結果と考察

1. 光照射による反射率の変化

代表的なものとして、未処理布、銅(II)吸着布(吸着量 3.89 mg/g) およびクロム(III)吸着布(吸着量 1.28 mg/g) の、照射時間0と200時間のものの分光反射率曲線を Fig. 1 に示した。

銅(II)およびクロム(III)の吸着により500 nm に極大値が現われたが、これは白布を青味づけたと同様の効果を示すもので、吸着量が少ない程曲線の形がブロードになり、未処理布の曲線に近いものとなった。光照射によって、この極大値は長波長側

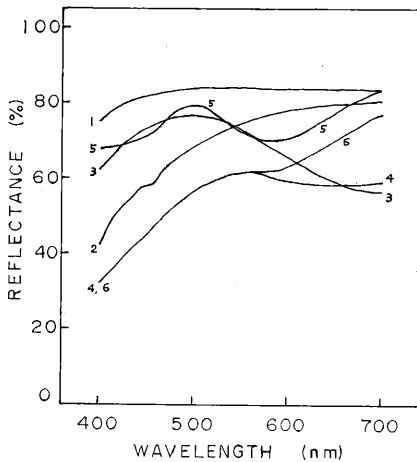


Fig. 1. Diffuse reflectance spectra of silk-habtae compared with magnesium oxide.

- 1 : untreated sample.
- 2 : 200 hr exposed untreated sample.
- 3 : Cu (II) 3.89 mg/g adsorbed sample.
- 4 : 200 hr exposed Cu (II) adsorbed sample.
- 5 : Cr (III) 1.28 mg/g adsorbed sample.
- 6 : 200 hr exposed Cr (III) adsorbed sample.

へ若干移動した。

400 nm における反射率の低下は白布の黄変を示すものであり(中村・竹村, 1962), 銅(II)およびクロム(III)吸着布も白布と同じように黄変することを示した。

2. 反射率と金属イオン吸着量との関係

KUBELKA-MUNK の式は、染色布の反射率と繊維上の染料濃度との関係を示すことが知られている(出野, 1965)。これは

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

で示されるもので、Rは染色布の反射率、K/Sは反射率の関数で濃度に比例し、 $K/S=ac$ の関係にある。aは常数でcは濃度を示す。HARTLEY (1970) は羊毛にクロム(III)および(VI)を吸着させ、その分光反射率曲線の極大波長における反射率をRとし、KUBELKA-MUNK 関数と吸着クロム量との関係が直線となることを報告している。著者らの実験においても、Fig. 2 に示したように実験範囲内で直線が得られ、KUBELKA-MUNK 関数と羽二重に吸着された銅(II)およびクロム(III)の量とが比例関係にあることが認められた。

3. xy色度図上の変化

反射率から J I S - Z 8721 (1964) (三属性によ

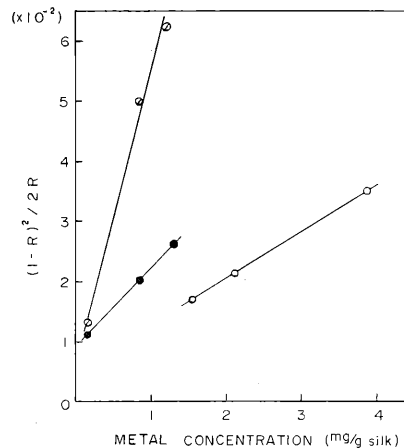


Fig. 2. Plot of KUBELKA-MUNK function versus concentrations of Cu (II) and Cr (III) in silk-habtae.

- Cu (II) treated samples at 500 nm.
- Cr (III) treated samples at 500 nm.
- " " " at 580 nm.

る色の表示方法)に基づいて3刺戟値XYZを求め、次式

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

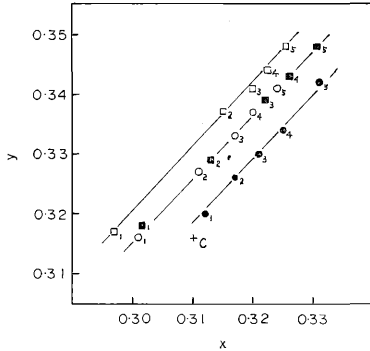


Fig. 3. CIE xy chromaticity diagram of untreated and Cu (II) treated silk-habutae.

- untreated samples, □ Cu (II) 3.89 mg/g adsorbed samples, ○ Cu (II) 2.14 mg/g adsorbed samples, ■ Cu (II) 1.56 mg/g adsorbed samples.

- Subscript : 1 : no exposed
- 2 : 20 hr exposed,
- 3 : 60 hr " ,
- 4 : 100 hr " ,
- 5 : 200 hr " ,

C : Neutral point (standard illuminant C).

