

# 含水酸基ウレタン系カーバメート樹脂・紫外線吸収剤併用加工による絹の黄褐変脆化防止効果

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	桑原, 昂 仲道, 弘 庄司, 八千代
巻/号	46巻6号
掲載ページ	p. 486-492
発行年月	1977年12月

## 含水酸基ウレタン系カーバメート樹脂・紫外線 吸収剤併用加工による絹の黄褐変脆化防止効果

桑原 昂・仲道 弘・庄司八千代

静岡市・静岡女子大学 (〒422)  
(1977年4月5日受理)

一般に、物質が光をうけた場合、その光は遮光、吸光、浮光の3態に変化すると思われるが、このうち物質の着色、脆化などに関与するのは主として吸光である。つまり、吸収された光エネルギーが、その物質の分子結合エネルギーより大きければ結合は解離する。あるいは、解離しないでさらにエネルギーをえて励起状態となり、エネルギーが蓄積すれば解離につながり、熱または蛍光エネルギーに変化すれば発散してしまう。絹の黄褐変脆化防止は、この吸光エネルギーによる影響をいかに低減するかが焦点となる。

絹の黄褐変は、主としてペプチド鎖中の芳香族側鎖とくにチロシン、トリプトファンが関与することが認められているので(たとえば、吉田・加藤, 1955; 岡本ら, 1959; INGLIS・LENNOX, 1963) これを防ぐ試みとして水酸基をメチル化、アセチル化(RUTHERFORD ら, 1940; GORDON ら, 1943) またはチオ尿素樹脂(たとえば、MILLIGAN・TUCKER, 1954; 根岸, 1954) によって封鎖、安定化することによる効果が報告されている。

また、紫外線の吸光は主に絹ペプチド連鎖中の芳香族側鎖で起こり、脱水素により生成する共役二重結合が黄変に関連があり(NORTON・NICHOLLS, 1967; 西, 1972)、水分の存在がこれを一層助長するといわれている(たとえば、西, 1956, 1957; 桑原, 1969)。

さて、絹の黄褐変脆化を防止するため、桑原ら(1971)は紫外線吸収剤の適応性についてしらべ、ベンゾフェノン系およびベンゾトリアゾール系吸収剤処理がかなり有効であることを報告した。また、柿木ら(1973)は水酸基をもつポリビニールアルコ

ールが黄褐変防止に効果があり、付着率にはあまり関係ないことを報告している。そこで、本研究ではホルムアルデヒドを使わないでしかも反応性のある含水酸基ウレタン系カーバメート樹脂と紫外線吸収剤との併用加工による耐光性に対する相乗効果について考察したので以下報告する。

なお、本研究は昭和51年度文部省科学研究費(試験研究)によっておこなったものの一部である。

### 材料と方法

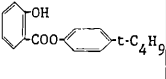
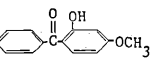
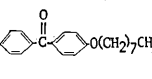
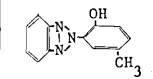
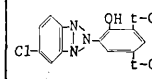
#### 1. 供試材料

供試布として精練、漂白したままの12目付白絹羽二重(福井田中生糸-セイレン, 昭和51年製)を用い、供試樹脂モノマーとして含水酸基ウレタン系カーバメート(ジメチロールフェニルカーバメート,  $C_6H_5-O-CO-N \begin{cases} CH_2OH \\ CH_2OH \end{cases}$  有効成分50%), 触媒として有機アミン(いずれも大日本インキ製)を用いた。

また、紫外線吸収剤として、p-t-ブチルフェニルサリチレート, 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン, 2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン, 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール, 2-(2-ヒドロキシ-3', 5'-di-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(いずれも共同薬品供与)の5種を用いたが、これらの性状はTable 1に示した。なお、紫外線吸収剤の吸光特性(ピーク波長および吸光度)は、いずれも1mg/100gメタノール溶液について自記分光光度計(マルチパーパス型・島津製)で測定した。