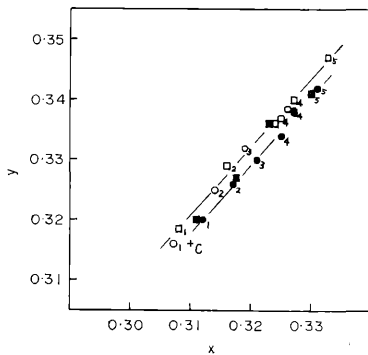


Fig. 4. CIE xy chromaticity diagram of untreated and Cr (III) treated silk-habutae.

- untreated samples,
- Cr (III) 1.28 mg/g adsorbed samples,
- Cr (III) 0.82 mg/g adsorbed samples,
- Cr (III) 0.14 mg/g adsorbed samples.

Subscript is the same as in Fig. 3.

C : Neutral point (standard illuminant C).

から x , y を算出した。未処理布および金属イオン吸着布の光照射による変色を x, y 色度図で示すと、Figs. 3 および 4 のとおりである。いずれの場合も、金属イオンの吸着量に関係なく、光照射時間による色の変化は未処理布と同様な勾配をもつ直線となった。未照射の場合その刺戟純度は 2~6% と低かったが、照射時間が長くなるにつれて純度が高くなり、200 時間照射したものでは 12~14% となることが認められた。また、未処理布の主波長 570 nm は光照射によって 575 nm に移動し、銅 (II) 吸着布は 493 nm から 570 nm に、クロム (III) 吸着布は 490 nm から 572 nm に移動し、未処理布と金属イオン吸着布との主波長の差は、光照射によって小さくなることが認められた。

銅 (II) およびクロム (III) を吸着した羽二重の x, y 色度図上での変化が、未処理布の変化を示す直線と平行していることは、基質である羽二重が変質していることを示すもので、吸着された金属イオンと、金属イオン-基質の結合を含めた金属イオンの外圍配位子との間には大きな変化がないものと考えられる。このことは、繊維上の金属イオンと水溶液中の金属イオンとはその状態に相違はあるが、硝酸銅および硝酸クロムの 0.02 M 溶液を石英試験管に入れ、フェードメーターで 200 時間照射したものの 250~850 nm の間の吸収スペクトルが、未照射のものと同変らなかったことから推考された。

4. 光照射時間と色差の関係

x, y 色度図は非等色差系であるため、これを等色差系 (Uniform Chromaticity Scale) の α, β 色度図に変換すると、未処理布、銅 (II) 吸着布 (吸着量 3.89 mg/g) およびクロム (III) 吸着布 (吸着量 1.28 mg/g) については、Fig. 5 に示したとおりになった。この変換には次式 (福田, 1971) を用いた。

$$\alpha = \frac{-2.4266x - 1.3136y - 0.3214}{1.0000x + 2.2633y + 1.1054}$$

$$\beta = \frac{-0.5710x + 1.2447y - 0.5708}{1.0000x + 2.2633y + 1.1054}$$

図から、未処理布は黄色領域内での色の変化であり、銅 (II) 吸着布は青色領域から緑色領域を経て黄色領域内へと変化し、クロム (III) 吸着布は緑色領域から黄色領域内へと変化することが認められた。

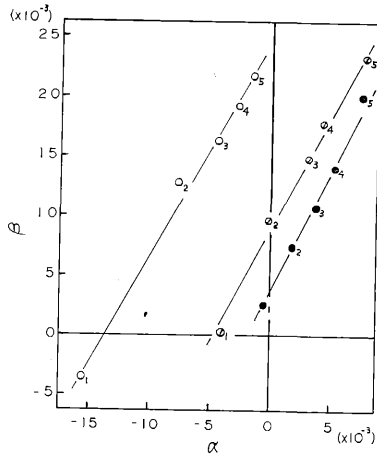


Fig. 5. UCS $\alpha\beta$ chromaticity diagram of untreated, Cu (II) and Cr (III) treated silk-habutae.

- untreated samples,
- Cu (II) treated " ,
- Cr (III) " " .

$\alpha\beta$ 色度座標から次の式によって照射による各時間の間の色差 ΔE を求めた。

$$\Delta E = f_g \{ [700 Y^{\frac{1}{2}} (\Delta\alpha^2 + \Delta\beta^2)^{\frac{1}{2}}]^2 + [k \Delta(Y^{\frac{1}{2}})]^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

この式で、2つの色をそれぞれ (α_1, β_1, Y_1) , (α_2, β_2, Y_2) とすると、 $Y = (Y_1 + Y_2)/2$, $\Delta(Y^{\frac{1}{2}}) = Y_1^{\frac{1}{2}} - Y_2^{\frac{1}{2}}$,

$-Y_2^{\frac{1}{2}}$, $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$, $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2$, $f_g = Y/(Y+K)$ で示される。ここで、 $k=100$, $K=0.025$ を用いて ΔE を算出した。

これで求めた色差を Table 1 に示した。各試料とも最初の20時間照射で大きく変色し、あとの変色はだんだん小さくなる傾向が認められた。各照射時間のうち、最初の1時間と最後の1時間の変色は同じではないが、これを同じであると仮定して、1時間当りの色差を示せば Table 2 のとおりで、変色の割合が照射時間の経過につれて徐々に小さくなることが認められる。

銅 (II) またはクロム (III) を吸着させることにより色差が小さくなることは、前記3でも述べたように、羽二重に吸着された金属イオンや、金属イオンと外圍配位子間に変化がないため、基質の変色にオーバーラップして現われるためであると考えられる。

5. 光照射時間と明度の関係

光照射時間による明度の変化を、マンセルバリューにおける V_y の差で示すと Table 3 のとおりである (X, Y, Z の値のマンセルバリュー V_x, V_y, V_z への変換は、BILLMEYER (1970) の変換表によって行った)。

表から、最初の20時間照射での明度の低下が大きく、しかも金属イオンの吸着量の多いほうが大きく

Table 1 The colour difference of adjacent samples exposed by Fade-meter irradiation

Colour difference	I	II	III	IV	V	VI	VII
ΔE_1	131.2	115.7	66.44	70.74	64.99	45.59	41.98
ΔE_2	26.15	25.78	33.59	49.63	41.71	34.93	41.54
ΔE_3	22.45	21.13	24.63	22.03	18.92	31.13	28.83
ΔE_4	54.33	15.38	24.34	35.04	39.63	29.28	17.29

I : untreated samples.

II : Cu (II) 3.89 mg/g adsorbed samples.

III : " 2.14 " " " .

IV : " 1.56 " " " .

V : Cr (III) 1.28 " " " .

VI : " 0.82 " " " .

VII : " 0.14 " " " .

ΔE_1 : difference between 0 and 20 hr exposed samples.

ΔE_2 : " " 20 and 60 hr " " .

ΔE_3 : " " 60 and 100 hr " " .

ΔE_4 : " " 100 and 200 hr " " .

低下することが認められた。クロム (III) の吸着量が 0.14 mg/g のものは、照射時間に関係なく明度は未処理布よりも上であった。このように、わずかな金属イオンの吸着は羽二重の明度を上げるが、量が多くなると明度を下げることが認められた。

6. 光照射による黄変指数の変化

絹の黄変を表す黄変指数は、NORTON-NICHOLLS の式が官能量と一致した量示方法であるとされている (榎本・瀬戸山, 1972)。この式は

$$\frac{R_{650} - R_{425}}{R_{500}} \times 100$$

で示されるもので、 R_{650} 、 R_{500} 、 R_{425} はそれぞれ 650、500、450 nm における反射率である。この式から求めた黄変指数と光照射時間との関係を示すと

Table 4 のとおりで、銅 (II) 吸着布は青色の着色が大きいかもあるが、吸着量によって未処理布と同じかそれよりも小さい指数を示し、クロム (III) 吸着布は未処理布と同じかそれよりも高い指数であった。

絹の黄褐変がチロシンやトリプトファンの酸化分解とか、NORTON・NICHOLLS (1967) のいうように、光エネルギーが絹タンパク質中の芳香族側鎖に吸収されてペプチド鎖の脱水素を引き起こし、ペプチド鎖上に共役二重結合を生成するために起るとするならば、銅 (II) はこの光エネルギーの作用を妨害する作用をもち、クロム (III) は逆に促進する作用をもつといえる。

Table 2 The colour difference per hour of adjacent samples exposed by Fade-meter irradiation

Colour difference	I	II	III	IV	V	VI	VII
ΔE_1	6.56	5.79	3.32	3.54	3.25	2.28	2.10
ΔE_2	0.654	0.644	0.840	1.24	1.04	0.873	1.04
ΔE_3	0.561	0.528	0.616	0.551	0.473	0.778	0.721
ΔE_4	0.543	0.154	0.243	0.350	0.396	0.293	0.173

I ~ VII and $\Delta E_1 \sim \Delta E_4$ is the same as in Table 1.

Table 3 MUNSSELL value V_y of untreated, Cu (II) and Cr (III) treated silk-habutae

Exposed time (hr)	I	II	III	IV	V	VI	VII
0	9.23	8.64	8.89	9.03	8.76	8.89	9.30
20	9.03	8.19	8.69	8.81	8.54	8.75	9.22
60	8.95	8.15	8.69	8.44	8.41	8.78	9.11
100	8.89	8.07	8.59	8.41	8.33	8.73	8.99
200	8.82	8.06	8.61	8.28	8.16	8.49	8.94

I ~ VII is the same as in Table 1.