#### 2. 実験方法

Table 1 Properties of the ultraviolet absorbent

	1	2	3	4	5
UV absorbent	p-t-Butyl phenyl salicylate	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone	2-Hydroxy-4-n-octoxy benzophenone	2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazole	2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butyl-phenyl)-5-chloro-benzotriazole
Structure					
Color	white	yellowish white	yellowish white	slightly yellow	slightly yellow
Shape	powder	crystal	crystal	fine powder	fine powder
mp(°C)	64	66	46	128~130	150~153
mol wt	270.35	228.24	326.42	225.27	357.92
Odor	pleasant aromatic odor	-	-	-	merely aromatic odor
Absorbing characteristic	242nm, 310nm ('68) ('27)	241nm, 290nm, 325nm ('53) ('73) ('48)	241nm, 290nm, 325nm ('39) ('52) ('37)	243nm, 290nm, 339nm ('35) ('22) ('17)	252nm, 312nm, 350nm ('67) ('38) ('35)

nm : Wavelength of peak absorbancy in 1 mg / 100 g methanol solution.

( ) : Absorbance (log I<sub>0</sub> / I) in 1 mg / 100 g methanol solution.

2-1. 加工法

1. に記した12目付白絹羽二重に、樹脂加工として含水酸基ウレタン系カーバメート樹脂モノマーを用い濃度 1 : 4, 1 : 6 (樹脂モノマー : 水), 触媒 1 : 0.5 (樹脂モノマー : 触媒), 常温で20分浸漬, 遠心脱水 (脱水率100%), 予備乾燥 (60°C, 20分), 熱処理 (130°C, 20分) して樹脂付着率 1.4, 2.6 % の 2 種を調製した。

紫外線吸収剤処理として1. に記した 5 種 (フェニルサリチレート系 1 種とベンゾフェノン系 2 種はエタノールに溶解, ベンゾトリアゾール系 2 種はピリジンに溶解) の 1 % 溶液に 2 時間浸漬 (浴比 1 : 50, 常温, 密閉) し軽く脱液, 乾燥 (30°C, 24時間) した。併用加工は樹脂加工したのちさらに紫外線吸収剤で処理した。

2-2. 樹脂加工布の水分率および溶媒処理による重量変化率の測定

2-1. に記したようにしてえられた樹脂加工布を十分乾燥 (100°C, 1時間) し絶乾重を求めたのち, 水分率は20~24°C, 64% RH に調整したガラス器中に24時間放置後の重量変化から, 溶媒処理による重量変化率はエタノールおよびピリジンに浸漬 (常温, 2時間, 密閉), 軽く脱液, 風乾 (24時間) し, 乾燥 (100°C, 1時間) 後の重量差から算出した。

2-3. 紫外線照射

2-1. に記したように調製したおのおのの試料に, 水銀ランプ (100V・75W, 主波長365nm, 照射距離150mm, 水銀灯起動装置・SHL-1002 A 形・東芝製) で50, 100, 150, 200時間紫外線照射した。

2-4. 黄変度の測定

2-3. に記したように調製したおのおのの試料について, 酸化マグネシウム白色板を標準として表面反射率 (分光光度計, 139 形・日立製) を測定し INGLIS・LENNOX (1963) の方法に準拠して次式により黄変度を算出した。

$$\text{黄変度}(\%) = \frac{R_{f610} - R_{f470}}{R_{f530}} \times 100$$

R<sub>f610</sub> : 波長610 nm における反射率

R<sub>f530</sub> : 波長530 nm における反射率

R<sub>f470</sub> : 波長470 nm における反射率

2-5. 強伸度の測定

2-3. に記したように調製したおのおのの試料について, インストロン型引張り試験機 (オートグラフ P-100・島津製) を用い測定長 50mm (たて方向) ×巾 30mm (よこ方向), 引張り速度 50mm/sec, チャート送り速度 100mm/sec で強伸度を測定した。