Table 4 NORTON-NICHOLLS' yellowness index of untreated, Cu (II) and Cr (III) treated silk-habutae

Exposed time (hr)	I	II	III	IV	V	VI	VII
0	5.00	-13.0	-9.50	-7.50	12.6	9.65	5.50
20	14.3	13.8	9.50	11.0	26.3	21.0	16.4
60	20.5	23.0	18.0	21.5	34.3	26.6	25.1
100	26.2	26.5	21.4	28.3	39.5	33.1	30.8
200	34.0	31.0	27.2	35.0	48.5	38.0	35.0

I ~ VII is the same as in Table 1.

摘 要

絹羽二重に吸着させた金属イオン（銅(II)，クロム(III)）の影響を測色によって検討した。その結果次のことが認められた。

1. 銅(II)またはクロム(III)の吸着により、分光反射率曲線の500 nmに極大値が現われ、青味づけの効果があつた。

2. 吸着された銅(II)およびクロム(III)の量と、KUBELKA-MUNK関数との間に比例関係が得られた。

3. 光照射により未処理布、金属イオン吸着布とも黄変するが、その色差は照射の初期に最も大きく現われた。銅(II)およびクロム(III)を吸着させたものは、未処理布における色差よりも小さかつた。

4. 明度は光照射初期の低下が大きかつた。0.14 mgのクロム(III)を吸着させたものの明度は未処理布の明度よりも高かつたが、吸着量が多いものでは未処理布よりも低かつた。

5. 黄変指数から吸着された銅(II)は光照射による黄度を抑制し、クロム(III)は促進することが認められた。

文 献

BILLMEYER (1970) : J. Soc. Dyers Colourist **86**, 356-366.

榎本 陸・瀬戸山幸一 (1972) : 織学誌, **28**, 147-153.

福田 保 (1971) : 新染色加工講座 (1) (浅原ら編) pp. 262, 共立出版, 東京.

HARTLEY F. R. (1970) : J. Soc. Dyers Colourist, **86**, 531-533.

菱山衡平 (1932) : 工化, **35**, 880-883.

出野清光 (1965) : 染色加工講座 (2) (林ら編) pp. 321-323, 共立出版, 東京.

北村愛夫 (1960) : 日蚕雑, **29**, 525-528.

中村 勉・竹村寿二 (1962) : 織学誌, **18**, 294-297.

西田健三 (1952) : 織学誌, **8**, 404-406.

NORTON G. P. and C. H. NICHOLLS (1967) : Textile Res. J., **37**, 1031-1037.

小幡弥太郎・坂村貞雄 (1953) : 農化, **27**, 769-772.

清水 滉・会田源作 (1970) : 織学誌, **26**, 316-323.

清水 滉・会田源作 (1971) : 織学誌, **27**, 182-190.

清水 滉・加藤厚敏・坂口育三 (1976) : 日蚕雑, **45**, 19-22.

清水正徳・福田紀文・桐村二郎 (1957) : 蛋白質化学 (5) (赤堀・水島編), pp. 368, 共立出版, 東京.

SMITH G. J. (1975) : Textile Res. J., **45**, 483-485.

中条紀三 (1954) : 日蚕雑, **23**, 366-372.

Summary**Effects of metallic ions on the photoyellowing of silk-habutae**

By

Fukashi SHIMIZU, Kyohei JYOKO and Ikuzo SAKAGUCHI

The effects of metallic ions (Cu (II) and Cr (III)) adsorbed in silk-habutae were investigated by the colorimetric method. The maximum reflectance appeared at 500 nm of diffuse reflectance spectra due to adsorbed Cu (II) or Cr (III) in silk-habutae. There are blueing effect of the fabrics. KUBELKA-MUNK function was proportional to the amount of metal adsorbed in silk-habutae. When the untreated and metal-treated fabrics were exposed to Fade-meter irradiation, these fabrics were yellowing. The colour differences were appeared most strongly for initial 20 hours exposure. The colour differences of Cu (II) or Cr (III) treated fabrics were slightly small than that of the untreated sample. The value of fabrics was greatly decreased for initial 20 hours through the exposure to Fade-meter. Although the value of fabric adsorbed Cr (III) 0.14 mg/g silk was higher than that of the untreated sample, the values of samples adsorbed much Cr (III) or Cu (II) were lower than that of untreated samples. It was recognized from changes of NORTON-NICHOLLS' yellowness index that Cu (II) adsorbed by silk inhibited photoyellowing of silk-habutae but Cr (III) accelerated.

(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, Nagano Prefecture 〒386)