2-6. 染料吸着量の測定

2-3. に記したように調製したおのおのの試料について, 酸性染料 (Orange II, 試薬 1 級, 和光純薬製), 塩基性染料 (Methylene blue, 試薬 1 級, 和光純薬製) を用い濃度 0.1 m Mol/l, 浴比 1 : 300,

常温で24時間（この間試料を随時動揺）染色し、前後の染液の透過率を光电比色計（島津ボッシュロム回折格子型）で測定し、染料吸着量（試料1gに対する吸着染料 mg, mg/g）を算出した。

**結果と考察**

絹の黄褐変脆化を防止するため、含水酸基ウレタン系カーバメート樹脂と紫外線吸収剤との併用加工効果についておこなった実験結果と考察は次の通りである。

1. 樹脂加工布の吸湿性および溶媒処理による重量変化

カーバメート樹脂加工布の水分率および紫外線吸収剤溶解用溶媒であるエタノール、ピリジン処理による重量変化率を Table 2 に示した。

水分率はカーバメート樹脂加工によって減少し、吸湿性の低下が認められた。また、ピリジン処理によって試料の重量は増加するが、これらの傾向は樹脂付着率の多い方がいずれも大きい。

これは、ピリジンと絹フィブロインおよびカーバメート樹脂との水素結合やベンゾイル化 (ARTHURら, 1965) が関与するためと思われる。エタノール処理によってカーバメート樹脂加工布の重量は減少するが、これは樹脂の一部が溶出したためである

Table 2 Changes in dry weight and moisture regain of silk-habutae by treatment with organic solvent

Item	Moisture regain	Changes in dry weight	
		Pyridine	Ethanol
Control	7.11 %	1.32 %	-0.14 %
Resin finishing No. 1	7.03	1.68	-0.20
Resin finishing No. 2	6.65	2.15	-0.23

Adhesive rate of resin : No. 1 : 1.4%, No. 2 : 2.6%

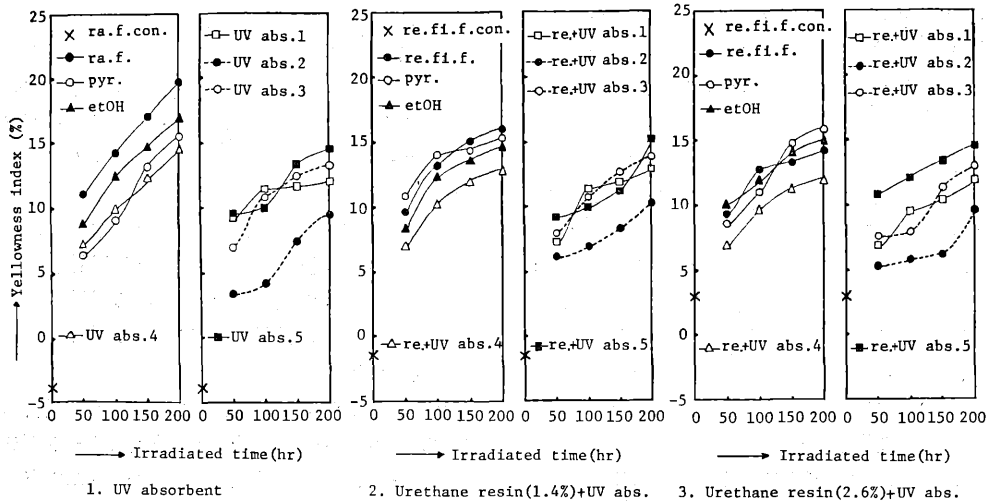


Fig. 1. The effect of the irradiation with ultraviolet ray on the yellowness index of silk-habutae treated with urethane resin and UV absorbents.

ra.f.con. : Raw fabric control. ra.f. : Raw fabric. re.fi.f.con. : Resin finished fabric control. re.fi.f. : Resin finished fabric.

UV abs. 1 : p-t-Butyl phenyl salicylate. UV abs. 2 : 2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone. UV abs. 3 : 2-Hydroxy-4-n-octoxy benzophenone. UV abs. 4 : 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazole. UV abs. 5 : 2-(2' : Hydroxy-3', 5'-di-t-butyl-phenyl)-5-coloro-benzotriazole.

う。

2. 黄変度

溶媒ならびに紫外線吸収剤処理布、カーバメート樹脂加工布および樹脂・紫外線吸収剤併用加工布の紫外線照射時間ともなる黄変度を Fig. 1 に示した。

原布は照射時間に比例して黄変するのに対し、カーバメート樹脂加工するとかかなり黄変しにくくなり、しかも樹脂付着率1.4%に比し2.6%の方がやや良好である。また、原布はピリジン処理のみによっても、黄変をある程度抑制できるようなのである。

紫外線吸収剤処理布は、おおむね照射の初期50~100時間の範囲内では黄変が少ないが、150~200時間では逐次着色する。吸収剤の中ではベンゾフェノン系がもっとも効果的で次いでベンゾトリアゾール系、フェニルサリチレート系の順である。

樹脂・紫外線吸収剤併用加工布の場合も上記と同様の傾向を示しているが、樹脂付着率別には1.4%に比し2.6%の方がやや良好である。

これは、ウレタン系カーバメート樹脂が水酸基をもっているため絹フィブロインのペプチド鎖とくに活性な芳香族側鎖との親和力が大きいので、紫外線の一部は遮光し他は吸光しても両者間の吸光エネルギー差により光エネルギーの拡散が早いこと、

カーバメート樹脂加工によって吸湿性が低下する (Table 2) ので光照射による酸化が低減すること、紫外線によるベンゼンリングのキノイド化がおこりにくいことなどによるものである。

紫外線吸収剤を併用した場合に黄変防止効果が大きいのは、樹脂による前記の作用と吸収剤の紫外線吸収作用との相乗効果と考えられる。

3. 強伸度

溶媒ならびに紫外線吸収剤処理布、カーバメート樹脂加工布および樹脂・紫外線吸収剤併用加工布の紫外線照射時間ともなる強伸度の変化を Fig. 2 (強力), Fig. 3 (伸度) に示した。

強力は Fig. 2 にみられるように、いずれも紫外線照射によって低下するがその程度はカーバメート樹脂加工したものの方が軽微で、樹脂付着率による差異はあまりみられない。

また、紫外線吸収剤処理とくに樹脂・紫外線吸収剤併用加工によって強力低下がかなり軽減されるが、照射時間が長くなると低下の度合はやや大きくなるようである。

伸度は Fig. 3 にみられるように、全般的な傾向は強力の変化とほぼ同様であるといえる。すなわち、原布は照射100時間までにかかなり低下しその後は緩慢であり、ピリジン処理区は低下の度合が少な

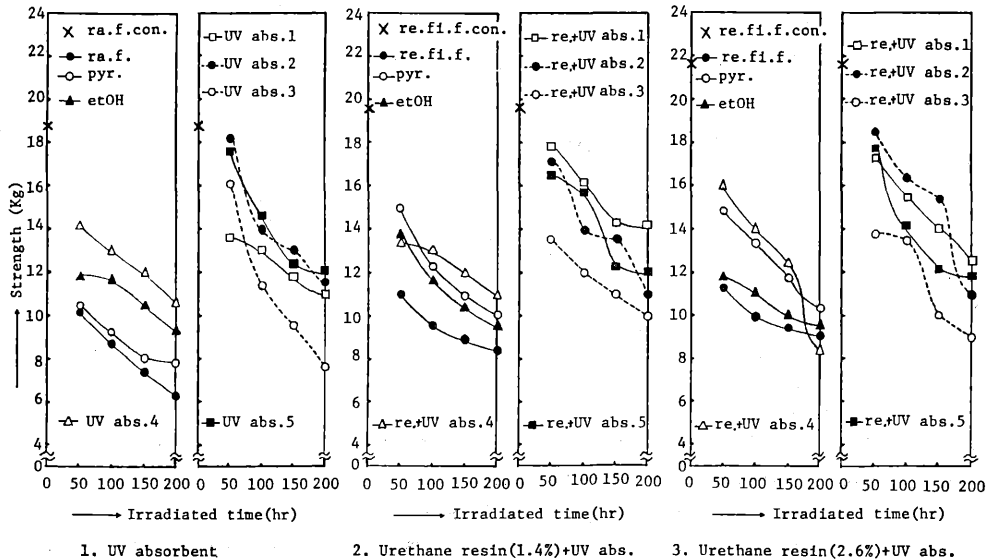


Fig. 2. The effect of the irradiation with ultraviolet ray on the strength of silk-habutae treated with urethane resin and UV absorbers.

く、紫外線吸収剤処理では照射 100 時間以降の低下が著しい。樹脂・紫外線吸収剤併用加工ではあまり変化がないようである。

4. 染料吸着量

溶媒ならびに紫外線吸収剤処理布、カーバメート樹脂加工布および樹脂・紫外線吸収剤併用加工布

の紫外線照射時間ともなる染料吸着量の変化を Fig. 4-1 (酸性染料吸着量), Fig. 4-2 (塩基性染料吸着量) に示した。

酸性染料吸着量は Fig. 4-1 にみられるように、全般的に紫外線照射時間とともに減少する傾向を示している。照射 100 時間まではあまり変化がない

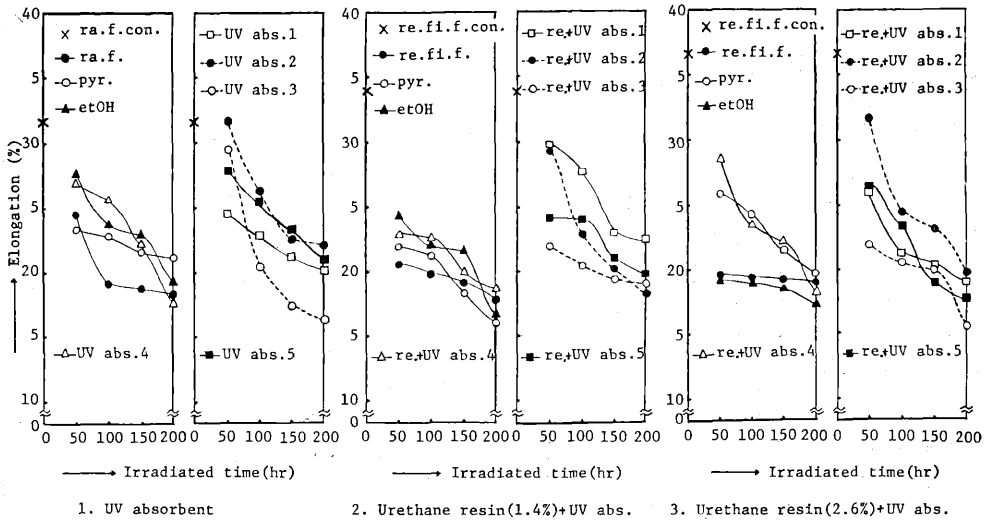


Fig. 3. The effect of the irradiation with ultraviolet ray on the elongation of silk-habutae treated with urethane resin and UV absorbers.

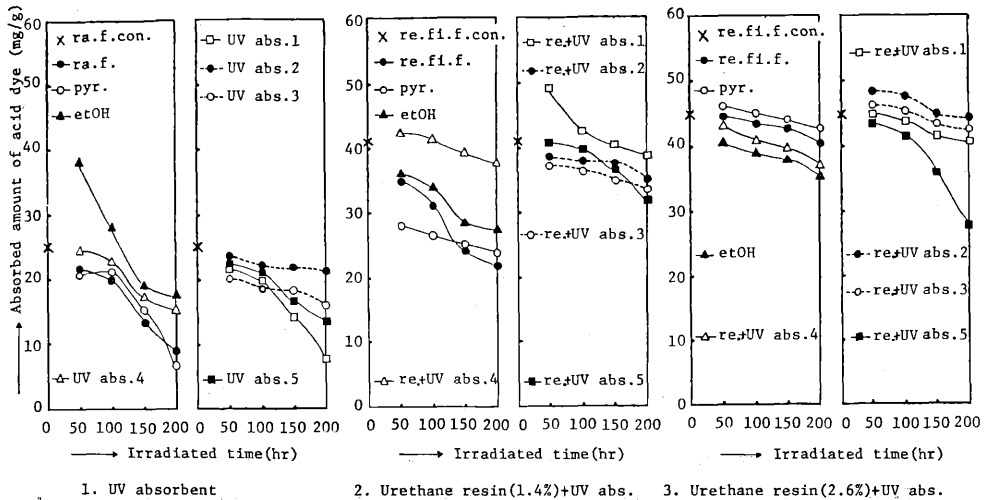


Fig. 4-1. The effect of the irradiation with ultraviolet ray on the absorbed amount of acid dye in silk-habutae treated with urethane resin and UV absorbers.

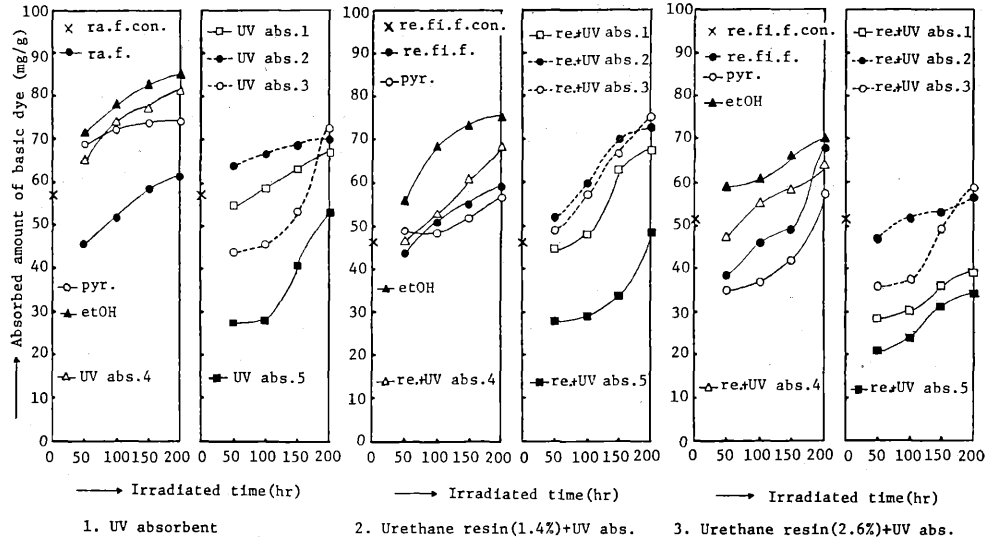


Fig. 4-2. The effect of the irradiation with ultraviolet ray on the absorbed amount of basic dye in silk-habutae treated with urethane resin and UV absorbers.

が、その後はベンゾフェノン系紫外線吸収剤処理を除いて照射時間とともに減少するようである。

カーバメート樹脂加工によって吸着量は増加し、樹脂付着率の多い方が照射による減少の度合いが少ない。樹脂・紫外線吸収剤併用加工したものは一部を除いて未照射とほぼ同じ値を示している。

このような傾向は、紫外線によって酸化脱アミノがおこり相対的なアミノ基の減少度合いが、紫外線吸収剤処理、カーバメート樹脂加工および樹脂・紫外線吸収剤併用加工により相違するためと思われる。

塩基性染料吸着量は Fig. 4-2 にみられるように、一般的に紫外線照射時間とともに増加する傾向を示している。紫外線吸収剤処理の場合には一部を除いて原布より吸着量が少ないが、照射時間ともなう増加の度合いは大きいようである。

カーバメート樹脂加工によって吸着量はやや低下するが、樹脂付着率による差異はほとんどない。樹脂・紫外線吸収剤併用加工したものは、全般に樹脂付着率の多い方が低い吸着量を示すようである。

このような傾向は、紫外線によって酸化とともに起こるフェノール核開裂によるカルボキシル基増加の度合いが、紫外線吸収剤処理、カーバメート樹脂加工および樹脂・紫外線吸収剤併用加工により相違するためと思われる。

摘 要

含水酸基ウレタン系カーバメート樹脂・紫外線吸収剤併用加工による絹の黄褐変脆化防止効果についてしらべた。

1. ビリジン処理によりある程度の耐光性がえられることが判った。
2. 含水酸基ウレタン系カーバメート樹脂加工による黄褐変防止効果はかなり有効で、樹脂付着率の多い方が良好であることが判った。
3. 紫外線吸収剤処理による効果は、ベンゾフェノン系がもっとも良く次いでベンゾトリアゾール、フェニルサリチレート系の順であることが判った。
4. カーバメート樹脂・紫外線吸収剤併用加工については、樹脂加工したのちベンゾフェノン系あるいはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤処理がかなり効果的であり、樹脂付着率の大きい方がその効果も大きいことが判った。

文 献

ARTHUR. J. C., T. MARES and M. GEORGE (1965): Text. Res. J., **35**, 1116-1119.  
 GORDON. A. H., A. J. P. MARTIN and R. L. M. SYNGE (1943): Biochem. J., **37**, 538-543.

- INGLIS. A. S. and F. G. LENNOX (1963) : Text. Res. J., **33**, 431-435.
- 柿木英夫・石坂弘子・佐藤莊助 (1973) : 日蚕雑, **42**, 398-402.
- 桑原 昂 (1969) : 織学誌, **25**, 88-96.
- 桑原 昂・渡辺忠雄・待田行雄 (1974) : 日蚕雑, **43**, 445-450.
- 桑原 昂・渡辺忠雄・筒井亮毅・待田行雄 (1971) : 日蚕雑, **40**, 91-96.
- MILLIGAN. B. and D. J. TUCKER (1964) : Text. Res. J., **34**, 681-690.
- 根岸道治 (1954) : 高分子, **3**, 227-233.
- 西 寿己 (1956) : 日蚕雑, **26**, 357-360, 361-364.
- 西 寿己 (1957) : 日蚕雑, **26**, 97-100.
- 西 寿己 (1972) : 日蚕雑, **41**, 79-83.
- NORTON. G. P. and C. H. NICHOLLS (1967) : Text. Res. J., **37**, 1031-1037.
- 岡本 奨・永井 忠・山谷恒夫 (1959) : 織学誌, **15**, 800-804.
- RUTHERFORD. H. A., W. J. PATTERSON and M. HARRIS (1940) : Am. Dyestuff. Repr., **29**, 583-586.
- 吉田善一・加藤 勝 (1955) : 工化誌, **58**, 274-276, 667-670.

### Summary

#### Prevention of yellowing and destruction of silk by treatment with a carbamate resin, and ultraviolet absorbents

By

Akira KUWAHARA, Hiromu NAKAMICHI and Yachiyo SHOJI

Silk-habutae was finished by a carbamate resin, which was classified into urethane with hydroxyl group, and several kinds of ultraviolet absorbent and the effect of the treatment to prevent yellowing and destruction of silk were examined. The pyridine treatment was slightly effective. The preventive effect of the treatment by a carbamate resin to yellowing increased with the increase of adhesive rate of the resin. Of the three ultraviolet absorbents used, benzophenone group was the most effective, followed by benzotriazole group and phenyl salicylate group. The most effective method was obtained by the adsorption of ultraviolet absorbent, benzophenone or benzotriazole group dissolved in pyridine or ethanol, onto silk finished by a carbamate resin classified into urethane with hydroxyl group. The more preventive effect of ultraviolet absorbent was obtained in the higher adhesive rate of the resin on silk than in the lower rate.

(Shizuoka Women's University, Shizuoka 〒422)